

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

*Κριτήρια και Μεθοδολογία
Αποτίμησης Καταλληλότητας
Επεμβάσεων Συντήρησης
Χαρτιού*

Σπύρος Ζερβός
Χημικός – Συντηρητής Αρχαιακού Υλικού

2004
ΑΘΗΝΑ

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα

Συμβουλευτική Επιτροπή: Καθ. Α. Μοροπούλου (Επιβλέπουσα), Αν. Καθ. Μ. Κουή,
Καθ. ΤΕΙ Γ. Πατερμαράκης

Εξεταστική Επιτροπή: Καθ. Εμμ. Κούκιος, Καθ. Ν. Κουλουμπή, Καθ. Α.
Μοροπούλου, Καθ. Ι. Σμιτζής, Αν. Καθ. Μ. Κουή, Αν. Καθ. Κ. Μασαβέτας, Αν.
Καθ. Ι. Χανδρινός



Πρόλογος

Η συντήρηση χαρτιού είναι ένας κλάδος της επιστήμης και τεχνικής της συντήρησης που σε πολλές χώρες του κόσμου έχει γνωρίσει σημαντική ανάπτυξη. Η εργασία αυτή αποτελεί την πρώτη προσπάθεια σε επίπεδο διδακτορικής διατριβής για την εξέλιξη του κλάδου αυτού στη χώρα μας. Η διατριβή αυτή πρέπει να θεωρηθεί ως συνέχεια της μεταπτυχιακής μου εργασίας που είχε θέμα: "Διερεύνηση Κριτηρίων και Μεθόδων Αποτίμησης Καταλληλότητας Υλικών και Επεμβάσεων Συντήρησης Χαρτιού / Αρχείων σε σχέση με το Σχεδιασμό των Συνθηκών του Περιβάλλοντος Χώρου (Εφαρμογή στο Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ)", στην οποία παρουσιάστηκαν με συνοπτικό τρόπο η ιστορία του χαρτιού, οι μέθοδοι παραγωγής του καθώς και θέματα διατήρησης, διαχείρισης και φύλαξης αρχείων και βιβλίων. Τα θέματα αυτά δε θα θιγούν ξανά εδώ.

Το ζήτημα της μεθοδολογίας αποτίμησης επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού τέθηκε αρχικά από την καθ. Αντωνία Μοροπούλου με αφορμή την ανάληψη του προγράμματος για την διάσωση του Αρχείου του ΚΚΕ ("Εξοπλισμός για συντήρηση και διατήρηση αρχείων - Πιλοτικό εκπαιδευτικό πρόγραμμα Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του ΕΜΠ", Ερευνητικό Πρόγραμμα Επιτροπής Ερευνών ΕΜΠ, Επιστ. Υπεύθυνη: Αν. Καθ. Α. Μοροπούλου, Χρηματοδότηση ΠΕΠ Αττικής., 1994-1998). Ταυτόχρονα, στην κατεύθυνση αυτή βρισκόταν και το δικό μου ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της επαγγελματικής μου ενασχόλησης με την συντήρηση αρχαικού υλικού επί 10 και πλέον χρόνια στα Γενικά Αρχεία του Κράτους, αλλά και ως ελεύθερου επαγγελματία. Ως χημικός, είχα πάντα την επιθυμία να εμβαθύνω στο αντικείμενό μου αλλά και την αγωνία να ελέγξω τα αποτελέσματα των επεμβάσεων συντήρησης που εφαρμόζα. Καρπός της ευτυχούς αυτής συγκυρίας, και της συνεργασίας που προέκυψε, είναι η παρούσα διδακτορική διατριβή.

Στη μεταπτυχιακή εργασία μου πραγματοποιήθηκε μια πρώτη προσέγγιση στο μεγάλο θέμα της αποτίμησης των επεμβάσεων συντήρησης. Στην παρούσα εργασία επιχειρείται η περαιτέρω εμβάθυνση της μελέτης των κριτηρίων και της μεθοδολογίας αποτίμησης, με σκοπό την επικουρική υποστήριξη των σχετικών αποφάσεων μέσω ενός πρωτοκόλλου για την αποτίμηση των επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού. Στα κριτήρια που διερευνώνται δεν περιλαμβάνονται θέματα δεοντολογίας και ηθικής των επεμβάσεων, θέματα κατά τα άλλα πολύ σημαντικά αλλά που δεν μπορούν να μετρηθούν με αντικειμενικό τρόπο. Η αποτίμηση στηρίχτηκε σε κριτήρια τεχνικά και μετρήσιμα όπως οι μηχανικές αντοχές, το χρώμα, το pH, η χημική σύσταση κ.λπ. Στόχοι της εργασίας αυτής, όπως είναι η διερεύνηση των μεταβολών της μικροδομής του χαρτιού λόγω των επεμβάσεων συντήρησης και της τεχνητής γήρανσης και η δημιουργία κινητικών μοντέλων που να περιγράφουν τις μεταβολές των ιδιοτήτων του σε συνάρτηση με το χρόνο για γήρανση σε σφραγισμένα δοχεία, συμβάλλουν στην καθιέρωση επιστημονικών κριτηρίων αποτίμησης και στην κατανόηση των μηχανισμών της γήρανσης του χαρτιού.

Λόγω του μεγάλου όγκου της σχετικής βιβλιογραφίας, οι βιβλιογραφικές παραπομπές είναι ενδεικτικές και δεν εξαντλούν τα θέματα στα οποία αναφέρονται. Αποτέλεσμα της βιβλιογραφικής έρευνας ήταν και η δημιουργία μιας βάσης δεδομένων στην Microsoft Access, με περίπου 900 καταχωρήσεις επιστημονικών άρθρων με τις περιλήψεις τους και λέξεις κλειδιά, βάσει των οποίων έγινε δυνατή η αναζήτηση και η ταξινόμηση ανά θέμα.

Η παρουσίαση των μεθόδων συντήρησης περιορίζεται στις βασικές τους αρχές και δεν αποτελεί οδηγό για το συντηρητή. Λεπτομέρειες για την πρακτική εφαρμογή των μεθόδων πρέπει να αναζητηθούν στις παραπομπές που περιλαμβάνονται στη βιβλιογραφική ανασκόπηση κάθε μεθόδου. Όσον αφορά την απόδοση της ορολογίας στα Ελληνικά, σε αρκετές δύσκολες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν όροι που ίσως θεωρηθούν ως αδόκιμοι. Η υιοθέτηση ή η απόρριψή τους από την επιστημονική κοινότητα θα δείξει την ορθότητα ή μη της επιλογής τους.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω:

Την Καθηγήτρια Αντωνία Μοροπούλου (επιβλέπουσα) για το θέμα της διατριβής και την επίβλεψή της.



Τα μέλη της Συμβουλευτικής Επιτροπής Αν. Καθ. Μαρία Κουή και Καθ. ΤΕΙ Γιώργο Πατερμαράκη για τις παρατηρήσεις τους. Τους: Καθ. Ιωάννη Σμιτζή, Αν. Καθ. Ιωάννη Χανδρινό και Αν. Καθ. Κυριάκο Μασαβέτα. Τα μέλη Ε.Ε.ΔΙ.Π. Βαγγέλη Ντάφλο και Παναγιώτη Αστερίδη. Τις: Αντωνία Λαμπροπούλου και Ελένη Ντάφλου. Όλο το προσωπικό του Τομέα III "Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών" για την βοήθεια και την υποστήριξή τους.

Τους συναδέλφους διδάκτορες, υποψήφιους διδάκτορες και μεταπτυχιακούς φοιτητές και ιδιαίτερα τους Στέλιο Μπακόλα, Τίνα Τογκαλίδου, Κατερίνα Δελέγκου, Κυριάκο Λαμπρόπουλο, Δήμητρα Μπάρμπα, Σπύρο Σούλη, Σπύρο Κουρή, Νικόλα Αβδελίδη, Δημήτρη Γιαμπάνη και Μαρία Καρόγλου. Η συμπαράσταση, η βοήθεια και οι υποδείξεις τους ήταν πολύτιμες.

Την Υπηρεσία μου, τα "Γενικά Αρχεία του Κράτους" για την χορήγηση της εκπαιδευτικής άδειας.

Από το Τμήμα Ελέγχου Χαρτιού και Υφασμάτων του Γενικού Χημείου του Κράτους τους Θεόδωρο Πομόνη, Χριστίνα Ροΐδη, Μαρία Στασινοπούλου και Φωτεινή Μαστρογιάννη, για τη διάθεση των κλιματιζόμενων θαλάμων και των οργάνων του τμήματος για την εκτέλεση των μετρήσεων των μηχανικών αντοχών.

Την εξαιρετική συνάδελφο και φίλη Ευαγγελία Μπίζα, συντηρήτρια βιβλίων και βιβλιοδέτρια τέχνης, για την προσφορά μέρους των δειγμάτων ιστορικού χαρτιού. Στο εργαστήριο της έγινε η κοπή των δειγμάτων και ένα μέρος της προετοιμασίας τους.

Τους Γιώργο Γιαννακόπουλο, Παναγιώτη Μαυραντώνη, Tim Padfield, Απόστολο Δούντση και Βάσω Κωρλέτη.

Τέλος, τη σύζυγό μου Φωτεινή για την φιλολογική επιμέλεια του κειμένου και για την υπομονή της.

Περιεχόμενα

<i>Περίληψη</i>	19
<i>Abstract</i>	20
A1. Γενικό Θεωρητικό Μέρος	21
<i>1. Σύσταση και Δομή του Χαρτιού</i>	<i>23</i>
1.1. Σύσταση του Χαρτιού	23
1.1.1. Κυτταρίνη.....	24
1.1.2. Ημικυτταρίνες.....	27
1.1.3. Λιγνίνη.....	27
1.2. Μικροδομή.....	29
<i>2. Ιδιότητες του Χαρτιού – Μηχανισμοί της Φθοράς</i>	<i>32</i>
2.1. Χημικές και Φυσικοχημικές Ιδιότητες – Μηχανισμοί της Χημικής Φθοράς.....	33
2.1.1. Υδρόλυση της Κυτταρίνης.....	33
2.1.1.1. Κινητική της (Ετερογενούς) Υδρόλυσης.....	33
2.1.1.2. Όξινη Υδρόλυση.....	35
2.1.1.3. Ενζυματική Υδρόλυση.....	36
2.1.2. Επίδραση Αλκαλίων – Αλκαλικού pH.....	37
2.1.3. Οξειδωση.....	39
2.1.4. Επίδραση της Θερμότητας.....	41
2.1.5. Επίδραση του Φωτός και των Ιονίζουσών Ακτινοβολιών.....	44
2.1.6. Επίδραση του Νερού - Υδατοαπορρόφηση.....	48
2.2. Οπτικές Ιδιότητες.....	50
2.3. Μηχανικές Ιδιότητες.....	51
2.3.1. Επίδραση Μηχανικής Ενέργειας.....	53
<i>3. Φυσική Γήρανση και Φθορά του χαρτιού – Τυπολογία και Αίτια</i>	<i>54</i>
3.1. Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Φυσική Φθορά του Χαρτιού.....	54
3.2. Χημική Φθορά.....	55
3.2.1. Όξινη Υδρόλυση – Επίδραση της Ρυπασμένης Ατμόσφαιρας.....	55
3.2.2. Χρωματικές Μεταβολές.....	57
3.2.3. Αλωπεκίαση (foxing).....	58
3.2.4. Το πρόβλημα της Διάβρωσης της Μελάνης Σιδήρου.....	60
3.3. Φυσικοχημική Φθορά.....	62
3.3.1. Επίδραση των Ακραίων Τιμών της Θερμοκρασίας και της Σχετικής Υγρασίας και των Μεταβολών τους.....	62
3.3.2. "Φυσική" Γήρανση (Physical Ageing).....	64
3.4. Μηχανική Φθορά.....	65
3.5. Βιολογική Φθορά.....	66

4. Μέθοδοι Συντήρησης Χαρτιού.....	68
4.1. Προεργασία	68
4.2. Απομόνωση του αντικειμένου.....	69
4.3. Στεγνός καθαρισμός	69
4.4. Απολύμανση.....	70
4.5. Υγρός καθαρισμός.....	71
4.5.1. Πλύσιμο με νερό	71
4.5.2. Οργανικοί διαλύτες.....	72
4.5.3. Ένζυμα	73
4.5.4. Λεύκανση.....	73
4.6. Χημική Σταθεροποίηση.....	75
4.6.1. Αποξίνιση.....	75
4.6.1.1. Γενικά	75
4.6.1.2. Γενικές Προδιαγραφές Μεθόδων Αποξίνισης.....	75
4.6.1.3. Αποξίνιση με υδατικά διαλύματα	76
4.6.1.4. Αποξίνιση με Διαλύματα σε Οργανικούς Διαλύτες.....	78
4.6.1.5. Αποξίνιση σε αέρια φάση.....	79
4.6.1.6. Μέθοδοι Μαζικής Αποξίνισης.....	79
4.6.2. Άλλες Μέθοδοι Χημικής Σταθεροποίησης	82
4.6.2.1. Αναγωγή με Βοριοϋδρίδιο	82
4.6.2.2. Αδρανοποίηση Μετάλλων Μετάπτωσης.....	82
4.6.2.3. Αντιμετώπιση του Προβλήματος της Διάβρωσης της Μελάνης Σιδήρου.....	83
4.7. Αποκατάσταση Μηχανικών Φθορών – Συμπλήρωση.....	84
4.7.1. Μέθοδοι.....	84
4.7.2. Υλικά.....	84
4.7.3. Συσκευές	86
4.8. Στερέωση και Ενίσχυση	87
4.8.1. Μέθοδοι.....	87
4.8.2. Μαζικές Μέθοδοι Στερέωσης	89
4.8.3. Κόλλες και Στερεωτικά.....	90
4.8.3.1. Φυσικά Πολυμερή	91
4.8.3.2. Αιθέρες της Κυτταρίνης.....	91
4.8.3.3. Συνθετικά Πολυμερή	92
A2. Ειδικό Θεωρητικό Μέρος.....	95
5. Κριτήρια και Μεθοδολογία Αποτίμησης Καταλληλότητας Επεμβάσεων Συντήρησης	97
5.1. Γενικά.....	97

5.2. Τεχνητή Γήρανση	102
5.2.1. Κινητικές Μελέτες της Γήρανσης του Χαρτιού.....	103
5.2.1.1. Γενικά	103
5.2.1.2. Κινητικές Μελέτες που Βασίζονται στο Βαθμό Πολυμερισμού	103
5.2.1.3. Μελέτες Κινητικής Ιδιοτήτων του Χαρτιού (Property Kinetics).....	104
5.2.2. Βιβλιογραφική Επισκόπηση Μελετών της Τεχνητής Θερμικής Γήρανσης του Χαρτιού.....	106
5.2.3. Βιβλιογραφική Επισκόπηση της Χρήσης της Τεχνητής Γήρανσης και των Μεθόδων Μέτρησης Ιδιοτήτων του Χαρτιού για την Αποτίμηση της Καταλληλότητας Επεμβάσεων Συντήρησης Χαρτιού	111
5.2.4. Μέθοδοι Τεχνητής Γήρανσης Χαρτιού.....	115
5.3. Μέτρηση Μηχανικών Αντοχών.....	116
5.3.1. Υπολογισμός Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)	116
5.3.2. Υπολογισμός Εφελκυστικών Ιδιοτήτων (Tensile Properties).....	116
5.3.3. Υπολογισμός Αντίστασης στο Σκίσιμο (Tearing Resistance).....	117
5.4. Μέτρηση Βαθμού Πολυμερισμού της Κυτταρίνης	118
5.5. Υπολογισμός Χρωματικής Μεταβολής (CIE L*a*b*, Brightness, W _i , Y _i)	120
5.6. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και Μικροσκοπία FTIR (μFTIR).....	121
5.7. Μέτρηση pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος	121
5.8. Προσδιορισμός Αλκαλικού Αποθέματος (Alkali Reserve).....	121
5.9. Οπτική Μικροσκοπία (OM) – Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM).....	122
5.10. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία – Χημική Μικροανάλυση (SEM – EDX).....	123
5.11. Προσδιορισμός του Βαθμού Κρυσταλλικότητας με XRD	123
5.12. Μέτρηση της Υδατοαπορρόφησης.....	124
5.13. Μετρήσεις Ρόφησης Υδρατμών	124
5.14. Ανίχνευση Προσθέτων και Λιγνίνης.....	124
5.15. Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης	125
5.15.1. Θερμοβαρμετρική Ανάλυση (Thermogravimetry, TG)	125
5.15.2. Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA).....	125
5.15.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	125
5.15.4. Δυναμική Θερμική Μηχανική Ανάλυση (Dynamic Thermo-mechanical Analysis, DMA).....	126
5.16. Κριτήρια Επιτυχίας Επεμβάσεων Συντήρησης Χαρτιού.....	127
5.17. Ανακεφαλαίωση	128
<i>6. Μεταβολές των Ιδιοτήτων του Χαρτιού λόγω της Τεχνητής Γήρανσης και των Επεμβάσεων Συντήρησης</i>	<i>129</i>
6.1. Μεταβολές του Βαθμού Πολυμερισμού με την Τεχνητή Γήρανση	129
6.2. Μεταβολές της Αντοχής στις Αναδιπλώσεις.....	130

6.3. Μεταβολές της Κρυσταλλικότητας.....	131
6.4. Μεταβολές της Μικροδομής.....	133
B. Πειραματικό Μέρος.....	135
<i>7. Σχεδιασμός της Πειραματικής Διαδικασίας.....</i>	<i>137</i>
7.1. Στόχοι.....	137
7.2. Γενική Μεθοδολογία.....	138
7.3. Μέθοδοι Εξέτασης των Δειγμάτων.....	140
<i>8. Δείγματα - Κατεργασίες Δειγμάτων.....</i>	<i>142</i>
8.1. Επιλογή Δειγμάτων.....	142
8.2. Σειρές Δειγμάτων.....	143
8.3. Περιγραφή των Επεμβάσεων Συντήρησης.....	145
8.3.1. Εμβάπτιση σε Απιονισμένο Νερό.....	145
8.3.2. Αποξίνιση με Διάλυμα Υδροξειδίου του Ασβεστίου.....	145
8.3.3. Εμποτισμός με Διάλυμα Μεθυλοκυτταρίνης.....	145
8.3.4. Ταυτόχρονη Αποξίνιση και Στερέωση.....	146
8.4. Τεχνητή Γήρανση.....	146
<i>9. Περιγραφή Μεθόδων – Εκτέλεση Πειραμάτων.....</i>	<i>149</i>
9.1. Προκλιματισμός και κλιματισμός.....	149
9.2. Αντοχή στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance).....	149
9.3. Εφελκυστικές Ιδιότητες (Tensile Properties).....	150
9.4. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος.....	150
9.5. Περιεχόμενη υγρασία σε πρότυπες συνθήκες.....	151
9.6. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	151
9.7. Χρωματομετρία.....	151
9.8. Πορομετρία υδραργύρου.....	151
9.9. Ρόφηση – εκρόφηση υδρατμών με βαρυμετρική μέθοδο (CISorp).....	153
9.9.1. Υπολογισμός της Ειδικής Επιφάνειας με BET.....	154
9.9.2. Εκτίμηση των Μεταβολών της Μικροδομής – f Plot.....	154
9.10. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).....	155
9.11. Προσδιορισμός του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης.....	156
9.12. Μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM).....	157
9.13. Διαπερατότητα σε Αέρα.....	157
9.14. Θερμομηχανική ανάλυση (TMA).....	158
Θερμοκρασιακή Βαθμονόμηση.....	159
Διόρθωση του Μήκους.....	159
<i>10. Εξέταση Δειγμάτων – Παρουσίαση και Επεξεργασία Αποτελεσμάτων.....</i>	<i>160</i>

10.1. Σειρά Δειγμάτων Whatman W	160
10.1.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση	160
10.1.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο.....	161
10.1.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)	161
10.1.2.1.1. Αποτελέσματα	161
10.1.2.1.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα	162
10.1.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength).....	162
10.1.2.2.1. Αποτελέσματα	162
10.1.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	162
10.1.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break).....	163
10.1.2.3.1. Αποτελέσματα	163
10.1.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	164
10.1.2.4. Χρωματομετρία	164
10.1.2.4.1. Αποτελέσματα	164
10.1.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	166
10.1.2.5. Φασματοσκοπία FTIR	167
10.1.2.5.1. Αποτελέσματα - Συζήτηση - Συμπεράσματα	167
10.2. Σειρά Δειγμάτων Whatman X	169
10.2.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση	169
10.2.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο.....	170
10.2.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)	170
10.2.2.1.1. Αποτελέσματα	170
10.2.2.1.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα	171
10.2.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength).....	173
10.2.2.2.1. Αποτελέσματα	173
10.2.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	174
10.2.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break).....	176
10.2.2.3.1. Αποτελέσματα	176
10.2.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	176
10.2.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό	177
10.2.2.4.1. Αποτελέσματα	177
10.2.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	177
10.2.2.5. Χρωματομετρία	178
10.2.2.5.1. Αποτελέσματα	178
10.2.2.5.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα	179
10.2.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος.....	182
10.2.2.6.1. Αποτελέσματα	182
10.2.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	182

10.2.2.7. Υπολογισμός Βαθμού Πολυμερισμού	184
10.2.2.7.1. Αποτελέσματα	184
10.2.2.7.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα	186
10.2.2.8. Φασματοσκοπία FTIR	188
10.2.2.8.1. Αποτελέσματα - Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	188
10.2.2.9. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).....	190
10.2.2.9.1. Αποτελέσματα	190
10.2.2.9.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	191
10.2.2.10. Υπολογισμός Περιεχόμενης Υγρασίας σε πρότυπες συνθήκες	192
10.2.2.10.1. Αποτελέσματα	192
10.2.2.10.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	192
10.2.2.11. Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM).....	193
10.2.2.11.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα	193
10.2.2.12. Μεταβολές του Πορώδους.....	194
10.2.2.12.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα	194
10.2.2.13. Θερμομηχανική Ανάλυση (TMA)	195
10.2.2.13.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα	195
10.3. Σειρά Δειγμάτων Whatman U	200
10.3.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση	200
10.3.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο.....	201
10.3.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)	201
10.3.2.1.1. Αποτελέσματα	201
10.3.2.1.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα	201
10.3.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength).....	202
10.3.2.2.1. Αποτελέσματα	202
10.3.2.2.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα	202
10.3.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break).....	203
10.3.2.3.1. Αποτελέσματα	203
10.3.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	203
10.3.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό	204
10.3.2.4.1. Αποτελέσματα	204
10.3.2.4.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα	204
10.3.2.5. Χρωματομετρία	205
10.3.2.5.1. Αποτελέσματα	205
10.3.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	206
10.3.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος.....	207
10.3.2.6.1. Αποτελέσματα	207
10.3.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	207

10.3.2.7. Υπολογισμός Βαθμού Πολυμερισμού	208
10.3.2.7.1. Αποτελέσματα	208
10.3.2.7.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα	209
10.3.2.8. Φασματοσκοπία FTIR	210
10.3.2.8.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα	210
10.3.2.9. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).....	210
10.3.2.9.1. Αποτελέσματα	210
10.3.2.9.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	210
10.3.2.10. Υπολογισμός Περιεχόμενης Υγρασίας σε πρότυπες συνθήκες	210
10.3.2.10.1. Αποτελέσματα	210
10.3.2.10.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	211
10.3.2.11. Μεταβολές του Πορώδους.....	212
10.3.2.11.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα	212
10.3.2.12. Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM).....	213
10.3.2.12.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα	213
10.3.2.13. Ρόφηση – Εκρόφηση Υδρατμών (CISorp)	214
10.3.2.13.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα	214
10.4. Σειρά Δειγμάτων Whatman Y	218
10.4.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση	218
10.4.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο.....	219
10.4.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)	219
10.4.2.1.1. Αποτελέσματα	219
10.4.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	219
10.4.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength).....	220
10.4.2.2.1. Αποτελέσματα	220
10.4.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	220
10.4.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break).....	221
10.4.2.3.1. Αποτελέσματα	221
10.4.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	221
10.4.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό	222
10.4.2.4.1. Αποτελέσματα	222
10.4.2.4.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα	222
10.4.2.5. Χρωματομετρία	223
10.4.2.5.1. Αποτελέσματα	223
10.4.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	225
10.4.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος.....	225
10.4.2.6.1. Αποτελέσματα	225
10.4.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	225

10.5. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό Α	226
10.5.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση	226
10.5.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο.....	227
10.5.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)	227
10.5.2.1.1. Αποτελέσματα	227
10.5.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	227
10.5.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength).....	228
10.5.2.2.1. Αποτελέσματα	228
10.5.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	228
10.5.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break).....	229
10.5.2.3.1. Αποτελέσματα	229
10.5.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	229
10.5.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό.....	230
10.5.2.4.1. Αποτελέσματα	230
10.5.2.4.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα	230
10.5.2.5. Χρωματομετρία	231
10.5.2.5.1. Αποτελέσματα	231
10.5.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	233
10.5.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος.....	234
10.5.2.6.1. Αποτελέσματα	234
10.5.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	234
10.5.2.7. Φασματοσκοπία FTIR	235
10.5.2.7.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα	235
10.5.2.8.Μεταβολές του Πορώδους.....	236
10.5.2.8.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	236
10.5.2.9. Θερμομηχανική Ανάλυση (TMA).....	237
10.5.2.9.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	237
10.6. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό Β.....	238
10.6.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση	238
10.6.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο.....	239
10.6.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)	239
10.6.2.1.1. Αποτελέσματα	239
10.6.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	239
10.6.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength).....	240
10.6.2.2.1. Αποτελέσματα	240
10.6.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	240
10.6.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break).....	241
10.6.2.3.1. Αποτελέσματα	241

10.6.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	241
10.6.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό.....	242
10.6.2.4.1. Αποτελέσματα.....	242
10.6.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	242
10.6.2.5. Χρωματομετρία.....	243
10.6.2.5.1. Αποτελέσματα.....	243
10.6.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	245
10.6.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος.....	245
10.6.2.6.1. Αποτελέσματα.....	245
10.6.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	245
10.6.2.7. Υπολογισμός Βαθμού Πολυμερισμού.....	246
10.6.2.7.1. Αποτελέσματα.....	246
10.6.2.7.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα.....	246
10.6.2.8. Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM).....	247
10.6.2.8.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	247
10.6.2.9. Φασματοσκοπία FTIR.....	248
10.6.2.9.1. Αποτελέσματα - Συζήτηση - Συμπεράσματα.....	248
10.6.2.10. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).....	249
10.6.2.10.1. Αποτελέσματα.....	249
10.6.2.10.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	249
10.6.2.11. Υπολογισμός Περιεχόμενης Υγρασίας σε πρότυπες συνθήκες.....	250
10.6.2.11.1. Αποτελέσματα.....	250
10.6.2.11.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	250
10.6.2.12. Μεταβολές του Πορώδους.....	250
10.6.2.12.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	250
10.6.2.13. Θερμομηχανική Ανάλυση (TMA).....	251
10.6.2.13.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	251
10.6.2.14. Ρόφηση – Εκρόφηση Υδρατμών (CISorp).....	252
10.6.2.14.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	252
10.7. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό C.....	255
10.7.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση.....	255
10.7.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο.....	256
10.7.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance).....	256
10.7.2.1.1. Αποτελέσματα.....	256
10.7.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	256
10.7.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength).....	257
10.7.2.2.1. Αποτελέσματα.....	257
10.7.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	257

10.7.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break).....	258
10.7.2.3.1. Αποτελέσματα	258
10.7.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	258
10.7.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό.....	259
10.7.2.4.1. Αποτελέσματα	259
10.7.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	259
10.7.2.5. Χρωματομετρία	260
10.7.2.5.1. Αποτελέσματα	260
10.7.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	262
10.7.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος.....	262
10.7.2.6.1. Αποτελέσματα	262
10.7.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	262
10.7.2.7. Υπολογισμός Βαθμού Πολυμερισμού	263
10.7.2.7.1. Αποτελέσματα	263
10.7.2.7.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	263
10.7.2.8. Φασματοσκοπία FTIR	264
10.7.2.8.1. Αποτελέσματα - Συζήτηση - Συμπεράσματα	264
10.7.2.9. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).....	264
10.7.2.9.1. Αποτελέσματα	264
10.7.2.9.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	264
10.7.2.10. Υπολογισμός Περιεχόμενης Υγρασίας σε πρότυπες συνθήκες.....	265
10.7.2.10.1. Αποτελέσματα	265
10.7.2.10.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	265
10.7.2.11. Μεταβολές του Πορώδους.....	265
10.7.2.11.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα	265
10.8. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό F	266
10.8.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση	266
10.8.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο.....	266
10.8.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)	266
10.8.2.1.1. Αποτελέσματα	266
10.8.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	267
10.8.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength).....	267
10.8.2.2.1. Αποτελέσματα	267
10.8.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	267
10.8.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break).....	268
10.8.2.3.1. Αποτελέσματα	268
10.8.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	268
10.8.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό.....	269

10.8.2.4.1. Αποτελέσματα	269
10.8.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	269
10.8.2.5. Χρωματομετρία	270
10.8.2.5.1. Αποτελέσματα	270
10.8.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	271
10.8.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος.....	272
10.8.2.6.1. Αποτελέσματα	272
10.8.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	272
10.9. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό G	273
10.9.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση	273
10.9.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο.....	273
10.9.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)	273
10.9.2.1.1. Αποτελέσματα	273
10.9.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	274
10.9.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength).....	274
10.9.2.2.1. Αποτελέσματα	274
10.9.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	274
10.9.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break).....	275
10.9.2.3.1. Αποτελέσματα	275
10.9.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	275
10.9.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό.....	275
10.9.2.4.1. Αποτελέσματα	275
10.9.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	276
10.9.2.5. Χρωματομετρία	276
10.9.2.5.1. Αποτελέσματα	276
10.9.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	278
10.9.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος.....	278
10.9.2.6.1. Αποτελέσματα	278
10.9.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	278
10.9.2.7. Φασματοσκοπία FTIR	279
10.9.2.7.1. Αποτελέσματα - Συζήτηση - Συμπεράσματα	279
10.10. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό K	280
10.10.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση	280
10.10.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο.....	281
10.10.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)	281
10.10.2.1.1. Αποτελέσματα	281
10.10.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	281
10.10.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength).....	282

10.10.2.2.1. Αποτελέσματα	282
10.10.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	282
10.10.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break).....	283
10.10.2.3.1. Αποτελέσματα	283
10.10.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	283
10.10.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό	284
10.10.2.4.1. Αποτελέσματα	284
10.10.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	284
10.10.2.5. Χρωματομετρία	285
10.10.2.5.1. Αποτελέσματα	285
10.10.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	286
10.10.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος.....	288
10.10.2.6.1. Αποτελέσματα	288
10.10.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	288
10.10.2.7. Φασματοσκοπία FTIR	289
10.10.2.7.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	289
10.11. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό L.....	291
10.11.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση	291
10.11.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο.....	292
10.11.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)	292
10.11.2.1.1. Αποτελέσματα	292
10.11.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	292
10.11.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength).....	293
10.11.2.2.1. Αποτελέσματα	293
10.11.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	293
10.11.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break).....	293
10.11.2.3.1. Αποτελέσματα	293
10.11.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	294
10.11.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό	294
10.11.2.4.1. Αποτελέσματα	294
10.11.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	294
10.11.2.5. Χρωματομετρία	295
10.11.2.5.1. Αποτελέσματα	295
10.11.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	296
10.11.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος.....	297
10.11.2.6.1. Αποτελέσματα	297
10.11.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	297
<i>11. Γενική Συζήτηση.....</i>	<i>298</i>

11.1. Σχεδιασμός – Μεθοδολογία Πειραμάτων	298
11.1.1. Αναγκαιότητα Προκλιματισμού.....	298
11.1.2. Τυχαιοποίηση (Randomization) Δειγμάτων.....	299
11.1.3. Τεχνητή Γήρανση σε Κλειστά Δοχεία	300
11.2. Στατιστική Συσχέτιση.....	302
11.3. Άμεση Επίδραση των Υδατικών Επεμβάσεων στις Μηχανικές Αντοχές	306
11.3.1. Εισαγωγή.....	306
11.3.2. Συζήτηση.....	306
11.3.3. Χημική Σταθεροποίηση και Ελάττωση των Μηχανικών Αντοχών	312
11.3.4. Συμπεράσματα	313
11.4. Αξιολόγηση Μεθόδων Αποτίμησης	314
11.4.1. Μηχανικές Αντοχές.....	314
11.4.2. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος	315
11.4.3. Προσδιορισμός Ιξώδους για τον υπολογισμό του Βαθμού Πολυμερισμού	316
11.4.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	316
11.4.5. Χρωματομετρία.....	316
11.4.6. Άλλες Μέθοδοι.....	317
11.5. Αποτελέσματα Αποτίμησης των Μεθόδων Συντήρησης	318
11.5.1. Πλύσιμο με Απιονισμένο Νερό.....	318
11.5.2. Αποξίνιση με Υδροξείδιο του Ασβεστίου.....	318
11.5.3. Στερέωση με Μεθυλοκυτταρίνη	319
11.5.4. Ταυτόχρονη Αποξίνιση με Υδροξείδιο του Ασβεστίου και Στερέωση με Μεθυλοκυτταρίνη	320
11.6. Μηχανικές Ιδιότητες Ιστορικών Χαρτιών.....	321
11.7. Κινητική της Αυτοκαταλύομενης Υδρόλυσης της Κυτταρίνης	322
11.7.1. Παραδοχές.....	322
11.7.2. Χωρίς Αυτοκατάλυση - Γήρανση σε Φούρνους με Κυκλοφορία	323
11.7.3. Γήρανση σε Κλειστά Δοχεία – Μοντέλο της Αυτοκατάλυσης	324
11.7.4. Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων στο κινητικό μοντέλο .	325
11.7.4.1. Σειρά Whatman X.....	326
11.7.4.2. Σειρά Whatman U.....	328
11.7.5. Συζήτηση.....	329
11.8. Μοντέλο Μεταβολής των Μηχανικών και Οπτικών Ιδιοτήτων.....	331
11.9. Μεταβολές της Μικροδομής του Χαρτιού	335
12. Γενικά Συμπεράσματα	337
12.1. Αποτελεσματικότητα Μεθόδων Αποτίμησης.....	337
12.2. Αποτίμηση Μεθόδων Συντήρησης.....	338
12.3. Σύνθεση της Εικόνας της Γήρανσης του Χαρτιού	338

12.4. Κινητικά Μοντέλα Γήρανσης Χαρτιού από Καθαρή Κυτταρίνη σε Κλειστά Δοχεία	338
12.5. Προτεινόμενα Κριτήρια και Μεθοδολογία για την Αποτίμηση Επεμβάσεων Συντήρησης Χαρτιού	339
12.6. Προτεινόμενο Πρωτόκολλο για την Αποτίμηση Επεμβάσεων Συντήρησης Χαρτιού	341
13. Προοπτικές	343
13.0.1. Προοπτικές Έρευνας	343
13.0.2. Προτάσεις που Αφορούν τη Συντήρηση και τη Διατήρηση Χαρτιού	344
Βιβλιογραφία	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Ξενόγλωσση	347
Ελληνική	368
Πρότυπα	369
Εργασίες και Δημοσιεύσεις στο Πλαίσιο αυτής της Διδ. Διατριβής	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά με Κριτές	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Δημοσιεύσεις σε Ελληνικά Περιοδικά με Κριτές	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Ανακοινώσεις σε Συνέδρια:	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Μεταπτυχιακές Εργασίες	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Ερευνητικά Προγράμματα	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.

Περίληψη

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η διαμόρφωση μιας μεθοδολογίας και κριτηρίων για την αποτίμηση της καταλληλότητας επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού. Η μεθοδολογία αυτή πρέπει να περιλαμβάνει μια μέθοδο τεχνητής γήρανσης και κατάλληλες και ευαίσθητες μεθόδους για τη μέτρηση των μεταβολών των ιδιοτήτων του χαρτιού. Πρέπει επίσης να περιλαμβάνει κριτήρια για το πότε δικαιολογείται μια επέμβαση συντήρησης καθώς και για το πότε μια επέμβαση θεωρείται επιτυχημένη. Παράλληλα, για την επίτευξη του στόχου της εργασίας αυτής, επιχειρείται η διερεύνηση των μεταβολών της μικροδομής του χαρτιού ως συνέπεια της συντήρησης και της τεχνητής γήρανσης, η διαμόρφωση μοντέλων μεταβολής των ιδιοτήτων του χαρτιού ως συνάρτηση του χρόνου της γήρανσης και η αποτίμηση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν (πλύσιμο με απιονισμένο νερό, αποξίνιση με ημικορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου, στερέωση με μεθυλοκυτταρίνη και ταυτόχρονη αποξίνιση και στερέωση).

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν περιλάμβαναν χαρτί από καθαρή κυτταρίνη (Whatman no 2), ιστορικά χαρτιά από κουρέλια του 17^{ου} και 18^{ου} αιώνα, καθώς και χαρτιά του 20^{ου} αιώνα από χημικό και μηχανικό πολτό. Για την επιτάχυνση της γήρανσης των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της γήρανσης σε σφραγισμένα δοχεία σε θερμοκρασία 80°C, όπου η σχετική υγρασία στο εσωτερικό τους ρυθμίστηκε με κορεσμένο διάλυμα NaCl στο 75%. Για την εκτίμηση των μεταβολών των ιδιοτήτων των δοκιμίων λόγω της συντήρησης και της τεχνητής γήρανσης χρησιμοποιήθηκαν οι εξής μέθοδοι:

- Δοκιμές μηχανικών αντοχών: αντοχή στις αναδιπλώσεις, εφελκυστική αντοχή, επιμήκυνση κατά τη θραύση και απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό
- Από τις χημικές ιδιότητες: το pH και ο βαθμός πολυμερισμού
- Από τις οπτικές ιδιότητες: Χρωματικές συντεταγμένες L^* , a^* και b^* του συστήματος CIEL*a*b*, W_i (whiteness index), Y_i (yellowness index) και B (brightness).
- Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR), μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM), θερμομηχανική ανάλυση (TMA) και περιεχόμενη υγρασία σε πρότυπες συνθήκες.

Για την εκτίμηση των μεταβολών της μικροδομής χρησιμοποιήθηκε περίθλαση ακτίνων X (XRD, για τη μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας), πορομετρία Hg και διαπερατότητα σε αέρα κατά Gurley (για την εκτίμηση των μεταβολών του πορώδους) και ρόφηση-εκρόφηση υδρατμών με βαρυμετρική μέθοδο.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι από τις μεθόδους που ελέγχθηκαν, καταλληλότερες μέθοδοι για την αποτίμηση των επεμβάσεων συντήρησης είναι η αντοχή στις αναδιπλώσεις, η εφελκυστική αντοχή (για την αποτίμηση των άμεσων συνεπειών των επεμβάσεων), ο βαθμός πολυμερισμού, το pH (για την εκτίμηση της σταθερότητας του αλκαλικού αποθέματος), η φασματοσκοπία υπέρυθρου και η χρωματομετρία (για την αποτίμηση των αισθητικών αποτελεσμάτων αλλά και την εξαγωγή πληροφοριών για τις χημικές μεταβολές των δειγμάτων). Αποδείχτηκε ότι ο προκλιματισμός των δειγμάτων είναι απολύτως απαραίτητος πριν από την μέτρηση των μηχανικών αντοχών. Παράλειψή του οδηγεί στην εσφαλμένη εκτίμηση ότι οι υδατικές κατεργασίες προκαλούν αύξηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις. Όσον αφορά τις μεταβολές της μικροδομής, μετρήθηκε αύξηση της κρυσταλλικότητας και ελάττωση του πορώδους προοίησης της γήρανσης. Οι μεταβολές αυτές ήταν μικρότερες για τα αποξινισμένα δείγματα.

Βάσει των αποτελεσμάτων του ποσοστού των γλυκοζιτικών δεσμών που θραύονται ($\delta\%$) σαν συνάρτηση του χρόνου της γήρανσης, προτάθηκε ένα νέο κινητικό μοντέλο για τον αποπολυμερισμό της κυτταρίνης για γήρανση σε κλειστά δοχεία. Το μοντέλο αυτό στηρίχτηκε στην υπόθεση της αυτοκατάλυσης λόγω της συγκέντρωσης των όξινων πτητικών προϊόντων της γήρανσης στο χώρο της αντίδρασης και προβλέπει εκθετική αύξηση του ποσοστού των δεσμών που θραύονται με το χρόνο. Προτάθηκαν επίσης μοντέλα μεταβολής των μηχανικών και των οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων που προβλέπουν εκθετική χειροτέρευσή τους, τα οποία στηρίχτηκαν στη μεταβολή του $\delta\%$. Με βάση τα μοντέλα αυτά, εκτιμάται ότι ο χρόνος ζωής του χαρτιού που φυλάγεται σε αρχεία και βιβλιοθήκες είναι μικρότερος από αυτόν που προέβλεπαν τα ισχύοντα μοντέλα. Σαν πρόσθετο μέτρο διατήρησης του ιστορικού χαρτιού, προτείνεται ο εξαερισμός των αποθηκευτικών χώρων, ώστε να απομακρύνονται τα όξινα πτητικά προϊόντα της γήρανσης του χαρτιού που προκαλούν επιτάχυνση της υποβάθμισής του.

Από τις μεθόδους συντήρησης που ελέγχθηκαν, καταλληλότερη μέθοδος κρίθηκε ότι είναι η ταυτόχρονη αποξίνιση και στερέωση με ημικορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου και 1% διάλυμα μεθυλοκυτταρίνης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι υδατικές κατεργασίες προκαλούν πάντοτε ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής και αύξηση της επιμήκυνσης κατά τη θραύση των δειγμάτων. Οι άλλες μηχανικές αντοχές παρουσιάζουν μικτές τάσεις. Η ελάττωση των μηχανικών αντοχών θεωρήθηκε σαν αποτέλεσμα της βλάβης της δομής του χαρτιού, που προκαλείται από την ανισότροπη και ανομοιόμορφη διόγκωση του πλέγματος του χαρτιού κατά τις υδατικές κατεργασίες. Με βάση τις

παρατηρήσεις αυτές, προτείνεται οι υδατικές κατεργασίες να εφαρμόζονται μόνον εφόσον είναι απαραίτητες (π.χ. σε όξινα χαρτιά) και να ακολουθούνται πάντα από στερέωση.

Abstract

The aim of this study is the formulation of a methodology and the establishment of criteria for the evaluation of paper conservation interventions. This methodology must include a method of accelerated ageing and suitable and sensitive methods for the measurement of the changes in paper properties. It must also include criteria as to when a conservation intervention is justified and when it is successful. In parallel and in order to achieve the goal of this study, we attempt to investigate the alterations of the microstructure of paper due to conservation treatments and accelerated ageing, to formulate models describing the changes of paper properties as a function of the time of ageing and to evaluate the conservation treatments applied in this study (washing in deionized water, deacidification with semisaturated solution of calcium hydroxide, consolidation with methylcellulose and simultaneous deacidification and consolidation).

The specimens included pure cellulose paper (Whatman no 2), historic rag papers dating from the 17th and the 18th centuries and 20th century papers from chemical and mechanical pulp. For the acceleration of the ageing of the samples we used the method of sealed vessels at a temperature of 80°C. The relative humidity inside the vessels was maintained at 75% by the use of saturated sodium chloride solution. For the evaluation of the changes of the sample properties due to conservation and ageing, the following methods were used:

- Mechanical properties: folding endurance, tensile strength, stretch at break and tensile energy absorption.
- Chemical properties: pH and degree of polymerization
- Optical properties: Coordinates L*, a* and b* of the CIEL*a*b* color system, Wi (whiteness index), Yi (yellowness index) and B (brightness).
- Infrared spectroscopy (FTIR), fiber optics microscopy (FOM), thermomechanical analysis and moisture content at standard conditions.

For the evaluation of the microstructure alterations we used X-ray diffraction (XRD, for the measurement of the degree of crystallinity), mercury porosimetry and air permeability (the Gurley method, for the evaluation of porosity changes) and adsorption-desorption of water vapor by a gravimetric method.

The results showed that from the examined methods, the most suitable for the evaluation of conservation treatments are the folding endurance test, the tensile strength test (for the evaluation of the immediate impact of the treatment), the measurement of the degree of polymerization, the pH measurement (alkaline reserve stability index), the infrared spectroscopy and the color measurements (for the evaluation of the esthetic results but also for acquiring data for the chemical alteration of the samples). It was proved that the preconditioning of the samples before mechanical testing is absolutely necessary or else deceitful evidence about folding endurance increase would result. Concerning the microstructure alterations, the crystallinity increased and the porosity of the samples decreased as ageing advanced. These changes were milder for the deacidified samples.

A new kinetic model for the depolymerization of cellulose is proposed that is applicable to cellulose ageing in closed vessels, based on the percentage of the glycosidic bonds that break ($\delta\%$) as a function of the time of ageing. This model is based on the assumption that autocatalysis results from the accumulation of the volatile acidic products of cellulose deterioration in the reaction vessel and predicts an exponential increase of $\delta\%$. Models predicting the changes in mechanical and optical properties of pure cellulose paper samples are also proposed. These models are based on the changes of $\delta\%$ and predict an exponential deterioration of the above-mentioned properties. Our models predict a shorter useful life of historic paper stored in archives and libraries than that predicted by the existing models. As an additional preservation measure, we propose the ventilation of the storage areas so that the volatile acidic products of paper deterioration that accelerate its ageing are removed.

Of all the conservation treatments that were tested, the simultaneous deacidification and consolidation by use of semisaturated calcium hydroxide solution and 1% methylcellulose solution was proved to be the most successful. The experimental results indicated that the aqueous treatments always cause a decrease in tensile strength and an increase in stretch at break of the samples. The other mechanical properties exhibit mixed trends. The decrease in the mechanical strength was attributed to the damage of the paper structure due to the anisotropic and inhomogeneous swelling of the paper web in water. On the basis of these observations, we propose that aqueous treatments should be applied only when necessary (i.e. acidic papers) and that they should be followed by consolidation.

A1. Γενικό Θεωρητικό Μέρος



1. Σύσταση και Δομή του Χαρτιού

1.1. Σύσταση του Χαρτιού

Η **κυτταρίνη**, οι **ημικυτταρίνες** και η **λιγνίνη** αποτελούν τα κύρια συστατικά του χαρτιού. Στο χαρτί μπορεί να περιέχονται και διάφορα πρόσθετα (*Hon 1981, Roberts 1996*) όπως:

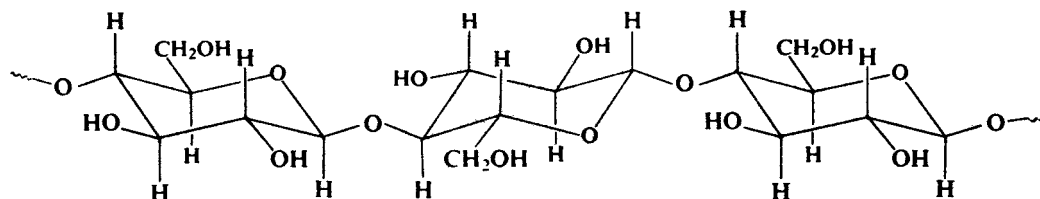
- **Υλικά επιβάρυνσης και επικάλυψης (fillers - coatings)**, καολίνης, ανθρακικό ασβέστιο, οξειδίο του τιτανίου (*Schwalbe 1951, Beazley 1991, Roberts 1996*). Χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν το βάρος και την αδιαφάνεια και για να μειώσουν το πορώδες του χαρτιού βελτιώνοντας έτσι την απόθεση των μελανιών εκτύπωσης και γραφής. Η χρήση τους προσδίδει λεία επιφάνεια, κατάλληλη για γραφή ή εκτύπωση. Την τελευταία δεκαετία, με τη σταδιακή στροφή στην παραγωγή αλκαλικού χαρτιού καθιερώνεται η χρήση του ανθρακικού ασβεστίου, με εξαιρετικά αποτελέσματα τόσο στην απόδοση αλλά και την αντοχή στο χρόνο.
- **Υλικά υδροφοβίωσης (Sizing agents**, φυσικές ή συνθετικές ρητίνες, άμυλο, ζελατίνη, *DeCew et al. 1951, Roberts 1996*). Ελαττώνουν την απορρόφηση των μελανιών. Η παραγωγή όξινου χαρτιού (19^{ος} – 20^{ος} αιώνας) έχει συνδεθεί με τη χρήση φυσικής ρητίνης (rosin, με κύριο συστατικό το abietic acid: C₂₀H₂₉COOH). Για την παραγωγή σύγχρονου αλκαλικού χαρτιού χρησιμοποιείται συνήθως ASA (alkenyl succinic anhydride) ή AKD (alkyl ketene dimmer, *Crouse et al. 1991*).
- **Στυπτηρία K-Al (K₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O - Alum) ή Θευκό Αργίλιο (Papermakers Alum, *DeCew et al. 1951, Roberts 1996*). Χρησιμοποιούνται κυρίως για την καθίζηση των ρητινών. Για αιώνες θεωρήθηκε ότι η χρήση τους αποτελούσε τη λύση σε κάθε πρόβλημα που παρουσιαζόταν κατά την παραγωγή του χαρτιού. Στην χρήση τους οφείλεται κυρίως η υψηλή οξύτητα και η μικρή διάρκεια ζωής πολλών ιστορικών χαρτιών (*El-Saied et al. 1998*).**
- **Χρωστικές** (*Laughlin et al. 1951*)
- **Ενισχυτικά Λαμπρότητας (Optical Brighteners**, μπλε χρωστικές ή φθορίζουσες ουσίες). Χρησιμοποιούνται για να βελτιώνουν τη λαμπρότητα χαρτιών που αλλιώς θα εμφανίζονταν υποκίτρινα. Οι *Leclerc et al. (1992)* συμπέραναν ότι η χρήση τους δεν επιταχύνει τη γήρανση του χαρτιού, αλλά προτείνουν την αποφυγή της χρήσης τους σε χαρτί υψηλής ποιότητας.

Σαν προσμείξεις και ακαθαρσίες μπορεί επίσης να περιέχονται:

- **Ιόντα Βαρέων Μετάλλων (κυρίως Fe, Cu)**. Πολύ βλαπτικά, καταλύουν την οξείδωση της κυτταρίνης (*Shahani et al. 1986*).
- **Ανθρακικό ασβέστιο και Μαγνήσιο**. Προέρχονται από την σκληρότητα των νερών επεξεργασίας ή από την κατεργασία των κουρελιών (πρώτη ύλη για την κατασκευή χαρτιού μέχρι το τέλος του 18^{ου} αιώνα) με υδροξείδιο του ασβεστίου. Στην παρουσία τους κυρίως αποδίδεται η άριστη αντοχή στο χρόνο πολλών ιστορικών χαρτιών (*Barrett 1989*).

1.1.1. Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη¹ (εικόνα 1) είναι μια οργανική ένωση με χημικό τύπο $[C_6H_{10}O_5]_n$ και ανήκει στην κατηγορία των μη σακχαροειδών ομοπολυσακχαριτών (Κούκιος 1975, Αλεξάνδρου κ.α. 1981, Morrison et al. 1988 σελ. 1112-1114, Roberts 1996, Klemm et al. 1998). Η κυτταρίνη θεωρείται ότι προκύπτει από n μόρια β -D-γλυκόζης $C_6H_{12}O_6$ που συνδέονται μεταξύ τους με 1→4 β γλυκοζιτικούς δεσμούς με ταυτόχρονη απόσπαση $n-1$ μορίων νερού. Στην κατεύθυνση της αλυσίδας, η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι ένα μόριο κελλοβιόζης (2 μόρια γλυκόζης, μήκος 1,03 nm). Τα μόρια της γλυκόζης στην αλυσίδα της κυτταρίνης, όπως έχει δειχθεί από μελέτες NMR (Nuclear Magnetic Resonance) και XRD (X-Ray Diffraction), βρίσκονται σε διαμόρφωση 4C_1 ανακλίντρου, με τα υδροξύλια να κατέχουν ισημερινές και τα υδρογόνα αξονικές θέσεις (Klemm et al. 1998).



Εικόνα 1: Μακρομόριο κυτταρίνης

Η διαμόρφωση της ραχοκοκαλιάς της κυτταρίνης είναι κεκαμμένη και καθορίζεται από τις γωνίες και τα μήκη των δεσμών της γέφυρας οξυγόνου του γλυκοζιτικού δεσμού. Η διαμόρφωση του C-6 (στην ομάδα CH_2OH) θεωρείται σήμερα ότι είναι $t-g$ (trans-gauche, French et al. 1987, Horii et al. 1987, Klemm et al. 1998).

Η ύπαρξη ενδομοριακών δεσμών H μεταξύ των O-3-H και O-5 και μεταξύ των O-6 και O-2-H δύο διαδοχικών μονάδων ανυδρογλυκοκυρανόζης στο μακρομόριο της φυσικής κρυσταλλικής κυτταρίνης έχει διαπιστωθεί από δεδομένα XRD, NMR και IR (Infra Red Spectroscopy) και θεωρείται καθοριστική για την διαμόρφωση της αλυσίδας της, που μπορεί προσεγγιστικά να παρασταθεί με μια 1,2 έλικα (Atalla 1987, French et al. 1987). Οι δεσμοί αυτοί είναι υπεύθυνοι για την ακαμψία της αλυσίδας και σταθεροποιούν τη διαμόρφωση της κρυσταλλικής κυτταρίνης.

Οι αλυσίδες της κυτταρίνης, λόγω της χημικής τους σύστασης και της διαμόρφωσής τους, παρουσιάζουν ισχυρή τάση να συσσωματώνονται, δημιουργώντας περιοχές υψηλής τάξης. Η μοριακή βάση της τάσης αυτής είναι το εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, τόσο των ενδομοριακών όσο και των διαμοριακών. Οι αλυσίδες δημιουργούν ένα επίπεδο (a-b κρυσταλλογραφικό επίπεδο), όπου συγκρατούνται μαζί με δεσμούς υδρογόνου από το O-3 της μιας αλυσίδας στο O-6-H της άλλης (εικόνα 2). Δεν υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου στην κυτταρίνη I ανάμεσα στα επίπεδα, μόνο ασθενείς δυνάμεις Van der Waals στην κατεύθυνση του c-άξονα (Blackwell et al. 1987, French et al. 1987, Guerra et al. 1998, Klemm et al. 1998).

Τα ινίδια (fibrils) της κυτταρίνης δεν έχουν ομοιόμορφη σύσταση και αποτελούνται από περιοχές χαμηλής τάξης που εναλλάσσονται με περιοχές πολύ υψηλής κρυσταλλικής τάξης (μοντέλο θυσανωτού ινιδίου, fringed fibril model, εικόνα 3, Klemm et al. 1998, σελ. 15, Σμιτζής 2002, σελ. 68). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, μια αλυσίδα κυτταρίνης ελίσσεται μεταξύ περιοχών υψηλής κρυσταλλικότητας (μικροκρυσταλλίτες) περνώντας ενδιάμεσα από περιοχές χαμηλής κρυσταλλικότητας (άμορφες περιοχές, Emsley et al, 1994).

¹ Υπάρχουν 4 αλλόμορφα της κρυσταλλικής κυτταρίνης που διαφέρουν στα χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού τους πλέγματος: φυσική κυτταρίνη ή κυτταρίνη I, μερσερισμένη κυτταρίνη ή κυτταρίνη II, κυτταρίνη III και VI. Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η φυσική κυτταρίνη I, η οποία συναντάται στο χαρτί.

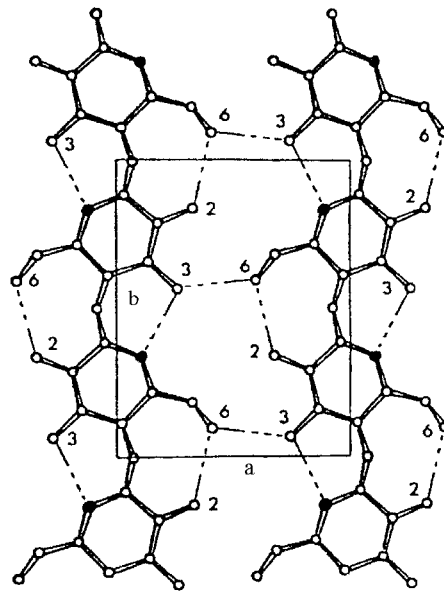
Στα σημεία εκείνα που ο παραλληλισμός των μακρομορίων της κυτταρίνης είναι μεγάλος σχηματίζονται οι κρυσταλλικές περιοχές. Οι υπόλοιπες περιοχές χαρακτηρίζονται ως άμορφες. Όπως συμπεραίνεται από φάσματα στερεάς κατάστασης ^{13}C NMR, στις άμορφες περιοχές υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις από την ελικοειδή δομή των αλυσίδων της κυτταρίνης λόγω της ολικής θραύσης των διαμοριακών και της μερικής θραύσης των ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου. Η ευκινησία των αλυσίδων στις άμορφες περιοχές χαρίζει ευκαμψία στο χαρτί, ενώ η σταθεροποίηση των αλυσίδων στις κρυσταλλικές προσφέρει στην αντοχή και την ελαστικότητα (Whitmore et al. 1994). Οι άμορφες περιοχές είναι πιο ευάλωτες στη χημική προσβολή, επειδή οι κρυσταλλικές δεν επιτρέπουν την είσοδο των μορίων των αντιδραστηρίων σε αυτές (Daniels 1986a, Whitmore et al. 1994, Klemm et al. 1998).

Το σχετικό ποσοστό του πολυμερούς στις περιοχές υψηλής τάξης ονομάζεται βαθμός κρυσταλλικότητας και υπολογίζεται συνήθως με WAXS (Wide-Angle X-ray Scattering), XRD (Segal et al. 1959) ή τελευταία από το φάσμα CP-MAS (Cross-Polarization Magic Angle Spinning) στερεάς κατάστασης NMR του ^{13}C . Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του φυσικού βαμβακιού είναι περίπου 60% και του σουλφιτικού ξυλοπολτού 50%.

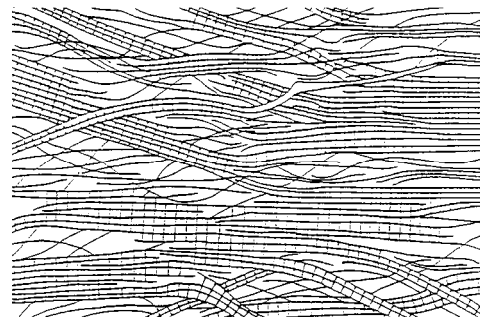
Για την κρυσταλλική φυσική κυτταρίνη, οι Meyer και Misch πρότειναν πριν από περίπου 60 χρόνια την δομική μονάδα του κρυσταλλικού πλέγματος που φαίνεται στην εικόνα 4, η οποία βρίσκει εφαρμογή ακόμα και σήμερα. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η κυτταρίνη κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα (ομάδα $P2_1$) και η μονάδα του κρυσταλλικού της πλέγματος (unit cell) αποτελείται από δύο τμήματα κελλοβιόζης (4 μόρια D-γλυκόζης) που ανήκουν σε δύο αντιπαράλληλες αλυσίδας κυτταρίνης, οι οποίες έχουν αντίθετες πολικότητες (κατευθύνσεις) και είναι παράλληλες με τον άξονα της ίνας (O'Sullivan 1997, Klemm et al. 1998).

Οι διαστάσεις της δομικής μονάδας φαίνονται στον πίνακα 1 και τις εικόνες 4 και 5.

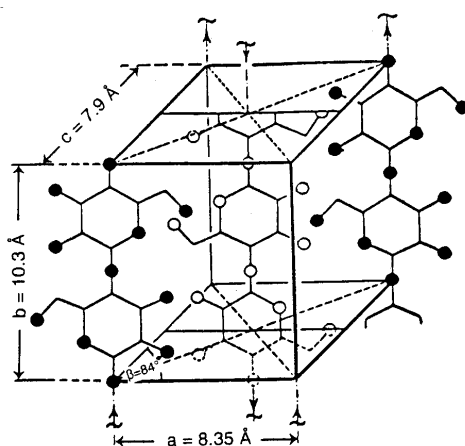
Με την εξέλιξη των ερευνητικών τεχνικών, νέες απόψεις για την κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης ήρθαν στο προσκήνιο που αμφισβητούν το μοντέλο των Meyer και Misch. Κύρια σημεία έρευνας και τριβής αποτελούν:



Εικόνα 2: Ενδομοριακοί και διαμοριακοί δεσμοί H της κυτταρίνης στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο a-b (Πηγή: Guerra et al. 1998, σελ. 204, σχ. 12)



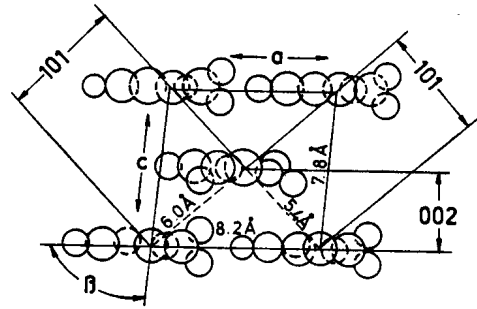
Εικόνα 3: Μοντέλο θυσανωτού ινιδίου, fringed fibril model (Πηγή: Klemm et al. 1998, σελ. 15, σχ. 2.1.6)



Εικόνα 4: Μονάδα κρυσταλλικού πλέγματος της κυτταρίνης I σύμφωνα με το μοντέλο των Meyer και Misch (Πηγή: Klemm et al. 1998, σελ. 18, σχ. 2.1.8)



- η διαμόρφωση του C-6 στην ομάδα CH₂OH, για την οποία έχουν προταθεί και άλλες διαμορφώσεις εκτός της t – g (trans-gauche), με προφανείς συνέπειες στο σύστημα των δεσμών H (Sakthivel et al. 1987).
- Η μονάδα κρυσταλλικού πλέγματος, για την οποία έχει προταθεί ο διπλασιασμός των παραμέτρων a και c, φτάνοντας έτσι σε 8 αλυσίδες κυτταρίνης ανά δομική μονάδα (French et al. 1987, Klemm et al. 1998).
- Το σύστημα που κρυσταλλώνεται η κυτταρίνη I, για το οποίο έχει προταθεί και το τρικλινές (Klemm et al. 1998).
- Η πολικότητα των αλυσίδων της κυτταρίνης στη δομική μονάδα, δηλαδή αν οι δύο αλυσίδες της κυτταρίνης είναι παράλληλες ή αντιπαράλληλες (Blackwell et al. 1987, Sakthivel et al. 1987, Sarko et al. 1987).



Εικόνα 5: Αποστάσεις κρυσταλλικών επιπέδων της κυτταρίνης I σύμφωνα με το μοντέλο των Meyer και Misch (Πηγή: Klemm et al. 1998, σελ. 17, σχ. 2.1.7)

a – άξονας (Å)	b - άξονας (Å)	c - άξονας (Å)	γωνία β (°)
8,17	10,34	7,85	83,6

Πίνακας 1: Διαστάσεις μονάδας κρυσταλλικού πλέγματος της φυσικής κρυσταλλικής κυτταρίνης (Πηγή: Klemm et al. 1998, σελ. 17, πίν. 2.1.5)

Σύμφωνα με τις τελευταίες απόψεις (Atalla et al. 1984, Hebert et al. 1985, VanderHart et al. 1987), από την ανάλυση φασμάτων υψηλής ανάλυσης στερεάς κατάστασης ¹³C NMR, η κρυσταλλική φυσική κυτταρίνη αποτελείται από μίγμα 2 μορφών, της I_α και της I_β. Η I_α επικρατεί στην κυτταρίνη που περιέχεται σε άλγες και βακτήρια και κρυσταλλώνεται στο P-1 τρικλινές σύστημα με μια αλυσίδα κυτταρίνης ανά δομική μονάδα. Η I_β επικρατεί στην κυτταρίνη που περιέχεται στο βαμβάκι, το ραμί και το ξύλο και κρυσταλλώνεται σύμφωνα με το μοντέλο των Meyer και Misch. Οι Baird et al. (1998), μελετώντας την κρυσταλλική κυτταρίνη I_β με computer modeling, προτείνουν διαμόρφωση t-g και παράλληλες αλυσίδες. Ανασκόπηση της εξέλιξης των απόψεων για την δομή της κυτταρίνης έχει γίνει από τον O' Sullivan (1997).

Η κυτταρίνη που απομονώνεται από φυσικές πηγές περιέχει μίγμα μακρομορίων με πολύ διαφορετικά μήκη αλυσίδας. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει διαφορά ανάμεσα στο μέσο μοριακό βάρος, το ζυγισμένο ως προς τα μοριακά βάρη (M_w, weight average molecular mass) και το μέσο μοριακό βάρος που προκύπτει σαν μέση αριθμητική τιμή των μοριακών βαρών όλων των μακρομορίων (M_n number average molecular mass). Ορίζεται επίσης και μια παράμετρος ανομοιομορφίας (nonuniformity parameter), U>0:

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad U = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad (\text{Klemm et al. 1998, σελ. 168-170})$$

Αντίστοιχα, υπάρχουν δύο ορισμοί του μέσου βαθμού πολυμερισμού. Ο DP_w είναι ο μέσος βαθμός πολυμερισμού, ζυγισμένος ως προς τα μοριακά βάρη (weight average DP). Ο DP_n είναι ο αζύγιστος ως προς τα MB βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης (number average DP), ο οποίος ταυτίζεται με τον μέσο αριθμό μορίων γλυκόζης ανά μόριο κυτταρίνης. Ο DP_w θεωρείται περίπου ίσος με τον DP_v, που υπολογίζεται από το ιξώδες διαλύματος κυτταρίνης με την βοήθεια τύπων. Ο DP_w για ένα δείγμα φυσικής κυτταρίνης είναι περίπου διπλάσιος από τον DP_n (Michie et al. 1961, Shafizadeh et al. 1979).

Ο βαθμός πολυμερισμού για το βαμβάκι κυμαίνεται γύρω στο 7.700 (μπορεί να φτάσει μέχρι και 12.000), για την κυτταρίνη από ξύλο γύρω στο 3.000 ενώ για τον επεξεργασμένο ξυλοπολλτό από 600 έως 1.600. Η ποιότητα του χαρτιού συνδέεται άμεσα με τον βαθμό πολυμερισμού της κυτταρίνης που περιέχεται σε αυτό.

1.1.2. Ημικυτταρίνες

Ο όρος "ημικυτταρίνες" (Κούκιος 1975 σελ. 24-28, Reeve 1996 σελ. 9, Roberts 1996, σελ. 21-24, El-Saied et al. 1998 σελ. 158, Bansa et al. 1999 σελ. 199), με την τεχνολογική του έννοια, περιλαμβάνει πολυσακχαρίτες πολλές φορές διακλαδισμένους με πολύ μικρότερα μοριακά βάρη από την α-κυτταρίνη που διαλύονται εν ψυχρώ σε 17,5% διάλυμα NaOH (η α-κυτταρίνη παραμένει αδιάλυτη). Με τον ορισμό αυτό, οι β- και γ- κυτταρίνες (κυτταρίνες με μικρά μοριακά βάρη) που διαλύονται στο διάλυμα NaOH 17,5% εν ψυχρώ κατατάσσονται στις ημικυτταρίνες.

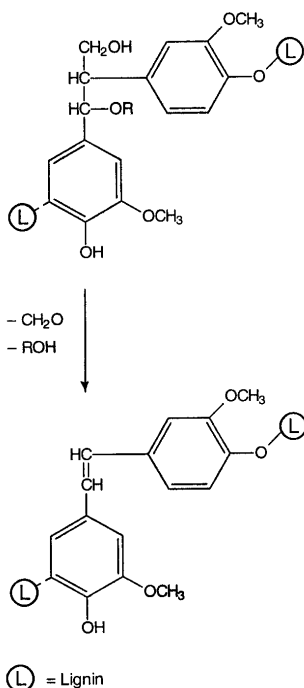
Από χημική άποψη, οι ημικυτταρίνες χωρίζονται σε δύο υποομάδες:

Πολυουρονικές ημικυτταρίνες: Άμορφοι πολυσακχαρίτες μικρού σχετικά μοριακού βάρους που αποτελούνται από μεθοξυουρονικά οξέα (γλυκουρονικό και γαλακτουρονικό), πεντόζες (ξυλόζη, αραβινόζη) και εξόζες (γλυκόζη, γαλακτόζη). Συμμετέχουν μαζί με τη λιγνίνη στο πορώδες σύστημα που σχηματίζει τη μεσοκυτταρική ουσία και στηρίζει το φυτό.

Κελλουλοζάνες: Πολυσακχαρίτες μικρού μοριακού βάρους που αποτελούνται από ένα ή το πολύ δύο απλά σάκχαρα (ξυλόζη, γλυκόζη, μαννόζη). Συμμετέχουν μαζί με την κυτταρίνη στο σχηματισμό των ινών.

Οι ημικυτταρίνες παίζουν σημαντικό ρόλο στη διασύνδεση των ινών του χαρτιού κατά την κατασκευή του (Hon 1981) αλλά ενεργούν σαν φωτοευαισθητοποιητές κατά την έκθεση του χαρτιού στο φως, απορροφώντας ενέργεια και πυροδοτώντας φωτοχημικές αντιδράσεις. Στο ξηρό ξύλο περιέχονται σε ποσοστό 20-30%.

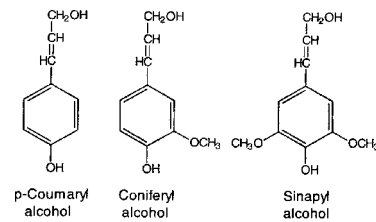
1.1.3. Λιγνίνη



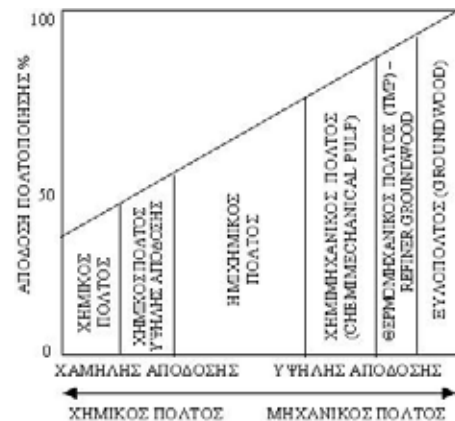
Η φυσική λιγνίνη (Κούκιος 1975 σελ. 28-31, Gellerstedt 1996, σελ. 93-97, Roberts 1996), είναι ένα πολυμερές που σχηματίζεται από τον πολυμερισμό κονιφερλικής αλκοόλης (coniferyl alcohol – στα μαλακά ξύλα – κωνοφόρα), και κονιφερλικής αλκοόλης και σιναπλικής αλκοόλης (coniferyl alcohol, sinaryl alcohol – στα σκληρά ξύλα) με μικρή συμμετοχή της π-κουμαρλικής αλκοόλης (p-coumaryl alcohol) (εικόνα 6).

Ο τρόπος πολυμερισμού των αλκοολών αυτών στο κυτταρικό τοίχωμα οδηγεί σε ένα ετερογενές, διακλαδισμένο και ενδοδιασυνδεδεμένο πολυμερές στο οποίο οι ομάδες του φαινυλοπροπανίου συνδέονται με δεσμούς O – C και C – C (εικόνα 9). Η λιγνίνη περιέχει πληθώρα ενεργών ομάδων, όπως μεθοξυ-ομάδες, αλειφατικά και φαινολικά υδροξύλια και αιθερικούς δεσμούς διαφόρων τύπων. Τα φαινολικά υδροξύλια αποτελούν την δραστικότερη ομάδα της λιγνίνης.

Εικόνα 8: Σχηματισμός στιλβενίου από μια δομή λιγνίνης τύπου β-1. (Πηγή: Gellerstedt 1996 σελ. 95, εικ.3)



Εικόνα 6: Τα κύρια μονομερή της λιγνίνης (Πηγή: Gellerstedt 1996 σελ. 93, εικ.1)

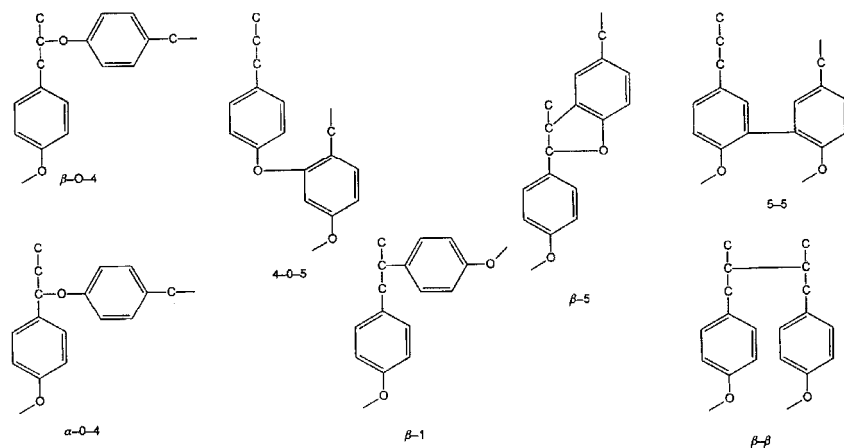


Εικόνα 7: Σύγχρονες μέθοδοι πολυτοποίησης σε σχέση με την απόδοσή τους. Οι πολλοί υψηλών αποδόσεων περιέχουν αυξημένα ποσά λιγνίνης και ημικυτταρινών. (Πηγή: Hon 1981, σελ. 121, εικ. 1)

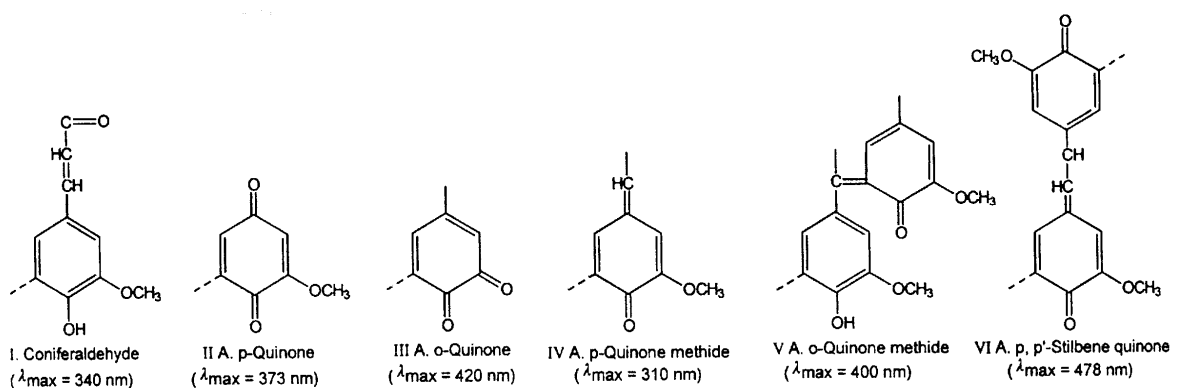


Ανάλογα με τον τρόπο διασύνδεσης τους στο πολυμερές της λιγνίνης, οι ομάδες φαινυλοπροπανίου εμφανίζουν διαφορετικές ευαισθησίες στην επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας και στην οξειδωτική δράση του οξυγόνου του αέρα που ακόμα και σε ελαφρά όξινη ή αλκαλικές συνθήκες οδηγεί στο σχηματισμό στυλβενίων (εικόνα 8), κινονών και άλλων ενώσεων με χρωμοφόρες ομάδες (Dence 1996, Bukovsky 1997, Havermans et al. 1997, εικόνα 10). Οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν έντονη απορρόφηση του μπλε φωτός με συνέπεια να εμφανίζονται κίτρινες. Η χρωματική αστάθεια της λιγνίνης κατά την γήρανσή της είναι από τους κύριους λόγους που επιβάλλουν την αφαίρεση της από τους χαρτοπολτούς. Το ISO 9706 (Information and documentation – Paper for documents – Requirements for permanence) επιτρέπει την παρουσία μικρής ποσότητας λιγνίνης, που αντιστοιχεί σε αριθμό K (k number²) μικρότερο του 5.

Η κατακράτηση της λιγνίνης είναι σημαντικό χαρακτηριστικό των σύγχρονων υψηλής απόδοσης μεθόδων πολτοποίησης (εικόνα 7). Η φυσική λιγνίνη είναι υδρόφοβη και ο τρόπος με τον οποίο συνδέεται με τις ημικυτταρίνες κάνει το σύνολο λιγνίνης - ημικυτταρινών απροσπέλαστο στο νερό, εμποδίζοντας τη διόγκωσή του. Έτσι, υψηλό περιεχόμενο λιγνίνης πρέπει να αναμένεται ότι θα επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητες του χαρτιού αυξάνοντας την ακαμψία των ινών, ελαττώνοντας τη δυνατότητα δημιουργίας δεσμών μεταξύ τους και παρεμποδίζοντας τη διόγκωσή τους (Hon 1981). Φαίνεται πάντως ότι η λιγνίνη δεν επηρεάζει αρνητικά την ανθεκτικότητα στο χρόνο των μηχανικών πολτών. Αντίθετα δρα σαν αντιοξειδωτικό, προστατεύοντας έτσι την κυτταρίνη (Gurnagul et al. 1993, Zou et al. 1993, Schmidt et al. 1995, Begin et al. 1998).



Εικόνα 9: Τύποι δεσμών στη λιγνίνη (Πηγή: Gellerstedt 1996 σελ. 94, εικ.2)

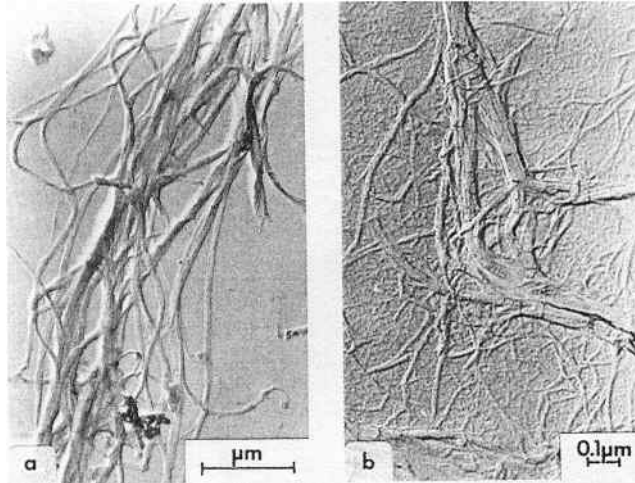


Εικόνα 10: Χρωμοφόρες ομάδες που είτε υπάρχουν στη φυσική ή μετασχηματισμένη από την πολτοποίηση λιγνίνη είτε σχηματίζονται κατά την διάρκεια της γήρανσης του χαρτιού (Πηγή: Dence 1996 σελ. 164, εικ. 2)

² Το k number είναι ένα μέτρο της περιεκτικότητας του χαρτιού σε λιγνίνη, βλ. ISO 302 και ISO 9706.

1.2. Μικροδομή

Πληροφορίες για τη μικροδομή και τη μορφολογία του χαρτιού λαμβάνονται σήμερα με την ηλεκτρονική αλλά και με την οπτική μικροσκοπία. Η μικρότερη μορφολογική μονάδα του χαρτιού θεωρείται ότι είναι το μικροϊνίδιο της κυτταρίνης (microfibril, εικόνα 12). Μελέτες με ηλεκτρονική μικροσκοπία και WAXS δείχνουν ότι η διάμετρος του κυμαίνεται μεταξύ 3 – 20 nm, ανάλογα με την προέλευση της κυτταρίνης. Τα μικροϊνίδια συσσωματώνονται σε μακρο-ινίδια με διάμετρο της τάξης των μm.



Εικόνα 12: Μικροϊνίδια (a) βαμβακιού, (b) σουλφιτικού χαρτοπολτού ελάτου (spruce sulfite pulp, Πηγή: Klemm et al. 1998, σελ. 24, σχ. 2.1.10)

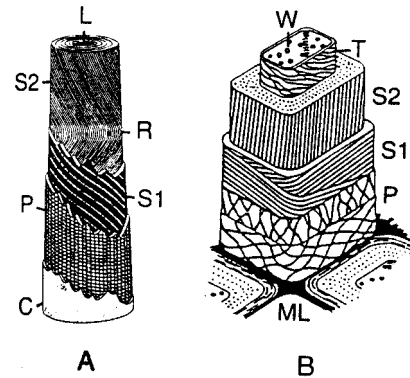
Μικρο- και μακρο-ινίδια αποτελούν της δομικές μονάδες του κυτταρικού τοιχώματος της ίνας (fiber) της κυτταρίνης. Το κυτταρικό τοίχωμα χαρακτηρίζεται από στρώματα ινιδίων διαφορετικής υφής και δόμησης, όπως φαίνεται στην εικόνα 11 για ίνες κυτταρίνης βαμβακιού και ελάτου που έχει αφαιρεθεί η λυγνίνη.

Το τελικό σχήμα και οι διαστάσεις των ινών της κυτταρίνης στο χαρτί καθορίζονται από το βαθμό και τον τρόπο της επεξεργασίας τους. Η διαδικασία του "χτυπήματος" (beating) προκαλεί κυρίως διαχωρισμό των ινιδίων της κυτταρίνης (fibrillation, αυξάνοντας έτσι την επιφάνεια επαφής μεταξύ των ινών), αλλά και ελάττωση του μήκους τους.

Προέλευση ινών	Μήκος ινών (μm)	Διάμετρος ινών (μm)
Έλατο (Spruce)	3.400	31
Πεύκο (Pine)	3.100	25
Οξιά (Beech)	1.200	21
Ευκάλυπτος (Eucalypt)	850	20
Μπαμπού (Bamboo)	2.700	14
Άχυρο σιταριού (Wheat Straw)	1.410	15
Βαμβάκι (Cotton)	9.000	19

Πίνακας 2: Μέσες διαστάσεις ινών κυτταρίνης (ανεπεξεργαστης) διάφορων προελεύσεων (Πηγή: Klemm et al. 1998, σελ. 35, πιν.2.1.16)

Οι ίνες της κυτταρίνης συμπλέκονται μεταξύ τους και συγκρατούνται με δεσμούς υδρογόνου. Οι δεσμοί αυτοί σχηματίζονται κατά την ξήρανση του υγρού πλέγματος των ινών. Επειδή το μήκος των δεσμών αυτών είναι της τάξεως μόνο μερικών νανομέτρων, οι δύο επιφάνειες θα πρέπει να πλησιάσουν πολύ ή μια την άλλη ώστε να πραγματοποιηθεί ο δεσμός. Η προσέγγιση αυτή επιτυγχάνεται με τη δράση των δυνάμεων επιφανειακής τάσης, κατά το τελικό στάδιο της εξάτμισης του νερού. Χαρτί που σχηματίστηκε από απόθεση



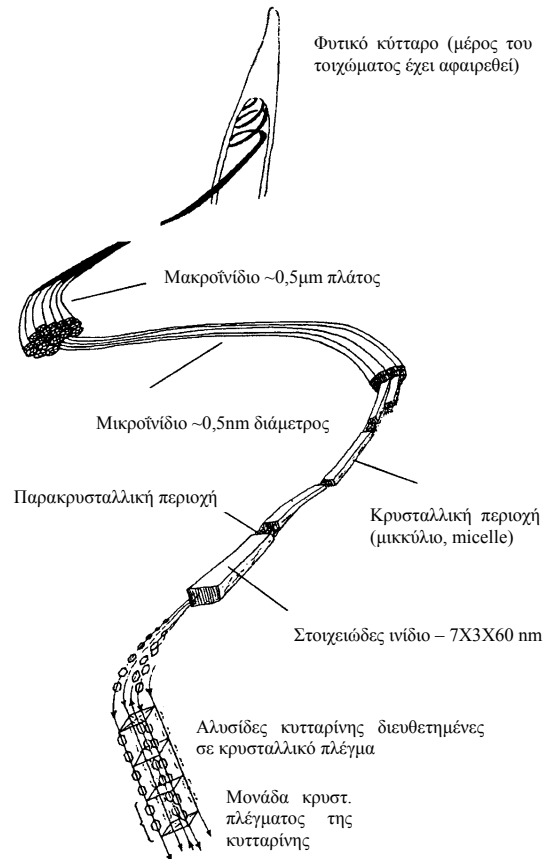
Εικόνα 11: Μορφολογική αρχιτεκτονική ίνας κυτταρίνης (A) βαμβακιού, (B) ελάτου που έχει αφαιρεθεί η λυγνίνη. C-επιδερμίδα, (cuticle), L-κοιλότητα (lumen), ML-μεσαία μεμβράνη (middle lamella), P-πρωτογενές τοίχωμα (primary wall), R-αναστροφή της σπείρας των ινιδίων, S1, S2-δευτερογενές τοίχωμα 1 και 2 (secondary wall), T-τριτογενές τοίχωμα (tertiary wall), W-θηλωματώδες στρώμα (wart layer) (Πηγή: Klemm et al. 1998, σελ. 25, σχ. 2.1.11)

αιωρήματος κυτταρινικών ινών σε διαλύτες με μικρή επιφανειακή τάση έχει ελάχιστη συνοχή και μηδενικές μηχανικές αντοχές (Dodson 1970). Όσο μεγαλύτερη είναι η συνολική επιφάνεια επαφής των ινών μεταξύ τους τόσο μεγαλύτερη επιφάνεια συμμετέχει στις διαϊνιδιακές συνδέσεις (bonding area) με συνέπεια περισσότερους δεσμούς υδρογόνου και μεγαλύτερη συνοχή του φύλλου χαρτιού.

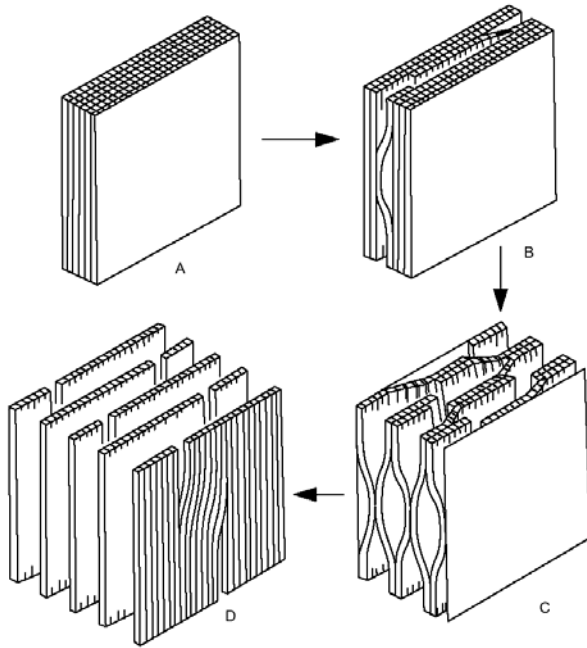
Ανακεφαλαιώνοντας, ένα φύλλο χαρτιού αποτελείται από ίνες κυτταρίνης συνδεδεμένες μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, που ανάλογα με το βαθμό που έχουν κτυπηθεί παρουσιάζουν διάφορες διαβαθμίσεις διαχωρισμού σε ινίδια. Η ίνα της κυτταρίνης είναι ουσιαστικά ένα κύτταρο της αρχικής φυτικής ύλης από το οποίο έχουν αφαιρεθεί διάφορα συστατικά που δεν επιτρέπουν καλή διασύνδεση (π.χ. λιγνίνη, μεγάλο ποσό ημικυτταρινών). Η κάθε ίνα αποτελείται από μακρο- και μικρο- ινίδια τα οποία συνδυάζονται σε συγκεκριμένες μορφολογικές αρχιτεκτονικές, ανάλογα με το μέρος του κυτταρικού τοιχώματος που ανήκουν. Ένα μικρο-ινίδιο αποτελείται από αλυσίδες κυτταρίνης που διατάσσονται με διαφορετικούς βαθμούς τάξης, σχηματίζοντας έτσι άμορφες ή κρυσταλλικές περιοχές.

Χαρακτηριστικό στοιχείο της μικροδομής της κυτταρίνης και του χαρτιού είναι και το σύστημα των πόρων, τριχοειδών, διακένων και ρωγμών που παρουσιάζει. Πληροφορίες για τον όγκο και το μέγεθος των πόρων λαμβάνονται με SAXS (Small Angle X-ray Scattering) στην περιοχή των 2-80 nm και με πορομετρία Hg στην περιοχή των 15-2000 nm διαμέτρου πόρων. Πληροφορίες για το σύστημα των πόρων λαμβάνονται επίσης με SEC (Size Exclusion Chromatography), μετρήσεις ρόφησης και με υπολογισμούς από την πυκνότητα. Οι Haggkvist *et al.* (1998) χρησιμοποίησαν H^1 και H^2 NMR χαλάρωσης ιδιοπεριστροφής (spin relaxation) για να μελετήσουν τα αποτελέσματα της ξήρανσης και πίεσης στην δομή των πόρων της κυτταρίνης.

Ο συνολικός όγκος των πόρων και η κατανομή τους εξαρτώνται πολύ από τη διόγκωση και την ξήρανση της κυτταρίνης. Είναι γνωστό ότι κατά την πρώτη ξήρανση της κυτταρίνης συμβαίνει μια σημαντική μη αντιστρεπτή ελάττωση του όγκου των πόρων και της δυνατότητας διόγκωσης, λόγω της λεγόμενης "κερατοποίησης" (hornification). Πιστεύεται ότι η κερατοποίηση συνίσταται στη μη αντιστρεπτή δημιουργία νέων δεσμών υδρογόνου και εκδηλώνεται σαν ελάττωση της δυνατότητας κατακράτησης νερού (Weatherwax 1977, Lindsay *et al.* 1993, Weise *et al.* 1996, Haggkvist *et al.* 1998, Kato *et al.* 1999a). Διαϊνιδιακή (interfibrillar) και διακρυσταλλική (intercrystalline) διόγκωση της κυτταρίνης σε υγρά όπως το νερό ή η αιθανόλη, οδηγεί σε αύξηση του όγκου των πόρων που μπορεί να διατηρηθεί με κατάλληλες τεχνικές ξήρανσης, όπως ξήρανση υπό κατάψυξη (freeze drying) ή ανταλλαγή διαλυτών (solvent exchange, Green 1963).

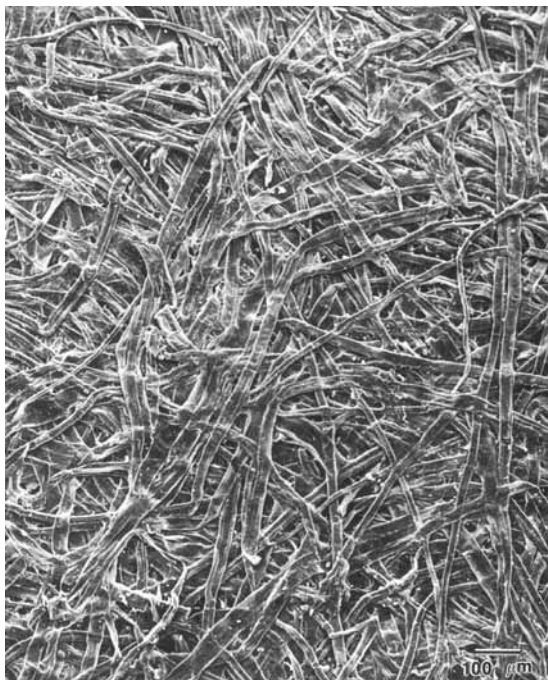


Εικόνα 13: Οργάνωση της κυτταρίνης σε δομές αυξανόμενης πολυπλοκότητας, από το μόριο έως το κυτταρικό τοίχωμα. (Πηγή: Roberts 1996, σελ. 19, σχ. 2.5)

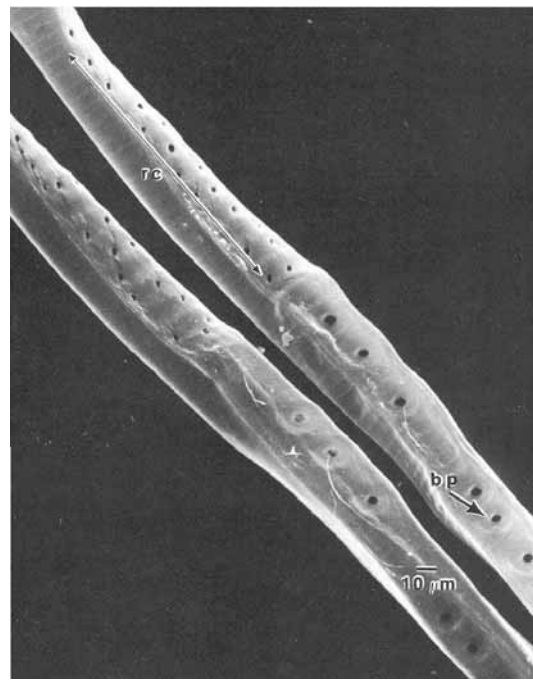


Εικόνα 14: Σχηματική παράσταση του κυτταρικού τοιχώματος ίνας κυτταρίνης. Τα μικροϊνίδια τοποθετούνται παράλληλα και σχηματίζουν επίπεδα που συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. Η κερατοποίηση εμποδίζει την πλήρη διόγκωση της δομής A (ξηρή κατάσταση) στη δομή D (υγρή κατάσταση πριν την πρώτη ξήρανση). Μόνο μερική διόγκωση προς το B ή το C είναι δυνατή, γιατί η πρώτη ξήρανση δημιουργεί μη αντιστρεπτούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μικροϊνιδίων (Πηγή: Kato et al. 1999, σελ. 32, σχ. 4).

Λόγω του συστήματος των πόρων και διακένων, η συνολική επιφάνεια της κυτταρίνης ξεπερνά κατά πολύ την γεωμετρική εξωτερική της επιφάνεια. Ανάλογα με την προέλευση και την ιστορία των δειγμάτων αλλά και τη μέθοδο προσδιορισμού, η συνολική επιφάνεια μπορεί να κυμαίνεται από 1 έως 1000 m²/g. Συνήθειες μέθοδοι προσδιορισμού της εσωτερικής επιφάνειας της κυτταρίνης είναι: SAXS (Lin et al. 1987), πορομετρία Hg σε συνδυασμό με μοντέλα που καθορίζουν το σχήμα των πόρων, ρόφηση υδρατμών, Ar, N₂ (Klemm et al. 1998).



Εικόνα 15: Μικροφωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) φύλλου χαρτιού. Φαίνεται η τυχαία διάταξη των ινών (tracheids) κυτταρίνης κωνοφόρου (Πηγή: Cote 1980, fig. 6, p. xxvii)



Εικόνα 16: Μικροφωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) μέρος ινών ελάτου Douglas (Douglas fir tracheids). Διακρίνονται διάφορα μορφολογικά χαρακτηριστικά (Πηγή: Cote 1980, fig. 5, p. xxvi)



2. Ιδιότητες του Χαρτιού – Μηχανισμοί της Φθοράς

Η καθαρή κυτταρίνη είναι ένα πολύ σταθερό υλικό από χημική άποψη. Δεν ισχύει το ίδιο για την ακάθαρτη και χημικά ή και μηχανικά τροποποιημένη κυτταρίνη που συνήθως υπάρχει στο χαρτί. Έτσι, η μελέτη της φθοράς και των ιδιοτήτων του χαρτιού πρέπει να περιλαμβάνει τη μελέτη της κυτταρίνης αλλά και των προσμείξεων και των προσθέτων που απαντούν στο χαρτί. Οι ιδιότητες χαρτιού από (σχεδόν αλλά ποτέ απόλυτα) καθαρή κυτταρίνη ταυτίζονται με τις ιδιότητες της κυτταρίνης, όπως αυτές επηρεάζονται από την παρουσία ιχνών διαφόρων προσμίξεων και ακαθαρσιών (ιχνών ημικυτταρινών και λιγνίνης, χημικών και ιόντων μετάλλων από την επεξεργασία του χαρτοπολτού, διάφορα πρόσθετα) και τις διαδικασίες παραγωγής³. Χαρτιά με σημαντικές ποσότητες λιγνίνης, ημικυτταρινών και προσθέτων έχουν τις βασικές ιδιότητες της κυτταρίνης, οι οποίες όμως είναι δυνατόν να επηρεάζονται σημαντικά από τις υπάρχουσες ξένες ύλες. Έτσι, στο κεφάλαιο αυτό που αφορά τις ιδιότητες του χαρτιού, θα παρουσιαστούν οι ιδιότητες της κυτταρίνης και όπου κριθεί απαραίτητο θα γίνει ειδική μνεία στον τρόπο που οι διάφορες ξένες ύλες μπορούν να τις επηρεάσουν. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι από τον ίδιο χαρτοπολτό (κυτταρίνη ίδιας χημικής σύστασης) είναι δυνατόν να κατασκευαστούν χαρτιά με πολύ διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, ανάλογα με τον τρόπο προετοιμασίας, απόθεσης και διασύνδεσης των ινών της κυτταρίνης. Έτσι, η χημική σύσταση δεν αρκεί για να χαρακτηριστεί ένα συγκεκριμένος τύπος χαρτιού (Wilson et al. 1955).

Για τις ανάγκες της εργασίας αυτής θα παρουσιαστούν οι ιδιότητες του χαρτιού που σχετίζονται με τη φυσική και τεχνητή γήρανσή του, οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση των μηχανισμών φθοράς και των αποτελεσμάτων των επεμβάσεων συντήρησης. Η μέτρηση των ιδιοτήτων αυτών θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των επεμβάσεων αυτών. Δε θα θιχτούν θέματα κατά τα άλλα πολύ σημαντικά, όπως οι διαλύτες της κυτταρίνης και η σύνθεση παραγώγων της. Οι αντιδράσεις που παρουσιάζονται είναι όλες ετερογενείς, γιατί οι ομογενείς αντιδράσεις δεν ενδιαφέρουν την παρούσα μελέτη, αφού απαιτούν διάλυση της κυτταρίνης, κάτι που δε συμβαίνει ούτε στη συντήρηση ούτε στη φυσική και τεχνητή γήρανση του χαρτιού.

Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι οι χημικές ιδιότητες της κυτταρίνης (και η χημική της αποικοδόμηση) έχουν κυρίως μελετηθεί για βιομηχανικής κλίμακας εφαρμογές, σε σχετικά ακραίες συνθήκες (υψηλή θερμοκρασία, αυξημένη πίεση και σημαντικές συγκεντρώσεις χημικών) και χρόνους αντίδρασης από λίγα λεπτά μέχρι μερικές ώρες. Τα συμπεράσματα των μελετών αυτών μπορούν να εφαρμοστούν στη φυσική φθορά του χαρτιού, αλλά με επιφυλάξεις. Πορείες αποικοδόμησης που θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να συμβαίνουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με πολύ αργούς ρυθμούς που στις βιομηχανικές εφαρμογές περνούν απαρατήρητες. Είναι όμως πιθανόν, στα μεγάλα χρονικά διαστήματα φύλαξης οι πορείες αυτές να συμμετέχουν σημαντικά στη φθορά κάποιων τύπων ιστορικού χαρτιού. Ο προβληματισμός αυτός αφορά πορείες όπως η δράση του οξυγόνου σε αλκαλικό περιβάλλον (αλκαλική αυτοοξειδωση), που ενώ βιομηχανικά εφαρμόζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις αλκάλους ("ωρίμανση" της αλκαλικής κυτταρίνης κατά την παραγωγή βισκόζης), σε υπεραποξηρισμένο χαρτί θα μπορούσε να συμβαίνει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον, με αμελητέους ρυθμούς από την σκοπιά της βιομηχανίας αλλά πολύ σημαντικούς από τη σκοπιά του συντηρητή.

Στην παρουσίαση που γίνεται στα επόμενα κεφάλαια ακολουθείται για λόγους ταξινόμησης ο συμβατικός διαχωρισμός των ιδιοτήτων του χαρτιού σε χημικές, φυσικοχημικές, οπτικές και μηχανικές.

³ Από τις διάφορες εμπορικές μορφές που μπορεί να έχει η κυτταρίνη, η συνηθέστερη είναι αυτή του φύλλου. Έτσι, όπου στα επόμενα κεφάλαια αναφέρεται ο όρος "κυτταρίνη", η εικόνα που πρέπει να έχει ο αναγνώστης είναι αυτή ενός φύλλου χαρτιού!

2.1. Χημικές και Φυσικοχημικές Ιδιότητες – Μηχανισμοί της Χημικής Φθοράς

2.1.1. Υδρόλυση της Κυτταρίνης

Η υδρόλυση της κυτταρίνης αποτελεί τον κύριο τρόπο χημικής φθοράς του ιστορικού χαρτιού. Η υδρόλυση καταλύεται από οξέα, βάσεις⁴ και ένζυμα και αποτελεί τον κύριο μηχανισμό αποικοδόμησης της κυτταρίνης στις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται στις δοκιμές τεχνητής γήρανσης⁵.

2.1.1.1. Κινητική της (Ετερογενούς) Υδρόλυσης

Αν

v = αριθμός μορίων κυτταρίνης

DP = μέσος βαθμός πολυμερισμού (number average DP, DP_n) = μέσος αριθμός γλυκοζών ανά μόριο κυτταρίνης ($DP_v = DP_w \approx 2DP_n$, DP_v = viscosity average DP, DP_w = weight average DP)

γ = συνολικός αριθμός μορίων γλυκόζης

N = συνολικός αριθμός γλυκοζιτικών δεσμών

Τότε:

$DP - 1$ = μέσος αριθμός δεσμών ανά μόριο

$N = v (DP - 1)$ = συνολικός αριθμός δεσμών και

$v DP = \gamma$ = συνολικός αριθμός μορίων γλυκόζης

Τότε ισχύει:

$$v DP = \gamma \Leftrightarrow v = \frac{\gamma}{DP} \Leftrightarrow v (DP - 1) = \frac{\gamma}{DP} (DP - 1) \Leftrightarrow N = \gamma \left(1 - \frac{1}{DP}\right) \quad (1)$$

1. Αν θεωρηθεί ότι η υδρόλυση της κυτταρίνης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης:

Για αντίδραση πρώτης τάξης η ταχύτητα διάσπασης γλυκοζιτικών δεσμών είναι ανάλογη της συγκέντρωσής τους:

$$\frac{d[N]}{dt} = -k[N] \quad (2), \text{ όπου } t \text{ ο χρόνος και } k \text{ η σταθερά ταχύτητας}$$

Με ολοκλήρωση της (2) από χρόνο 0 έως t προκύπτει:

$$\ln N_o - \ln N_t = k t \quad (3), \text{ όπου } N_o \text{ και } N_t \text{ οι δεσμοί σε χρόνο } 0 \text{ και } t.$$

$$\text{Από (1), (3)} \Rightarrow \ln \left[\gamma \left(1 - \frac{1}{DP_o}\right) \right] - \ln \left[\gamma \left(1 - \frac{1}{DP_t}\right) \right] = k t \Leftrightarrow$$

$$\ln \gamma + \ln \left(1 - \frac{1}{DP_o}\right) - \ln \gamma - \ln \left(1 - \frac{1}{DP_t}\right) = k t \Leftrightarrow$$

$$\boxed{\ln \left(1 - \frac{1}{DP_o}\right) - \ln \left(1 - \frac{1}{DP_t}\right) = k t} \quad (4)$$

Η εξίσωση (4) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση της αντίδρασης υδρόλυσης της κυτταρίνης, εφόσον αυτή θεωρηθεί πρώτης τάξης.

2. Αν θεωρηθεί ότι η υδρόλυση της κυτταρίνης ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης:

Για αντίδραση μηδενικής τάξης η ταχύτητα διάσπασης γλυκοζιτικών δεσμών είναι σταθερή:

$$\frac{d[N]}{dt} = -k \quad (5), \text{ όπου } t \text{ ο χρόνος και } k \text{ η σταθερά ταχύτητας}$$

Με ολοκλήρωση της (5) από χρόνο 0 έως t προκύπτει:

$$N_o - N_t = k t \quad (6), \text{ όπου } N_o \text{ και } N_t \text{ οι δεσμοί σε χρόνο } 0 \text{ και } t.$$

$$\text{Από (1), (6)} \Rightarrow \gamma \left(1 - \frac{1}{DP_o}\right) - \gamma \left(1 - \frac{1}{DP_t}\right) = k t \text{ και θέτοντας } k' = k/\gamma \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_o} = k' t} \quad (7)$$

⁴ Βλ. κεφ. "Επίδραση Αλκαλίων – Αλκαλικού pH"

⁵ Βλ. κεφ. "Επίδραση της Θερμοκρασίας" και "Τεχνητή Γήρανση"



Η εξίσωση (7) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση της αντίδρασης υδρόλυσης της κυτταρίνης, εφόσον αυτή θεωρηθεί μηδενικής τάξης.

3. Ανεξάρτητα από την κινητική της υδρόλυσης, μπορεί να προκύψει ένας τύπος που να συσχετίζει τον αριθμό των γλυκοζιτικών δεσμών που έχουν σπάσει με τον DP:

$$\begin{aligned} \text{Αφού ισχύει: } v \cdot DP = \gamma &\Rightarrow \frac{1}{DP} = \frac{v}{\gamma} \\ \text{Και: } 100 \cdot \left(\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_o} \right) &= 100 \cdot \left(\frac{v_t}{\gamma} - \frac{v_o}{\gamma} \right) = 100 \cdot \left(\frac{v_t - v_o}{\gamma} \right) = \\ 100 \cdot \left(\frac{\text{αριθμός νέων μορίων κυτταρίνης}}{\gamma} \right) &= 100 \cdot \left(\frac{\text{αριθμός δεσμών που έσπασαν}}{\gamma} \right) = \\ \text{(και αφού για μεγάλα } DP_o \text{ ισχύει } N_o = v_o \cdot (DP_o - 1) \approx v_o \cdot DP_o = \gamma) & \\ = 100 \cdot \left(\frac{\text{αριθμός δεσμών που έσπασαν}}{N_o} \right) &= 100 \cdot \left(\frac{\text{αριθμός δεσμών που έσπασαν}}{\text{αρχικός αριθμός δεσμών}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{Άρα: } \boxed{\% \text{ δεσμοί που έσπασαν} = \delta\% = 100 \cdot \left(\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_o} \right)} \quad (8)$$

και επειδή $DP_w \approx 2 DP_n$, η σχέση (6) μπορεί να γίνει:

$$\boxed{\delta\% = 100 \cdot \left(\frac{2}{DP_{wt}} - \frac{2}{DP_{wo}} \right)} \quad (9)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (7) και (8) προκύπτει η σχέση: $\delta\% = \kappa \cdot t$ (10), που ισχύει αν θεωρηθεί ότι η υδρόλυση της κυτταρίνης ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης.

Η παραπάνω ανάλυση έχει προκύψει από τη συγκριτική μελέτη των παρακάτω δημοσιεύσεων: *Krassig et al. 1961, Fung 1969, Shafizadeh et al. 1979, Feller et al. 1986, Fellers et al. 1989, Emsley et al. 1994, Zou et al. 1994, Zou et al. 1996, Klemm et al. 1998*. Θεωρείται ότι ο παραπάνω τρόπος παρουσίασης αποσαφηνίζει τα λογικά κενά αρκετών από αυτές και ξεκαθαρίζει τα απλά μαθηματικά που χρειάζονται για να εξαχθούν οι τελικές σχέσεις.

Οι περισσότεροι ερευνητές θεωρούν ότι η ετερογενής υδρόλυση της κυτταρίνης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Στα αρχικά στάδια της αντίδρασης όμως, υποθέτοντας τον αρχικό αριθμό γλυκοζιτικών δεσμών πρακτικά σταθερό, θεωρούν ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί κινητική μηδενικής τάξης σαν καλή προσέγγιση. Έτσι, πρακτικά χρησιμοποιείται η εξίσωση (7) ή η εξίσωση (10) για την παρακολούθηση του αρχικού σταδίου της αντίδρασης υδρόλυσης της κυτταρίνης, ανεξάρτητα αν πρόκειται για όξινη, θερμική, φωτοχημική, φωτολυτική ή ενζυματική υποβάθμιση (*Feller et al. 1986, Klemm et al. 1998*). Η ισχύς του μοντέλου αυτού είναι γενική, αφού έχει βρεθεί ότι ισχύει ακόμα και για θερμική γήρανση μέσα σε ορυκτέλαιο ⁶ (*Emsley et al. 1994, Hill et al. 1995*).

Ο *Fung (1969)* χρησιμοποίησε την εξίσωση (7) για την παρακολούθηση της θερμικής υποβάθμισης της κυτταρίνης, θεωρώντας όμως ότι η γραμμική σχέση του $1/DP_t$ με το χρόνο δείχνει αντίδραση πρώτης τάξης. Οι *Zou et al. (1994)* θεωρούν ότι η υδρόλυση της κυτταρίνης κατά τη θερμική της γήρανση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης σύμφωνα με την εξίσωση (4), αλλά τελικά χρησιμοποιούν την εξίσωση (7) σαν προσέγγιση για τα πρώτα στάδια. Οι *Zou et al. (1996)* καταλήγουν στην εξίσωση (7), την οποία θεωρούν ειδική περίπτωση ενός γενικότερου κινητικού μοντέλου για την παρακολούθηση της γήρανσης της κυτταρίνης.

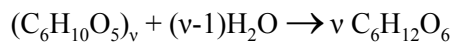
⁶ Η γήρανση σε ορυκτέλαιο γίνεται για να προσομοιώσει τις συνθήκες που γεράζει το χαρτί που χρησιμοποιείται σαν μονωτικό υλικό στους μετασχηματιστές υψηλής τάσης.

Υπάρχουν όμως και ερευνητές (*Krassig et al. 1961*) που χρησιμοποίησαν την εξίσωση (4) για την παρακολούθηση της όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης.

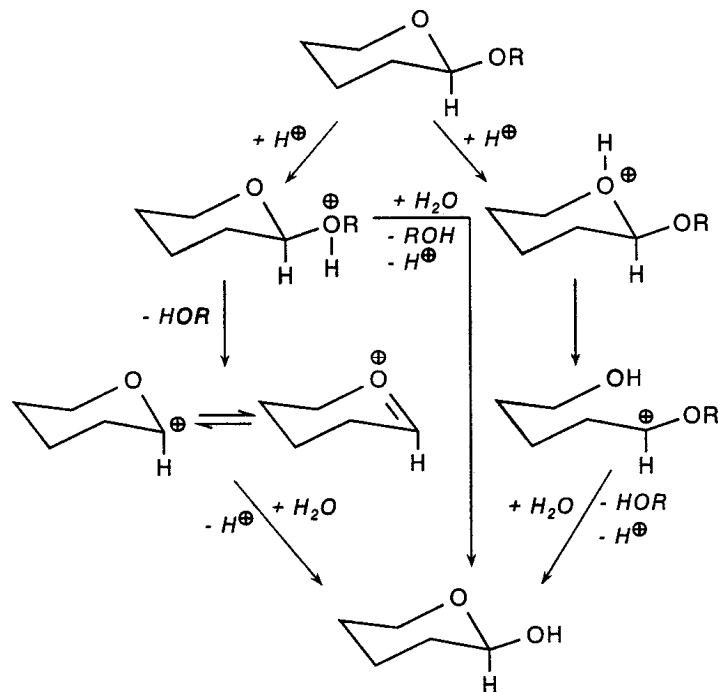
Οι τύποι (8) και (9) και διάφορες παραλλαγές τους έχουν χρησιμοποιηθεί από τους *Michie et al. (1961)* και *Lee et al. (1989)* για την παρακολούθηση του ρυθμού θραύσης των γλυκοζιτικών δεσμών της κυτταρίνης, ανεξαρτήτως του μηχανισμού της υδρόλυσης. Ένα διαφορετικό κινητικό μοντέλο που στηρίζεται στο παραπάνω αλλά λαμβάνει υπόψη του την επίδραση της κρυσταλλικότητας στην ταχύτητα της αντίδρασης και ερμηνεύει με ενιαίο τρόπο τα πειραματικά αποτελέσματα όλων των σταδίων του αποπολυμερισμού (βλ. παρακάτω) έχει παρουσιαστεί από τους *Emsley et al. (1997)*, *Heywood et al. (1999)*.

2.1.1.2. Όξινη Υδρόλυση

Τα ισχυρά ανόργανα οξέα όπως το υδροχλωρικό (HCl) και το θειικό (H₂SO₄) προσβάλλουν την κυτταρίνη και αν αυτά είναι πυκνά και θερμά η προσβολή μπορεί να φτάσει μέχρι την πλήρη υδρόλυση (όξινη υδρόλυση):



Αραιά ή ασθενή οξέα, ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και την ισχύ του οξέος μπορούν να υδrolύσουν μερικά την κυτταρίνη και έτσι να μειώσουν το μήκος των μακρομορίων της ελαττώνοντας παράλληλα την αντοχή και την ελαστικότητα του χαρτιού και αυξάνοντας την ψαθυρότητά του (*Sistach 1996*). Τα προϊόντα μερικής υδρόλυσης ονομάζονται υδροκυτταρίνες (*Saeman et al. 1963*) και αποτελούνται από μόρια κυτταρίνης με μικρότερο βαθμό πολυμερισμού από την αρχική (*Whitmore et al. 1994*). Κάθε σχάση του γλυκοζιτικού δεσμού παράγει ένα νέο ανάγον άκρο (ομάδα καρβονυλίου ή ημιακεταλική ομάδα).



Εικόνα 17: Μηχανισμός όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης (Πηγή: *Klemm et al., 1998, σελ. 84, σχ. 2.3.2.*)

Ο μηχανισμός της όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης περιλαμβάνει 3 βήματα (εικόνα 17, *Klemm et al. 1998*):

- Τη γρήγορη πρωτονίωση του O του δακτυλίου ή του γλυκοζιτικού δεσμού
- Το σχηματισμό κατιόντος
- Την προσθήκη και ετερολυτική διάσπαση ενός μορίου νερού, έτσι ώστε μια ομάδα υδροξυλίου να αντικαταστήσει την ομάδα -OR με ταυτόχρονη αναγέννηση του H⁺.

Κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων την ετερογενούς υδρόλυσης της κυτταρίνης, η θραύση των αλυσίδων συμβαίνει στις άμορφες περιοχές. Η ελάττωση του μήκους των αλυσίδων ελαττώνει την εμπλοκή τους, αυξάνει την δυνατότητα κίνησης και περιστροφής τμημάτων τους και τελικά ευνοεί την κρυστάλλωσή τους. Έτσι, πιστεύεται ότι η υδρόλυση της κυτταρίνης μπορεί να προκαλέσει αύξηση του ποσοστού των κρυσταλλικών περιοχών, ελαττώνοντας παράλληλα την ελαστικότητα του χαρτιού (*Graminski 1970*).



Οι *Feller et al. (1986)* χρησιμοποίησαν την εσωτερική ρευστότητα⁷ της κυτταρίνης σε αμμωνιακό διάλυμα δισθενούς χαλκού (cuprammonium fluidity) για να παρακολουθήσουν κινητικά την όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης. Υποθέτοντας ότι στα αρχικά στάδια της η αντίδραση υδρόλυσης είναι μηδενικού βαθμού κατέληξαν στη γνωστή εξίσωση:

$$1/(DP)_t - 1/(DP)_0 = kt$$

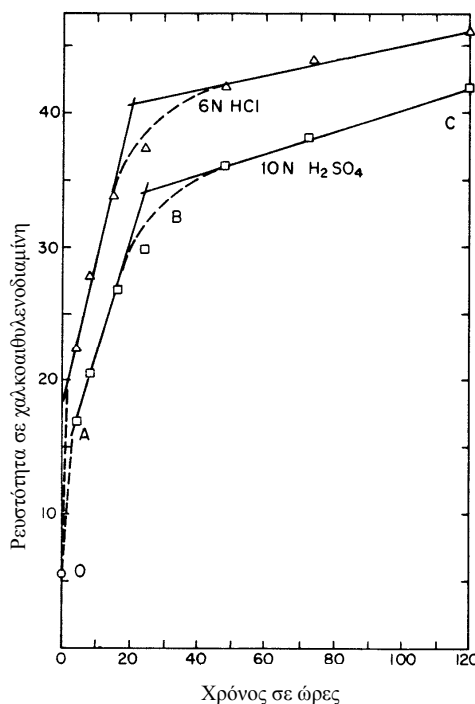
όπου $(DP)_t$ και $(DP)_0$ ο βαθμός πολυμερισμού τις χρονικές στιγμές t και 0 και k η σταθερά αντίδρασης.

Στη μελέτη τους αυτή διακρίνουν τρία στάδια της υδρόλυσης (εικόνα 18). Το γρήγορο αρχικό στάδιο, κατά το οποίο υδρολύονται οι "ασθενείς δεσμοί" (weak links) του μακρομορίου. Θεωρείται ότι υπάρχουν 18-28 ασθενείς γλυκοζιτικοί δεσμοί ανά 10000 κανονικών δεσμών, που είτε οφείλονται σε μηχανικές τάσεις λόγω αναδιπλώσεων του μακρομορίου (*Michie et al. 1961, Feller et al. 1986, Emsley et al, 1994*), είτε σε οξειδωμένες ομάδες του πυρανοζικού δακτυλίου (καρβονύλια, καρβοξύλια) που με το επαγωγικό τους φαινόμενο εξασθενίζουν τους γειτονικούς γλυκοζιτικούς δεσμούς (*Ranby 1961*). Το στάδιο αυτό δεν εμφανίζεται πάντα. Κατά το δεύτερο στάδιο υδρολύονται οι γλυκοζιτικοί δεσμοί σε τυχαίες θέσεις του μακρομορίου (random scission) στις άμορφες περιοχές της κυτταρίνης και στο τρίτο ξεκινά η επίδραση στις κρυσταλλικές. Το δεύτερο στάδιο είναι πολύ αργότερο από το πρώτο, ενώ το τρίτο στάδιο (που είναι το αργότερο) ξεκινά όταν ο βαθμός πολυμερισμού προσεγγίσει μια οριακή τιμή (LODP, leveling of degree of polymerization). Θεωρείται ότι αυτή η οριακή τιμή (~ 200, ανάλογα με την προέλευση και την επεξεργασία της κυτταρίνης) αντιπροσωπεύει τον DP των κρυσταλλιτών της κυτταρίνης. Καταλήγοντας, θεωρούν ότι η παραπάνω εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της θερμικής, φωτοχημικής, φωτολυτικής και ενζυματικής υποβάθμισης της κυτταρίνης.

Η επίδραση του pH στην ταχύτητα της υδρόλυσης μελετήθηκε από τους *Arney et al. (1981, 1982)* και *Zou et al. (1996)*⁸.

2.1.1.3. Ενζυματική Υδρόλυση

Η ενζυματική διάσπαση της κυτταρινικής αλυσίδας συμβαίνει σε αραιά υδατικά συστήματα στην περιοχή pH 4-9, κατά προτίμηση σε ρυθμιστικά διαλύματα με pH περίπου 5 και συγκεντρώσεις του κυτταρινικού υποστρώματος μεταξύ 1 και 10% και των ενζυματικών πρωτεϊνών περίπου στο 1% του υποστρώματος (*Klemm et al. 1998*). Ο καταλύτης (ένζυμο) δεν αποτελείται από ένα σαφώς καθορισμένο μόριο, αλλά από ένα πολυενζυμικό σύστημα πολλών ειδών πρωτεϊνών που παρουσιάζουν συνεργιστικό αποτέλεσμα αλλά διαφορετική επίδραση στην κυτταρινική αλυσίδα. Τα κύρια συστατικά ενός τέτοιου πολυενζυμικού



Εικόνα 18: Ρευστότητα διαλύματος κυτταρίνης σε αμμωνιακό διάλυμα ιόντων δισθενούς χαλκού σαν συνάρτηση του χρόνου όξινης υδρόλυσης. OA: αρχικό γρήγορο στάδιο, BA: δεύτερο στάδιο, υδρόλυση άμορφων περοχών και BC: αργό τρίτο στάδιο (Πηγή: *Feller et al., 1986, σελ. 340, εικ.9.*)

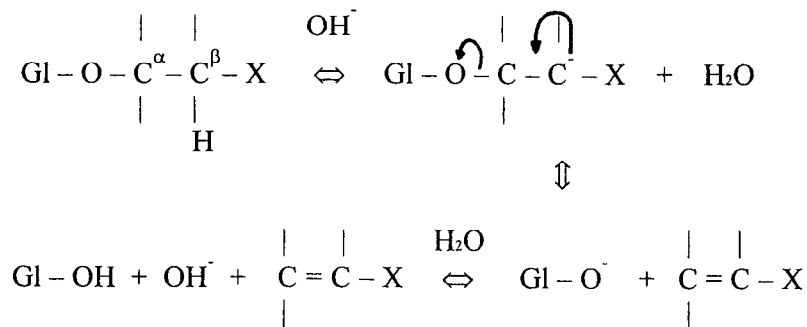
⁷ Ο μέσος αριθμητικός βαθμός πολυμερισμού DP_n θεωρείται ανάλογος του εσωτερικού ιξώδους η (intrinsic viscosity) διαλύματος κυτταρίνης (βλ. και ειδικό θεωρητικό μέρος, κεφ. "μέτρηση του βαθμού πολυμερισμού"), άρα $1/DP_n \sim 1/\eta$. Το αντίστροφο του ιξώδους η ονομάζεται εσωτερική ρευστότητα f (intrinsic fluidity) f , άρα $f = 1/\eta \sim 1/DP_n$.

⁸ Βλ. κεφάλαιο "Βιβλιογραφική Επισκόπηση Μελετών της Τεχνητής Θερμικής Γήρανσης του Χαρτιού"

συστήματος είναι: οι **ενδογλυκανάσες** (διασπών το μακρομόριο σε τυχαία σημεία), οι **εξωγλυκανάσες** (ή κελλοβιοϋδρολάσες, αποκόπτουν μόρια κελλοβιόζης από τα άκρα της αλυσίδας) και οι **β-1,4-γλυκοζιδάσες** (κελλοβιάσες, διασπών μόρια κελλοβιόζης σε γλυκόζη). Όπως συμβαίνει σε όλες τις ετερογενείς αντιδράσεις της κυτταρίνης, ο μικρός βαθμός κρυσταλλικότητας, η χαμηλή τάξη και η διόγκωση του υποστρώματος επιταχύνει την αντίδραση υδρόλυσης.

2.1.2. Επίδραση Αλκαλίων – Αλκαλικού pH

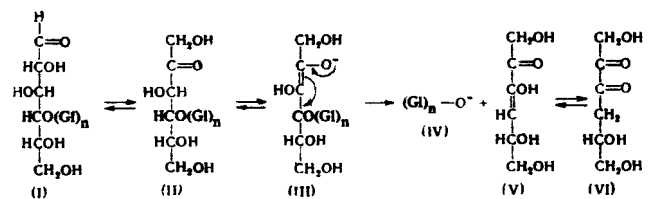
Κυτταρίνη με βαθμό πολυμερισμού μεγαλύτερο από 350 επηρεάζεται λίγο από τα αλκάλια. Μικρότερα μόρια μπορεί να καταστραφούν. Η α-κυτταρίνη υδρολύεται μόνο με πυκνά θερμά αλκάλια. Οι ημικυτταρίνες είναι ευαίσθητες και έναντι των ψυχρών αραιών αλκαλίων (*Bansa et al. 1999*). Η επίδραση αλκαλίων, κυρίως του καυστικού νατρίου (NaOH) διογκώνει την κυτταρίνη, προκαλεί αύξηση του ποσοστού των άμορφων περιοχών και μεταβάλλει το κρυσταλλικό της πλέγμα.



Εικόνα 19: Μηχανισμός β-άλκοξυ-απόσπασης. Το H στη θέση β του αλκοξειδίου, λόγω του ισχυρού -I (αρνητικού επαγωγικού φαινομένου) της ηλεκτραρνητικής ομάδας X (που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι καρβονύλιο, >C=O) είναι ελαφρά όξινο και μπορεί να αποσπαστεί σαν H⁺ κατά την επίδραση μιας βάσης (Αλεξάνδρου 1981, σελ. 153). Έτσι δημιουργείται ένα καρβανιόν στον β άνθρακα που σταθεροποιείται με μετακίνηση φορτίου και ταυτόχρονη λύση του γλυκοζιτικού δεσμού (Πηγή: Golova 1973, σελ. 327)

Στη βιβλιογραφία περιγράφονται 4 μηχανισμοί επίδρασης των αλκαλίων στην κυτταρίνη χωρίς τη συνέργεια του ατμοσφαιρικού οξυγόνου⁹ (*Richards 1963*).

- Αποικοδόμηση από το ανάγον άκρο (**peeling reaction**, *Richards 1963, Golova 1973, Gentile et al. 1987*): Συμβαίνει σε σχετικά ήπιες συνθήκες (π.χ. 0,5N άλκαλι στους 100°C) και είναι η κύρια αντίδραση μέχρι τους 150°C. Το τελευταίο μόριο γλυκόζης (I) από το ανάγον άκρο επιμεριώνεται με τη δράση του αλκάλιου σε φρουκτόζη (II) (*Αλεξάνδρου et al. 1981 σελ. 242*) και μέσω μιας β-άλκοξυ-απόσπασης (*Golova 1973, Bicchieri et al. 1996a, Dupont 1996b*, εικόνα 19) αποχωρίζεται σαν υδατοδιαλυτή 4-δεοξυ-D-γλυκερο-3-εξοδιουλόζη (VI) (*Richards 1963, Golova 1973*, εικόνα 20), που στην συνέχεια υφίσταται αλκαλική αποικοδόμηση και ενδομοριακές μεταθέσεις, καταλήγοντας σε μίγμα όξινων προϊόντων, μεταξύ των οποίων επικρατεί το D-γλυκοϊσοσακχαρινικό οξύ. Αυτός ο μηχανισμός οδηγεί σε σταδιακή ελάττωση του μήκους των αλυσίδων της κυτταρίνης και συνεχίζεται μέχρις ότου το μόριο γλυκόζης στο ανάγον άκρο υποστεί μια ενδομοριακή



Εικόνα 20: Αλκαλική αποικοδόμηση κυτταρίνης από το ανάγον άκρο. (Πηγή: Golova 1973, σελ. 328)

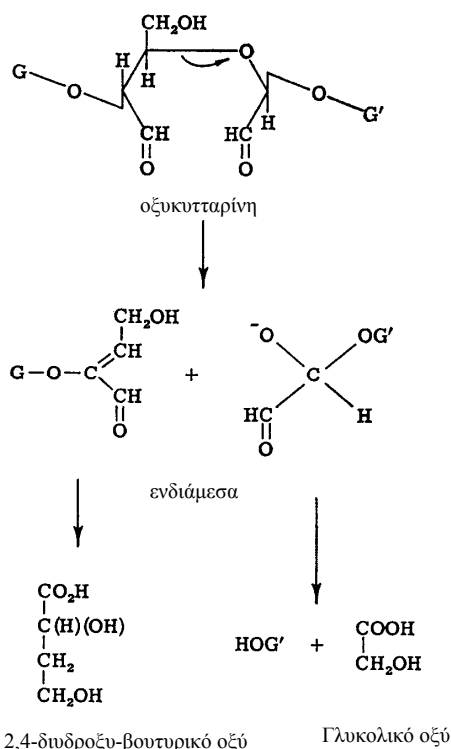
αλκαλική αποικοδόμηση και ενδομοριακές μεταθέσεις, καταλήγοντας σε μίγμα όξινων προϊόντων, μεταξύ των οποίων επικρατεί το D-γλυκοϊσοσακχαρινικό οξύ. Αυτός ο μηχανισμός οδηγεί σε σταδιακή ελάττωση του μήκους των αλυσίδων της κυτταρίνης και συνεχίζεται μέχρις ότου το μόριο γλυκόζης στο ανάγον άκρο υποστεί μια ενδομοριακή

⁹ Για την αυτοοξειδωση της κυτταρίνης βλ. κεφ "Οξείδωση".



ανακατάταξη σε D-γλυκομετασακχαρινικό οξύ ενώ είναι ακόμα συνδεδεμένο στην αλυσίδα (**stopping reaction**). Το όξινο αυτό άκρο σταθεροποιεί το μόριο της κυτταρίνης (Richards 1963, Golova 1973).

- Αλκαλική υδρόλυση των γλυκοζιτικών δεσμών (Richards 1963, Golova 1973): Απαιτεί σχετικά δραστηκότερες συνθήκες (π.χ. 1 N άλκαλι στους 170°C). Κάθε διάσπαση παράγει ένα νέο ανάγον άκρο στο ένα τμήμα του μορίου της κυτταρίνης που μπορεί να αποικοδομηθεί με το μηχανισμό που περιγράφηκε παραπάνω.
- Διάσπαση των οξυκυτταρινών που περιέχουν καρβονύλια (Richards 1963): Η αντίδραση αυτή συμβαίνει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις αλκάλειος. Μόρια κυτταρίνης που περιέχουν αλδεϋδικές ή κετονικές ομάδες λόγω οξειδωσής τους, διασπώνται μεταξύ C-5 και O του πυρανοζικού δακτυλίου. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει μια β-άλκοξυ-απόσπαση, ενδομοριακές μεταθέσεις (πιθανόν ενδομοριακή αντίδραση Cannizzaro) και οδηγεί σε γλυκολικό και 2,4-διυδροξυ-βουτυρικό οξύ (εικόνα 21). Η θραύση του γλυκοζιτικού δεσμού είναι μια άλλη εναλλακτική πορεία¹⁰. Πιστεύεται ότι ο μηχανισμός αυτός είναι ο κύριος μηχανισμός φθοράς σε ιστορικό χαρτί (που περιέχει πάντα καρβονυλομάδες λόγω οξειδωσής) το οποίο έχει υποστεί αποξίνιση σε υψηλό τελικό pH (Bicchieri et al. 1996a).



Εικόνα 21: Αλκαλική διάσπαση οξυκυτταρινών (Πηγή: Richards 1963, σελ. 158).

- Σε υψηλές θερμοκρασίες (>200°C), η αλκαλική αποικοδόμηση της κυτταρίνης ακολουθεί περίπλοκους μηχανισμούς διάσπασης και έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μίγματος οξέων χαμηλού μοριακού βάρους (Richards 1963, π.χ. μυρμηκικού, οξικού, γλυκολικού και γαλακτικού οξέος).

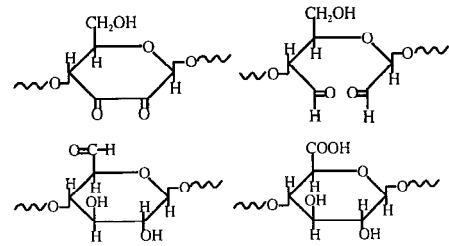
Ο Meller (1961) μελέτησε την επίδραση της κρυσταλλικής δομής στην έκταση της αλκαλικής αποικοδόμησης της κυτταρίνης. Η αλκαλική αποικοδόμηση της κυτταρίνης, οι μηχανισμοί της και οι μεταβολές που συμβαίνουν στη δομή της και την κρυσταλλικότητά της έχει διερευνηθεί από τους Gentile et al. (1987).

¹⁰ Βλ. και κεφάλαιο "Οξειδωση".

2.1.3. Οξειδωση

Το οξυγόνο του αέρα καθώς και διάφορα οξειδωτικά μέσα (π.χ. λευκαντικά) προκαλούν οξειδωση των υδροξυλίων (-OH) της κυτταρίνης (με ή χωρίς ταυτόχρονη διάνοιξη του δακτυλίου) σε

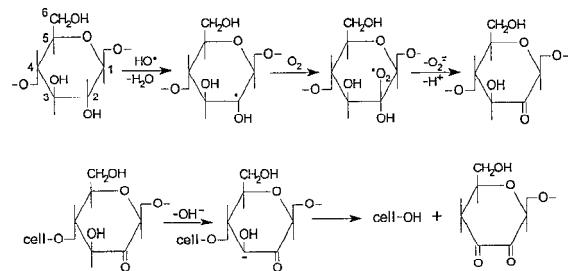
- αλδεϋδομάδες (-CH=O) και κετονομάδες (>C=O) (ανάγουσες οξυκυτταρίνες). Οι ομάδες αυτές σε συζυγία με άλλες ομάδες που περιέχουν διπλούς δεσμούς (χρωμοφόρες ομάδες) προκαλούν μετατόπιση της απορρόφησης στην περιοχή του μπλε με αποτέλεσμα το χαρτί να εμφανίζεται κίτρινο. Οι παραγόμενες καρβονυλομάδες επηρεάζουν αρνητικά τη σταθερότητα των γειτονικών γλυκοζιτικών δεσμών σε όξινα (weak links, βλ. όξινη υδρόλυση) αλλά και αλκαλικά περιβάλλοντα (βλ. παρακάτω).



Εικόνα 22: Οξειδωμένες ομάδες στους C 2, 3 και 6

- καρβοξυλομάδες (-COOH, όξινες οξυκυτταρίνες). Οι καρβοξυλομάδες που παράγονται καταλύουν την όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης και επιταχύνουν παραπέρα την υποβάθμιση του χαρτιού.

Η οξειδωση από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (αυτοοξειδωση) ευνοείται από την έκθεση στο φως (φωτοοξειδωση), το αλκαλικό περιβάλλον και την παρουσία ιόντων Fe, Cu ή άλλων μετάλλων μετάπτωσης (Kolar 1997). Σε αλκαλικό περιβάλλον, η αυτοοξειδωση και η αλκαλική αποικοδόμηση της κυτταρίνης εξελίσσονται παράλληλα. Ρίζες υδροξυλίου αποσπούν άτομα H. Οι ρίζες που προκύπτουν μετατρέπονται σε ρίζες υπεροξειδίων με τη βοήθεια του οξυγόνου του αέρα. Ακολουθεί η δημιουργία κετονομάδας σε ένα από τους C-2, C-3 ή C-6 του δακτυλίου της γλυκόζης, η απόσπαση H και τη λύση του γλυκοζιτικού δεσμού (βλ. β-αλκοξυ-απόσπαση) ή η θραύση του δακτυλίου¹¹ μεταξύ των C-2 και C-3, με αποτέλεσμα την ελάττωση του μέσου βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης (Golona 1973, Bicchieri et al. 1996a, Havermans et al. 1997, Kolar 1997, εικόνα 23). Η λιγνίνη¹² και οι ημικυτταρίνες αποτελούν και αυτές οξειδωσιμα συστατικά του χαρτιού που συνεισφέρουν στο κιτρίνισμά του.



Εικόνα 23: Αποπολυμερισμός της κυτταρίνης λόγω αυτοοξειδωσης σε αλκαλικό περιβάλλον (Πηγή: Kolar 1997, σελ. 167, σχ. 4). Η ισχυρά ηλεκτραρνητική ομάδα είναι το καρβονύλιο του C-2, που σε σχέση με την αλκοξομάδα (cell-O) βρίσκεται σε θέση β (βλ. β-αλκοξυ-απόσπαση).

Το ιστορικό χαρτί έχει συνήθως υποστεί λεύκανση κατά τη διαδικασία παραγωγής του. Η λεύκανση του χαρτιού αποτελεί επίσης μια (αμφισβητούμενη) τεχνική συντήρησης. Για τους παραπάνω λόγους, η δράση των λευκαντικών μέσων αφορά τη συντήρηση χαρτιού. Εκτεταμένη παρουσίαση των οξειδωτικών λευκαντικών μέσων και της δράσης τους στην κυτταρίνη έχει γίνει από τον Nevell (1963)¹³. Στην εργασία αυτή αναφέρονται τα εξής οξειδωτικά μέσα: Υπεριωδικό νάτριο (οξειδώνει εκλεκτικά την γλυκόζη σε 2,3 διαλδεϋδη διασπώντας τον δακτύλιο μεταξύ των ανθράκων 2 και 3), διοξειδίο του αζώτου (οξειδώνει κυρίως τον C-6 σε ουρονικό καρβοξύλιο), χρωμικό οξύ (διχρωμικό ιόν παρουσία θειικού οξέος), υποχλωριώδη και υποβρωμιώδη άλατα, αέριο οξυγόνο. Την κινητική της επίδρασης

¹¹ Βλ. και κεφ. "Επίδραση αλκαλίων – Αλκαλικού pH", 3^ο μηχανισμό.

¹² Βλ. κεφ. "Λιγνίνη"

¹³ Βλ. και κεφ. "Λεύκανση".



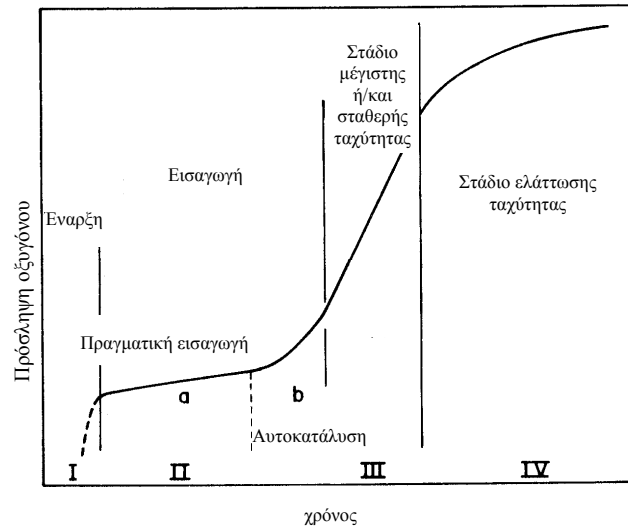
των υποχλωριωδών σε κυτταρίνη βαμβακιού, την επίδραση του pH και τη δημιουργία οξειδωμένων ομάδων έχουν μελετήσει οι *Epstein et al. (1962)* και *Lewin et al. (1962)*.

Οι *Minor et al. (1971)* μελέτησαν το μηχανισμό της αποικοδόμησης της κυτταρίνης από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο σε αλκαλικό περιβάλλον και προτείνουν τη χρήση ιωδιούχου καλίου παρουσία ιόντων μαγνησίου σαν αναστολέα.

Οι οξειδωτικές αντιδράσεις της κυτταρίνης που οφείλονται στη δράση ελευθέρων ριζών (οι οποίες μπορούν να δημιουργηθούν από πληθώρα αιτιών όπως χημική οξείδωση, θέρμανση, υπεριώδη και υψηλής ενέργειας ακτινοβολία) μελετήθηκαν με ESR από τους *Arthur et al. (1971)*. Στη μελέτη αυτή αναφέρονται τα φυσικά, χημικά και μορφολογικά αποτελέσματα των αντιδράσεων ελευθέρων ριζών.

Όσον αφορά το μηχανισμό επίδρασης του O₂ της ατμόσφαιρας στο χαρτί και διάφορα οργανικά υλικά, εκτεταμένη συζήτηση έχει γίνει από τον *Feller (1977)*. Σύμφωνα με αυτόν, υπάρχουν 4 διακριτά στάδια στην απορρόφηση O₂ από το οργανικό υπόστρωμα:

- Έναρξη (Inception stage)
- Εισαγωγή στο 3^ο στάδιο (Induction stage)
- Στάδιο μέγιστης και/ή σταθερής ταχύτητας (Maximum rate and/or Steady state)
- Στάδιο ελάττωσης ταχύτητας (Declining-rate stage)



Εικόνα 24: Πιθανά στάδια της οξείδωσης του χαρτιού (Πηγή: *Feller 1977*, σελ. 317, fig. 2)

Η αυτοοξείδωση του χαρτιού έχει μελετηθεί από τον *Daniels (1984, 1986b)* με χρήση του φαινομένου Russell (Russell effect). Τα παραγόμενα υπεροξειδία (κύρια υπεροξειδίο του υδρογόνου) ανάγουν τα αλογονίδια του αργύρου κατάλληλα ενεργοποιημένου φωτογραφικού φιλμ, σχηματίζοντας εικόνες διαφορετικής έντασης από τις οποίες εξάγονται συμπεράσματα για την ένταση της αυτοοξείδωσης του χαρτιού.

Οι *Whitmore et al. (1995)* έδειξαν ότι δείγματα χαρτιού Whatman που είχαν υποστεί οξείδωση (με οξειδωτικά μέσα ή έκθεση σε UV) παρουσιάζουν ελαττωμένη σταθερότητα σε σχέση με μη οξειδωμένα δείγματα ίδιου pH και βαθμού πολυμερισμού στην υγρή θερμική γήρανση. Απέδωσαν αυτή την αυξημένη αστάθεια στη δημιουργία γειτονικών καρβονυλίων με τους γλυκοζιτικούς δεσμούς λόγω της οξείδωσης, που λειτουργούν σαν ασθενείς κρίκοι (weak links) και διασπώνται γρηγορότερα από τους "κανονικούς" γλυκοζιτικούς δεσμούς. Οι *Margutti et al. (2001)* μελέτησαν τη συνέργεια της οξείδωσης με υποχλωριώδη και υπεριωδικά ιόντα και της όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης. Κατέληξαν στο ίδιο συμπέρασμα, ότι δηλαδή η παρουσία οξειδωμένων ομάδων αποσταθεροποιεί γειτονικούς γλυκοζιτικούς δεσμούς, διευκολύνοντας έτσι την όξινη υδρόλυσή τους.

2.1.4. Επίδραση της Θερμότητας

Τα αποτελέσματα της έκθεσης του χαρτιού σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν μελετηθεί με τη μέθοδο της τεχνητής θερμικής γήρανσης σε κλιματικούς θαλάμους, αλλά και με διάφορες μεθόδους θερμικής ανάλυσης¹⁴. Το αποτέλεσμα της έκθεσης έχει βρεθεί ότι εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, ενδογενείς και εξωγενείς. Η υψηλή σχετική υγρασία επιταχύνει το ρυθμό της γήρανσης¹⁵ (*Browning et al. 1968, Zou et al. 1996*) αλλά το χαμηλό pH του χαρτιού θεωρείται ο σημαντικότερος παράγοντας που επιταχύνει τη θερμική γήρανσή του (*Arney et al. 1981*), ενώ η ύπαρξη λιγνίνης σε αλκαλικό χαρτί επηρεάζει μόνο τις οπτικές ιδιότητες, επιτείνοντας και επιταχύνοντας το κιτρίνισμα (*Begin et al. 1998, Porck 2000*).

Η θερμική γήρανση του χαρτιού προκαλεί ενδοδιασύνδεση (crosslinking) και αποπολυμερισμό (ειδικά στα όξινα χαρτιά) και σε υψηλές θερμοκρασίες οξειδωτική διάσπαση της κυτταρίνης με συνέπεια τη μείωση του βαθμού πολυμερισμού, την ελάττωση των μηχανικών αντοχών, την ελάττωση του pH και την υποβάθμιση των οπτικών ιδιοτήτων (*Porck 2000*).

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες εξαρτήσεις του ρυθμού γήρανσης από τη θερμοκρασία:

- αύξηση της θερμοκρασίας κατά 15°C πολλαπλασιάζει την ταχύτητα γήρανσης επί 4,8 (ενέργεια ενεργοποίησης 25,3 Kcal/mol, *Roberson 1981*).
- Αύξηση της θερμοκρασίας από 80 (65% RH) σε 90°C (50% RH) πολλαπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης αποπολυμερισμού της κυτταρίνης επί 2,5 και δίνει την τιμή των 25 Kcal/mol σαν ενέργεια ενεργοποίησης της υδρόλυσης της κυτταρίνης (*Whitmore et al. 1994*).

Παρατεταμένη θέρμανση του χαρτιού στους 120°C προκαλεί κιτρίνισμα, ενώ σε μεγαλύτερη θερμοκρασία διάσπαση λόγω οξειδώσεων και τελικά καύση ή πυρόλυση. Η θέρμανση του χαρτιού σε θερμοκρασίες άνω των 50°C κατά τις διεργασίες συντήρησης πρέπει να αποφεύγεται, γιατί επιταχύνει τη γήρανσή του. Το Σεπτέμβριο του 1990, όταν η βιβλιοθήκη του Κογκρέσου διενήργησε έρευνα σχετική με μεθόδους μαζικής αποξίνισης έθεσε μεταξύ των προδιαγραφών ότι η θερμοκρασία δεν πρέπει να υπερβεί τους 70°C και δεν πρέπει να παραμείνει στην περιοχή 60-70°C για περισσότερο από μια ώρα (*Brandis 1994*).

Εκτεταμένη βιβλιογραφική επισκόπηση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην κυτταρίνη έχει γίνει από τους *Shafizadeh (1968), Fellers et al. (1989), Klemm et al. (1998)*. Οι *Emsley et al. (1994)* διερεύνησαν την κινητική του θερμικού αποπολυμερισμού της κυτταρίνης με βάση δικά τους και δημοσιευμένα στοιχεία και κατέληξαν ότι η συμμόρφωση στο κινητικό μοντέλο που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο της υδρόλυσης της κυτταρίνης είναι σχεδόν καθολική.

Ο *Major (1958)* μελέτησε την επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών στην αποικοδόμηση της κυτταρίνης. Ξηρή κυτταρίνη βαμβακιού (cotton linters) θερμάνθηκε στους 170°C σε ρεύμα ξηρού οξυγόνου και αζώτου για περιόδους από 2 έως 96 ώρες. Τα εκλυόμενα αέρια αναλύθηκαν για διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα και νερό ενώ τα υπολείμματα για περιεχόμενα καρβονύλια και καρβοξύλια και μετρήθηκε ο βαθμός πολυμερισμού τους. Σε όλες τις περιπτώσεις, η έκταση της αποικοδόμησης ήταν πολύ μεγαλύτερη σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Μετά από περίπου 40 ώρες θέρμανση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, ο βαθμός πολυμερισμού μειώθηκε φτάνοντας την τιμή που αντιστοιχεί στο μέγεθος των κρυσταλλιτών της κυτταρίνης. Τα υπολείμματα αναλύθηκαν με χρωματογραφία χάρτου και βρέθηκε να περιέχουν οξέα, αλδεΐδες και άλλες καρβονυλικές ενώσεις, γλυκόζη και άλλα σάκχαρα, καθώς και φαινόλες.

¹⁴ Βλ. σχετικά κεφάλαια: "Τεχνητή Γήρανση", "Βιβλιογραφική Επισκόπηση Μελετών της Τεχνητής Θερμικής Γήρανσης του Χαρτιού" και "Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης"

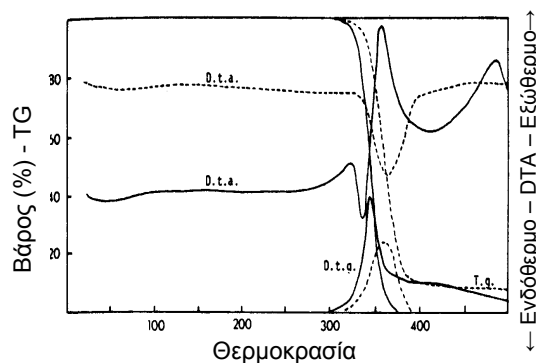
¹⁵ Βλ. κεφάλαιο: "Επίδραση των ακραίων τιμών της Θερμοκρασίας και της Σχετικής Υγρασίας και των Μεταβολών τους"



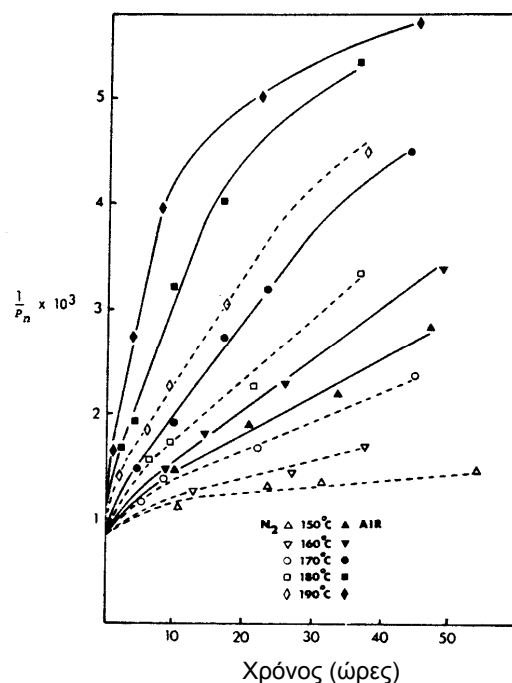
Η ποσότητα των ενώσεων αυτών ήταν πολύ μεγαλύτερη για θέρμανση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου παρά αζώτου. Ο ερευνητής κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η αποικοδόμηση σε ξηρό οξυγόνο στους 170°C είναι κυρίως αποτέλεσμα της οξειδωσης, με το οξυγόνο να δρα σαν μη εξειδικευμένος οξειδωτικός παράγοντας. Οι αντιδράσεις της θερμικής διάσπασης συμβαίνουν κυρίως στις άμορφες περιοχές της κυτταρίνης και συνεχίζουν και μετά τη σταθεροποίηση του βαθμού πολυμερισμού. Η αποικοδόμηση σε ατμόσφαιρα αζώτου στους 170°C προκάλεσε μικρές αλλαγές στις μετρούμενες ιδιότητες και δεν κατέστη δυνατόν να προσδιοριστεί αν οφειλόταν σε οξειδωση, υδρόλυση ή πυρόλυση¹⁶.

Η πυρόλυση της κυτταρίνης (με τη μορφή χαρτιού Whatman no 1) υπό κενό στους 200, 225, 250 και 280°C μελετήθηκε από τον *Fung (1969)*. Οι μετρήσεις του βαθμού πολυμερισμού έδειξαν ότι η κυτταρίνη αποσυντίθεται με ένα μηχανισμό σχάσης της αλυσίδας της σε τυχαίες θέσεις (random chain scission mechanism). Φάνηκε ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης στις συνθήκες αυτές με ενέργεια ενεργοποίησης 35,4 kcal/mol.

Οι *Shafizadeh et al. (1979)* μελέτησαν τη θερμική αποικοδόμηση της κυτταρίνης στον αέρα και σε ατμόσφαιρα αζώτου σε θερμοκρασίες από 150 έως 400°C. Από θερμογραφήματα DTA – TG, φαίνεται ότι η θερμική διάσπαση αποκτά σημαντική ταχύτητα μετά τους 270°C (εικόνα 25). Οι παραπάνω ερευνητές συμπέραναν ότι οι οξειδωτικές αντιδράσεις λόγω του οξυγόνου του αέρα είναι υπεύθυνες για την τον υψηλότερο ρυθμό απώλειας βάρους και του αποπολυμερισμού της κυτταρίνης στον αέρα, σε σχέση με αυτόν σε ατμόσφαιρα αζώτου. Οι οξειδωτικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν σχηματισμό υπεροξειδίων, καρβονυλίων και καρβοξυλίων, ο οποίος μελετήθηκε σε θερμοκρασίες από 150-190°C με την παρακολούθηση του βαθμού πολυμερισμού και την παραγωγή μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα. Στις θερμοκρασίες αυτές, μετά από μια περίοδο επώασης (initiation period)



Εικόνα 25: Καμπύλες DTA-TG κυτταρίνης (Πηγή: *Shafizadeh et al. (1979)*, σελ. 1433, σχ.1.



Εικόνα 26: Αντίστροφο του μέσου βαθμού πολυμερισμού P_n σαν συνάρτηση του χρόνου για κυτταρίνη που έχει θερμανθεί στον αέρα και σε ατμόσφαιρα αζώτου στους 150-190°C (Πηγή: *Shafizadeh et al. (1979)*, σελ. 1436, σχ.5).

¹⁶ Ο όρος οξειδωση αναφέρεται σε κάθε είδους αντίδραση οξειδωσης της κυτταρίνης, ακόμα και αν ακολουθεί διάσπαση της αλυσίδας ως συνέπιά της. Ο όρος υδρόλυση αναφέρεται στην υδρολυτική σχάση του γλυκοζιτικού δεσμού της κυτταρίνης με ταυτόχρονο σχηματισμό ενώσεων χημικά ταυτόσημων με την αρχική κυτταρίνη αλλά με μικρότερο βαθμό πολυμερισμού. Ως πυρόλυση ορίζεται η μετατροπή της κυτταρίνης σε άλλες ενώσεις λόγω της επίδρασης της θερμότητας μόνο. Οι ορισμοί αυτοί (*Major 1958*) είναι απαραίτητοι κυρίως για λόγους ταξινόμησης, γιατί όπως έχει φανεί συμμετέχουν από κοινού στη θερμική διάσπαση της κυτταρίνης.

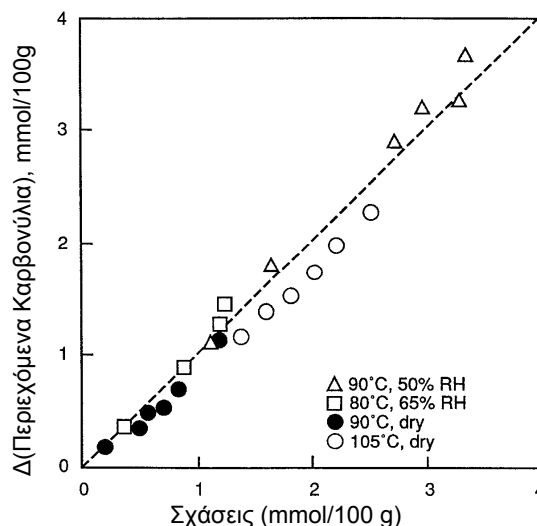
ακολουθεί αντίδραση πρώτης τάξης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η περίοδος επώασης ελαττώνεται και το γραμμικό μέρος στο διάγραμμα $1/DP = f(t)$ μεγαλώνει (εικόνα 26). Πάνω από τους 300 °C, η ταχύτητα της πυρόλυσης είναι περίπου ίδια σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και αζώτου. Από τα κινητικά δεδομένα υπολογίστηκαν οι τιμές των 21 kcal/mol στον αέρα και 27 kcal/mol σε ατμόσφαιρα αζώτου της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) της θραύσης δεσμών.

Οι *Whitmore et al. (1994)*, χρησιμοποίησαν το λόγο των παραγόμενων χαρακτηριστικών ομάδων προς τον αριθμό των σχάσεων της αλυσίδας της κυτταρίνης για τη διευκρίνιση της χημείας της θερμικής αποικοδόμησης της κυτταρίνης. Η μεθοδολογία αυτή βασίζεται στην αρχή ότι στην καθαρή υδρόλυση κάθε σχάση παράγει ένα καρβονύλιο (παραγόμενα καρβονύλια / σχάσεις ≈ 1), ενώ η συμμετοχή της οξειδωσης μεγαλώνει το λόγο αυτό και παράγει και καρβοξύλια. Έτσι, απέδειξαν ότι σε συνθήκες 80°C και 65%RH και 90°C και 50% RH η αντίδραση αποικοδόμησης της κυτταρίνης είναι η τυπική υδρόλυση του γλυκοζιτικού δεσμού (εικόνα 27). Αυτό συμβαίνει ακόμα και σε ξηρό αεριζόμενο φούρνο (με πολύ χαμηλή RH). Μόνο σε προχωρημένα στάδια ξηρής θερμικής γήρανσης αρχίζουν και παράγονται καρβοξύλια, που δείχνουν τη συμμετοχή και της οξειδωσης στην αποικοδόμηση της κυτταρίνης.

Κατά την θερμική γήρανση της κυτταρίνης προκαλείται ενδοδιασύνδεση των μακρομορίων της (crosslinking, *Back 1967, Wilson et al. 1979*) που έχει ως συνέπεια την αύξηση της υγρής αντοχής (wet strength), την ελάττωση της υγρής επιμήκυνσης (wet elongation) και την παρεμπόδιση της διόγκωσης κατά τη ρόφηση νερού. Ο *Back (1967)*, για ένα συγκεκριμένο τύπο χαρτιού, μέτρησε υγρή αντοχή ίση με 40-50% της ξηρής εφελκυστικής αντοχής μετά από θέρμανση δύο εβδομάδων στους 70°C, 2 λεπτών στους 200°C και μερικών δευτερολέπτων στους 350°C. Ο μηχανισμός που προτείνει υποθέτει την οξειδωτική παραγωγή καρβονυλικών ομάδων σε γειτονικές αλυσίδες και το σχηματισμό ημιακεταλικών δεσμών μεταξύ τους. Η αντίδραση καταλύεται από αυξημένη οξύτητα και από ιόντα μετάλλων με υψηλό οξειδωαναγωγικό δυναμικό. Στην ενδοδιασύνδεση της κυτταρίνης αποδίδεται από πολλούς ερευνητές η αύξηση της εφελκυστικής αντοχής που παρατηρείται στα πρώτα στάδια της τεχνητής θερμικής γήρανσης (*Green et al 1991, σχ. 2 σελ 154, Letnar et al. 1997a, σελ 80, Bansa 1998, σελ. 19, El-Saied et al. 1998, σελ 166, Nada et al. 1999 σελ. 36*). Η ενδοδιασύνδεση και ο αποπολυμερισμός είναι ανταγωνιστικές αντιδράσεις, έτσι η εφελκυστική αντοχή περνάει από ένα μέγιστο και μετά αρχίζει και ελαττώνεται.

Μεταξύ των θερμικών παραμέτρων του χαρτιού που παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g , η οποία για το άνυδρο χαρτί βρίσκεται στην περιοχή των 217-245°C (*Back 1967, Atalla et al. 1974, Klemm et al. 1998*). Η T_g εξαρτάται έντονα από το περιεχόμενο νερό του χαρτιού και ελαττώνεται πολύ με την αύξησή του (*Ogiwara et al. 1970*).

Από τα στοιχεία που παρουσιάζονται παραπάνω γίνεται φανερό ότι η φύλαξη του χαρτιού σε αρχεία και βιβλιοθήκες, για λόγους χημικής κινητικής, πρέπει να γίνεται σε όσο το δυνατόν χαμηλότερη θερμοκρασία.



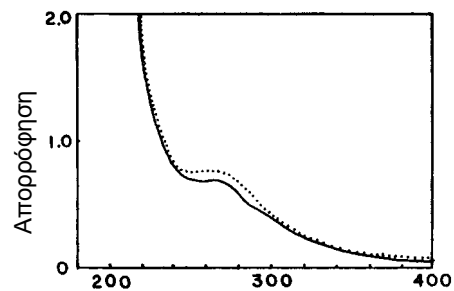
Εικόνα 27: Παραγόμενα υδροξύλια σε σχέση με τον αριθμό των σχάσεων των γλυκοζιτικών δεσμών σε διάφορες συνθήκες θερμικής γήρανσης χαρτιού Whatman no 42 (Πηγή: *Whitmore et al. 1994, σελ. 39, εικ. 4.*)

2.1.5. Επίδραση του Φωτός και των Ιονιζουσών Ακτινοβολιών

Χαρτί που εκτίθεται στο φως κιτρινίζει. Η αλλοίωση εξαρτάται από την ποιότητα του, τον χρόνο έκθεσης, την υγρασία, τη θερμοκρασία και την περιεκτικότητά του σε φωτοευαίσθητα συστατικά (κυρίως λιγνίνη και ιόντα Fe^{3+}). Οι κύριες χημικές μεταβολές αφορούν (Padfield 1965):

- Την υδρόλυση της κυτταρίνης, με συνέπεια την ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού της και την υποβάθμιση των μηχανικών αντοχών.
- Την οξειδωση των υδροξυλομάδων (-OH) σε καρβονυλομάδες (-CH=O) που δίνουν κίτρινο χρωματισμό, και σε μικρότερο βαθμό σε καρβοξυλομάδες (-COOH) που αυξάνουν την οξύτητα του χαρτιού (Padfield 1965, Whitmore et al. 1994, 1995, Bukovsky 1997).

Η καθαρή κυτταρίνη δεν απορροφά καθόλου το ορατό φως (πάνω από 400 nm). Απορροφά ισχυρά το υπεριώδες κάτω από τα 200 nm, ενώ στην ενδιάμεση περιοχή εμφανίζει μια ασθενή απορρόφηση που παρουσιάζει μέγιστο στα 260 περίπου nm. Το μέγιστο αυτό αποδίδεται σε καρβονυλικές ομάδες (ακεταλικές ομάδες ή κετονικά καρβονύλια, Bos 1972, Hon 1975a, Hon 1981), οι οποίες θεωρείται ότι δρουν σαν εκκινητές (initiators) της φωτοχημικής αντίδρασης (Hon 1975a). Οι ημικυτταρίνες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με την κυτταρίνη. Η φυσική και η τροποποιημένη λιγνίνη απορροφούν ισχυρά στο υπεριώδες κάτω των 350 nm αλλά και στο ορατό (Hon 1981, Heitner 1996, Gellerstedt 1996, βλ. και κεφ. "λιγνίνη", εικόνα 10).



Εικόνα 28: Φάσμα απορρόφησης στο υπεριώδες της κυτταρίνης, πριν (πλήρης γραμμή) και μετά (διακεκομμένη γραμμή) την ακτινοβολή της με υπεριώδες φως για 2 ώρες. (Πηγή: Hon 1975a, σελ. 1351, σχ. 2)

Το πρόβλημα της χρωματικής αστάθειας του χαρτιού κατά τη φυσική του γήρανση (ιδιαίτερα των μηχανικών πολτών που περιέχουν αυξημένες ποσότητες λιγνίνης) είναι γνωστό στη βιομηχανία χαρτιού, όπου ονομάζεται χρωματική αναστροφή ή αναστροφή λαμπρότητας (color or brightness reversion, Hon 1981, Heitner 1996). Η χρωματική αναστροφή των μηχανικών πολτών οφείλεται στην φωτοοξειδωση της λιγνίνης. Πιστεύεται ότι οι ελεύθερες φαινολικές ρίζες (οι οποίες θεωρούνται πρόδρομες δομές των ο-κινονών που είναι κυρίως υπεύθυνες για την ανάπτυξη κίτρινου χρωματισμού) συμμετέχουν στη διαδικασία μέσω των εξής πορειών (Heitner 1996):

- Απορρόφηση UV ακτινοβολίας μέσω συζυγών φαινολικών ομάδων
- Απόσπαση φαινολικού υδρογόνου από ελεύθερες οξυγονούχες ρίζες
- Απόσπαση φαινολικού υδρογόνου από φαινολομάδα που γειτνιάζει με φωτοδιεγερμένο αρωματικό καρβονύλιο (τριπλή διεγερμένη κατάσταση)
- Αποκοπή μη φαινολικών φαινακυλ-α-ο-αρυλαιθέρων
- Απόσπαση βενζυλικού υδρογόνου από οξυγονούχες ελεύθερες ρίζες (όπως περοξυλικές και αλκοξυλικές). Οι ελεύθερες κετυλικές ρίζες που προκύπτουν υφίστανται εύκολα αποκοπή β-ο-4-αρυλαιθέρα, καταλήγοντας σε φαινολικές ρίζες και την αντίστοιχη γουαϊακυλ-1-προπανόνη

Εκτεταμένη βιβλιογραφική επισκόπηση της επίδρασης του φωτός και της υπεριώδους και υψηλής ενέργειας ακτινοβολίας στην κυτταρίνη έχει γίνει από τον Padfield. Οι Havermans et al. (1997), σε σχετική βιβλιογραφική ανασκόπηση αναφέρουν 3 μηχανισμούς επίδρασης του φωτός:

- **Άμεση φωτόλυση:** Προκαλείται από μήκη κύματος στην περιοχή του υπεριώδους, με ενέργεια μεγαλύτερη από 84 Kcal. Πειράματα με κυτταρίνη από βαμβάκι και ακτινοβολία 2537 Å σε 40°C έδειξαν όχι μόνο ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού και σχηματισμό κετονομάδων, αλδεϋδομάδων και καρβοξυλομάδων αλλά και διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα, υδρογόνου, ακεταλδεϋδης, προπιοναλδεϋδης, ακετόνης και μεθανόλης. Ο μηχανισμός προχωρεί μέσω σχηματισμού ριζών υπεροξειδίων. Αυτός ο τύπος φωτοχημικής γήρανσης δε συμμετέχει στη

φυσική γήρανση του χαρτιού, γιατί η υπεριώδης ακτινοβολία που απαιτείται (<300 nm) δεν υπάρχει στο φυσικό ή σύνθετο τεχνητό φως (Fellers et al. 1989).

- **Αποικοδόμηση λόγω παρουσίας φωτοευαισθητοποιητών (photosensitized degradation):** Η λιγνίνη, οι ημικυτταρίνες αλλά και τα διάφορα πρόσθετα του χαρτιού (fillers, TiO₂, ZnO – μέταλλα μετάπτωσης, κυρίως Fe⁺³, Hon 1975b, 1976) μπορούν να απορροφήσουν ενέργεια και να τη μεταφέρουν στην κυτταρίνη, πυροδοτώντας έτσι χημικές αντιδράσεις (Fellers et al. 1989). Προκαλείται από μήκη κύματος 3500-7000 Å (εγγύς υπέρυθρο και ορατό). Ο μηχανισμός προχωρεί μέσω σχηματισμού ριζών υπεροξειδίων και η ρήξη της αλυσίδας προκαλείται από μια β-αλκοξύ-απόσπαση (Padfield σελ.150, Havermans et al. 1997, σελ. 108).
- **Φωτοχημική δημιουργία ελευθέρων ριζών:** Προκαλείται από μήκη κύματος 3250-4000 Å. Για την ερμηνεία του φαινομένου έχει προταθεί ένα μοντέλο ημιαγωγού για τη διεγερμένη κυτταρίνη (Havermans et al. 1997, σελ. 109).

Ο Flynn (1958) παρουσιάζει μια εξίσωση για τον υπολογισμό του αριθμού των σχάσεων ανά δεσμό ενός στερεού πολυμερούς κατά τη φωτοχημική του γήρανση και την εφαρμογή της στην περίπτωση της κυτταρίνης βαμβακιού. Η εξίσωση αυτή βρίσκει εφαρμογή σε δείγματα που υπάρχει βαθμίδωση (gradient) της δόσης κατά το πάχος του δείγματος.

Σε πειράματα φωτόλυσης κυτταρίνης με υπεριώδη ακτινοβολία στα 253,7 nm, ο Bos (1972) αναφέρει αύξηση των κετονικών καρβονυλίων και κιτρίνισμα των δειγμάτων όταν το πείραμα έγινε υπό κενό, ενώ όταν έγινε σε ξηρό αέρα παρατηρήθηκε δημιουργία καρβοξυλικών ομάδων και λεύκανση των δειγμάτων. Στην ίδια εργασία, χρησιμοποιήθηκαν φάσματα UV για τη μελέτη της επίδρασης της υπεριώδους ακτινοβολίας στην κυτταρίνη.

Η επίδραση του μήκους κύματος στη δημιουργία ελευθέρων ριζών κατά την ακτινοβόληση κυτταρίνης με φως διερευνήθηκε από τον Hon (1975a). Χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ηλεκτρονικού συντονισμού spin (ESR), ο παραπάνω ερευνητής διαπίστωσε ότι δεν ανιχνεύονται ρίζες όταν χρησιμοποιείται φως με μήκος κύματος μεγαλύτερο από 3300 Å. Φως με μήκη κύματος μεταξύ των 2800 και 3300 Å προκαλεί τη δημιουργία ατόμων H, ενώ φως με μικρότερα μήκη κύματος από 2800 Å παράγει υδρογόνα και ρίζες φορμυλίου (*CH=O). Η φωτοχημική γήρανση της κυτταρίνης για αυτά τα μήκη κύματος έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση του μέσου βαθμού πολυμερισμού και την έκλυση H₂, CO, CO₂ και H₂O σαν κύρια πτητικά προϊόντα. Σε επόμενη δημοσίευσή του, (Hon 1975b) μελέτησε την επίδραση των φωτοευαισθητοποιητών στη δημιουργία ελευθέρων ριζών κατά την ακτινοβόληση κυτταρίνης με φως, διαπιστώνοντας από τα φάσματα ESR ότι η επίδραση του Fe⁺³ στην κυτταρίνη προκαλούσε τα ισχυρότερα σήματα. Ο ίδιος ερευνητής (Hon 1975c) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η λιγνίνη ασκεί προστατευτική δράση στην κυτταρίνη¹⁷ κατά την ακτινοβόληση μηχανικού πολτού. Προτείνει το εξής σχήμα για την απ' ευθείας φωτόλυση και τη φωτοοξειδωση της κυτταρίνης και της λιγνίνης (*: ελεύθερο ηλεκτρόνιο):

$R_{cell} - O - R_{cell} \rightarrow R_{cell} - O^* + R_{cell}^*$ $R_{cell} - OH \rightarrow R_{cell} - O^* + H^*$ $R_{cell} - H \rightarrow R_{cell}^* + H^*$ $R_{cell} - OH \rightarrow R_{cell}^* + OH^*$ $R_{cell} - CH_2OH \rightarrow R_{cell}^* + CH_2OH^*$ $CH_2OH^* \rightarrow *CHO + 2H \text{ (ή } H_2)$ $2CHO \rightarrow 2CO + H_2$ $R_{lig} - OH \rightarrow R_{lig} - O^* + H^*$	Έναρξη (Initiation)	$RH \rightarrow R^* + H^*$ $ROH \rightarrow R^* + OH^*$
	Διάδοση (Propagation)	$R^* + O_2 \rightarrow RO_2^*$ $RO_2 + RH \rightarrow RO_2^* + R^*$ $ROOH \rightarrow RO^* + OH^*$
	Διακλάδωση (Chain Branching)	$RO^* + RH \rightarrow ROH + R^*$ $OH^* + RH \rightarrow H_2O + P^*$
	Τερματισμός (Termination)	$RO_2^* + RO_2^* \rightarrow \text{αδρανή προϊόντα}$ $RO_2^* + R^* \rightarrow \text{αδρανή προϊόντα}$ $R^* + R^* \rightarrow \text{αδρανή προϊόντα}$
Απ' ευθείας φωτόλυση της κυτταρίνης και της λιγνίνης	Φωτοοξειδωση της κυτταρίνης και της λιγνίνης (R: κυτταρίνη ή λιγνίνη)	

¹⁷ Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε αντίθεση με απόψεις άλλων ερευνητών (αναφέρθηκαν παραπάνω), οι οποίοι θεωρούν τη λιγνίνη σαν έναν από τους κύριους φωτοευαισθητοποιητές.

Πίνακας 3: Απ' ευθείας φωτόλυση και φωτοοξειδωση της κυτταρίνης και της λιγνίνης

Προστατευτική για την κυτταρίνη θεωρούν την παρουσία της λιγνίνης και οι *Gurnagul et al. (1993)*, *Zou et al. (1993)*, *Schmidt et al. (1995)* και *Begin et al. (1998)*. Σε άλλη μελέτη του, ο *Hon (1975d)* επιχειρεί την περαιτέρω ταυτοποίηση των ριζών, με την παρακολούθηση των μεταβολών που παρατηρούνται στα φάσματά τους κατά τη θέρμανση των δειγμάτων. Το σύνολο των παρατηρήσεων του ερευνητή παρουσιάζεται σε επόμενη δημοσίευση του (*Hon 1976*).

Οι *Lee et al. (1986)* εμπότισαν χαρτί φίλτρου με ημικυτταρίνες και το υπέβαλαν σε φωτοχημική και θερμική τεχνητή γήρανση, με σκοπό να μελετήσουν τη συνεισφορά των ημικυτταρινών στη χρωματική αλλαγή του. Τα αποτελέσματά τους δείχνουν ότι ενώ η θερμική γήρανση προκάλεσε έντονες χρωματικές αλλαγές, η έκθεση στο φως είχε αμελητέα επίδραση στο χρωματισμό του χαρτιού.

Μέτριας έντασης άμεσα αποτελέσματα (αποπολυμερισμό της κυτταρίνης) και ευαισθητοποίηση σε επακόλουθη θερμική γήρανση διαπίστωσαν οι *Lee et al. (1989)*, υποβάλλοντας χαρτιά με αμελητέες ποσότητες λιγνίνης σε φωτοχημική γήρανση. Οι μετρήσεις τους οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η φυσική φωτοχημική γήρανση είναι ένας υπολογίσιμος κίνδυνος σε βιβλιοθήκες και αρχεία για υλικό που εκτίθεται στο φως.

Οι *Yang et al. (1991)* χρησιμοποιώντας FTIR-PAS (FTIR Photoacoustic Spectroscopy) για να μελετήσουν την φωτοοξειδωση κυτταρίνης βαμβακιού διαπίστωσαν ότι η κύρια ανιχνεύσιμη χημική μεταβολή ήταν η παραγωγή καρβοξυλικών οξέων.

Οι *Leclerc et al. (1992)* διερεύνησαν την πιθανότητα τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για να κάνουν τα υποκίτρινα χαρτιά να φαίνονται λευκότερα (optical brighteners, παράγωγα του στιλβενίου) να προκαλούν φωτοευαισθητοποίηση. Κατέληξαν ότι μόνο σε χαρτιά από καθαρή κυτταρίνη (rag papers) η προσθήκη τους είναι βλαπτική.

Ο *Bukovsky (1997)* μελετώντας τη φωτοοξειδωση χαρτιού από μηχανικό πολτό διαπίστωσε άμεση σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε λιγνίνη και της οξειδωσης (υπολογισμένης από την περιεκτικότητα σε καρβονύλια) αλλά και του βαθμού της χρωματικής αλλαγής. Δεν διαπίστωσε συσχέτισμο της φωτοοξειδωσης και του pH του χαρτιού, αλλά θεώρησε ότι η καλύτερη συμπεριφορά χαρτιών αποξινισμένων με ιόντα των αλκαλικών γαιών οφείλεται στην ιδιότητα των τελευταίων να αδρανοποιούν τις ρίζες υπεροξειδίων. Σε επόμενη μελέτη του όμως (*Bukovsky 2000a*), αναφέρει ότι η αποξίνιση με Mg χειροτερεύει τη μηχανική σταθερότητα χαρτιού με λιγνίνη. Ο ίδιος ερευνητής (*Bukovsky 2000b*) θεωρεί ότι η αποξίνιση με Mg προστατεύει χαρτί που έχει εκτεθεί στο φως κατά την επακόλουθη φύλαξή του στο σκοτάδι.

Την επίδραση διαφόρων μεθόδων μαζικής αποξίνισης στη φωτοχημική σταθερότητα όξινου χαρτιού από μηχανικό πολτό μελέτησαν οι *Dufour et al. (2001)*. Τα ευρήματά τους συμφωνούν με αυτά του *Bukovsky (2000a)* και δείχνουν ότι το αλκαλικό απόθεμα επιταχύνει και αλλάζει την πορεία της φωτοοξειδωσης προκαλώντας σχάση του γλυκοζιτικού δεσμού αντί οξειδωση στους άνθρακες 2 και 3 της γλυκοπυρανόζης που είναι η συνήθης πορεία απουσία αλκαλικών ενώσεων.

Εκτός από ανεπιθύμητες αλλαγές στο χρωματισμό του χαρτιού, η έκθεσή του στο φως μπορεί να προκαλέσει και λεύκανση (*Hon 1981*, *Lienardy et al. 1988*, *Lee et al. 1989*, *Heitner 1996*, *Schaeffer et al. 1997*, *Bukovsky 2000a*, βλ. και κεφάλαιο "λεύκανση"). Η λεύκανση προκαλείται από μήκη κύματος μεγαλύτερα από 400 nm. Σύμφωνα με τον *Heitner (1996)*, οφείλεται στην οξείδωση (και καταστροφή των χρωμοφόρων ιδιοτήτων) της ομάδας κονιφεραλδεΐδης της λιγνίνης. Η λεύκανση χαρτιού που δεν περιέχει λιγνίνη οφείλεται πιθανότατα στην οξείδωση των υπαρχόντων καρβονυλίων σε καρβοξύλια. Λεύκανση της κυτταρίνης αναφέρεται από τον *Bos (1972)* όταν αυτή ακτινοβολήθηκε με φως με μήκος κύματος μεγαλύτερο από 253,7 nm σε ξηρό αέρα, ενώ σε κενό παρατηρήθηκε κιτρίνισμα. Η χρήση της ακτινοβολίας laser στη συντήρηση χαρτιού περιγράφεται σε σχετικό επόμενο κεφάλαιο.

Η κυτταρίνη υφίσταται σοβαρή βλάβη αν ακτινοβοληθεί με σημαντικές δόσεις οποιουδήποτε είδους ιονίζουσας ακτινοβολίας (*Padfield 1965*). Την επίδραση των ιονίζουσών ακτινοβολιών στην κυτταρίνη συζητούν οι *Bellamy et al. (1963)*. Ο *Leavitt (1961)* αναφέρει ενδοδιασύνδεση (crosslinking), αποπολυμερισμό και οξείδωση παραγώγων της κυτταρίνης κατά την ακτινοβόλησή τους με ακτινοβολία γ. Οι *Adamo et al. (1998, 2001)* μελέτησαν την επίδραση της ακτινοβολίας γ στο χαρτί. Μετρήθηκε αποπολυμερισμός και κιτρινίσμα χαρτιού Whatman no 1 ακόμα και με μικρές δόσεις των 2 kGy (βλ. και κεφ. "απολύμανση"). Ο *Sonntag (1980)* χρησιμοποίησε ακτινοβολία γ για τη δημιουργία ελευθέρων ριζών, με σκοπό να μελετήσει τις αντιδράσεις ελευθέρων ριζών των υδατανθράκων.

Η προστασία του υλικού αρχείων και βιβλιοθηκών από το φως και ειδικά από την υπεριώδη ακτινοβολία είναι επιβεβλημένη. Επιβάλλεται ο αποκλεισμός του ηλιακού φωτός και η χρήση τεχνητού φωτισμού μικρής έντασης (έως 50 lux, *Σαλή 1988*), χωρίς υπεριώδη συνιστώσα – το μέρος του φάσματος κάτω από 415 nm πρέπει να αποκόπτεται με φίλτρα (αποκλείεται η χρήση λυχνιών ατμών υδραργύρου, αλογόνου και φθορισμού, *Patkus 1999a*). Η *Nicholson (1992)* συζητάει διεξοδικά τους κινδύνους και την πολιτική που πρέπει να ακολουθηθεί για την πρακτική προστασία συλλογών από τη φωτοχημική φθορά στο περιβάλλον ενός αρχείου ή μιας βιβλιοθήκης, κυρίως κατά τη διάρκεια εκθέσεων. Η *Pugh (2000)* παρουσιάζει τα προβλήματα που σχετίζονται με τον έλεγχο του φωτισμού και τον τρόπο που αντιμετωπίστηκαν στην βιβλιοθήκη του Duke Humfrey του Λονδίνου.

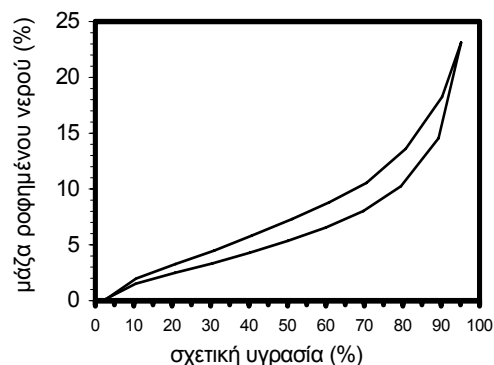
2.1.6. Επίδραση του Νερού - Υδατοαπορρόφηση¹⁸

Το χαρτί σε συνηθισμένες συνθήκες (θερμοκρασία 20-25°C και σχετική υγρασία 50-60%) απορροφά περίπου 5-10% του βάρους του σε νερό, ποσοστό που μπορεί να φτάσει το 25-27% όταν η σχετική υγρασία γίνει 100%. Η ικανότητα της κυτταρίνης να απορροφά υδατμούς επηρεάζεται σημαντικά από τον τρόπο ξήρανσής της (Green 1963). Με την απορρόφηση νερού, το χαρτί διογκώνεται. Σε σχετική υγρασία 100% η ίνα της κυτταρίνης διογκώνεται περίπου κατά 25% και κατά τη βύθιση σε νερό κατά 25% επιπλέον. Η διόγκωση συμβαίνει με αύξηση της διαμέτρου της ίνας, ενώ το μήκος της παραμένει σχετικά ανεπηρέαστο (Guerra et al. 1998). Η διατομή της ίνας βαμβακιού μπορεί να αυξηθεί λόγω της απορρόφησης νερού μέχρι και κατά 48,6% (Klemm et al. 1998). Η απορρόφηση του νερού γίνεται στις άμορφες περιοχές των ινών, το δε νερό συνδέεται με την κυτταρίνη με δεσμούς υδρογόνου. Η δυνατότητα απορρόφησης νερού των ινών του χαρτιού ελαττώνεται μετά από επανειλημμένες διαβροχές και ξηράνσεις.

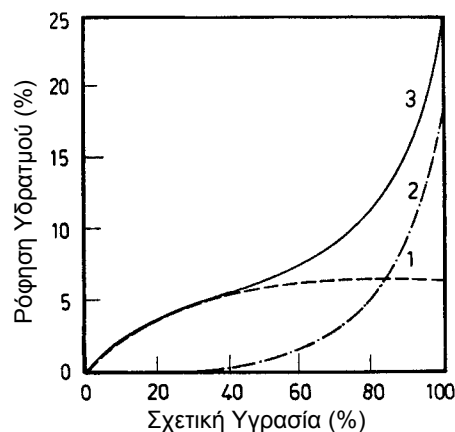
Η αλληλεπίδραση νερού - κυτταρίνης μπορεί να γίνει κατανοητή αν θεωρηθεί ως μια ανταγωνιστική διαδικασία δημιουργίας δεσμών υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων ενός ή διαφορετικών μορίων της κυτταρίνης από τη μια μεριά και μεταξύ των υδροξυλίων της κυτταρίνης και του νερού από την άλλη. Η απορρόφηση νερού από την κυτταρίνη εξαρτάται από το βαθμό κρυσταλλικότητας, τη μικροδομή, την ποσότητα του ήδη ροφημένου νερού και τη θερμοκρασία. Η απορρόφηση νερού είναι δυνατή μόνο από τις άμορφες περιοχές και το σύστημα πόρων και κενών.

Η αλληλεπίδραση κυτταρίνης - νερού προκαλεί μεταβολές στο σύστημα ενδομοριακών και διαμοριακών δεσμών υδρογόνου της κυτταρίνης με συνέπεια τα αποτελέσματά της να μην είναι απόλυτα αντιστρεπτά. Η υστέρηση που παρατηρείται κατά τη ρόφηση - εκρόφηση υδατμών προκαλείται πιθανότατα από μόνιμες μεταβολές της σχετικής θέσης των μακρομορίων ή τμημάτων τους λόγω προηγούμενης ρόφησης ή/και της επίμονης σύνδεσης των τελευταίων ιχνών του νερού κατά την πλήρη εκρόφηση.

Το σιγμοειδές σχήμα της ισόθερμης ρόφησης σαν συνάρτησης της σχετικής υγρασίας προκύπτει από την υπέρθεση της χημιορρόφησης μορίων νερού σε ελεύθερα υδροξύλια, το σχηματισμό από ενός έως πολλών μονομοριακών στρωμάτων μορίων νερού στις προσιτές επιφάνειες (accessible surfaces) και την τριχοειδή συμπύκνωση στο σύστημα πόρων και κενών που έχει αυξηθεί σε όγκο λόγω της διόγκωσης της κυτταρίνης.



Εικόνα 29: Ισόθερμη ρόφησης (κάτω καμπύλη) - εκρόφησης (πάνω καμπύλη) υδατμών από την κυτταρίνη.



Εικόνα 30: Η συνολική ρόφηση υδατμών από την κυτταρίνη (3) ως άθροισμα του δεσμευμένου νερού (1) και του ελεύθερου νερού (2). (Πηγή: Klemm et al. 1998, σελ. 47, fig.2.2.3.)

¹⁸ Βλ. και κεφ. "Μέτρηση Υδατοαπορρόφησης" και "Μετρήσεις Ρόφησης Υδατμών" στο ειδικό θεωρητικό μέρος.

Όταν οι ίνες της απόλυτα ξηρής κυτταρίνης ροφούν υδρατμούς, οι πρώτες ποσότητες νερού που προσροφώνται συνδέονται με τα ενεργά υδροξύλια και καταλαμβάνουν τον ελεύθερο χώρο μεταξύ των μορίων της κυτταρίνης. Με την αύξηση της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος, η προσρόφηση νερού συνοδεύεται από διόγκωση η οποία στα τελικά στάδια είναι ίση με τον όγκο του νερού που προσροφάται. Καθώς η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος πλησιάζει το 100%, η διόγκωση των ινών τείνει σε μια οριακή τιμή, αλλά μεγάλες ποσότητες νερού έχουν συμπυκνωθεί στα κενά μεταξύ των ινών λόγω τριχοειδούς συμπίκνωσης. Έτσι, οι ισόθερμες ρόφησης της κυτταρίνης παρουσιάζουν τρεις περιοχές που προκύπτουν από τους εξής μηχανισμούς (*Kawai 1959*):

- Επιφανειακή ρόφηση (Langmuir adsorption)
- Ρόφηση διαλύματος
- Τριχοειδής συμπίκνωση

Η ρόφηση υδρατμών θεωρείται ότι ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης μέχρι ποσοστά σχετικής υγρασίας 70-80%. Σε μεγαλύτερα ποσοστά σχετικής υγρασίας η ρόφηση ακολουθεί το νόμο ταχύτητας της διόγκωσης της κυτταρίνης: $dQ/dt = k (Q_{\infty} - Q_t)^2$, όπου Q_{∞} συμβολίζει την ποσότητα ροφημένου νερού ανά μονάδα μάζας κυτταρίνης στην κατάσταση ισορροπίας (*Klemm et al. 1998, σελ 47*).

Η ρόφηση υδρατμών από την κυτταρίνη σε υψηλές σχετικές υγρασίες έχει μελετηθεί από τον *Kawai (1959)*. Την επίδραση του ροφημένου νερού στις διηλεκτρικές ιδιότητες του χαρτιού μελέτησαν οι *Tsuge et al. (1962)*. Οι *Ogiwara et al. (1970)* διερεύνησαν την εξάρτηση από τη θερμοκρασία της ποσότητας του δεσμευμένου (bound) νερού από την κυτταρίνη με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας NMR.

Στη συντήρηση χαρτιού πολλές φορές χρειάζεται πλύσιμο του χαρτιού με νερό ή χρήση του νερού σαν διαλύτη. Η μεγαλύτερη διόγκωση του χαρτιού επιτυγχάνεται μετά από 12ωρη παραμονή του στο λουτρό.

Από τα παραπάνω γίνεται φανερή η ανάγκη φύλαξης αντικειμένων από χαρτί σε όσο το δυνατόν σταθερότερες συνθήκες σχετικής υγρασίας, ώστε να αποφευχθούν μεταβολές του όγκου τους λόγω ρόφησης - εκρόφησης υδρατμών.

2.2. Οπτικές Ιδιότητες

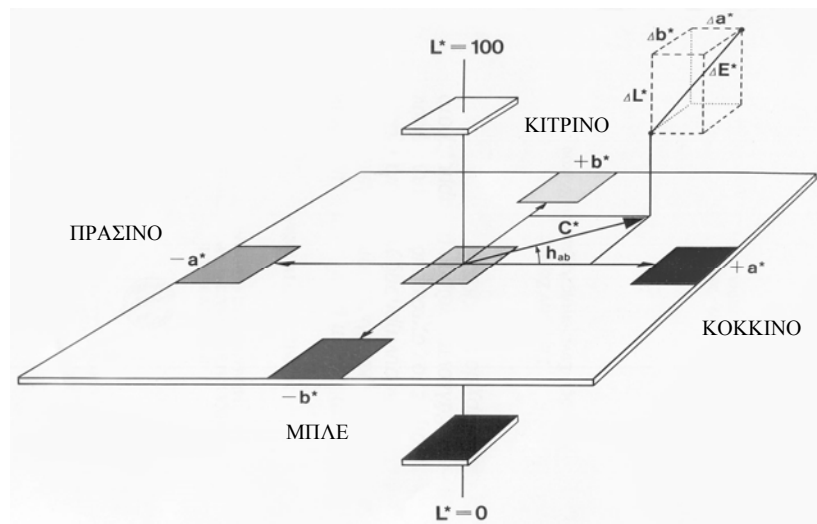
Οι οπτικές ιδιότητες του χαρτιού αφορούν την ανάκλαση και την απορρόφηση του φωτός από αυτό. Οι κύριες οπτικές παράμετροι που τις περιγράφουν είναι:

- **Συντελεστής Απορρόφησης k** (Absorption Coefficient, Berndt 1989, Ragauskas 1995, Jordan 1996): Εκφράζει τη μεταβολή της έντασης του φωτός που περνά δια μέσου ενός υλικού λόγω της απορρόφησης από αυτό. Συνδέεται άμεσα με τη μοριακή σταθερά απορρόφησης που ορίζεται από το νόμο του Beer. Είναι ανάλογος με τη συγκέντρωση των χρωμοφόρων ομάδων που υπάρχουν στο χαρτί.
- **Συντελεστής Διάχυσης s** (Scattering Coefficient, Berndt 1989, Ragauskas 1995, Jordan 1996): Εκφράζει τη μεταβολή της έντασης του φωτός που προσπίπτει σε ένα υλικό λόγω της ανάκλασής του από αυτό. Καθορίζεται από τις διαστάσεις των ινών του χαρτιού και από το βαθμό διασύνδεσής τους.
- **Λαμπρότητα B** (Brightness): Μέτρο του ποσοστού του ορατού μπλε φωτός ($\lambda = 457 \text{ nm}$) που ανακλάται από μια αδιαφανή στοιβία φύλλων χαρτιού (TAPPI T 525 1986, TAPPI T 452 1987, Ragauskas 1995, Jordan 1996).
- **Αδιαφάνεια (Opacity)**: Το ποσοστό του φωτός που ανακλάται από ένα φύλλο χαρτιού που ακουμπά σε μια μαύρη επιφάνεια προς το φως που ανακλάται από ένα φύλλο χαρτιού που ακουμπά σε μια λευκή επιφάνεια (Jordan 1996, TAPPI T 425 1986, TAPPI 519 1986).

Οι οπτικές παράμετροι k , s και B του χαρτιού συνδέονται με την εξίσωση των Kubelka-Munk (Berndt 1989, Ragauskas 1995, Jordan 1996):

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - B)^2}{2B}$$

Στις οπτικές ιδιότητες εντάσσεται και το χρώμα. Το χρώμα του χαρτιού μπορεί να μετρηθεί όπως περιγράφεται στα πρότυπα TAPPI T 524 (1986) και TAPPI 527 (1972). Συνηθίζεται όλο και περισσότερο τελευταία να χρησιμοποιείται ο ενιαίος χρωματικός χώρος CIEL*a*b* του 1976 (Malacara 2002): Οι πολικές συντεταγμένες L^* (λαμπρότητα), a^* (θέση στον άξονα κόκκινο – πράσινο) και b^* (θέση στον άξονα κίτρινο – μπλε) θεωρούνται διανύσματα κάθετα μεταξύ τους.



Εικόνα 31: Ο τρισδιάστατος χρωματικός χώρος CIE $L^*a^*b^*$

Η συνολική χρωματική διαφορά δύο δειγμάτων υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\Delta E = \left(\Delta L^*{}^2 + \Delta a^*{}^2 + \Delta b^*{}^2 \right)^{1/2}$$

όπου το ΔL^* : διαφορά λαμπρότητας, Δa^* : διαφορά στο κόκκινο – πράσινο και Δb^* : διαφορά στο κίτρινο – μπλε.

2.3. Μηχανικές Ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες του χαρτιού αφορούν την αντοχή του σε διαφόρων ειδών μηχανικές καταπονήσεις (βλ. και μέτρηση μηχανικών αντοχών). Οι κύριες από αυτές είναι:

- **Αντοχή στις αναδιπλώσεις (folding endurance).** Ονομάζεται ο δεκαδικός λογάριθμος του αριθμού των πλήρων αναδιπλώσεων που υφίσταται ένα δοκίμιο χαρτιού που βρίσκεται υπό τάση μέχρι τη θραύση του (Grant 1960, σελ. 296-297, Fellers et al. 1989, ISO 5626, TAPPI T 511). Μελέτες τεχνητής γήρανσης σε ξηρές (105°C) αλλά και υγρές ανανεούμενες ατμόσφαιρες (Browning et al. 1968, Gray 1969, 1977) έχουν δείξει ότι η αντοχή στις αναδιπλώσεις ελαττώνεται συνήθως (αλλά όχι πάντοτε, Wilson et al. 1955) γραμμικά με το χρόνο της γήρανσης.

- **Εφελκυστικές ιδιότητες (tensile properties):**

- **Εφελκυστική αντοχή (tensile strength).** Η εφελκυστική τάση κατά τη θραύση του δείγματος (Grant 1960 [σελ. 289-292], ISO 1924-1, 2, TAPPI T 494)

Η εφελκυστική τάση ορίζεται ως:

$$\sigma = \frac{F}{w}$$


όπου:

σ : εφελκυστική τάση (stress), N/m

F : εφελκυστική δύναμη, N

w : αρχικό πλάτος του δείγματος, m

- **Επιμήκυνση κατά τη θραύση (Stretch at break, stretch, elongation):** Η επιμήκυνση κατά τη θραύση του δείγματος.
- **Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό (tensile energy absorption, TEA):** Το συνολικό έργο που απορροφάται μέχρι τη θραύση ανά τετραγωνικό μέτρο χαρτιού. Υπολογίζεται από τον τύπο:

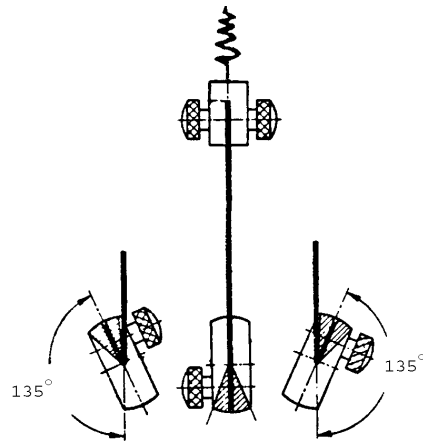
$$TEA = \frac{E}{w \cdot l}$$

όπου E : έργο που απορροφάται μέχρι τη θραύση, w : αρχικό πλάτος του δείγματος και l : αρχικό μήκος του δείγματος που εφελκύεται

- **Μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus).**

- **Αντίσταση στο σκίσιμο (tearing resistance)** (Grant 1960 [σελ. 293-296], ISO 1974 TAPPI T 414)
- **Αντοχή στη Διάτρηση (bursting strength)** (Grant 1960 [σελ. 285-289], TAPPI T 403)
- **Zero Span Tensile Strength.** (TAPPI T231, εφελκυστική αντοχή μηδενικής απόστασης) Υπολογίζεται όπως και η εφελκυστική αντοχή αλλά χωρίς να αφήνεται απόσταση μεταξύ των σιαγόνων του οργάνου. Θεωρείται ότι δίνει ένα μέτρο της αντοχής των ινών.

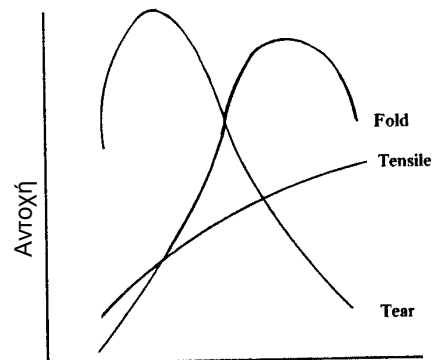
Η μηχανική αντοχή του χαρτιού εξαρτάται από τις διαστάσεις των ινών της κυτταρίνης (κυρίως από το λόγο του μήκους προς τη διάμετρο) καθώς και από τον αριθμό των δεσμών υδρογόνου και από το ποσοστό απομάκρυνσης των υπολοίπων "συγκολλητικών" συστατικών



Εικόνα 32: Αρχή της μεθόδου μέτρησης της αντοχής στις αναδιπλώσεις (όργανο μέτρησης MIT). Το δοκίμιο του χαρτιού συγκρατείται από τους δύο σφιγκτήρες. Ο κάτω σφιγκτήρας είναι κινητός και διπλώνει το δείγμα αριστερά – δεξιά κατά την ίδια γωνία. Η επιθυμητή τάση ασκείται στο δοκίμιο από το ελατήριο. (Πηγή: Fellers et al. 1989, σελ. 27, fig. 2.3)



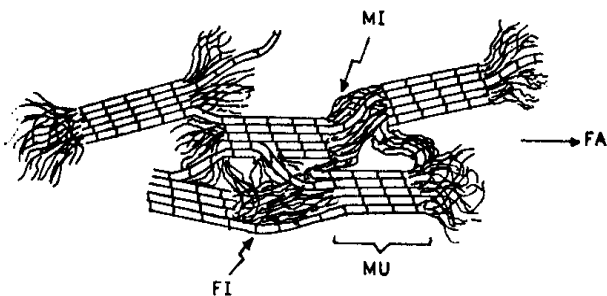
της φυτικής ύλης (*Οικονομίδης 1987*). Η ένταση των δεσμών υδρογόνου αυξάνει όσο αυξάνει η επιφάνεια των ινών της κυτταρίνης – με τη μετατροπή των θυσάνων των ινών σε λεπτότερα ινίδια (fibrillation) κατά το χτύπημα (beating) του πολτού – και όσο αυξάνει το ποσοστό απομάκρυνσης κυρίως της λιγνίνης και κατά δεύτερο λόγο των ημικυτταρινών. Όταν όμως εκτός της λιγνίνης απομακρυνθούν σε σημαντικό ποσοστό και οι ημικυτταρίνες, τότε η μηχανική αντοχή του χαρτιού μειώνεται. Με την αύξηση του χρόνου του χτυπήματος του χαρτοπολτού αυξάνεται η ένταση των δεσμών μεταξύ των ινών (bonding) και ταυτόχρονα η εφελκυστική (tensile) αντοχή, που εξαρτάται ευθέως από την ένταση των δεσμών. Η αντοχή στο σκίσιμο (tear) περνάει από ένα μέγιστο στις αρχές του χτυπήματος και μετά ελαττώνεται απότομα λόγω της αύξησης της ακαμψίας, όπως δημιουργούνται νέοι δεσμοί μεταξύ των ινών. Η αντοχή στις αναδιπλώσεις (fold) φτάνει στο μέγιστο αργότερα αλλά μετά ελαττώνεται για τον ίδιο λόγο (*Williams 1981*).



Χρόνος Χτυπήματος (beating):
Αύξηση της ισχύος των δεσμών μεταξύ ινών

Εικόνα 33: Γενικευμένες καμπύλες που δείχνουν την επίδραση του χτυπήματος στις μηχανικές αντοχές. (Πηγή: *Williams 1981*, σελ. 208, fig. 1.

Σύμφωνα με τον *Nissan (1976)*, οι μηχανικές ιδιότητες του χαρτιού εξαρτώνται σε μοριακό επίπεδο κυρίως από τον αριθμό των δεσμών υδρογόνου ανά μονάδα όγκου (N) και πολύ λιγότερο από την πυκνότητα άλλων δεσμών. Το Μέτρο Ελαστικότητας (Young's Modulus) E εξαρτάται από το N σύμφωνα με τη σχέση $E = kN^{1/3}$, όπου το k υπολογίζεται από παραμέτρους σχετικές με τους δεσμούς H. Ο *Nissan (1976)* παρουσιάζει μια μαθηματική ανάλυση της κινητικής της διάσπασης των δεσμών υδρογόνου σε σχέση με το ροφημένο από την κυτταρίνη νερό. Σε άλλη του μελέτη, ο ίδιος συγγραφέας (*Nissan 1977*), χρησιμοποιώντας τα τρία μέτρα ελαστικότητας των κρυσταλλιτών της κυτταρίνης υπολογίζει την τιμή του k για ένα φύλλο χαρτιού με τυχαίο προσανατολισμό των κρυσταλλιτών.



Εικόνα 34: Μοντέλο μορφολογίας της ίνας. FA: Fiber Axis (άξονας της ίνας), MU: Morphological Units (μορφολογικές μονάδες, μικροϊνιδιακά συσσωματώματα πολύ υψηλής τάξης και χαμηλής προσιτότητας), MI: Molecular Interlinks (μοριακές διασυνδέσεις χαμηλής τάξης και υψηλής προσιτότητας), FI: Fibrillar Interlinks (μικροϊνιδιακές διασυνδέσεις υψηλής τάξης και χαμηλής προσιτότητας). (Πηγή: *Krassig et al. (1961)*, σελ. 128, fig. 4)

Οι *Krassig et al. (1961)* μελέτησαν τους παράγοντες που επηρεάζουν την εφελκυστική αντοχή των ινών της κυτταρίνης. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο της εικόνας 34 για την περιγραφή της μορφολογίας της ίνας κατέληξαν σε μαθηματικές εκφράσεις που συσχετίζουν την εφελκυστική αντοχή (TS) της με το μέσο βαθμό πολυμερισμού (DP), το μήκος της μορφολογικής μονάδας εκφρασμένο σε αριθμό μορίων γλυκόζης (DP_1), το βαθμό παραλληλισμού των μακρομορίων της κυτταρίνης με τον άξονα της ίνας (προσανατολισμός) και την τελειότητα της τάξης (βαθμός κρυσταλλικότητας, τελειότητα πακεταρίσματος των μακρομορίων):

$$TS = f\left(\frac{1}{DP_L} - \frac{1}{DP}\right), f(\text{προσανατολισμός}), f(\text{τελειότητα της τάξης})$$

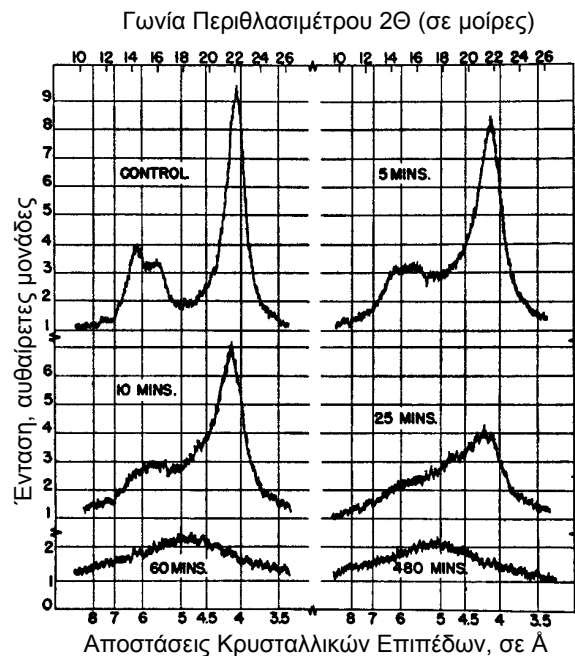
Το μέτρο ελαστικότητας μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση του διαγράμματος τάσης – επιμήκυνσης. Η μέτρηση της ταχύτητας διάδοσης των υπερήχων (*Habeger et al. 1986*) επιτρέπει τον υπολογισμό του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας (ultrasonic modulus),

σύμφωνα με τον τύπο: $E = \rho \cdot v^2$, όπου E = δυναμικό μέτρο ελαστικότητας, ρ = πυκνότητα και v η ταχύτητα διάδοσης του υπερηχητικού κύματος (Priest et al. 1992). Η υπερηχοσκόπηση αποτελεί τη μόνη μη καταστρεπτική μέθοδο μέτρησης μιας μηχανικής ιδιότητας του χαρτιού και έχει χρησιμοποιηθεί από τους Barrett (1989), Priest et al. (1992) και Barrett et al. (1996) για την εκτίμηση της ψαθυρότητας του χαρτιού.

2.3.1. Επίδραση Μηχανικής Ενέργειας

Επίδραση μηχανικής ενέργειας σε κυτταρίνη που βρίσκεται σε στερεά κατάσταση προκαλεί όχι μόνο αποδιοργάνωση σε μακροσκοπικό επίπεδο αλλά και καταστροφή της ινδιακής αρχιτεκτονικής και ελάττωση της τάξης (μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας, Segal et al. 1959, Millett et al. 1979, Klemm et al. 1988). Αν η πυκνότητα της μηχανικής ενέργειας είναι μεγάλη μπορεί να προκαλέσει θραύση ομοιοπολικών δεσμών και σημαντικό αποπολυμερισμό. Εκτεταμένη άλεση σε σφαιρόμυλο (ball milling) μπορεί να οδηγήσει σε άμορφο υλικό (εικόνα 35) χαμηλού βαθμού πολυμερισμού (DP). Παρακολούθηση του $1/DP$ και του βαθμού κρυσταλλικότητας (με XRD και NMR) έδειξαν ότι η κυτταρίνη του βαμβακιού είναι πιο ανθεκτική στην επίδραση της μηχανικής ενέργειας από την κυτταρίνη του ξύλου.

Ίνες κυτταρίνης διεσπαρμένες σε υγρό (χαρτοπολτός ή υγρό χαρτί) μπορούν να υποστούν μηχανική φθορά μέσω διάτμησης, με σημαντικά μικρότερη όμως ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού. Το χτύπημα (beating) αιωρήματος ινών κυτταρίνης οδηγεί κυρίως σε ινοποίηση (fibrillation), καταστροφή της αρχικής μικροδομής και μικρή ελάττωση του DP.



Εικόνα 35: Φάσματα XRD κυτταρίνης βαμβακιού επεξεργασμένης για διαφορετικά χρονικά διαστήματα σε σφαιρόμυλο. Η κορυφή στις 18° οφείλεται στην άμορφη κυτταρίνη ενώ οι κορυφές στις $14,4$, $16,0$ και $22,8^\circ$ στην κρυσταλλική (Πηγή: Segal et al. 1959, σελ. 790, σχ. 5)



3. Φυσική Γήρανση και Φθορά του χαρτιού – Τυπολογία και Αίτια

Η φυσική γήρανση του χαρτιού είναι μια σύνθετη διαδικασία χημικών, φυσικοχημικών, βιολογικών και μηχανικών διεργασιών που κατά κανόνα δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους αλλά λειτουργούν συνεργιστικά. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η φθορά του χαρτιού ταξινομημένη ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν. Γίνεται επίσης μια επισκόπηση των "φαινοτύπων" (δηλ. της μακροσκοπικής εικόνας), των αιτιών και των χαρακτηριστικών διαφόρων τύπων φθοράς. Σημαντική βιβλιογραφική ανασκόπηση των αιτιών, των χημικών, φυσικών και βιολογικών διεργασιών και των αποτελεσμάτων της γήρανσης του χαρτιού έχει γίνει από τους *Fellers et al. (1989)*. Οι πιθανές χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη γήρανση του χαρτιού και η επίδρασή τους στις ιδιότητες του παρουσιάζονται από τους *Wilson et al. (1979)*.

3.1. Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Φυσική Φθορά του Χαρτιού

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη γήρανση του χαρτιού μπορούν να χωριστούν σε ενδογενείς και εξωγενείς (*Letnar et al. 1997a*). Στους ενδογενείς συμπεριλαμβάνονται και οι παράγοντες που καθορίζουν την επιδεκτικότητα στη φθορά, δηλαδή αυτοί που δημιουργούν προδιάθεση αλλά δεν προκαλούν φθορά από μόνοι τους. Οι εξωγενείς εξετάζονται σε άλλα κεφάλαια και εδώ απλώς αναφέρονται.

A. Ενδογενείς (*Browning 1977, Fellers et al. 1989, Letnar et al. 1997a*)

- **Ποιότητα και προέλευση ινών.** Από το είδος του φυτού και την ποιότητα της πρώτης ύλης εξαρτώνται:
 - **Ο Βαθμός Πολυμερισμού** της κυτταρίνης. Υψηλός βαθμός πολυμερισμού προσδίδει καλές μηχανικές αντοχές και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Οι χημικές κατεργασίες κατά τη διαδικασία παραγωγής μπορούν να τον ελαττώσουν, αυξάνοντας την επιδεκτικότητα στη φθορά.
 - **Ο Βαθμός Κρυσταλλικότητας** της κυτταρίνης. Η προδιάθεση στη φθορά αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του ποσοστού των άμορφων περιοχών (ελάττωση βαθμού κρυσταλλικότητας). Έτσι, υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας προσδίδει καλές μηχανικές αντοχές και ανθεκτικότητα στη χημική φθορά (*Klemm et al. 1998*).
 - **Οι διαστάσεις των ινών**, που καθορίζουν σε μεγάλο ποσοστό τις μηχανικές αντοχές του χαρτιού.
- **Διαδικασία παραγωγής**
 - **Μέθοδος πολυτοποίησης.** Οι μηχανικοί πολτοί θεωρούνται χημικά ασταθέστεροι από τους χημικούς πολτούς και έχουν γενικά χαμηλότερες αντοχές. Η μέθοδος πολυτοποίησης καθορίζει το βαθμό αφαίρεσης των μη κυτταρινικών συστατικών της φυτικής ύλης, των οποίων η παρουσία αυξάνει γενικά την επιδεκτικότητα στη φθορά.
 - **Μέθοδος λεύκανσης.** Η περιεκτικότητα σε καρβονύλια και καρβοξύλια καθορίζεται κυρίως από το στάδιο αυτό, κατά το οποίο χρησιμοποιούνται οξειδωτικά λευκαντικά. Η υψηλή περιεκτικότητα σε οξειδωμένες ομάδες, κυρίως σε καρβονύλια, ελαττώνει τη χημική σταθερότητα.
 - **Βαθμός χτυπήματος του χαρτοπολτού (beating).** Οι μηχανικές αντοχές, η υδατοαπορροφητικότητα και η χημική σταθερότητα του χαρτοπολτού είναι συνάρτηση του βαθμού χτυπήματος.
 - **Μέθοδος και συνθήκες κατασκευής (ταχύτητα μηχανής, πίεση κ.λ.π.).** Καθορίζουν τον τρόπο και το ποσοστό διασύνδεσης των ινών.
 - **Πρόσθετα – Σύστημα Υδροφοβίωσης.** Επηρεάζουν τις μηχανικές αντοχές αλλά κυρίως τη χημική σταθερότητα.
 - **Μόλυνση – Επιβάρυνση με ιόντα μετάλλων** (κύρια Fe, Cu, *Shahani et al. 1986*) Επηρεάζουν τη χημική σταθερότητα
- **Οξύτητα.** Καθορίζεται κυρίως από τα πρόσθετα και το σύστημα υδροφοβίωσης. Είναι ίσως ο σημαντικότερος παράγοντας που προκαλεί χημική φθορά.

B. Εξωγενείς (*Browning 1977, Fellers et al. 1989*)

- **Συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, φωτισμός)**
- **Μόλυνση του περιβάλλοντος**
- **Χρήση**

3.2. Χημική Φθορά

Το κεφάλαιο αυτό συμπληρώνει τους μηχανισμούς της χημικής φθοράς που αναλύθηκαν διεξοδικά στο κεφάλαιο των χημικών ιδιοτήτων με παρατηρήσεις σχετικές με τους φαινοτύπους τους και άλλα σχετικά θέματα.

3.2.1. Όξινη Υδρόλυση – Επίδραση της Ρυπασμένης Ατμόσφαιρας

Η όξινη υδρόλυση λαμβάνει χώρα στις άμορφες (προσιτές) περιοχές των ινών της κυτταρίνης. Πιστεύεται ότι οι αλυσίδες στις άμορφες περιοχές, όταν κοπούν σε μικρότερα κομμάτια, αρχίζουν να κρυσταλλώνονται (*Graminski 1970*). Η δυνατότητα των ινών να κατακρατούν νερό ελαττώνεται και οι ίνες γίνονται ψαθυρές. Οι συνδέσεις μεταξύ των ινών επηρεάζονται ελάχιστα από τη διαδικασία αυτή. Κατά την τεχνητή γήρανση, η υγρή αντοχή (wet strength) πολλών χαρτιών μπορεί ακόμα και να αυξηθεί, πράγμα το οποίο δείχνει βελτίωση των διασυνδέσεων μεταξύ των ινών. Ακόμα, η αντοχή στις αναδιπλώσεις ενός όξινου χαρτιού που έχει υποστεί τεχνητή γήρανση μειώνεται γρήγορα, ενώ η αντοχή στον εφελκυσμό μπορεί να μην έχει υποστεί ακόμα καμία μεταβολή (η αντοχή στον εφελκυσμό εξαρτάται άμεσα από τις διασυνδέσεις μεταξύ των ινών). Όταν ένα καινούργιο χαρτί σχίζεται, κατά μήκος του σχίσματος εμφανίζονται ίνες. Οι ίνες έχουν μεγαλύτερη αντοχή από τους δεσμούς. Το γερασμένο χαρτί δεν εμφανίζει ίνες. Οι δεσμοί είναι ισχυρότεροι από τις ίνες. (*Williams 1981*)

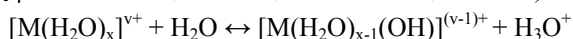
Χαρτί που έχει υποστεί εκτεταμένη όξινη υδρόλυση έχει χαμηλές μηχανικές αντοχές, μικρή ελαστικότητα, είναι ψαθυρό και συχνά τρίβεται αν διπλωθεί. Η ψαθυροποίηση του όξινου χαρτιού συνοδεύεται συνήθως (αλλά όχι απαραίτητα) από χρωματική αλλαγή (κιτρίνισμα).

Η όξινη υδρόλυση οφείλεται στο όξινο περιεχόμενο του χαρτιού, το οποίο μπορεί να προέρχεται από διάφορες πηγές (*Wittekind 1994*):

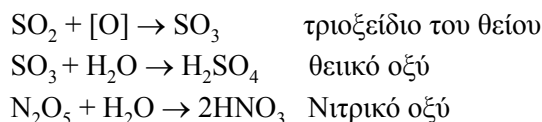
1. Από την υδρόλυση¹⁹ των ιόντων Al^{3+} της στυπτηρίας K-Al (διπλό ένυδρο θειικό άλας καλίου-αργιλίου: $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, alum) ή του θειικού αργιλίου (papermaker's alum), που χρησιμοποιήθηκαν κατά το παρελθόν σαν πρόσθετα, κυρίως για την καθίζηση της ρητινής υδροφοβίωσης (*El-Saied et al. 1998*).
2. Από καρβοξυλικές ομάδες που περιέχονται στο χαρτί (όξινες ημικυτταρίνες), ή έχουν παραχθεί λόγω οξειδωτικής λεύκανσης (από αρχική κατεργασία του χαρτοπολτού κατά την κατασκευή του χαρτιού ή λόγω μεταγενέστερης επέμβασης συντήρησης) ή από τη φυσική γήρανση του χαρτιού.
3. Από την υδρόλυση¹⁹ των ιόντων Fe^{3+} (που προέρχονται από οξείδωση των ιόντων Fe^{2+} από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο) του θειικού σιδήρου $FeSO_4$ ή από ελεύθερο θειικό οξύ που περιεχόταν στη μελάνη σιδήρου (iron-gall ink, βλ. σχετικό κεφάλαιο).
4. Αρχαιακό υλικό ή βιβλία που αποθηκεύονται σε ατμοσφαιρικά μολυσμένες περιοχές μπορεί να παρουσιάσουν αυξημένη οξύτητα λόγω απορρόφησης χημικών ρύπων από την ατμόσφαιρα (*Daniel et al. 1990, Daniel 1996, De Feber et al. 1998*). Τέτοιοι ρύποι μπορεί να είναι το διοξείδιο του θείου (SO_2) το οποίο οξειδώνεται με τη βοήθεια του οξυγόνου του αέρα σε τριοξείδιο του θείου (SO_3) και τα οξείδια του αζώτου (NO_x). Τα παραπάνω με την υγρασία του αέρα ή του χαρτιού μετατρέπονται σε ισχυρά ανόργανα οξέα:



¹⁹ Τα μεταλλοϊόντα αντιδρούν με το νερό και σχηματίζουν εφυδατωμένα μεταλλοϊόντα $[M(H_2O)_x]^{v+}$, τα οποία δρουν ως δότες πρωτονίου (οξέα κατά Bronsted) υδρολυόμενα σύμφωνα με την εξίσωση (*Χατζηϊωάννου 1978, σελ. 133, Roberts 1996, σελ. 125*):



Η όξινη φύση των ιόντων Fe^{3+} και Al^{3+} φαίνεται από το γεγονός ότι διαλύματά τους 0,1 N έχουν pH 2,05 και 2,99 αντίστοιχα (*Χατζηϊωάννου 1978, σελ. 354*)



Έχει αποδειχθεί επίσης ότι τα NO_x και το O_3 δρουν σαν καταλύτες ή/και οξειδωτικοί παράγοντες στην οξείδωση του SO_2 σε SO_3 (Johansson et al. 2000b). Οι Daniel et al. (1990) μελέτησαν την επίδραση μίγματος SO_2 (13ppm) και NO_2 (4ppm) για διαστήματα μέχρι 12 εβδομάδων σε τριών ειδών χαρτιά (φίλτρου, χημικού πολτού και μηχανικού πολτού) που είχαν υποστεί αποξίνιση με όξινο ανθρακικό μαγνήσιο ή βόρακα σε υδατικά διαλύματα και υδροξείδιο του βαρίου ή MMC σε μεθανόλη. Ενώ μέτρησαν βελτίωση της αντίστασης στη ρυπασμένη ατμόσφαιρα για το χαρτί φίλτρου και εφημερίδας, για το χαρτί από χημικό πολτό μετρήθηκε ελαττωμένη αντίσταση μετά την αποξίνιση.

Ο Havermans (1995) παρουσιάζει τα αποτελέσματα ενός ερευνητικού προγράμματος σχετικού με την επίδραση της ατμοσφαιρικής μόλυνσης σε χαρτιά διαφόρων τύπων, κατά το οποίο ελέγχθηκε επίσης η αποτελεσματικότητα τριών μεθόδων μαζικής αποξίνισης στην προστασία από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους (SO_2 , NO_2). Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι η καθαρή κυτταρίνη δεν αντιδρά με το διοξείδιο του θείου απουσία άλλων ρύπων, ενώ φάνηκε να υπάρχει συνεργιστική δράση των δύο αυτών ρύπων, με το NO_2 να μην απορροφάται μεν από την κυτταρίνη αλλά να αυξάνει τη δραστηριότητα του SO_2 .

Η Daniel (1996) περιγράφει ένα θάλαμο για τη μελέτη της έκθεσης του χαρτιού σε ατμοσφαιρικούς ρύπους (SO_2/NO_2). Τα θετικά αποτελέσματα του καθαρισμού του αέρα στους χώρους αποθήκευσης των Ολλανδικών Κρατικών Αρχείων παρουσιάζουν οι De Feber et al. (1998).

Την επίδραση των ατμοσφαιρικών ρύπων στη διάρκεια ζωής πολλών τύπων χαρτιού και πώς αυτή επηρεάζεται από την παρουσία της λιγνίνης, μελέτησαν οι Begin et al. (1999). Μεταξύ των ευρημάτων τους αναφέρονται: Χαρτιά με λιγνίνη ή αλκαλικό απόθεμα απορροφούν περισσότερο SO_2 και NO_x από χαρτιά ελεύθερα λιγνίνης ή χωρίς αλκαλικό απόθεμα. Χαρτιά από μηχανικό πολτό απορροφούν περισσότερο SO_2 από NO_x ενώ χαρτιά ελεύθερα λιγνίνης περισσότερο NO_x από SO_2 . Δεν υπάρχει συσχετισμός ανάμεσα στην ποσότητα των ρύπων που απορροφάται και τη φθορά του χαρτιού. Το NO_x προκαλεί σημαντική χειροτέρευση των οπτικών ιδιοτήτων. Χαρτιά με αλκαλικό απόθεμα (2-15% CaCO_3), παρόλο που απορροφούν μεγαλύτερη ποσότητα ρύπων παρουσιάζουν σημαντικά βελτιωμένη αντίσταση στη τεχνητή ρύπανση αλλά και την τεχνητή θερμική γήρανση σε σχέση με αυτά που δεν έχουν αλκαλικό απόθεμα. Όσον αφορά την επίδραση της λιγνίνης στην διάρκεια ζωής χαρτιών που εκτέθηκαν σε τεχνητή ρύπανση, φαίνεται ότι επηρεάζει αρνητικά μόνο τις οπτικές ιδιότητες. Οι μηχανικές ιδιότητες επηρεάζονται μόνον από τον αποπολυμερισμό της κυτταρίνης και δε συσχετίζονται με την παρουσία λιγνίνης.

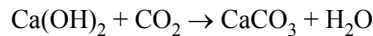
Οι Johansson et al. (2000a) μελέτησαν την πρόσληψη αέριων ρύπων από διάφορους τύπους χαρτιού, συμπεραίνοντας ότι η υψηλή σχετική υγρασία και η παρουσία NO_x και O_3 αυξάνει την απόθεση SO_2 . Οι ερευνητές αυτοί προτείνουν τη φύλαξη αρχείων και βιβλίων σε χαμηλές σχετικές υγρασίες ώστε να ελαττωθεί κατά το δυνατόν η πρόσληψη αέριων ρύπων.

Η επίδραση των SO_2 και O_3 στη γήρανση χαρτιού από λευκασμένο χαρτοπολτό κωνοφόρων μελετήθηκε με DRIFT (Diffuse Reflectance FTIR Spectroscopy) και time-resolved trace gas analysis από τους Johansson et al. (2000b). Φαίνεται ότι η αρχική δράση των ρύπων αυτών συνίσταται στην πρωτονίωση των καρβοξυλικών ομάδων της κυτταρίνης.

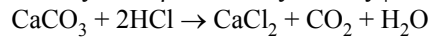
5. Από μετανάστευση όξινων συστατικών από υλικά που γειτνιάζουν με το υλικό στους χώρους φύλαξης (migration effect, Slavin et al. 1992).

6. Από τα όξινα μεταβολικά προϊόντα (οργανικά και ανόργανα οξέα) των μικροοργανισμών που τρέφονται με το χαρτί, την αμυλόκολλα ή τη ζωική κόλλα.

Είναι γνωστό ότι η μέθοδος κατασκευής χαρτιού κατά το μεσαίωνα περιελάμβανε ένα στάδιο επεξεργασίας του υφάσματος με ασβέστη. Ένα μέρος του ασβέστη ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) παρέμενε στο υφάσμα και με την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα του αέρα μετατρεπόταν σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3):



Το παραγόμενο ανθρακικό ασβέστιο εξουδετερώνει τα οξέα όπως φαίνεται από την αντίδραση:



σχηματίζοντας ουδέτερα άλατα του ασβεστίου και ελευθερώνοντας διοξείδιο του άνθρακα. Η σκληρότητα του νερού ποταμών ή λιμνών που χρησιμοποιούνταν συνέβαλε επίσης στην απόθεση ανθρακικών αλάτων του Ca και Mg. Έτσι τα χαρτιά που κατασκευάστηκαν πριν το 1650-1700 προστατεύονταν από την οξύτητα, γι' αυτό και διατηρούνται ακόμα και σήμερα σε πολύ καλή κατάσταση (*Barrett 1989, Waterhouse et al. 1991*). Σταδιακά, από το 1650 και μετά, η παλιά μέθοδος πολτοποίησης άρχισε να εγκαταλείπεται και να αντικαθίσταται από τη μέθοδο Hollander, που δεν είχε ανάλογο στάδιο επεξεργασίας με ασβέστη. Έτσι, τα χαρτιά που έχουν κατασκευαστεί με τη μηχανή Hollander, εκτός από το ότι είναι λεπτότερα άρα και πιο ευαίσθητα, δεν είχαν αντιόξινη προστασία (αλκαλικό απόθεμα) και γι' αυτό σήμερα είναι σε χειρότερη κατάσταση από τα προγενέστερα. Με το πέρασμα στο όξινο σύστημα υδροφοβίωσης (αρχές 19^{ου} αιώνα, rosin + alum) και την εισαγωγή της όξινης πολτοποίησης του ξύλου γύρω στο 1850, η ποιότητα του χαρτιού χειροτέρευσε ακόμα περισσότερο, με συνέπεια βιβλίο 30 ετών να είναι σήμερα σε πολύ χειρότερη κατάσταση από ένα βιβλίο 300 ή 400 ετών.

Η υδρόλυση της κυτταρίνης λόγω αυξημένης οξύτητας του χαρτιού (όξινη υδρόλυση) είναι ο σημαντικότερος μηχανισμός φυσικής γήρανσής του, που θα οδηγήσει σύντομα στην καταστροφή μεγάλου μέρους του σύγχρονου υλικού που φυλάσσεται σε όλες τις βιβλιοθήκες και τα αρχεία όλου του κόσμου. Το θέμα της μαζικής και αποτελεσματικής αποξίνισης συγκεντρώνει τις ερευνητικές προσπάθειες πολλών επιστημόνων παγκοσμίως.

3.2.2. Χρωματικές Μεταβολές

Οι ανεπιθύμητες χρωματικές μεταβολές υπάγονται σε μια από τις παρακάτω κατηγορίες²⁰:

- Φωτοοξειδωση και αυτοοξειδωση (δηλ. οξειδωση από το οξυγόνο του αέρα) της κυτταρίνης και πολύ περισσότερο (σε χαρτί από μηχανικό πολτό) της λινίνης. Σε υπεραποξινισμένα χαρτιά, ειδικά από μηχανικό πολτό το φαινόμενο μπορεί να είναι άμεσο και έντονο. Η μακρόχρονη έκθεση στο φως μπορεί να επηρεάσει σημαντικά και τις μηχανικές ιδιότητες, προκαλώντας και ψαθυροποίηση, ειδικά σε χαμηλής ποιότητας χαρτιά. Οι *Albeck et al. (1965)* θεωρούν ότι η τάση για κιτρίνισμα του βαμβακιού εξαρτάται αποκλειστικά από τις περιεχόμενες αλδεϋδομάδες. Ο *Lewin (1965)* προτείνει ένα μηχανισμό για το κιτρίνισμα της κυτταρίνης βαμβακιού.
- Αλλαγή του χρώματος των μελανιών και των χρωστικών λόγω έκθεσης στο φως. Χρωματικές (και όχι μόνο, βλ. παρακάτω) αλλαγές στη μελάνη σιδήρου.
- Σκούρες γραμμές λόγω μερικής διαβροχής. Μπορεί να οφείλονται σε πλημμύρα αλλά και σε κακούς χειρισμούς κατά τη συντήρηση. Οι γραμμές αυτές σχηματίζονται 15 λεπτά έως μερικές ώρες μετά την ξήρανση, στο όριο υγρού – στεγνού χαρτιού (wet – dry interface). Όχι μόνο το νερό αλλά και διάφοροι οργανικοί διαλύτες (αιθανόλη, ακετόνη) μπορούν να σχηματίσουν τέτοιες γραμμές. Για πολλά χρόνια πιστευόταν ότι δημιουργούνται από τη διάλυση και μεταφορά ακαθαρσιών και χρωστικών του χαρτιού. Ο *Dupont (1996a, b)* απέδειξε ότι στα σημεία επαφής της ίνας, του υγρού και του αέρα συμβαίνει οξειδωση της κυτταρίνης, τα προϊόντα της οποίας (περιέχουν καρβονύλια και καρβοξύλια) σχηματίζουν τη γραμμή. Έδειξε επίσης ότι οι χρωστικές των γραμμών είναι μερικά διαλυτές στο υγρό που τις δημιούργησε.
- Βιολογική δραστηριότητα.
- Αλωπεκίαση (Foxing)

Οι κατηγορίες των χρωματικών αλλαγών και τα πιθανότερα αίτια δημιουργίας τους έχουν περιγραφεί από τον *Daniels (1988)*.

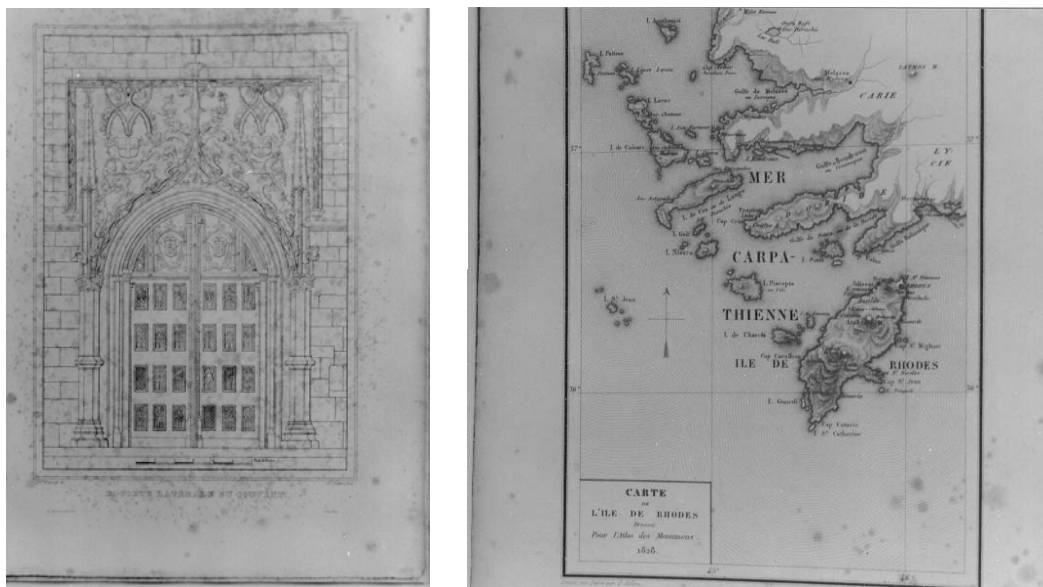
²⁰ Λεπτομέρειες και χημικοί μηχανισμοί συζητούνται στα αντίστοιχα κεφάλαια



3.2.3. Αλωπεκίαση (foxing)

Η αλωπεκίαση (foxing²¹) συνίσταται στην εμφάνιση κυκλικών στιγμάτων ή κηλίδων, χρώματος από υποκίτρινου έως σκούρου καφέ (Εικόνα 36). Τα αίτια του φαινομένου αυτού δεν έχουν σαφώς διευκρινιστεί και προκαλούν ακόμα διαφωνίες μεταξύ των επιστημόνων. Δύο είναι οι κύριες θεωρίες που έχουν υποστηριχθεί (*Rebrikova et al. 2000*):

- Η αλωπεκίαση είναι αποτέλεσμα βιολογικής δραστηριότητας (*Meynell 1979, Florian 1996, 1999*). Οι κηλίδες οφείλονται στη διάχυση μεταβολικών μυκήτων και βακτηριδίων.
- Η αλωπεκίαση οφείλεται στην οξειδωτική δράση ιόντων μετάλλων μετάπτωσης, κύρια του Fe και του Cu.



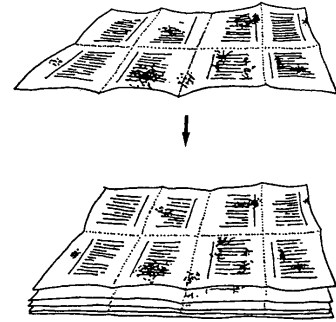
Εικόνα 36: Αλωπεκίαση (Foxing, Πηγή: Προσωπικό αρχείο).

Αρκετοί επιστήμονες θεωρούν ότι η αλωπεκίαση προκαλείται από το συνδυασμό των δύο παραπάνω αιτιών, γιατί στις κηλίδες συχνότατα ανιχνεύονται μύκητες αλλά και αυξημένες συγκεντρώσεις μετάλλων. Ανιχνεύονται επίσης οργανικά οξέα, ολιγοσακχαρίτες και αμινοξέα. Συχνά, οι κηλίδες εμφανίζονται σε αρκετές συνεχόμενες σελίδες στο ίδιο ακριβώς σημείο, υποδηλώνοντας τη μετανάστευση χημικών ή τη μικροβιακή μόλυνση του χαρτιού κατά την κατασκευή ή την εκτύπωση (*Ligterink et al. 1991, Choisy et al. 1997*). Οι κηλίδες εμφανίζουν φθορισμό, ειδικά στην αρχική φάση δημιουργίας τους, ακόμη πριν γίνουν ορατοί (*Rebrikova et al. 2000*). Περιγραφή της μορφολογίας τους έχει γίνει από τους *Ligterink et al. (1991), Choisy et al. (1997), Rebrikova et al. (2000)*. Μερική βιβλιογραφική ανασκόπηση του θέματος έχουν κάνει οι *Daniels (1988), Florian (1996), Choisy et al. (1997), Rebrikova et al. (2000), Bicchieri et al. (2001)*.

Οι *Gallo et al. (1988)* αναφέρουν ανάπτυξη μυκήτων στο εργαστήριο σε χαρτιά προσβεβλημένα από αλωπεκίαση καθώς και μεγάλες συγκεντρώσεις σιδήρου. Αναφέρουν επίσης χρωματική βελτίωση μετά από αποξίνιση αλλά και σε μερικές περιπτώσεις επανεμφάνιση των κηλίδων μετά από λεύκανση.

²¹ Ο όρος "foxing" έχει χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει τη χρωματική αυτή αλλοίωση του χαρτιού λόγω της του καστανοκόκκινου χρώματος και του σχήματος των κηλίδων που θυμίζει το χρώμα και τις κηλίδες της γούνας της αλεπούς (fox). Με το σκεπτικό αυτό χρησιμοποιούμε τον νεολογισμό "αλωπεκίαση". Ο όρος "αλωπεκία" που θα μπορούσε να θεωρηθεί πλησιέστερος στον Αγγλικό όρο, χρησιμοποιείται ήδη για να περιγράψει την παθολογική τροχόπτωση.

Ενδιαφέρουσα προσέγγιση στο θέμα έχει γίνει από τους *Ligterink et al. (1991)*, οι οποίοι παρατήρησαν ότι ολόκληρα τυπογραφικά²² από τις ίδιες σελίδες της ίδιας έκδοσης αλλά σε διαφορετικά βιβλία εμφανίζουν αλωπεκίαση στα ίδια ακριβώς σημεία (εικόνα 37). Θεωρούν ότι οι κηλίδες αυτές έχουν προκύψει με την ύγρανση των τυπογραφικών κατά την εκτύπωση. Παρόμοιες τρισδιάστατες δομές έχουν παρατηρηθεί και σε δεμένα βιβλία και αποδίδονται στη συμπύκνωση υγρασίας είτε κατά την παραγωγή και αποθήκευση του χαρτιού είτε μετά τη βιβλιοδεσία. Ο χημικός μηχανισμός σχηματισμού των κηλίδων είναι η οξείδωση της κυτταρίνης στο όριο υγρού – στεγνού χαρτιού.



Εικόνα 37: Το μοτίβο της αλωπεκίασης, δεν επαναλαμβάνεται σε συνεχόμενες σελίδες. Η επανάληψη γίνεται φανερή αν γίνει έλεγχος στα συνεχόμενα τυπογραφικά (Πηγή: *Ligterink et al. 1991*).

Ο ρόλος των κονιδίων των μυκήτων στην εμφάνιση των κηλίδων διερευνήθηκε από την *Florian (1996, 1999)*. Η ερευνήτρια θεωρεί ότι το χαρτί μολύνεται με κονίδια (σπόρια) μυκήτων πιθανόν από τους κετσέδες χαρτοποιίας²³ κατά την παραγωγή του, εξηγώντας έτσι την τρισδιάστατη δομή των κηλίδων. Η ίδια ερευνήτρια (*Florian 1999*), χρησιμοποιώντας SEM και καλλιέργειες στο εργαστήριο διαπίστωσε ότι οι μύκητες δεν είναι πλέον ζωντανοί.

Οι *Choisy et al. (1997)* χρησιμοποίησαν φθορισμό και FTIR για τη μη καταστρεπτική διερεύνηση της αλωπεκίασης, διακρίνοντας 3 κατηγορίες χημικής σύστασης των κηλίδων.

Οι *Rebrikova et al. (2000)* δεν παρατήρησαν βιολογική δραστηριότητα στις κηλίδες παρά μόνο μεμονωμένα θραύσματα μυκήτων. Βρήκαν όμως σημαντικά χαμηλότερο pH από το υπόλοιπο χαρτί και αυξημένες συγκεντρώσεις Zn και Ti. Η εξέταση των κηλίδων με ESR έδειξε αυξημένη παρουσία ελευθέρων ριζών, η οποία συνδυάστηκε με την παρουσία ιόντων Fe. Οι ερευνητές προτείνουν σαν μηχανισμό δημιουργίας των κηλίδων την τοπική επιτάχυνση της χημικής γήρανσης του χαρτιού, κυρίως λόγω οξείδωσης της κυτταρίνης με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, καταλυόμενο από μέταλλα μετάπτωσης. Θεωρούν ότι η αλωπεκίαση σε αρχικό στάδιο, πριν την εμφάνιση ορατών κηλίδων μπορεί να διαγνωσθεί με παρατήρηση σε υπεριώδες φως (τα σημεία που θα εμφανίσουν κηλίδες φθορίζουν) και ότι σε πρώιμο στάδιο μπορεί να παρεμποδιστεί με πλύση του χαρτιού με απιονισμένο νερό (ή μίγμα αλκοόλης – νερού) και εμποτισμό με ζελατίνη.

Η συγκριτική μελέτη (*Bicchieri et al. 2001*) πολλών φυσικών και τεχνητών (προκλήθηκαν με διάλυμα $FeCl_3$) κηλίδων αλωπεκίασης με FTIR και χημική ανάλυση έδειξε ότι το φαινόμενο συσχετίζεται πάντα με την οξείδωση και την αφυδάτωση της κυτταρίνης. Μετρήσεις XRF έδειξαν ότι η εμφάνιση των κηλίδων δεν συσχετίζεται πάντα με αυξημένη συγκέντρωση σιδήρου.

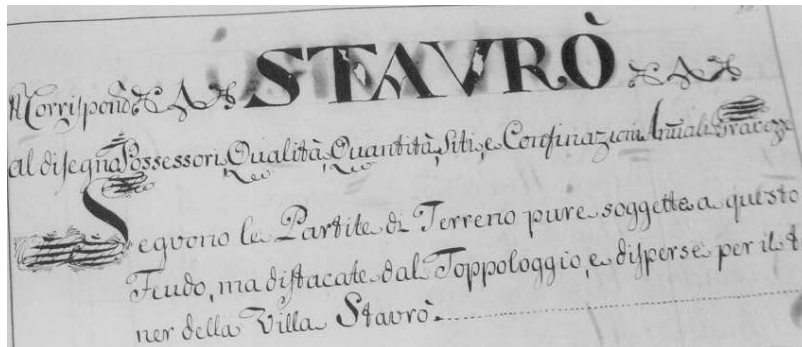
²² Συνήθως 8-σέλιδα ή 16-σέλιδα που τυπώνονται μαζί σε ένα φύλλο χαρτιού, διπλώνονται, δένονται και μετά κόβονται στις άκρες

²³ Κετσέδες χαρτοποιίας (papermakers' felts). Μάλλινα υφάσματα που χρησιμοποιούνται για την απόθεση των υγρών και μαλακών φύλλων χαρτιού αμέσως μετά το σχηματισμό τους στο κόσκινο.

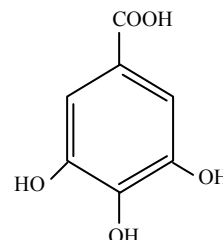


3.2.4. Το πρόβλημα της Διάβρωσης της Μελάνης Σιδήρου

Η μελάνη σιδήρου ή μεταλλογαλλική μελάνη (iron-gall ink) αποτέλεσε το δημοφιλέστερο μέσο γραφής από τον 9^ο έως και τον 20^ο αιώνα στην Ευρώπη και τις αποικίες της. Το έντονο μαύρο της χρώμα αγαπήθηκε και από τους καλλιτέχνες, με συνέπεια στην πλειονότητα των σχεδίων και σκίτσων που φυλάσσονται σε μουσεία, αρχεία και πινακοθήκες να έχει γίνει χρήση της μελάνης αυτής (Metz 1997).



Εικόνα 38: Iron Gall Ink Corrosion. Το χαρτί έχει τριφτεί πάνω στα γράμματα. Το πρόβλημα αρχίζει να εμφανίζεται και στην πίσω πλευρά του φύλλου, όπως μπορεί να καταλάβει κανείς από την εμφάνιση του κειμένου της πίσω πλευράς στην εμπρός. (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)



Εικόνα 39: Γαλλικό οξύ

Η μελάνη σιδήρου παρασκευαζόταν με ανάμιξη θειικού σιδήρου II - FeSO_4 - (με συνήθη πρόσμειξη θειικό χαλκό), γαλλοτανινών (εστέρες της γλυκόζης και του γαλλικού ή διγαλλικού οξέος) από ζύμωση και εκχύλιση κηκιδιών²⁴ δρυός (gallnuts), αραβικού κόμμεος σαν συνδετική ουσία και νερού, ή κρασιού ή ξύδιου (Eusman, Karnes, Reisland et al., Stijnman, Sistach et al. 1999, De Feber et al. 2000). Αμέσως μετά την παρασκευή της η μελάνη έχει πολύ ανοικτό χρώμα. Το μαύρο χρώμα είναι προϊόν οξείδωσης από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και εμφανίζεται στο χαρτί μετά από λίγη ώρα ή στο δοχείο αν η μελάνη εκτεθεί αρκετά στον ατμοσφαιρικό αέρα. Για να μπορεί ο χρήστης να βλέπει τι γράφει, συνήθως προσθέτονταν στη μελάνη διάφορες χρωστικές (logwood, indigo, Eusman).

Με την ανάμιξη της τανίνης και του θειικού σιδήρου II παράγεται ένα υδατοδιαλυτό σύμπλοκο τανίνης και σιδήρου II που με την επαφή με το οξυγόνο οξειδώνεται σε μαύρο αδιάλυτο σύμπλοκο τανίνης και σιδήρου III. Στοιχεία για τη χημεία της δημιουργίας του χρώματος δίνουν οι Eusman, Neevel (1995).

Δυστυχώς, για λόγους που δεν έχουν επιβεβαιωθεί απόλυτα, μερικές συνθέσεις της μελάνης σιδήρου έχουν προκαλέσει ανεπανόρθωτη καταστροφή σε αρχαιακό αλλά και άλλο υλικό. Το πρόβλημα αυτό (iron gall-ink corrosion) έχει παρουσιαστεί σε πολλές περιπτώσεις χρήσεις της με αρχικά συμπτώματα την αλλαγή του χρώματος της μελάνης από μαύρο σε καφέ, την εμφάνιση του κειμένου της πίσω πλευράς του φύλλου και την δημιουργία άλως. Ακολουθεί η ψαθυροποίηση του χαρτιού πάνω στα γράμματα με συνέπεια το τρίψιμο του χαρτιού και την απώλεια κομματιών. Η έκταση του προβλήματος σε διάφορες ευρωπαϊκές χώρες παρουσιάζεται από τον De Bruin (1997). Ο γράφων, από την εμπειρία του ως συντηρητή αρχαιακού υλικού σε ένα από τα μεγαλύτερα αρχεία της Ελλάδας²⁵, θεωρεί ότι η



Εικόνα 40: Κηκίδες Δρυός (Πηγή: Sellink)

²⁴ Παθολογικοί σχηματισμοί, εξογκώματα, που σχηματίζονται στους νεαρούς κλάδους και στα φύλλα μερικών βελανιδιών από την επίδραση των προνυμφών εντόμων όπως οι μελίγκρες (Από την Εγκυκλ. Δομή).

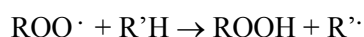
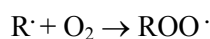
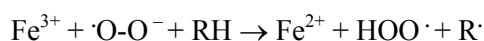
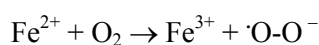
²⁵ Οι συλλογές των ΓΑΚ-Αρχείων Νομού Κέρκυρας καταλαμβάνουν περί τα 8.000 γραμμικά μέτρα ραφιών. Η μελάνη σιδήρου έχει χρησιμοποιηθεί σε περισσότερο από το 95% του υλικού αυτού.

κατάσταση είναι εξ ίσου ανησυχητική και στη χώρα μας.

Την επίδραση της αναλογίας των συστατικών του μελανιού στο χρώμα του, τους πιθανούς μηχανισμούς σχηματισμού του χρώματος και της καταστρεπτικής δράσης του μελανιού στο χαρτί διερεύνησαν οι *Neevel (1995)*, *Sistach et al. (1999)*. Την επίδραση της αναλογίας των συστατικών στην ένταση της καταστρεπτικής δράσης του μελανιού στο χαρτί μελέτησαν οι *De Feber et al. (2000)*. Φαίνεται ότι η αύξηση στη συγκέντρωση του σιδήρου και η ελάττωση στη συγκέντρωση της τανίνης και του αραβικού κόμμεος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαβρωτικότητας του μελανιού και αντίστροφα. Δύο είναι τα αίτια της διάβρωσης που προκαλεί η μελάνη σιδήρου (*Banik, Neevel 1995, Banik 1997*):

- Η αυξημένη οξύτητα του μελανιού (pH 2 - 3,7) που προκαλεί όξινη υδρόλυση του χαρτιού (βλ. προηγούμενο σχετικό κεφάλαιο).
- Η ιδιότητα των ιόντων Fe^{2+} (που βρίσκονται σε περίσσεια στην αρχική σύνθεση του μελανιού και δεν έχουν δεσμευθεί από την τανίνη) να επιταχύνουν την οξειδωτική υποβάθμιση της κυτταρίνης μέσω των παρακάτω δύο μηχανισμών:

1. Άμεση δημιουργία οργανικών ριζών και οξείδωσή τους



2. Δημιουργία υπεροξειδίου του υδρογόνου που διασπάται από τον Fe^{2+} σε μια ρίζα υδροξυλίου και ένα ιόν υδροξειδίου (Fenton reaction).

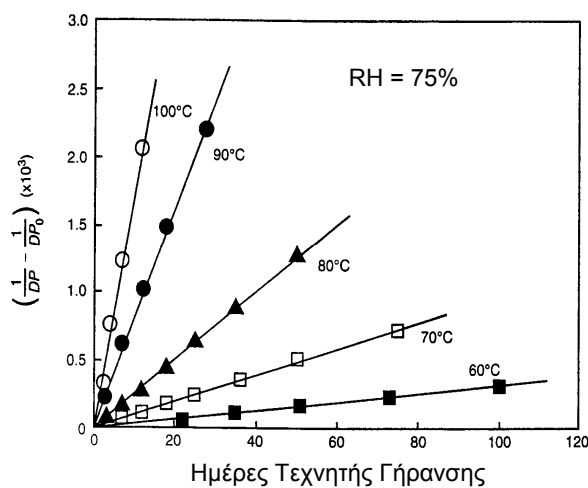


Οι ρίζες υδροξυλίου είναι πολύ δραστικές και ευκίνητες και αποσπούν άμεσα υδρογόνο από την κυτταρίνη, δημιουργώντας οργανικές ρίζες. Απόσπαση υδρογόνου από τους άνθρακες του γλυκοζιτικού δεσμού προκαλεί τη θραύση του με συνέπεια τον αποπολυμερισμό της κυτταρίνης.

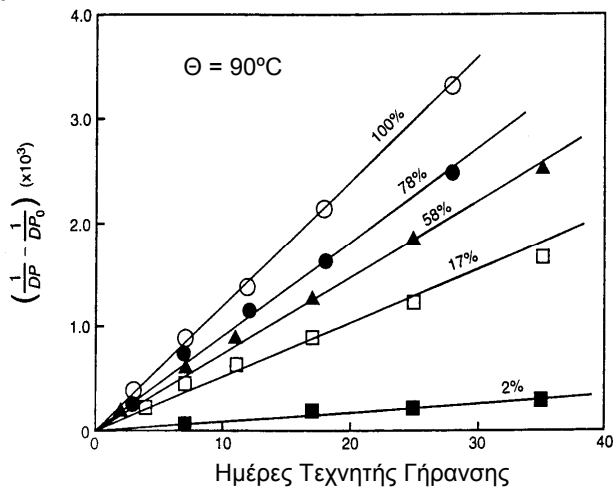
3.3. Φυσικοχημική Φθορά

3.3.1. Επίδραση των Ακραίων Τιμών της Θερμοκρασίας και της Σχετικής Υγρασίας και των Μεταβολών τους

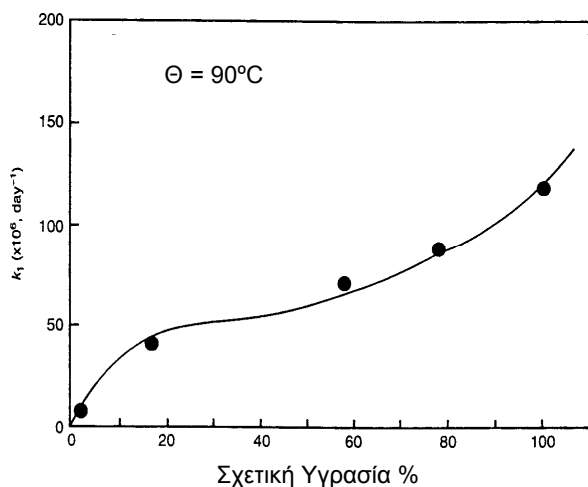
Η υψηλή θερμοκρασία επιταχύνει τη γήρανση της κυτταρίνης και των άλλων υλικών. Η υψηλή σχετική υγρασία παρέχει το νερό που απαιτείται για την πραγματοποίηση της υδρόλυσης της κυτταρίνης και άλλων βλαπτικών χημικών αντιδράσεων των υλικών και μαζί με την υψηλή θερμοκρασία ενθαρρύνει την ανάπτυξη μυκήτων (*Valentin et al. 1998*) και τη δραστηριότητα εντόμων. Έχει δείχτει ότι η αντοχή στις αναδιπλώσεις εξαρτάται έντονα από την σχετική υγρασία και ελαττώνεται θεαματικά με τη μείωση της (*Sclawy 1981*). Έτσι, πολύ χαμηλή σχετική υγρασία που μπορεί να προκληθεί το χειμώνα σε κεντρικά θερμαινόμενα κτίρια μπορεί να οδηγήσει στην ξήρανση και ψαθυροποίηση των υλικών (*Ogden 1999a*). Η υψηλή σχετική υγρασία αυξάνει την απορρόφηση SO_2 σε περιοχές ατμοσφαιρικά ρυπασμένες (*Johansson 2000a*) και μετατρέπει τα αέρια όξινα οξείδια σε οξέα. Οι *Slavin et al. (1992)* έδειξαν ότι η υψηλή σχετική υγρασία επιταχύνει τη μετανάστευση όξινων συστατικών από όξινα εξώφυλλα και άλλα όξινα υλικά που γειτνιάζουν με το αποθηκευμένο χαρτί.



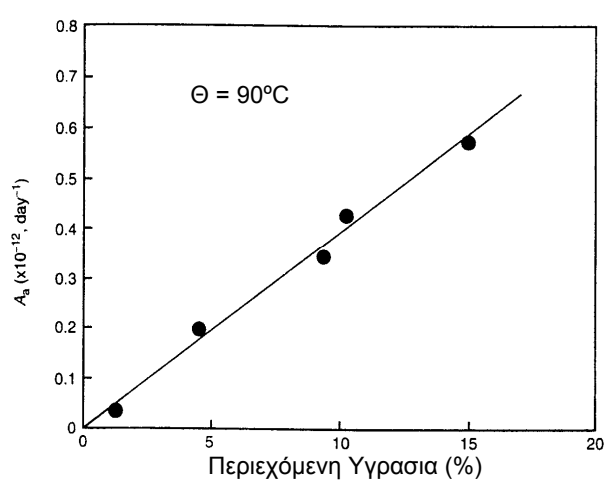
Εικόνα 41: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της θραύσης των γλυκοζιτικών δεσμών χημικά λευκασμένου πολτού (Πηγή: *Zou et al. 1996*, σελ. 250, εικ. 2)



Εικόνα 42: Επίδραση της σχετικής υγρασίας στην ταχύτητα της θραύσης των γλυκοζιτικών δεσμών χημικά λευκασμένου πολτού (Πηγή: *Zou et al. 1996*, σελ. 252, εικ. 4)



Εικόνα 43: Σχέση μεταξύ της σταθεράς ταχύτητας αποπολυμερισμού και της σχετικής υγρασίας χημικά λευκασμένου πολτού (Πηγή: *Zou et al. 1996*, σελ. 253, εικ. 5)



Εικόνα 44: Σχέση μεταξύ του παράγοντα συχνότητας και της περιεχόμενης υγρασίας χημικά λευκασμένου πολτού (Πηγή: *Zou et al. 1996*, σελ. 254, εικ. 6)

Σε άλλα κεφάλαια της εργασίας αυτής δίνονται πολλά στοιχεία για την επίδραση της θερμοκρασίας και της υγρασίας στο ρυθμό της γήρανσης του χαρτιού. Στο κεφάλαιο αυτό, επιλέχτηκε να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των *Zou et al. (1996)* λόγω της παραστατικότητάς τους. Στις εικόνες 41 και 42 φαίνεται η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας στην ταχύτητα της θραύσης των γλυκοζιτικών δεσμών. Από το διάγραμμα της εικόνας 42 υπολογίστηκε η σταθερά ταχύτητας k , διάγραμμα της οποίας σε συνάρτηση με τη σχετική υγρασία φαίνεται στην εικόνα 43. Η ομοιότητα του διαγράμματος αυτού με το διάγραμμα περιεχόμενης υγρασίας – σχετικής υγρασίας (βλ. κεφάλαιο "επίδραση του νερού – υδατοαπορρόφηση") οδήγησε τους ερευνητές στην υπόθεση ότι η ταχύτητα της υδρόλυσης καθορίζεται από το περιεχόμενο νερό του χαρτιού. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε από μετρήσεις περιεχόμενης υγρασίας. Όπως φαίνεται από την εικόνα 44 ο παράγοντας συγκρούσεων A της αντίδρασης είναι ανάλογος του περιεχόμενου νερού. Η σπουδαιότητα της περιεχόμενης υγρασίας του χαρτιού στην ταχύτητα της όξινης υδρόλυσης εξηγείται από το μηχανισμό της όξινης υδρόλυσης, όπου το νερό παίζει ρόλο αντιδραστήριου.

Η επίδραση της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας στην ταχύτητα της γήρανσης του χαρτιού φαίνεται στον πίνακα 3, όπως υπολογίστηκε από τον *Wilson (1995)*. Ο υπολογισμός στηρίχτηκε στην παραδοχή ότι η E_a για το συγκεκριμένο χαρτί είναι ίση με 20 kcal. Οι σχετικές ταχύτητες για τις διαφορετικές σχετικές υγρασίες υπολογίστηκαν με βάση τα αποτελέσματα των *Graminski et al. (1979)*. Η ταχύτητα της γήρανσης στους 21°C και 50% σχετική υγρασία τέθηκε ίση με το 1 και με βάση αυτή την παραδοχή υπολογίστηκαν οι σχετικές ταχύτητες στις άλλες συνθήκες.

ΘΕΡΜ (°C)	ΣΧΕΤΙΚΗ ΥΓΡΑΣΙΑ (RH %)				
	25	30	40	50	75
60	28.00	33.00	44.00	55.00	83.00
55	17.00	21.00	28.00	35.00	52.00
50	11.00	13.00	17.00	22.00	33.00
45	6.60	8.00	11.00	13.00	20.00
40	4.00	4.80	6.40	8.00	12.00
35	2.40	2.90	3.80	4.80	7.10
30	1.40	1.70	2.20	2.80	4.20
25	0.80	0.90	1.30	1.60	2.40
21	0.50	0.60	0.80	1.00	1.50
20	0.45	0.53	0.71	0.89	1.30
18.3	0.37	0.44	0.58	0.73	1.10
15	0.25	0.29	0.39	0.49	0.74
10	0.13	0.16	0.21	0.26	0.39
5	0.07	0.08	0.11	0.14	0.21
0	-	-	-	0.07	-
-18	-	-	-	0.005	-

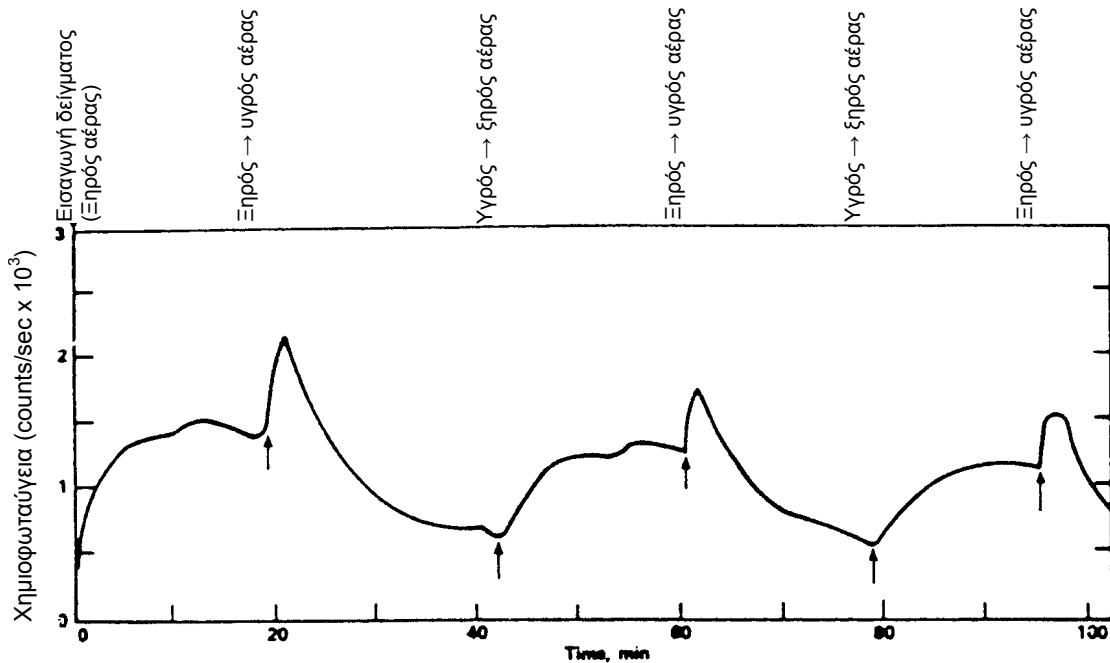
Πίνακας 4: Σχετικές ταχύτητες γήρανσης του χαρτιού σε διάφορες θερμοκρασίες και σχετικές υγρασίες (Πηγή: *Wilson 1995*, σελ. 8., πίνακας 2)

Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας μπορεί να είναι ακόμα πιο βλαπτικές από τις ακραίες τιμές τους (*Nicholson 1992, Ogden 1999a*). Τα υλικά που φυλάσσονται σε αρχεία ή βιβλιοθήκες είναι υγροσκοπικά και βρίσκονται σε συνεχή ισορροπία με το περιβάλλον τους, απορροφώντας ή αποβάλλοντας υγρασία. Ανταποκρίνονται στις ημερήσιες και εποχιακές αλλαγές της θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας με τη διαστολή ή συστολή τους. Οι αλλαγές αυτές στις διαστάσεις τους επιταχύνουν την υποβάθμισή τους και οδηγούν σε εμφανείς βλάβες όπως ζάρωμα του χαρτιού, απολεπισμό μελανιών, παραμορφωμένα εξώφυλλα βιβλίων και ρηγάτωση επιστρώσεων φωτογραφιών.

Έχει βρεθεί ότι οι κυκλικές διακυμάνσεις της υγρασίας αυξάνουν την ταχύτητα της αποσύνθεσης του χαρτιού, πιθανόν γιατί προκαλούν χαλάρωση των εσωτερικών τάσεων του χαρτιού, μεταβάλλοντας έτσι αναντίστρεπτα τις ιδιότητές του. Δεδομένου ότι το χαρτί έχει



λόγω της διαδικασίας ξήρανσής του εσωτερικές τάσεις (built-in stresses, stress concentration, *Fellers et al. 1989*), τα διαφορετικά στοιχεία της δομής του εκτίθενται σε τάσεις κατά την απορρόφηση υγρασίας. Οι τάσεις αυτές μπορούν να προκαλέσουν θραύση των αλυσίδων της κυτταρίνης με συνέπεια την δημιουργία ελευθέρων ριζών (R^*) που μπορούν να πυροδοτήσουν την αυτοοξειδωση παρουσία οξυγόνου (RO_2^*). Ο τερματισμός αυτών των ελευθέρων ριζών προκαλεί χημοφωταύγεια. Στην εικόνα 45 φαίνεται πως η χημοφωταύγεια ενός χαρτιού εξαρτάται από τις μεταβολές της σχετικής υγρασίας. Κατά την απορρόφηση υγρασίας και την διόγκωση του χαρτιού παρατηρείται μια απότομη αύξηση της χημοφωταύγειας λόγω της θραύσης αλυσίδων της κυτταρίνης (*Kelly και Williams στο Fellers et al. 1989*).



Εικόνα 45: Αποτελέσματα της κυκλικής μεταβολής της υγρασίας στους 70°C στην χημοφωταύγεια του χαρτιού (Πηγή: *Fellers et al. 1989*, σελ 61. σχ. 4.4.)

Την ταχύτερη γήρανση του χαρτιού σε συνθήκες κυκλικής μεταβολής της υγρασίας αναφέρουν και οι *Shahani et al. (1989)*. Ο *Neevel (1995)* χρησιμοποίησε την κυκλική μεταβολή της υγρασίας σε δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης.

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας είναι παράγοντας μεγίστης σημασίας στη διατήρηση αρχαιακών ή βιβλιακών συλλογών. Οι ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας σε αρχαιακά ιδρύματα ή βιβλιοθήκες καθορίζονται από διάφορα διεθνή ή εθνικά πρότυπα και κυμαίνονται για την θερμοκρασία μεταξύ 16 και 21°C και για τη σχετική υγρασία μεταξύ 45-55 % (*Wilson 1995, Ogden 1999 a*).

3.3.2. "Φυσική" Γήρανση (Physical Ageing)

Η φυσική γήρανση (physical ageing) είναι μια φυσική διαδικασία που υφίστανται όλα τα άμορφα και ημίμορφα πολυμερή, κατά την οποία τα μόρια μεταβάλλουν τις σχετικές τους θέσεις ώστε να δημιουργηθεί μια πιο σφικτή δομή. Έτσι, η διαδικασία της γήρανσης συνοδεύεται πάντα από ελάττωση του όγκου και μεταβολές στις φυσικές ιδιότητες του υλικού, σημαντικότερη από όλες στην παρούσα συζήτηση θεωρείται η αύξηση της ψαθυρότητας. Η φυσική γήρανση είναι αντιστρεπτή και μπορεί να "σβηστεί" με διάφορους τρόπους, μεταξύ των οποίων είναι η θέρμανση του υλικού πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ή η χρήση πλαστικοποιητών που αυξάνοντας την ευκινησία των μορίων του υλικού κατεβάζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Εδώ

σημειώνεται ότι το ρόλο του πλαστικοποιητή στην περίπτωση της κυτταρίνης μπορεί να παίξει το νερό, το οποίο όπως έχει αναφερθεί κατεβάζει σημαντικά την T_g . Η εργασία του *Struik (1978)* θεωρείται έργο αναφοράς στο θέμα της φυσικής γήρανσης.

Η μόνη βιβλιογραφική αναφορά στη φυσική γήρανση ως μια από τις φυσικές (σε αντιδιαστολή με τις χημικές) αιτίες της αυξημένης ψαθυρότητας του χαρτιού κατά τη γήρανση του, βρέθηκε στην εργασία των *Fellers et al. (1989)*, όπου απλώς αναφέρεται ως υπόθεση και υποδεικνύεται το κενό έρευνας στον τομέα αυτό. Οι *Bresee et al. (1986)* χρησιμοποίησαν τις μεταβολές της ερπυστικής συμπεριφοράς (creep behavior) λόγω της φυσικής γήρανσης για τη χρονολόγηση κυτταρινικών υφασμάτων με σχετική επιτυχία.

3.4. Μηχανική Φθορά

Μηχανική φθορά θεωρείται αυτή που μπορεί να δημιουργηθεί από κακό χειρισμό (σχισίματα, τσαλακώματα, τρύπες κ.λπ.). Η φύλαξη και ο χειρισμός αρχαιακού και βιβλιακού υλικού πρέπει να εξασφαλίζουν προστασία από τέτοιου είδους βλάβες (*Σαλή 1988, Page et al. 1994, Ogden 1999b*).

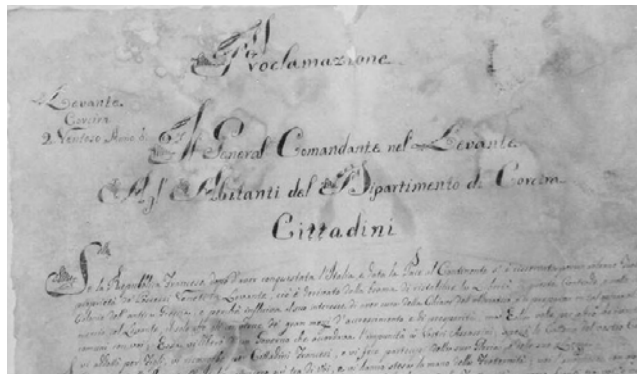


3.5. Βιολογική Φθορά

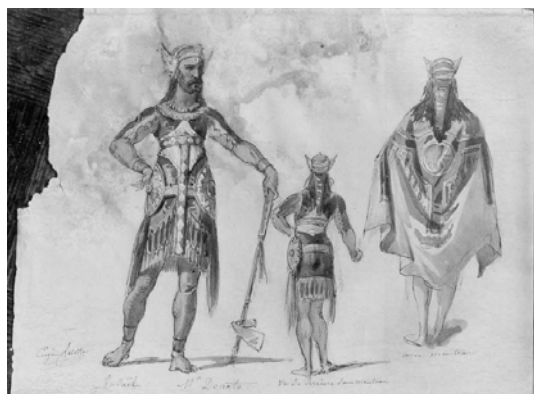
Η κυτταρίνη, καθώς και το άμυλο και η ζωική κόλλα που χρησιμοποιήθηκαν κατά καιρούς για υδροφοβίωση (κολλάρισμα) αλλά και το δέρμα και η περγαμινή, αποτελούν εξαιρετικό υπόστρωμα ανάπτυξης μυκήτων και βακτηριδίων. Επίσης, αποτελούν τροφή για πολλά έντομα και τρωκτικά.

Οι μύκητες προκαλούν στο χαρτί έγχρωμες κηλίδες (συνήθως μαύρες, κίτρινες, πράσινες ή μοβ), τα δε βακτηρίδια στίγματα. Οι μικροοργανισμοί αυτοί τρέφονται με το χαρτί και τα άλλα οργανικά υλικά που το συνοδεύουν και παράγουν σαν μεταβολικά προϊόντα οργανικά και ανόργανα οξέα, βάσεις, χηλικούς παράγοντες, ένζυμα και χρωστικές. Οι κυτταρινάσες, πρωτεάσες, ταννάσες, β-γλυκοσιδάσες και πολλά οργανικά και ανόργανα οξέα που παράγονται από τα κύτταρα των μικροοργανισμών (Valentin et al. 1998) παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην υδρόλυση της κυτταρίνης (Gallo et al. 1998) και των πρωτεϊνικών υλικών (δέρμα, περγαμινή, ζωική κόλλα). Στοιχεία της μορφολογίας των μυκήτων, παρουσίαση των αποτελεσμάτων της δράσης τους και των τρόπων απολύμανσης και καθαρισμού τους παρουσιάζονται από τους Szczepanowska (1986) και Nitterus (2000).

Η ανάπτυξη των μυκήτων και των βακτηριδίων ευνοείται σε σχετικά ψηλές θερμοκρασίες (28°C) και μεγάλη σχετική υγρασία (80-90%). Έχει δείχτει ότι χαρτί τύπου Whatman σε 50% RH και 22°C περιέχει 7,4% νερό, ποσότητα που δεν εγκυμονεί κινδύνους ανάπτυξης μικροοργανισμών. Σε 63% όμως RH και στους 20°C η ποσότητα νερού φθάνει το 7,9%, ποσοστό που θεωρείται επικίνδυνο για μικροβιακή ανάπτυξη (Valentin et al. 1998, σελ. 85-88). Οι ίδιοι ερευνητές έδειξαν ότι είναι δυνατόν να ελεγχθεί η μικροβιακή ανάπτυξη ακόμα και σε επικίνδυνα επίπεδα υγρασίας εφόσον εξασφαλιστεί ένας ελάχιστος βαθμός κυκλοφορίας του αέρα της τάξης των 0,48-1,2 ACH (Air Changes per Hour, αλλαγές αέρα ανά ώρα).



Εικόνα 46: Χειρόγραφο προσβεβλημένο από μύκητες (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)



Εικόνα 47: Αριστερά: Ακουαρέλα προσβεβλημένη από μύκητες. Το χαρτί είναι σαθρό και διαλύεται. Δεξιά: Μετά τη λεύκανση με χλωραμίνη-T, ενίσχυση, στερέωση και συμπλήρωση. Ο φωτισμός πριν και μετά είναι λίγο διαφορετικός, αλλά μετά τη λεύκανση τα χρώματα φαίνονται πράγματι πιο ζωντανά λόγω της μεγαλύτερης αντίθεσης με το λευκότερο χαρτί (Πηγή: Προσωπικό αρχείο).

Στους χώρους αποθήκευσης πρέπει να παρακολουθούνται συνεχώς οι συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας και να ρυθμίζονται σε σταθερά επίπεδα όπως συνιστάται η μεν θερμοκρασία στους 16-18°C (μέγιστη 21) η δε σχετική υγρασία στο 50-55% (μέγιστη 60%)

με κατάλληλα κλιματιστικά μηχανήματα (*AS 4390-1996*). Στις συνθήκες αυτές οι μικροοργανισμοί δεν νεκρώνονται αλλά αδρανοποιούνται.

Εδώ, αναφέρονται ορισμένοι από τους πιο συνηθισμένους μύκητες που αναπτύσσονται στο χαρτί: *Aspergillus niger*, *Aspergillus glaucus*, *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus terreus*, *Fusarium oxysporum*, *Penicillium commune*. Επίσης τα ευρέως διαδεδομένα γένη μυκήτων *Rhizopus*, *Mortierella*, *Mucor* και *Cunninghamella* έχουν απομονωθεί από το περιβάλλον αρχείων και βιβλιοθηκών και τα *Alternaria*, *Acremonium*, *Cladosporium*, *Ericocccum* και *Scopulariopsis* συναντώνται συχνά σε μολυσμένα βιβλία και αρχεία (*Valentin 1986, Tomazello et al. 1995, Nyuksha et al. 1997*).

Μικροοργανισμός	Θερμοκρασία (°C)			RH (%)		Απαραίτητη υγρασία του χαρτιού για ανάπτυξη (%)	Ελάχιστη RH που επιτρέπει ανάπτυξη (%)	Ελάχιστος χρόνος απαραίτητος για ανάπτυξη στο χαρτί (ημέρες)
	Opt	Min	Max	Opt	Min			
<i>Bacillus subtilis</i>	25-35	5	50	90-100	65	>10-12	90	2 σε 100% 5 σε 90%
<i>Penicillium commune</i>	24-30	-5	50	65-100	50	>7	83,5% στους 10°C 77,0% στους 15°C 72,5% στους 25°C	5 σε 100% 120 σε 70%
<i>Aspergillus niger</i>	24-30	-10	50	75-100	50	>7-8	95% στους 10°C 90% στους 15°C 85% στους 25°C	7 σε 100% 130 σε 85%

Πίνακας 5: Μικροοργανισμοί με υψηλή ενζυματική δραστηριότητα επί της κυτταρίνης που συνήθως απομονώνονται στο χαρτί και στο περιβάλλον. Απαραίτητες συνθήκες για την ανάπτυξή τους (Πηγή: *Valentin et al. 1998, σελ. 87, πιν.1*).

Τα έντομα, κυρίως το ψαράκι και το σαράκι τρέφονται με το χαρτί και δημιουργούν τρύπες που πολλές φορές διαπερνούν το βιβλίο ή διαδρομές σε πάχος πολλών φύλλων. Έντομα που μπορούν να προκαλέσουν φθορά σε αρχαιακό και βιβλιακό υλικό είναι (*Rust et al. 1996*): *Thermobia domestica*, *lasioderma serricornis*, *periplaneta americana*, *supella longipalpa* και διάφορα είδη των οικογενειών *Lyctidae* (*lyctus brunneus*, *l. linearis*, *trogoxylon prostomoides*) και *Anobiidae*. Τα ποντίκια δημιουργούν τεράστια προβλήματα γιατί μπορούν να καταστρέψουν τα βιβλία ολοκληρωτικά. Αρχικά τρώνε τις άκρες των βιβλίων και τα λερώνουν με ούρα.



Εικόνα 48: Διαδρομές σε φύλλο χαρτιού που έχουν δημιουργηθεί από σαράκι (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

Στους χώρους αποθήκευσης πρέπει να τοποθετούνται παγίδες για έντομα και τρωκτικά, ώστε να διαπιστωθεί αμέσως η προσβολή του χώρου. Στο παρελθόν, η συνήθης τακτική ήταν οι απολυμάνσεις του υλικού είτε επί τόπου είτε σε θαλάμους απολύμανσης. Η χρήση ουσιών όπως το αιθυλενοξειδίο και το βρωμιούχο μεθύλιο ήταν γενική. Η επικινδυνότητα τους όμως προκάλεσε στροφή σε πιο ήπιες και ακίνδυνες μεθόδους (χρήση αζώτου ή διοξειδίου του άνθρακα, βαθιά ψύξη, *Valentin et al. 1990, Kaplan et al. 1996, Rust et al. 1996*). Σήμερα πιστεύεται ότι η απόλυτη εξολόθρευση των βιολογικών παραγόντων φθοράς είναι ανέφικτη (σπόρια μυκήτων και βακτήρια είναι συνεχώς παρόντα στον αέρα και στα ρούχα των μελών του προσωπικού αρχείων και βιβλιοθηκών) και όλη η προσπάθεια έχει επικεντρωθεί στο σωστό έλεγχο των συνθηκών διατήρησης. Οι σύγχρονες τάσεις παρουσιάζονται από τους *Craig (1986), Smith (1986), Valentin (1986), Valentin et al. (1990), Kaplan et al. (1996)*. Παρουσίαση των μεθόδων απολύμανσης γίνεται στο σχετικό κεφάλαιο παρακάτω.



4. Μέθοδοι Συντήρησης Χαρτιού

Η συντήρηση χαρτιού περιλαμβάνει τα εξής κύρια στάδια:

- Προεργασία
- Απομόνωση του αντικειμένου
- Στεγνός καθαρισμός
- Απολύμανση
- Υγρός καθαρισμός
 - Πλύσιμο με νερό
 - Ένζυμα
 - Λεύκανση
- Χημική σταθεροποίηση
 - Αποξίνιση (υδατική, σε οργανικούς διαλύτες, σε αέρια φάση, μαζική αποξίνιση)
 - Άλλες μέθοδοι (βοριοϋδρίδιο, αδρανοποίηση μετάλλων μετάπτωσης, αντιμετώπιση της διάβρωσης της μελάνης σιδήρου)
- Αποκατάσταση μηχανικών φθορών – Συμπλήρωση (με γιαπωνέζικο χαρτί, leafcasting)
- Στερέωση και ενίσχυση (lamination, εμποτισμός, paper splitting, μαζικές μέθοδοι)

Στα επόμενα κεφάλαια θα αναλυθούν οι στόχοι του κάθε σταδίου και θα παρουσιαστούν οι μέθοδοι συντήρησης (βιβλιογραφική επισκόπηση, γενικές αρχές, υλικά και συσκευές, κριτική θεώρηση) που συνδέονται με κάθε στάδιο.

4.1. Προεργασία

Στο πρώτο αυτό αρχικό στάδιο γίνεται εκτίμηση της φθοράς, μέτρηση του pH του χαρτιού (με ηλεκτρόδιο επαφής, μη καταστρεπτικά) και μερικές προκαταρκτικές δοκιμές (σταθερότητα μελανιού, χρωμάτων, σφραγίδων στο νερό ή σε άλλους διαλύτες κ.λπ.) και αποφασίζεται η διαδικασία που θα ακολουθηθεί. Αν πρόκειται για βιβλίο πρέπει να ελεγχθεί για τυχόν ελλείψεις (φύλλα που μπορεί να λείπουν, χαρακτηριστικά, χάρτες, εσώφυλλα κ.λπ.). Η φωτογραφική αποτύπωση και τεκμηρίωση είναι απαραίτητη σε αυτό το στάδιο, αλλά και σε όλα τα υπόλοιπα ώστε να μη χαθούν πολύτιμες πληροφορίες για την αρχική κατάσταση αλλά και για την πορεία συντήρησης που ακολουθήθηκε.

Συχνά, είναι απαραίτητη η επιστημονική διερεύνηση της προέλευσης και των ιδιοτήτων των υλικών που συνυπάρχουν στο προς συντήρηση αντικείμενο, καθώς και η διάγνωση της φθοράς τους. Μερικά από τα συνήθη θέματα προς διερεύνηση είναι η σύσταση των μελανιών και των χρωστικών, η προέλευση και το σύστημα βυρσοδεψίας των δερμάτων (*Nikolova et al. 1996*), η σύσταση, προέλευση και επεξεργασία των χαρτιών. Τα αποτελέσματα της διερεύνησης χρησιμοποιούνται για την επιλογή συμβατών υλικών και ασφαλών μεθόδων επέμβασης. Δυστυχώς, σπανίως ένας συντηρητής έχει πρόσβαση σε επιστημονικό εργαστήριο, με συνέπεια βλάβες αντικειμένων λόγω λανθασμένων επεμβάσεων.

4.2. Απομόνωση του αντικειμένου

Σε δεύτερη φάση, πρέπει το αντικείμενο από χαρτί που θα συντηρηθεί να απομονωθεί από ό,τι τυχόν το συνοδεύει. Αν πρόκειται για βιβλίο που απαιτεί μεγάλες επεμβάσεις, συνήθως πρέπει να χωριστεί σε φύλλα. Αν πρόκειται για γραφικό, πρέπει να αποκολληθεί από το μουσαμά, το χαρτί ή το χαρτόνι πάνω στα οποία πιθανόν να είναι κολλημένο, συνήθως υγραίνοντας ελαφρά το προς αφαίρεση υλικό ή χρησιμοποιώντας επιθέματα ή ένζυμα (*Bluher et al. 1997*). Η διαδικασία αυτή πρέπει να γίνει προσεκτικά και χωρίς να δημιουργήσει φθορές. Τη χρήση επιθεμάτων από Carborol (πολυακρυλικά οξέα) για το σκοπό αυτό μελέτησαν οι *Bluher et al. (1995)*.

Σε σπάνιες περιπτώσεις που το συνοδευτικό υλικό είναι σε καλή κατάσταση, δεν θέτει σε κίνδυνο το αντικείμενο και δεν εμποδίζει στην εκτέλεση των υπόλοιπων βημάτων, η επέμβαση μπορεί να πραγματοποιηθεί στο σύνολο του αντικειμένου. Αν πάντως ο συντηρητής προβεί σε απομόνωση του αντικειμένου, όλα τα υλικά που θα αφαιρεθούν καταγράφονται. Σε περίπτωση που αποτελούν λειτουργικό μέρος του αντικειμένου και συνεισφέρουν στην εσωτερική του αξία, συντηρούνται χωριστά, ενισχύονται, σταθεροποιούνται χημικά και ενσωματώνονται σε αυτό στο τελικό στάδιο (π.χ. δερμάτινα εξώφυλλα, διακοσμητικά χαρτιά κ.λπ.)

4.3. Στεγνός καθαρισμός

Γίνεται με ένα σκληρό και φαρδύ πινέλο και αφαιρεί τη σκόνη και τα ξένα σώματα. Με ένα χειρουργικό νυστέρι και μια λαβίδα μπορούν να αποκολληθούν τυχόν κολλημένα αντικείμενα. Με μια λευκή γόμα σβησίματος μπορούν να καθαριστούν πιο επίμονοι λεκέδες. Μερικά από τα ίχνη που μπορεί να φέρει ένα έγγραφο ή βιβλίο (π.χ. δακτυλικά αποτυπώματα, σταγόνες κεριού) πιθανόν να είναι σημαντικά ιστορικά στοιχεία, γι' αυτό χρειάζεται περίσκεψη κατά τους καθαρισμούς ώστε αυτά να μην καταστραφούν. Σε πολλά βιβλία οι δημοφιλέστερες σελίδες έχουν περισσότερα ίχνη χρήσης, τα οποία δεν πρέπει να καθαρίζονται ώστε το στοιχείο αυτό να διατηρηθεί.

Καθαρισμός με laser

Οι σχετικές δημοσιεύσεις παρουσιάζουν αντικρουόμενα αποτελέσματα όσον αφορά τις επιπτώσεις της χρήσης των laser για τον καθαρισμό του χαρτιού. Οι *Caverhill et al. (1999)* αναφέρουν κιτρίνισμα του χαρτιού μετά από καθαρισμό του με Nd:YAG laser στα 1,06 μm και υγρή θερμική γήρανση, καθώς και άμεση οξειδωσή του. Οι *Kolar et al. (2000a)* χρησιμοποιώντας Nd:YAG laser στα 1064 nm, διάρκεια παλμού τα 6 ns και ροή ενέργειας μέχρι 1,5 j/cm², δεν βρήκαν ενδείξεις οξειδωσης αλλά διαπίστωσαν ενδοδιασύνδεση (crosslinking) της κυτταρίνης. Η χρήση του excimer laser στα 308 nm προκάλεσε πτώση του DP και ελάττωση της λαμπρότητας, αλλά του Nd:YAG laser στα 532 nm δεν είχε αρνητικές συνέπειες (*Kolar et al. 2000b*).

4.4. Απολύμανση

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι κύριες μέθοδοι απολύμανσης που έχουν χρησιμοποιηθεί ως σήμερα (εκτός των ήπιων σύγχρονων μεθόδων που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 3.5). Για τις περισσότερες από αυτές, οι ερευνητές στις αντίστοιχες δημοσιεύσεις τους δεν εμφανίζουν στοιχεία που αφορούν κινδύνους για το προσωπικό, τους χρήστες αλλά πολλές φορές και τα αντικείμενα. Κριτικές και συγκριτικές μελέτες των διαφόρων μεθόδων απολύμανσης έχουν δημοσιευθεί από τους *Craig (1986)*, *Smith (1986)*, *Valentin (1986)*. Μέθοδοι και χημικές ουσίες για την απολύμανση αρχείων παρουσιάζονται από τον *Nitterus (2000)*.

- Θυμόλη: Η χρήση της περιγράφεται από τον *Johnson (1988)*. Ο *Craig (1986)* ερεύνησε την αποτελεσματικότητά της καταλήγοντας ότι δεν αποτελεί μυκητοκτόνο αλλά μυκοστατικό. Οι *Daniels et al. (1986c)* έδειξαν ότι κατά τη χρήση της απορροφάται από το χαρτί υφιστάμενη φωτοοξειδωση, με συνέπεια το κιτρίνισμα του χαρτιού. Οι υψηλές θερμοκρασίες και τα διαστήματα έκθεσης του χαρτιού σε αυτά (>73°C και >72 ώρες, *Craig 1986*) αντιστοιχούν σε καταστάσεις τεχνητής γήρανσης και θα έπρεπε να αποφεύγονται.
- Τεταρτοταγή Άλατα του Αμμωνίου: Αποτελεσματικά κατά των μυκήτων σε ~1% διάλυμα σε νερό, οι τασιενεργές τους ιδιότητες βοηθούν και στον καθαρισμό των λεκέδων. Συνιστώνται 3 πλύσεις με νερό 50°C μετά την απολύμανση (η συγκέντρωσή τους στο χαρτί ελαττώνεται στα 400 ppm). Μελέτη τεχνητής γήρανσης έδειξε ότι μετά από τις πλύσεις δεν υπάρχουν αρνητικές συνέπειες στο ρυθμό της γήρανσης (*Strzelczyk et al. 1986*). Δεν παρουσιάζονται στοιχεία για την τοξικότητά τους.
- Βρωμιούχο μεθύλιο: Χρησιμοποιείται σαν μυκητοκτόνο, πολλές φορές σε συνδυασμό με οξειδίο του αιθυλενίου (*Craig 1986*), του οποίου δεν έχει την αποτελεσματικότητά.
- Παραδιγλωροβενζόλιο: Συστήνεται από τον *Johnson (1988)* σαν εντομοαπωθητικό αλλά και εντομοκτόνο.
- Οξειδίο του αιθυλενίου (*Fischer 1977, Ballard et al. 1986, Craig 1986, Residori et al. 1986, Smith 1986, Valentin 1986, Hengemihle et al. 1995, Nitterus 2000*): Πολύ αποτελεσματικό για τη μαζική αποστείρωση αρχειακού και βιβλιακού υλικού, είναι όμως τοξικό, καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και έχει σημαντική υπολειμματικότητα. Η χρήση του έχει απαγορευτεί ή αναμένεται να απαγορευτεί σε πολλές χώρες (*Adamo et al. 1998*). Όπου χρησιμοποιείται, απαιτούνται πολύ αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες και πολλαπλά μέτρα ασφάλειας.
- Φορμαλδεΰδη: Η χρήση της για την απολύμανση των χώρων και του υλικού (in situ) της Βιβλιοθήκης της Ρωσικής Ακαδημίας Επιστημών μετά τη φωτιά του 1988 περιγράφεται από τους *Nyuksha et al. (1997)*. Οι χώροι της βιβλιοθήκης κατακλύστηκαν με φορμαλδεΰδη (40g/m³ αέρα), η οποία εξουδετερώθηκε με αμμωνία. Αγνοούνται οι τοξικές και καρκινογόνες επιδράσεις της φορμαλδεΰδης.
- Ακτινοβολία γ: Σε μελέτη των *Tomazello et al. (1995)*, δόσεις μέχρι 20 kGy δεν κατόρθωσαν να νεκρώσουν τους μύκητες σε μολυσμένο χαρτί, παρόλο που μείωσαν σημαντικά το μικροβιακό του φορτίο. Στη μελέτη αυτή δεν παρουσιάζονται στοιχεία για την επίδραση της ακτινοβολίας στο χαρτί. Το θέμα αυτό εξέτασαν οι *Adamo et al. (1998)* οι οποίοι μέτρησαν αποπολυμερισμό και κιτρίνισμα χαρτιού Whatman no 1 ακόμα και με μικρές δόσεις των 2 kGy. Σε επόμενη διεξοδική μελέτη τους πάντως, θεωρούν ότι δόσεις της τάξης των 2 – 3 kGy θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την απολύμανση χαρτιού. Οι *Magaudda et al. (2000)* διερεύνησαν τα αποτελέσματα της ακτινοβολίας γ σε έντομα που συναντώνται σε βιβλιοθήκες και αρχεία. Κατέληξαν ότι πολύ μικρές δόσεις ακτινοβολίας προκαλούν στειρότητα στα έντομα με αποτέλεσμα την τελική εξόντωσή τους.

4.5. Υγρός καθαρισμός

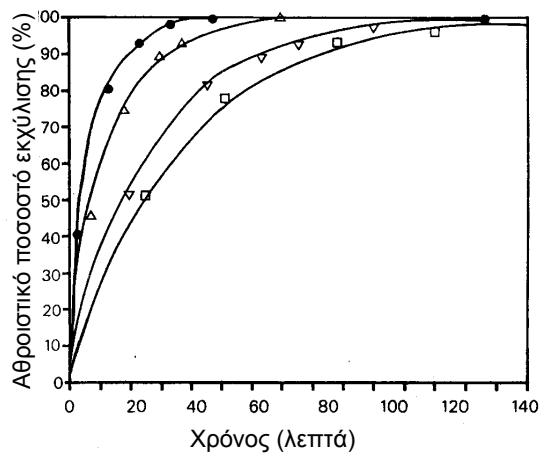
4.5.1. Πλύσιμο με νερό

Η απλή εμβάπτιση στο νερό αφαιρεί υδατοδιαλυτές έγχρωμες ουσίες που μπορεί να προέρχονται από μεταβολικές διεργασίες μικροοργανισμών, υδρόλυση ή/και οξειδωση των συστατικών του χαρτιού, προκαλώντας έτσι καθαρισμό αλλά και χημική σταθεροποίηση. Προτιμάται χλιαρό, καθαρό, πόσιμο νερό χωρίς χλώριο και ιόντα μετάλλων μετάπτωσης ή εμφιαλωμένο – η υψηλή τιμή σκληρότητας που προέρχεται από άλατα Ca και Mg είναι επιθυμητή – έναντι του απεσταγμένου ή απιονισμένου (Hey 1979, Tang 1981, Lienardy et al. 1990a, Bansal 1998). Η Burgess (1986) χρησιμοποιώντας gel permeation chromatography υπολόγισε την κατανομή των μοριακών βαρών κυτταρίνης που είχε πλυθεί με νερό που περιείχε μικρές ποσότητες αλάτων (έως 40 ppm) μετά από τεχνητή γήρανση. Κατέληξε ότι το νερό του τοπικού υδραγωγείου και το θειικό ασβέστιο είχε καλύτερα αποτελέσματα από το ανθρακικό ασβέστιο και το απιονισμένο νερό.

Για να διευκολυνθεί η διαβροχή του χαρτιού από το νερό (ιδιαίτερα αν έχει προσβληθεί από μύκητες, που παράγουν υδρόφοβα μεταβολικά προϊόντα ή αν έχει υποστεί υδροφοβίωση), συνιστάται ο ψεκασμός του φύλλου με διάλυμα αιθανόλης ή ισοπροπανόλης σε νερό πριν το λουτρό (30 – 50 % αλκοόλη, Hey 1979, Lienardy et al. 1990a, Sistach 1996). Συνήθως επαρκούν 3 ή 4 ανανεώσεις του νερού κάθε 5-10 λεπτά με συνολικό χρόνο λουτρού τα 40-60 λεπτά. Η διαδικασία του πλυσίματος μπορεί γενικά να παραταθεί για πολλές ώρες, εφόσον δεν υπάρχουν ορατές αλλαγές (π.χ. σε μελάνια), αλλά καλό είναι να διακόπτεται όταν το νερό πάψει να χρωματίζεται κίτρινο. Τοπικό υγρό καθαρισμό μπορεί να εφαρμοστεί σε τραπέζι κενού.

Πριν εφαρμοστεί υγρή διεργασία, πρέπει να ελεγχθεί αν τα μελάνια και τα χρώματα είναι διαλυτά στο νερό ή στον οργανικό διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί, γιατί θα αλλοιωθούν. Αν υπάρχουν υδατοδιαλυτά χρώματα ή μελάνια πρέπει να γίνει στερέωση – fixing – πριν το λουτρό (Bredereck et al. 1988, Bluher et al. 1999, Bicchieri et al. 1996b). Το χαρτί, κατά τις υγρές διεργασίες πρέπει να υποστηρίζεται, ώστε να μην ασκούνται επάνω του τάσεις που θα προκαλέσουν μείωση της αντοχής του ή φθορές. Συνήθως, για υποστήριξη χρησιμοποιείται μη υφασμένος πολυεστέρας²⁶ (Hey 1979). Στο τέλος των υδατικών διεργασιών, το χαρτί τοποθετείται ανάμεσα από λεία καθαρά ξύλινα πλακίδια, πολυεστερικό φιλμ²⁷, στυπόχαρτα και τελικά holytex και στεγνώνει υπό ελαφρά πίεση (σε πρέσα) για να αποφευχθούν παραμορφώσεις.

Το απλό πλύσιμο με νερό, εκτός από τον καθαρισμό του χαρτιού προκαλεί και μερική αποξίνιση, γιατί διαλύει το υδατοδιαλυτό μέρος των όξινων συστατικών (Hey 1979, Lienardy et al. 1990a). Πολλοί ερευνητές έχουν μετρήσει αύξηση της ελαστικότητας και της αντοχής στις αναδιπλώσεις μετά από υδατικές διεργασίες, την οποία αποδίδουν στην αναδιάταξη των



Εικόνα 49: Επίδραση της εμβάπτισης σε νερό 40°. Αλλαγή νερού κάθε 5 λεπτά (●), 10 λεπτά (Δ), 20 λεπτά (▽), 30 λεπτά (□) (Πηγή: Lienardy et al. 1990a, σελ. 25)

²⁶ Εμπορικά ονόματα: Holytex, Remay. Πολυεστερικό υδατοδιαπερατό υλικό σε φύλλα, μη υφασμένο, ώστε να μην αφήνει ίχνη της δομής του πάνω στο χαρτί ούτε και μετά από πίεση.

²⁷ Εμπορικό όνομα: Melinex. Διαφανές πολυεστερικό φιλμ χωρίς πλαστικοποιητές.

ινών της κυτταρίνης και την παρεμβολή μορίων νερού στους δεσμούς Η μεταξύ των μορίων της κυτταρίνης (Lienardy *et al.* 1990a). Παράλληλα όμως, μετά από υδατικές διεργασίες πολύ συχνά έχει μετρηθεί σημαντική ελάττωση της αντοχής στον εφελκυσμό (Wilson *et al.* 1981, *p.* 99, Lienardy *et al.* 1990a, Green *et al.* 1991, Sistach 1996).

4.5.2. Οργανικοί διαλύτες

Η χρήση τους έχει διερευνηθεί ελάχιστα ως προς τις πιθανές βλαπτικές συνέπειες στο χαρτί. Η παρουσίασή τους γίνεται με κάθε επιφύλαξη και μόνο για λόγους πληρότητας.

Ονομασία	Χρήση	Βιβλιογραφικές Παραπομπές
N- μεθυλ-2-πυρρολιδόνη	Χρησιμοποιείται σαν διαλύτης για γηρασμένη αμυλόκολλα	Harding (1977)
Τετραχλωράνθρακας, μεθανόλη	Διαλύουν λιπαρούς λεκέδες	Johnson (1988)
Εξάνιο και τολουένιο	Διαλύουν λιπαρούς λεκέδες και αφαιρούν αυτοκόλλητες ταινίες (σελοτέηπ)	Johnson (1988)
1,1,1, τριχλωροαιθάνιο	Διαλύει λάδι, γράσο, κερί, βερνίκια, ρητίνες και πίσσα.	Johnson (1988)

Πίνακας 6: Οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση χαρτιού

4.5.3. Ένζυμα

Η απόλυτη εκλεκτικότητα που επιδεικνύουν ορισμένα ένζυμα αποτελεί τη βάση της χρήσης τους στη συντήρηση χαρτιού, αφού μπορούν να διαλυτοποιήσουν επιλεκτικά τις οργανικής προέλευσης κόλλες, αφήνοντας άθικτο το χαρτί. Έτσι, λεκέδες που προέρχονται από αλλοιωμένη, οξειδωμένη ή μουχλιασμένη αμυλόκολλα, ζωική κόλλα και ζελατίνη μπορούν να καθαριστούν με τη χρήση του κατάλληλου ενζύμου. Τα ένζυμα μπορούν επίσης να βοηθήσουν στη διαλυτοποίηση της κόλλας, επιτρέποντας το διαχωρισμό κολλημένων μεταξύ τους χαρτιών (ή και άλλων υλικών όπως μουσαμά, χαρτονιού κ.λπ.) χωρίς να προκληθούν φθορές.

Από τις πρώτες σχετικές εργασίες που παρουσιάστηκαν στη βιβλιογραφία είναι η εργασία των *Segal et al. (1977)*, στην οποία περιγράφεται η χρήση της αμυλάσης και της πρωτεάσης για την αφαίρεση αμυλόκολλας και ζωικής κόλλας. Ο *Hatton (1977)* περιγράφει τη χρήση επιθεμάτων μεθυλοκυτταρίνης με τα παραπάνω ένζυμα. Οι *Nyuksha et al. (1986)* διερεύνησαν τη χρήση της αμυλάσης για την απομάκρυνση της αμυλόκολλας. Προτείνουν συγκέντρωση του ενζύμου 1% και διάρκεια επέμβασης 20-30 λεπτά. Οι *Schwarz et al. (1999)* δημιούργησαν ένα εμπορικά διαθέσιμο επίθεμα που βασίζεται στην αμυλάση για την απομάκρυνση της αμυλόκολλας. Στην ίδια εργασία ελέγχουν τα αποτελέσματα της χρήσης του επιθέματος, προτείνουν την καλύτερη μέθοδο εφαρμογής του και περιγράφουν τη χρήση της μεθόδου σε εργασία πεδίου. Οι *Bluher et al. (1997)* επιχείρησαν με χρήση λιπάσης να αφαιρέσουν λεκέδες ξηραϊνόμενων ελαίων από χαρτί χωρίς όμως επιτυχία.

4.5.4. Λεύκανση

Στις υγρές διεργασίες καθαρισμού συγκαταλέγεται και η λεύκανση. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές λεύκανσης αλλά όσες βασίζονται σε οξειδωτικά αντιδραστήρια τείνουν να εγκαταλειφθούν και η χρήση τους δεν συνιστάται γιατί προκαλούν εκτεταμένη οξείδωση και καταστροφή στο χαρτί. Όπως αναφέρει η *Hey (1977)*, "*Η λεύκανση είναι η επέμβαση συντήρησης που θα μπορούσε να προκαλέσει τη μεγαλύτερη ζημιά στο χαρτί ...*". Στην εισαγωγή δηλώνει ότι δεν έχει την πρόθεση να συνηγορήσει υπέρ της λεύκανσης και ότι "*η λεύκανση μπορεί να δικαιολογηθεί μόνον όταν οι λεκέδες υποβαθμίζουν την (συνολική) εικόνα του αντικειμένου ή καλύπτουν κείμενο ή γραφικά. Ακόμα και τότε (πρέπει να) εφαρμόζεται στο βαθμό που να βελτιώσει την (συνολική) εικόνα και όχι μέχρι την ολική εξαφάνιση των λεκέδων*"²⁸. Στο άρθρο αυτό παρουσιάζει τις κύριες μεθόδους λεύκανσης, δίνοντας πολλές πληροφορίες για το μηχανισμό δράσης τους, την πρακτική εφαρμογή τους και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους. Συνιστά να προηγείται και να έπεται της λεύκανσης αποξίνιση του αντικειμένου (εκτός της περίπτωσης του διοξειδίου του χλωρίου), γιατί άλλα λευκαντικά προκαλούν την έκλυση αερίων και άλλα είναι πολύ δραστικά στην όξινη περιοχή. Είναι υπέρ της επίμονης έκπλυσης και της "εξουδετέρωσης" των υπολειμμάτων των χλωριούχων λευκαντικών αμέσως μετά τη λεύκανση και πριν την αποξίνιση και προτείνει τη χρήση οξικού οξέος για το σκοπό αυτό (anti-chlor). Το θέμα της έκπλυσης των υπολειμμάτων των λευκαντικών και την ανάγκη εξουδετέρωσής τους συζητά ο *Daniels (1976)*. Εκτεταμένη βιβλιογραφική επισκόπηση των μεθόδων λεύκανσης έχει γίνει από τους *Lienardy et al. (1988)*. Πληροφορίες για την κινητική και το ρόλο του υδροξυλίου κατά τη λεύκανση δίνει ο *Strofer-Hua (1991)*.

²⁸ Οι σύγχρονες τάσεις υπαγορεύουν την αποφυγή της λεύκανσης αφενός μεν γιατί επιταχύνει την χημική υποβάθμιση του χαρτιού αλλά και γιατί αλλοιώνει την "ιστορία" του αντικειμένου. Η συζήτηση όμως αυτή άπτεται της ηθικής της συντήρησης και ξεφεύγει από τους στόχους της εργασίας αυτής. Η παρουσίαση της λεύκανσης στο κεφάλαιο αυτό γίνεται για λόγους πληρότητας της παρουσίασης των μεθόδων συντήρησης. Ο γράφων έχει εκτελέσει πολλές επεμβάσεις λεύκανσης κατά το παρελθόν αλλά σήμερα πλέον είναι πολύ επιφυλακτικός στη χρήση της.



Όνομασία – Τύπος	Χρήση - Ιδιότητες	Βιβλιογραφικές Παραπομπές
A. Οξειδωτικά Αντιδραστήρια		
1. Ενώσεις του Χλωρίου		
Υποχλωριώδες Νάτριο NaOCl	Πολύ αποτελεσματικό αλλά και το πιο βλαπτικό μετά το KMnO ₄ . Το λουτρό πρέπει να έχει pH πάνω από 10.	Hey (1977) Lienardy et al. (1988) Strofer-Hua (1991)
Υποχλωριώδες Ασβέστιο Ca(OCl) ₂	Ισχύει ό,τι και για το NaOCl. Το Ca(OCl) ₂ είναι προτιμότερο από το NaOCl γιατί είναι λιγότερο βλαπτικό. Τα υποχλωριώδη θεωρούνται τα μόνα λευκαντικά που μπορούν να καθαρίσουν λεκέδες από μύκητες.	Hey (1977) Lienardy et al. (1988) Strofer-Hua (1991)
Χλωραμίνη-Τ [4-CH ₃ C ₆ H ₄ S(O) ₂ NCI]Na ή Χλωραμίνη-B	Παλιότερα θεωρούνταν ήπιο λευκαντικό με καλό αποτέλεσμα (το χαρτί δεν γίνεται πολύ άσπρο όπως με τα υποχλωριώδη). Αποδείχτηκε ότι ξεπλένεται πολύ δύσκολα και δεν συστήνεται.	Daniels (1976) Hey (1977) Lienardy et al. (1988)
Διοξειδίο του Χλωρίου ClO ₂	Πολύ αποτελεσματικό για χαρτί με λιγνίνη. Επικίνδυνο γιατί είναι πολύ τοξικό και εκρηκτικό. Συνιστάται χαμηλό pH (κάτω του 5) (Lienardy) ή μεταξύ 7-9 (Donnithorne). Το αέριο παράγεται επί τόπου μετά από ανάμειξη φορμόλης και χλωριώδους νατρίου.	Hey (1977) Donnithorne (1979) Meynell (1979) Lienardy et al. (1988)
Χλωριώδες οξύ HClO ₂	Ήπιο και αργό λευκαντικό.	Hey (1977)
2. Αντιδραστήρια ελεύθερα χλωρίου		
Υπεροξειδίο του Υδρογόνου H ₂ O ₂	Σε όξινες συνθήκες είναι πολύ καταστρεπτικό γιατί απελευθερώνει φυσαλίδες οξυγόνου. Χρησιμοποιείται σε αλκαλικά διαλύματα. Δεν αφήνει υπολείμματα, έτσι δεν είναι απαραίτητη η έκπλυση του χαρτιού μετά τη λεύκανση (παρόλο που συνιστάται)	Hey (1977) Lienardy et al. (1988) Vodopivec et al. (1990) Strofer-Hua (1991)
Υπερμαγγανικό Κάλιο KMnO ₄	Πολύ ισχυρό οξειδωτικό. Λόγω του ιώδους χρωματισμού του δ/τος δεν είναι δυνατός ο οπτικός έλεγχος. Καταβυθίζεται μέσα στο χαρτί σκούρο καφέ ίζημα από διοξειδίο του μαγγανίου, το οποίο πρέπει να διαλυθεί σε δεύτερο στάδιο. Τα υπολείμματα Mn που παραμένουν στο χαρτί καταλύουν την περαιτέρω υποβάθμισή του. Δε χρησιμοποιείται πλέον.	Baynes-Cope (1977) Hey (1977) Lienardy et al. (1988) Vodopivec et al. (1990)
Υπερβορικό Νάτριο NaBO ₂ ·H ₂ O ₂	Αποτελεσματικό και αργό, δεν έχει όμως μόνιμα αποτελέσματα	Lienardy et al. (1988)
Όζον O ₃	Αποτελεσματική λεύκανση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αέρια μορφή αλλά και σε διάλυμα. Η Εταιρεία Archival Aids διαθέτει σύστημα λεύκανσης με όζον.	Lienardy et al. (1988)
B. Αναγωγικά Αντιδραστήρια		
Νατριοβόριο-υδρίδιο NaBH ₄	Βλ. σχετικό κεφάλαιο παρακάτω	Hey (1977) Lienardy et al. (1988)
Γ. Άλλες Μέθοδοι		
Φως	Δεν συνιστάται για χαρτί με μηχανικό πολτό. Το χαρτί βυθίζεται σε αλκαλικό διάλυμα (αραιό Ca(OH) ₂ ή Mg(HCO ₃) ₂ και το υπεριώδες φως κάτω από τα 400 nm αποκόπτεται με φίλτρα (Plexiglas, Mylar, Lexan). Συνιστώμενος χρόνος λεύκανσης: 3-5 ώρες για φυσικό φως, 8-16 ώρες για τεχνητό φως.	Schaeffer et al. (1997) Lienardy et al. (1988) Pavelka (1990)

Πίνακας 7: Μέθοδοι λεύκανσης χαρτιού

4.6. Χημική Σταθεροποίηση

4.6.1. Αποξίνιση

4.6.1.1. Γενικά

Η αποξίνιση είναι η κύρια μέθοδος χημικής σταθεροποίησης του χαρτιού. Αποτελεί ίσως το σημαντικότερο στάδιο στη συντήρηση χαρτιού, όσον αφορά τις μακροχρόνιες προοπτικές διατήρησής του. Από πολύ νωρίς αναγνωρίστηκε η αρνητική επίδραση της αυξημένης οξύτητας στη διάρκεια ζωής του χαρτιού αλλά οι εργασίες του Barrow (*Barrow et al. 1959, Roberson 1981*) διέδωσαν και παγίωσαν την άποψη αυτή στην μεγάλη μάζα του κοινού που σχετίζεται με αρχαία και βιβλιοθήκες.

Σκοπός της αποξίνισης είναι όχι μόνο η εξουδετέρωση της οξύτητας του χαρτιού, αλλά και η απόθεση μιας ουσίας που θα μπορέσει να εξουδετερώσει την οξύτητα που μπορεί να εμφανιστεί στο μέλλον (αλκαλικό απόθεμα, alkaline reserve). Η επάρκεια του αλκαλικού αποθέματος θεωρείται σημαντικό κριτήριο επιτυχίας μιας μεθόδου αποξίνισης (*Lienardy 1994, Begin 1998*). Το τελικό pH του χαρτιού πρέπει να είναι στην ουδέτερη ή ελαφρά αλκαλική περιοχή (7 – 9,5). Μεγαλύτερες τιμές pH ευνοούν άλλες πορείες υποβάθμισης, όπως την αλκαλική υδρόλυση και την αυτοοξειδωση (βλ. σχετικά κεφάλαια και στα *Whitmore et al. 1994, σελ. 26, Havermans et al. 1997, Kolar 1997*).

Η ιδέα της αποξίνισης εμφανίζεται τον 19^ο αιώνα. Περί το 1890 στο Λονδίνο, στο Victoria and Albert Museum άρχισε να χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό υδροξείδιο του βαρίου σε μεθανόλη (*Smith 1988*). Ακολούθησαν μέθοδοι βασισμένες σε υδατικά διαλύματα, σε οργανικούς διαλύτες και σε αέρια φάση. Πολλές από τις μεθόδους αυτές εγκαταλείφθηκαν για διάφορους λόγους ενώ άλλες εξελίχθηκαν σε περίπλοκα συστήματα μαζικής αποξίνισης βιομηχανικών διαστάσεων. Εκτεταμένη βιβλιογραφική επισκόπηση των μεθόδων αποξίνισης χαρτιού έχει γίνει από τους: *Mihram (1986a, 1986b, περιέχουν περιλήψεις των άρθρων και είναι δομημένα σε κεφάλαια ανά θέμα), Lienardy et al. (1990b), Lienardy (1991, 1994)*. Πρακτικές οδηγίες για την επιλογή του αποδοτικότερου συστήματος αποξίνισης και την υποδομή που απαιτείται σε μεγάλα εργαστήρια συντήρησης δίνουν οι *Bredereck et al. (1990)*.

Στα επόμενα κεφάλαια θα γίνει μια συνοπτική αναφορά στις σημαντικότερες μεθόδους αποξίνισης, με έμφαση στις μεθόδους που προτείνονται για χρήση σήμερα.

4.6.1.2. Γενικές Προδιαγραφές Μεθόδων Αποξίνισης

Η ιδανική μέθοδος αποξίνισης πρέπει να εξασφαλίζει (*Brandis 1994, Wittekind 1994*):

- Πλήρη απομάκρυνση του διαλυτού όξινου περιεχομένου
- Πλήρη εξουδετέρωση της παραμένουσας οξύτητας
- Απομάκρυνση όσο το δυνατόν περισσότερων προϊόντων της εξουδετέρωσης
- Απόθεση μιας χημικής ουσίας στο χαρτί που μπορεί να ανεβάσει το pH του στην περιοχή 8 - 9 (alkali reserve) και να το κρατήσει στην αλκαλική περιοχή για μεγάλο χρονικό διάστημα
- Ομοιόμορφη απόθεση του παράγοντα αποξίνισης, ακόμα και στο εσωτερικό ολόκληρου βιβλίου, αν πρόκειται για μέθοδο μαζικής αποξίνισης
- Η διαδικασία αποξίνισης (κυρίως ο διαλύτης) δεν πρέπει να έχει παρενέργειες πάνω στα υλικά που εφαρμόζεται (χαρτί, δέρμα, μελάνι, χρωστικές κ.λπ.) και πρέπει αποδεδειγμένα να μην επηρεάζει αρνητικά τη γήρανσή τους
- Τα υλικά που χρησιμοποιούνται πρέπει να μην είναι τοξικά για το προσωπικό και τους χρήστες και να είναι φιλικά προς το περιβάλλον

- Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας δεν πρέπει να εφαρμόζονται ακραίες συνθήκες που καταπονούν το υλικό (έντονη ξήρανση, υψηλές θερμοκρασίες, μηχανικές καταπονήσεις κ.λπ.)
- Δεν πρέπει να αλλοιώνεται η μορφή του αντικειμένου και να υπάρχουν υπολείμματα και παραμένουσες οσμές

Η ιδανική μέθοδος μαζικής αποξίνισης πρέπει να μπορεί να εφαρμοστεί σε κάθε είδους βιβλιακό και αρχαιολογικό υλικό χωρίς να απαιτείται προεπιλογή και ειδική προετοιμασία.

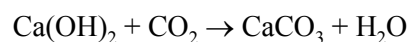
4.6.1.3. Αποξίνιση με υδατικά διαλύματα

Όπως αναφέρθηκε, μερική αποξίνιση πραγματοποιείται με απλό πλύσιμο με νερό για 1 έως 2 ώρες, λόγω της απομάκρυνσης των όξινων υδατοδιαλυτών συστατικών (Hey 1979, Lienardy et al. 1990a). Για το λόγο αυτό, αλλά και γιατί η διόγκωση του χαρτιού που επιτυγχάνεται με τη διαβροχή του επιτρέπει καλύτερη εισχώρηση του παράγοντα αποξίνισης, το στάδιο της πρόπλυσης θεωρείται απαραίτητο πριν την κυρίως αποξίνιση (Lienardy et al. 1990b). Έτσι, το αλκαλικό απόθεμα είναι περισσότερο, εφόσον προηγηθεί πρόπλυση (Lienardy et al. 1990a, 1990b). Η συνήθης πρακτική είναι να προστίθεται στο τελευταίο λουτρό πλύσης ποσότητα του παράγοντα αποξίνισης, που θα εξουδετερώσει και τις όξινες ομάδες που έχουν σχηματιστεί στα μόρια της κυτταρίνης από υδρόλυση ή οξείδωση αλλά και άλλες όξινες αδιάλυτες ουσίες (μη υδατοδιαλυτό όξινο περιεχόμενο του χαρτιού). Μέρος του παράγοντα αποξίνισης θα παραμείνει στο χαρτί και θα δημιουργήσει το αλκαλικό απόθεμα. Αναλυτικότερη προσέγγιση σε όλες τις πλευρές της αποξίνισης κάνουν οι Hey (1979), Lienardy et al. (1990b).

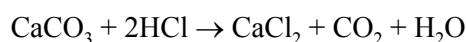
Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα και προτείνονται (Lienardy et al. 1990b):

- **Υδροξείδιο του Ασβεστίου Ca(OH)₂:** Είναι η ευκολότερη, φθηνότερη και η πιο διαδεδομένη μέθοδος. Επιπλέον, έχει ίσως και τα καλύτερα αποτελέσματα (Lienardy et al. 1990b). Μειονέκτημα της αποτελεί το υψηλό pH του λουτρού πλύσης (~ 12), που μπορεί να προκαλέσει χρωματική αλλαγή (κιτρίνισμα) σε χαρτιά που περιέχουν λιγνίνη και να αλλοιώσει το χρώμα της μελάνης σιδήρου (από μαύρο σε καφέ). Η μέθοδος έχει διερευνηθεί από τους Hey (1979), Calvini et al. (1988), Bredereck et al. (1990), Lienardy et al. (1990b), Pavelka (1990), Green et al. (1991), Sistach (1996, αναφέρει ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής αμέσως μετά την αποξίνιση), Zappala (1997). Οι Shahani et al. (1995) θεωρούν ότι καταβυθίζει τα ιόντα Cu, δυσκολεύοντας έτσι σημαντικά την απομάκρυνσή τους. Το πλύσιμο και η αποξίνιση του χαρτιού με υδροξείδιο του ασβεστίου στην ίδια διαδικασία έχει μελετηθεί από την Tang (1981) σε σύστημα συνεχούς ροής. Οι Kolar et al. (1996), στηριζόμενοι σε αποτελέσματα μετρήσεων του βαθμού πολυμερισμού συντηρημένων και τεχνητά γηρασμένων δειγμάτων χαρτιού θεωρούν την μέθοδο καλύτερη από αυτή με Mg(HCO₃)₂.

Σύμφωνα με την Hey (1979), προστίθενται 2 g Ca(OH)₂ ανά λίτρο νερού και το αιώρημα παραμένει ώστε να κατακαθίσει το αδιάλυτο (διαλυτότητα Ca(OH)₂: 1,63g/l). Το υπερκείμενο διαυγές διάλυμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως είναι αλλά συνήθως αραιώνεται 1:1 με νερό (~ 0,8g/l ή 0,01 M), ώστε να καθυστερήσει η δημιουργία ιζήματος CaCO₃ από απορρόφηση CO₂ της ατμόσφαιρας. Συνιστάται λουτρό μισής ώρας. Το υδροξείδιο του ασβεστίου που παραμένει στο χαρτί μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο, αντιδρώντας με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας.



Το παραγόμενο ανθρακικό ασβέστιο αποτελεί το αλκαλικό απόθεμα που μπορεί να εξουδετερώσει τα οξέα όπως φαίνεται από την αντίδραση:



- **Όξινο Ανθρακικό Μαγνήσιο Mg(HCO₃)₂:** Αποτελεί την δεύτερη πιο διαδεδομένη μέθοδο. Δίνει πολύ καλά αποτελέσματα μηχανικών αντοχών μετά από υγρή τεχνητή γήρανση αλλά όχι τόσο καλά μετά από ξηρή τεχνητή γήρανση (Calvini et al. 1988,

Lienardy et al. 1990b). Σαν μειονεκτήματα της μεθόδου αναφέρονται η χρωματική αλλαγή (κιτρίνισμα εντονότερο από την προηγούμενη μέθοδο) ειδικά των χαρτιών που περιέχουν λιγνίνη, η αλλοίωση του χρώματος της μελάνης σιδήρου και η αίσθηση ότι το χαρτί αποκτά μετά την αποξίνιση "σκονισμένη" υφή (gritting effect) λόγω της απόθεσης του παράγοντα αποξίνισης. Αναφέρεται ότι οι αποθέσεις αυτές μετά από υγρή θερμική γήρανση μετατρέπονται σε σκοτεινές κηλίδες (foxing stains, *Hey 1979, Kolar et al. 1996*). Η μέθοδος έχει διερευνηθεί από τους *Wilson et al. (1981), Calvini et al. (1988), Bredereck et al. (1990), Lienardy et al. (1990b), Pavelka (1990), Hanus (1994), Kolar et al. (1996), Sistach (1996), Zappala (1997), Bansa (1998)*. Οι *Shahani et al. (1986)* αναφέρουν ελάττωση της καταλυτικής δράσης των ιόντων σιδήρου και χαλκού στην αυτοοξειδωση της κυτταρίνης μετά από αποξίνιση με $Mg(HCO_3)_2$. Αυξημένο ρυθμό γήρανσης μέτρησαν οι *Daniel et al. (1990)* σε χαρτιά από χημικό πολτό που αποξινίστηκαν με $Mg(HCO_3)_2$ και εκτέθηκαν σε μολυσμένο με SO_2 και NO_2 περιβάλλον. Αντίθετα, χαρτί φίλτρου και εφημερίδας έδειξαν ότι προστατεύονται από τη μόλυνση του περιβάλλοντος μετά την αποξίνιση.

Η απλούστερη και ασφαλέστερη μέθοδος προετοιμασίας περιγράφεται από την *Hey (1979)*: προστίθεται ποσότητα 1,5 – 8,8 g υδροξειδίου του μαγνησίου ανά λίτρο νερού και κατόπιν διαβιβάζεται διοξείδιο του άνθρακα μέχρι την πλήρη διάλυση του ιζήματος. Η τελική συγκέντρωση σε $Mg(HCO_3)_2$ καθορίζεται από την αρχική προσθήκη $Mg(OH)_2$. Για να επιτευχθεί η προτεινόμενη συγκέντρωση 0,04 M, απαιτούνται 2,33 g $Mg(OH)_2$ /l διαλύματος. Άλλοι ερευνητές προτείνουν τη χρήση βασικού ανθρακικού μαγνησίου ή ανθρακικού μαγνησίου, αλλά σύμφωνα με την *Hey (1979)*, αυτές οι μέθοδοι είναι πιο περίπλοκες, χρειάζονται τιτλοδότηση του τελικού διαλύματος για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης και μπορεί να μολύνουν το διάλυμα με ιόντα σιδήρου.

Το όξινο ανθρακικό μαγνήσιο που παραμένει στο χαρτί μετατρέπεται σε ανθρακικό μαγνήσιο ή σύμφωνα με κάποιους ερευνητές (*Calvini et al. 1988*) σε οξείδιο του μαγνησίου, το οποίο αποτελεί και το αλκαλικό απόθεμα. Το ανθρακικό μαγνήσιο ή το οξείδιο του μαγνησίου μπορούν να αντιδράσουν με οξέα και να τα εξουδετερώσουν.



- **Όξινο Ανθρακικό Ασβέστιο $Ca(HCO_3)_2$** : Η μέθοδος δίνει καλά αποτελέσματα, σύμφωνα όμως με τους *Lienardy et al. (1990b)* δεν συνιστάται γιατί προκαλεί κιτρίνισμα του χαρτιού αμέσως μετά την αποξίνιση και παράγει το χαμηλότερο pH από τις άλλες μεθόδους. Αντίθετα, ο *Bansa (1998)* κατέληξε στο αποτέλεσμα ότι η μέθοδος πλεονεκτεί έναντι της μεθόδου με όξινο ανθρακικό μαγνήσιο και ως προς τις μηχανικές αντοχές και ως προς το χρώμα. Το διάλυμα αποξίνισης παράγεται με παρόμοιο τρόπο με το διάλυμα όξινου ανθρακικού μαγνησίου. Το όξινο ανθρακικό ασβέστιο μετατρέπεται στο χαρτί σε ανθρακικό ασβέστιο που δρα όπως προαναφέρθηκε.
- **Μίγμα Όξινου Ανθρακικού Μαγνησίου και Όξινου Ανθρακικού Ασβεστίου (5/1)**: Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε από την *Sistach (1996)* για την αποξίνιση χειρογράφων με πολύ καλά αποτελέσματα. Εναλλακτικές μεθόδους προετοιμασίας διαλύματος των δύο αλάτων δίνει ο *Bredereck et al. (1990)*.

Από τους παραπάνω παράγοντες αποξίνισης, ο *Bansa (1998)* προτείνει τη χρήση του όξινου ανθρακικού ασβεστίου, οι *Hey (1979)* και *Kolar et al. (1996)* του υδροξειδίου του ασβεστίου και η *Sistach (1996)* τη χρήση μίγματος 5:1 όξινου ανθρακικού μαγνησίου και όξινου ανθρακικού ασβεστίου.

Μέθοδοι που δεν χρησιμοποιούνται πλέον και δεν προτείνονται (*Lienardy et al. 1990b*):

- **Υδροξείδιο του Βαρίου $Ba(OH)_2$** : πολύ τοξικό, κιτρινίζει το χαρτί.
- **Μέθοδος του Barrow ($Ca(OH)_2 + Ca(CO)_3$ - διπλού λουτρού)**: πολύπλοκη, δεν προσφέρει κάτι περισσότερο από το $Ca(OH)_2$.

- **Υδροξείδιο του Νατρίου NaOH:** ισχυρή βάση, προκαλεί εκτεταμένη αλκαλική υδρόλυση της κυτταρίνης (*Calvini et al. 1988*) και σημαντική συρρίκνωση του χαρτιού.
- **Όξινο Ανθρακικό Νάτριο NaHCO₃:** Προκαλεί εκτεταμένη αλκαλική υδρόλυση της κυτταρίνης (*Calvini et al. 1988*).
- **Βόρακας (Na₂[B₄O₅(OH₄)]·8H₂O):** Δεν συνιστάται σε χαρτιά με ξυλοπολτό. Η *Lienardy (1990)* δεν αποκλείει τη χρήση της μεθόδου αλλά άλλοι ερευνητές την απορρίπτουν. Η μέθοδος διερευνήθηκε από τους *Daniel et al. (1990)*.

Μέθοδοι που βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο:

- **Προπιονικό Ασβέστιο:** Παρέχει ικανοποιητικό αλκαλικό απόθεμα και φαίνεται να δρα αντιοξειδωτικά (*Zappala 1997*).

4.6.1.4. Αποξίνιση με Διαλύματα σε Οργανικούς Διαλύτες

Η αποξίνιση με υδατικά διαλύματα είναι αποτελεσματική, εύκολη και ασφαλής. Παρουσιάζει όμως δύο βασικά μειονεκτήματα: δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε αντικείμενα με υδατοδιαλυτά μελάνια και δεν προσφέρεται για μαζική εφαρμογή. Το κενό αυτό ήρθαν να καλύψουν οι μέθοδοι που βασίζονται σε οργανικούς διαλύτες. Η εξέλιξη των μεθόδων αυτών περιγράφεται παρακάτω, στις μαζικές μεθόδους αποξίνισης. Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγραφούν μέθοδοι που δεν απαιτούν πολύπλοκο μηχανολογικό εξοπλισμό και μπορούν να εφαρμοστούν σε ένα μέσο εργαστήριο συντήρησης.

Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα και προτείνονται (*Lienardy et al. 1990b*):

- **Υδροξείδιο του Βαρίου Ba(OH)₂ σε μεθανόλη:** Παρόλη τη μεγάλη τοξικότητα και των δύο συστατικών, η μέθοδος συνεχίζει να χρησιμοποιείται από πολλά εργαστήρια. Σύμφωνα με τους *Lienardy et al. (1990b)*, η μέθοδος αυξάνει την αντοχή στις αναδιπλώσεις και προκαλεί ικανοποιητική αύξηση του pH (το οποίο παραμένει υψηλό και μετά την Τ.Γ.) αλλά προκαλεί κιτρίνισμα του χαρτιού και διάλυση ή ξεθώριασμα των μελανιών, εκτός της μελάνης σιδήρου που συμπεριφέρθηκε καλά. Προτείνεται διάλυμα 1% και χρόνος εμβάπτισης 20 min. Πειραματική αποτίμηση της μεθόδου έχει γίνει από τους *Daniel et al. (1990)* και *Green et al. (1991)*.
- **Ανθρακικό Μέθοξυ-Μέθυλο-Μαγνήσιο σε μίγμα μεθανόλης και ενός χλωροφθοράνθρακα (Methoxy Magnesium Methyl Carbonate, MMMC²⁹):** Η μέθοδος αναπτύχθηκε από τους *Kelly, Tang και Krasnow* το 1977 (*Kelly et al. 1977*) για να αντικαταστήσει τη μέθοδο με μεθοξείδιο του μαγνησίου. Ο εμπειρικός τύπος του MMC είναι: CH₃OMgOCOOCH₃XCO₂ (*Kelly et al. 1977, Porck 1996*) αλλά η ακριβής δομή του δεν έχει επακριβώς προσδιοριστεί και μπορεί να είναι πιο περίπλοκη. Σύμφωνα με τους *Lienardy et al. (1990b)*, η μέθοδος δίνει καλές μηχανικές αντοχές μετά από υγρή και ξηρή Τ.Γ., πολύ καλές τιμές pH και αλκαλικού αποθέματος, επηρεάζει από ελάχιστα έως καθόλου διάφορους τύπους μελανιών αλλά προκαλεί ελαφρό κιτρίνισμα, ειδικά στα χαρτιά από μηχανικό πολτό. Στην εργασία αυτή περιγράφεται μέθοδος παρασκευής από μεταλλικό μαγνήσιο και μεθανόλη. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί με εμβάπτιση ή ψεκάσμο του χαρτιού και μπορούν να χρησιμοποιηθούν έτοιμα εμπορικά παρασκευάσματα (*Phizz, Wei T'ο ή PTS No2 της Archival Aids, 0,033 M Mg, 8% v/v μεθανόλη σε freon*). Προτείνεται διάλυμα 0,025 M και χρόνος εμβάπτισης τα 10 min.

²⁹ Για την ονομασία αυτής της χημικής ένωσης επικρατεί σύγχυση στη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τον *Smith (1988)* η ονομασίες "Methoxy Magnesium Methyl Carbonate" - MMMC και "Methyl Magnesium Carbonate" - MMC αναφέρονται στην ίδια χημική ένωση, αλλά η πρώτη περιγράφει καλύτερα τη σύστασή της. Παρόλα αυτά, η εταιρεία *Wei T'ο* κυκλοφορεί διάφορα προϊόντα με τις ονομασίες (*Reissland 1999*):

- *Wei T'ο No 2:* Methoxy-magnesium-methyl-carbonate
- *Wei T'ο No 3/4:* Ethoxy-magnesium-ethyl-carbonate
- *Wei T'ο No 10:* Magnesium-methyl-carbonate
- *Wei T'ο No 11/12:* Magnesium-ethyl-carbonate

Αποτίμηση της μεθόδου με χρήση της εμπορικής μορφής Wei T'Ο έχει γίνει από τους *Bredereck et al. (1990)* και *Hanus (1994)*. Ο *Bukovsky (1997, 1999, 2000a)* χρησιμοποιώντας διάλυμα MMC 5% και MMMC 4% σε μεθανόλη για την αποξίνιση εφημερίδων μέτρησε σημαντική ελάττωση της υδρόλυσης, της οξειδωσης και της φωτοοξειδωσης των δειγμάτων μετά από τεχνητή γήρανση αλλά και ελάττωση των αντοχών και σημαντική χρωματική μεταβολή (κιτρίνισμα) αμέσως μετά την αποξίνιση. Οι *Green et al. (1991)* χρησιμοποίησαν διάλυμα 1,3% w/v MMC σε μεθανόλη και την εμπορική μορφή του Phizz (2% w/v σε μίγμα μεθανόλης και τριχλωροφθοροαιθάνιο) και κατέληξαν να προτείνουν τη μέθοδο με Phizz για μη υδατική αποξίνιση στο εργαστήριο. Οι *Daniel et al. (1990)* έλεγξαν την αποτελεσματικότητα του MMC στην προστασία του χαρτιού από τη μόλυνση της ατμόσφαιρας.

Μέθοδοι που δε χρησιμοποιούνται πλέον και δεν προτείνονται (*Lienardy et al. 1990b*):

- **Οξικό Μαγνήσιο (*Zappala 1997*), Οξικό Ασβέστιο σε μεθανόλη, αιθανόλη:** υδρολυόμενα δίνουν οξικό οξύ.
- **Μεθοξείδιο του Μαγνησίου:** Η πρώτη μέθοδος που μπορούσε να εφαρμοστεί πρακτικά σε μεγάλες ποσότητες υλικού με ψεκασμό, αναπτύχθηκε από τον R.D. Smith το 1970. Ασταθές σε υψηλή υγρασία, μετατρέπεται σε λευκό gel οξειδίου. Η αρχική εμπορική του μορφή (Wei T'Ο) αποσύρθηκε γιατί σε υψηλές τιμές υγρασίας το ακροφύσιο ψεκασμού έφραζε και αντικαταστάθηκε από MMMC (*Porck 1996*).

Η αποξίνιση με οργανικούς διαλύτες, ειδικά όταν εφαρμόζονται με ψεκασμό, μειονεκτεί έναντι της υδατικής αποξίνισης στο ότι δεν απομακρύνονται τα προϊόντα της εξουδετέρωσης.

4.6.1.5. Αποξίνιση σε αέρια φάση

Η αποξίνιση με αέριους παράγοντες αποξίνισης είναι μια ιδιοφυής ιδέα, η οποία λύνει πολλά τεχνικά προβλήματα της μαζικής αποξίνισης. Η σημαντικότερη μέθοδος που έχει παρουσιαστεί είναι η μέθοδος με DEZ (περιγράφεται παρακάτω). Διάφορες άλλες μέθοδοι που παρουσιάστηκαν κατά καιρούς αλλά δεν υιοθετήθηκαν για διάφορους λόγους είναι (*Lienardy 1991, Porck 1996*):

- **Αέριος Αμμωνία:** Πτητική, πολύ μικρή διάρκεια προστασίας (*Roberson 1981, Smith 1988*).
- **Διάφορες Αμίνες [Morpholine (*Walker 1977, Roberson 1981, Smith 1988*), Cyclohexylamine carbonate (*Smith 1988*):** Πτητικές, προσφέρουν μικρής διάρκειας προστασία, καρκινογόνες.

4.6.1.6. Μέθοδοι Μαζικής Αποξίνισης

Οι μέθοδοι μαζικής αποξίνισης έχουν κύριο σκοπό να διασώσουν από την καταστροφή που προκαλείται από την όξινη υδρόλυση το μεγαλύτερο μέρος του υλικού βιβλιοθηκών και αρχείων, το υλικό που παράχθηκε μεταξύ 1850 και 1970. Οι μέθοδοι αυτές με τη χρήση εξελεγμένων μηχανολογικών εγκαταστάσεων μπορούν να αποξινίσουν πολύ μεγάλο αριθμό βιβλίων (της τάξης των 100.000 τόμων ανά έτος, *Smith 1988*) με μικρό κόστος. Η φιλοσοφία και η εξέλιξη των μαζικών μεθόδων αποξίνισης έχει συζητηθεί από τον *Smith (1988)*.

Έχουν αναπτυχθεί οι εξής κύριες μέθοδοι μαζικής αποξίνισης (*Brandis 1994, Lienardy 1991, 1994, Porck 1996*), οι οποίες με μια μόνο εξαίρεση βασίζονται σε οργανικούς (μη υδατικούς) διαλύτες ή λειτουργούν σε αέρια φάση:

1. **Μέθοδος Wei T'o (*Smith 1977, Morrow 1988, Smith 1988, Brandis 1994, Lienardy 1994, Porck 1996*).** Η μέθοδος αναπτύχθηκε από τον μηχανικό και βιβλιοθηκάριο R. D. Smith τη δεκαετία του 1980. Εφαρμόζεται στα Εθνικά Αρχεία του Καναδά. Το πρώτο στάδιο είναι η αφυδάτωση του υλικού σε 58°C για 26 – 36 ώρες. Η διαδικασία διαρκεί 25 - 50 min, ο παράγοντας αποξίνισης είναι το ανθρακικό μεθοξυ-μεθυλο-μαγνήσιο (methoxy magnesium methyl carbonate) και για διαλύτης χρησιμοποιείται μίγμα

μεθανόλης και ενός χλωροφθοράνθρακα. Μετά το υλικό παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου μέχρις ότου εξατμιστούν και τα τελευταία ίχνη του διαλύτη.

2. **Μέθοδος Archival Aids** (Vallas 1993). Εφαρμόζεται στο Κέντρο Συντήρησης της Εθνικής Βιβλιοθήκης της Γαλλίας (Sable-sur-Sarthe Center). Το υλικό ξηραίνεται στους 60°C στον αέρα για 12 h και μετά σε κενό στην ίδια θερμοκρασία για 20 h. Η διαδικασία αποξίνισης διαρκεί 15 – 30 min. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε σαν παράγοντας αποξίνισης μέθοξυ-αίθοξυ-μεθυλ-μαγνήσιο (methoxy-ethoxy methyl magnesium), το οποίο αργότερα αντικαταστάθηκε από ανθρακικό αίθοξυ-μαγνήσιο (ethoxy magnesium carbonate). Μετά την ανάκτηση του διαλύτη (freon 12) το υλικό αφήνεται να κλιματιστεί για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου.
3. **Μέθοδος Bookkeeper** (Porck 1996). Εφαρμόζεται από την εταιρεία Preservation Technologies Inc. Το υλικό αφού παραμείνει σε κενό για 15 min υφίσταται αποξίνιση με οξείδιο του μαγνησίου για 10 min. Ο διαλύτης ανακτάται με ξήρανση σε κενό για 60 min.
4. **Μέθοδος Akzo ή DEZ** (Brandis 1994, Lienardy 1994, Stroud 1994, Porck 1996). Η εταιρεία Akzo Chemicals Inc εφάρμοσε σε εμπορική κλίμακα τη μέθοδο με DEZ (διαιθυλικός ψευδάργυρος) που επινοήθηκε από τους J.C. Williams και G.B. Kelly της βιβλιοθήκης του Κογκρέσου. Ο παράγοντας αποξίνισης είναι αέριο: ο διαιθυλικός ψευδάργυρος. Μετά 30 min – 32 h ξήρανση η διαδικασία αποξίνισης γίνεται υπό ελαττωμένη πίεση σε 40 – 55°C για 8 – 16 h. Το υλικό αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου και κανονική πίεση για 12 - 22 h. Οι Kelly *et al.* (1981) μελέτησαν την επίδραση του οξειδίου του ψευδαργύρου στην φωτοοξειδωση του χαρτιού και πρότειναν τροποποίηση της μεθόδου με καλύτερα αποτελέσματα. Οι Havermans *et al.* (1995) έλεγξαν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου για την αποξίνιση αρχαικού υλικού. Κατέληξαν ότι η μέθοδος είναι πολύ αποτελεσματική για την προστασία αρχαικού υλικού, ειδικά σε συνθήκες αυξημένης ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η μέθοδος σταμάτησε να εφαρμόζεται από την εταιρεία Akzo το 1994.
5. **Μέθοδος FMC** (Wedinger 1991, Brandis 1994, Lienardy 1994, Porck 1996). Τα βιβλία αρχικά ξηραίνονται με διηλεκτρική θέρμανση (dielectric heating – radio frequency drying) υπό ελαττωμένη πίεση στους 50°C για 3 ώρες. Η αποξίνιση γίνεται με βουτοξυτριγλυκολικό μαγνήσιο (magnesium butoxytriglycolate) και διαρκεί 5 - 10 min. Ο διαλύτης (αρχικά freon 113, κατόπιν επτάνιο) ανακτάται και τα βιβλία ξηραίνονται για 3 ώρες με διηλεκτρική θέρμανση.
6. **Μέθοδος εταιρείας Book Preservation Associates (BPA)**, (Lienardy 1994). Η μέθοδος δεν περιλαμβάνει αφυδάτωση. Διαρκεί 21 ώρες, η θερμοκρασία δεν ξεπερνά τους 37°C και χρησιμοποιούνται μόνο, δι και τριαιθανολαμίνες. Το υλικό πρώτα εμποτίζεται με αέρια αμμωνία και μετά αντιδρά με αέριο οξείδιο του αιθυλενίου.
7. **Μέθοδος της Βιέννης** (Lienardy 1994, Porck 1996). Βιβλία χωρίς εξώφυλλα βυθίζονται σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου και μεθυλοκυτταρίνης. Κατόπιν πρεσάρονται πριν καταψυχθούν (- 30°C για 1 ώρα) και μετά αφήνονται να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση για 3 ημέρες. Θεωρείται μέθοδος συνδυασμένης μαζικής αποξίνισης και στερέωσης.
8. **Μέθοδος του Ινστιτούτου Battelle** (Wittekind 1994, Liers *et al.* 1995, Porck 1996). Εφαρμόζεται στην Deutsche Bibliothek. Αρχικά, η ξήρανση του υλικού (έως κάτω του 1% υγρασία) πραγματοποιούταν σε θάλαμο κενού με τη βοήθεια μικροκυμάτων. Διάφορα προβλήματα όμως υποχρέωσαν την εταιρεία να χρησιμοποιήσει συμβατικές μεθόδους ξήρανσης (Porck 1996). Η ξήρανση κρατά για 2 ημέρες και η θερμοκρασία δεν υπερβαίνει τους 60°C. Ο εμποτισμός γίνεται με διπλά αλκοξείδια του Mg και του Ti [Ti(OR)₄Mg(OR)₂] και για διαλύτης χρησιμοποιείται εξαμεθυλδισιλοξάνιο (HMDO). Ακολουθεί ξήρανση υπό κενό και μετά κλιματισμός του υλικού για 3 εβδομάδες.

Καμία από τις παραπάνω μεθόδους δεν είναι απόλυτα αποτελεσματική για όλους τους τύπους του υλικού. Κάποιες από τις μεθόδους αυτές προκαλούν προβλήματα όπως άμεση ελάττωση των μηχανικών αντοχών σε μέρος του υλικού, τρέξιμο μελανιών, παραμόρφωση

των βιβλίων, δημιουργία αποθέσεων και παραμένουσα οσμή ενώ άλλες δε δημιουργούν επαρκές αλκαλικό απόθεμα λόγω μικρής διεισδυτικότητας του μέσου αποξίνισης. Οι πιο αποδεκτές σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (*Brandis 1994, Lienardy 1994*) είναι η DEZ και η Bookkeeper.

Ο *Brandis (1994)* παρουσιάζει τα αποτελέσματα της αποτίμησης 3 μεθόδων μαζικής αποξίνισης (FMC, Akzo και Wei T'ο) που διενεργήθηκε από το Institute of Paper Science and Technology για λογαριασμό της Βιβλιοθήκης του Κογκρέσου. Σκοπός της μελέτης ήταν η επιλογή της αποτελεσματικότερης μεθόδου για χρήση της Βιβλιοθήκης. Τα αποτελέσματα όμως ήταν τέτοια, ώστε καμία μέθοδος δεν επιλέχθηκε τελικά. Σημαντική εργασία αποτίμησης 7 μεθόδων μαζικής αποξίνισης έχει παρουσιαστεί από την *Lienardy (1994)*. Ο *Porck (1996)* εκθέτει το καθεστώς της μαζικής αποξίνισης ως το 1996. Παρουσιάζει όλες τις σχετικές μεθόδους και τα αποτελέσματα πολλών ερευνητικών εργασιών για την αποτελεσματικότητά τους και τα προβλήματα που παρουσιάζουν. Ιδιαίτερη μνεία πάντως πρέπει να γίνει στη δημοσίευση του *Thompson (1988)*, στην οποία παρουσιάζονται δημοσιευμένα και αδημοσίευτα στοιχεία που αφορούν την αποτελεσματικότητα και την επικινδυνότητα των μεθόδων DEZ και Wei T'ο. Ο συγγραφέας εκφράζει πολλές επιφυλάξεις για την εφαρμογή των μεθόδων αυτών, τουλάχιστον για τη μορφή που είχαν την εποχή της δημοσίευσής.

Όνομα Μεθόδου	Παράγοντας Αποξίνισης	Διαλύτης	Κέντρα Εφαρμογής
Wei T'ο	ανθρακικό μεθοξυ-μεθυλο-μαγνήσιο (methoxy magnesium methyl carbonate) $\text{CH}_3\text{OMgOCOCH}_3$	μίγμα μεθανόλης και ενός χλωρο-φθοράνθρακα	Εθνικά Αρχεία του Καναδά
Archival Aids	ανθρακικό αιθοξυ-μαγνήσιο (ethoxy magnesium carbonate)	freon 12	Εθνική Βιβλιοθήκη της Γαλλίας (Sable-sur-Sarthe Center).
Bookkeeper	οξείδιο του μαγνησίου	Perfluoro heptane	Preservation Technologies Inc
Akzo ή DEZ	διαιθυλικός ψευδάργυρος	-----	Akzo Chemicals – Texas Alkyl
FMC	βουτοξυτριγλυκολικό μαγνήσιο (magnesium butoxytriglycolate)	freon 113 - επτάνιο	FMC Corporation, Lithium Division
Book Preservation Associates (BPA)	μόνο, δι και τριαιθανολαμίνες	-----	Fiber Preservation, Research Developments Inc.
Μέθοδος της Βιέννης	υδροξείδιο του ασβεστίου και μεθυλοκυτταρίνη	νερό	Institut fur Restaurierung, Osterreichische Nationalbibliothek
Battelle	διπλά αιθοξείδια του Mg και του Ti $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$	Εξαμεθυλδισιλοξάνιο (HMDO) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	Deutsche Bibliothek

Πίνακας 8: Κύριες μέθοδοι μαζικής αποξίνισης



4.6.2. Άλλες Μέθοδοι Χημικής Σταθεροποίησης

4.6.2.1. Αναγωγή με Βοριοϋδρίδιο

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω οι καρβονυλικές ομάδες που σχηματίζονται από την οξειδωση της κυτταρίνης στους άνθρακες 2, 3 και 6 οδηγούν σε αποπολυμερισμό της κυτταρίνης. Το ιστορικό χαρτί, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής του και την ιστορία του, περιέχει πάντα έναν αριθμό καρβονυλομάδων οι οποίες επιταχύνουν τον ρυθμό της γήρανσής του και επηρεάζουν αρνητικά, όπως έχει προαναφερθεί, τις οπτικές του ιδιότητες.

Από πολλούς ερευνητές έχει προταθεί σαν μέθοδος σταθεροποίησης αλλά και ήπιας λεύκανσης η αναγωγή των καρβονυλομάδων σε υδροξυλομάδες. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται κυρίως βοριοϋδρίδια όπως το νατριοβόριο-υδρίδιο (Sodium Borohydride, SB, *Nevell 1963*) ή το τετραμεθυλαμμωνιοβόριο-υδρίδιο (Tetramethylammonium Borohydride TMB, *Raber et al. 1981*). Τα αντιδραστήρια αυτά δρουν σαν δότες υδριδίου H⁻, σχηματίζοντας αλκοολικά άλατα που τελικά υδρολύονται σε αλκοόλες (*Αλεξάνδρου et al. 1981*). Επί πλέον, έχει δειχθεί ότι η επίδραση βοριοϋδριδίου σε διαφόρων τύπων γερασμένου φωτοχημικά χαρτιού από μηχανικό πολτό αποκαθιστά την χρωματική αναστροφή, επαναφέροντας την λαμπρότητα στα αρχικά της επίπεδα (επίδραση στη λιγνίνη, *Heitner 1996*).

Η *Hey (1977)* και οι *Lienardy et al. (1988)* περιγράφουν τη χρήση της μεθόδου με κύριο σκοπό τη λεύκανση του χαρτιού, αναφέροντας όμως την ευεργετική της επίδραση στην ανθεκτικότητα του. Προτείνονται συγκεντρώσεις 1 g SB για 100 g χαρτιού σε υδατικά ή αλκοολικά διαλύματα και χρόνοι εμφάνισης από μερικά λεπτά έως 24 ώρες. Γίνεται μνεία στο κύριο πρόβλημα της μεθόδου που είναι η έκλυση αερίου υδρογόνου και για την αντιμετώπισή του προτείνεται η μέθοδος της Tang (βλ. παρακάτω).

Οι *Block et al. (1986)*, έδειξαν ότι η χρήση διαλυμάτων 0,03 M SB και TMB ελάττωσαν την υποβάθμιση των μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων κυτταρινικών υφασμάτων μετά από τεχνητή θερμική γήρανση. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται από την *Tang (1986)*, μετά από τη χρήση SB και αποξίνιση για χαρτιά kraft και μηχανικού πολτού. Η Tang στην μελέτη της αυτή προτείνει αρχική αποξίνιση με όξινο ανθρακικό μαγνήσιο (0,007%), αναγωγή με SB (0,1%) και τελικά εμφάνιση σε αραιό διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου. Με τη μέθοδο αυτή η σταθερότητα των δειγμάτων αυξήθηκε έως και 4 φορές για το χαρτί από μηχανικό πολτό και έως και 40 φορές για το χαρτί kraft. Η συγγραφέας πάντως συνιστά προσοχή στη χρήση της μεθόδου και περαιτέρω έρευνα, γιατί η επίδρασή της στα μελάνια και τις διάφορες χρωστικές δεν είναι γνωστή.

Η μέθοδος ελέγχθηκε για τον τρόπο εφαρμογής της και την αποτελεσματικότητά της σε διάφορες περιπτώσεις από τους *Dupont (1996a)*, *Lehtaru et al. (1997)*, *Zappala (1997)*, *Bicchieri et al. (1997, 1999, 2000)*. Χρησιμοποιείται συχνά από πολλούς ερευνητές πριν τη μέτρηση του βαθμού πολυμερισμού, ώστε να σταθεροποιήσει τα δείγματα έναντι της αλκαλικής υποβάθμισης που θα προέκυπτε από τους έντονα αλκαλικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται (*Bicchieri et al. 1996a*, *Kolar et al. 1996*).

4.6.2.2. Αδρανοποίηση Μετάλλων Μετάπτωσης

Είναι γνωστή η δράση των μετάλλων μετάπτωσης (κύρια Fe και Cu) στις διάφορες πορείες γήρανσης του χαρτιού. Η αφαίρεση ή η δέσμευση των μετάλλων αυτών θα αύξανε σημαντικά τη χημική σταθερότητα χαρτιών με σημαντικές ποσότητες μετάλλων μετάπτωσης. Διάφορες μέθοδοι παρουσιάζονται από την *Burgess (1991)*, όπως διαλυτοποίηση με οξύ, συμπλοκοποίηση και χημική αναγωγή του ιόντος Fe⁺³ (έγχρωμο, αδιάλυτο) σε Fe⁺² (άχρωμο, διαλυτό). Παρουσιάζονται επίσης μέθοδοι ανίχνευσης του Fe. Οι *Lehtaru et al. (1997)* χρησιμοποίησαν EDTA σε συνδυασμό με αναγωγικά λευκαντικά (θειοθειικό νάτριο ή βοριοϋδρίδιο) για τη συμπλοκοποίηση των ιόντων των μετάλλων μετάπτωσης. Η μέθοδος είναι αποτελεσματική και διαλυτοποιεί τα ιόντα Fe και Cu, ελαττώνοντας τη συγκέντρωση του Fe στο 1/3 της αρχικής. Μετά από τεχνητή γήρανση, το χαρτί που έχει υποστεί την επεξεργασία παραμένει λευκότερο του αρχικού.

4.6.2.3. Αντιμετώπιση του Προβλήματος της Διάβρωσης της Μελάνης Σιδήρου

Το θέμα της συντήρησης της διάβρωσης της μελάνης σιδήρου δεν έχει λυθεί οριστικά και δεν υπάρχουν γενικά αναγνωρισμένες επεμβάσεις από όλους τους επιστήμονες συντήρησης. Οι *Van Gulik et al. (1994)* διενήργησαν έρευνα για τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως για τη συντήρηση της διάβρωσης της μελάνης σιδήρου. Η έρευνα έδειξε ότι πολλές μέθοδοι που εφαρμόζονται για χρόνια σε μεγάλα και αναγνωρισμένα ιδρύματα από αναγνωρισμένους συντηρητές και επιστήμονες συντήρησης θεωρούνται από αντίστοιχους κύρους συναδέλφους τους ως καταστρεπτικές. Ερωτήματα που αφορούν την ηθική των επεμβάσεων συντήρησης περιπλέκουν το θέμα περαιτέρω (*Sellink, Sellink 1997, Van Gulik 1997*).

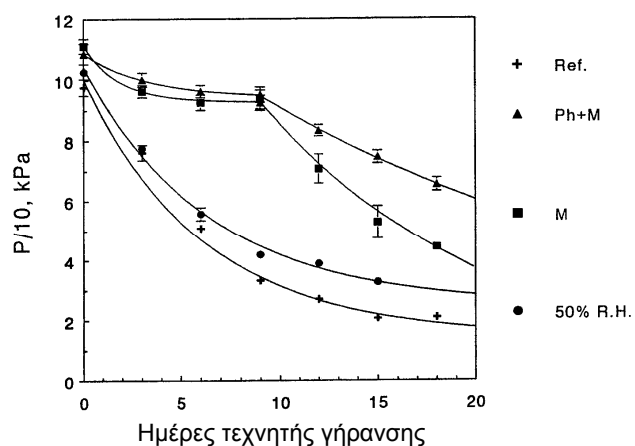
Οι κύριες μέθοδοι χημικής ή/και μηχανικής σταθεροποίησης της μελάνης σιδήρου που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι (*Van Gulik et al. 1994, Eusman et al., Van Gulik 1997, Reissland 1999*):

- Αποξίνιση
- Βράσιμο σε νερό
- Paper Splitting
- Μη επέμβαση ή απλή επέμβαση στερέωσης

Σε πειραματικό στάδιο βρίσκονται οι παρακάτω μέθοδοι (*Eusman et al., Reissland 1999*):

- Ηλεκτρόλυση
- Καταστροφείς ελευθέρων ριζών (radical scavengers)
- Αναστολείς οξειδωσης
- Καζεϊνικό Αμμώνιο

Μελέτη των αποτελεσμάτων της αποξίνισης σε χειρόγραφο με μελάνη σιδήρου πραγματοποιήθηκε από την *Sistach (1996)*. Η περισσότερα υποσχόμενη μέθοδος είναι η χρήση αναστολέων οξειδωσης, κύρια φυτικού ασβεστίου (calcium phytate³⁰) σε συνδυασμό με αποξίνιση με όξινο ανθρακικό μαγνήσιο (*Neevel 1995, Reissland 1999*). Σημαντικά ερευνητικά προγράμματα είναι αυτή τη στιγμή σε εξέλιξη για τη διερεύνηση του προβλήματος της διάβρωσης της μελάνης σιδήρου (*Neevel et al. 1997, Reissland 1999*). Τα πρακτικά προβλήματα της συντήρησης χειρογράφων με μελάνη σιδήρου σε εργασία πεδίου παρουσιάζονται από την *Low (1994)*.



Εικόνα 50: Επίδραση διαφόρων διεργασιών στην αντοχή στη διάτρηση (bursting strength) χαρτιού με μεταλλογαλική μελάνη που έχει υποστεί γήρανση στους 90°C και σχετική υγρασία που μεταβαλλόταν μεταξύ 80% και 35%. Ref: καμία επεξεργασία, Ph: Phytate, M: όξινο ανθρακικό μαγνήσιο, 50% RH: γήρανση σε σταθερή σχετική υγρασία 50% (Πηγή: *Neevel 1995, σελ. 153, σχ. 5*)

³⁰ phytic acid: myo-inositol hexakisphosphate (*Neevel 1995*).



4.7. Αποκατάσταση Μηχανικών Φθορών – Συμπλήρωση

4.7.1. Μέθοδοι

Η αποκατάσταση των μηχανικών φθορών και η συμπλήρωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους, ανάλογα με τον εξοπλισμό και την έκταση της φθοράς (*Johnson 1988*).

α. Με γιαπωνέζικα χαρτιά. Στα σχισίματα εφαρμόζεται μια στενή ταινία διαφανούς λεπτού γιαπωνέζικου χαρτιού (Tengujo 7 – 11 g/m²). Στα σημεία που υπάρχουν τρύπες ή λείπει χαρτί προστίθεται γιαπωνέζικο χαρτί ίδιου πάχους και χρωματισμού με το πρωτότυπο, προσέχοντας να μην υπάρχει αλληλοεπικάλυψη. Η σύνδεση γίνεται με τα ινίδια του γιαπωνέζικου χαρτιού και σαν κόλλες χρησιμοποιούνται συνήθως η μεθυλοκυτταρίνη σε διάλυμα 4%, η αμυλόκολλα ή μίγμα τους. Οι διαδικασίες αυτές εκτελούνται σε φωτοτράπεζα και μπορούν να εφαρμοστούν σε στεγνό ή σε βρεμένο χαρτί. Όπου είναι δυνατόν και για εκτεταμένες συμπληρώσεις προτιμάται η υγρή μέθοδος, γιατί μετά την ξήρανση (που γίνεται υπό ελαφρά πίεση) δεν υπάρχει φόβος λόγω διαφορικής συρρίκνωσης των χαρτιών να δημιουργηθούν παραμορφώσεις. Οι χειρωνακτικές μέθοδοι αποκατάστασης μηχανικών φθορών περιγράφονται από τους *Jones (1978)*, *McAusland (1978)*, *McMullen (1978)* και *Johnson (1988)*.

β. Με χαρτοπολτό. Ο χαρτοπολτός προστίθεται στα κενά ή με ειδική συσκευή (Leaf casting machine) για μαζική παραγωγή ή σε τράπεζα κενού για μικροεπισκευές. Τρόπους χρήσης του χαρτοπολτού στη συντήρηση χωρίς εξειδικευμένο εξοπλισμό παρουσιάζει η *Keyes (1976)*.

4.7.2. Υλικά

Χαρτιά. Στη συντήρηση χαρτιού χρησιμοποιούνται κυρίως γιαπωνέζικα χαρτιά, που εισάγονται σχεδόν αποκλειστικά για το σκοπό αυτό. Τα χαρτιά αυτά κατασκευάζονται παραδοσιακά από ίνες από τον εσωτερικό φλοιό (bast fiber) διάφορων γηγενών ιαπωνικών φυτών (Πίνακας 6). Οι ιδιότητές τους είναι τέτοιες (μηχανικές αντοχές σε σχέση με βάρος, pH και ανθεκτικότητα στη γήρανση) που τα καθιστούν ιδανικά για τη συντήρηση χαρτιού.

Όνομασία είδους ινών	Όνομασία φυτού προέλευσης των ινών
Kozo	Broussonetia Kajinoki, Broussonetia Papyrifera (paper mulberry)
Mitsumata	Edgworthia Papyrifera
Gambi	Diplomorophia Sikokiana

Πίνακας 9: Γιαπωνέζικα χαρτιά. Είδη ινών και φυτά προέλευσής τους

Στοιχεία για τον τρόπο κατασκευής, την ιστορία και τα είδη των γιαπωνέζικων χαρτιών παρουσιάζουν οι *Hunter (1974)*, *Webber et al. (1991)*, *Yang (1997)*. Τον τρόπο κατασκευής, τις ιδιότητες και τις χρήσεις των χαρτιών Xuan, παραδοσιακών κινέζικων χαρτιών που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση χαρτιού εκθέτει η *Mullock (1995)*. Οι *Koestler et al. (1992)* χρησιμοποίησαν EDX για να μελετήσουν την περιεκτικότητα διάφορων γιαπωνέζικων χαρτιών σε ιόντα μετάλλων και ιχνοστοιχεία, με απώτερο σκοπό το χαρακτηρισμό τους. Οι *Suryawanshi et al. (1995, 1996)*, διερεύνησαν τις ιδιότητες γιαπωνέζικων, νεπαλέζικων και ινδικών χαρτιών που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση. Οι *Collings et al. (1978)* συζητούν τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση ινών χαρτοπολτών απωανατολίτικης προέλευσης, δημοσιεύοντας παράλληλα μικροφωτογραφίες ινών ως βοήθημα για την αναγνώρισή τους. Σημαντική ερευνητική εργασία με σκοπό την αναβίωση μεθόδων παραγωγής ιστορικού χαρτιού για χρήση στη συντήρηση έχει γίνει από τον *Barrett (1989)*.

Κόλλες. Οι κόλλες που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση χαρτιού θα εξεταστούν αναλυτικότερα στο επόμενο κεφάλαιο περί στερέωσης. Για την αποκατάσταση μηχανικών φθορών, συνήθως χρησιμοποιείται η μεθυλοκυτταρίνη, η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, η αμυλόκολλα ή ένα μίγμα τους. Λόγω καλύτερης βιοσταθερότητας και συμπεριφοράς στη γήρανση προτιμάται η μεθυλοκυτταρίνη (*Strnadova et al. 1994*).

Χαρτοπολτός. Ο χαρτοπολτός παρασκευάζεται από γιαπωνέζικο χαρτί ή καθαρό λινό ή βαμβακερό ύφασμα (μη λευκασμένο και χωρίς πρόσθετα). Πολλά εργαστήρια συντήρησης

χρησιμοποιούν χημικό λευκασμένο πολτό που διατίθεται στο εμπόριο για το σκοπό αυτό. Τα είδη και τους τρόπους προετοιμασίας χαρτοπολτού για συντήρηση καθώς και τον τρόπο εφαρμογής του περιγράφουν οι *Bansa (1990)*, *Blunn et al. (1976)*, *Perkinson et al. (1977)* και *Bansa et al. (1999)*.

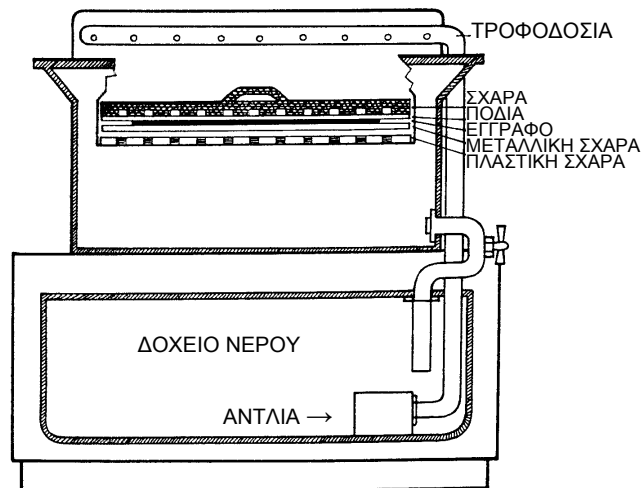


Εικόνα 51: Η κατασκευή χαρτιού στην Ιαπωνία είναι μια παραδοσιακή τέχνη (Πηγή: Hunter 1974, fig. 70, p. 100)



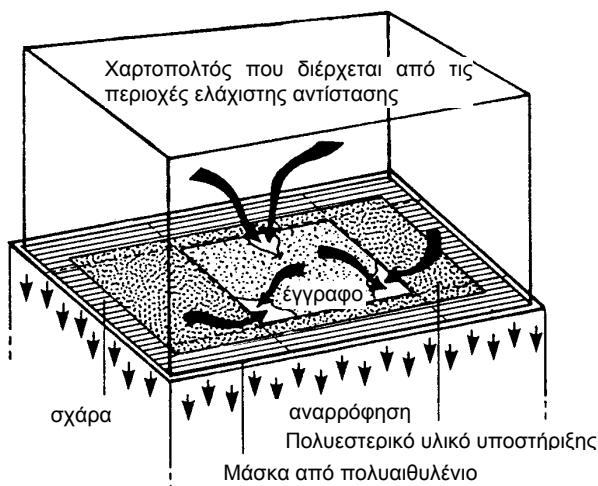
4.7.3. Συσκευές

Τράπεζα κενού. Ορθογώνιο κλειστό δοχείο μεγάλης επιφάνειας και μικρού βάθους, το επάνω κάλυμμα του οποίου αποτελείται από πυκνό ανθεκτικό πλαστικό (ή ανοξείδωτο) πλέγμα. Το δοχείο επικοινωνεί με αντλία κενού. Το προς συντήρηση αντικείμενο τοποθετείται στην επιφάνεια του πλέγματος, υποστηριγμένο από υδατοδιαπερατό μη υφασμένο φύλλο πολυεστέρα και η αντλία τίθεται σε λειτουργία. Στην τράπεζα κενού μπορεί να πραγματοποιηθεί τοπική πλύση ευαίσθητων στο νερό αντικειμένων (Cumming et al. 1998) και συμπλήρωση με χαρτοπολτό. Ο Maggen (1993) περιγράφει την κατασκευή και λειτουργία μιας μίνι τράπεζας κενού για τη συντήρηση φιλοτελικού υλικού. Βασικές θεωρητικές και πρακτικές γνώσεις, καθώς και οδηγίες για την κατασκευή τράπεζας κενού δίνονται από τον Vitale (1988).



Εικόνα 52: Συσσκευή ολοκλήρωσης. (Πηγή: Johnson 1988, σελ 12, σχ. 10)

Συσσκευή Ολοκλήρωσης (Leafcasting) (Blunn et al. 1976, Leclerc et al. 1987, McIntyre 1987, Johnson 1988, Bansa 1990, Mowery 1991, Bansa et al. 1997, 1999). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για συμπλήρωση κομματιών χαρτιού που λείπουν (ολοκλήρωση) και για στερέωση ασθενών και ψαθυρών χαρτιών με χαρτοπολτό. Η συσκευή που χρησιμοποιείται (leafcasting machine) μπορεί να είναι από πολύ απλή έως πολύ σύνθετη και αποτελεί εξέλιξη της τράπεζας κενού. Αποτελείται από ορθογώνια μεταλλική λεκάνη ικανού βάθους η οποία μπορεί να αδειάζει με τη βοήθεια της βαρύτητας ή αντλίας σε υποκείμενο δοχείο, ο πυθμένας της οποίας είναι καλυμμένος από μεταλλική σχάρα. Τα προς



Εικόνα 53: Αρχή λειτουργίας της συσκευής ολοκλήρωσης (Πηγή: Blunn et al. 1976, σελ 27)

συμπλήρωση φύλλα χαρτιού τοποθετούνται στην επιφάνεια της σχάρας και το αιώρημα χαρτοπολτού σε νερό στη λεκάνη. Το αιώρημα του χαρτοπολτού αναρροφάται με τη βοήθεια της αντλίας ή της βαρύτητας και οι ίνες αποτίθενται στα κενά. Φύλλα διαφανούς πολυεστερικού φιλμ (melinex) τοποθετούνται γύρω από τις περιοχές που θα συμπληρωθούν ώστε να περιορίσουν την απόθεση των ινών στις επιθυμητές περιοχές (μάσκα). Σε σύνθετες συσκευές ο υπολογισμός της ποσότητας και του χρώματος των ινών (ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος και χρώμα) και της ταχύτητας αναρρόφησης γίνεται με υπολογιστή που διαθέτει κατάλληλο λογισμικό. Η leafcasting, παρόλο που δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως μαζική μέθοδος συμπλήρωσης, σε αντικείμενα που μπορούν να υποστούν υδατικές διεργασίες εξοικονομεί χρόνο και παράγει καλύτερα αποτελέσματα.

Φωτοτράπεζα. Τραπέζι με ημιδιαφανή γυάλινη πάνω επιφάνεια, κάτω από την οποία υπάρχει συστοιχία λαμπτήρων φθορισμού των οποίων η υπεριώδης συνιστώσα αποκόπτεται με φίλτρα. Πάνω στη φωτοτράπεζα γίνεται η συμπλήρωση και η ολοκλήρωση.

4.8. Στερέωση και Ενίσχυση

4.8.1. Μέθοδοι

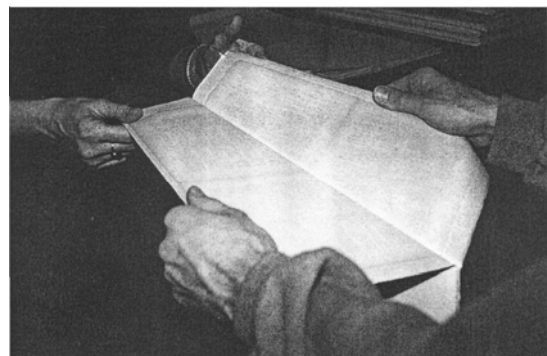
Ενίσχυση με Γιαπωνέζικο Χαρτί (Lamination, Wilson et al. 1983, Letnar et al. 1997b). Αν το χαρτί είναι ασθενές, μουχλιασμένο ή ψαθυρό, ενισχύεται από τη μια ή και από τις δυο πλευρές με λεπτό γιαπωνέζικο χαρτί (tissue - Tengujo 7 – 11 g/m²) που συγκολλάται με μεθυλοκυτταρίνη 1-2% (Poisson, Suryawanshi et al. 1996).

Σε παραλλαγή της μεθόδου αυτής, φύλλα γιαπωνέζικου χαρτιού εμποτισμένα με ένα θερμοπλαστικό πολυμερές (heat-set tissue, π.χ. Filmoplast R, γιαπωνέζικο χαρτί με ακρυλικό πολυμερές, Bansa et al. 1997, Letnar et al. 1997b), πιέζονται εν θερμώ εκατέρωθεν του προς συντήρηση φύλλου χαρτιού ή συγκολλώνται τοπικά με θερμική σπάτουλα (Clare et al. 1979). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα κατά το παρελθόν σε σχεδόν μαζική κλίμακα με ημιαυτόματες μηχανές. Δυστυχώς, όπως αποδείχτηκε, τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν δεν είχαν την απαραίτητη σταθερότητα στη γήρανση με συνέπεια ανεπανόρθωτες καταστροφές. Η μέθοδος αυτή προτείνεται όταν δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν υδατοδιαλυτές κόλλες (ευαισθησία μελανιών και χρωστικών), αλλά μετά την κακή εμπειρία του παρελθόντος αντιμετωπίζεται με επιφύλαξη από πολλούς συντηρητές αλλά και επιστήμονες συντήρησης γιατί η αντιστρεπτότητά της είναι αμφισβητήσιμη.

Αποτίμηση της καταλληλότητας των υλικών (κόλλες και χαρτιά) που χρησιμοποιούνται για στερέωση ιστορικών εγγράφων με την τεχνική αυτή έχει γίνει από τους Suryawanshi et al. (1996).

Εμποτισμός (Sizing). Στερέωση και ενίσχυση του χαρτιού μπορεί να γίνει και με εμποτισμό του με διάφορα υλικά (κολλάρισμα - sizing), που προκαλούν ταυτόχρονα και υδροφοβίωση. Ο εμποτισμός είναι απαραίτητος μετά το πλύσιμο και την αποξίνιση με υδατικά διαλύματα, διότι τα αρχικά υλικά υδροφοβίωσης είναι συνήθως υδατοδιαλυτά. Η κόλλα (μεθυλοκυτταρίνη, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, αμυλόκολλα ή ζελατίνη) εφαρμόζεται σε μετρίως υγρό χαρτί με μαλακό πινέλο από ζωικές τρίχες ή με την εμβάπτιση του σε ανάλογο λουτρό. Με το κολλάρισμα μπορεί να συνδυαστεί η αποξίνιση αν προστεθεί στο διάλυμα της μεθυλοκυτταρίνης μικρή ποσότητα υδροξειδίου του ασβεστίου. Προτείνεται διάλυμα μεθυλοκυτταρίνης 0,5-0,75%, ημικορεσμένο διάλυμα Ca(OH)₂, περίπου 0,08% w/w και χρόνος εμποτισμού 30 με 45 λεπτά (Guerra et al. 1995).

Διάσχιση του Χαρτιού και Στερέωση με Παρεμβολή Υγιούς Χάρτινου Πυρήνα (Paper Splitting, Liers et al. 1996, Wachter et al. 1996). Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τη στερέωση ασθενούς και ψαθυρού χαρτιού. Παρουσιάζεται σε πολλές παραλλαγές, αλλά η αρχή της μεθόδου συνίσταται στη διάσχιση ενός φύλλου χαρτιού κατά το πάχος, την τοποθέτηση ενισχυτικού υλικού στον πυρήνα και την επανασυγκόλληση των δύο κομματιών. Η διάσχιση του φύλλου επιτυγχάνεται με συγκόλληση 2 φύλλων ανθεκτικού χαρτιού από τις δύο πλευρές του με ζελατίνη. Με μια γρήγορη αλλά σταθερή κίνηση τα δύο φύλλα-φορείς αποχωρίζονται και οι δύο όψεις του φύλλου παραμένουν συγκολλημένες σε αυτά. Το ενισχυτικό υλικό (χαρτί) συγκολλάται ανάμεσα από τις δύο όψεις του φύλλου και τα 2 φύλλα-φορείς αποκολλώνται (εικόνα 54). Η κόλλα που χρησιμοποιείται αλλά και το χαρτί-πυρήνας περιέχουν σημαντικές ποσότητες ανθρακικού ασβεστίου και μαγνησίου που δρουν στο σύστημα σαν αλκαλικό απόθεμα. Η μέθοδος αυτή, κατά την προσωπική γνώμη του γράφοντος, παρότι ενισχύει σημαντικά την αντοχή και τη χρηστικότητα ψαθυρών και ασθενών χαρτιών αλλοιώνει τη φύση και την υφή του χαρτιού, εισάγει το στοιχείο της κιβδηλείας στο αυθεντικό υλικό και η αντιστρεπτότητά της είναι



Εικόνα 54: Διάσχιση φύλλου χαρτιού. Διακρίνονται τα φύλλα-φορείς (Πηγή: Wachter et al. 1996, σελ. 35, fig. 3)

αμφισβητήσιμη. Επιπλέον, η χρήση πολυακρυλικών διασπορών (Acrymul) σαν συστατικό του υλικού συγκόλλησης του πυρήνα πιθανόν να επηρεάζει αρνητικά την πορεία γήρανσης των συντηρημένων με αυτό τον τρόπο χαρτιών, παρόλο που σχετικές μελέτες δεν δείχνουν να συμβαίνει κάτι τέτοιο σε ανησυχητικό βαθμό (*Bansa et al. 1997*).

Με συσκευή ολοκλήρωσης (Leafcasting). Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τη στερέωσή του χαρτιού εκτός από τη συμπλήρωσή του. Παράγονται ένα ή δύο λεπτά φύλλα χαρτιού με τη συσκευή ολοκλήρωσης, τα οποία σε υγρή ακόμα μορφή ενσωματώνονται στο προς συντήρηση φύλλο χαρτιού (*Bansa et al. 1997*).

Ο *Williams (1981)* προσπάθησε να αποκαταστήσει την αντοχή στις αναδιπλώσεις γηρασμένων χαρτιών που είχαν υποστεί όξινη υδρόλυση, προσθέτοντας σορβιτόλη ή γλυκερίνη για να αυξήσει την κατακράτηση νερού από τις γερασμένες ίνες του χαρτιού και μια ρητίνη υγρής αντοχής (wet strength resin) για να διατηρήσει τις διασυνδέσεις μεταξύ των ινών και να μην επιτρέψει στο χαρτί να αποκτήσει κολλώδη υφή. Δυστυχώς, η ομολογουμένως εντυπωσιακή βελτίωση της αντοχής στις αναδιπλώσεις εξαφανιζόταν μετά από τεχνητή γήρανση λίγων ημερών.

4.8.2. Μαζικές Μέθοδοι Στερέωσης

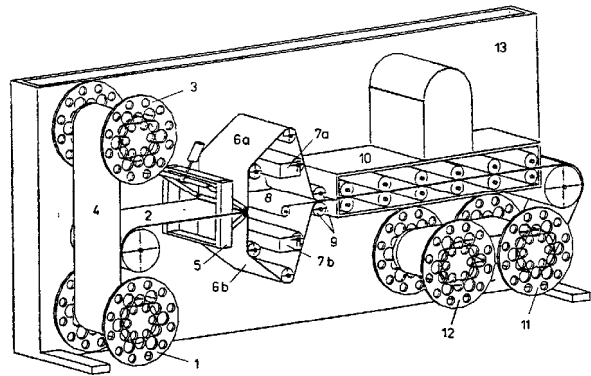
Διάσχιση (Paper Splitting). Στη Γερμανική Βιβλιοθήκη του Leipzig έχει αναπτυχθεί πλήρως μηχανοποιημένο σύστημα διάσχισης, που αφενός επιτρέπει μαζική εφαρμογή, αφετέρου μειώνει τον κίνδυνο καταστροφών λόγω κακού χειρισμού (Porck 1996, Wachter et al. 1996, εικόνα 55).

Μέθοδος Buckeburg. Περιλαμβάνει ένα αρχικό στάδιο σταθεροποίησης μελανιών, μετά αποξίνιση και τελικά εμποτισμό με μεθυλοκυτταρίνη. Η μέθοδος μπορεί να επεξεργαστεί περί τα 5 γραμμικά μέτρα (περίπου 50.000 φύλλα χαρτιού) το μήνα, αλλά απαιτείται προεπιλογή του υλικού (Porck 1996).

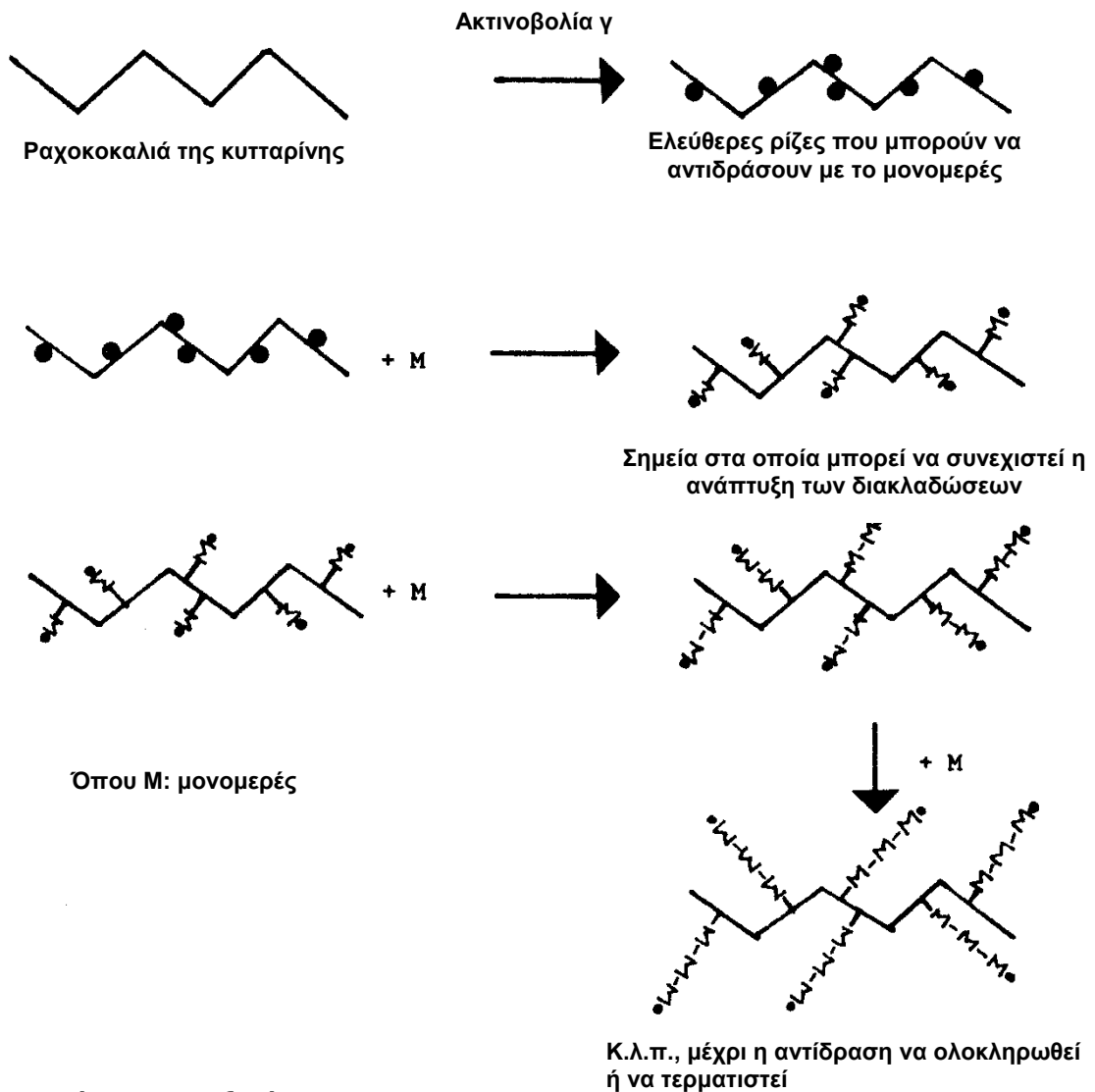
Μέθοδος της Βιέννης. Η μέθοδος συνδυάζει τη μαζική αποξίνιση και τη στερέωση. Η στερέωση επιτυγχάνεται με τον εμποτισμό του υλικού με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου και μεθυλοκυτταρίνης (Lienardy 1994, Porck 1996).

Μέθοδος ενοφθαλμισμού-συμπολυμερισμού (Graft-copolymerization process) (Davis et al. 1981, Burstall et al. 1986, Butler et al. 1989, Porck 1996). Η ενίσχυση του χαρτιού επιτυγχάνεται με τον πολυμερισμό μονομερών που έχουν εισαχθεί στις ίνες του. Αρχικά, ένα μόριο του μονομερούς συνδέεται χημικά με την κυτταρίνη. Ακολουθεί προσθήκη και άλλων μορίων μονομερούς με αποτέλεσμα τη δημιουργία αλυσίδων πολυμερούς χημικά συνδεδεμένων με την κυτταρίνη (εικόνα 56). Η μέθοδος είναι σε πειραματικό στάδιο και μέχρι σήμερα μπορεί να εφαρμοστεί σε περιορισμένο αριθμό βιβλίων (5-10), προκαλώντας σημαντική αύξηση των αντοχών του χαρτιού χωρίς να δημιουργεί προβλήματα σε μελάνια και βιβλιοδεσίες. Ο πολυμερισμός των μονομερών επιτυγχάνεται με την έκθεση των βιβλίων, μετά τον εμποτισμό τους με το μονομέρες, σε ακτινοβολία γ για 13-16 ώρες. Ικανοποιητικά αποτελέσματα επιτυγχάνονται με μίγμα 5:1 μονομερών ακρυλικού αιθυλεστέρα ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)$, ethyl acrylate) και μεθακρυλικού μεθυλεστέρα ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$, methyl methacrylate).

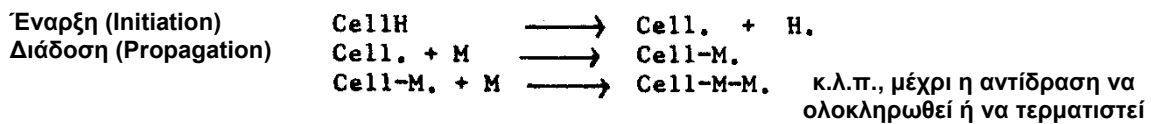
Στερέωση σε αέρια φάση με πολυμερή παραξυλολόλια (Parylene). (Humphrey 1990). Ο όρος parylene χρησιμοποιείται ως γενική ονομασία για την οικογένεια πολυκρυσταλλικών πολυμερών που προέρχονται από το ξυλόλιο (δηλαδή τα πολυπαραξυλολόλια, polyparaxylylenes). Ο Humphrey (1990) παρουσιάζει μέθοδο για μαζική στερέωση βιβλίων με χρήση parylene, η οποία βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο. Το υλικό αποτίθεται με ελεγχόμενο τρόπο σε αέρια φάση, ενισχύοντας σημαντικά τις μηχανικές αντοχές του χαρτιού. Ο συγγραφέας ισχυρίζεται ότι δεν υπάρχουν αρνητικές συνέπειες για τα αντικείμενα και δεδομένης της εξαιρετικής ανθεκτικότητάς του στη γήρανση και της χημικής του αδράνειας, θεωρεί ότι το υλικό αυτό θα αποτελέσει ιδανικό υλικό στερέωσης. Σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η μη αντιστρεπτότητά της (Grattan et al., 1991)



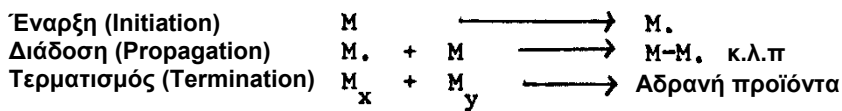
Εικόνα 55: Διάγραμμα της μηχανής διάσχισης: Η διάσχιση γίνεται στο σημείο 5, στις δύο όψεις του φύλλου προστίθεται κόλλα στα σημεία 7a, 8: κύλινδρος του χαρτιού-πυρήνα, 9: τομέας ξήρανσης (Πηγή: Wachter et al. 1996, σελ. 38, fig. 6)



Αναπαράσταση με εξισώσεις



Δημιουργία Ομοπολυμερούς



Εικόνα 56: Απλοποιημένη αναπαράσταση της αρχής της μεθόδου ενοφθαλμισμού – συμπολυμερισμού (graft-polymerization, Πηγή: Butler et al. 1989, σελ. 37, fig. 1)

4.8.3. Κόλλες και Στερεωτικά

4.8.3.1. Φυσικά Πολυμερή

Τα φυσικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται σαν κόλλες στη συντήρηση χαρτιού περιλαμβάνουν διάφορους τύπους αμύλου και ζελατίνας. Η ζωική κόλλα (warm glue, ψαρόκολλα, κόλλα κουνελιού) είναι μια μορφή ακάθαρτης ζελατίνας που παράγεται με βράσιμο δερμάτων, οπλών ή οστών διαφόρων ζώων (Horie 1987). Η ζωική κόλλα χρησιμοποιήθηκε κατά το παρελθόν για την υδροφοβίωση (κολλάρισμα) του χαρτιού, προσφέροντας σύμφωνα με πολλούς ερευνητές εκτός από αυξημένη αντοχή και αυξημένη ανθεκτικότητα στη γήρανση (Hunter 1974, Barrett 1989, Barrett et al. 1996). Χρησιμοποιήθηκε επίσης μόνη της ή σε συνδυασμό με αμυλόκολλα στη βιβλιοδεσία. Η χρήση των φυσικών πολυμερών στη συντήρηση χαρτιού περιορίζεται σταδιακά, λόγω της χαμηλής τους βιοσταθερότητας.

4.8.3.2. Αιθέρεις της Κυτταρίνης

Αποτελούν την κύρια επιλογή του συντηρητή σαν κόλλες για την αποκατάσταση μηχανικών φθορών, αλλά και για την υδροφοβίωση (κολλάρισμα) και την στερέωση του χαρτιού. Παρασκευάζονται από καθαρή κυτταρίνη ξύλου ή βαμβακιού, η οποία αφού μετατραπεί σε αλκαλική κυτταρίνη (alkali cellulose) αντιδρά με διάφορους αλκυλιωτικούς παράγοντες. Οι αιθέρεις της κυτταρίνης (με τα κοινότερα εμπορικά τους ονόματα) που συνήθως χρησιμοποιούνται στη συντήρηση χαρτιού είναι (Strnadova et al. 1994, Vodopivec et al. 1990):

Καρβοξυ-μεθυλο-κυτταρίνη, σαν αλάτι με Na^+ (Tylose C300)

Μεθυλο-υδροξυαιθυλο-κυτταρίνη (Tylose MH 300)

Υδροξυπροπυλο-κυτταρίνη (Klucel M, G)

Μεθυλο-κυτταρίνη (Glutofix 100, glutin, MC 400, MC 40)

Οι Strnadova et al. (1994) μελέτησαν τη χρήση των παραπάνω αιθέρων της κυτταρίνης στη συντήρηση χαρτιού. Με εξαίρεση την καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη που η χρήση της στη συντήρηση χαρτιού δεν συνιστάται, οι άλλες τρεις κόλλες επέδειξαν παρόμοιες ιδιότητες που περιλαμβάνουν καλή βιοσταθερότητα, σημαντική αύξηση των αντοχών των χαρτιών που εφαρμόζονται και πολύ καλή συμπεριφορά στην τεχνητή γήρανση. Οι ερευνητές προτείνουν τη χρήση της μεθυλοκυτταρίνης, η οποία έδειξε μικρή ανωτερότητα έναντι των άλλων. Συγκριτική μελέτη της εφαρμογής στη συντήρηση χαρτιού των αιθέρων της κυτταρίνης και άλλων συνθετικών και φυσικών πολυμερών έχει γίνει από τους Vodopivec et al. (1990), Suryawanshi et al. (1995). Τη χρήση της Klucel G για τη στερέωση μελανιών και χρωστικών μελέτησαν οι Bicchieri et al. (1996b). Τις ιδιότητες των αιθέρων της κυτταρίνης συζητά ο Horie (1987).

4.8.3.3. Συνθετικά Πολυμερή

Στη συντήρηση χαρτιού έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα συνθετικά πολυμερή, είτε ως κόλλες είτε ως στερεωτικά, συνήθως με τη μορφή υδατικών διασπορών. Τα κυριότερα από αυτά είναι:

- Υδατικές διασπορές πολυμερών οξικού βινυλεστέρα (polyvinyl acetate, PVAC) ή συμπολυμερών οξικού βινυλεστέρα και αλκυλεστέρων του ακρυλικού ή μεθακρυλικού οξέος
- Υδατικές διασπορές πολυμερών και συμπολυμερών αλκυλεστέρων του ακρυλικού ή μεθακρυλικού οξέος (Texicryl 13-002, Primal AC34)
- Πολυβινυλική αλκοόλη (PVal)
- Paraloid B 72 (πολυακρυλική ρητίνη)
- Πολυαιθυλένιο (PE)
- Parylene
- Διαλυτό νάυλον (soluble nylon)

Η συμπεριφορά των υλικών αυτών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, κυρίως από τη χημική σύσταση, τους πλαστικοποιητές και τα άλλα πρόσθετα που περιέχουν, το αρχικό pH κ.λπ. Γενικά τα ακρυλικά πολυμερή θεωρούνται πιο σταθερά από το PVAC.

Οι *Baer et al. (1972, 1977)* μελέτησαν τη χρήση συνθετικών πολυμερών (PVAI, διαλυτό nylon, Regnal, διάφορες κόλλες, PVA) στη στερέωση του χαρτιού. Η χρήση συνθετικών πολυμερών σε εφαρμογή πεδίου – για τη στερέωση (lamination με θερμοπλαστικά πολυμερή και γιαπωνέζικο χαρτί) ισλαμικών εικονογραφημένων χειρογράφων – παρουσιάζεται από τους *Clare et al. (1979)*.

Οι *Vodopivec et al. (1990)*, εκφράζουν την άποψη ότι το paraloid και η PVA δεν πληρούν όλες τις προϋποθέσεις για γενικευμένη χρήση σε επεμβάσεις συντήρησης, προτείνουν τη χρήση του paraloid σε ειδικές περιπτώσεις (σταθεροποίηση υδατοδιαλυτών μελανιών) και προτείνουν τη μεθυλοκυτταρίνη σαν κόλλα και στερεωτικό.

Οι *Durovic et al. (1991)* διερεύνησαν την ανθεκτικότητα στη γήρανση συγκεκριμένων εμπορικών προϊόντων (PVAC και ακρυλικών διασπορών) και κατέληξαν να προτείνουν ένα συμπολυμερές μεθακρυλικού μεθυλεστέρα και ακρυλικού βουτυλεστέρα για τη συντήρηση χαρτιού (Sokrat 6492). Στη μελέτη τους αυτή παρουσιάζουν πολλά θεωρητικά στοιχεία για τις φυσικοχημικές ιδιότητες και τις πορείες γήρανσης των πολυμερών αυτών.

Μελετώντας τη γήρανση του parylene με τη χρήση επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης, οι *Grattan et al. (1991)* κατέληξαν ότι ειδικά για το parylene-C η χρήση αντιοξειδωτικών δεν είναι απαραίτητη, εφόσον η "χρήσιμη ζωή (useful life)" του πολυμερούς εκτιμήθηκε στα 130.000 χρόνια. Οι *Dobroussina et al. (1996)* διερεύνησαν τη βιοσταθερότητα χαρτιού επικαλυμμένου με parylene. Μέτρησαν βελτίωση από 13 έως 74% και παρατήρησαν ότι οι μικροοργανισμοί προσέβαλαν το χαρτί μόνο σε σημεία που η επικάλυψη παρουσίαζε ατέλειες και ρωγμές. Οι *Bansa et al. (1997)*, σε συγκριτική μελέτη διάφορων μεθόδων ενίσχυσης χαρτιού (splitting, leafcasting, lamination με ακρυλική διασπορά, επικάλυψη με parylene), κατέληξαν ότι όλες οι μέθοδοι είναι αποδεκτές και προτείνονται για διαφορετικές περιπτώσεις. Όσον αφορά τη χρήση του parylene, ενώ σε σύγχρονα χαρτιά από χημικό πολτό έδωσε άριστα αποτελέσματα, επηρέασε αρνητικά την πορεία της γήρανσης χαρτιών από μηχανικό πολτό.

Οι *Bicchieri et al. (1993)* έδειξαν ότι η χρήση της PVal ενδείκνυται για τη στερέωση του χαρτιού. Τη χρήση της PVal και της Klucel G για τη στερέωση μελανιών και χρωστικών μελέτησαν οι *Bicchieri et al. (1996b)*, καταλήγοντας ότι τα παραπάνω πολυμερή όχι μόνο δεν ασκούν αρνητική επίδραση στο χαρτί, αλλά ότι το προστατεύουν κατά τη θερμική τεχνητή γήρανση. Προτείνουν τη χρήση και των δύο πολυμερών σαν στερεωτικά (fixatives) μελανιών και χρωστικών κατά τις υδατικές διεργασίες.

Τα προβλήματα που μπορούν να δημιουργηθούν από ασταθή πολυμερή, συγκεκριμένα από διοξική κυτταρίνη, παρουσιάζονται από τους *Aubier et al. (1996)*.

Οι *Letnar et al. (1997b)* μελέτησαν τη χρήση του πολυαιθυλενίου (PE) σε συνδυασμό με γιαπωνέζικο χαρτί και του Filmoplast – R (εμπορικά διαθέσιμο υλικό: γιαπωνέζικο χαρτί επικαλυμμένο με ακρυλικό πολυμερές) για τη στερέωση χαρτιού με τη μέθοδο της επικάλυψης (lamination). Η επικάλυψη πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 100-110° C και πίεση. Μετά από δοκιμές τεχνητής θερμικής γήρανσης, προτείνουν τη χρήση του Filmoplast – R, το οποίο παρουσίασε πολύ καλή ανθεκτικότητα στη γήρανση και απορρίπτουν τη χρήση του PE λόγω της χημικής του αστάθειας, ειδικά ως προς την οξείδωση.

Οι *Nada et al. (1999)* χρησιμοποίησαν διασπορές συμπολυμερών PVAC/PV versatate διαφόρων συγκεντρώσεων για τη στερέωση ιστορικού χαρτιού. Μετά από τεχνητή θερμική γήρανση, οι μηχανικές αντοχές των στερεωμένων δειγμάτων παρέμειναν σημαντικά αυξημένες σε σχέση με τα αστερέωτα, ειδικά μετά από πλύσιμο των δειγμάτων πριν τη στερέωση, πίεση εν θερμώ μετά την εφαρμογή των πολυμερών και τη χρήση πλαστικοποιητή (3% φθαλικού δι-οκτυλεστέρα).

Σημαντική εργασία (θεωρείται βιβλιογραφία αναφοράς) για τη χρήση των πολυμερών στη συντήρηση έχει παρουσιαστεί από τον *Horie (1987)*.



A2. Ειδικό Θεωρητικό Μέρος



5. Κριτήρια και Μεθοδολογία Αποτίμησης Καταλληλότητας Επεμβάσεων Συντήρησης

5.1. Γενικά

Όλες οι μέθοδοι αποτίμησης καταλληλότητας επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού βασίζονται στη μέτρηση μιας ή μερικών ιδιοτήτων του χαρτιού. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό έχουν προέλθει από τη βιομηχανία χαρτιού, είτε από τον ποιοτικό έλεγχο του τελικού προϊόντος, είτε από την έρευνα για νέα προϊόντα ή για τη βελτίωση της απόδοσης και της ποιότητας. Αυτό συμβαίνει για μια σειρά λόγων:

- Η συντήρηση χαρτιού είναι μια σχετικά νέα επιστήμη με μικρό αριθμό απασχολούμενων επιστημόνων. Μέχρι πολύ τελευταία, η συντήρηση χαρτιού βασιζόταν σε εμπειρικά δεδομένα και μυστικές συνταγές. Αντίθετα, η βιομηχανία χαρτιού έχει μακρά ιστορία, και οι διάφορες σχετικές ενώσεις και οργανώσεις έχουν τυποποιήσει τις διαδικασίες ποιοτικού ελέγχου.
- Η βιομηχανική παραγωγή χαρτιού υπόκειται στους νόμους της ελεύθερης αγοράς και του ανταγωνισμού. Η ανάγκη για σταθερά υψηλή ποιότητα και συνεχή βελτίωση των προϊόντων έχει σαν αποτέλεσμα τη χρηματοδότηση του ποιοτικού ελέγχου και της έρευνας. Αντίθετα, η συντήρηση χαρτιού ασκείται από ιδιώτες ή κρατικούς φορείς με πολύ μικρά οικονομικά περιθώρια για τους σκοπούς αυτούς.
- Ακόμα και σήμερα δεν υπάρχουν σαφώς καθορισμένα κριτήρια για το πότε μια επέμβαση συντήρησης χαρτιού θεωρείται δικαιολογημένη και επιτυχημένη. Τα ελάχιστα ερευνητικά κέντρα στον κόσμο που ασχολούνται με αυτό το αντικείμενο χρησιμοποιούν διαφορετικά κριτήρια που πολλές φορές έρχονται σε αντίθεση. Ειδικά στην Ελλάδα, δεν υπάρχει επίσημη πολιτική για το θέμα αυτό.

Η κύρια βιβλιογραφική αναφορά που αφορά οργανωμένη προσπάθεια δημιουργίας μιας μεθοδολογίας για την αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης προέρχεται και αυτή από τη βιομηχανία, συγκεκριμένα από την εταιρεία FMC Corporation και αφορά την αποτίμηση μεθόδων μαζικής αποξίνισης (*McGee 1991, Wedinger 1991*). Οι μέθοδοι που προτείνονται είναι οι παρακάτω:

- **Αποτίμηση βάσει χημικών ιδιοτήτων:** pH, αλκαλικότητα, λαμπρότητα (brightness), κιτρίνισμα (yellowness), αριθμός χαλκού (copper number)
- **Αποτίμηση βάσει φυσικών ιδιοτήτων:** μέτρηση εφελκυστικών ιδιοτήτων, αντοχής στις αναδιπλώσεις, αντοχή στο σκίσιμο

Προτείνεται επίσης και ένα αριθμητικό κριτήριο αποτελεσματικότητας που βασίζεται στη βελτίωση της αντοχής στις αναδιπλώσεις μετά τη συντήρηση και την επίδραση της τεχνητής γήρανσης σε αυτή.

Από το χώρο της συντήρησης, ο *Bansa (1992)* θεωρεί ότι οι προσπάθειες αποτίμησης της αποτελεσματικότητας της συντήρησης πρέπει να περιοριστούν στη σύγκριση μερικών πολύ βασικών ιδιοτήτων πριν και μετά από επιταχυνόμενη γήρανση στους 105°C σε ξηρό φούρνο. Την άποψή του αυτή στηρίζει στην αντιφατικότητα των αποτελεσμάτων πολλών σχετικών μελετών τεχνητής γήρανσης.

Βέβαια, η χρήση των μεθόδων της βιομηχανίας χαρτιού στην αποτίμηση της συντήρησης έχει συμβάλει θετικά. Είναι φυσικό επόμενο, στην αναζήτηση μεθόδων για την αποτίμηση της συντήρησης οι επιστήμονες συντήρησης να ανατρέχουν στις προτυποποιημένες μεθόδους της βιομηχανίας. Σε αυτό το πλαίσιο, στο ειδικό θεωρητικό μέρος της εργασίας αυτής θα γίνει μια αναφορά στις κύριες μεθόδους και τις εφαρμογές τους που:

- χρησιμοποιούνται για ποιοτικό έλεγχο από τη βιομηχανία χαρτιού
- έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εργασίες για τη διάγνωση της φθοράς και τη μελέτη των ιδιοτήτων του χαρτιού



- έχουν χρησιμοποιηθεί σε εργασίες εκτίμησης της διάρκειας ζωής διάφορων τύπων χαρτιού (evaluation of paper permanence)

Πολλές από τις μεθόδους αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί για την αποτίμηση καταλληλότητας επεμβάσεων και υλικών συντήρησης χαρτιού (βλ. αναφορές στα σχετικά κεφάλαια). Έτσι, με την πάροδο του χρόνου τείνει να δημιουργηθεί ένα χαλαρό πρωτόκολλο δημοφιλών μεθόδων που λίγο-πολύ επαναλαμβάνονται στις περισσότερες εργασίες αποτίμησης επεμβάσεων συντήρησης. Όσες δεν έχουν χρησιμοποιηθεί, αποτελούν πεδίο έρευνας για την εφαρμογή τους για το σκοπό αυτό. Μαζί με τις μεθόδους αυτές, παρουσιάζεται και η τεχνητή γήρανση.

Στον πρώτο πίνακα που ακολουθεί, γίνεται μια παράθεση κατά αλφαβητική σειρά (με ενδεικτικές βιβλιογραφικές αναφορές) των μεθόδων που ανευρέθηκαν κατά την βιβλιογραφική αναζήτηση, οι οποίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν κριτήρια για την αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης. Στον δεύτερο πίνακα, παρουσιάζονται μέθοδοι που μπορούν να χαρακτηριστούν σαν επικουρικές και αφορούν την προετοιμασία και τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, την ανίχνευση προσθέτων κ.λπ..

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ (ΚΡΙΤΗΡΙΟ)	ΠΡΟΤΥΠΟ *	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ*
pH υδατικών εκχυλισμάτων	pH υδατικών εκχυλισμάτων	ISO 6588 TAPPI 435,509 AFNOR NFQ 03-005 APPITA-P422 APPITA-P421 ASTM D-542 BS 2924 CPPA G. 25P DIN 53124 NEN 2151 SCAN P14	Wilson et al 1955, Arney et al 1981, Roberson 1976, 1981, Tang 1981, Wilson et al 1981, Hanus 1994, Lienardy 1994, Bicchieri et al 1996a, Begin 1998, El-Saied et al 1998
α-, β- και γ-κυτταρίνες στο χαρτοπολτό - χαρτί	α-, β- και γ-κυτταρίνες στο χαρτοπολτό - χαρτί	TAPPI 203, 429 ASTM D-588 CPPA G.29	Corbett 1963, Roberson 1976, Wilson et al. 1980, 1983
Αλκαλικό Απόθεμα (Alkali Reserve)	Αλκαλικό Απόθεμα (Alkali Reserve)	ISO 10716 TAPPI 428 ASTM D 548	Daniel et al. 1990, Gurnagul et al. 1993, Botti et al. 1994, Brandis 1994, Lienardy 1994, Havermans et al. 1995, Shahani et al. 1995, Begin 1998
Αντίσταση στο σχίσιμο (Tearing Resistance)	Αντίσταση στο σχίσιμο (Tearing Resistance)	ISO 1974 TAPPI 414 APPITA P 400 CPPA D. 9 ASTM D 689 SCAN-P 11:73 UNI 6444	Browning et al 1968, Browning 1977, Wilson et al 1981, Shahani 1995, Letnar et al 1997a, Begin et al 1998, El-Saied et al 1998
Αντοχή στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)	Αντοχή στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)	ISO 5626 TAPPI 423,511 AFNOR Q03-001 APPITA 423 ASTM 2176 BS 4419 CPPA D. 17P CSN 50 0345 DIN VZ, PCIV/12	Wilson et al 1955, Barrow et al. 1959, Browning et al 1968, Gray 1969, Baer et al 1977, Browning 1977, Gray 1977, Roberson 1981, Sclawy 1981, Tang 1981, Brandis 1994, Hanus 1994, Shahani 1995, Letnar et al 1997a, Begin et al 1998, El-Saied et al 1998, Guerra et al 1998

* Οι βιβλιογραφικές παραπομπές αφορούν: **α.** την περιγραφή των μεθόδων και τη χρήση τους για το χαρακτηρισμό του χαρτιού, **β.** περιπτώσεις χρήσεις των αναφερόμενων μεθόδων σε εργασίες ελέγχου καταλληλότητας επεμβάσεων συντήρησης, **γ.** περιπτώσεις χρήσεις των αναφερόμενων μεθόδων σε εργασίες εκτίμησης της αντοχής διάφορων τύπων χαρτιού στο χρόνο (evaluation of paper permanence) ή **δ.** εργασίες για την αξιολόγηση των ιδίων των μεθόδων. Λεπτομέρειες για το περιεχόμενο πολλών παραπομπών υπάρχουν στα σχετικά κεφάλαια.

* ISO: International Organization for Standardization, ASTM: American Society for Testing and Materials, TAPPI: Technical Association of the Pulp and Paper Industry, CPPA: Canadian Pulp and Paper Association, DIN: Deutsche Institut für Normung, BS: British Standards, APPITA: Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry, SCAN: Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, AFNOR: Association Française De Normalisation, CSN: CzechoSlovak Standard, UNI: Italian Standard Organization.

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ (ΚΡΙΤΗΡΙΟ)	ΠΡΟΤΥΠΟ *	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ *
Αριθμός K (K number)	Οξειδώσιμα συστατικά	ISO 302 TAPPI 236 APPITA P 201 CPPA G.18 SCAN C1	Letnar et al. 1997
Αριθμός χαλκού (Copper Number, i cu)	Οξειδώσιμα συστατικά	TAPPI 430 ASTM D919 CPPA G.22 SCAN C-22	Roberson 1976, Wilson et al. 1980, 1983, Daniel et al. 1990, Lehtaru et al. 1997
Βαθμός Πολυμερισμού, Οριακό Ιξώδες (DP, Intrinsic viscosity of cellulose)	Βαθμός Πολυμερισμού	ISO 5351/1 TAPPI 206,230 Afnor NFT 12-005 ASTM 1795 – 96 CPPA G.24 SCAN-C 15-16	Browning 1977, Grobe 1989, Daniel et al 1990, Bicchieri et al. 1993, Lienardy 1994, Whitmore et al 1994, Zou et al 1994, 1996, Bicchieri et al 1996a, b, Havermans et al. 1995, Kolar et al. 1996, Letnar et al. 1997b, Adamo et al 1998, Bansa 1998, Begin et al 1998, El-Saied et al 1998, Klemm et al. 1998, Schwarz et al 1999, Margutti et al. 2001
Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	Θερμική σταθερότητα		Duswalt 1977, Roberson 1981, Bertran et al. 1986, Wendlandt 1986, Brown 1988, Wunderlich 1990
Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)	Θερμική σταθερότητα		Shafizadeh 1968, 1971, Shafizadeh et al. 1979, Wilson et al. 1983, Wendlandt 1986, Brown 1988, Wunderlich 1990, Franceschi et al. 2001.
Δυναμική Θερμομηχανική Ανάλυση (DMA)	Θερμομηχανικές μεταπτώσεις (transitions) - Ψαθυρότητα		Toth et al. 1985, Wendlandt 1986, Brown 1988, Wunderlich 1990
Εφελκυστικές Ιδιότητες (Tensile Properties)	Εφελκυστική αντοχή (Tensile strength) Επιμήκυνση κατά τη θραύση (Stretch at Break, SAB) Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό (Tensile Energy Absorption, TEA)	ISO 1924-1, -2 TAPPI 404, 494 AFNOR 003-001 APPITA P425 ASTM D 828 BS 4415 CPPA D-6 DIN 63112 SCAN P 16 UNI 6438	Wilson et al 1955, Browning et al 1968, Gray 1969, Graminski 1970, Baer et al 1977, Browning 1977, Arney et al 1981, Wilson et al 1981, Brandis 1994, Hanus 1994, Zou et al 1994, Shahani 1995, Bansa et al 1997, Letnar et al 1997a, Begin et al 1998, El-Saied et al 1998, Guerra et al 1998
Εφελκυστική αντοχή μηδενικής απόστασης (Zero span tensile strength)	Αντοχή ινών	TAPPI 231	Wilson et al. 1980, Barrett 1989, Begin et al. 1998, Kato et al.1999b
Ηλεκτρονιακή Φασματομετρία για Χημική Ανάλυση (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) - Φωτοηλεκτρονική φασματομετρία με ακτίνες X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	Στοιχειακή σύσταση και χημική δομή της επιφάνειας του χαρτιού		Hon 1986, Istone 1995, Stenius et al. 1999
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία - Χημική Μικροανάλυση (SEM – EDX)	Παρατήρηση επιφάνειας ινών – χαρτιού, στοιχειακή σύσταση		Grant 1960, Cote 1980, Michaels et al 1986, De Silveira et al 1995a, 1995b, Sistach et al 1996, 1998, Florian et al 1999
Θερμοβαρυμετρία (TG)	Θερμική σταθερότητα		Cardwell et al 1977a, 1977b, Wendlandt 1986, Brown 1988, Wunderlich 1990, Franceschi et al. 2001.
Λαμπρότητα (Brightness)	Λαμπρότητα (Brightness)	ISO 2470 TAPPI 217, 452, 525 CPPA E. 1, SCAN P3:75 SCAN C11:75 SCAN G1:75	Gray 1977, Berndt 1989, Ragauskas 1995, Jordan 1996
Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy)	Επιφανειακή παρατήρηση και χαρακτηρισμός ινών		Hanley et al 1995
Μικροσκοπία σήραγγας φωτονίων (Photon Tunneling Microscopy)	Τρισδιάστατη τοπογραφία επιφάνειας χαρτιού		Arnold et al 1995
Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM)	Παρατήρηση της επιφάνειας του χαρτιού		Μοροπούλου 2003, 2003a, Moropoulou 1996, 1997
Οπτική Μικροσκοπία (OM)	Παρατήρηση της επιφάνειας του χαρτιού	ISO 9184-1 -2, -3, -4, -5, -6, -7 TAPPI 259, 263, 401 ASTM D1030	Grant 1960, σελ. 375-397, 1990, Cote 1980, Collings et al 1978, 1979, 1983, 1984



ΜΕΘΟΔΟΣ	ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ (ΚΡΙΤΗΡΙΟ)	ΠΡΟΤΥΠΟ *	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ♦
		CPPA B.7 SCAN G-3 SCAN G-4	
Περιεχόμενα καρβοξύλια	Περιεχόμενα καρβοξύλια	TAPPI 237 ASTM 1926 - 89	Whitmore et al. 1994, Bicchieri et al. 1996a, 1996b, Lehtaru et al. 1997, Caverhill et al. 1999
Περιεχόμενο νερό Υδατοαπορρόφηση, Ρόφιση Υδρατμών	Περιεχόμενο νερό Υδατοαπορρόφηση. Έμμεσος προσδιορισμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης. Μεταβολές του Πορώδους	ISO 5637 TAPPI 412,432 APPITA P 401 ASTM D 644 BS 3433 CPPA G-3 SCAN P4, T804 ASTM D 824 CPPA F4	Barker 1963, Jeffries 1963, 1964, Green 1963, Mann 1963, Mann et al. 1963, Klemm et al. 1998
Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	Βαθμός κρυσταλλικότητας, ανίχνευση προσθέτων		Segal 1959, Krassig et al. 1961, Nelson 1961, Mann 1963, Atalla et al. 1978, Daniels 1986a, Barrett 1989, Beazley 1991
Συνεστιακή Μικροσκοπία (Confocal Microscopy)	Τρισδιάστατη τοπογραφία επιφάνειας ινών - χαρτιού		Beland et al 1995
Τεχνητή Γήρανση (Accelerated Aging)		ISO 5630 – 1, 2, 3, 4 TAPPI 453, 544 ASTM D 776 CSN 50 0375 UNI 10256	Wilson et al 1955, Major 1958, Browning et al 1968, Gray 1969, Graminski 1970, Baer et al 1977, Gray 1977, Arnold, Arney et al 1981, Roberson 1981, Bansa 1992, Brandis 1994, Lienardy 1994, Whitmore et al 1994, Zou et al 1994 & 1996, Hanus et al 1995, Shahani 1995, Bicchieri et al 1996a, Letnar et al 1997a, b, Begin et al 1998, El-Saied et al 1998, Nada et al 1999, Schwarz et al 1999, Sistach et al 1999, Uyeda et al 1999, Porck 2000
Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High-performance liquid chromatography, HPLC)	Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων της γήρανσης του χαρτιού		Aubier et al. 1996
Υπερηχοσκόπηση	Ταχύτητα υπερήχων		Habeger et al. 1986, Barrett 1989, Priest et al. 1992, Barrett et al. 1996
Φαινόμενο Russell (Russell Effect)	Τάση για αυτοοξείδωση		Daniels 1984, 1986b, Daniels 1988, Caverhill et al 1999
Φασματομετρία μαζών δευτερογενούς ιοντισμού (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry)	Χαρτογράφηση της επιφανειακής χημικής σύστασης (ανόργανες και οργανικές χημικές ενώσεις) – Επιφανειακή παρατήρηση		Detter-Hoskin et al 1995
Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)	Χημική ανάλυση		Atalla 1987, Wiley et al 1987, Agarwal et al 1995, Langkilde et al 1995
Φασματοσκοπία Απώλειας Ενέργειας Ηλεκτρονίων (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)	Χημική σύσταση, ηλεκτρονική δομή στοιχείων. Ανάλυση προσθέτων και προσμίξεων		Botton 1995
Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)	Προσδιορισμός ανόργανων προσμίξεων		Tang 1981, Wilson et al 1981
Φασματοσκοπία Εγγύς Υπερύθρου (Near-Infrared Spectroscopy, NIR)	Χημική ανάλυση		Langkilde et al. 1995, Pope 1995, Ali et al 2001
Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared Spectroscopy, FTIR, FTIR microscopy, μFTIR)	Ανάλυση προσθέτων και προσμίξεων, χημικές μεταβολές της κυτταρίνης		Liang et al. 1959, Banik et al. 1983, Hon 1986, Calvini et al. 1988, Barrett 1989, Waterhouse et al. 1991, Yang et al. 1991, Friese et al 1995, Langkilde et al. 1995, Barrett et al. 1996, Dupont 1996b, Sjoström et al. 1996, Choisy et al 1997, Sistach et al 1998, Caverhill et al 1999, Hinterstoisser et al. 1999, 2001, Kato et al. 1999b, Johansson et al. 2000b, Kolar et al. 2000a, Ali et al 2001, Margutti et al. 2001, Proniewicz et al. 2001, Soares et al. 2001
Φθορισμός (Fluorescence)	Ένταση φθορισμού		Choisy et al 1997, Bicchieri et al. 2001, Pedersoli Junior et al. 2001
Χρωματογραφία Αερίων – Φασματοσκοπία Μάζας (Gas chromatography, Mass Spectroscopy, GC-MS)	Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων της γήρανσης του χαρτιού		Dupont 1996b, Dupont et al. 2000

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ (ΚΡΙΤΗΡΙΟ)	ΠΡΟΤΥΠΟ *	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ♦
Χρωματογραφία διαπέρασης πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC), Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC)	Κατανομή μοριακών βαρών κυτταρίνης – Μέσος βαθμός πολυμερισμού		Burgess 1986, Zou et al. 1994, Hill et al. 1995a, b, Emsley et al. 2000
Χρωματογραφία Λεπτής στοιβάδας (TLC), Χρωματογραφία χάρτου	Ταυτοποίηση προϊόντων της γήρανσης του χαρτιού		Major 1958, Daniels 1976, Dupont 1996b
Χρωματομετρία (CIE Lab)	Χρώμα	TAPPI 524 ASTM D 2244 - 93	Lienardy 1994, Μοροπούλου κ.α. 2003, Μοροπούλου 2003, Moropoulou 1996, 1997, Bicchieri 1997, Schaeffer et al. 1997, Sistach et al 1999, Malacara 2002

Πίνακας 10: Μέθοδοι χαρακτηρισμού του χαρτιού

ΜΕΘΟΔΟΣ -	ΠΡΟΤΥΠΟ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Κλιματισμός (Conditioning)	ISO 187	
	TAPPI 402	
	ASTM D685-87	
Προσδιορισμός μάζας/m ² (Grammage Determination)	ISO 536	
	TAPPI 410	
Δειγματοληψία (Sampling)	ISO 186	
	TAPPI 400	
	ASTM D 585	
Thickness	TAPPI 411	
	APPITA P426	
	BS 3983	
	CPPA D 4	
	DIN 53105	
	SCAN P7	
Ανίχνευση αμύλου: spot test με διάλυμα ιωδίου		Grant 1960 σελ. 366, Suryawanshi 1995, Brandis 1997
Ανίχνευση ιόντων Al ³⁺ : spot test με alizarin-S		Brandis 1997
Ανίχνευση λιγνίνης: spot test με phloroglucinol		Brandis 1997
Ανίχνευση ρητίνης (rosin) (Raspail test)		Grant 1960 σελ. 365, Suryawanshi 1995, Brandis 1997
Οπτική Μικροσκοπία (OM) Προσδιορισμός είδους ινών – Οδηγός βαφής ινών (Fibre furnish Analysis - Staining guide)	ISO 9184-1 -2, -3, -4, -5, -6, -7	
	TAPPI 259, 263, 401	
	ASTM D1030	Grant 1960, σελ. 375-397, 1990, Cote 1980, Collings et al 1978, 1979, 1983, 1984
	CPPA B.7	
	SCAN G-3	
	SCAN G-4	

Πίνακας 11: Επικουρικές μέθοδοι



5.2. Τεχνητή Γήρανση

Η βασική αρχή πάνω στην οποία στηρίζεται κάθε εργασία αποτίμησης της καταλληλότητας μεθόδων και υλικών συντήρησης είναι η σύγκριση του ρυθμού υποβάθμισης των μηχανικών, χημικών και οπτικών ιδιοτήτων του ασυντήρητου και του συντηρημένου χαρτιού με την πάροδο του χρόνου (*Bansa 1992, Porck 2000*). Η αρχή αυτή είναι εγγενώς συνδεδεμένη με την έννοια της συντήρησης, της οποίας ο κύριος σκοπός είναι η επιβράδυνση της υποβάθμισης του χαρτιού.

Για να πραγματοποιηθεί η σύγκριση αυτή, είναι απαραίτητη μια μέθοδος επιτάχυνσης του ρυθμού υποβάθμισης των ιδιοτήτων του χαρτιού, ώστε να μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σε σύντομα χρονικά διαστήματα, χωρίς να χρειάζεται αναμονή πολλών ετών μέχρις ότου ο φυσικός ρυθμός γήρανσης ασυντήρητου και συντηρημένου χαρτιού διαφοροποιηθεί.

Η μέθοδος αυτή είναι η τεχνητή (ή επιταχυνόμενη) γήρανση, που συνίσταται στην επίδραση εχθρικού περιβάλλοντος στο χαρτί υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η θερμική ξηρή ή υγρή τεχνητή γήρανση, η επίδραση υπεριώδους φωτός, η επίδραση ρυπασμένης ατμόσφαιρας ή συνδυασμός των παραπάνω. Για να γίνει δυνατή η εκτίμηση των αποτελεσμάτων της συντήρησης, μέρος των δειγμάτων υποβάλλεται σε δοκιμή τεχνητής γήρανσης πριν από τη συντήρηση ενώ άλλο μέρος παρόμοιων δειγμάτων μετά τη συντήρηση. Η σύγκριση πριν και μετά την συντήρηση των καμπυλών μεταβολής των ιδιοτήτων του χαρτιού με το χρόνο κατά τη διάρκεια της γήρανσης και η σύγκριση των εναπομεινσών ιδιοτήτων του χαρτιού στο τέλος αυτής δείχνει την καταλληλότητα ή όχι των διαδικασιών συντήρησης που εφαρμόστηκαν.

Η τεχνητή θερμική γήρανση, που είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη για την αποτίμηση των μεθόδων συντήρησης χαρτιού, βασίζεται στο γεγονός ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα των αντιδράσεων που υποβαθμίζουν το χαρτί. Η εξάρτηση της ταχύτητας από τη θερμοκρασία περιγράφεται από την εξίσωση του Arrhenius (βλ. κεφ. 5.2.1.1.).

Διάφοροι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει την εξίσωση του Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης E_a είτε της υδρόλυσης της κυτταρίνης είτε της ελάττωσης διαφόρων μηχανικών ιδιοτήτων (κυρίως της αντοχής στις αναδιπλώσεις) κατά την τεχνητή θερμική γήρανση του χαρτιού. Από τις μελέτες αυτές έχουν προκύψει αντιστοιχίες ανάμεσα στη διάρκεια της τεχνητής και της φυσικής γήρανσης που επέτρεψαν την πρόβλεψη της ανθεκτικότητας στο χρόνο διαφόρων τύπων χαρτιού (*prediction of permanence, Browning et al. 1968, Gray 1969, 1977, Roberson 1981, Zou et al. 1996*), οι οποίες όμως αμφισβητούνται σοβαρά από πολλούς ερευνητές (*Strofer-Hua 1990, Bansa 1992, Shahani 1995, Porck 2000*).

Πρέπει εδώ να τονιστεί ότι η παραπάνω εξίσωση εφαρμόζεται στην περίπτωση της τεχνητής γήρανσης του χαρτιού με ορισμένες παραδοχές και επιφυλάξεις. Η εξίσωση του Arrhenius χρησιμοποιείται σε συγκεκριμένη αντίδραση που αφορά ορισμένη χημική ένωση σε καθορισμένες συνθήκες (*Strofer-Hua 1990*). Το χαρτί δεν αποτελείται από μια χημική ένωση, ούτε η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι μια. Πολύ δε περισσότερο, η παραπάνω εξίσωση δεν περιγράφει τη μεταβολή κάποιας ιδιότητας του χαρτιού, αλλά την εξάρτηση της αύξησης ή της ελάττωσης της συγκέντρωσης χημικών ενώσεων.

Οι διάφορες μέθοδοι τεχνητής γήρανσης που εφαρμόζονται σήμερα θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε ασφαλείς προβλέψεις σε σχέση με τη φυσική γήρανση του χαρτιού μόνον αν επιταχύνουν τις αντιδράσεις που συμβαίνουν, χωρίς να επηρεάζουν τη φύση τους. Αυτό σημαίνει ότι η κάθε επί μέρους αντίδραση που συμμετέχει και προκαλεί τη φυσική γήρανση του χαρτιού πρέπει κατά την τεχνητή γήρανση να επιταχυνθεί κατά τον ίδιο βαθμό. Η αναλογία μεταξύ των σταθερών των αντιδράσεων κατά τη φυσική και την τεχνητή γήρανση πρέπει να παραμείνει σταθερή (*Arney et al. 1980, 1982, Porck 2000*).

Το ποσοστό συμμετοχής των διάφορων αντιδράσεων κατά τη φυσική γήρανση του χαρτιού ούτε είναι γνωστό, ούτε και θεωρείται σαφώς καθορισμένο, εξαρτώμενο πιθανότατα

από τη σύσταση του χαρτιού και από τις συνθήκες φύλαξης. Για να καθοριστεί, μακροχρόνια πειράματα φυσικής γήρανσης διαφόρων τύπων χαρτιού πρέπει να πραγματοποιηθούν. Σχετικά ερευνητικά προγράμματα έχουν εκτελεστεί κατά το παρελθόν (*Wilson et al. 1955, Graminski 1970*), χωρίς δυστυχώς να δώσουν οριστικές απαντήσεις, ενώ άλλα είναι σε εξέλιξη (*Arnold*).

Για να τυποποιηθεί πάντως μια μέθοδος τεχνητής γήρανσης που απλώς να επιταχύνει τη φυσική φθορά του χαρτιού χωρίς να αλλάζει τη φύση της πρέπει να γίνει γνωστή η επίδραση των διάφορων παραμέτρων που επηρεάζουν το ποσοστό συμμετοχής των διαφορετικών αντιδράσεων φθοράς (π.χ. η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία, το pH, κλπ, *Arney et al. 1980, Arney et al. 1981, Zou et al. 1996*). Έτσι, με κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων αυτών ίσως να καταστεί δυνατή η επιτάχυνση της γήρανσης του χαρτιού με τρόπο που μιμείται το φυσικό.

5.2.1. Κινητικές Μελέτες της Γήρανσης του Χαρτιού

5.2.1.1. Γενικά

Στην κινητική μελέτη μιας αντίδρασης μπορούν να διακριθούν δύο στάδια με σαφώς διαφοροποιημένους στόχους: Στο πρώτο στάδιο επιδιώκεται ο προσδιορισμός της τάξης της αντίδρασης και της σταθεράς k (σταθερά του νόμου ταχύτητας της αντίδρασης). Λαμβάνονται μετρήσεις της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος ή προϊόντος της αντίδρασης σε διαφορετικούς χρόνους εξέλιξης της αντίδρασης. Στο δεύτερο στάδιο, με την εφαρμογή της σχέσης του Arrhenius, προσδιορίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης E_a και η σταθερά συχνότητας A .

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (1) \quad \text{ή} \quad \ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (2)$$

όπου K = σταθερά ταχύτητας, A = παράγοντας συχνότητας συγκρούσεων, E_a = ενέργεια ενεργοποίησης, R = παγκόσμια σταθερά των αερίων και T = απόλυτη θερμοκρασία.

Στην περίπτωση της γήρανσης του χαρτιού δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός της συγκέντρωσης ενός εκ των αντιδρώντων ή των προϊόντων της αντίδρασης. Ο υπολογισμός της σταθεράς k γίνεται με την παρακολούθηση είτε του δ% (υπολογίζεται από το βαθμό πολυμερισμού) ή μιας φυσικής ιδιότητας (μηχανική αντοχή, οπτική ιδιότητα) των δειγμάτων. Από την παρακολούθηση του δ% λαμβάνονται γνήσια στοιχεία χημικής κινητικής, γιατί η εξάρτηση του ποσοστού των δεσμών που θραύονται από το χρόνο έχει προκύψει από μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης. Τα στοιχεία που λαμβάνονται από την παρακολούθηση μιας φυσικής ιδιότητας έχουν εμπειρικό χαρακτήρα, αφού δε μπορεί να συνδεθεί άμεσα με τους μηχανισμούς των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά τη γήρανση του χαρτιού..

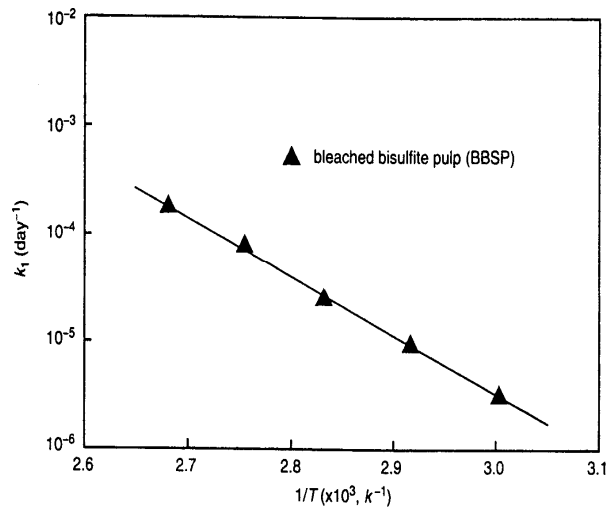
5.2.1.2. Κινητικές Μελέτες που Βασίζονται στο Βαθμό Πολυμερισμού

Όπως αναπτύχθηκε στο θεωρητικό μέρος, η μεταβολή του αντίστροφου του βαθμού πολυμερισμού ή του δ% είναι ανάλογη του χρόνου της αντίδρασης. Από την κλίση των διαγραμμάτων των παραπάνω ποσοτήτων με το χρόνο της γήρανσης μπορεί να υπολογισθεί η σταθερά αντίδρασης k . Για να υπολογιστούν η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης E_a και η σταθερά συχνότητας A , εκτελούνται δοκιμές τεχνητής γήρανσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες και σχεδιάζεται το διάγραμμα του $\ln k$ σαν συνάρτηση του $1/T$. Από την κλίση του διαγράμματος αυτού υπολογίζεται η E_a και από την τέμνουσα στον άξονα των y η A . Η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί από τους *Fung (1969), Emsley et al. 1994, Zou et al. (1996)*.

Ακολουθεί παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου από τους *Zou et al. (1996)*. Από τα διαγράμματα των εικόνων 41 και 57 υπολογίστηκαν: $E_a=104\pm 3$ kJ/mol και $A = 6,41 \times 10^{10}$ days⁻¹.

5.2.1.3. Μελέτες Κινητικής Ιδιοτήτων του Χαρτιού (Property Kinetics)

Κατά τους Arney *et al* (1981), υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ της διερεύνησης της χημικής κινητικής μιας αντίδρασης (chemical kinetics) και της διερεύνησης της κινητικής μιας ιδιότητας (property kinetics). Η μελέτη της χημικής κινητικής βασίζεται στο μηχανισμό της χημικής αντίδρασης και έχει γερά θεωρητικά θεμέλια πάνω σε γενικές αρχές της φυσικοχημείας. Αντίθετα, η μελέτη της κινητικής μιας περίπλοκης ιδιότητας (π.χ. της αντοχής στις αναδιπλώσεις ή της λαμπρότητας) ενός σύνθετου υλικού όπως το χαρτί, είναι εμπειρική σε μεγάλο βαθμό και είναι δύσκολο να συνδεθεί με τους μηχανισμούς των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά τη γήρανση του χαρτιού. Παρόλα αυτά, εμπειρικές σταθερές αντίδρασης μπορούν να προσδιοριστούν και να συνδεθούν με χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο χαρτί.



Εικόνα 57: Διάγραμμα Arrhenius που έχει σχεδιαστεί βάσει των αποτελεσμάτων της εικόνας.41 (Πηγή: Zou *et al.* 1996, σελ. 251, εικ. 3)

Η συνήθης πρακτική που συναντάται στη βιβλιογραφία για τη μελέτη της κινητικής ιδιοτήτων του χαρτιού είναι η ίδια που χρησιμοποιείται και για τις "καθαρές" κινητικές μελέτες. Η μεταβολή της ιδιότητας του χαρτιού με το χρόνο θεωρείται ότι περιγράφεται από μια σχέση παρόμοια με ένα νόμο ταχύτητας, όπου k είναι μια σταθερά και $f(P)$ μια ολοκληρώσιμη συνάρτηση της ιδιότητας P .

$$\frac{dP}{dt} = kf(P) \quad (3)$$

Αν η $f(P)$ ήταν γνωστή, με ολοκλήρωση της (3) θα προέκυπτε μια γραμμική εξίσωση του χρόνου:

$$F(P) \equiv \int \frac{dP}{fP} = kt \quad (4)$$

Η $f(P)$ όμως συνήθως δεν είναι γνωστή και η εξίσωση (3) δεν έχει μηχανιστική σημασία. Έτσι, η ολοκλήρωση δεν είναι γενικά δυνατή και ο ερευνητής πρέπει να ψάξει εμπειρικά για κάποια συνάρτηση $F(P)$ που να συσχετίζει γραμμικά τα πειραματικά δεδομένα ($F(P)$ ως προς t). Η κλίση της ευθείας αυτής μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εμπειρική σταθερά ταχύτητας. Το δεύτερο στάδιο, ο υπολογισμός δηλαδή των E_a και A γίνεται όπως περιγράφηκε παραπάνω, μετά από εκτέλεση πειραμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη χρήση της τεχνικής είναι η γραμμικότητα της συνάρτησης της ιδιότητας με το χρόνο όπως επίσης και των διαγραμμάτων Arrhenius (Browning *et al.* 1968, Gray 1969, Zou *et al.* 1996).

Η προσέγγιση που περιγράφηκε παραπάνω συναντάται συχνότατα στη βιβλιογραφία. Οι Browning *et al.* (1968) και ο Gray (1969) χρησιμοποίησαν τη λογαριθμική συνάρτηση για να γραμμικοποιήσουν τα περισσότερα αποτελέσματα της αντοχής στις αναδιπλώσεις [$F(P) = \log(P_0/P)$], καταλήγοντας στη σχέση $FE = FE_0 - kt$. Χρησιμοποιώντας την τεχνική αυτή, οι πρώτοι βρήκαν την ενέργεια ενεργοποίησης 3 διαφορετικών τύπων χαρτιού να είναι κοντά στις 30 kcal/mol, ενώ ο δεύτερος τιμές από 20 έως 28 kcal/mol. Γραμμική σχέση μεταξύ του λογαρίθμου του zero-span tensile strength και του χρόνου και του ειδικού συντελεστή

απορρόφησης (k , βλ. μηχανικές και οπτικές ιδιότητες στο γενικό θεωρητικό μέρος) και του χρόνου βρήκαν στις περισσότερες περιπτώσεις οι *Browning et al. (1968)*. Άλλα παραδείγματα χρήσης της παραπάνω μεθοδολογίας έχουν παρουσιαστεί από τους *Baer et al. 1977, Gray 1977, Roberson (1976, 1981), Fellers et al. 1989*.



5.2.2. Βιβλιογραφική Επισκόπηση Μελετών της Τεχνητής Θερμικής Γήρανσης του Χαρτιού

Το 1928, το Εθνικό Γραφείο Προτύπων των Η.Π.Α. (N.B.S.) υπέβαλε σε μετρήσεις μια σειρά εμπορικών χαρτιών γραφής πριν και μετά από επιταχυνόμενη γήρανση στους 100°C για 72 ώρες και αποθήκευσε επιπλέον δείγματα των χαρτιών αυτών για μελλοντικές μετρήσεις με σκοπό τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της τεχνητής με τη φυσική γήρανση (*Wilson et al. 1983*). Δείγματα των χαρτιών αυτών ελέγχθηκαν μετά από 4 και 8 χρόνια φυσικής γήρανσης. Οι μετρήσεις χημικών ιδιοτήτων (pH, υδατοδιαλυτή οξύτητα, α-, β- και γ-κυτταρίνες και copper number) επαναλήφθηκαν από τους *Wilson et al. (1955)*, μετά από 22 χρόνια και των μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχή στις αναδιπλώσεις και στον εφελκυσμό) μετά από 26 χρόνια. Από τα αποτελέσματα φάνηκε να υπάρχει αρκετά καλός συσχετισμός τεχνητής και φυσικής γήρανσης χωρίς όμως να δοθεί η δυνατότητα εξαγωγής ποσοτικών συμπερασμάτων. Από τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων της αντοχής στις αναδιπλώσεις προέκυψε μια πρώτη συσχέτιση μεταξύ φυσικής και τεχνητής γήρανσης. Μια δεύτερη μελέτη (*Wilson et al. 1983*) περιελάμβανε τη μελέτη ομάδας χαρτιών που κατασκευάστηκαν στον πειραματικό χαρτόμυλο του N.B.S. Τα χαρτιά υποβλήθηκαν σε μετρήσεις το 1936 και εξετάστηκαν ξανά μετά από 36 χρόνια. Η μελέτη αυτή κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το pH, η περιεχόμενη α-κυτταρίνη, ο αριθμός χαλκού (copper number) και η αντοχή στο σκίσιμο μετά από τεχνητή γήρανση στους 100°C για 72 ώρες, αποτελούν ικανοποιητικούς δείκτες της σταθερότητας του χαρτιού. Όταν τα αποτελέσματα αυτά συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα μετρήσεων μετά από γήρανση σε 90°C και 0% και 50% R.H., φάνηκε ότι η τεχνητή γήρανση πρέπει να γίνεται παρουσία κάποιας ποσότητας υγρασίας.

Οι *Browning et al. (1968)* έλεγξαν την αξιοπιστία της τεχνητής θερμικής γήρανσης για τον υπολογισμό της διάρκειας ζωής (estimation of permanence) του χαρτιού, χρησιμοποιώντας 5 θερμοκρασίες στην περιοχή από 60-120°C. Η γήρανση έγινε σε κλειστά δοχεία μικρού όγκου ώστε να διατηρηθεί η αρχικά περιεχόμενη σε κάθε χαρτί υγρασία. Οι συγγραφείς θεωρούν ότι η υγρή θερμική γήρανση είναι ταχύτερη και πιο αξιόπιστη (κατατάσσει τα χαρτιά με την ίδια σειρά που θα κατατάσσονταν με τη φυσική τους γήρανση) από την ξηρή και ότι πρέπει κατά τη γήρανση να επιδιώκεται το περιεχόμενο νερό του χαρτιού να είναι ίσο με αυτό των προτύπων συνθηκών (23°C και 50%RH, *TAPPI T 402*). Τα διαγράμματα του λογαρίθμου του αριθμού των αναδιπλώσεων (FE) δεν ήταν γραμμικά για όλα τα χαρτιά που ελέγχθηκαν. Η αντοχή των ινών³¹ βρέθηκε να ελαττώνεται με πολύ αργότερο ρυθμό από την αντοχή στις αναδιπλώσεις. Ο συντελεστής ειδικής απορρόφησης k, που αποτελεί μέτρο της δημιουργίας έγχρωμων συστατικών, αυξήθηκε σημαντικά κατά τη γήρανση. Τα διαγράμματα Arrhenius των τριών ιδιοτήτων (folding endurance, zero span tensile strength, specific absorption coefficient) ήταν περίπου γραμμικά και οι ενέργειες ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν από τις κλίσεις τους ήταν περίπου ίσες (~30kcal/mol). Οι ερευνητές θεωρούν ότι τα αποτελέσματά τους αποδεικνύουν την αξιοπιστία της τεχνητής γήρανσης στην κατάταξη διαφόρων τύπων χαρτιού ως προς τη διάρκεια ζωής τους, αλλά ότι η έλλειψη ομοιογένειας που εμφανίζει το χαρτί και η διασπορά των συμβατικών μεθόδων μέτρησης των ιδιοτήτων του χαρτιού δεν επιτρέπουν τον απόλυτο υπολογισμό της προσδοκώμενης διάρκειας ζωής.

Την αξιοπιστία του προτύπου τεχνητής γήρανσης του χαρτιού *TAPPI T 453* (105°C για 72 ώρες) διερεύνησε ο *Gray (1969)*. Χαρτιά με διάφορα πρόσθετα κατατάχθηκαν ως προς την ανθεκτικότητά τους στην γήρανση με το παραπάνω πρότυπο. Ταυτόχρονα, υπολογίστηκαν οι σταθερές ταχύτητας για τη μεταβολή διάφορων φυσικών ιδιοτήτων του χαρτιού σε μια σειρά υψηλών θερμοκρασιών (μια σειρά δειγμάτων σε ξηρούς φούρνους και άλλη μια σε σχετικές υγρασίες που διατηρούσαν το περιεχόμενο νερό του χαρτιού στο 5% περίπου) και από τα δεδομένα αυτά εκτιμήθηκαν οι ρυθμοί γήρανσης των δειγμάτων σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Arrhenius. Η κατάταξη αυτή δεν

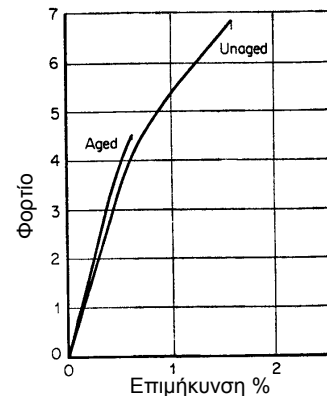
³¹ Η αντοχή των ινών μετράται όπως και η αντοχή στον εφελκυσμό σε λωρίδα χαρτιού, αλλά χωρίς να αφήνεται απόσταση μεταξύ των σφιγκτήρων του οργάνου (zero span tensile strength).

συμφώνησε με αυτήν που έγινε με το πρότυπο TAPPI. Αποδείχθηκε έτσι ότι το πρότυπο TAPPI δεν μπορεί να κατατάξει σωστά προϊόντα με διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης.

Ο Graminski (1970) μελετώντας τις εκτατικές ιδιότητες του χαρτιού παρατήρησε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας³² (εικόνα 58) και της υγρής αντοχής (wet strength) του χαρτιού κατά την τεχνητή γήρανση. Απέδωσε αυτή την αύξηση είτε στην ενδοδιασύνδεση (crosslinking) των αλυσίδων της κυτταρίνης είτε στην αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας. Δεδομένου ότι παρόμοιες μεταβολές συμβαίνουν και κατά τη διάρκεια της φυσικής γήρανσης του χαρτιού, ο ερευνητής θεωρεί την ομοιότητα αυτή σαν ένδειξη παρόμοιων διεργασιών κατά τη φυσική και τεχνητή γήρανση.

Κριτική προσέγγιση της χρήσης της εξίσωσης του Aghenius σε σύνθετα συστήματα χαρτιού εμποτισμένου με διάφορα στερεωτικά και κόλλες έγινε από τους Baer et al. (1977), οι οποίοι θεωρούν ότι οι προϋποθέσεις εφαρμογής της εξίσωσης σε τέτοια σύνθετα συστήματα μόνο τυχαία μπορεί να πληρούνται.

Εκτεταμένη αναφορά στη χρήση της εξίσωσης του Aghenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της ελάττωσης της αντοχής στις αναδιπλώσεις αλλά και άλλων φυσικών ιδιοτήτων του χαρτιού μετά από τεχνητή θερμική γήρανση έχει γίνει από τον Gray (1977). Στη μελέτη αυτή περιγράφεται η μέθοδος και οι περιορισμοί της και καταδεικνύεται η ανωτερότητα της μεθόδου υπολογισμού της ενέργειας ενεργοποίησης από πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες σε σχέση με τις δοκιμές τεχνητής γήρανσης σε μια θερμοκρασία, όσον αφορά την κατάταξη διαφόρων τύπων χαρτιού ως προς την ανθεκτικότητά τους στην πάροδο του χρόνου.



Εικόνα 58: Η αύξηση της κλίσης δηλώνει αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. (Πηγή: Graminski 1970, σελ. 406, σχ. 1)

Ανάλυση της γήρανσης του χαρτιού, των πιθανών αντιδράσεων και της επίδρασής τους στις ιδιότητες του χαρτιού έχει δημοσιευτεί από τους Wilson et al. (1979, 1983). Η γήρανση του χαρτιού θεωρείται ότι είναι το συνολικό αποτέλεσμα της υδρόλυσης, της οξειδωσης, της ενδοδιασύνδεσης (crosslinking) και των μεταβολών στη μικροδομή. Στις εργασίες τους αυτές, προτείνουν τις παρακάτω δοκιμές σαν τις πιο κατάλληλες για την εξακρίβωση του τι συμβαίνει κατά τη γήρανση του χαρτιού: zero span tensile strength (αντοχή ινών), το λόγο της εφελκυστικής αντοχής σε υγρή κατάσταση προς την εφελκυστική αντοχή σε ξηρή κατάσταση (crosslinking), το pH (δημιουργία οξέων), τη διαλυτότητα σε αλκάλια (αποπολυμερισμός και ευαισθησία σε αλκάλια), τις περιεχόμενες δραστικές ομάδες (οξειδωση και υδρόλυση) και την κατανομή μοριακών βαρών (αποπολυμερισμός και τυχαιότητα της θέσης του). Προτείνουν επίσης τις παρακάτω δοκιμές για την ανίχνευση των μεταβολών που προκαλεί η γήρανση του χαρτιού: αντοχή στις αναδιπλώσεις, αντοχή στο σκίσιμο, επιμήκυνση κατά τη θραύση, TEA, διαλυτότητα σε αλκάλια, αριθμό χαλκού (copper number) και ιζώδες.

Οι Arney et al. (1979, 1980) έδειξαν ότι η γήρανση ενός χαρτιού εφημερίδας και ενός χαρτιού από βαμβακερά κουρέλια σε θερμοκρασία 90°C είναι αποτέλεσμα δύο ανταγωνιστικών πορειών, μιας εξαρτώμενης από τη συγκέντρωση του οξυγόνου που αποκάλεσαν "ατμοσφαιρική οξειδωση" και μιας ανεξάρτητης από τη συγκέντρωση του οξυγόνου. Η αναλογία της συνεισφοράς των δύο αυτών πορειών βρέθηκε να είναι διαφορετική σε θερμοκρασίες από 60 έως 120°C και να εξαρτάται από τον τύπο του χαρτιού, την υγρασία και την ιδιότητα που μετράται. Οι ερευνητές καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης σε θερμοκρασίες κοντά στους 100°C μπορούν να

³² Στο πρωτότυπο κείμενο χρησιμοποιείται ο όρος "extensional stiffness". Η κλίση στο αρχικό ευθύ κομμάτι στην καμπύλη φορτίο (F) – μεταβολή του μήκους (Δl). Είναι ίση με την σταθερά k (μέτρο ελαστικότητας) στη σχέση $F=k\Delta l$.

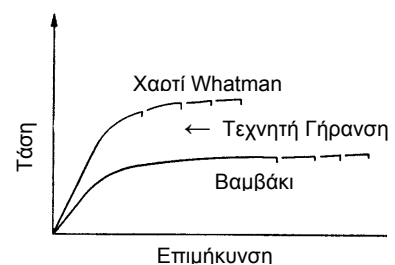
οδηγήσουν σε λανθασμένα συμπεράσματα όσον αφορά τις χημικές διεργασίες που είναι υπεύθυνες για τη γήρανση του χαρτιού σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Θεωρούν πάντως ότι παρόλη την εξάρτηση του μηχανισμού της γήρανσης από τη θερμοκρασία, αφού τα διαγράμματα Arrhenius παρουσιάζουν γραμμικότητα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν με εμπιστοσύνη για την πρόβλεψη της σχετικής ανθεκτικότητας στο χρόνο διαφόρων τύπων χαρτιού. Συμφωνούν επίσης με τη γνώμη άλλων ερευνητών, ότι δοκιμές τεχνητής γήρανσης σε μια θερμοκρασία δεν μπορούν να κατατάξουν σωστά χαρτιά διαφόρων τύπων ως προς τη σχετική διάρκεια ζωής τους.

Η επίδραση της οξύτητας στην ταχύτητα του κιτρινίσματος και της απώλειας της αντοχής στον εφελκυσμό ενός χαρτιού εφημερίδας και ενός χαρτιού από βαμβακερά κουρέλια εξετάστηκε από τους Arney *et al.* (1981) στους 90°C και 100% RH, σε ατμόσφαιρες αζώτου και ατμοσφαιρικού αέρα. Στη μελέτη αυτή γίνεται προσπάθεια μαθηματικής συσχέτισης της κινητικής ιδιοτήτων (property kinetics) με τη χημική κινητική (chemical kinetics). Από την κινητική ανάλυση των δεδομένων προέκυψε ένας εμπειρικός νόμος ταχύτητας που εκφράζει τη συνολική ταχύτητα της γήρανσης σαν το άθροισμα αφενός της πορείας οξείδωσης από τον ατμοσφαιρικό αέρα και μιας πορείας που δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση του οξυγόνου. Οι ταχύτητες των δύο αυτών πορειών εξαρτώνται γραμμικά από τη συγκέντρωση των H^+ . Φαίνεται επίσης ότι η σχετική συνεισφορά των δύο πορειών δεν εξαρτώνται από το pH στην περιοχή που μελετήθηκε (4 – 9), υποδεικνύοντας ότι το ίδιο πρέπει να συμβαίνει και κατά τη φυσική γήρανση του χαρτιού (Arney *et al.* 1982).

Οι Shahani *et al.* (1989) διερεύνησαν το αποτέλεσμα της τεχνητής θερμικής γήρανσης του χαρτιού σε περιοδικώς μεταβαλλόμενες συνθήκες σχετικής υγρασίας (από 40% σε 60% κάθε 12 ώρες και αντίστροφα) στους 90°C, διαπιστώνοντας ταχύτερη γήρανση από ό,τι σε σταθερή σχετική υγρασία. Ταχύτερη γήρανση μετρήθηκε επίσης όταν τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε στοιβές 100 φύλλων (προσομοίωση βιβλίου) παρά όταν αναρτήθηκαν μεμονωμένα. Η επιτάχυνση αυτή της γήρανσης αποδόθηκε στην κατακράτηση των όξινων πτητικών προϊόντων της αποσύνθεσης του χαρτιού.

Την αξιοπιστία των μελετών τεχνητής γήρανσης αμφισβητεί ο Bansa (1992). Παραθέτοντας πληθώρα διαγραμμάτων μεταβολής των ιδιοτήτων πολλών διαφορετικών χαρτιών σε συνάρτηση με τη διάρκεια της τεχνητής γήρανσης, παρατηρεί την πολύ διαφορετική μορφή των καμπυλών. Θεωρεί ότι οι διαφορές των διαγραμμάτων αυτών δείχνουν ότι οι αντιδράσεις στο σύνολό τους και με τις αμοιβαίες εξαρτήσεις τους, που αποτελούν αυτό που ονομάζεται "τεχνητή γήρανση" είναι πολύ διαφορετικές για χαρτιά διαφορετικής σύστασης (διαφορετικοί DP της κυτταρίνης, διαφορετικές αναλογίες ημι- και οξυ-κυτταρινών, διαφορετικοί τύποι λιγνίνης) και ιστορίας. Υπονοεί έτσι ότι δεν μπορεί να εξερευνηθεί μέθοδος τεχνητής γήρανσης που θα επηρεάζει τον κάθε τύπο χαρτιού με τρόπο παρόμοιο με τη φυσική γήρανση και θεωρεί ότι τα αποτελέσματα της τεχνητής γήρανσης μπορεί να είναι άκρως παραπλανητικά. Δέχεται την τεχνητή γήρανση μόνο στο βαθμό που χρησιμοποιείται για να διαπιστωθεί αν μια διεργασία (π.χ. μια αλλαγή στον τρόπο παραγωγής ενός χαρτιού ή μια επέμβαση συντήρησης) βελτιώνει ή όχι τον τρόπο της γήρανσής του.

Οι Zou *et al.* (1994) μελέτησαν την επίδραση της τεχνητής γήρανσης σε διάφορες σχετικές υγρασίες σε χαρτί από καθαρή κυτταρίνη χαμηλού pH και βαθμού πολυμερισμού. Η ψαθυροποίηση και σημαντική ελάττωση της αντοχής του χαρτιού αποδείχθηκε ότι οφείλεται στην ελάττωση της αντοχής των ινών της κυτταρίνης λόγω αποπολυμερισμού κατά την όξινη υδρόλυση της. Κατανομές των μοριακών βαρών που λήφθηκαν με size exclusion chromatography δείχνουν ότι η θραύση των μακρομορίων συμβαίνει σε τυχαίες θέσεις. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα του Graminski (1970), οι ερευνητές δεν μέτρησαν αύξηση του μέτρου ελαστικότητας αλλά παρατήρησαν τη μεταβολή των καμπυλών αντοχής – μεταβολής του μήκους που φαίνεται στην εικόνα 59.



Εικόνα 59: Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει την επίδραση της τεχνητής γήρανσης στο σχήμα των καμπυλών τάση – μεταβολή του μήκους. Το βέλος δείχνει προς αύξηση του χρόνου γήρανσης (Πηγή: Zou *et al.* (1994), σελ 397, σχ. 7)

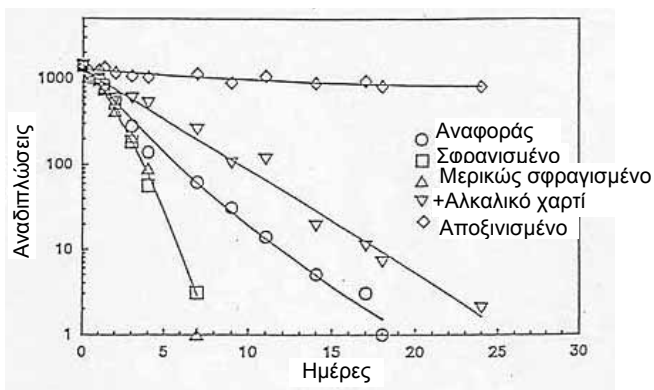
Την τεχνητή γήρανση του χαρτιού σε κλειστά δοχεία προτείνει ο *Shahani (1995)*, θεωρώντας ότι έτσι η τεχνητή γήρανση προσομοιάζει καλύτερα στη φυσική. Μετά τον κλιματισμό του χαρτιού σε επιλεγμένη σχετική υγρασία (ώστε να ρυθμιστεί το περιεχόμενο νερό του χαρτιού), τα δείγματα σφραγίζονται σε στεγανά γυάλινα δοχεία. Με αυτές τις πειραματικές συνθήκες μετρήθηκαν σημαντικά μεγαλύτερες ταχύτητες γήρανσης από ό,τι σε ίδια δείγματα (με το ίδιο περιεχόμενο νερό) αναρτημένα σε υγρούς αεριζόμενους φούρνους. Θεωρείται ότι τα όξινα προϊόντα της διάσπασης της κυτταρίνης ροφώνται από το χαρτί και επιταχύνουν τη γήρανσή του (αυτοκαταλυόμενη αντίδραση). Η αποξίνιση των δειγμάτων ή η τοποθέτηση αλκαλικού χαρτιού (Permalife) στο σφραγισμένο δοχείο έχει σαν αποτέλεσμα τη σημαντική επιβράδυνση του ρυθμού της γήρανσης. Στη δημοσίευση αυτή παρουσιάζονται και οι σημαντικότερες εργασίες που αμφισβητούν τα αποτελέσματα της τεχνητής γήρανσης.

Οι *Brandis et al. (1997)*, εξετάζοντας 18 βιβλία που είχαν γεράσει φυσικά για περισσότερο από 100 χρόνια, κατέληξαν στο σημαντικό συμπέρασμα ότι ένα στατιστικά σημαντικό μέρος των βιβλίων αυτών είχε τις κεντρικές του σελίδες πιο αδύνατες από τις εξωτερικές. Οι ερευνητές δεν κατάφεραν να βρουν την αιτία του φαινομένου αυτού, αλλά υπογραμμίζουν την αντιστοιχία των ευρημάτων τους με αυτά των *Shahani et al. (1989)* και *Shahani (1995)* που μέτρησαν ταχύτερη γήρανση για χαρτιά που γεράζουν μαζί με τα πτητικά προϊόντα που παράγονται κατά τη γήρανσή τους (γήρανση σε στοίβες ή κλειστά δοχεία).

Η εφαρμογή της εξίσωσης του Arrhenius σε σύνθετα συστήματα διερευνήθηκε θεωρητικά και πειραματικά από τους *Zou et al. (1996)*. Οι ερευνητές έδειξαν ότι η εξίσωση μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση της γήρανσης του χαρτιού υπό ορισμένες προϋποθέσεις, και τα πειραματικά αποτελέσματα ενισχύουν τη θέση τους αυτή. Μετά από μια γενική κινητική ανάλυση κατέληξαν στο κινητικό μοντέλο πρώτου βαθμού. Αναλύθηκε επίσης και ποσοτικοποιήθηκε η εξάρτηση της ταχύτητας της γήρανσης από την περιεχόμενη υγρασία του χαρτιού και από το pH. Το pH και το περιεχόμενο νερό του χαρτιού επηρεάζουν μόνο τον παράγοντα συχνότητας A και συνδέονται με αυτόν με τη σχέση:

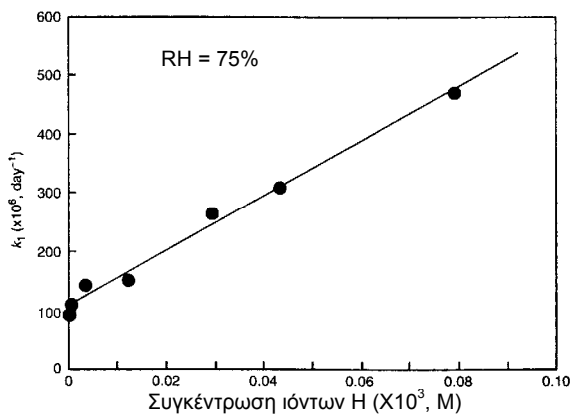
$$A = A_0 + A_1[H_2O] + A_2[H^+][H_2O]$$

όπου A ο φαινόμενος παράγοντας συχνότητας του σύνθετου συστήματος και A_0 , A_1 και A_2 συντελεστές. Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται ότι ο παράγοντας συχνότητας και η σταθερά της αντίδρασης k έχει γραμμική εξάρτηση από τη συγκέντρωση H^+ και το περιεχόμενο νερό³³. Η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίστηκε στα 109 KJ/mol, πολύ κοντά στην τιμή της E_a της όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης, ενισχύοντας περαιτέρω την άποψη ότι η κύρια αντίδραση υποβάθμισης του χαρτιού κατά την τεχνητή θερμική γήρανση είναι η όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης.

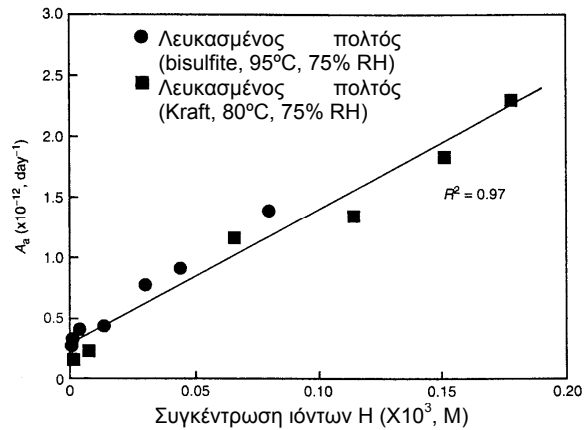


Εικόνα 60: Αριθμός αναδιπλώσεων χαρτιού που έχει υποστεί γήρανση σε 90°C και 50% RH σε διάφορες πειραματικές συνθήκες (Τα δείγματα αναφοράς έχουν υποστεί γήρανση σε αεριζόμενο φούρνο, Πηγή: *Shahani 1995*, εικ. 2). Τα σφραγισμένα και τα μερικώς σφραγισμένα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοιο ρυθμό γήρανσης, σημαντικά μεγαλύτερο από τα control.

³³ Βλ. και τις εικόνες στο κεφάλαιο "Επίδραση των Ακραίων Τιμών της Θερμοκρασίας και της Σχετικής Υγρασίας και των Μεταβολών τους"



Εικόνα 61: Σχέση μεταξύ της σταθεράς ταχύτητας αποπολυμερισμού και της οξύτητας λευκασμένου χημικού πολτού (Πηγή: Zou et al. 1996, σελ. 255, εικ. 8)



Εικόνα 62: Σχέση μεταξύ του παράγοντα συχνότητας και της οξύτητας (Πηγή: Zou et al. 1996, σελ. 257, εικ. 10)

Βιβλιογραφική ανασκόπηση της τεχνητής γήρανσης, των χημικών αντιδράσεων και των μεταβολών που προκαλεί και της σχέσης τεχνητής και φυσικής γήρανσης έχει γίνει από τους *Fellers et al.* (1989). Ο *Porck* (2000), εκτός των παραπάνω, παρουσιάζει τους προβληματισμούς της επιστημονικής κοινότητας για τη χρήση της τεχνητής γήρανσης και κάνει μια βιβλιογραφική αναδρομή στις κυριότερες μελέτες που χρησιμοποιούν την τεχνητή γήρανση για την αποτίμηση καταλληλότητας επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού.

Η επιταχυνόμενη θερμική γήρανση έχει μελετηθεί από πολλούς άλλους ακόμα ερευνητές (βλ. και κεφ. "επίδραση της θερμοκρασίας"), και διάφορες εμπειρικές εξισώσεις έχουν προκύψει που περιγράφουν την μεταβολή διάφορων ιδιοτήτων του χαρτιού σε συνάρτηση με το χρόνο της γήρανσης (*Mendenhall et al.* 1981). Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για την παραγωγή δειγμάτων χαρτιού (γηρασμένου με ελεγχόμενο τρόπο) σε διάφορες μελέτες (*Sclawy* 1981, επίδραση της σχετικής υγρασίας στην αντοχή στις αναδιπλώσεις γηρασμένου χαρτιού, *Porck* 2000).

5.2.3. Βιβλιογραφική Επισκόπηση της Χρήσης της Τεχνητής Γήρανσης και των Μεθόδων Μέτρησης Ιδιοτήτων του Χαρτιού για την Αποτίμηση της Καταλληλότητας Επεμβάσεων Συντήρησης Χαρτιού

Η τεχνητή γήρανση, παρόλα τα προβλήματα που παρουσιάζει, αποτελεί αναντικατάστατο εργαλείο στην εκτίμηση της καταλληλότητας μεθόδων συντήρησης χαρτιού. Πολλές μέθοδοι συντήρησης που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν, ενώ προκαλούσαν άμεση βελτίωση των ιδιοτήτων του χαρτιού, με την πάροδο του χρόνου αποδείχτηκε ότι προκαλούσαν σημαντικές και αναντίστροφες βλάβες. Η χρήση των μεθόδων τεχνητής γήρανσης έχει περιορίσει τέτοιες παρενέργειες της συντήρησης, βοηθώντας στην εξάλειψη καταστρεπτικών μεθόδων και ασταθών υλικών.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται μια συνοπτική βιβλιογραφική επισκόπηση μελετών της τελευταίας 30ετίας της χρήσης της τεχνητής γήρανσης για την αποτίμηση της καταλληλότητας υλικών και επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού και άλλων σχετικών θεμάτων. Τα κριτήρια (Μέθοδοι αποτίμησης, 3^η στήλη) αφορούν τις μετρήσεις πριν και μετά την τεχνητή γήρανση, τα αποτελέσματα των οποίων χρησιμοποιήθηκαν για τον σκοπό που φαίνεται στην 4^η στήλη.

ΠΑΡΑΠΟΜΠΗ	ΜΕΘΟΔΟΣ Τ. Γ. - ΣΥΝΘΗΚΕΣ ³⁴	ΚΡΙΤΗΡΙΑ - ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗΣ	ΣΚΟΠΟΣ
Baer et al. 1972	100°C, DO για 1, 5, 9, 16 d	FE, pH, CoC, B	Αποτίμηση στερέωσης με: PVAI, διαλυτό nylon, Regnal
Baer et al. 1977	21°C, 50%RH - 60°C, 10%RH - 80°C, DO - 95°C, DO - 100°C, DO για 1, 5, 9, 16 και 50 d	FE, TS	Αποτίμηση στερέωσης με: PVAI, διαλυτό nylon, Regnal, διάφορες κόλλες, PVA
Kelly et al. 1977 Walker 1977	100°C, DO για 36 d 100°C, DO για 2, 4, 6, 8, 10, 12 d - 75°C, 60%RH + 5 ppm SO ₂	B, pH, FE, TS PH, FE, B, TR, TS	Αποτίμηση της χρήσης morpholine σαν παράγοντα αποξίνισης σε αέρια φάση
Williams et al. 1977	90°C, 50%RH - 100°C, DO για μέχρι 645 ώρες	FE, pH, B	Μελέτη της καταλυτικής επίδρασης μετάλλων στην γήρανση του χαρτιού
Donnithorne 1979	105°C, DO για 72 ώρες	PH, FE	Μελέτη της λεύκανσης με διοξείδιο του χλωρίου
Hey 1979	90°C, 50%RH για 3 d	B, pH, AR	Μελέτη του πλυσίματος με νερό και της αποξίνισης
Arney et al. 1981	90°C, 100%RH σε σφραγισμένους γυάλινους σωλήνες για έως 500 ώρες	TS, pH, AAS,	Μελέτη της επίδρασης της οξύτητας στην τεχνητή γήρανση του χαρτιού
Kelly et al. 1981	88 h LA σε 60°C, 60%RH	FE	Χρήση Γ για την παρεμπόδιση της δράσης του ZnO της μεθόδου DEZ σαν φωτοευαίσθητοποιητή. Αποτελεσματικότητα μετατροπής ZnO σε Zn(CO ₃) ₂
Tang 1981	90°C, 50%RH - 100°C, DO για 7, 14, 21, 35 d	AAS, B, FE, pH, A, AR	Αποτίμηση ταυτόχρονης πλύσης και αποξίνισης
Williams 1981	100°C, DO για μέχρι 16 d	B, FE	Μελέτη της επίδρασης της γλυκερίνης, της σορβιτόλης και μιας ρητίνης (kymene 557) στον αριθμό αναδιπλώσεων αποξινισμένου χαρτιού
Strzelczyk et al. 1986	105°C, DO για 6, 17, 35 d	W, pH, α-κυτταρίνη, TS, TR,	Αποτίμηση χρήσης τεταρτοταγών αλάτων του αμμωνίου για την απολύμανση χαρτιού
Bredereck et al. 1988	105°C, DO για 3, 10 d - 90°C, 70%RH για 3 d	TS, W	Αποτίμηση χρήσης στερεωτικών μελανιών
Calvini et al. 1988	60°C, 65% για 136 d	PH, AR, B, DP,	Μελέτη των αποτελεσμάτων της

³⁴ FE: Folding Endurance, TS: Tensile Strength, TpF: Tensile post Fold, DP: Degree of polymerization, BS: Bursting Strength, TR: Tearing Resistance, DO: Dry Oven, h: hours, d: days, LA: Light Ageing, AAS: Atomic Absorption Spectroscopy, B: Brightness, Y: Yellowness, A: Acidity, AR: Alkaline Reserve, W: Whiteness, DP: Degree of Polymerization, CN: Copper Number, TEA: Tensile Energy Absorption, ZSTS: Zero Span Tensile Strength, SAB: Stretch At Break, O: Opacity, M: Microscopy, CoC: Color Change (κυρίως ΔE* CIEL*a*b*), n: viscosity, AEF: Alkali - Extractable Fraction, CaC: Carboxyl Content



		Infrared Analysis, CaC, carbonyl content	αποξίνισης
Barrett 1989	80°C σε σφραγισμένους γυάλινους σωλήνες για 10, 15, 20, 27, 81 d	pH, TEA, XRD	Σύγκριση μεθόδων παραγωγής χειροποίητου χαρτιού
Daniel et al. 1990	SO ₂ 13 ppm, NO ₂ 4 ppm μέχρι 12 εβδομάδες	pH, AR, W, DP, CN, FE, BS, TS	Αποτίμηση της προστάσις από την ατμοσφαιρική ρύπανση που προσφέρουν 4 μέθοδοι αποξίνισης
Lienardy et al. 1990a	105°C, DO για 2 εβδομάδες	W, TS, FE, pH	Μελέτη του πλυσίματος του χαρτιού
Lienardy et al. 1990b	Dry και Humid Ageing	FE, TS, pH, DP, AR, B	Αποτίμηση 7 μεθόδων αποξίνισης
Durovic et al. 1991	103°C, DO για 1, 3, 6, 9, 18 d – 60°C και κυκλικές αλλαγές RH από 40% σε 95% για 3, 6, 12, 18, 30 d	pH, FE, TS, W, O,	Αποτίμηση της χρήσης PVAC και ακρυλικών διασπορών στη συντήρηση χαρτιού
Green et al. 1991	60°C, ?%RH για 28 d	M, TS, pH	Αποτίμηση αποξίνισης με MMC
Wedinger 1991	90°C, 50%RH για 7, 14, 21, 28, 35 d	TS, TEA, SAB, ZSTS, TR, FE, pH, AR, B, Y, CN	Αποτίμηση της μεθόδου μαζικής αποξίνισης FMC
Bicchieri et al. 1993	95°C, DO για 7, 14, 28, 56 d – 85°C, DO για 7, 14, 21 d – 80°C, 65%RH για 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 d 23°C, 50%RH για 10 χρόνια	αντιστρεπτότητα, pH, DP, O, TS, B, FE	Αποτίμηση χρήσης PVAI στη συντήρηση χαρτιού
Brandis 1994	90°C, 50%RH για 3, 6, 9, 12, 18, 24, 30 d	pH, AR, FE, TS, SAB, TEA, alkali solubility, B, O	Αποτίμηση των μεθόδων μαζικής αποξίνισης FMC, Wei T'o και Akzo
Lienardy 1994	90°C, 60%RH για 14 d – 96 h LA σε 50°C, 50%RH	CoC, pH, AR, DP, CN	Αποτίμηση 7 μεθόδων μαζικής αποξίνισης
Strnadova et al. 1994	80°C, 65%RH για 24 d	n, W, FE, TS, pH,	Αποτίμηση της χρήσης των αιθέρων της κυτταρίνης στη συντήρηση χαρτιού
Wittekind 1994	80°C, 65%RH για 12, 24, 50, 100 d	Tear Length	Αποτίμηση της μεθόδου μαζικής αποξίνισης Battelle
Bluher et al. 1995	22 h LA – 90°C και κυκλικές αλλαγές RH από 50% σε 80% κάθε 12 ώρες για 72 h	pH	Αποτίμηση της χρήσης επιθεμάτων Carborol για την ύφανση χαρτιού
Hanus et al. 1995	103°C, DO για 3, 6, 12, 24 d	pH, FE, TR, TS, SAB, TEA	Αποτίμηση της επίδρασης των υλικών κατασκευής κουτιών φύλαξης αρχαιακού υλικού
Havermans et al. 1995	90°C, 50%RH για 12 d – SO ₂ (10 ppm) και NO _x (20 ppm) για 4 d σε 23°C, 50%RH	pH, CN, AEF, TR, FE, DP, SEM, EDX	Αποτίμηση της μεθόδου μαζικής αποξίνισης με DEZ
Havermans 1995	90°C, 50%RH για 12 d – SO ₂ (10 ppm) και NO _x (20 ppm) για 4 ή 12 d σε 90°C, 50%RH	pH, CN, AEF, ZSTS, DP, FTIR	Επίδραση της ρυπασμένης ατμόσφαιρας σε αντικείμενα από κυτταρίνη
Neevel 1995	90°C και κυκλικές αλλαγές RH από 35% σε 80% κάθε 3 ώρες για 3, 6, 12, 18 d – 90°C, 50%RH για 3, 6, 12, 18 d	BS, pH	Αποτίμηση χρήσης calcium phytate για την χημική σταθεροποίηση της μεταλλογαλικής μελάνης
Suryawanshi et al. 1995	105°C, DO για 48 h	TS, TR, BS, FE, , α-κυτταρίνη, A, CN	Αποτίμηση χρήσης χειροποίητου Νεπαλέζικου χαρτιού στην συντήρηση χαρτιού
Bicchieri et al. 1996 a	80°C, 65%RH για 7, 14, 21, 28 d	pH, B, CaC, n	Μελέτη της επίδρασης των ιόντων Fe και Cu στην γήρανση της κυτταρίνης
Bicchieri et al. 1996 b	80°C, 65%RH για 7, 14, 21, 28 d	pH, B, CaC, n, CoC	Αποτίμηση της χρήσης Klucel G και PVAI σαν στερεωτικά (fixatives) μελανιών και χρωστικών
Dupont 1996a	80°C, 65%RH για 24 d		Διερεύνηση αιτών σχηματισμού και τρόπων καθαρισμού των γραμμών που σχηματίζονται στο όριο υγρού – ξηρού χαρτιού
Kolar et al. 1996	80°C, 65%RH για 28 d	n, pH, B	Σύγκριση μεθόδων αποξίνισης με υδροξείδιο του ασβεστίου και όξινο ανθρακικό μαγνήσιο
Suryawanshi et al. 1996	105°C, DO για 24, 48, 72 h	B, FE	Διερεύνηση καταλληλότητας υλικών για την στερέωση χαρτιού

Bansa et al. 1977	90°C, 50%RH για 518 h	TrF, pH, CoC, thickness, stiffness	με την μέθοδο lamination Σύγκριση διάφορων μεθόδων στερέωσης
Lehtaru et al. 1997	75°C, 40%RH για 28 d	B, CaC, περιεχόμενα καρβονύλια	Διερεύνηση της χρήσης EDTA/αναγωγικών λευκαντικών για την δέσμευση και αδρανοποίηση ιόντων Fe και Cu
Letnar et al. 1997a	80°C, 65%RH για 6, 12, 24 d	pH, DP, CN, TS, SAB, BS, TR, FE, stiffness, W, Y, B, porosity	Μελέτη της επίδρασης των πρώτων υλών και του τρόπου κατασκευής του χαρτιού στον ρυθμό της γήρανσης του
Letnar et al. 1997b	80°C, 65%RH για 6, 12, 24 d	pH, DP, CN, TS, SAB, BS, TR, FE, stiffness, W, Y, B, porosity	Διερεύνηση καταλληλότητας υλικών για την στερέωση χαρτιού με την μέθοδο lamination
Schaeffer et al. 1997	70°C, 50%RH για 6 εβδομάδες	συντεταγμένες συστ. CIEL*a*b*, pH, TS, SAB	Αποτίμηση της λεύκανσης με φως
Adamo et al. 1998	80°C, 65%RH για 12, 24 d	συντεταγμένες συστ. CIEL*a*b*, TS, TR, FE, BS, DP, pH	Επίδραση της ακτινοβολίας γ στο χαρτί
Bansa 1998	105°C, DO για 3, 6, 12 d – 80°C, 65%RH για 12, 24, 48 d	L* και b* του συστ. CIEL*a*b*, TrF, FE, pH, DP,	Σύγκριση μεθόδων αποξίνισης με ασβέστιο και μαγνήσιο
Begin et al. 1998	80°C, 65%RH για 5, 20, 50 d	ZSTS, TR, SAB, TEA, FE, B, pH, AR, DP	Διερεύνηση της επίδρασης της λιγνίνης στην ανθεκτικότητα του χαρτιού στο χρόνο
El-Saied et al. 1998	103°C, DO για 3, 6, 12 d	α-, β- γ- κυτταρίνες, CaC, DP, pH, alkali solubility, B, W, O, FE, TR, BS, TS	Μελέτη της επίδρασης της όξινης μεθόδου υδροφοβίωσης (rosin+alum) στην ανθεκτικότητα χαρτιού από μηχανικό πολτό στο χρόνο
Begin et al. 1999	80°C, 65%RH για 5, 20, 50 d – 80°C, 65%RH για 1, 5, 12 d	DP	Διερεύνηση των αποτελεσμάτων των αέριων ρύπων στην ανθεκτικότητα του χαρτιού στο χρόνο
Bukovsky 1999	103°C, DO για 12 d	FE, pH, CaC, carbonyl content, B	Αποτίμηση της αποξίνισης σαν μεθόδου για την διάσωση ιστορικών εφημερίδων
Caverhill et al. 1999	48 και 120 h LA (UV) - 90°C, 50%RH για 7, 30 d	Russell effect, CaC, FTIR, CoC	Μελέτη των αποτελεσμάτων της χρήσης laser για τον καθαρισμό του χαρτιού
Nada et al. 1999	80°C, 30%RH για 3 d – 80°C, 60%RH για 3 d – 80°C, 94%RH για 3 d	TS, TR	Αποτίμηση της χρήσης πολυμερών για την ενίσχυση ιστορικού χαρτιού
Havermans 1999	70°C, 55%RH για 24 d	pH, CN, W, FE, TR	Μελέτη της επίδρασης της σφράγισης του χαρτιού σε αεροστεγείς θήκες στη γήρανση του
Schwarz et al. 1999	80°C, 65%RH για 7 d - 90°C και κυκλικές αλλαγές RH από 35% σε 80% κάθε 3 ώρες για 3, 6, 12 d	DP	Αποτίμηση της χρήσης ενζυματικών επιθεμάτων
Sistach et al. 1999	70°C, 35%RH για 7, 27 d	συντεταγμένες συστ. CIEL*a*b*	Μελέτη της γήρανσης της μεταλλογαλλικής μελάνης
Uyeda et al. 1999	80°C, 65%RH για 12 εβδομάδες	TS, FE, B, pH,	Μελέτη της επίδρασης των χημικών που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία του γιαπωνέζικου χαρτιού
Bukovsky 2000a	Φυσικό ηλιακό φως για 15, 32, 48, 77, 115, 156 d	FE, B, pH, carbonyl content, CaC,	Μελέτη της επίδρασης του φωτός στη γήρανση χαρτιού εφημερίδας
Bukovsky 2000b	Φυσικό ηλιακό φως έως και 3 χρόνια	carbonyl content	Μελέτη της επίδρασης του φωτός στη γήρανση χαρτιού εφημερίδας
Bulow et al. 2000	90°C, 69%RH για 5, 9, 16, 30 d - 80°C, 65%RH για 7, 15, 28, 50 d - 70°C, 61%RH για 12, 32, 61, 110 d σε στοιβές των 50 φύλλων	συντεταγμένες συστ. CIEL*a*b*, B, Y, moisture content, ZSTS, pH, DP	Μελέτη της μετανάστευσης των πτητικών προϊόντων της τεχνητής γήρανσης σε στοιβές χαρτιού
Carter et al. 2000	90°C, 69%RH σε στοιβές των 30 φύλλων για 7 d	συντεταγμένες συστ. CIEL*a*b*,	Μελέτη της μετανάστευσης των πτητικών προϊόντων της τεχνητής



De Feber et al. 2000	90°C, 50%RH για 3, 6, 12 d	ZSTS, pH TS	γήρανσης σε στείβες χαρτιού Μελέτη της επίδρασης της αναλογίας των συστατικών της μεταλλογαλλικής μελάνης στη γήρανση της
El-Saied et al. 2000	100°C, DO για 3, 6, 12 d	α-κυτταρίνη, carbonyl content, DP, B, W, O, FE, TR, BS, TS	Διερεύνηση της συσχέτισης των παραμέτρων της γήρανσης και της ανθεκτικότητας στο χρόνο χαρτιού από πολύ από άχυρα
Kolar et al. 2000a	90°C, 65%RH για 6, 28 d	FTIR (DRIFT), B, DP	Μελέτη των αποτελεσμάτων της χρήσης Nd:YAG laser για τον καθαρισμό του χαρτιού
Nada et al. 2000	130 - 150°C για 1 ώρα	B, TS, TR, BS	Μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων χαρτιού που έχει ενισχυθεί με πολυμερή
Adamo et al. 2001	80°C, 65%RH για 12 d	TS, TR, FE, SAB, B, συντεταγμένες συστ. CIEL*a*b*, pH, Kappa Number, FTIR	Μελέτη της επίδρασης της ακτινοβολίας γ στο χαρτί
Dufour et al. 2001	LA, 70°C για μέχρι και 800 ώρες	FE, Y, B, FTIR	Μελέτη της φωτοοξειδωσης χαρτιών που έχουν υποστεί μαζική αποξίνιση
Flieder et al. 2001	80°C, 65%RH – LA σε 25°C, 50%RH - SO ₂ (10 ppm) και NO ₂ (20 ppm) σε 30°C, 50%RH για 2, 3, 6 εβδομάδες	TS, pH, W, CN	Μελέτη σύγχρονων και αρχαίων παπύρων
Zappala et al. 2001	80°C, 65%RH για 25 d	DP, pH, συντεταγμένες συστ. CIEL*a*b*,	Μελέτη των αποτελεσμάτων της χρήσης της τρεαλόζης στη σταθερότητα του χαρτιού

Πίνακας 12: Βιβλιογραφική επισκόπηση μελετών της τελευταίας 30ετίας της χρήσης της τεχνητής γήρανσης για την αποτίμηση της καταλληλότητας υλικών και επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού και άλλων σχετικών θεμάτων. Τα κριτήρια (Μέθοδοι αποτίμησης, 3η στήλη) αφορούν τις μετρήσεις πριν και μετά την τεχνητή γήρανση, τα αποτελέσματα των οποίων χρησιμοποιήθηκαν για τον σκοπό που φαίνεται στην 4η στήλη.

Εκτεταμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση των εφαρμογών της τεχνητής γήρανσης για την αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης έχει γίνει από τον Porck (2000).

5.2.4. Μέθοδοι Τεχνητής Γήρανσης Χαρτιού

Όπως έχει αναφερθεί, η τεχνητή γήρανση συνίσταται στην επίδραση εχθρικού περιβάλλοντος με συνθήκες πολύ εντονότερες από τις φυσιολογικά αναμενόμενες, ώστε να επιταχυνθούν οι φυσικοχημικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη φυσική γήρανση. Το εχθρικό περιβάλλον μπορεί να δημιουργηθεί με συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας ή/και σχετικής υγρασίας, ακτινοβολία, ρυπασμένη ατμόσφαιρα ή με συνδυασμούς των παραπάνω.

Η πρώτη μέθοδος τεχνητής θερμικής γήρανσης χαρτιού που προτυποποιήθηκε προέβλεπε έκθεση των δειγμάτων σε ξηρό αεριζόμενο φούρνο στους 105°C για 72 ώρες (TAPPI T 453, ISO 5630-1, CzechoSlovak Standard CSN 50 0375 στους 103°C). Μελέτες πολλών ερευνητών (Browning *et al.* 1968) έχουν οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι τεχνητή γήρανση στους 100-105°C για 72 ώρες αντιστοιχεί περίπου με 25 χρόνια φυσικής γήρανσης σε κανονική θερμοκρασία (Bansa 1998, El-Saied 1998, Bukovsky 1999). Ο Barrow υπολόγισε την αντιστοιχία αυτή στα 26 χρόνια, ο van Royen στα 28, οι Browning *et al.* (1968) στα 37 και από τα στοιχεία των Wilson *et al.* (1955) υπολογίζεται σε 18 χρόνια (Browning *et al.* 1968). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως ακόμη και σήμερα, γιατί είναι απλή και δίνει γρήγορα αποτελέσματα, αν και όπως φάνηκε από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, έχει δεχθεί σφοδρή κριτική, θεωρούμενη ότι δεν προσομοιάζει στη φυσική γήρανση. Απαραίτητες προϋποθέσεις καλύτερης προσομοίωσης της φυσικής γήρανσης θεωρήθηκαν από πολλούς ερευνητές η παρουσία υγρασίας και οι χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι προέκυψαν δύο πρότυπες μέθοδοι: Η πρώτη προβλέπει 25% RH και 90°C (TAPPI T 544, ISO 5630-2) ενώ η δεύτερη 65% RH και 80°C (ISO 5630-3, UNI Standard 10256). Όπως έχει φανεί από τον προηγούμενο πίνακα εφαρμογών της τεχνητής γήρανσης, αρκετοί ερευνητές χρησιμοποιούν πειραματικές συνθήκες που διαφέρουν από τις πρότυπες. Σύμφωνα με τους Shahani *et al.* (1989) και Shahani (1995), η τεχνητή γήρανση μέσα σε σφραγισμένα δοχεία προσομοιώνει ακόμα πιστότερα τη φυσική γήρανση, γιατί αυτά κατακρατούν τα πτητικά προϊόντα της γήρανσης.

Παρόλο που πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει την έκθεση του χαρτιού σε ορατή ή/και υπεριώδη ακτινοβολία για να επιταχύνουν τη φωτοχημική γήρανση του χαρτιού, δεν υπάρχει σχετικό πρότυπο. Το ίδιο ισχύει και για την έκθεση σε ρυπασμένη ατμόσφαιρα. Η Daniel (1996) περιγράφει ένα θάλαμο και τις συνθήκες για τη μελέτη της έκθεσης χαρτιού σε ατμοσφαιρικούς ρύπους (SO₂/NO₂).



5.3. Μέτρηση Μηχανικών Αντοχών.

5.3.1. Υπολογισμός Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)

Η μέθοδος παρουσιάζει μεγάλη διασπορά αποτελεσμάτων αλλά είναι πολύ ευαίσθητη στην επίδραση της φυσικής και τεχνητής γήρανσης του χαρτιού (Shahani 1995), γιατί η αντοχή στο δίπλωμα είναι ανάλογη της 8^{ης} δύναμης της αντοχής των ινών (Begin et al. 1998, σελ. 139). Η αντοχή στις αναδιπλώσεις (FE) επηρεάζεται πολύ από τη σχετική υγρασία (αυξάνεται θεαματικά με την αύξηση της σχετικής υγρασίας), γι' αυτό και κατά τη μέτρησή της απαιτείται απόλυτος έλεγχος των κλιματικών συνθηκών (Sclawy 1981). Από πολλούς ερευνητές (π.χ. Barrow et al. 1959) θεωρείται ότι η FE εκφράζει καλύτερα από άλλες μηχανικές ιδιότητες τη χρησιμότητα του χαρτιού. Για τους παραπάνω λόγους είναι και η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων σε μελέτες ανθεκτικότητας στο χρόνο (estimation of permanence) καθώς και μελέτες αποτελεσματικότητας επεμβάσεων συντήρησης (Wilson et al. 1955, Browning et al. 1968, Gray 1969, Baer et al. 1977, Browning 1977, Gray 1977, Roberson 1981, Tang 1981, Brandis 1994, Hanus 1994, Shahani 1995, Letnar et al. 1997a, Begin et al. 1998, El-Saied et al. 1998, Guerra et al. 1998).

Διάφοροι τύποι οργάνων αναφέρονται στο πρότυπο ISO 5626 που περιγράφει τη διαδικασία μέτρησης: Kohler Molin, Lhomargy, MIT ή Schopper. Οι διαστάσεις του δείγματος που χρειάζεται εξαρτώνται από τη συσκευή που χρησιμοποιείται. Μετρώνται τουλάχιστον 10 δείγματα σε κάθε κατεύθυνση (MD και CD)³⁵, λόγω της πολύ μεγάλης διακύμανσης και υπολογίζεται ο μέσος όρος. Κατά τη χρήση της μεθόδου μετά την τεχνητή γήρανση υπάρχει περίπτωση να μειωθεί η αντοχή του χαρτιού σε σημείο που να μην μπορεί να ληφθεί μέτρηση (δηλαδή το δείγμα του χαρτιού να σπάει κατά την πρώτη αναδίπλωση), γι' αυτό και η χρήση της μεθόδου σε ιστορικά χαρτιά μειωμένης αντοχής χρειάζεται προσεκτικό υπολογισμό του χρόνου καθώς και των συνθηκών της γήρανσης.

5.3.2. Υπολογισμός Εφελκυστικών Ιδιοτήτων (Tensile Properties)

Μετρώνται οι εφελκυστικές ιδιότητες των δειγμάτων χαρτιού:

- **Εφελκυστική αντοχή (Tensile strength):** Η εφελκυστική δύναμη κατά τη θραύση του δείγματος προς το πλάτος του δοκιμίου.
- **Επιμήκυνση κατά τη θραύση (Stretch at break, stretch, elongation):** Η επιμήκυνση κατά τη θραύση του δείγματος.
- **Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό (Tensile Energy Absorption, TEA):** Το συνολικό έργο που απορροφάται μέχρι τη θραύση ανά τετραγωνικό μέτρο χαρτιού.

Οι εφελκυστικές ιδιότητες είναι εύκολο να υπολογιστούν, αλλά οι τιμές τους θεωρείται ότι δίνουν λίγες πληροφορίες όσον αφορά τη χρησιμότητα του χαρτιού σαν φορέα πληροφορίας. Ακόμα και το πιο ψαθυρό (brittle) χαρτί μπορεί να έχει υψηλή τιμή εφελκυστικής αντοχής, υψηλότερη ίσως από ένα εύκαμπτο χαρτί που μπορεί να χρησιμοποιηθεί άφοβα (Bansa et al., 1997 σελ 52, 1999 σελ. 210, Brandis 1994 σελ 115). Οι ιδιότητες αυτές του χαρτιού θεωρείται ότι δεν περιγράφουν ικανοποιητικά την "χρησιμότητά" (usability) του, παρόλα αυτά πάντως περιλαμβάνονται σε αρκετές σχετικές μελέτες (Wilson et al. 1955, Browning et al. 1968, Gray 1969, Graminski 1970, Baer et al. 1977, Browning 1977, Arney et al. 1981, Wilson et al. 1981, Hanus 1994, Zou et al. 1994, Shahani 1995, Letnar et al. 1997a, Begin et al. 1998, El-Saied et al. 1998, Guerra et al. 1998).

³⁵ MD: machine direction, κατεύθυνση των "νερών" του χαρτιού, CD: cross direction, κάθετα στα "νερά". Το βιομηχανικό χαρτί παρουσιάζει μικρή ανισοτροπία στις δύο του διαστάσεις, γιατί οι ίνες παρουσιάζουν μεγαλύτερο παραλληλισμό προς την κατεύθυνση της κίνησης του κόσκινου της μηχανής παραγωγής.

Υπάρχουν δύο τρόποι υπολογισμού, με σταθερό ρυθμό αύξησης φορτίου ή με σταθερό ρυθμό επιμήκυνσης. Η μέθοδος περιγράφεται στα *ISO 1924 – 1* (Constant load) και *1924 – 2* (Constant elongation). Η ποσότητα δείγματος εξαρτάται από τον τύπο του οργάνου, συνήθως χρησιμοποιείται λωρίδα χαρτιού διαστάσεων 180 mm x 15 mm (MxΠ).

5.3.3. Υπολογισμός Αντίστασης στο Σκίσιμο (Tearing Resistance)

Η μέθοδος είναι ευαίσθητη σε ένα αριθμό από παράγοντες, όπως το μήκος και η αντοχή των ινών καθώς και η αποτελεσματικότητα των διασυνδέσεων τους. Για χαρτιά με καλή διασύνδεση ινών είναι ανάλογη του τετραγώνου της αντοχής των ινών (*Begin et al. 1998* σελ. 139). Η μέτρηση γίνεται με τη μέθοδο Elmendorf, με το ομώνυμο όργανο, όπως περιγράφεται στο *ISO 1974*. Η ποσότητα δείγματος που χρειάζεται είναι 4 κομμάτια χαρτιού διαστάσεων 60 mm x 80 mm (MxΠ). Αποτελεί συνήθως κριτήριο για χαρτιά που προορίζονται για τυπογραφία ή γράψιμο. Περιλαμβάνεται σε αρκετές σχετικές μελέτες, μαζί με τις άλλες μηχανικές αντοχές (*Browning et al. 1968, Browning 1977, Wilson et al. 1981, Shahani 1995, Letnar et al. 1997a, Begin et al. 1998, El-Saied et al. 1998*).



5.4. Μέτρηση Βαθμού Πολυμερισμού της Κυτταρίνης

Ο βαθμός πολυμερισμού (DP: Degree of Polymerization) της κυτταρίνης μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό δείκτη της κατάστασης του χαρτιού, γιατί συνδέεται με το μέσο μήκος των μακρομορίων της κυτταρίνης. Ελάττωση του μήκους των μακρομορίων προκαλεί ελάττωση της αντοχής των ινών του χαρτιού. Η παρακολούθηση του DP κατά τη διάρκεια της τεχνητής γήρανσης είναι η βασική χημική (σε αντιδιαστολή με τις μηχανικές) μέθοδος που συναντάται στη βιβλιογραφία σε πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης του χαρτιού (Browning 1977, Lienardy 1994, Whitmore et al. 1994, Zou et al. 1994, 1996, Bicchieri et al. 1996a, Begin et al. 1998, El-Saied et al. 1998, Schwarz et al. 1999).

Ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης μπορεί να υπολογιστεί με άμεσες μεθόδους που βασίζονται σε διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες (σκέδαση φωτός [light scattering], καθίζηση / διάχυση [sedimentation / diffusion], οσμωτική μέτρηση πίεσης ατμών [vapor pressure osmosis], Manley 1963, Klemm et al. 1998). Οι μέθοδοι αυτές όμως είναι πολύπλοκες, χρονοβόρες και απαιτούν σύνθετο εξοπλισμό. Απλή και γρήγορη έμμεση μέθοδος αποτελεί ο υπολογισμός του βαθμού πολυμερισμού από το ιξώδες διαλύματος κυτταρίνης. Χρησιμοποιείται ιξωδόμετρο τύπου τριχοειδούς και ο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενος διαλύτης είναι η χαλκοαιθυλενοδιαμίνη (CED). Έτσι υπολογίζεται ο λεγόμενος "μέσος βαθμός πολυμερισμού από το ιξώδες" (viscosity average DP, DP_v), που προσεγγίζει ικανοποιητικά το μέσο ζυγισμένο ως προς τη μάζα βαθμό πολυμερισμού (weight-average DP, DP_w).

Το ιξώδες συνδέεται με το βαθμό πολυμερισμού DP_w με μια εμπειρική σχέση (Grobe 1989, Klemm et al. 1998), γνωστή ως εξίσωση των Mark – Houwink – Sakurada που παίρνει τη γενική μορφή:

$$[\eta] = K \cdot DP_w^a$$

(εξίσωση των Mark – Houwink – Sakurada)

Τα σύμβολα **K** και **a** χρησιμοποιούνται για πειραματικά προσδιοριζόμενες σταθερές και $[\eta]$ είναι το εσωτερικό (ή οριακό) ιξώδες (intrinsic viscosity) που εξαρτάται μόνον από το βαθμό πολυμερισμού της κυτταρίνης και είναι ανεξάρτητο από το ιξώδες του διαλύτη, τη συγκέντρωση του πολυμερούς και τον τύπο του ιξωδομέτρου.

Το εσωτερικό ιξώδες ορίζεται από τη σχέση:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{spec}}}{c}$$

όπου $\eta_{\text{spec}} = \frac{t - \tau}{\tau} = n_{\text{rel}} - 1$ = ειδικό ιξώδες (specific viscosity) και **c** = συγκέντρωση διαλύματος, **t** = χρόνος απορροής διαλύματος, **τ** = χρόνος απορροής καθαρού διαλύτη, $n_{\text{rel}} = \frac{\eta_{\text{διαλύματος}}}{\eta_{\text{διαλύτη}}} = \frac{t}{\tau}$. Ο υπολογισμός του μπορεί να γίνει με διαδοχικές μετρήσεις σε μεγαλύτερη αραιώση και προεκβολή (extrapolation) σε μηδενική συγκέντρωση. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν τύποι που δίνουν το εσωτερικό ιξώδες με αντικατάσταση μιας μόνο μέτρησης ειδικού ιξώδους αραιού διαλύματος (συνήθως 0,5%, Grobe 1989, Klemm et al 1998) ή πίνακες (ASTM standard D 1795 – 96).

Σημαντικό πρόβλημα στη χρήση της μεθόδου αποτελεί η επιλογή των τιμών των σταθερών **K** και **a**, οι οποίες εξαρτώνται από το διαλύτη, επηρεάζονται από την περιοχή του ιξώδους και λαμβάνονται από πίνακες. Οι τιμές αυτές έχουν υπολογιστεί μετά από βαθμονόμηση με άλλες άμεσες μεθόδους και μπορεί να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, εξαρτώμενες από τη μέθοδο βαθμονόμησης, το είδος και την προέλευση της κυτταρίνης και τον ερευνητή. Μετά από έρευνα της βιβλιογραφίας, οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τιμές των σταθερών για διαλύτη χαλκοαιθυλενοδιαμίνη στους 25°C είναι για μεν το **K**: μεταξύ 0,64 και 0,668 (για τιμές του $[\eta]$ μεταξύ 100 και 2140, Grobe 1989 σελ. 146 πίν. 1.1., Klemm et al. 1998, προκύπτουν μετά από υπολογισμό από τις τιμές του πίνακα 3.1.1 σελ. 172 και το MB της ανυδρογλυκόζης, 162), για δε το **a**: 1. Δεχόμενοι την προσέγγιση των Margutti et al. (2001) καταλήγουμε στις τιμές **K** = 0,666 ml/g και **a** = 1 (όταν το $[\eta]$ μετράται σε ml/g). Παρόλα αυτά, στην παρούσα μελέτη προτιμήθηκε η χρήση των πινάκων που υπάρχουν στο

πρότυπο *ASTM standard D 1795 – 96*, από τους οποίους λαμβάνεται κατευθείαν η τιμή της $[\eta]$ από την τιμή του n_{rel} και τη συγκέντρωση c και ο βαθμός πολυμερισμού μετά από πολλαπλασιασμό του $[\eta]$ επί 190.

Οι *Daniel et al. (1990)* χρησιμοποίησαν τη μέθοδο της ιξώδομετρίας για τον υπολογισμό του βαθμού πολυμερισμού αποξινισμένου χαρτιού μετά από έκθεσή του σε ατμοσφαιρικούς ρύπους. Αναφέρουν μεγάλη διασπορά των μετρήσεων αλλά δε δίνουν πληροφορίες για την επιλογή των σταθερών K και α .

Οι *Bicchieri et al. (1993)*, εξετάζοντας την καταλληλότητα της πολυβινυλικής αλκοόλης στις εφαρμογές συντήρησης χαρτιού, υπολόγισαν το εσωτερικό ιξώδες διαλυμάτων κυτταρίνης (δεν αναφέρουν το διαλύτη) με τη μέθοδο των διαδοχικών αραιώσεων και προεκβολή σε μηδενική συγκέντρωση, χρησιμοποίησαν όμως σαν τύπο ορισμού τον $[\eta] =$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \log \frac{\eta_{spec}}{c}. \text{ Ο βαθμός πολυμερισμού υπολογίστηκε πολλαπλασιάζοντας το } [\eta] \text{ με } 190 \text{ (c}$$

σε g/dl). Έτσι, οι τιμές των σταθερών ήταν $K = 0,53$, $\alpha = 1$. Η μέτρηση του ιξώδους της κυτταρίνης έγινε μετά την αφαίρεση του πολυμερούς. Ίδιο τύπο ορισμού και την ίδια μέθοδο προεκβολής χρησιμοποίησαν και οι *Bicchieri et al. (1996a)* και *Bicchieri et al. (1996b)*. Από τους πίνακες μετρήσεων που παρουσιάζουν φαίνεται ότι λαμβάνουν $\alpha = 1$ και $K = 0,807$ για $[\eta] < 200$ και $K = 0,64$ για $[\eta] > 200$. Σημειώνεται εδώ ότι ακριβώς ίδιες τιμές δίνουν και οι *Grobe (1989)* και *Klemm et al. (1998)*. Εύλογο βέβαια είναι το ερώτημα αν είναι λογικό στην τιμή $[\eta] = 200$ να γίνεται μια ξαφνική αλλαγή του K .

Οι *Whitmore et al. (1994)* θεωρούν ότι ο DP_n που υπολογίζεται από τις μετρήσεις ιξώδους σε CED είναι διπλάσιος από τον DP_n , τον ζυγισμένο ως προς τον αριθμό των μονομερών βαθμό πολυμερισμού (number-average DP).

Οι *Begin et al. (1998)* σε μελέτη της επίδρασης της λιγνίνης στην ανθεκτικότητα του χαρτιού στο χρόνο, χρησιμοποίησαν cadoxen σαν διαλύτη της κυτταρίνης και τον παρακάτω τύπο υπολογισμού: $DP = \left(\frac{[\eta]}{0,0184} \right)^{1,316}$. Οι τιμές των σταθερών είναι διαφορετικές, αφού ο διαλύτης είναι διαφορετικός. Παρακολούθησαν τη γήρανση της κυτταρίνης χρησιμοποιώντας το κινητικό μοντέλο μηδενικής τάξης που περιγράφηκε στο κεφάλαιο της ετερογενούς υδρόλυσης της κυτταρίνης. Το ίδιο κινητικό μοντέλο χρησιμοποιήθηκε από τους *El-Saied et al. (1998)* για την παρακολούθηση της επίδρασης του συστήματος υδροφοβίωσης rosin-alum στο ρυθμό της γήρανσης δειγμάτων χαρτιού.

Η μέθοδος έχει επίσης χρησιμοποιηθεί από τους:

Lienardy (1994), για τον έλεγχο 7 μεθόδων μαζικής αποξίνισης, χρησιμοποίησε CED στους 25° σε διάλυμα 0,4%.

Havermans et al. (1995), για την αποτίμηση της μεθόδου αποξίνισης με DEZ.

Kolar et al. (1996), για τον έλεγχο της επίδρασης διαφόρων μεθόδων αποξίνισης στην σταθερότητα πολτών κυτταρίνης (CED).

Letnar et al. (1997b), για την αποτίμηση της τεχνικής lamination για στερέωση ιστορικού χαρτιού (CED).

Bansa (1998), για την επιλογή μεταξύ ενώσεων ασβεστίου και μαγνησίου ως παράγοντα υδατικής αποξίνισης. Στην εργασία αυτή έχει μετρηθεί αύξηση του DP των ιστορικών δειγμάτων από κυτταρίνη κουρελιών (rag paper), η οποία αποδίδεται από το συγγραφέα σε ενδοδιασύνδεση (crosslinking). Μια πιθανή αιτία της αύξησης αυτής θα μπορούσε πάντως να είναι η εκχύλιση των μικρού μοριακού βάρους προϊόντων διάβρωσης της κυτταρίνης με συνέπεια τη μετατόπιση της μέσης τιμής του βαθμού πολυμερισμού σε μεγαλύτερες τιμές.

Adamo et al. (1998), για την αποτίμηση των επιπτώσεων της ακτινοβολίας γ στο χαρτί (CED).



5.5. Υπολογισμός Χρωματικής Μεταβολής (CIE L*a*b*, Brightness, Wi, Yi)

Μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων με χρωματόμετρο, για να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της συντήρησης από αισθητική άποψη. Σε συνδυασμό με την τεχνητή γήρανση μπορεί επίσης να ελεγχθεί αν οι διεργασίες συντήρησης έχουν επίδραση στο χρωματισμό των δειγμάτων (κιτρίνισμα) με την πάροδο του χρόνου.

Έχουν ήδη αναφερθεί οι συνέπειες του αλκαλικού περιβάλλοντος (έστω και ασθενούς) σε χαρτί με λιγνίνη. Το ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον καταλύει την οξείδωση της λιγνίνης από το οξυγόνο του αέρα και προκαλεί τη δημιουργία χρωμοφόρων ομάδων, οι οποίες απορροφούν φως στην περιοχή του μπλε, άρα προκαλούν κιτρίνισμα του χαρτιού και μείωση της λαμπρότητας. Το φαινόμενο αυτό, δηλαδή η δημιουργία χρωμοφόρων σε αλκαλικό περιβάλλον, παρατηρείται σε μικρότερο βαθμό και στην καθαρή κυτταρίνη. Η έκπλυση του χαρτιού, από την άλλη μεριά, εκχυλίζει τα υδατοδιαλυτά προϊόντα της διάβρωσής του τα οποία έχουν κίτρινο χρώμα αλλά και διαλύει έγχρωμα συστατικά των λεκεδών, άρα προκαλεί ελάττωση του κίτρινου χρώματος και αύξηση της λαμπρότητας.

Για τους παραπάνω λόγους, σημαντικά μεγέθη θεωρούνται η λαμπρότητα L^* και η θέση στον άξονα κίτρινο – μπλε b^* , γιατί ποσοτικοποιούν τις μεταβολές αυτές. Αύξηση του L^* σημαίνει αύξηση της λαμπρότητας, που είναι επιθυμητό αποτέλεσμα της συντήρησης εφόσον αυξάνει την αντίθεση κειμένου – υποστρώματος και ευνοεί την αναγνωσιμότητα. Όσον αφορά τις μεταβολές του b^* , αύξηση του σημαίνει χρωματική μετατόπιση προς το κίτρινο, άρα κιτρίνισμα του χαρτιού (*ASTM standard D 2244-93*). Γενικά, η ελάττωση του b^* είναι επιθυμητή κατά την συντήρηση ενώ η αύξησή του όχι. Θέμα αισθητικά αποδεκτού ανώτερου ορίου στην αύξηση της λαμπρότητας και την ελάττωση του b^* δεν τίθεται στην έκπλυση του χαρτιού (εννοείται χωρίς επίδραση λευκαντικών παραγόντων), γιατί οι μεταβολές ποτέ δεν είναι τόσο σημαντικές όπως σε άλλους τομείς της συντήρησης.

Η τεχνητή γήρανση, όπως έχει ήδη αναφερθεί προσομοιώνει ως ένα βαθμό την φυσική. Κατά τη φυσική αλλά και την τεχνητή γήρανση η κύρια αιτία υποβάθμισης του χαρτιού είναι η όξινη υδρόλυσή του. Ταυτόχρονα με αυτήν συμβαίνουν διάφορες οξειδωτικές χημικές αντιδράσεις που καταλύονται από το ελαφρά όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον του χαρτιού. Από αυτές παράγονται χρωμοφόρες ομάδες που προκαλούν το κιτρίνισμα του χαρτιού. Έτσι, η παρακολούθηση των χρωματικών συντεταγμένων L^* και b^* δίνει ένα μέτρο της χημικής υποβάθμισης, που συμβαδίζει γενικά με την αύξηση του b^* και την ελάττωση του L^* . Παράλληλα με τη λαμπρότητα (L^*) αναμένεται να κινηθούν η χρωματική μεταβλητή Brightness (B) καθώς και ο δείκτης λευκότητας (W_i , whiteness index, *ASTM standard E 313-96*) ενώ με το b^* ο δείκτης κιτρινίσματος (Y_i , yellowness index, *ASTM standard E 313-96*).

Το χρωματόμετρο έχει ήδη χρησιμοποιηθεί στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του Τομέα ΙΙΙ του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, για την εκτίμηση των αποτελεσμάτων εφαρμογών μεθόδων συντήρησης, καθαρισμού και προστασίας επιφανειών (*Ζερβός 2000, Μοροπούλου 2001, Μοροπούλου κ.α. 2001, 2003, Μοροπούλου 2003, Μοροπούλου 1996, 1997*). Η χρήση των χρωματικών παραμέτρων του CIE $L^*a^*b^*$ έχει εισαχθεί τελευταία στον έλεγχο ποιότητας επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού (*TAPPI T524 om-86, 1986, Lienardy 1994, Bicchieri 1997, Sistach et al. 1999*), αντικαθιστώντας σταδιακά την παραδοσιακά χρησιμοποιούμενη (από τη βιομηχανία χαρτιού) μεταβλητή "brightness".

5.6. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και Μικροσκοπία FTIR (μFTIR)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία έχει χρησιμοποιηθεί:

- Για τη μελέτη της γήρανσης του χαρτιού (*Sistach et al. 1998, Margutti et al. 2001, Proniewicz et al. 2001, Soares et al. 2001*). Για τη μελέτη της αλωπεκίας (foxing) (*Choisy et al. 1997*). Για τη μέτρηση των μεταβολών της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης λόγω της γήρανσής της (*Kato et al. 1999b, Ali et al. 2001* με ATR detector - Attenuated Total Reflection - και σε ανάκλαση - reflectance mode). Για την αναγνώριση των προϊόντων διάβρωσης του χαρτιού (θραύσματα της κυτταρινικής αλυσίδας και τελικά προϊόντα οξείδωσης αυτών) μετά από εκχύλιση δειγμάτων χαρτιού (*Dupont 1996b*). Ειδικά για την ανίχνευση χαρακτηριστικών ομάδων στο χαρτί (καρβονυλίων, καρβοξυλίων, αμινομάδων, συζυγίων κ.λπ, *Hon 1986, Caverhill et al. 1999, Ali et al. 2001*). Για τη διερεύνηση της επίδρασης χρωστικών, κυρίως ενώσεων του χαλκού, στη γήρανση του χαρτιού (*Banik et al. 1983*). Οι *Johansson et al. (2000b)*, χρησιμοποίησαν DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) για να μελετήσουν την επίδραση στο χαρτί των ατμοσφαιρικών ρύπων. Οι *Yang et al. (1991)* χρησιμοποίησαν FTIR-PAS (FTIR Photoacoustic Spectroscopy) για να μελετήσουν την φωτοοξείδωση κυτταρίνης βαμβακιού.
- για τη διερεύνηση της δομής και του συστήματος των δεσμών υδρογόνου της κυτταρίνης (*Liang et al. 1959, Hinterstoisser et al. 1999, 2001*).
- Για το χαρακτηρισμό χαρτοπολτών και χαρτιού (*Wallbacks et al. 1991*). Για την ανίχνευση της λιγνίνης (*Sjostrom et al. 1996*), της ζελατίνης (*Barrett 1989, Choisy et al. 1997, Proniewicz et al. 2001, Barrett et al. 1996, Waterhouse et al. 1991*), και διάφορων πρόσθετων του χαρτιού (*Friese et al. 1995*).
- Για την αποτίμηση μεθόδων συντήρησης (αποξίνιση, *Calvini et al. 1988*, καθαρισμός με laser, *Caverhill et al. 1999, Kolar et al. 2000a*).

Σε συνδυασμό με τη μικροσκοπία, αποτελεί μια ιδανική μη καταστρεπτική μέθοδο για την εξέταση της χημικής σύστασης του χαρτιού. Η μFTIR επιτρέπει την εξέταση ενός δείγματος σημείο προς σημείο, παρέχοντας έτσι την εικόνα της κατανομής μιας ουσίας στην επιφάνεια του χαρτιού (*Sistach et al. 1998*).

5.7. Μέτρηση pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος

Είναι γνωστή η αρνητική επίδραση των οξέων στο χαρτί (κατάλυση της υδρόλυσης των μακρομορίων της κυτταρίνης, υποβοήθηση οξειδωτικής δράσης μεταλλικών ιόντων, φωτός και άλλων οξειδωτικών συστατικών). Η μέτρηση του pH μπορεί να δώσει ένα μέτρο του όξινου ή αλκαλικού περιεχομένου του χαρτιού (*Wilson et al., 1955*), επιτρέποντας μεταξύ των άλλων μια εκτίμηση του χρόνου ζωής του χαρτιού αλλά και την αποτίμηση της διεργασίας της αποξίνισης (*Arney et al. 1981, Robertson 1981, Tang 1981, Wilson et al. 1981, Hanus 1994, Lienardy 1994, Bicchieri et al. 1996a, Begin 1998, El-Saied 1998*). Υπάρχουν δύο μέθοδοι υπολογισμού του pH: σε εκχύλισμα εν θερμώ ή εν ψυχρώ. Από τις μεθόδους αυτές, ο υπολογισμός του εν ψυχρώ εκχυλίσματος προτιμάται γιατί θεωρείται ότι σχετίζεται καλύτερα με την γήρανση του χαρτιού (*Roberson 1976*). Η μέθοδος περιγράφεται στο ISO 6588.

5.8. Προσδιορισμός Αλκαλικού Αποθέματος (Alkali Reserve)

Η μέθοδος συνίσταται στην ογκομέτρηση με διάλυμα NaOH της περίσσειας διαλύματος HCl που έχει προστεθεί σε αιώρημα 1 g χαρτιού σε νερό και περιγράφεται στο ISO 10716. Έχει χρησιμοποιηθεί από τους: *Daniel et al. (1990), Gurnagul et al. (1993), Botti et al. (1994), Brandis (1994), Lienardy (1994), Havermans et al. (1995), Shahani et al. (1995), Begin (1998)*. Έχει δημοσιευτεί μέθοδος προσδιορισμού της οξύτητας ή αλκαλικότητας του χαρτιού που επίσης βασίζεται σε ογκομέτρηση και δίνει ακριβέστερα αποτελέσματα (*Liers 1999*).



5.9. Οπτική Μικροσκοπία (OM) – Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM)

Με την οπτική μικροσκοπία μπορεί να εκτιμηθεί η ποιότητα, να καθοριστεί το είδος και η προέλευση των ινών του χαρτιού και να προσδιοριστεί η μέθοδος πολτοποίησης και οι επεξεργασίες που έχει υποστεί ο πολτός (π.χ. λεύκανση).

Η μέθοδος συνίσταται στην παρατήρηση με μικροσκόπιο κατάλληλα προετοιμασμένων ινών δείγματος χαρτιού (0,25 g περίπου) μετά την επίδραση διαφόρων αντιδραστηρίων που βάφουν επιλεκτικά τις ίνες (*Grant 1960, σελ. 375-397, TAPPI test method T401 om-88, 1988, ISO 9184 1-7, 1990*). Υπάρχει δυνατότητα σε περίπτωση μίγματος ινών διαφόρων ειδών να γίνει και ποσοτικός προσδιορισμός της αναλογίας του μίγματος με μικροσκοπική καταμέτρηση. Έτσι, είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός του τύπου του χαρτιού από την αναλογία των διαφόρων ειδών πολτών που έχουν χρησιμοποιηθεί.

Με την OM μπορεί επίσης να γίνει εκτίμηση της υφής του χαρτιού και πώς αυτή αλλοιώνεται από διαδικασίες όπως το υπερβολικό πρεσάρισμα και να προσδιοριστεί ο τρόπος απόθεσης του μέσου αποξίνισης. Μπορούν να αναγνωριστούν αποικίες μυκήτων και να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης του υλικού με μικροσκοπική παρατήρηση του χαρτιού αλλά και καλλιεργείων ζύσματος μολυσμένων περιοχών.

Η μέθοδος ανάλυσης και προσδιορισμού προέλευσης των ινών του χαρτιού περιγράφεται στο *ISO 9184-1* (γενικό μέρος) και στα *ISO 9184-2, -3, -4, -5, -6, -7* (μέθοδοι βαφής ινών για αναγνώριση των διάφορων τύπων τους). Έχουν δημοσιευτεί μελέτες με μικροφωτογραφίες ινών διάφορων φυτών, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των ινών του χαρτιού (*Cote 1980, Collings et al. 1978, 1979, 1983, 1984*)

Στη θέση του οπτικού μικροσκοπίου, για μια πληθώρα εφαρμογών και κυρίως για την επιτόπου παρατήρηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί το μικροσκόπιο οπτικών ινών (FOM). Πρόκειται για ένα εύχρηστο φορητό μικροσκόπιο, με το οποίο μπορεί να εξεταστεί ολόκληρη η επιφάνεια ενός αντικειμένου χωρίς να απαιτείται προκατεργασία ή αλλοίωση των υλικών.

Το μικροσκόπιο οπτικών ινών διαθέτει έξοδο τυποποιημένου σήματος βίντεο (PAL), παρέχοντας τη δυνατότητα σύνδεσης με video μόνιτορ και συσκευή εγγραφής. Οι εικόνες καταγράφονται σε μαγνητικό μέσο και έτσι μπορούν να αναπαραχθούν ανά πάσα στιγμή με ευκολία στο βίντεο. Η τυποποιημένη έξοδος σήματος επιτρέπει την εισαγωγή της εικόνας και σε υπολογιστή και κατ' επέκταση σε σύστημα ψηφιακής επεξεργασίας εικόνας (η ψηφιακή ανάλυση εικόνας Pal είναι 768 x 576 pixels), παρέχοντας δυνατότητες περαιτέρω επεξεργασίας.

Η μικροσκοπία οπτικών ινών αποτελεί νέα μέθοδο εξέτασης επιφανειών, η οποία βρίσκεται ακόμα στη φάση της ερμηνείας και προτυποποίησης. Έχει ήδη χρησιμοποιηθεί στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του Τομέα ΙΙΙ του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π (*Μοροπούλου 2003, 2003a, Μοροπούλου 1996, 1997*), για την επί τόπου αναγνώριση των τύπων φθοράς, την εκτίμηση των αποτελεσμάτων εφαρμογών μεθόδων συντήρησης, καθαρισμού και προστασίας επιφανειών. Επίσης χρησιμοποιείται για την αρχική εκτίμηση της μικροδομής των υλικών (μεγέθυνση έως και x 600), την επί τόπου παρατήρηση σύνθετων υλικών (κονιαμάτων, χαρτιού κ.α.), διεπιφανειακών φαινομένων κ.λπ.

5.10. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία – Χημική Μικροανάλυση (SEM – EDX)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία δρα συμπληρωματικά και ενισχυτικά στην οπτική και συνήθως την ακολουθεί χρονικά, δίνοντας εικόνες καλύτερης ανάλυσης. Επειδή το κόστος της μεθόδου είναι μεγάλο και χρειάζεται προετοιμασία των δειγμάτων (επιγραφίτωση ή επιχρυσωση), χρησιμοποιείται μόνον εφόσον η υψηλότερη ανάλυση που προσφέρει κριθεί απαραίτητη. Προτείνεται ήδη από τον *Grant (1960)* σαν ερευνητική μέθοδος. Εκτεταμένη αναφορά στη χρήση του SEM για την ανάλυση της επιφάνειας του χαρτιού γίνεται από τους *De Silveira et al. (1995a)*. Η χρήση της EDX στην ανάλυση του χαρτιού περιγράφεται από τους *De Silveira et al. (1995b)*.

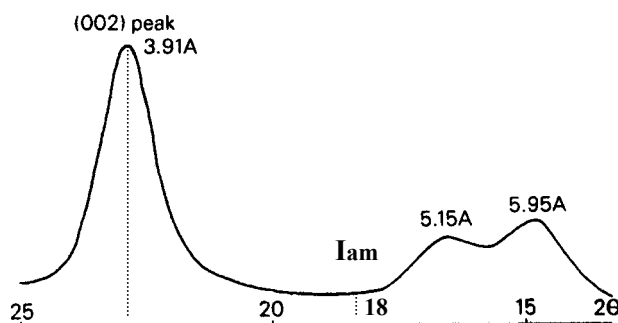
Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω μεθόδων (SEM και EDX) έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των αιτιών της φθοράς του χαρτιού (*Michaels et al. 1986*), για την αναγνώριση προσμίξεων και ακαθαρσιών στο χαρτί (*Michaels et al. 1986, Sistach et al. 1998*) και για την εύρεση της κατανομής παραγόντων αποξίνισης (*Michaels et al. 1986, Sistach 1996*). Το SEM χρησιμοποιήθηκε για τον εντοπισμό των μορφολογικών μεταβολών που συμβαίνουν στο γερασμένο και ψαθυρό χαρτί σε επίπεδο ινών (*Michaels et al. 1986, Sistach 1996, Sistach et al. 1998*), για τον εντοπισμό μυκήτων, σπορίων και θραυσμάτων τους (*Michaels et al. 1986*), για την αναγνώριση εντόμων, παρασίτων καθώς και των αυγών τους (*Michaels et al. 1986, Florian et al. 1999*) και για τη διερεύνηση των επιπτώσεων του στεγνού καθαρισμού του χαρτιού (eraser dry cleaning, *Michaels et al. 1986*).

Οι δυνατότητες, οι τρόποι προετοιμασίας του δείγματος και οι εφαρμογές της μεθόδου για την ανάλυση του χαρτιού περιγράφονται αναλυτικά από τους *Friese et al. (1995)*.

5.11. Προσδιορισμός του Βαθμού Κρυσταλλικότητας με XRD

Οι κρυσταλλικές περιοχές της κυτταρίνης του χαρτιού περιθλούν τις ακτίνες X και επομένως η περίθλαση ακτίνων X (XRD) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας της (*Segal 1959, Krassig et al. 1961, Nelson 1961, Mann 1963, Atalla et al. 1978, Daniels 1986a, Barrett 1989*). Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατόν επίσης να ανιχνευτούν υλικά επιβάρυνσης όπως θειικά άλατα, ανθρακικό ασβέστιο, διοξείδιο του τιτανίου και διάφοροι άργιλοι, υλικά τα οποία είναι επίσης κρυσταλλικά και περιθλούν τις ακτίνες X (*Beazley 1991*). Ο *Daniels (1986a)* χρησιμοποίησε XRD για να μελετήσει την επίδραση διαφόρων επεμβάσεων συντήρησης στο βαθμό κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης διαφόρων χαρτιών.

Υπάρχουν πολλοί τρόποι προσδιορισμού του βαθμού της κρυσταλλικότητας. Ο συχνότερα χρησιμοποιούμενος λόγω της απλότητας της εφαρμογής προτάθηκε από τον *Segal (1959)* και περιλαμβάνει τον υπολογισμό του "δείκτη κρυσταλλικότητας" (Crystallinity Index, CrI) :



Εικόνα 63: Φάσμα XRD της κυτταρίνης, από το οποίο μπορεί να προσδιοριστεί ο δείκτης κρυσταλλικότητας

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

Στην παραπάνω εξίσωση, CrI είναι ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας, I_{002} είναι η μέγιστη ένταση σε γωνία $2\theta = 22,8^\circ$ (σε αυθαίρετες μονάδες) της περιθλώμενης ακτινοβολίας και I_{am} η ένταση σε ίδιες μονάδες στις $2\theta = 18,0^\circ$ όπου παρατηρείται η σκέδαση

από την άμορφη κυτταρίνη. Οι εντάσεις μετρώνται αφού γίνει διόρθωση για τη γραμμική βάση. Τα σημεία αυτά φαίνονται στο διπλανό σχήμα όπου παριστάνεται το διάγραμμα περίθλασης για κυτταρίνη προερχόμενη από χαρτί φίλτρου.



5.12. Μέτρηση της Υδατοαπορρόφησης

Υπολογισμός της επί τοις % αύξησης της μάζας δείγματος χαρτιού μετά από ολοκληρωτική βύθιση σε νερό για ορισμένο χρόνο (*ISO 5637, Jeffries 1963*).

5.13. Μετρήσεις Ρόφησης Υδρατμών

Η ρόφηση υδρατμών από το χαρτί μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για την προσπελασιμότητα (accessibility) της κυτταρίνης, άρα και για την αναλογία μεταξύ άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη λήψη δεδομένων για τη σχεδίαση ισόθερων ρόφησης - εκρόφησης των υδρατμών από την κυτταρίνη περιγράφεται από τον *Jeffries (1963)*. Μετρήσεις ρόφησης υδρατμών σε μια τιμή σχετικής υγρασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να κατατάξουν μια σειρά δειγμάτων ως προς τον βαθμό κρυσταλλικότητας (*Jeffries 1963*). Τα δείγματα κλιματίζονται στις ίδιες συνθήκες (π.χ. 50% RH και 23°C θ), ζυγίζονται, και ξαναζυγίζονται μετά από ξήρανση μέχρι σταθερού βάρους σε πυριατήριο (105°C). Η διαφορά του βάρους προσεγγίζει ικανοποιητικά το βάρος του ροφημένου νερού (*Green 1963, Tappi T 412, ISO 287*). Η αντίδραση ανταλλαγής OH με OD μεταξύ οξειδίου του δευτερίου και της κυτταρίνης έχει χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της προσπελασιμότητας (accessibility) και του βαθμού κρυσταλλικότητας (*Barker 1963, Mann 1963, Mann et al. 1963, Jeffries 1964*), αφού η ανταλλαγή είναι δυνατή μόνο στις άμορφες περιοχές.

5.14. Ανίχνευση Προσθέτων και Λιγνίνης

A. Ανίχνευση ιόντων Al^{3+} : σταγονοδοκιμασία (spot test) με alizarin-S, θετικό τεστ δίνει έντονο κόκκινο χρώμα (*Brandis 1997*). Δηλώνει χρήση στυπτηρίας αργιλίου (Alum) για καθίζηση της ρητίνης.

B. Ανίχνευση ρητίνης (rosin = abietic acid $C_{20}H_{29}COOH$): σταγονοδοκιμασία (spot test) με κορεσμένο διάλυμα ζάχαρης +θειικό οξύ, θετικό τεστ δίνει ροζ χρώμα (Raspail test, *Suryawanshi 1995, Brandis 1997*). Δηλώνει υδροφοβίωση με ρητίνη (rosin).

Γ. Ανίχνευση αμύλου: σταγονοδοκιμασία (spot test) με διάλυμα ιωδίου, θετικό τεστ δίνει μοβ χρώμα. Δηλώνει υδροφοβίωση με αμυλόκολλα (*Suryawanshi 1995, Brandis 1997*).

Δ. Ανίχνευση λιγνίνης: σταγονοδοκιμασία (spot test) με φλορογλυκίνη (phloroglucinol), θετικό τεστ δίνει έντονο κόκκινο χρώμα (*Brandis 1997*).

Οι παραπάνω δοκιμές περιγράφονται από τους *DeCew et al. (1951, σελ. 405, 412)*, *Grant (1960 σελ. 365, 366)*, *Anonymous*.

5.15. Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης

5.15.1. Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (Thermogravimetry, TG)

Κατά τη Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση καταγράφεται η μεταβολή της μάζας ενός δείγματος σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου. Στη δυναμική θερμοβαρουμετρική ανάλυση η θερμοκρασία μεταβάλλεται με το χρόνο σύμφωνα με ένα προκαθορισμένο πρόγραμμα (*Wendlandt 1986, Brown 1988, Wunderlich 1990, Μοροπούλου κ.α. 2003*).

Οι *Cardwell et al. (1977a)* χρησιμοποίησαν την TG για τη μελέτη διαφόρων χαρτοπολτών. Το ενδιαφέρον τους επικεντρώθηκε στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 250 και 450°C. Διαφορές στα θερμογραφήματα αποδόθηκαν σε διαφορετικά περιεχόμενα ημικυτταρινών και διαφορετικούς βαθμούς κρυσταλλικότητας, ενώ τεχνητά γερασμένοι πολτοί έδειξαν διαφορετική συμπεριφορά από τους αγέραστους. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας, μεταβολές του οποίου έδωσαν ενδείξεις ανταγωνιστικών αντιδράσεων.

Σε άλλη μελέτη τους (*Cardwell et al. 1977b*) εξετάζουν τη δυνατότητα χρήσης δεικτών θερμικής σταθερότητας που προκύπτουν από θερμογραφήματα TG. Προτείνουν τη χρήση εμπειρικών δεικτών θερμικής σταθερότητας, ανεξάρτητων από το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας και δείχνουν ότι ταξινομήσεις σύμφωνα με την ενέργεια ενεργοποίησης δεν συμφωνούν με ταξινομήσεις που έχουν γίνει βάσει του ρυθμού της απώλειας της αντοχής στις αναδιπλώσεις μετά από τεχνητή θερμική γήρανση.

5.15.2. Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA)

Η μέθοδος βασίζεται στη μέτρηση της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ του προς ανάλυση δείγματος και ενός δείγματος αναφοράς όταν αυτά υπόκεινται σε ένα καθορισμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα (*Wendlandt 1986, Brown 1988, Wunderlich 1990, , Μοροπούλου κ.α. 2003*).

Βιβλιογραφική επισκόπηση της χρήσης DTA αλλά και άλλων τεχνικών θερμικής ανάλυσης για τη μελέτη κυτταρινικών υλικών έχει γίνει από τον *Shafizadeh (1968)*. Ο *Shafizadeh (1971)* χρησιμοποίησε όλες τις μεθόδους θερμικής ανάλυσης (DTA, TG, DSC) για τη μελέτη μοντέλων ενώσεων (model compounds) της κυτταρίνης. Οι *Shafizadeh et al. (1979)* μελέτησαν τη θερμική αποικοδόμηση της κυτταρίνης στον αέρα και σε ατμόσφαιρα αζώτου σε θερμοκρασίες από 100-500°C με τη βοήθεια DTA και TG. Το Εθνικό Γραφείο Προτύπων των Η.Π.Α. (N.B.S.) χρησιμοποίησε με επιτυχία συνδυασμό των DTA και TG για τον έλεγχο της σταθερότητας διάφορων χαρτοπολτών καθώς και την επίδραση αλάτων των καρβοξυλίων της κυτταρίνης σε αυτή (*Wilson et al. 1983*).

5.15.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Κατά τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης, το προς ανάλυση δείγμα και ένα δείγμα αναφοράς διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία με προσφορά θερμικής ενέργειας. Η παράμετρος που καταγράφεται είναι η διαφορά στην καταναλισκόμενη ηλεκτρική ισχύ των θερμαντικών σωμάτων των δύο δειγμάτων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, η οποία μεταβάλλεται σύμφωνα με ένα προκαθορισμένο πρόγραμμα (*Wendlandt 1986, Brown 1988, Wunderlich 1990, Μοροπούλου κ.α. 2003*).

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε στην περιοχή μέχρι 550°C από τον *Duswalt (1977)* για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης E_a της οξειδωσης διαφόρων τύπων χαρτιών και για την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής τους. Υπολογίστηκε μια μέση τιμή περί τις 34 Kcal/mol για την πρώτη εξώθερμη οξειδωσης. Η υπολογιζόμενη σταθερότητα των διαφόρων τύπων χαρτιού βρέθηκε να συμφωνεί με την ταξινόμηση της Βιβλιοθήκης του Κογκρέσου, που βασίστηκε σε τεχνητή θερμική γήρανση και μετρήσεις της αντοχής στις αναδιπλώσεις (oven ageing/folding endurance tests). Η μέθοδος προτάθηκε σαν ένας σύντομος και εύκολος τρόπος για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης και για την ταξινόμηση διαφόρων τύπων χαρτιού όσον αφορά την ανθεκτικότητά τους στο χρόνο. Η DSC χρησιμοποιήθηκε

επίσης στο εργαστήριο του Barrow για την εκτίμηση της σταθερότητας διάφορων τύπων χαρτιού με περιορισμένη επιτυχία (Roberson 1976, 1981).

Οι *Bertran et al.* (1986) χρησιμοποίησαν την DSC για τον υπολογισμό της προσπελασιμότητας (accessibility) της κυτταρίνης, η οποία συνδέεται με το βαθμό κρυσταλλικότητας. Από την ενδόθερμη κορυφή στην περιοχή των 110-160°C (που οφείλεται στην απώλεια ροφημένου νερού) υπολόγισαν τη θερμότητα της αφυδάτωσης της κυτταρίνης, η οποία βρέθηκε να συσχετίζεται πολύ καλά με το βαθμό κρυσταλλικότητας, όπως αυτός υπολογίστηκε με XRD.

5.15.4. Δυναμική Θερμική Μηχανική Ανάλυση (Dynamic Thermo-mechanical Analysis, DMA)

Η Δυναμική Θερμική Μηχανική Ανάλυση συνίσταται στην έκθεση ενός δείγματος σε ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα υπό ταυτόχρονο εφελκυσμό από περιοδική ημιτονοειδή τάση (*Wendlandt 1986, Brown 1988, Wunderlich 1990*), είναι δηλαδή μια μορφή Θερμομηχανικής Ανάλυσης (Thermomechanical Analysis, TMA).

Οι *Toth et al.* (1984, 1985), έχουν χρησιμοποιήσει την DMA για να μελετήσουν τα αποτελέσματα της γήρανσης του χαρτιού. Δείγματα υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη γήρανση στους 100° και 50% RH στον αέρα και λήφθηκαν οι καμπύλες DMA των αρχικών και γηρασμένων δειγμάτων. Η αυξημένη ψαθυρότητα των γηρασμένων δειγμάτων ήταν εμφανής στις καμπύλες απόσβεσης.

5.16. Κριτήρια Επιτυχίας Επεμβάσεων Συντήρησης Χαρτιού

Μια επέμβαση συντήρησης χαρτιού θα μπορούσε να χαρακτηριστεί επιτυχής αν έχει κάποια από τα παρακάτω αποτελέσματα:

Επιτυχής:

- Άμεση βελτίωση ιδιοτήτων:
 - Αύξηση μηχανικών αντοχών (στερέωση)
 - Αύξηση pH (έως 9 – 9,5, έχει σαν αποτέλεσμα τη χημική σταθεροποίηση)
- Επιβράδυνση της γήρανσης (χημική σταθεροποίηση). Εκτιμάται με σύγκριση του ρυθμού της υποβάθμισης των μετρούμενων ιδιοτήτων συντηρημένου και ασυντηρητου χαρτιού μετά από τεχνητή γήρανση. Το συντηρημένο χαρτί πρέπει επίσης μετά τη γήρανση να έχει μεγαλύτερες μηχανικές αντοχές, υψηλότερο βαθμό πολυμερισμού και pH και λιγότερες οξειδωμένες ομάδες από το ασυντηρητο.
- Αισθητική αναβάθμιση:
 - Μικρή (έως σημαντική για υψηλής αισθητικής ή συμβολικής αξίας αντικείμενα) αισθητική αναβάθμιση επιθυμητή
 - Καθαρισμός του χαρτιού που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της αντίθεσης κειμένου – υποστρώματος αυξάνει την αναγνωσιμότητα

Και ανεπιτυχής:

- Άμεση χειροτέρευση ιδιοτήτων
 - Απώλεια μηχανικών αντοχών
 - Ελάττωση βαθμού πολυμερισμού, αύξηση ποσοστού οξειδωμένων ομάδων (χημικές ιδιότητες)
- Επιτάχυνση της γήρανσης
- Αλλοίωση της ερμηνείας (interpretation) του αντικειμένου, μεταβολή ή και καταστροφή στοιχείων της δομής και των υλικών που το αποτελούν.
- Αισθητική υποβάθμιση
 - αλλοίωση της εικόνας του αντικειμένου: ξεθώριασμα ή τρέξιμο των μελανιών και των χρωστικών, αλλαγή του χρώματος του χαρτιού (υπερβολικός καθαρισμός ή κιτρίνισμα λόγω οξείδωσης της λιγνίνης)
 - αντιληπτή αλλοίωση της απτικής αίσθησης του χαρτιού: αλλαγές στο βάρος, το πάχος, την καμπτική συμπεριφορά, την τραχύτητα της επιφάνειας από υπερβολικό πρεσάρισμα. Τέτοιες αλλαγές συμβαίνουν σχεδόν πάντοτε, αλλά αφενός είναι δύσκολο να ποσοτικοποιηθούν, αφετέρου η ελάχιστη μεταβολή που γίνεται αντιληπτή διαφέρει σημαντικά από τον ένα άνθρωπο στον άλλο.

Στην υποθετική περίπτωση που η επέμβαση συντήρησης δεν έχει ούτε θετικά ούτε αρνητικά αποτελέσματα, θεωρείται αδικαιολόγητη και ανεπιτυχής, αφού συνιστά άσκοπη αλλοίωση της αρχικής κατάστασης του αντικειμένου.

Σημαντική δυσκολία υπάρχει στην εκτίμηση των αισθητικών αποτελεσμάτων της συντήρησης, δεδομένου ότι στηρίζεται εν μέρει και σε υποκειμενικά κριτήρια. Μεγάλη συνεισφορά στην αντικειμενική αποτίμηση των αισθητικών αποτελεσμάτων της συντήρησης αποτελεί η χρωματομετρία.

Κατά κανόνα μια επέμβαση συντήρησης έχει και θετικά και αρνητικά αποτελέσματα. Έτσι, η τελική αποτίμηση απαιτεί μια ιεράρχηση των κριτηρίων στην οποία υπεισέρχεται υποχρεωτικά ο υποκειμενικός παράγοντας. Ένας από τους σκοπούς της εργασίας αυτής είναι να διερευνήσει τα αποτελέσματα των επεμβάσεων στις σημαντικότερες ιδιότητες των υπό συντήρηση αντικειμένων ώστε η ιεράρχηση των κριτηρίων να είναι όσο το δυνατόν πιο έγκυρη.



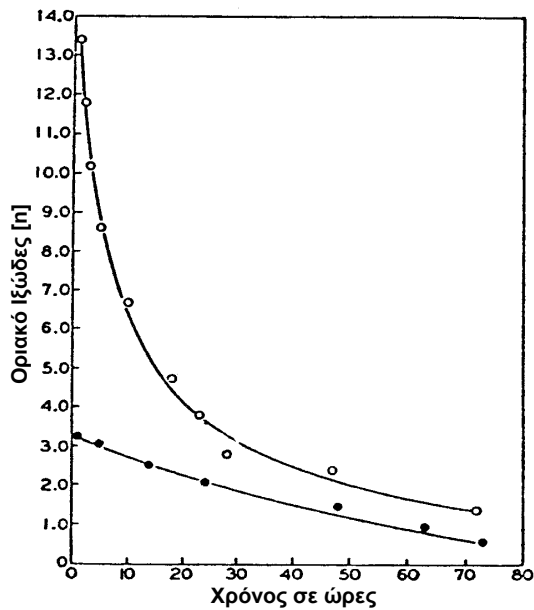
5.17. Ανακεφαλαίωση

Ανακεφαλαιώνοντας τη βιβλιογραφική επισκόπηση των μεθόδων που θα μπορούσαν να συμπεριληφθούν σε ένα πρωτόκολλο αποτίμησης επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού, βλέπουμε ότι:

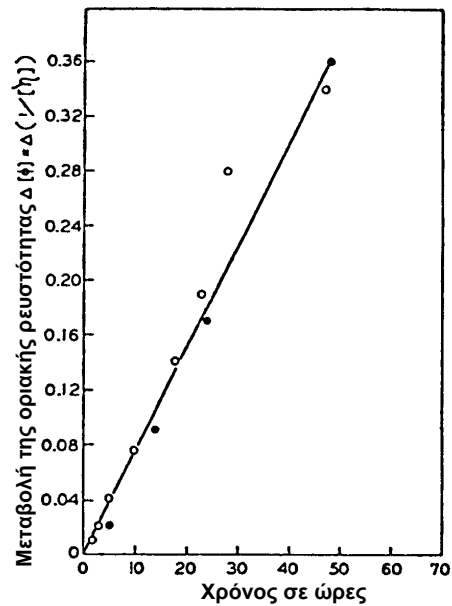
- Συνηθίζεται να μελετώνται τα αποτελέσματα της επέμβασης σε ένα πρότυπο χαρτί από καθαρή κυτταρίνη (συνήθως χαρτί Whatman) εκτός από τα ιστορικά δείγματα χαρτιού.
- Χρησιμοποιείται πάντα μια μέθοδος τεχνητής γήρανσης για να γίνουν φανερά τα αποτελέσματα της επέμβασης στο μέλλον. Συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η θερμική γήρανση σε 80°C και 65% RH. Για καλύτερη προσομοίωση της φυσικής γήρανσης, η τεχνητή γήρανση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε σφραγισμένα δοχεία.
- Μετρούνται διάφορες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων πριν και μετά τη συντήρηση, καθώς και μετά από διάφορα χρονικά διαστήματα τεχνητής γήρανσης.
- Από τις μηχανικές ιδιότητες, δημοφιλέστερη μέθοδος είναι η μέτρηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις (FE). Άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι: Η αντοχή στον εφελκυσμό (TS), η απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό (TEA), η επιμήκυνση κατά τον εφελκυσμό (SAB) και η αντοχή στο σκίσιμο.
- Από τις χημικές ιδιότητες, συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη είναι η μέτρηση του pH. Η μέτρηση του βαθμού πολυμερισμού και η λήψη φασμάτων FTIR βοηθά την παρακολούθηση της γήρανσης.
- Οι πληροφορίες που μπορούν να συγκεντρωθούν από μετρήσεις χρώματος χρησιμοποιούνται για την αισθητική αποτίμηση της επέμβασης αλλά και για την παρακολούθηση χημικών μεταβολών.
- Οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης, παρόλο που δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη έκταση, θα μπορούσαν να διερευνηθούν περαιτέρω.
- Η ελάττωση του ρυθμού της γήρανσης των συντηρημένων δειγμάτων σε σχέση με τα ασυντήρητα θεωρείται ως το κύριο κριτήριο επιτυχίας μιας επέμβασης.

6. Μεταβολές των Ιδιοτήτων του Χαρτιού λόγω της Τεχνητής Γήρανσης και των Επεμβάσεων Συντήρησης

6.1. Μεταβολές του Βαθμού Πολυμερισμού με την Τεχνητή Γήρανση



Εικόνα 64: Μεταβολή του ιξώδους της κυτταρίνης κατά την ομογενή της υδρόλυση σε φωσφορικό οξύ (ο: κυτταρίνη βαμβακιού, •: υδροκυτταρίνη, Πηγή: Feller 1986)



Εικόνα 65: Τα δεδομένα του διπλανού σχήματος, σχεδιασμένα ως διάγραμμα της οριακής ρευστότητας (Πηγή: Feller 1986)

Ο βαθμός πολυμερισμού (ή το ιξώδες) κατά την όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης μεταβάλλεται όπως φαίνεται στην εικόνα 64. Για να εξαχθούν συμπεράσματα χημικής κινητικής, σχεδιάζεται διάγραμμα της μεταβολής του αντίστροφου του βαθμού πολυμερισμού (ή του αντίστροφου του ιξώδους $\equiv 1/[\eta]$: εσωτερική ή οριακή ρευστότητα) σε σχέση με το χρόνο (εικόνα 65):

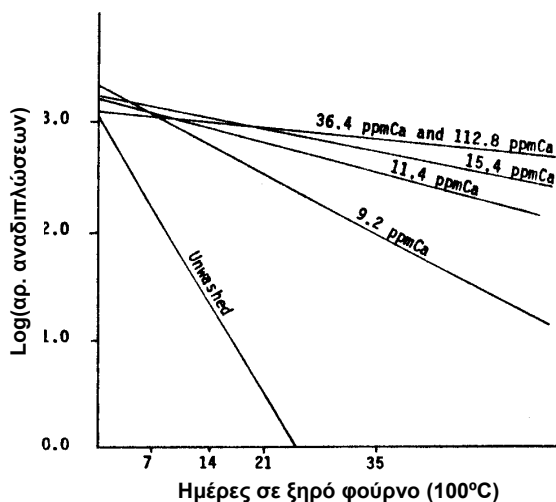
$$1/DP_t - 1/DP_0 = f(t)$$

Όπως έχει αναλυθεί διεξοδικά στο κεφάλαιο "κινητική της υδρόλυσης", οι περισσότεροι ερευνητές θεωρούν ότι η υδρόλυση της κυτταρίνης ακολουθεί στα πρώτα της στάδια κινητική μηδενικής τάξης και χρησιμοποιούν την εξίσωση $1/DP_t - 1/DP_0 = k t$. Η εξίσωση ισχύει όχι μόνο στην περίπτωση της καθαρής όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης αλλά και στη θερμική και φωτολυτική αποικοδόμησή της. Η ανάλυση που έχει παρουσιαστεί, χρησιμοποιείται επίσης για την παρακολούθηση της τεχνητής θερμικής γήρανσης του χαρτιού. Έτσι, το διάγραμμα της μεταβολής του αντίστροφου του βαθμού πολυμερισμού ή του δ% με το χρόνο για τεχνητή γήρανση σε φούρνους με κυκλοφορία (όπου τα πτητικά προϊόντα της γήρανσης απομακρύνονται από το χώρο της γήρανσης) είναι ευθεία γραμμή που περνάει από την αρχή των αξόνων. Τα παραπάνω ισχύουν Γραμμική εξάρτηση του $1/DP$ από το χρόνο της τεχνητής γήρανσης³⁶ έχουν βρει οι Major (1958), Fung (1969), Feller (1986), Zou et al. (1994, 1996), Begin et al. (1998). Εκτεταμένη βιβλιογραφική επισκόπηση των δημοσιευμένων μελετών που αφορούν την παρακολούθηση του θερμικού αποπολυμερισμού της κυτταρίνης και τη συμμόρφωση των αποτελεσμάτων του βαθμού πολυμερισμού στην παραπάνω σχέση έχουν πραγματοποιήσει οι Emsley et al (1994). Γραμμική εξάρτηση του ίδιου του DP από το χρόνο της γήρανσης έχουν βρει οι Bicchieri et al. (1996).

³⁶ Βλ. και διαγράμματα στο κεφάλαιο "Φυσικοχημική Φθορά, Επίδραση των ακραίων τιμών της Θερμοκρασίας και της Σχετικής Υγρασίας και των Μεταβολών τους"

6.2. Μεταβολές της Αντοχής στις Αναδιπλώσεις

Από τις διάφορες μηχανικές αντοχές του χαρτιού, η αντοχή στις αναδιπλώσεις (FE) είναι αυτή που έχει μελετηθεί περισσότερο, αφού όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, θεωρείται ότι εκφράζει καλύτερα τη χρηστική αντοχή του χαρτιού και επηρεάζεται περισσότερο από τις άλλες μηχανικές αντοχές κατά την τεχνητή γήρανση (*Major 1958, Browning 1977, Gray 1977, Mendenhall et al. 1981, Roberson 1981, Shahani et al. 1995*). Έτσι, η αντοχή στις αναδιπλώσεις έχει χρησιμοποιηθεί σε μελέτες ανθεκτικότητας στο χρόνο (estimation of permanence) και για την αποτίμηση της καταλληλότητας διάφορων μεθόδων συντήρησης (*Wilson et al. 1955, Browning et al. 1968, Gray 1969, Baer et al. 1977, Browning 1977, Gray 1977, Roberson 1981, Tang 1981, Brandis 1994, Hanus 1994, Shahani 1995, Letnar et al. 1997a, Begin et al. 1998, El-Saied et al. 1998, Guerra et al. 1998*).



Εικόνα 66: Μεταβολή της αντοχής στις αναδιπλώσεις χαρτιού foldur Kraft σε σχέση με το χρόνο της γήρανσης. Παρουσιάζονται αποτελέσματα για ακατέργαστο χαρτί και για χαρτί πλυμένο για μία ώρα σε διάφορα διαλύματα ιόντων ασβεστίου (Πηγή: Tang 1981, σελ. 72, εικ. 2)

βρέθηκε επίσης στο Εργαστήριο Barrow. Η γραμμικότητα των διαγραμμάτων FE – χρόνου επέτρεψε τον υπολογισμό των σταθερών ταχύτητας για θερμοκρασίες από 38°C έως 125°C. Συγκρίνοντας τις σταθερές ταχύτητας που υπολογίστηκαν από περισσότερα από 200 τέτοια διαγράμματα βρέθηκε ότι κατά μέσο όρο η ταχύτητα της απώλεια της αντοχής στις αναδιπλώσεις πολλαπλασιάζεται επί 4,8 για κάθε 15°C αύξησης της θερμοκρασίας (*Roberson 1981*). Γραμμική εξάρτηση αναφέρει και η *Tang (1981)* για πλυμένο, αποξηνισμένο και ακατέργαστο χαρτί. Οι *Mendenhall et al. (1981)* αναφέρουν καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση $FE = FE_0 - k t^n$, με τιμές του n από 0,82 έως 1,00 για ξηρό φούρνο και 0,51 έως 0,75 για υγρό.

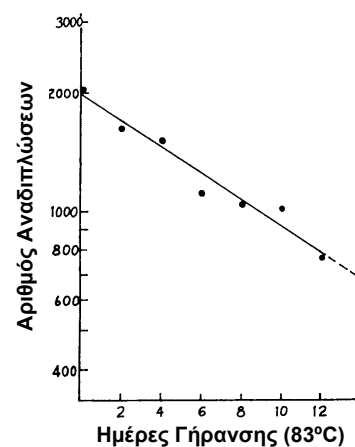
Η μόνη εργασία που βρέθηκε κατά τη βιβλιογραφική έρευνα που παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις στα πειραματικά αποτελέσματα και στην ερμηνεία τους είναι αυτή του *Shahani (1995)*. Στην εργασία αυτή συγκρίνονται

Έχει βρεθεί ότι η αντοχή στις αναδιπλώσεις (δηλ. ο δεκαδικός λογάριθμος του αριθμού των αναδιπλώσεων) ακολουθεί συνήθως κινητική πρώτης τάξης κατά την τεχνητή γήρανση σε φούρνους με κυκλοφορία (*Browning et al. 1968, Gray 1969, 1977, Roberson 1981, Fellers et al. 1989*):

$$FE = FE_0 - k t$$

Έτσι, τα γραφήματα της αντοχής στις αναδιπλώσεις σε συνάρτηση με το χρόνο της γήρανσης ακολουθούν συνήθως το γραμμικό μοντέλο. Εξαιρέσεις από τον κανόνα αυτό απαντώνται συχνά (*Major 1958, Williams 1981, Shahani 1986, 1989*), αλλά τα αίτια της διαφοροποίησης αυτής δε διερευνώνται και τα αποτελέσματα αυτά παραμένουν ασχολίαστα.

Γραμμική εξάρτηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις έχει βρεθεί από τους: *Browning et al. 1968, Gray (1969, 1977), Walker (1977), Williams et al. (1977, με μια μόνο εξαίρεση)*. Γραμμική εξάρτηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις από το χρόνο της γήρανσης



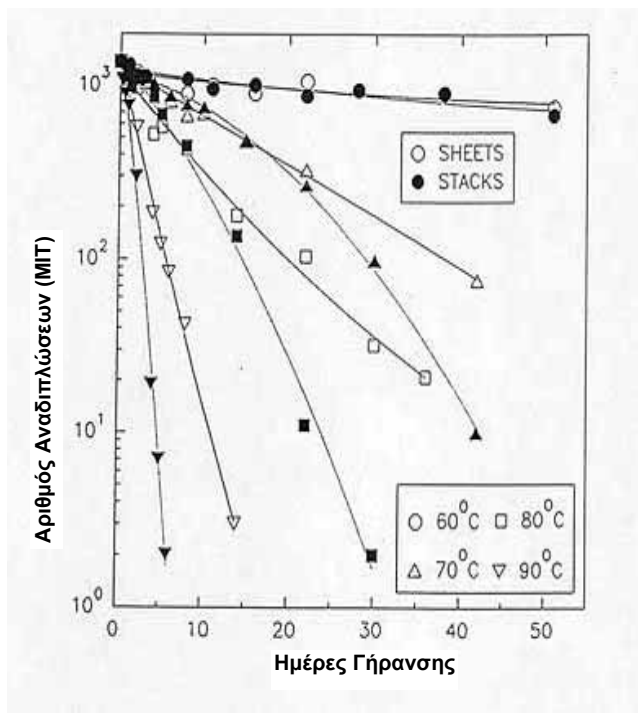
Εικόνα 67: Μεταβολή της αντοχής στις αναδιπλώσεις ενός όξινο χαρτιού (Πηγή: Roberson 1981, σελ. 48, εικ. 1)

αποτελέσματα τεχνητής γήρανσης μεμονωμένων φύλλων σε φούρνους με κυκλοφορία, πακέτων φύλλων σε φούρνους με κυκλοφορία και μεμονωμένων φύλλων και πακέτων σε σφραγισμένα δοχεία. Τα αποτελέσματα στα μεμονωμένα φύλλα σε φούρνους με κυκλοφορία είναι τα αναμενόμενα: γραμμική εξάρτηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις από το χρόνο της γήρανσης. Για τα πακέτα φύλλων χαρτιού σε φούρνους με κυκλοφορία καθώς και για τη γήρανση σε κλειστά δοχεία, η εξάρτηση δεν είναι γραμμική αλλά επιταχυνόμενη και οι μετρώμενες ταχύτητες σημαντικά μεγαλύτερες. Ο ερευνητής θεωρεί ότι τα πτητικά προϊόντα της γήρανσης που παραμένουν στο χώρο της γήρανσης προσροφώνται από το χαρτί. Η συνεχής αύξηση της συγκέντρωσής τους προκαλεί συνεχή επιτάχυνση της όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης με αποτέλεσμα την συνεχή αύξηση του ρυθμού ελάττωσης της αντοχής στις αναδιπλώσεις. Διάφοροι ερευνητές (π.χ. Major 1958) που έχουν χρησιμοποιήσει κατά καιρούς τεχνικές τεχνητής γήρανσης σε σφραγισμένα δοχεία για τη ρύθμιση της τεχνητής υγρασίας, αποδίδουν τους παρατηρούμενους αυξημένους ρυθμούς της γήρανσης στην παρουσία της υγρασίας μόνο, αγνοώντας έτσι την ουσιώδη επίδραση των κατακρατούμενων πτητικών προϊόντων της γήρανσης.

Ο Bansa (1992) παρουσιάζει πληθώρα καμπυλών μεταβολής διαφόρων μηχανικών ιδιοτήτων του χαρτιού που εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία σχημάτων. Υποστηρίζει ότι το σχήμα τους είναι απρόβλεπτο γιατί προκύπτουν από την άθροιση των καμπυλών μεταβολής των διαφόρων συστατικών του χαρτιού και τις αλληλοεπιδράσεις τους.

6.3. Μεταβολές της Κρυσταλλικότητας

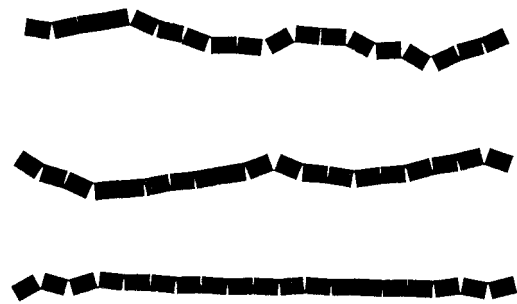
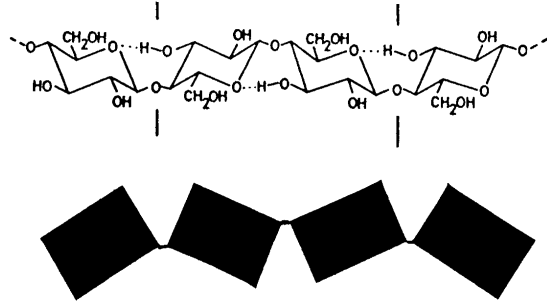
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το κύριο συστατικό του χαρτιού είναι η κυτταρίνη, ένα γραμμικό πολυμερές το οποίο μπορεί να αποτελεί τμήμα μιας μονοδιάστατης σειράς σε μια μεμονωμένη αλυσίδα, ή μιας τρισδιάστατης σειράς σε ένα σύνολο αλυσίδων. Κατά την απομόνωση της φυσικής κυτταρίνης, όπως επίσης και κατά την έκθεσή της σε συνθήκες που αυξάνουν την κινητικότητα των μορίων, π.χ. συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας ή εμβάπτιση σε πλαστικοποιητές, παρατηρείται αύξηση των κινητικότητας των αλυσίδων με αποτέλεσμα τη δημιουργία πιο συμπαγούς δομής. Αυτό το φαινόμενο οδηγεί στην αύξηση της κρυσταλλικότητας των κυτταρινικών υλικών, στην οποία έχει αποδοθεί η αύξηση της ψαθυρότητας που ταυτόχρονα παρατηρείται. Πιστεύεται ότι παρόμοια φαινόμενα θα μπορούσαν να προκύψουν κατά τη γήρανση χαρτιού για εκτεταμένες χρονικές περιόδους (Atalla 1981).



Εικόνα 68: Αριθμός αναδιπλώσεων χαρτιού που έχει υποστεί γήρανση σε διάφορες θερμοκρασίες και 50% RH σε μεμονωμένα φύλλα (sheets) ή πακέτα (stacks): Πηγή: Shahani 1995, εικ. 1).



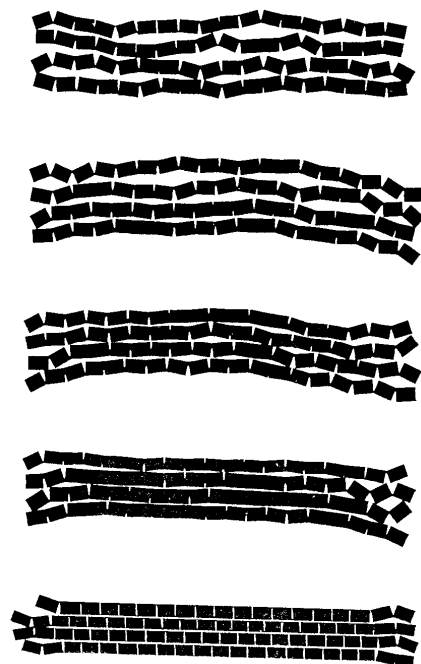
Η κυτταρίνη μπορεί να απεικονιστεί σε δισδιάστατο σχήμα αν οι μονάδες της ανυδρογλυκόζης παρασταθούν σαν ορθογώνια συνδεδεμένα με τις εναλλάξ διαγώνιες γωνίες τους, όπως φαίνεται στα παρακάτω σχήματα.



Εικόνα 69: Μοντέλο δομής μακρομορίου κυτταρίνης (Πηγή: Atalla, 1981, σελ. 171, εικ. 1)

Εικόνα 70: Διάφοροι βαθμοί τάξης της αλυσίδας της κυτταρίνης (Πηγή: Atalla, 1981, σελ. 171, εικ. 2)

Είναι φανερό ότι ο βαθμός τάξης σε ένα τμήμα μιας αλυσίδας μπορεί να ποικίλλει. Για παράδειγμα, κάποια αλυσίδα μπορεί να έχει έναν περιορισμένο αριθμό τακτοποιημένων περιοχών, ή περισσότερες ευθυγραμμισμένες περιοχές, ή να είναι πλήρως τακτοποιημένη. Αν θεωρήσουμε ένα σύνολο αλυσίδων, η σχέση της μιας με την άλλη προσθέτει καινούργιες δυνατότητες τακτοποίησης. Στη διπλανή εικόνα φαίνεται μια αλληλουχία δομών κυτταρίνης με αυξανόμενη τάξη. Αυτό το είδος τακτοποίησης (αύξησης της κρυσταλλικότητας) έχει υποστηριχτεί ότι λαμβάνει χώρα κατά τη γήρανση των ινών, ή καθώς αυτές εκτίθενται σε διαδικασίες επιταχυνόμενης γήρανσης. Η τελική διαμόρφωση φαίνεται να είναι πιο εύθραυστη από τις προηγούμενες, διότι μεγάλο μέρος της ελαστικότητας έχει χαθεί (Atalla 1981). Η Atalla (1981) μέτρησε αύξηση της κρυσταλλικότητας κυτταρίνης διεσπαρμένης σε απιονισμένο νερό μετά από θέρμανση μέσα σε αυτόκλειστα στους 170°C για 2 ώρες.



Σύμφωνα με άλλους ερευνητές, δεν έχει παρατηρηθεί μετρήσιμη μεταβολή της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης μετά από έκθεσή της σε υψηλές θερμοκρασίες (Major 1958, Moharram et al. 1981, Kato et al. 1999b).

Εικόνα 71: Δομές κυτταρίνης με αυξανόμενη τάξη και κρυσταλλικότητα (Πηγή: Atalla, 1981, σελ. 172, εικ. 3)

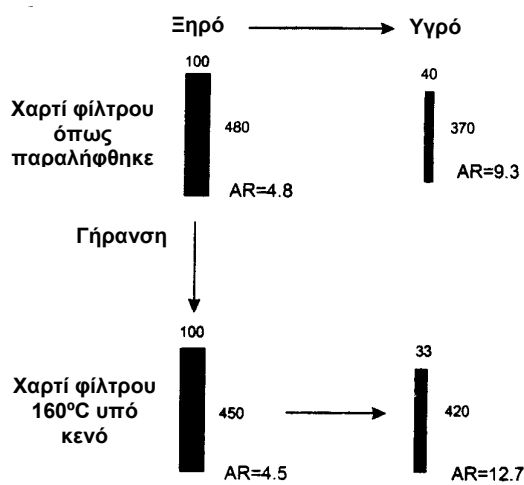
Ο Daniels (1986a) μελέτησε την επίδραση διαφόρων μεθόδων συντήρησης στο βαθμό κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης με Περιθλασιμετρία Ακτίνων - X. Οι μέθοδοι περιελάμβαναν αποξίνιση με μορφολίνη και υδροξείδιο του ασβεστίου, λεύκανση με διοξειδίο του χλωρίου και υποχλωριώδες νάτριο και εμβάπτιση σε N - μεθυλ - πυρολιδόνη. Τα αποτελέσματα των μετρήσεών του δε δείχνουν μεταβολή του βαθμού κρυσταλλικότητας.

Στην εργασία αυτή θα γίνει μια προσπάθεια για να διευκρινιστούν οι επιδράσεις της τεχνητής γήρανσης σε κλειστά δοχεία και για μεγάλους χρόνους στο βαθμό κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης. Θα διερευνηθεί επίσης κατά πόσο οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι συντήρησης μπορούν να διαφοροποιήσουν τα αποτελέσματα των επιδράσεων της τεχνητής γήρανσης στη κρυσταλλικότητα των δειγμάτων.

6.4. Μεταβολές της Μικροδομής

Το ολικό πορώδες και η κατανομή μεγέθους των πόρων είναι πολύ ευαίσθητα μεγέθη σε επεμβάσεις ξήρανσης και διόγκωσης της κυτταρίνης. Είναι γνωστό ότι η πρώτη ξήρανση της κυτταρίνης καταλήγει σε σημαντική και μη αντιστρεπτή μείωση του μεγέθους των πόρων (κερατοποίηση, βλ. θεωρητικό μέρος). Η εμβάπτιση της κυτταρίνης σε νερό ή σε αιθανολαμίνη, προκαλεί διαϊνιδιακή και διακρυσταλλική διόγκωση που οδηγούν σε αύξηση του πορώδους (Klemm et al. 1998).

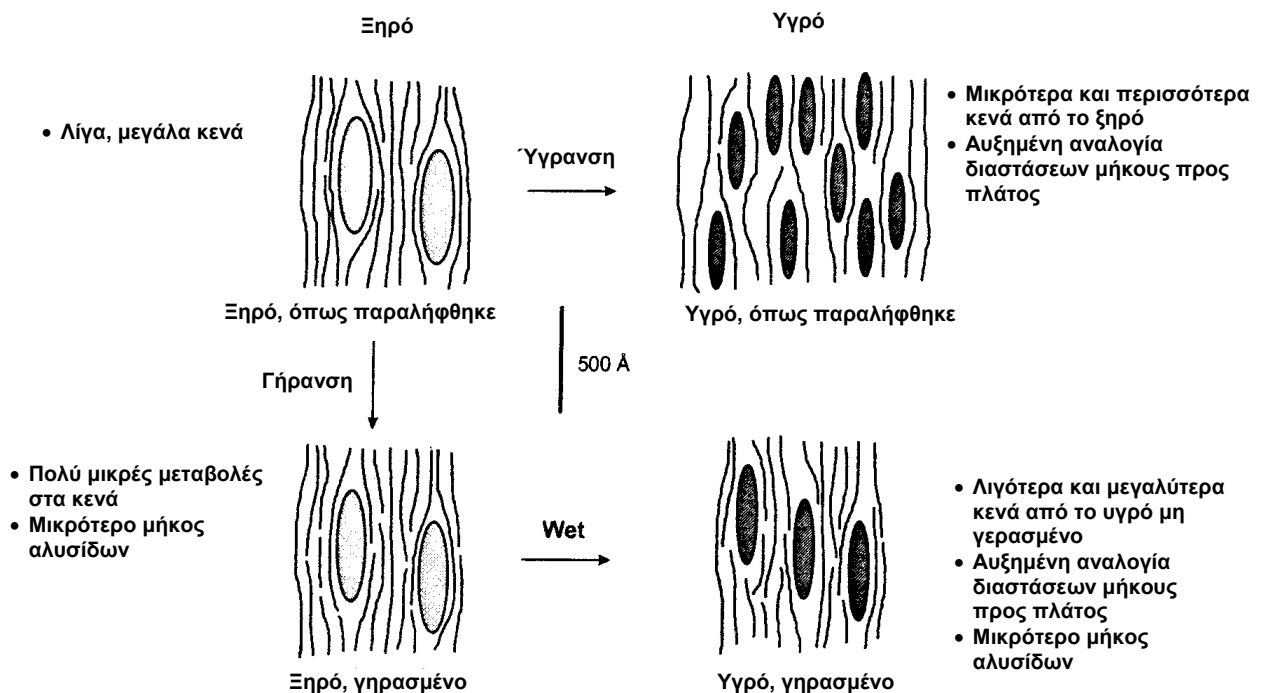
Στη βιβλιογραφία υπάρχουν ελάχιστες μελέτες για τον τρόπο με τον οποίο επιδρά η επιταχυνόμενη γήρανση στο πορώδες του χαρτιού. Οι Kato et al. (1999b) μελέτησαν την επίδραση της γήρανσης και της παρουσίας νερού στο πορώδες του χαρτιού χρησιμοποιώντας SAXS. Κατέληξαν έτσι στο συμπέρασμα ότι το πορώδες του χαρτιού δεν επηρεάζεται σημαντικά κατά τη γήρανση (160°C για 1000h). Κατά την ενυδάτωση όμως των δειγμάτων παρατηρήθηκε μια γενική μείωση του μεγέθους των πόρων και ταυτόχρονα μια χαρακτηριστική αύξηση του A.R. (aspect ratio, αναλογία διαστάσεων μήκους προς πλάτος)



Εικόνα 72: Μεταβολή του μεγέθους των πόρων μετά τη γήρανση και κατά την ενυδάτωση του χαρτιού. (A.R.: aspect ratio, αναλογία διαστάσεων μήκους προς πλάτος. Πηγή: Kato et al. 1999b, σελ. 1474, σχ. 16)

Πιο παραστατικά οι μεταβολές που συμβαίνουν στη μικροδομή της κυτταρίνης σύμφωνα με τον Kato, κατά τη γήρανση και την ενυδάτωση φαίνονται στο σχήμα που ακολουθεί.

Στην παρούσα εργασία θα διερευνηθεί η επίδραση της τεχνητής γήρανσης και των επεμβάσεων συντήρησης (κυρίως των υδατικών λουτρών) στο πορώδες του χαρτιού.



Εικόνα 73: Παραστατική απεικόνιση μεταβολής των πόρων στο εσωτερικό του χαρτιού κατά την γήρανση και ενυδάτωσή του. (Πηγή: Kato et al. 1999b, σελ. 1476, σχ. 17)



B. Πειραματικό Μέρος



7. Σχεδιασμός της Πειραματικής Διαδικασίας

7.1. Στόχοι

Στο ειδικό θεωρητικό μέρος της εργασίας αυτής παρουσιάστηκε βιβλιογραφική επισκόπηση των κυριότερων μεθόδων και κριτηρίων αποτίμησης καταλληλότητας συντήρησης χαρτιού. Στο πειραματικό μέρος της εργασίας αυτής, ένα μεγάλο μέρος των μεθόδων που έχουν εντοπιστεί θα διερευνηθούν στο εργαστήριο, παράλληλα με μεθόδους που δεν έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό. Έτσι, θα εντοπιστούν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των ήδη χρησιμοποιούμενων μεθόδων, τα αποτελέσματα των οποίων θα χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση των νέων μεθόδων.

Ελπίζουμε ότι ο συνδυασμός των εργαστηριακών αποτελεσμάτων με την αποκτημένη εμπειρία θα μας επιτρέψει να προτείνουμε ένα μεθοδολογικό σχήμα για την αποτίμηση των επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού. Το σχήμα αυτό θα πρέπει να περιλαμβάνει:

- Μια γενική μεθοδολογία.
- Ένα τρόπο δειγματοληψίας – προετοιμασίας των δειγμάτων.
- Μεθόδους ελέγχου των ιδιοτήτων των δειγμάτων. Οι μέθοδοι αυτές θα πρέπει να είναι ευαίσθητες στις μεταβολές που υφίστανται τα δείγματα κατά την συντήρηση και να ελέγχουν τις βασικές φυσικές και χημικές ιδιότητες του χαρτιού.
- Ένα τρόπο επιτάχυνσης της γήρανσης του χαρτιού, ώστε να μπορεί να αποτιμηθεί το αποτέλεσμα της επέμβασης μετά την πάροδο του χρόνου.
- Κριτήρια για το πότε δικαιολογείται μια επέμβαση συντήρησης.
- Κριτήρια για το πότε μια επέμβαση συντήρησης είναι επιτυχημένη.

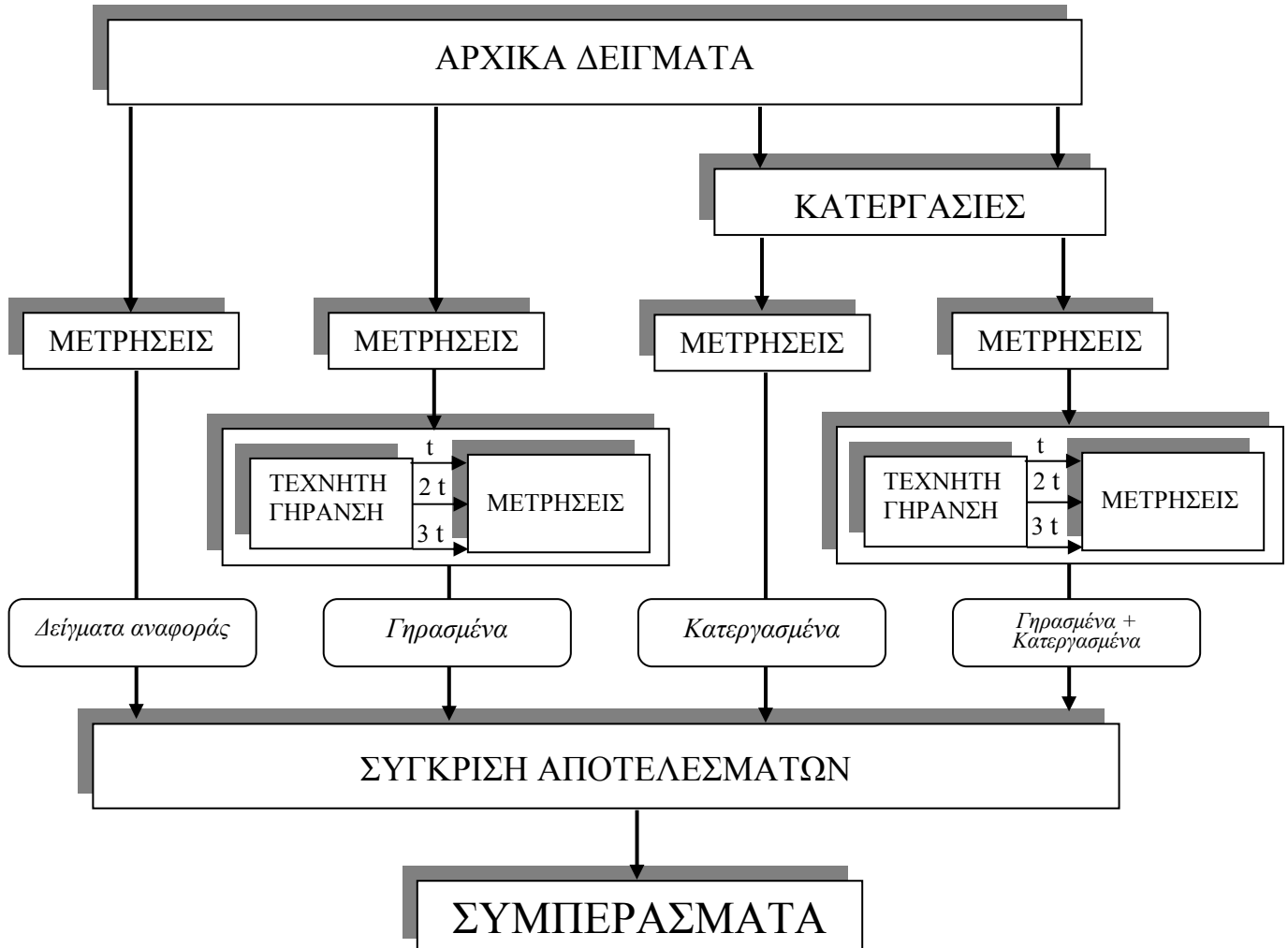
Παράλληλα, στόχους της εργασίας αυτής αποτελούν:

- Η κατανόηση μερικών "σκοτεινών" πλευρών της γήρανσης του χαρτιού:
 - Τι συμβαίνει με το βαθμό κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης;
 - Τι είδους μεταβολές της μικροδομής συμβαίνουν κατά την τεχνητή γήρανση;
- Η διατύπωση (εφόσον τα πειραματικά αποτελέσματα το επιτρέψουν) κινητικών μοντέλων που περιγράφουν τη μεταβολή των υπό έλεγχο ιδιοτήτων του χαρτιού με το χρόνο της γήρανσης, για γήρανση σε κλειστά δοχεία. Τέτοια μοντέλα υπάρχουν μόνο για γήρανση σε φούρνους με κυκλοφορία. Πιστεύουμε ότι τα μοντέλα για γήρανση σε κλειστά δοχεία μπορούν να προβλέψουν καλύτερα τη συμπεριφορά του χαρτιού που φυλάσσεται σε αρχεία και βιβλιοθήκες κατά τη φυσική γήρανση.
- Η διερεύνηση της χρήσης της θερμομηχανικής ανάλυσης στην αποτίμηση των επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού. Η υπόθεση εργασίας μπορεί να διατυπωθεί ως εξής: Δείγματα χαρτιού καλής ποιότητας και καλής ιστορίας επιδεικνύουν διαφορετική συμπεριφορά κατά τη θερμομηχανική ανάλυση από δείγματα χαρτιού κακής ποιότητας και κακής ιστορίας³⁷. Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά μπορεί να αναλυθεί και να θεσπιστούν κριτήρια που να διαφοροποιούν τις δύο κατηγορίες χαρτιών. Τα κριτήρια αυτά μπορούν να εφαρμοστούν ώστε να καταδείξουν το θετικό ή αρνητικό αποτέλεσμα μιας επέμβασης συντήρησης.
- Ο έλεγχος μεθόδων που έχουν χρησιμοποιηθεί σε εργασίες αποτίμησης συντήρησης χαρτιού ως προς την ευαισθησία και την επαναληψιμότητά τους.
- Ο έλεγχος των μεθόδων συντήρησης που θα χρησιμοποιηθούν στην εργασία αυτή και πώς αυτές επηρεάζουν τις ιδιότητες του χαρτιού.

³⁷ Με το όρο "ιστορία" εννοούνται οι συνθήκες φύλαξης, οι επεμβάσεις συντήρησης καθώς και όλες οι άλλες επιδράσεις που συντελούν στη φυσική ή τεχνητή γήρανση του χαρτιού.

7.2. Γενική Μεθοδολογία

Η μεθοδολογία αποτίμησης της καταλληλότητας επεμβάσεων συντήρησης στηρίζεται στη σύγκριση του ρυθμού υποβάθμισης βασικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων συντηρημένων και ασυντηρητων δειγμάτων χαρτιού μετά από τεχνητή γήρανση. Περιλαμβάνει επίσης την εκτίμηση των άμεσων συνεπειών των επεμβάσεων καθώς και τη σύγκριση των ιδιοτήτων συντηρημένων και ασυντηρητων δειγμάτων χαρτιού μετά από τεχνητή γήρανση. Στην εργασία αυτή:



Εικόνα 74: Διάγραμμα ροής εργασιών για την αποτίμησης της καταλληλότητας επεμβάσεων συντήρησης

- Τα δείγματα υφίστανται τις εξής κατεργασίες συντήρησης:
 - Εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό (Σύμβολο κατεργασίας: H)
 - Εμβάπτιση σε ημικορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Σύμβολο κατεργασίας: C)
 - Εμποτισμό με Μεθυλοκυτταρίνη (Σύμβολο κατεργασίας: M)
- Τα δείγματα που δεν υπέστησαν καμία κατεργασία συμβολίζονται με R (Reference)
- Υποβάλλονται σε Τεχνητή Θερμική Γήρανση για κατάλληλα χρονικά διαστήματα. Τα δείγματα χαρτιού Whatman υπέστησαν γήρανση για 5 χρονικά διαστήματα ώστε να μελετηθεί η κινητική της γήρανσης. Τα ιστορικά χαρτιά μόνο για ένα, γιατί η διαθέσιμη ποσότητα του χαρτιού δεν ήταν επαρκής.
- Μετρώνται οι βασικές μηχανικές, φυσικοχημικές και χημικές ιδιότητες των δειγμάτων με διάφορες μεθόδους στην αρχική τους κατάσταση, μετά την τεχνητή γήρανση, μετά τις επεμβάσεις συντήρησης και μετά τη συντήρηση και τη γήρανση. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται και εξάγονται συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα των επεμβάσεων συντήρησης (Εικόνα 74). Τριών ειδών συγκρίσεις μπορούν να βοηθήσουν στην εξαγωγή συμπερασμάτων:

- ο Τιμές πριν και μετά την επέμβαση. Δείχνει τις άμεσες συνέπειες της επέμβασης
- ο Σύγκριση του ρυθμού υποβάθμισης. Στις περιπτώσεις που η εφαρμογή της τεχνητής γήρανσης έγινε για ένα μόνο χρονικό διάστημα, υπολογίζονται και παρουσιάζονται σε πίνακα:
 - ο ρυθμός μεταβολής. Αν P η ιδιότητα, τότε ο μέσος ρυθμός μεταβολής της P για το χρονικό διάστημα Δt είναι $\Delta P/\Delta t$ (Δt η διάρκεια της γήρανσης).
 - η σχετική ταχύτητα μεταβολής ως προς το δείγμα αναφοράς % (δείγμα αναφοράς πάντα το R). Είναι ίση με το λόγο της ταχύτητας του δείγματος προς την ταχύτητα του δείγματος αναφοράς επί τοις %.
 - η διαφορά της σχετικής ταχύτητας μεταβολής ως προς το δείγμα αναφοράς %. Είναι ίση με τη διαφορά των δύο σχετικών ταχυτήτων.

Δεν υπολογίζονται σχετικές μεταβολές στις περιπτώσεις που η ιδιότητα αυξάνεται με την τεχνητή γήρανση για τα δείγματα R και ελαττώνεται για τα άλλα δείγματα. Στην περίπτωση αυτή η σύγκριση δεν έχει νόημα (βλ. για παράδειγμα τα αποτελέσματα του pH της σειράς F).

Στις σειρές δειγμάτων που η τεχνητή γήρανση εφαρμόστηκε για πολλά χρονικά διαστήματα, έγινε προσαρμογή των αποτελεσμάτων στο γραμμικό μοντέλο. Ο ρυθμός υποβάθμισης δίνεται από την κλίση του διαγράμματος. Εννοείται ότι η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε όπου η προσαρμογή στο γραμμικό μοντέλο είχε νόημα, όπου δηλαδή τα σημεία βρίσκονταν περίπου σε ευθεία γραμμή. Σε άλλη περίπτωση ο ρυθμός υποβάθμισης δε θα ήταν σταθερός και δεν θα είχε έννοια ο υπολογισμός του.

- ο Σύγκριση της τιμής της μετρούμενης ιδιότητας του συντηρημένου και ασυντηρητου δείγματος μετά την τεχνητή γήρανση.
- Οι μέθοδοι μέτρησης των ιδιοτήτων του χαρτιού που χρησιμοποιήθηκαν για την αποτίμηση συγκρίνονται μεταξύ τους όσον αφορά την ευαισθησία τους να ανιχνεύουν μικρές μεταβολές, την επαναληψιμότητά τους και τις απαιτήσεις τους σε δείγμα. Αξιολογείται έτσι η αποτελεσματικότητά τους και κρίνεται κατά πόσον θα μπορούσαν να συμπεριληφθούν στο προτεινόμενο μεθοδολογικό σχήμα.
- Τα γενικά κριτήρια που παρουσιάστηκαν στο ειδικό θεωρητικό μέρος ιεραρχούνται υπό το φως των πειραματικών αποτελεσμάτων.
- Μετά από επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων (και εφόσον αυτά το επιτρέπουν) προτείνονται κινητικά μοντέλα των μετρούμενων ιδιοτήτων που περιγράφουν τη μεταβολή των ιδιοτήτων αυτών σαν συνάρτηση του χρόνου της γήρανσης.

Οι επεμβάσεις συντήρησης που εφαρμόστηκαν επιλέχθηκαν γιατί:

- εκπροσωπούν τις 3 μεγάλες κατηγορίες συντήρησης χαρτιού: καθαρισμό, χημική σταθεροποίηση και στερέωση με εμποτισμό. Κάθε επέμβαση συντήρησης (με εξαίρεση ίσως πολύ εξεζητημένες μεθόδους και κάποιες που περιλαμβάνουν ενίσχυση ή και συμπλήρωση με γιαπωνέζικο χαρτί) εντάσσεται σε μια από αυτές τις 3 κατηγορίες.
- είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες στα εργαστήρια συντήρησης χαρτιού στην Ελλάδα αλλά και διεθνώς
- έχουν σχετικά επαναλήψιμα αποτελέσματα
- έχουν μελετηθεί εκτενώς
- εφαρμόζονται απλά και δεν απαιτούν υψηλή τεχνολογία
- δε χρησιμοποιούν τοξικά και εν γένει επικίνδυνα αντιδραστήρια

Οι μέθοδοι αποτίμησης των επεμβάσεων συντήρησης που εφαρμόστηκαν στην εργασία αυτή μπορούν, όπως θα φανεί καλύτερα και παρακάτω, να χρησιμοποιηθούν για να αποτιμήσουν οποιαδήποτε άλλη επέμβαση συντήρησης.



7.3. Μέθοδοι Εξέτασης των Δειγμάτων

Μετρήθηκαν οι εξής ιδιότητες των δειγμάτων με τις παρακάτω μεθόδους (κάποιες από αυτές εφαρμόστηκαν σε επιλεγμένα δείγματα μόνο):

- *Αντοχή στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance, ISO 5626)*
Θεωρείται η ιδιότητα που περιγράφει καλύτερα τη χρηστικότητα του χαρτιού. Η δημοφιλέστερη μηχανική ιδιότητα σε μελέτες αποτίμησης επεμβάσεων συντήρησης. Δεν έχει μελετηθεί η μεταβολή της FE κατά την τεχνητή γήρανση σε κλειστά δοχεία.
- *Εφελκυστική Αντοχή (Tensile Strength, ISO 1924-2)*
Μολονότι η μελέτη της συμπεριλαμβάνεται σε παρόμοιες εργασίες, τα αποτελέσματά της δεν σχολιάζονται. Υπάρχουν ανησυχητικές αναφορές για ελάττωσή της μετά από εμβάπτιση του χαρτιού σε υδατικά ή μη διαλύματα. Θεωρείται ότι δεν περιγράφει ικανοποιητικά την χρηστικότητα του χαρτιού.
- *Επιμήκυνση κατά τη θραύση (Stretch at Break, ISO 1924-2)*
Συνήθως παρουσιάζεται ασχολίαστη. Θεωρείται ότι η αύξησή της δηλώνει αύξηση της ελαστικότητας του χαρτιού.
- *Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό (Tensile Energy Absorption, ISO 1924-2)*
Η δεύτερη σημαντικότερη μηχανική ιδιότητα σε παρόμοιες εργασίες, αφού αύξηση της σημαίνει ότι το χαρτί μπορεί να απορροφήσει περισσότερη ενέργεια πριν την θραύση του.
- *pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος (ISO 6588)*
Θεωρείται δείκτης της χημικής σταθερότητας του χαρτιού. Ο υπολογισμός του πριν και μετά την τεχνητή γήρανση επιτρέπει την εκτίμηση της σταθερότητας του αλκαλικού αποθέματος και του βαθμού προστασίας που προσφέρει στο συντηρημένο χαρτί.
- *Περιεχόμενη υγρασία σε πρότυπες συνθήκες*
Ο προσδιορισμός της είναι απαραίτητος για τον υπολογισμό του ξηρού βάρους. Πιστεύεται ότι ελαττώνεται με την τεχνητή γήρανση. Θα ελεγχθεί αν μπορεί να αποτελέσει ένδειξη της κατάστασης του χαρτιού.
- *Βαθμός κρυσταλλικότητας με Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)*
Υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις για την επίδραση της φυσικής και τεχνητής γήρανσης στον βαθμό κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης του χαρτιού.
- *Ιξώδες αραιών διαλυμάτων κυτταρίνης για τον προσδιορισμό του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης*
Ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης του χαρτιού συνδέεται άμεσα με την αντοχή του. Ο υπολογισμός του επιτρέπει την εκτίμηση της έκτασης της υδρόλυσης της κυτταρίνης. Στην μεταβολή του έχει στηριχθεί μεγάλο μέρος των κινητικών μελετών του αποπολυμερισμού της κυτταρίνης.

Χρησιμοποιήθηκαν επίσης οι εξής μέθοδοι:

- *Θερμομηχανική ανάλυση (TMA)*
Η μέθοδος δεν έχει ξαναχρησιμοποιηθεί για την αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης. Συσχετίζονται στατιστικά εμπειρικοί δείκτες που προκύπτουν από τις καταγραφές με άλλες ιδιότητες των δειγμάτων.
- *Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)*
Η φασματοσκοπία FTIR χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση προσθέτων και μεταβολών λόγω της τεχνητής γήρανσης και της συντήρησης.
- *Μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM)*
Για την παρατήρηση και καταγραφή της περιοχής της θραύσης των δειγμάτων χαρτιού κατά τον εφελκυσμό.

- *Χρωματομετρία: Λαμπρότητα (L^*) και θέση στους άξονες a^* και b^* του χρωματικού συστήματος CIEL*a*b*. Μέτρηση των χρωματικών μεταβλητών (B) brightness, (Yi) yellowness index και (Wi) whiteness index*

Με την χρωματομετρία ελέγχονται:

- Αν μεταβάλλεται και πόσο η ταχύτητα της χρωματικής αλλοίωσης με τη γήρανση λόγω των επεμβάσεων συντήρησης. Συγκρίνονται οι ρυθμοί ελάττωσης των χρωματικών παραμέτρων συντηρημένων και ασυντηρητών δειγμάτων με την τεχνητή γήρανση. Η σύγκριση αυτή δίνει στοιχεία για τη χημική υποβάθμιση των δειγμάτων και την πιθανή προστασία που παρέχει το αλκαλικό απόθεμα από αυτή, γιατί δείχνει το βαθμό της υδρόλυσης της κυτταρίνης και της οξειδωσης των προϊόντων της υδρόλυσης αλλά και των πρωτογενών συστατικών του χαρτιού – κύρια της λιγνίνης – (άρα και της δημιουργίας χρωμοφόρων ομάδων) που συμβαίνει σε αυτά.
- Αν υπάρχει χρωματική μεταβολή και πόση, σαν άμεσο αποτέλεσμα των επεμβάσεων συντήρησης. Θα συγκριθούν οι τιμές του L και του b πριν και μετά τις επεμβάσεις, χωρίς την επίδραση της τεχνητής γήρανσης. Η σύγκριση αυτή θα δείξει αν υπάρχει αισθητική υποβάθμιση ή αναβάθμιση των δειγμάτων λόγω των επεμβάσεων συντήρησης.
- *Ρόφηση – εκρόφηση υδρατμών με βαρυμετρική μέθοδο (CISorp)*
Εξετάζεται η επίδραση των επεμβάσεων συντήρησης στις καμπύλες ρόφησης υδρατμών σε ασυντηρήτα και συντηρημένα δείγματα πριν και μετά την τεχνητή γήρανση και εξάγονται συμπεράσματα για τις μεταβολές στη μικροδομή (πορώδες, ειδική επιφάνεια)
- *Πορομετρία υδραργύρου – Διαπερατότητα σε αέρα (TAPPI T 460, Gurley) – Μεταβολές όγκου*
Για τον προσδιορισμό του πορώδους. Δεν είναι γνωστό πώς επηρεάζεται από τη συντήρηση και την τεχνητή γήρανση.

Εκτελέστηκαν επίσης οι σταγονοδοκιμασίες (spot tests):

- *Φλορογλυκίνης*
για την ανίχνευση της λιγνίνης και το χαρακτηρισμό του πολτού (χημικός ή μηχανικός).
- *Raspail test*
για την ανίχνευση της ρητίνης και τον χαρακτηρισμό του συστήματος υδροφοβίωσης.

Οι αρχές των παραπάνω μεθόδων, η εφαρμογές τους στη διερεύνηση των ιδιοτήτων του χαρτιού και στην αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης (βιβλιογραφική ανασκόπηση) περιγράφονται στο θεωρητικό μέρος. Στην παράθεση των μεθόδων που γίνεται εδώ παρουσιάζονται περιληπτικά οι στόχοι της χρήσης τους και τα αίτια της συμπερίληψής τους στην εργασία αυτή. Από τις μεθόδους μέτρησης μηχανικών αντοχών επιλέχθηκαν για έλεγχο η αντοχή στις αναδιπλώσεις και οι εφελκυστικές ιδιότητες λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους σε παρόμοιες μελέτες. Με βάση τα δεδομένα της βιβλιογραφίας, θεωρήθηκε ότι οι άλλες μέθοδοι μέτρησης μηχανικών αντοχών δεν προσφέρουν περισσότερα στοιχεία από αυτές ενώ έχουν πολύ μεγαλύτερες απαιτήσεις δείγματος. Δεν συμπεριλήφθηκαν επίσης στην μελέτη αυτή κάποιες μέθοδοι ελέγχου χημικών ιδιοτήτων όπως η διαλυτότητα σε αλκάλια, ο αριθμός χαλκού (copper number) και ο αριθμός K (kappa number). Αυτές οι μέθοδοι είναι σε μεγάλο βαθμό εμπειρικές και ενώ έχουν αξία σαν ρουτίνες ελέγχου στη βιομηχανία χαρτιού, έχουν ξεπεραστεί σαν ερευνητικές μέθοδοι.



8. Δείγματα - Κατεργασίες Δειγμάτων

8.1. Επιλογή Δειγμάτων

Αποφασίστηκε να μελετηθεί αρχικά η συμπεριφορά χαρτιού από καθαρή κυτταρίνη, ώστε το υπό μελέτη υλικό να είναι όσο το δυνατόν πιο απλό. Θεωρήθηκε ότι ξεκινώντας από το βασικό συστατικό του χαρτιού, την κυτταρίνη, θα καταστεί δυνατόν να διατυπωθούν οι βασικές αρχές χωρίς την παρεμβολή αστάθμητων παραγόντων. Σε επόμενα στάδια, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ιστορικού χαρτιού με ποικίλες συστάσεις με σκοπό την επαλήθευση και εφαρμογή των συμπερασμάτων σε πραγματικό ιστορικό χαρτί.

Έτσι, στην πρώτη φάση χρησιμοποιήθηκε χαρτί Whatman No 2 για την παραγωγή δειγμάτων. Το χαρτί αυτό αποτελείται από σχεδόν καθαρή κυτταρίνη βαμβακιού (περιεχόμενη α-κυτταρίνη > 98%, *Whatman 2001a*), δεν περιέχει πρόσθετα και η παραγωγή του γίνεται βάσει αυστηρών προδιαγραφών. Έτσι το χαρτί Whatman μπορεί να αποτελέσει ένα πρότυπο χαρτί από καθαρή κυτταρίνη που είναι διαθέσιμο σε όλες τις χώρες του κόσμου με σταθερές και επαναλήψιμες ιδιότητες, γι' αυτό και έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές σε ανάλογες μελέτες³⁸. Ειδικά η ποιότητα No 2, κυκλοφορεί στο εμπόριο και σε φύλλα διαστάσεων 46 cm x 57 cm (εκτός από δίσκους), έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά (ash 0,06%), επιθυμητό πάχος και αντοχή (Πίνακας 7, *Whatman 2001b*).

Ash %	Πάχος (μm)	Βάρος (g/m ²)	Αντοχή στη Διάτρηση (ξηρό) - Dry Burst (psi)	Εφελκυστική Αντοχή - Tensile MD (N/15mm)
0,06	190	103	16	44,6

Πίνακας 13: Ιδιότητες χαρτιού Whatman No 2 (Πηγή: *Whatman 2001b*)

Σημαντική δυσκολία στην εξεύρεση των δειγμάτων ιστορικού χαρτιού αποτελούσαν οι προδιαγραφές που είχαν τεθεί:

α. Το χαρτί να είναι αχρησιμοποίητο, άγραφο. Όπως παρατηρήθηκε από τους *Green et al (1991)*, η γραφή και η εκτύπωση επηρεάζει τις μηχανικές αντοχές με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις και χαμηλή επαναληψιμότητα κατά την μέτρησή τους.

β. Η ποσότητα να είναι επαρκής ώστε να μπορούν τουλάχιστον να παραχθούν δείγματα R και C και για μια χρονική περίοδο τεχνητής γήρανσης. Αυτό σήμαινε τουλάχιστον 6 φύλλα μεγέθους περίπου A4 από ίδιας ποιότητας χαρτί.

γ. Τα φύλλα του χαρτιού να είναι σε σχετικά καλή κατάσταση διατήρησης, χωρίς λεκέδες, τρύπες και διαδρομές από έντομα.

Τελικά ένα μέρος των ιστορικών δειγμάτων αγοράστηκε και ένα άλλο προσφέρθηκε από συναδέλφους. Όλα τα φύλλα μιας σειράς είχαν ληφθεί από το ίδιο τεύχος ή τον ίδιο φάκελο εξασφαλίζοντας έτσι ότι το χαρτί της κάθε σειράς ήταν ίδιο. Αυτό επιβεβαιώθηκε με μακροσκοπική παρατήρηση: τα φύλλα της ίδιας σειράς δειγμάτων είχαν το ίδιο υδατόσημο, ίδιες αποστάσεις γραμμών των κόσκινων κατασκευής, ίδιες διαστάσεις και ίδιο περίπου βάρος και πάχος. Δυστυχώς, ένα μεγάλο μέρος πολλών φύλλων δεν μπόρεσε να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών λόγω φθορών αλλά και ελαττωμάτων που οφείλονταν στα υδατόσημα και στις γραμμές από τα κόσκινα. Το χαρτί αυτό αξιοποιήθηκε σε άλλες μετρήσεις.

³⁸ *Daniels et al. 1986a, Feller et al. 1986, Hon 1986, Lee et al. 1986, Strzelczyk et al. 1986, Durovic et al. 1991, Green et al. 1991, Bicchieri et al. 1993, Strnadova et al. 1994, Whitmore et al. 1994, 1995, Bicchieri 1996a, 1996b, Dupont 1996a, Bukovsky 1997, Schaeffer et al. 1997, Adamo et al. 1998, Valentin et al. 1998, Bicchieri et al. 1999, Sistach et al. 1999, Schwarz et al. 1999, Bicchieri et al. 2000, Kolar et al. 2000a, Nitterus 2000, Adamo et al. 2001, Margutti et al. 2001, Santucci et al. 2001, Zappala et al. 2001*

8.2. Σειρές Δειγμάτων

Ακολουθεί μια γενική περιγραφή των δειγμάτων και των κατεργασιών τους (Πίνακες 8, 9 και 10):

Είδος Χαρτιού	ΗΛΙΚΙΑ	Γήρανση	Κατεργασίες	Κωδικός Κατεύθυνση	Σχόλια
Whatman	Σύγχρονο	0-7-14-21	R-H-C-M	W	MD+CD Ολόκληρα φύλλα (80 φύλλα)
Whatman	Σύγχρονο	24	R	W	MD+CD Ολόκληρα φύλλα (8 φύλλα)
Whatman	Σύγχρονο	0-40-80-120-160-240	R-H-C-M	X	MD+CD Ολόκληρα φύλλα (80 φύλλα)
Whatman	Σύγχρονο	0-30-60-90-120-150	R-C	U	CD Λωρίδες
Whatman (SIMHIST)	Σύγχρονο	0-34	R-H-C-CM	Y	CD Λωρίδες (120 d Preaged)
Ιστορικό	ca. 1650	0-25	R-H-C-M	A	CD Λωρίδες (22 φύλλα)
Ιστορικό	ca. 1750	0-15	R-C	B	CD Λωρίδες (6 φύλλα)
Ιστορικό	ca. 1700	0-25	R-C	C	CD Λωρίδες (8 φύλλα)
Ιστορικό	ca. 1940	0-6 (dry oven, 105°C)	R-C	F	CD Ολόκληρα φύλλα
Ιστορικό	ca. 1960	0-6 (dry oven, 105°C)	R-C	G	CD Ολόκληρα φύλλα
Ιστορικό	1935	0-7	R-C	K	MD+CD Λωρίδες (με λιγνίνη)
Ιστορικό	1954	0-7	R-C	L	MD+CD Λωρίδες (με λιγνίνη)

Πίνακας 14: Κωδικοποίηση και συνοπτική περιγραφή των δειγμάτων και των κατεργασιών τους

- Σειρά **Whatman W**: Το χαρτί Whatman παραλήφθηκε σε φύλλα διαστάσεων 46 cm x 57 cm. Το κάθε φύλλο κόπηκε σε 4 κομμάτια διαστάσεων 23 cm x 28,5 cm (η μεγάλη διάσταση είναι παράλληλη στην MD). 80 τέτοια φύλλα χαρτιού, κατανεμήθηκαν με τυχαίο τρόπο σε 4 γενικές κατηγορίες που υπέστησαν τις αντίστοιχες κατεργασίες (R, H, C, M), όπως φαίνεται στον πίνακα 9. Οι χρόνοι γήρανσης ήταν 0, 7, 14 και 21 ημέρες ($t = 7$ ημέρες). Οι συνθήκες της γήρανσης ήταν: θερμοκρασία $75 \pm 1^\circ\text{C}$ και η σχετική υγρασία $75 \pm 2\% \text{ RH}$. 8 ακόμα φύλλα χαρτιού υπέστησαν γήρανση για 24 ημέρες σε θερμοκρασία $84 \pm 1^\circ\text{C}$ και η σχετική υγρασία $75 \pm 2\% \text{ RH}$. Η γήρανση έγινε σε χαλύβδινο δοχείο των 30 λίτρων για όλα τα δείγματα μαζί. (κανείς διαχωρισμός δειγμάτων ανά χρόνο γήρανσης και κατεργασία, γήρανση και κατεργασίες σε ολόκληρα φύλλα)

Δ. Αναφοράς	Μη Γηρασμένα	Γηρασμένα για t			Γηρασμένα για 2t			Γηρασμένα για 3t			ΣΥΝΟΛΑ
		5	ημέρες	5	ημέρες	5	ημέρες	5	ημέρες		
H ₂ O	H ₀	5	H _t	5	H _{2t}	5	H _{3t}	5	20		
Ca(OH) ₂	C ₀	5	C _t	5	C _{2t}	5	C _{3t}	5	20		
MC	M ₀	5	M _t	5	M _{2t}	5	M _{3t}	5	20		
ΣΥΝΟΛΟ ΦΥΛΛΩΝ		20		20		20		20	80		

Πίνακας 15: Κατανομή δειγμάτων για μια σειρά πειραμάτων τεχνητής γήρανσης. R: Δείγματα Αναφοράς (Reference, untreated) – H: H₂O – C: Ca(OH)₂ – M: MC, Μεθυλοκυτταρίνη – 0, t, 2t και 3t οι χρόνοι της γήρανσης.

- Σειρά **Whatman X**: 80 φύλλα χαρτιού (23 cm x 28,5 cm) κατανεμημένα όπως φαίνεται στον πίνακα 9. Οι χρόνοι γήρανσης ήταν 0, 40, 80 και 120 ημέρες ($t = 40$ ημέρες). Οι συνθήκες της γήρανσης ήταν: θερμοκρασία $80 \pm 1^\circ\text{C}$ και η σχετική υγρασία $75 \pm 2\% \text{ RH}$. Σε μέρος των δειγμάτων που υπέστησαν γήρανση 40 και 120 ημερών, η τεχνητή γήρανση συνεχίστηκε για 120 ημέρες ακόμα. Έτσι τελικά, παράχθηκαν δείγματα με χρόνους γήρανσης 0, 40, 80, 120, 160 και 240 ημερών. Η γήρανση έγινε σε 3 χαλύβδινα δοχεία των 30 λίτρων, με διαφορετικά δοχεία για κάθε χρόνο γήρανσης αλλά με συνύπαρξη των 4 κατεργασιών (R, H, C και M) στο ίδιο δοχείο για κάθε χρονικό διάστημα γήρανσης (διαχωρισμός ανά χρόνο γήρανσης αλλά όχι ανά κατεργασία, γήρανση και κατεργασίες σε ολόκληρα φύλλα)
- Σειρά **Whatman U**: Το κάθε φύλλο χαρτιού (23 cm x 28,5 cm) κόπηκε σε λωρίδες μήκους ίσου με το πλάτος του φύλλου (μόνο λωρίδες CD) και πλάτους $15 \pm 0,1$ mm. Παράχθηκαν δείγματα R και C με χρόνους γήρανσης 0, 30, 60, 90, 120 και 150 ημέρες. Η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε γυάλινα δοχεία των 3 λίτρων σε $80 \pm 1^\circ\text{C}$ και σχετική υγρασία $75 \pm 2\% \text{ RH}$. Το κάθε δοχείο περιείχε δείγματα ενός χρόνου γήρανσης που είχαν υποστεί μόνο μια κατεργασία (διαχωρισμός ανά κατεργασία και χρόνο γήρανσης, κατεργασίες και γήρανση σε λωρίδες).
- Σειρά **Whatman Y (SIM HIST, προσομοίωση ιστορικού χαρτιού)**: 20 φύλλα (23 cm x 28,5 cm) υπέστησαν γήρανση για 120 ημέρες μέσα σε χαλύβδινο δοχείο σε συνθήκες $75 \pm 1^\circ\text{C}$ και σχετική υγρασία $75 \pm 2\% \text{ RH}$. Κατόπιν, το κάθε φύλλο χαρτιού (23 cm x 28,5 cm) κόπηκε σε λωρίδες μήκους ίσου με το πλάτος ή το μήκος του φύλλου (για λωρίδες CD ή MD αντίστοιχα) και πλάτους $15 \pm 0,1$ mm. Παράχθηκαν δείγματα R, H, C και C+M (κατεργασία με ημικορεσμένο διάλυμα



Ca(OH)₂ που περιέχει 1% μεθυλοκυτταρίνη) με χρόνους γήρανσης 0 και 34 ημέρες. Η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε γυάλινα δοχεία των 3 λίτρων σε 80 ± 1°C και σχετική υγρασία 75 ± 2 % RH. Το κάθε δοχείο περιείχε δείγματα ενός χρόνου γήρανσης που είχαν υποστεί μόνο μια κατεργασία (διαχωρισμός ανά κατεργασία και χρόνο γήρανσης, κατεργασίες και γήρανση σε λωρίδες).

- Σειρά **Ιστορικό A**: 22 φύλλα (διαστάσεων περίπου A4) κόπηκαν σε λωρίδες μήκους ίσου με το πλάτος του φύλλου (μόνο λωρίδες CD) και πλάτους 15±0,1 mm. Παράχθηκαν δείγματα R, H, C και M με χρόνους γήρανσης 0 και 25 ημερών. Η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε γυάλινα δοχεία των 3 λίτρων σε 80 ± 1°C και σχετική υγρασία 75 ± 2 % RH. Το κάθε δοχείο περιείχε δείγματα που είχαν υποστεί μόνο μια κατεργασία. (διαχωρισμός ανά κατεργασία και χρόνο γήρανσης, κατεργασίες και γήρανση σε λωρίδες).
- Σειρά **Ιστορικό B**: 6 φύλλα (διαστάσεων περίπου A4) κόπηκαν σε λωρίδες μήκους ίσου με το πλάτος του φύλλου (μόνο λωρίδες CD) και πλάτους 15±0,1 mm. Παράχθηκαν δείγματα R και C με χρόνους γήρανσης 0 και 15 ημερών. Η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε γυάλινα δοχεία των 3 λίτρων σε 80 ± 1°C και σχετική υγρασία 75 ± 2 % RH. Το κάθε δοχείο περιείχε δείγματα που είχαν υποστεί μόνο μια κατεργασία. (διαχωρισμός ανά κατεργασία και χρόνο γήρανσης, κατεργασίες και γήρανση σε λωρίδες).
- Σειρά **Ιστορικό C**: 8 φύλλα (διαστάσεων περίπου A4) κόπηκαν σε λωρίδες μήκους ίσου με το πλάτος του φύλλου (μόνο λωρίδες CD) και πλάτους 15±0,1 mm. Παράχθηκαν δείγματα R και C με χρόνους γήρανσης 0 και 25 ημερών. Η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε γυάλινα δοχεία των 3 λίτρων σε 80 ± 1°C και σχετική υγρασία 75 ± 2 % RH. Το κάθε δοχείο περιείχε δείγματα που είχαν υποστεί μόνο μια κατεργασία. (διαχωρισμός ανά κατεργασία και χρόνο γήρανσης, κατεργασίες και γήρανση σε λωρίδες).
- Σειρά **Ιστορικά F και G**: Χρησιμοποιήθηκαν φύλλα από τα βιβλία: F: Παράλληλα Κείμενα, Έκδοση του Συλλόγου των εξ Αιγύπτου Σπουδαστών (1944) και G: "Ποιητικά" του Κώστα Βάρναλη, (1956). Κατεργασία με ημικορεσμένο διάλυμα Ca(OH)₂ και τεχνητή γήρανση σε ξηρό φούρνο στους 105°C σε ολόκληρα φύλλα. Παράχθηκαν δείγματα R και C με χρόνους γήρανσης 0 και 6 ημερών (κατεργασίες και γήρανση σε φύλλα).
- Σειρά **Ιστορικά K και L**: Φύλλα από 2 βιβλία (δε συμπεριλήφθηκαν εκτυπωμένες περιοχές, M: Φιλολογικός Κόσμος, 1935, L: Compendio Delle Esercitazioni di Tecnologie Generali, Roma, 1954,) κόπηκαν σε λωρίδες μήκους ίσου με το πλάτος ή το μήκος του φύλλου (για λωρίδες CD ή MD αντίστοιχα) και πλάτους 15±0,1 mm. Παράχθηκαν δείγματα R, και C με χρόνους γήρανσης 0 και 7 ημερών. Η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε γυάλινα δοχεία των 3 λίτρων σε 80 ± 1°C και σχετική υγρασία 75 ± 2 % RH. Το κάθε δοχείο περιείχε δείγματα που είχαν υποστεί μόνο μια κατεργασία. (διαχωρισμός ανά κατεργασία και χρόνο γήρανσης, κατεργασίες και γήρανση σε λωρίδες).

Τύπος Χαρτιού	Κωδικός	Σύνθεση Ινών	Ηλικία	Sizing (υδροφοβίωση)	pH	Πάχος (μm)	Grammage (g/m ²)
Whatman No 2	W, X, U, Y	Βαμβάκι	Σύγχρονο	Unsize	7,06	190	103
Ιστορικό	A	Κουρέλια	ca. 1650	Gelatin sized	8,60	139	70
Ιστορικό	B	Κουρέλια	ca. 1750	Gelatin sized	4,39	213	180
Ιστορικό	C	Κουρέλια	ca. 1700	Gelatin sized	6,69	152	68
Ιστορικό	F	Χημικός Πολτός	ca. 1944	Rosin sized	5,77	110	76
Ιστορικό	G	Χημικός Πολτός	ca. 1956	Rosin sized	5,41	125	77
Ιστορικό	K	Μηχανικός Πολτός	1935	Rosin sized	4,80	118	
Ιστορικό	L	Μηχανικός Πολτός	1954	Rosin sized	5,09	125	

Πίνακας 16: Περιγραφή των δειγμάτων

Στις σειρές W, X, F και G, οι επεμβάσεις συντήρησης και η τεχνητή γήρανση έγιναν σε ολόκληρα φύλλα, τα οποία μετά κόπηκαν σε λωρίδες για τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών. Αντίθετα, στις άλλες σειρές δειγμάτων, όλα τα φύλλα κόπηκαν πρώτα σε λωρίδες, οι οποίες κατανεμήθηκαν με τυχαίο τρόπο στις διάφορες κατηγορίες ανάλογα με την εφαρμοζόμενη επέμβαση συντήρησης.

8.3. Περιγραφή των Επεμβάσεων Συντήρησης

Ο χειρισμός των δειγμάτων έγινε σε όλες τις φάσεις με ελαστικά γάντια ώστε να αποφευχθεί η μόλυνσή τους με ιδρώτα και ξένες ουσίες αλλά και η αλλοίωση του pH των διαλυμάτων πλύσης, αποξίνισης και στερέωσης. Τα δείγματα υποβλήθηκαν στις παρακάτω κατεργασίες, οι οποίες αποτελούν τυπικές επεμβάσεις συντήρησης, αντιπροσωπευτικές του υγρού (υδατικού) καθαρισμού, της αποξίνισης και της στερέωσης. Ο αριθμός και ο χρόνος των λουτρών για κάθε υγρή διεργασία είναι ο ίδιος, ώστε η επίδραση της διαδικασίας να είναι ίδια σε όλες τις υγρές διεργασίες και τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα και επαναλήψιμα.

8.3.1. Εμβάπτιση σε Απιονισμένο Νερό

Η κατεργασία αυτή αποτελεί επέμβαση συντήρησης από μόνη της (κανονικά δεν χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό, βλ. κεφ. 4.5.1.). Στην εργασία αυτή κρίθηκε απαραίτητο να εφαρμοστεί σε μια ομάδα δειγμάτων ώστε να γίνουν φανερά τα αποτελέσματα της απλής εμβάπτισης σε απιονισμένο νερό. Έτσι, θα διαχωριστούν οι επιδράσεις που οφείλονται στη δράση του διαλύτη (απιονισμένου νερού) από τις επιδράσεις του υδροξειδίου του ασβεστίου και της μεθυλοκυτταρίνης.

Τα φύλλα χαρτιού υποστηρίχθηκαν από φύλλα Holytex, τα οποία είχαν πλυθεί πολλές φορές με απιονισμένο νερό (pH απιονισμένου $\approx 5,45$, αγωγιμότητα $\approx 1 \mu\text{S}$) έως ότου το pH και η αγωγιμότητα του νερού μετά το πλύσιμο να σταθεροποιηθεί (pH $\approx 5,8$, αγωγιμότητα $\approx 1,5 \mu\text{S}$). Η υποστήριξη των φύλλων κατά τη διάρκεια των λουτρών είναι απαραίτητη ώστε να αποφευχθούν τάσεις που μπορεί να δημιουργήσουν ελαττώματα ή και να καταστρέψουν τα υγρά δείγματα.

Έγιναν τρία λουτρά 3 λίτρων απιονισμένου νερού, διάρκειας 30 λεπτών το καθένα, με pH τελικού λουτρού μετά το πλύσιμο περίπου ίσο με 6,5. Τα δείγματα αφήνονται για ξήρανση στο περιβάλλον του εργαστηρίου (20 – 25 °C και RH 45 - 55 %) υποστηριγμένα από Holytex, αφού πρώτα τοποθετηθούν υπό κλίση για 5 min ώστε να απομακρυνθεί η μεγαλύτερη ποσότητα του νερού.

8.3.2. Αποξίνιση με Διάλυμα Υδροξειδίου του Ασβεστίου

Σαν αντιπροσωπευτική μέθοδος αποξίνισης επιλέχτηκε η μέθοδος με υδροξείδιο του ασβεστίου, αφού αποτελεί τον κύριο και πιο διαδεδομένο τρόπο αποξίνισης. Χρησιμοποιήθηκε ημικορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$, το οποίο παρασκευάστηκε με τον τρόπο που προτείνει η Hey (1979). Σε 4 λίτρα απιονισμένου νερού προστίθενται 12 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (διαλυτότητα $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 1,63g/l). Το αιώρημα παραμένει για 2-3 ημέρες ώστε να κατακαθίσει το αδιάλυτο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε αεροστεγώς κλειστό και εντελώς γεμάτο δοχείο. Για την παρασκευή των 3 λίτρων ημικορεσμένου διαλύματος που χρειάζονται, λαμβάνονται 1500 ml από το διαυγές υπερκείμενο διάλυμα και αναμιγνύονται με 1500 ml απιονισμένο νερό. Το διάλυμα αυτό περιέχει 0,8g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ανά λίτρο διαλύματος (0,01 M) και έχει pH 12,1 – 12,2. Τα δείγματα υποστηρίζονται από Holytex που χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για την αποξίνιση και τα οποία πλένονται πολλές φορές με απιονισμένο νερό πριν χρησιμοποιηθούν.

Η διαδικασία της αποξίνισης έχει ως εξής: Αρχικά, γίνονται 2 λουτρά 3 λίτρων απιονισμένου νερού διάρκειας 30 λεπτών το καθένα. Ακολουθεί ένα λουτρό 3 λίτρων ημικορεσμένου διαλύματος υδροξειδίου του ασβεστίου για 30 λεπτά. Τα δείγματα ξηραίνονται όπως περιγράφηκε παραπάνω.

8.3.3. Εμποτισμός με Διάλυμα Μεθυλοκυτταρίνης

Ο εμποτισμός του χαρτιού με μεθυλοκυτταρίνη αποτελεί την συνηθέστερη και ασφαλέστερη μέθοδο ενίσχυσης και στερέωσης ασθενούς και ψαθυρού χαρτιού. Χρησιμοποιήθηκε μεθυλοκυτταρίνη με το εμπορικό όνομα Tylose MH 300p του οίκου Stouls (διάλυμα 1% σε απιονισμένο νερό). Η προετοιμασία του διαλύματος γινόταν με σταδιακή προσθήκη μεθυλοκυτταρίνης σε όλο και μεγαλύτερη ποσότητα νερού υπό συνεχή ανάμιξη. Το διάλυμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί μετά από παραμονή 3-4 ημερών, αφού ομογενοποιηθεί. Αρχικά έγιναν 2 λουτρά 3 λίτρων απιονισμένου νερού διάρκειας 30 λεπτών το καθένα. Ακολούθησε

λουτρό 3 λίτρων διαλύματος μεθυλοκυτταρίνης 1% για 30 λεπτά. Τα δείγματα υποστηρίχθηκαν με Holytex και ξηράθηκαν όπως περιγράφηκε παραπάνω.

8.3.4. Ταυτόχρονη Αποξίνιση και Στερέωση

Η διαδικασία είναι ακριβώς ίδια με αυτή της στερέωσης, με μόνη διαφορά ότι το τρίτο λουτρό προετοιμάστηκε με ανάμιξη 1,5 λίτρων κορεσμένου διαλύματος $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και 1,5 λίτρων μεθυλοκυτταρίνης 2%. Έτσι το διάλυμα του τρίτου λουτρού είναι ημικορεσμένο ως προς $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και 1% σε μεθυλοκυτταρίνη.

8.4. Τεχνητή Γήρανση

Όπως έχει αναπτυχθεί διεξοδικά στο ειδικό θεωρητικό μέρος, απαραίτητη προϋπόθεση ώστε η τεχνητή γήρανση να προσομοιάζει στη φυσική είναι η ύπαρξη υγρασίας. Σύμφωνα δε με τις τελευταίες απόψεις, υπάρχει μεγαλύτερη σύγκλιση μεταξύ φυσικής και τεχνητής γήρανσης όταν η τελευταία πραγματοποιείται σε κλειστά δοχεία, ώστε το χαρτί να γεράζει μέσα σε ατμόσφαιρα που περιέχει τα πτητικά προϊόντα της γήρανσής του. Έτσι προσομοιάζει στην φυσική γήρανση του χαρτιού σε αρχεία και βιβλιοθήκες, όπου το χαρτί γεράζει είτε δεμένο σε βιβλία είτε φυλαγμένο σε φακέλους μαζί με άλλα χαρτιά.

Στην εργασία αυτή, αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο των κλειστών δοχείων. Πιστεύουμε ότι τα αποτελέσματα άλλων μεθόδων τεχνητής γήρανσης θα έδιναν παραπλανητικά αποτελέσματα που δε θα είχαν σχέση με τον τρόπο που γεράζει το χαρτί που φυλάγεται σε αρχεία και βιβλιοθήκες. Όπως πολύ εύγλωττα τίθεται από τον Shahani και τους συνεργάτες του (Shahani et al. 1989): *"Η παρατήρηση γρηγορότερου ρυθμού γήρανσης μέσα σε ένα βιβλίο από ό,τι σε ένα λυτό φύλλο κάτω από τις ίδιες συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης προκαλεί προβληματισμό. Όπως ξέρουμε, σε πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης σε χαρτί, η γενική πρακτική περιελάμβανε την ανάρτηση μεμονωμένων φύλλων χαρτιού μέσα στο φούρνο γήρανσης. Αν οι ταχύτητες που επιτυγχάνονται με αυτό τον τρόπο είναι διαφορετικές από αυτές που παρατηρούνται σε ένα βιβλίο, μπορούν αυτά τα πειράματα να προβλέψουν τις πορείες γήρανσης του χαρτιού ενός βιβλίου; Πιθανόν να έπρεπε να επανεξεταστεί η αποδεκτή μεθοδολογία επιταχυνόμενης γήρανσης"*.

Ανακεφαλαιώνουμε τους λόγους που μας οδήγησαν στην επιλογή των κλειστών δοχείων:

- Ένα φύλλο χαρτί που φυλάσσεται σε βιβλιοθήκες ή αρχεία δεν γεράζει ποτέ μόνο του, αλλά παρουσία μεγάλης ποσότητας άλλου χαρτιού, μέσα σε βιβλία ή φακέλους.
- Έχει μετρηθεί μικρότερη μηχανική αντοχή και μεγαλύτερη οξύτητα στα εσωτερικά φύλλα βιβλίων από ό,τι στα εξωτερικά (Brandis et al., 1997). Αυτό αποδόθηκε στη δράση των παγιδευμένων όξινων προϊόντων της υποβάθμισης του χαρτιού. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν κατά τη τεχνητή γήρανση του χαρτιού σε στοίβες.
- Υπάρχει ισχυρή τάση για ρόφηση των όξινων αέριων προϊόντων της γήρανσης από το χαρτί (Shahani 1995).
- Χαρτί που γεράζει τεχνητά σε στοίβες ή κλειστά δοχεία αναπτύσσει οσμή παρόμοια με αυτή του φυσικά γηρασμένου χαρτιού (Shahani 1995).

Αν όπως πολύ λογικά υποθέτουν με βάση τις παρατηρήσεις τους οι Shahani et al. (1989) και Shahani (1995) οι αντιδράσεις που προκαλούν τη γήρανση σε κλειστά δοχεία είναι αυτοκαταλυόμενες, αναμένουμε ότι εκτός από το μεγαλύτερο ρυθμό γήρανσης στα κλειστά δοχεία θα έχουμε και διαφορετικές μορφές των καμπυλών μεταβολής των ιδιοτήτων του χαρτιού σε συνάρτηση με το χρόνο της γήρανσης. Το θέμα της κινητικής των διαφόρων ιδιοτήτων του χαρτιού κατά τη γήρανσή του σε κλειστά δοχεία δεν έχει αντιμετωπιστεί μέχρι σήμερα από άλλο ερευνητή, έτσι δεν υπάρχουν δημοσιευμένα στοιχεία εκτός μερικών καμπυλών μεταβολής της αντοχής στις αναδιπλώσεις από τις παραπάνω μελέτες του Shahani και των συνεργατών του.

Η αρχική σκέψη ήταν να γίνει μια προσαρμογή στο ISO 5630-3 ώστε η γήρανση, αντί να γίνει σε φούρνο με συνεχή κυκλοφορία και συνθήκες 65% RH και 80°C, να γίνει σε κλειστά δοχεία και στις ίδιες συνθήκες. Μελέτη της σχετικής βιβλιογραφίας (Greenspan 1977) έδειξε

ότι 65% RH σε 80°C δημιουργεί στην υπερκείμενη ατμόσφαιρα κορεσμένο διάλυμα NaNO₃. Η λύση αυτή απορρίφθηκε λόγω της ανησυχίας ότι το NaNO₃ σε υψηλή θερμοκρασία, υπό υψηλή μερική πίεση του οξυγόνου δε θα ήταν σταθερό. Τελικά επιλέχθηκε το διάλυμα NaCl, πρώτον λόγω της σταθερότητάς του και δευτερευόντως γιατί η σχετική υγρασία που δημιουργεί παραμένει σχεδόν σταθερή για μια μεγάλη κλίμακα θερμοκρασιών: από τους 0 μέχρι του 80°C η RH κυμαίνεται μεταξύ 74,5% και 76,3%. Οι τιμές αυτές διαφέρουν κατά 10% περίπου από τις τιμές του προτύπου. Η αναμενόμενη επίδραση της αύξησης της RH κατά 10% είναι η μικρή αύξηση της ταχύτητας της γήρανσης (Zou et al 1996).

Στο πρώτο πείραμα τεχνητής γήρανσης (σειρά Whatman W), η γήρανση έγινε μέσα σε χαλύβδινο σφραγισμένο δοχείο 30 λίτρων, το οποίο ανοιγόταν κάθε 7 ημέρες ώστε να αφαιρεθούν τα ανάλογα δείγματα. Ολόκληρα φύλλα από όλες τις κατεργασίες (R, H, C και M) αναρτήθηκαν από συρμάτινο ικρίωμα και τοποθετήθηκαν σε ανοξείδωτο χαλύβδινο δοχείο 30 λίτρων. Στο δοχείο τοποθετήθηκαν επίσης 4 ποτήρια ζέσεως που περιείχαν 70 g NaCl σε 120 g H₂O το καθένα. Το δεύτερο πείραμα τεχνητής γήρανσης (σειρά Whatman X), έγινε και αυτό με τον ίδιο τρόπο, με τη διαφορά ότι τα δείγματα κάθε χρόνου γήρανσης (αλλά όλων των κατεργασιών μαζί) τοποθετήθηκαν σε δικό τους ξεχωριστό δοχείο. Έτσι δεν υπήρχε λόγος ανοίγματος των δοχείων κατά τη διάρκεια της γήρανσης παρά μόνο στο τέλος κάθε περιόδου, όπου τα δείγματα αφαιρούνταν από το δοχείο οριστικά.



Εικόνα 75: Γυάλινο δοχείο που χρησιμοποιήθηκε για την τεχνητή γήρανση. Διακρίνεται το ποτήρι ζέσης και τα δείγματα.

Τα υπόλοιπα πειράματα τεχνητής γήρανσης έγιναν με διαφορετικό τρόπο. Χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά γυάλινα δοχεία 3 λίτρων ύψους 23 cm με σύστημα (ελατήριο και ελαστικό δακτύλιο) αεροστεγούς σφράγισης. Τα δοχεία πλύθηκαν με ελαφρά όξινο διάλυμα και μετά ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό πριν από την χρησιμοποίησή τους, ώστε να μην υπάρχουν αλκαλικά κατάλοιπα που να μπορούν να εξουδετερώσουν τα όξινα πτητικά προϊόντα της γήρανσης του χαρτιού. Για τη σφράγιση του δοχείου χρησιμοποιήθηκαν δακτύλιοι από λάστιχο σιλικόνης (silicon rubber). Σε κάθε δοχείο τοποθετήθηκε ποτήρι ζέσεως με 100 ml νερό και 70 g NaCl. Οι λωρίδες του χαρτιού κρεμάστηκαν από ικρίωμα κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χαλύβδινο σύρμα. Τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε φούρνο σε θερμοκρασία 80±1°C και σύμφωνα με τα παραπάνω η σχετική υγρασία στο εσωτερικό τους ρυθμίστηκε στο 75±2% RH.

Για το χαρτί Whatman σχεδιάστηκαν 4 πειράματα τεχνητής γήρανσης. Στο πρώτο (Whatman W), οι χρόνοι της τεχνητής γήρανσης αποφασίστηκαν βάσει της βιβλιογραφίας (7, 14, και 21 ημέρες). Όταν φάνηκε ότι αυτοί οι χρόνοι δεν ήταν αρκετοί, σχεδιάστηκε δεύτερο πείραμα (Whatman X) με πολύ μεγαλύτερους χρόνους γήρανσης (40, 80 και 120 ημέρες). Στο πείραμα αυτό εισήχθη ο προκλιματισμός των δειγμάτων πριν τον κυρίως κλιματισμό, ο οποίος εφαρμόστηκε σε όλα τα επόμενα πειράματα. Μετά το τέλος του πειράματος, μετρήσεις έδειξαν ότι μερικές ιδιότητες (FE, TS) είχαν επηρεαστεί λίγο. Έτσι, το πείραμα συνεχίστηκε σε μέρος των δειγμάτων ώστε να παραχθούν δείγματα με χρόνους γήρανσης 160 και 240 ημερών, ελπίζοντας ότι τα δείγματα θα έφταναν σε πλήρη κατάρρευση στο μεγαλύτερο χρόνο των 240 ημερών. Η ελπίδα αυτή επαληθεύτηκε. Στο πείραμα αυτό, οι ομάδες δειγμάτων που προέκυψαν από τις 3 κατεργασίες καθώς και τα δείγματα R υπέστησαν γήρανση στο ίδιο δοχείο.



Πραγματοποιήθηκε κατόπιν το πείραμα της σειράς Whatman U με χρόνους γήρανσης 30, 60, 90, 120 και 150 ημερών, την κάθε κατηγορία δειγμάτων σε ξεχωριστό δοχείο και με διαφορετικό τρόπο κατανομής των δειγμάτων (όχι ολόκληρα φύλλα αλλά λωρίδες) στις διάφορες επεμβάσεις για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων της σειράς X. Το πείραμα αυτό είχε τρεις ακόμα στόχους. Ο πρώτος ήταν να δοκιμαστεί η δεύτερη μέθοδος τεχνητής γήρανσης στα γυάλινα δοχεία, να φανούν τα πιθανά πρακτικά προβλήματα της και να συγκριθεί με την πρώτη μέθοδο. Ο δεύτερος ήταν να διερευνηθεί κατά πόσον στο πείραμα της σειράς X η συνύπαρξη των τεσσάρων σειρών δειγμάτων στα δοχεία της τεχνητής γήρανσης επηρέασε το τελικό αποτέλεσμα. Ο τρίτος στόχος αφορούσε την αύξηση της επαναληψιμότητας μετά από διαφορετική προετοιμασία των δειγμάτων (λωρίδες αντί ολόκληρων φύλλων).

	A		B		C	
	0	20	0	20	0	20
DOUBLE FOLDS	716	170	68	4	225	93
FE	2,79	2,21	1,80	0,55	2,31	1,94
TS	1842	1784	4642	4176	1834	1654
SAB	4,43	3,60	3,75	2,12	4,09	2,97
TEA	62,1	48,1	133,7	61,2	57,7	35,6

Πίνακας 17: Αποτελέσματα προκαταρκτικού πειράματος τεχνητής γήρανσης 20 ημερών για τον προσδιορισμό της διάρκειας της τεχνητής γήρανσης των δειγμάτων A, B και C. Οι τιμές των 20 ημερών θεωρούνται ενδεικτικές, αφού προέκυψαν σαν μέσες τιμές μικρού πλήθους μετρήσεων.

Για να βρεθούν οι βέλτιστοι χρόνοι γήρανσης των ιστορικών δειγμάτων, εκτελέστηκε ένα προκαταρκτικό πείραμα γήρανσης 20 ημερών σε περιορισμένο αριθμό λωρίδων των χαρτιών A, B και C. Οι χρόνοι που τελικά επιλέχθηκαν (25 ημέρες για το A και το C, 15 για το B) εξασφάλισαν επαρκείς διαφοροποιήσεις χωρίς να προκαλούν την ολοκληρωτική κατάρρευση των δειγμάτων. Δυστυχώς, η περιορισμένη ποσότητα ιστορικού χαρτιού επέβαλε την εφαρμογή της τεχνητής γήρανσης για ένα μόνο χρονικό διάστημα. Οι σειρές F και G υπέστησαν γήρανση 6 ημερών σε ξηρό φούρνο στους 105°C. Η διάρκεια της γήρανσης αποφασίστηκε αρχικά βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων να είναι 3 ημέρες. Μετρήσεις χρώματος έδειξαν ότι ο διπλασιασμός του χρόνου γήρανσης θα έδινε καλύτερες διαφοροποιήσεις. Έτσι, η γήρανση συνεχίστηκε για 3 ημέρες ακόμα. Οι σειρές K και L υπέστησαν γήρανση για 7 ημέρες με το σύστημα των κλειστών γυάλινων δοχείων. Ο μικρός χρόνος γήρανσης επιλέχτηκε γιατί οι αρχικές τους μηχανικές αντοχές ήταν ήδη πολύ χαμηλές.

9. Περιγραφή Μεθόδων – Εκτέλεση Πειραμάτων*

9.1. Προκλιματισμός και κλιματισμός

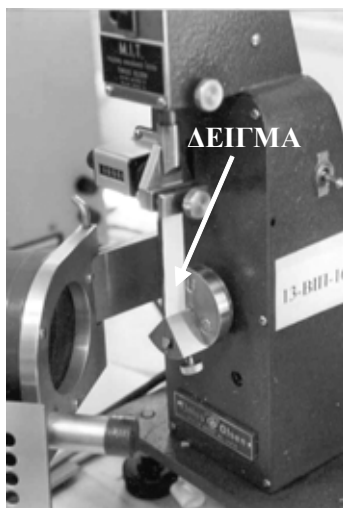
Ο προκλιματισμός των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών έγινε σε θάλαμο ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας του Γενικού Χημείου του Κράτους σε συνθήκες 23°C και 25% RH για 24 ώρες. Αμέσως ακολουθούσε μεταφορά των δειγμάτων στο χώρο των μετρήσεων, ο οποίος διατηρούνταν σε συνθήκες 23±1°C και 50±2% RH. Στις συνθήκες αυτές παρέμεναν για κλιματισμό επί 24 ώρες. Ο προκλιματισμός και ο κλιματισμός των δειγμάτων έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο *TAPPI T 402*. Η σειρά δειγμάτων Whatman W υπέστη μόνο κλιματισμό, ενώ όλες οι άλλες σειρές και προκλιματισμό.

Σε όλες τις άλλες μεθόδους που χρειάστηκε προκλιματισμός και κλιματισμός των δειγμάτων, αυτός έγινε στο εργαστήριο ως εξής:

Προκλιματισμός: Σε ξηραντήρα που περιείχε άνυδρη πυριτία, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1 ημέρα. Η σχετική υγρασία μετρήθηκε μεταξύ 18 και 22%.

Κλιματισμός: Σε ξηραντήρα που περιείχε κορεσμένο διάλυμα Ca(NO₃)₂, σε ισορροπία με μεγάλη ποσότητα κρυστάλλων του άλατος. Ο ξηραντήρας βρισκόταν μέσα σε υδρόλουτρο θερμοστατημένο στους 23°C. Η υγρασία και η θερμοκρασία στο εσωτερικό του ξηραντήρα καταγράφονταν διαρκώς με ψηφιακό θερμοϋγρόμετρο μεγίστου – ελαχίστου και κυμαινόταν στους 23±1°C και 51±2% (*Padfield, α.χ., Wexler 2000*).

9.2. Αντοχή στις Αναδιπλώσεις (*Folding Endurance*)



Εικόνα 76: Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του αριθμού των αναδιπλώσεων (*MIT FE tester*). Στη δεξιά εικόνα διακρίνεται το δείγμα.

Όλες οι μετρήσεις μηχανικών αντοχών έγιναν στο εργαστήριο χαρτιού του Γενικού Χημείου του Κράτους, σε κλιματιζόμενο χώρο σε συνθήκες 23±1°C και 50±2% RH. Για τη μέτρηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις (*folding endurance*) χρησιμοποιήθηκε όργανο τύπου M.I.T. της εταιρείας

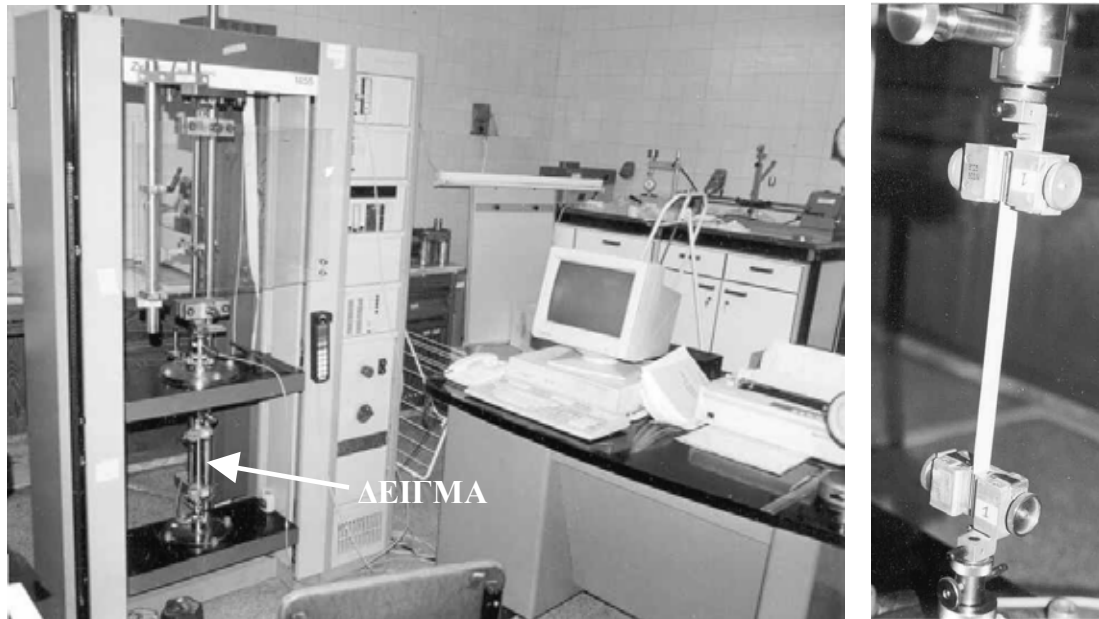
Tinius Olsen με ανεμιστήρα για ψύξη της κεφαλής του οργάνου, ταχύτητα 175 πλήρεις αναδιπλώσεις ανά λεπτό, τάση ελατηρίου 0,5 Kp, γωνία αναδίπλωσης 135° και ως δείγματα λωρίδες χαρτιού μήκους 10 cm και πλάτους 15 ± 0,1 mm. Οι μετρήσεις έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο *ISO 5626*. Μολονότι στις λωρίδες δειγμάτων ιστορικού χειροποίητου χαρτιού υπήρχαν υδατόσημα και γραμμές από τα κόσκινα, η περιοχή της λωρίδας που υφίστατο τις αναδιπλώσεις επιλεγόταν κάθε φορά έτσι ώστε να μη συμπεριλαμβάνει τέτοια ελαττώματα. Ο αριθμός των μετρήσεων ανά δείγμα, ειδικά για τα ιστορικά χαρτιά, εξαρτήθηκε από την ποσότητα και την κατάσταση διατήρησής τους και ήταν κατ' ελάχιστο 10. Αρκετά αποτελέσματα μετρήσεων μηχανικών αντοχών απορρίφθηκαν και δεν παρουσιάζονται είτε γιατί το δείγμα γλίστραγε ή έσπαγε μέσα στους σφιγκτήρες είτε γιατί δεν έσπαγε στο σημείο που έπρεπε (έτσι εξηγείται και το παράξενο πλήθος μερικών μετρήσεων). Από τον αριθμό αναδιπλώσεων κάθε λωρίδας υπολογίστηκε ο δεκαδικός λογάριθμος, σύμφωνα με τον ορισμό

* Τα πειράματα εκτελέστηκαν στα Εργαστήρια του Τομέα ΙΙΙ, Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών μηχανικών του Ε.Μ.Π., εκτός αν σημειώνεται διαφορετικά.



της αντοχής στις αναδιπλώσεις (FE). Η αντοχή στις αναδιπλώσεις κάθε κατηγορίας δειγμάτων υπολογίστηκε από το μέσο όρο των δεκαδικών λογαρίθμων των λωρίδων, όπως προβλέπεται από το σχετικό πρότυπο.

9.3. Εφελκυστικές Ιδιότητες (Tensile Properties)



Εικόνα 77: Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των εφελκυστικών ιδιοτήτων. Δεξιά φαίνεται το δείγμα και οι ειδικοί σφιγκτήρες που το συγκρατούν

Οι εφελκυστικές ιδιότητες των δειγμάτων μετρήθηκαν με όργανο ελεγχόμενο από υπολογιστή της εταιρείας Zwick. Η ταχύτητα απομάκρυνσης της κινητής κεφαλής του οργάνου ήταν 20 mm/min και η απόσταση των σφιγκτήρων 180 mm. Για δείγματα χρησιμοποιήθηκαν λωρίδες χαρτιού μήκους 21 cm και πλάτους $15 \pm 0,1$ mm. Δόθηκε μεγάλη προσοχή στο να μη συμπεριληφθούν στις λωρίδες υδατόσημα και γραμμές από τα κόσκινα.

Οι μετρήσεις έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο ISO 1924-2. Ο αριθμός των μετρήσεων ανά δείγμα, ειδικά για τα ιστορικά χαρτιά, εξαρτήθηκε από την ποσότητα και την κατάσταση διατήρησής τους και ήταν κατ' ελάχιστο 10. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αντοχής (δηλ. η έξοδος του οργάνου) είναι σε p (γραμμάρια δύναμης). Η εφελκυστική αντοχή παρουσιάζεται σε N/m, σύμφωνα με το ISO 1924-2. Ο υπολογισμός έγινε με τον τύπο

$$\sigma = \frac{F}{w}$$
 (βλ. μηχανικές αντοχές στο θεωρητικό μέρος). Πρακτικά, η τιμή σε p πολλαπλασιάζεται επί $9,81 \cdot 10^{-3}$ (μετατροπή των p σε N και διαιρείται με $15 \cdot 10^{-3}$ (μετατροπή των 15 mm πλάτους του δείγματος σε m)). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της TEA είναι σε mJ και μετατρέπονται σε N/m² με πολλαπλασιασμό επί 10^{-3} (μετατροπή των mJ σε J) και διαίρεση με $15 \cdot 10^{-3} \cdot 180 \cdot 10^{-3}$ (γινόμενο των 15 mm πλάτους του δείγματος σε m επί τα 180 mm μήκους σε m, βλ. μηχανικές αντοχές στο θεωρητικό μέρος για τύπο υπολογισμού).

9.4. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος

Οι λωρίδες που κόπηκαν για τις ανάγκες των μετρήσεων μηχανικών ιδιοτήτων μετά τη θραύση τους κατά τις μετρήσεις αυτές επαναχρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση του pH. Για κάθε κατηγορία δείγματος κόπηκε ποσότητα χαρτιού 2 x 2,00 g (επί ξηρού βάρους χαρτιού) σε μικρά κομμάτια περίπου 5 x 5 mm. Η ποσότητα αυτή ζυγίστηκε (με ακρίβεια 0,01 g) μετά την ξήρανση μέχρι σταθερού βάρους σε πυριατήριο που είχε ρυθμιστεί στη θερμοκρασία των 105°C.

Τα 2 γραμμάρια χαρτιού τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη των 100 ml, στην οποία προστέθηκαν με σιφόνι 100 ml δις απεσταγμένου νερού (αναλυτικής καθαρότητας –

MERCK, αγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 0,60 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Η κωνική καλύφθηκε με εσφυρισμένο πώμα και παρέμεινε για 1 ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μετά την οποία μετρήθηκε το pH του εκχυλίσματος. Το ηλεκτρόδιο του οργάνου πριν από κάθε μέτρηση και όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν ξεπλύθηκαν σχολαστικά πρώτα με απιονισμένο και μετά με δις απεσταγμένο νερό. Κάθε 2 μετρήσεις γινόταν βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα διαλύματα με pH 4 και 7, με τελευταίο πρότυπο διάλυμα αυτό που ήταν πιο κοντά στο αναμενόμενο pH.

Χρησιμοποιήθηκε όργανο μέτρησης pH της Mettler Toledo τύπου MPC 227 pH/Conductivity Meter, με αντιστάθμιση θερμοκρασίας και ακρίβεια $\pm 0,01$ και διακριτικότητα 0,01. Ο προσδιορισμός έγινε σύμφωνα με το πρότυπο *ISO 6588*. Οι τιμές που παρουσιάζονται αποτελούν τον μέσο όρο δύο τουλάχιστον προσδιορισμών.

9.5. Περιεχόμενη υγρασία σε πρότυπες συνθήκες

Ποσότητες δείγματος της τάξης των 500 mg τοποθετήθηκαν σε δοχεία Eppendorf, των οποίων το βάρος είχε σταθεροποιηθεί με διαδοχικές ξηράνσεις στους 105°C και ενδιάμεσο κλιματισμό σε 50% RH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα δοχεία με τα δείγματα προκλιματίστηκαν για ένα 24ωρο σε ~20%RH και θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν κλιματίστηκαν για μερικές ημέρες σε πρότυπες συνθήκες: 23 \pm 1°C και 51 \pm 2% (*TAPPI T 402*). Όταν το βάρος τους σταθεροποιήθηκε ζυγίστηκαν και κατόπιν ξηράνθηκαν σε αεριζόμενο φούρνο στους 105°C μέχρι σταθερού βάρους. Από τα βάρη πριν και μετά την ξήρανση υπολογίστηκε η % περιεχόμενη υγρασία επί του βάρους του κλιματισμένου σε πρότυπες συνθήκες δείγματος.

9.6. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Τα φάσματα απορρόφησης λήφθηκαν με φασματοφωτόμετρο της Bio-Rad (Excalibur Spectrometer FTS 3000 MX, ανάλυση 4 cm^{-1} , 32 σαρώσεις). Οι πελέτες προετοιμάστηκαν ξύνοντας με ένα νυστέρι την επιφάνεια του χαρτιού όπως περιγράφεται από τους *Friese et al (1995)*, ξηραίνοντας για 48 ώρες σε 48°C και 0,5 atm πίεση 5 – 7 mg από τα ξύσματα και ανακατεύοντας τα με 100 mg ξηρού KBr σε αχάτινο γουδί και μορφοποιήθηκαν υπό πίεση 8 – 9 tn για 2,5 – 3 min.

Λήφθηκαν επίσης φάσματα με μικροσκόπιο μFTIR (Inspect IR – Plus της εταιρείας Spectratech), με ανάλυση 4 cm^{-1} και 128 σαρώσεις (specular reflectance, ανακλώμενη ακτινοβολία). Η χρήση του μικροσκοπίου παρουσιάζει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα: η μέθοδος είναι μη καταστρεπτική και δε χρειάζεται καμία προετοιμασία του δείγματος. Στα φάσματα ανάκλασης εφαρμόστηκε ο μετασχηματισμός Kramers-Kronig, με τον οποίο υπολογίστηκε το φάσμα του φανταστικού μέρους (k) του σύνθετου δείκτη διάθλασης. Το φάσμα αυτό θεωρείται μια καλή προσέγγιση του φάσματος απορρόφησης του υλικού (*Bio-Rad*).

9.7. Χρωματομετρία

Για τη μέτρηση των χρωματικών συντεταγμένων L^* , a^* και b^* του συστήματος CIEL*a*b* και των W_i , Y_i και B χρησιμοποιήθηκε το χρωματόμετρο Dr. Lange spectrocolor LMG 183, με ακρίβεια μέτρησης $\pm 0,01$. Σε κάθε φύλλο χαρτιού λήφθηκαν αρκετές μετρήσεις (ανάλογα με τη χρωματική ανομοιογένεια του κάθε φύλλου) και υπολογίστηκε ο μέσος όρος για κάθε δείγμα. Πριν από τη λήψη κάθε σειράς μετρήσεων προηγούνταν βαθμονόμηση του οργάνου.

9.8. Πορομετρία υδραργύρου

Η πορομετρία υδραργύρου είναι μια μέθοδος ελέγχου της μικροδομής των υλικών (*Gregg 1982 σελ 173-190, Μοροπούλου κ.α. 2003, Μοροπούλου 2001*). Η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων μικροδομής της κυτταρίνης και του χαρτιού (*Klemm 1998, Vertommen et al. 1998, Westermarck 2000, Levis et al. 2001*). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του πορώδους του χαρτιού. Γενικότερα με την πορομετρία υδραργύρου επιτυγχάνεται η έμμεση μέτρηση του ανοιχτού



πορώδους (%), ο υπολογισμός του μεγέθους των πόρων (μέση ακτίνα πόρων), της ειδικής επιφάνειας, της φαινόμενης και της διορθωμένης πυκνότητας, και η κατανομή του πορώδους με την ακτίνα των πόρων.

Ολικό πορώδες ενός υλικού ονομάζεται το ποσοστό του κενού χώρου (%) στο σύνολο του όγκου του υλικού: $P \% = (V_{\text{κενός}}/V_{\text{δείγματος}}) \cdot 100$

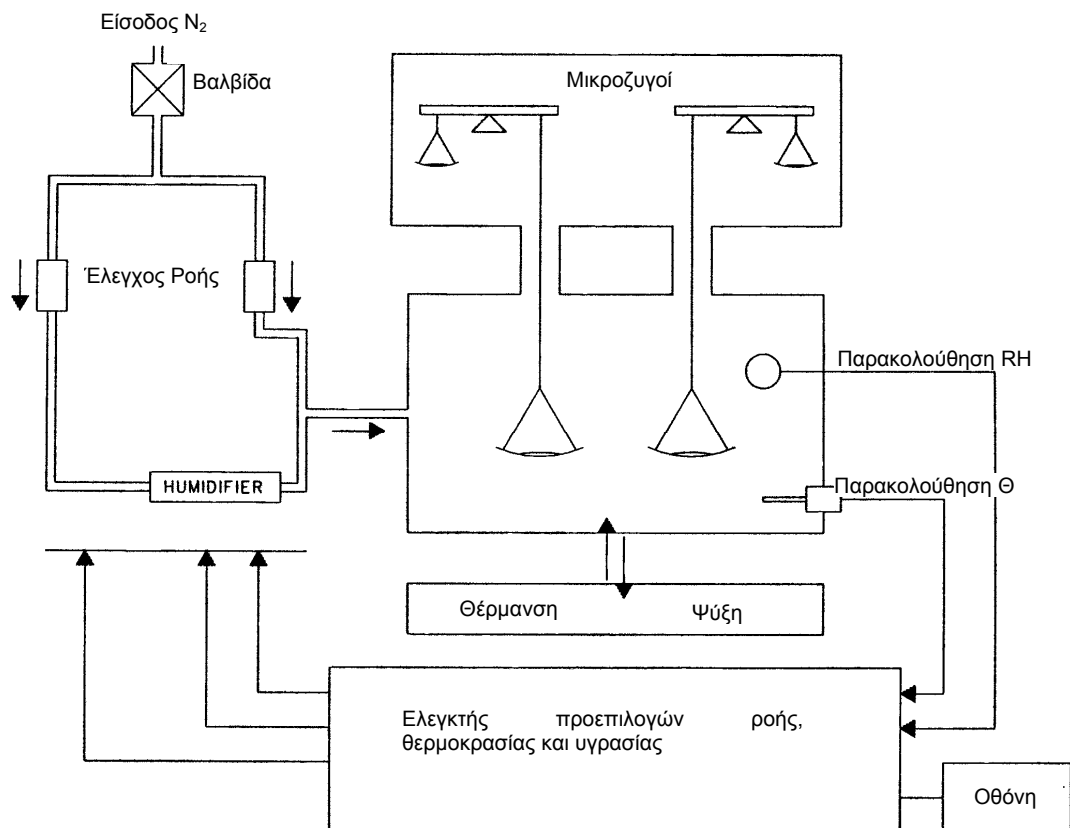
Ανοιχτό πορώδες (P%) ενός υλικού ονομάζεται το ποσοστό του όγκου των πόρων, όπου μπορεί να εισχωρήσει ένα ρευστό. Στην πορομετρία υδραργύρου, ουσιαστικά μετριέται το ανοικτό πορώδες, το οποίο προσεγγιστικά και για ορισμένους τύπους δειγμάτων μπορεί να θεωρηθεί ίσο με το ολικό πορώδες.

Το ποροσίμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Fisons Instruments. Το πρώτο τμήμα (macropores unit 120) χρησιμεύει για τη μέτρηση μεγάλων πόρων (ακτίνας 7.5 μm - 100 μm) και το δεύτερο (porosimeter 2000) για τη μέτρηση μικρότερων πόρων (ακτίνας 7.5-0.0037 μm) ενώ και τα δύο τμήματα είναι συνδεδεμένα μέσω μιας μονάδας ελέγχου με ηλεκτρονικό υπολογιστή, στον οποίο γίνεται απευθείας η αποθήκευση και η επεξεργασία των δεδομένων. Το όργανο μετράει τον όγκο του εισερχόμενου υδραργύρου σε σχέση με την εφαρμοζόμενη πίεση και το πρόγραμμα (1) υπολογίζει ολικό ειδικό όγκο εισερχόμενου υδραργύρου, ειδική επιφάνεια πόρων, μέση ακτίνα πόρων, φαινόμενη και πραγματική πυκνότητα δείγματος και ολικό ανοικτό πορώδες και (2) κατασκευάζει διάγραμμα ειδικού όγκου εισερχόμενου υδραργύρου-πίεσης και ιστόγραμμα που παρουσιάζει την κατανομή των ακτίνων των πόρων του υλικού. Το ανοικτό πορώδες (P %) προκύπτει σαν γινόμενο του ολικού ειδικού όγκου του υδραργύρου του εισχώρησε (με πίεση) στους πόρους (V) με τη φαινόμενη πυκνότητα (d) επί 100: $P = V \cdot d \cdot 100$

Προετοιμασία Δειγμάτων: Ζυγίστηκαν $0,3200 \pm 0,0200\text{g}$ από το κάθε δείγμα, δηλαδή 8 κομμάτια χαρτιού διαστάσεων 2,0 x 1,2 cm περίπου. Τα δείγματα προκλιματίστηκαν και κλιματίστηκαν όπως περιγράφηκε παραπάνω. Τα κλιματισμένα δείγματα ζυγίστηκαν με ακρίβεια 4^{ου} δεκαδικού ψηφίου. Η διαδικασία αυτή έγινε όσο το δυνατόν ταχύτερα ώστε να μη μεταβληθεί σημαντικά η υγρασία των δειγμάτων. Έπειτα τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα για τουλάχιστον 24h ώστε να ελαττωθεί η υγρασία τους κατά το δυνατόν. Τα τελευταία ίχνη υγρασίας απομακρύνονταν κατά την απαέρωση του δείγματος υπό κενό, διαδικασία που διαρκεί περίπου 20 λεπτά. Σαν μάζα του δείγματος (Sample mass) στο πρόγραμμα δηλώθηκε η $S_m: S_m = m - m \cdot Y\%$, όπου m η μάζα και $Y\%$ η περιεχόμενη υγρασία του κλιματισμένου δείγματος.

9.9. Ρόφηση – εκρόφηση υδρατμών με βαρυμετρική μέθοδο (CISorp)

Για την καταγραφή των ισοθέρμων ρόφησης – εκρόφησης υδρατμών χρησιμοποιήθηκε το όργανο CISorp Analyzer της εταιρείας CI Electronics Ltd. Το όργανο αυτό ελέγχεται από υπολογιστή και καταγράφει τις μεταβολές της μάζας του δείγματος καθώς η σχετική υγρασία στο θάλαμο μέτρησης μεταβάλλεται σύμφωνα με ένα προκαθορισμένο πρόγραμμα. Τα βήματα μεταβολής της σχετικής υγρασίας καθορίστηκαν σε 5% μέχρι σχετική υγρασία 20% και μετά σε 10% έως το 90%, με ένα επόμενο βήμα 5% μέχρι τη σχετική υγρασία 95%. Τα ίδια βήματα καθορίστηκαν και για την εκρόφηση. Το όργανο παρακολουθεί τη μάζα του δείγματος και μόλις αυτή σταθεροποιηθεί προχωρά στο επόμενο βήμα του προγράμματος. Το όργανο έχει δύο ζυγούς, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα της ταυτόχρονης ανάλυσης δύο δειγμάτων. Η διακριτικότητα (resolution) των ζυγών είναι 0,1 μg, αλλά πιο ρεαλιστικά πρέπει να θεωρηθεί της τάξης του 1μg (CI Electronics, Mangel 1999).



Εικόνα 78 Σχηματικό διάγραμμα του CISorp Analyzer. Πηγή: CI Electronics.

Η καταγραφή έγινε σε θερμοκρασία 23°C, τη θερμοκρασία δηλαδή που έγιναν όλες οι μετρήσεις των άλλων ιδιοτήτων των δειγμάτων. Τα δείγματα παρέμειναν σε ξηραντήρα για 2 ώρες (σχετική υγρασία στον ξηραντήρα 18-20%) και πριν από τη μέτρηση υπέστησαν ξήρανση σε 50°C για μία ώρα υπό ρεύμα ξηρού αζώτου. Η διαδικασία της ξήρανσης γίνεται στο ίδιο το όργανο και με τη λήξη της ξεκινά η καταγραφή. Η μάζα του δείγματος στο τέλος της ξήρανσης θεωρείται ως μάζα αναφοράς για τον υπολογισμό της % μεταβολής της μάζας. Χρησιμοποιήθηκαν μάζες δείγματος της τάξης των 40 mg. Σε κάθε πείραμα, στους ζυγούς τοποθετήθηκαν ίδια δείγματα (ίδιας σειράς δειγμάτων και κατεργασιών) περίπου ίσων μαζών ώστε κατά την αλλαγή της σχετικής υγρασίας να φθάνουν μαζί σε ισορροπία. Τα αποτελέσματα λαμβάνονται υπό μορφή διαγραμμάτων ή πινάκων της % μεταβολής της μάζας του δείγματος (m%, δηλαδή του % κατά βάρος ροφημένου νερού επί του βάρους του ξηρού χαρτιού) σε συνάρτηση με τη σχετική υγρασία. Οι πίνακες εισήχθησαν στο Microsoft Excel για περαιτέρω επεξεργασία.



9.9.1. Υπολογισμός της Ειδικής Επιφάνειας με BET

Η εξίσωση BET έχει τη γενική μορφή (Μοροπούλου κ.α. 2003, Χανδρινός 1997, Gregg et al 1997):

$$\frac{P}{(P_o - P) \cdot V_a} = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} + \frac{1}{V_m \cdot C} \Rightarrow \frac{P}{(P_o - P) \cdot V_a} = A \cdot \frac{P}{P_o} + B \quad (1)$$

$$\text{όπου } A = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \quad \text{και } B = \frac{1}{V_m \cdot C}$$

με P: Πίεση ισορροπίας, P_o: Πίεση κορεσμού, V_a: όγκος ροφούμενου αερίου (ml) ανά g υλικού (σε Κ.Σ.), V_m: όγκος ροφούμενου αερίου που αντιστοιχεί σε μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας του υλικού ανά g υλικού (σε Κ.Σ.) και C = σταθερά.

Όταν το ροφούμενο αέριο είναι το νερό (υδρατμός), τότε αν P: τάση ατμών νερού στην ισορροπία και P_o: τάση κορεσμένων υδρατμών τότε: $\frac{P}{P_o} = RH$ (2), όπου RH: σχετική υγρασία.

Η αντικατάσταση της σχέσης (2) στην σχέση (1) δίνει:

$$\frac{RH}{(1-RH) \cdot V_a} = A \cdot RH + B \quad (3)$$

Ακολουθώντας την κλασική επεξεργασία των δεδομένων (Μοροπούλου κ.α. 2003, Χανδρινός 1997, Gregg et al 1997), σχεδιάζεται γραφική παράσταση του $\frac{RH}{(1-RH)_a}$ σε

συνάρτηση με την RH για τιμές μεταξύ 10% και 40% (P/P_o από 0,1 έως 0,4). Από το διάγραμμα υπολογίζεται το A (κλίση της ευθείας) και το B (τέμνουσα στον άξονα των y). Από τις τιμές του A και B υπολογίζονται τα C και V_m από τις σχέσεις:

$$C = 1 + \frac{A}{B} \quad \text{και } V_m = \frac{1}{B \cdot C}$$

Ο όγκος των ροφημένων υδρατμών (ml υπό Κ.Σ.) ανά g χαρτιού υπολογίζεται από τα αποτελέσματα του CISorp (m %, μάζα του ροφημένου νερού ανά 100 g χαρτιού) με τον τύπο:

$$V_a = \frac{(m\%) \cdot 22400}{18 \cdot 100}$$

Η ειδική επιφάνεια του δείγματος σε m²/g ξηρού χαρτιού υπολογίζεται από τον τύπο:

$$S_{BET} = \frac{a \cdot V_m \cdot N_A \cdot 10^{20}}{22400}$$

όπου a = 10,6 Å² (Gregg et al 1997, σελ. 238): επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα μόριο νερού, V_m: όγκος υδρατμών σε ml υπό Κ.Σ. που αντιστοιχεί σε μονομοριακή κάλυψη και N_A ο αριθμός του Avogadro.

9.9.2. Εκτίμηση των Μεταβολών της Μικροδομής – f Plot

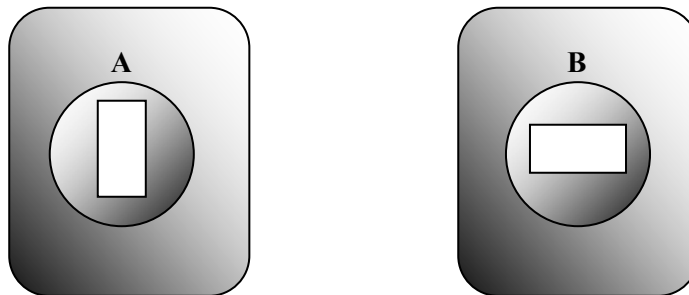
Οι μεταβολές της μικροδομής μετά από κάποια κατεργασία σε ένα δείγμα αναφοράς μπορούν να φανούν με τη σύγκριση των ισόθερων ρόφησης πριν και μετά την κατεργασία. Αυξημένη ρόφηση σε μικρές σχετικές πιέσεις δείχνει την αύξηση του ποσοστού των μικρότερων πόρων ενώ αυξημένη ρόφηση σε υψηλές σχετικές πιέσεις δείχνει την αύξηση του ποσοστού των μέσων και μεγάλων πόρων. Η σύγκριση αυτή γίνεται ευκολότερα και παραστατικότερα με τη βοήθεια των f-plots. Ένα διάγραμμα f (f-plot) κατασκευάζεται υπολογίζοντας το λόγο των τεταγμένων των ισόθερων του υπό έλεγχο δείγματος και του δείγματος αναφοράς σε τακτά

διαστήματα σχετικών πιέσεων και σχεδιάζοντας το λόγο f των δύο τεταγμένων σε συνάρτηση με τη σχετική πίεση. Μεταβολές στο σχήμα της ισόθερμου προκαλούν παρεκκλίσεις της f -plot από την οριζόντιο (Gregg *et al* 1997, σελ. 100).

9.10. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Siemens D5000, ακτινοβολίας χαλκού με φίλτρο νικελίου ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, τάση 40 KV, ένταση ρεύματος 30 mA) στο οποίο ο ανιχνευτής και ο δειγματοφορέας ρυθμίστηκαν έτσι ώστε να περιστρέφονται σε ένα εύρος γωνιών 2θ από 10° έως 27° μέσα σε χρονικά διαστήματα 7 και 14min.

Οι μετρήσεις έγιναν τόσο σε δείγματα κομμένα σε μορφή ταινίας διαστάσεων περίπου $1 \times 0,5\text{cm}$, όσο και σε δείγματα σε σκόνη. Τα δείγματα σε μορφή ταινίας είχαν όλα κατεύθυνση CD. Τα δείγματα σε μορφή ταινίας τοποθετήθηκαν πάνω στο δειγματοφορέα, όπως παριστάνεται στο παρακάτω σχήμα και στερεώθηκαν με κολλητική ταινία διπλής όψευς. Τα δείγματα σε σκόνη κόπηκαν σε τέτοια μορφή με ψαλίδι, τόσο ώστε τα σωματίδια να χωρούν να περάσουν μέσα από κόσκινο 500 μ . Δε χρησιμοποιήθηκε σφαιρόμυλος ή άλλο σύστημα κονιορτοποίησης των δειγμάτων για να μην επηρεαστεί ο βαθμός κρυσταλλικότητάς τους (βλ. θεωρητικό μέρος, κεφ. 2.3.1). Το δείγμα σε μορφή σκόνης τοποθετήθηκε απευθείας στην κοιλότητα του δειγματοφορέα η οποία γέμισε πλήρως από το προς μέτρηση υλικό.



Εικόνα 79: Τοποθέτηση δείγματος στον δειγματοφορέα: A. Κάθετη και B. Παράλληλη ως προς την κατεύθυνση της ακτινοβολίας, αν υποθέσουμε ότι η πηγή και ο ανιχνευτής βρίσκονται δεξιά και αριστερά από τη σελίδα.

Τα φάσματα εξομαλύνθηκαν (smoothing) με παράμετρο pick width 2. Η κρυσταλλικότητα υπολογίστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο του Δείκτη Κρυσταλλικότητας (Crystallinity Index) που περιγράφεται παραπάνω.



9.11. Προσδιορισμός του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης

Ο προσδιορισμός του μέσου βαθμού πολυμερισμού (DP_v) έγινε ιξωδομετρικά σύμφωνα με το πρότυπο *ASTM D 1795 – 96*. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του εσωτερικού ιξώδους καθαρής κυτταρίνης όπως είναι ο λευκασμένος ξυλοπολτός, οι βαμβακερές ίνες και η αναγεννημένη κυτταρίνη. Εφαρμόζεται σε όλα τα δείγματα κυτταρίνης με εσωτερικό ιξώδες 15dl/g ή λιγότερο ενώ δεν μπορεί να εφαρμοστεί στις φυσικές κυτταρίνες, το μεγαλύτερο ποσοστό των οποίων έχει πολύ υψηλό εσωτερικό ιξώδες για να μετρηθεί με αυτή τη μέθοδο.

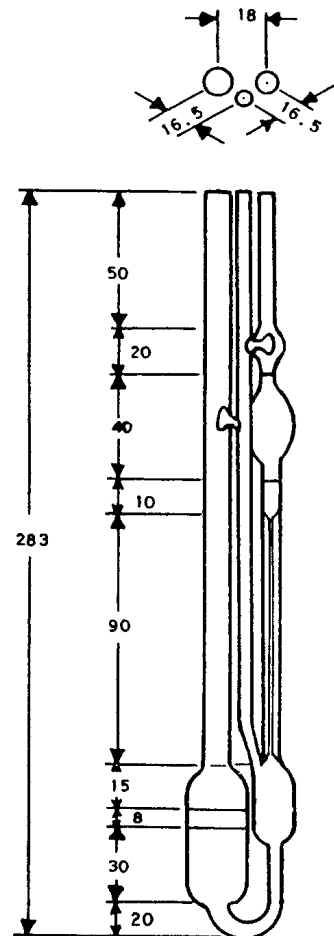
Σύμφωνα με το πρότυπο *ASTM D 1795 – 96*, θα πρέπει η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος να είναι μικρή αν το ιξώδες είναι υψηλό και αντίστροφα. Η συγκέντρωση για το κάθε διάλυμα θα πρέπει να ικανοποιεί τη σχέση $[n] \cdot C = 3,09 \pm 0,5$, όπου $[n]$ είναι το εσωτερικό ιξώδες (dl/g) και C η συγκέντρωση του διαλύματος σε κυτταρίνη (g/dl). Η χρήση της σχέσης αυτής προϋποθέτει την κατά προσέγγιση γνώση της τιμής του εσωτερικού ιξώδους του δείγματος πριν ακόμα υπολογιστεί η συγκέντρωση του δείγματος. Έτσι, έγιναν πολλές προκαταρκτικές μετρήσεις για τον υπολογισμό της βέλτιστης συγκέντρωσης αλλά και του καταλληλότερου ιξωδόμετρου ώστε οι χρόνοι εκροής να είναι στην επιθυμητή περιοχή.

Το ιξωδόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση, είναι τύπου Ubbelohde και φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Ανήκει στην κατηγορία των *suspended level* ιξωδόμετρων των οποίων το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό είναι ότι το υγρό αιωρείται μέσα στο τριχοειδές και το γεμίζει πλήρως. Αυτή η αιώρηση εξασφαλίζει την ομοιόμορφη ροή του υγρού, ανεξαρτήτως της ποσότητας του δείγματος που εισάγεται στο ιξωδόμετρο, καθιστώντας έτσι την σταθερά του ιξωδόμετρου ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία. (*ASTM D 446-00*).

Το ιξωδόμετρο θερμοστατείται σε υδρόλουτρο με αναδευτήρα σταθερής θερμοκρασίας $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ και η διάμετρος του τριχοειδούς του επιλέγεται έτσι ώστε οι χρόνοι εκροής να είναι στην περιοχή των 150-300 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.

Το δείγμα, η μάζα του οποίου έχει διορθωθεί για την περιεχόμενη υγρασία, κόβεται σε μικρά κομμάτια και τοποθετείται σε φιαλίδιο από πολυαιθυλένιο όγκου 100 ml μαζί με 15 γυάλινα σφαιρίδια διαμέτρου 6 mm (βοηθούν την καλύτερη ανάδευση και διάλυση του χαρτιού). Προστίθενται 25 ml απιονισμένου νερού και 25 ml του διαλύματος χαλκοαιθυλενοδιαμίνης και ο περιεχόμενος αέρας εκτοπίζεται με ροή αζώτου. Το φιαλίδιο σκεπάζεται με βιδωτό πάμα και αναταράσσεται μέχρι την πλήρη διάλυση του δείγματος (συνήθως 5 λεπτά ήταν αρκετά). Ο αποκλεισμός του αέρα επιβάλλεται γιατί τα αλκαλικά διαλύματα της κυτταρίνης είναι ευαίσθητα στην οξείδωση. Τα στερεωμένα με μεθυλοκυτταρίνη δείγματα Whatman πλύθηκαν 2 φορές σε 50 ml απιονισμένο νερό πριν τη ζύγισή τους, ώστε να απομακρυνθεί η μεθυλοκυτταρίνη που θα μπορούσε να προκαλέσει σφάλμα στα αποτελέσματα.

Εικόνα 80 Ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde (πηγή *ASTM, D 446-00*, σελ. 214, σχ. A2.1). Οι αποστάσεις είναι σε mm



Για τη μέτρηση του ιξώδους του διαλύτη χρησιμοποιήθηκε ιξωδόμετρο 0A με σταθερά $0,005212 \text{ mm}^2/\text{sec}^2$ και για τα διαλύματα χαρτιού Whatman και ιστορικών χαρτιών ιξωδόμετρο 1 (με διάμετρο τριχοειδούς $0,88 \text{ mm}$) και σταθερά $0,04894 \text{ mm}^2/\text{sec}^2$.

Οι μετρήσεις ξεκινούσαν πάντα από το πιο αραιό διάλυμα και κατέληγαν στο πιο πυκνό ενώ το ιξωδόμετρο πλένονταν κάθε φορά με το διάλυμα του επόμενου δείγματος. Πριν από κάθε μέτρηση του χρόνου διέλευσης του εκάστοτε διαλύματος από το τριχοειδές, το ιξωδόμετρο πληρώνονταν με 7 ml περίπου από το προς μέτρηση διάλυμα, βυθίζονταν στο υδρόλουτρο και παρέμενε περίπου 5 min για θερμοκρασιακή εξισορρόπηση. Στη συνέχεια και με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού χρονόμετρου γίνονταν η μέτρηση του χρόνου εκροής, η οποία επαναλαμβάνονταν για το ίδιο δείγμα δύο ή τρεις φορές. Η μέτρηση γίνεται με την εξής διαδικασία: Το διάλυμα αναρροφάται με τη βοήθεια ενός πουάρ από την κάτω σφαιρική φιάλη μέχρι την πάνω, μέχρι να περάσει τη δεύτερη σημειωμένη χαραγή στο ιξωδόμετρο. Ο χρόνος που μετριέται είναι ο χρόνος διέλευσης του υγρού από τη μια χαραγή στην άλλη.

Ο υπολογισμός του εσωτερικού ιξώδους του διαλύματος και στη συνέχεια την αναγωγή του σε βαθμό πολυμερισμού της κυτταρίνης, γίνεται σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις :

$$\text{Κινηματικό Ιξώδες Διαλύτη: } E_0 = c \cdot t_0$$

όπου, c είναι η σταθερά του ιξωδομέτρου (mm^2/sec^2) και t_0 ο μέσος χρόνος εκροής του διαλύτη, s

$$\text{Κινηματικό Ιξώδες Διαλύματος: } E = c \cdot t$$

όπου, c είναι η σταθερά του ιξωδομέτρου (mm^2/sec^2) και t ο μέσος χρόνος εκροής του διαλύματος, s

$$\text{Σχετικό Ιξώδες: } n_{rel} = E / E_0$$

Με τη βοήθεια του πίνακα του προτύπου και με αντιστοίχιση της ευρισκόμενης κάθε φορά τιμής για το n_{rel} , υπολογίζεται το γινόμενο $[\eta]C$, όπου C η συγκέντρωση του διαλύματος. Έτσι προσδιορίζεται το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ του διαλύματος. Ο βαθμός πολυμερισμού υπολογίζεται με πολύ καλή προσέγγιση από τη σχέση :

$$\text{Βαθμός Πολυμερισμού: } DP = 190 \cdot [\eta]$$

9.12. Μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM)

Το μικροσκόπιο οπτικών ινών χρησιμοποιήθηκε για την παρατήρηση και την καταγραφή της περιοχής θραύσης των δοκιμών χαρτιού κατά τον εφελκυσμό. Οι εικόνες λήφθηκαν σε μεγεθύνσεις από X70 έως X100 και αποθηκεύτηκαν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή σε format jpeg. Δεν προηγήθηκε καμία προετοιμασία των δειγμάτων.

9.13. Διαπερατότητα σε Αέρα

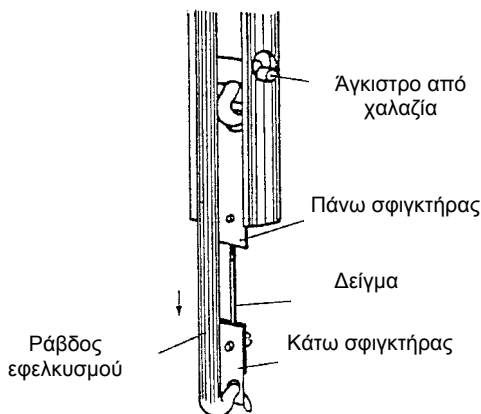
Η διαπερατότητα σε αέρα μετρήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο *TAPPI T460*. Χρησιμοποιήθηκε συσκευή Gurley και τα δείγματα ήταν τετράγωνα κομμάτια χαρτιού διαστάσεων $5 \times 5 \text{ cm}$. Τα αποτελέσματα της δοκιμής εκφράζουν τα δευτερόλεπτα που απαιτούνται ώστε να περάσουν 100 ml αέρα από μια κυκλική επιφάνεια χαρτιού εμβαδού $6,4 \text{ cm}^2$. Πριν από τη μέτρηση, προηγήθηκε προκλιματισμός και κλιματισμός των δειγμάτων.

9.14. Θερμομηχανική ανάλυση (TMA)

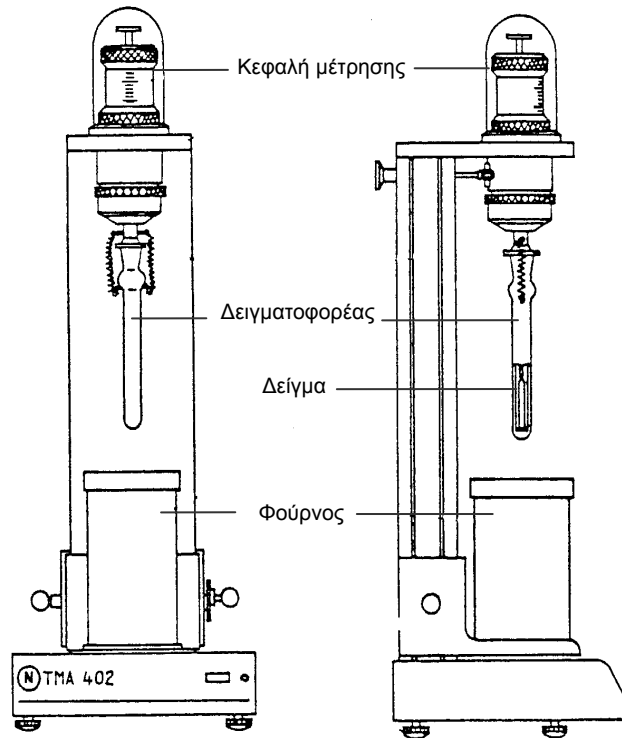
Η θερμομηχανική ανάλυση (TMA) χρησιμοποιείται για την καταγραφή της παραμόρφωσης (διαστολής, συστολής ή κάμψης) του δείγματος καθώς αυτό εκτίθεται σε ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα, υπό ταυτόχρονη άσκηση μιας εξωτερικής τάσης. Η πιο απλή μορφή TMA είναι η διαστολομετρία (dilatometry), κατά την οποία η παραμόρφωση του δείγματος γίνεται ελεύθερα, χωρίς άσκηση εξωτερικής τάσης (Wendlandt 1986 σελ. 671-692, Brown 1988 σελ. 57-80, Wunderlich 1990 σελ. 311-365).

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήσαμε τη διαστολομετρία για να παρακολουθήσουμε τις μεταβολές του μήκους του δείγματος υπό την επίδραση της θερμοκρασίας στο διάστημα από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 200°C. Θεωρήσαμε ότι αυτή η περιοχή θερμοκρασιών παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον γιατί σε αυτό το διάστημα γίνεται η αποβολή του νερού από το δείγμα.

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή του πειραματικού μέρους, η συμπερίληψη της θερμομηχανικής ανάλυσης στην εργασία αυτή στηρίχτηκε στην εξής υπόθεση εργασίας: Δείγματα χαρτιού καλής ποιότητας και καλής ιστορίας επιδεικνύουν διαφορετική συμπεριφορά κατά τη θερμομηχανική ανάλυση από δείγματα χαρτιού κακής ποιότητας και κακής ιστορίας. Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά μπορεί να αναλυθεί και να θεσπιστούν κριτήρια που να διαφοροποιούν τις δύο κατηγορίες χαρτιών. Τα κριτήρια αυτά μπορούν να εφαρμοστούν ώστε να καταδείξουν το θετικό ή αρνητικό αποτέλεσμα μιας επέμβασης συντήρησης.



Εικόνα 82: Τοποθέτηση του δείγματος για μέτρηση υπό εφελκυσμό Πηγή: (Netzch)



Εικόνα 81: Σχηματική αναπαράσταση του οργάνου TMA 402 της εταιρείας Netzch. Πηγή: (Netzch)

Για την ανάλυση της συμπεριφοράς των δειγμάτων και την θέσπιση κριτηρίων, ελέγχθηκε αν υπάρχει στατιστική συσχέτιση μερικών χαρακτηριστικών εμπειρικών δεικτών που προέκυψαν από τις καταγραφές του TMA με τις άλλες ιδιότητες των δειγμάτων που μετρήθηκαν στην εργασία αυτή (ειδικά τις μηχανικές αντοχές). Αν υπήρχε μια τέτοια σημαντική στατιστική συσχέτιση, η μέθοδος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το TMA 402 της εταιρείας Netzch. Μια σχηματική περιγραφή του οργάνου φαίνεται στη παραπάνω εικόνα.

Χρησιμοποιήθηκε ειδικός δειγματοφορέας για τη μέτρηση των δειγμάτων υπό εφελκυσμό. Τα

δείγματα, λωρίδες χαρτιού διαστάσεων 30X5,0 mm περίπου, συγκρατούμενα από δύο σφικτήρες αναρτήθηκαν στον δειματοφορέα με τη μεγάλη τους διάσταση κατακόρυφα όπως φαίνονται στο διπλανό σχήμα. Οι μετρήσεις έγιναν σε στατική ατμόσφαιρα. Πριν από την εκτέλεση της μέτρησης, τα δείγματα προκλιματίστηκαν και κλιματίστηκαν σε πρότυπες συνθήκες όπως περιγράφηκε παραπάνω.

Θερμοκρασιακή Βαθμονόμηση

Η θερμοκρασιακή βαθμονόμηση (temperature calibration) του οργάνου έγινε σύμφωνα με τις οδηγίες της κατασκευάστριας εταιρείας και τα ισχύοντα πρότυπα (*Netzch*). Χρησιμοποιήθηκαν σύρματα μετάλλων πολύ υψηλής καθαρότητας (>99,99%) με γνωστά σημεία τήξης, τα οποία θερμάνθηκαν μέχρι 20°K περίπου πάνω από το ονομαστικό σημείο τήξης τους. Η τήξη του μετάλλου είχε σαν αποτέλεσμα τη θραύση του σύρματος η οποία εμφανίζεται στην καταγραφή σαν απότομη αύξηση του μήκους. Η πειραματική θερμοκρασία τήξης του μετάλλου (η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει η θραύση) εισήχθη σε πίνακα βαθμονόμησης που χρησιμοποιείται από το πρόγραμμα για τη διόρθωση της θερμοκρασίας.

Υλικό	Μετρ. 1	Μετρ.2	Μετρ.3	Μέσος Όρος	Θεωρητική Τιμή
In	152,6	151,9	152,3	152,3	156,6
Sn	225,6	225,0	224,9	225,2	231,9
Pb	319,7	319,5	318	318,9	327,5
Zn	408,0	408,8	408,7	408,5	419,6

Πίνακας 18: Πίνακας Βαθμονόμησης

Η αποτελεσματικότητα της βαθμονόμησης επιβεβαιώθηκε με επαναληπτικές μετρήσεις των προτύπων, των οποίων τα αποτελέσματα με χρήση του πίνακα βαθμονόμησης βρίσκονταν στο διάστημα $\pm 1^\circ\text{K}$ από τη θεωρητική τιμή.

Διόρθωση του Μήκους

Κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης, ο δειματοφορέας, η ράβδος που μεταδίδει την αλλαγή του μήκους και οι μεταλλικοί σφικτήρες που συγκρατούν το δείγμα υφίστανται μεταβολές του μήκους τους λόγω του θερμοκρασιακού προγράμματος, οι οποίες καταγράφονται και ενσωματώνονται στις μεταβολές του δείγματος. Έτσι, το αποτέλεσμα της μέτρησης πρέπει να διορθωθεί με την αφαίρεση της συνολικής μεταβολής του οργάνου. Η διαδικασία της διόρθωσης στηρίζεται στη μέτρηση ενός προτύπου, συνήθως σύρματος πλατίνας πολύ υψηλής καθαρότητας (>99,99) με γνωστό συντελεστή θερμικής διαστολής στο μετρούμενο θερμοκρασιακό διάστημα. Το πρόγραμμα χρησιμοποιεί το αποθηκευμένο αρχείο διόρθωσης (correction file) για να υπολογίσει τη συνολική μεταβολή του οργάνου αφαιρώντας από τη μέτρηση διόρθωσης τη μεταβολή του προτύπου. Για να καταστεί δυνατή η διόρθωση μιας νέας μέτρησης πρέπει πριν αυτή ληφθεί να δηλωθεί στο πρόγραμμα το αρχείο διόρθωσης (correction file) που θα χρησιμοποιηθεί.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, έγιναν 10 μετρήσεις σύρματος πλατίνας στο διάστημα από 20 έως 250°C και δημιουργήθηκαν 10 αρχεία διόρθωσης. Για να επιλεγεί το καταλληλότερο, υπολογίστηκε ο τεχνικός (μέσος) συντελεστής θερμικής διαστολής της πλατίνας (α_t : Alpha technical) για κάθε μέτρηση στο θερμοκρασιακό διάστημα από 50 έως 150°C. Αφού απορρίφθηκαν τα αρχεία των οποίων η καμπύλη του θερμογραφήματος παρουσίαζε διακυμάνσεις (λόγω παρεμβολών κατά τη μέτρηση), καθώς και όσα έδωσαν ακραίες τιμές του α_t , υπολογίστηκε από τα υπόλοιπα η μέση τιμή του α_t . Έτσι, επιλέχθηκαν 3 πιθανά αρχεία διόρθωσης των οποίων η τιμή του α_t ήταν πολύ κοντά στον μέσο όρο. Από τα αρχεία αυτά, επιλέχθηκε το καταλληλότερο με την εξής διαδικασία. Έγιναν 6 μετρήσεις συρμάτων πλατίνας για τις οποίες χρησιμοποιήθηκαν σαν correction files τα επιλεγέντα αρχεία. Το αρχείο διόρθωσης το οποίο έδωσε την πλησιέστερη τιμή alpha στην τιμή του τεχνικού συντελεστή διαστολής της πλατίνας επιλέχθηκε για χρήση.



10. Εξέταση Δειγμάτων – Παρουσίαση και Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Στα κεφάλαια που ακολουθούν, η παρουσίαση και επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων γίνεται ανά σειρά δειγμάτων. Τα πρωτογενή αποτελέσματα μαζί με τις μέσες τιμές, τις τυπικές αποκλίσεις και τα διαστήματα εμπιστοσύνης κάθε μέτρησης παρουσιάζονται στο παράρτημα με την δομή που ακολουθείται στο κεφάλαιο αυτό.

10.1. Σειρά Δειγμάτων Whatman W

10.1.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση

Τα δείγματα (80 φύλλα χαρτιού Whatman διαστάσεων 23 cm x 28,5 cm, η μεγάλη διάσταση είναι παράλληλη στην MD) κατανεμήθηκαν με τυχαίο τρόπο σε 4 γενικές κατηγορίες που υπέστησαν τις αντίστοιχες κατεργασίες (R, H, C, M), όπως φαίνεται στον πίνακα 9. Λεπτομέρειες των κατεργασιών φαίνονται στον πίνακα 12.

Κατεργασία	1° Λουτρό (30 min)		2° Λουτρό (30 min)		3° Λουτρό (30 min)	
		pH		pH		pH
H	απιον. H ₂ O	6,72	απιον. H ₂ O	6,36	απιον. H ₂ O	6,36
C	απιον. H ₂ O	6,63	Απιον. H ₂ O	6,38	Ημικορ. Ca(OH) ₂	11,94
M	απιον. H ₂ O	6,63	απιον. H ₂ O	6,15	Διάλυμα MC* 1%	6,45

Πίνακας 19: Κατεργασίες της σειράς δειγμάτων Whatman W. Στον πίνακα φαίνονται οι τιμές του pH των διαλυμάτων μετά το κάθε λουτρό (pH απιονισμένου νερού: 5,40-5,50, pH κορεσμένου Ca(OH)₂: 12,28, pH ημικορεσμένου Ca(OH)₂: 12,08)

Μετά τις επεμβάσεις συντήρησης, 60 φύλλα (πίνακας 9, aged t, 2t και 3t, t = 7 ημέρες, από 20 φύλλα η κάθε ομάδα με 5 φύλλα για κάθε κατηγορία R, H, C, M) αναρτήθηκαν από συρμάτινο ικρίωμα και τοποθετήθηκαν σε ανοξεϊδωτο χαλύβδινο δοχείο 30 λίτρων. Στο δοχείο τοποθετήθηκαν επίσης 4 ποτήρια ζέσεως που περιείχαν 70 g NaCl σε 120 g H₂O το καθένα. Το δοχείο παρέμεινε σφραγισμένο αεροστεγώς για 3 ημέρες, ώστε τα δείγματα να κλιματιστούν στη σχετική υγρασία της τεχνητής γήρανσης. Με το άνοιγμα του δοχείου μετρήθηκε RH ίση με 77% (η αναμενόμενη RH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 20°C ήταν 75,5%, *Greenspan 1977*). Το δοχείο ξανασφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε πυριατήριο, σε θερμοκρασία 75 ± 1°C. Σύμφωνα με τον *Greenspan (1977)* η σχετική υγρασία στο δοχείο ρυθμίστηκε στο 75,58 ± 0,55 % (για θερμοκρασία 75°C). Το δοχείο ανοιγόταν κάθε 7 ημέρες (± 1 ώρα) και αφαιρούνταν 20 φύλλα τη φορά, 5 από κάθε κατηγορία. Έτσι παράχθηκαν δείγματα γηρασμένα για 0, 7, 14 και 21 ημέρες. Όταν διαπιστώθηκε ότι οι χρόνοι γήρανσης ήταν πολύ μικροί για να προκληθούν σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητες των δειγμάτων, 8 ακόμα φύλλα χαρτιού υπέστησαν γήρανση για 24 ημέρες σε θερμοκρασία 84 ± 1°C και σχετική υγρασία 75 ± 2 % RH. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών δεν παρουσιάζονται γιατί οι μεταβολές που προκλήθηκαν ήταν πολύ μικρές και μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Από τα αποτελέσματα αυτά και από τα αποτελέσματα της σειράς Whatman W φάνηκε ότι χρειάζονται πολύ μεγαλύτεροι χρόνοι γήρανσης.

Μετά το τέλος της τεχνητής γήρανσης, τα φύλλα κόπηκαν με βιβλιοδετική ψαλίδα ακριβείας³⁹ σε λωρίδες πλάτους 15±0,1 mm, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών. Σε μέρη των αρχικών φύλλων ικανού πλάτους έγιναν μετρήσεις χρώματος με το χρωματόμετρο. Τα κομμάτια των λωρίδων, (μετά τη θραύση τους κατά τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών) χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των δειγμάτων του FTIR.

Πριν από τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών, οι λωρίδες του χαρτιού κλιματίστηκαν για 24 ώρες στους 23 ± 1°C και 50 ± 2% RH. Στις ίδιες συνθήκες έγιναν και οι μετρήσεις.

* MC: Methyl Cellulose, μεθυλοκυτταρίνη

³⁹ Η κοπή και προετοιμασία των δειγμάτων έγινε στο εργαστήριο βιβλιοδεσίας και συντήρησης βιβλίων της συναδέλφου και αγαπητής φίλης Ευαγγελίας Μπίτζα, την οποία και ευχαριστώ πολύ για τη διάθεση του εξοπλισμού της.

10.1.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο

10.1.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)

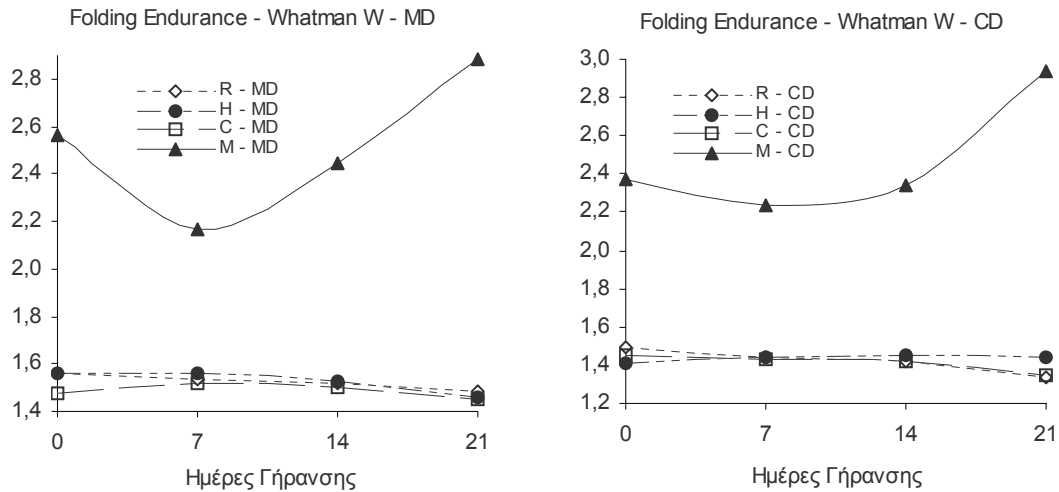
10.1.2.1.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αντοχής στις αναδιπλώσεις.

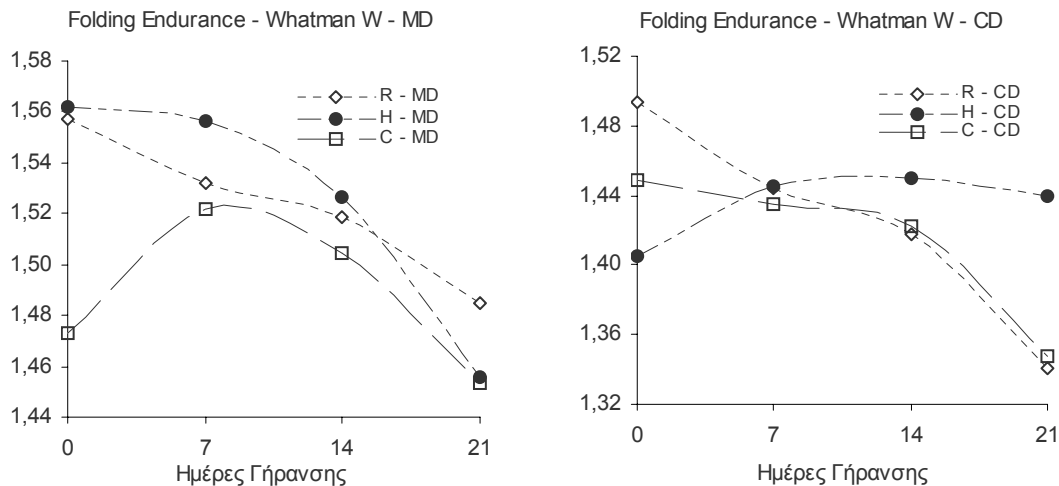
Αριθμός Αναδιπλώσεων - Whatman W - MD					Αριθμός Αναδιπλώσεων - Whatman W - CD				
	0	7	14	21		0	7	14	21
R - MD	37,5	35,0	33,4	30,9	R - CD	32,0	28,5	26,6	22,4
H - MD	37,1	36,6	34,6	29,3	H - CD	26,3	28,5	28,5	28,0
C - MD	31,6	34,1	32,5	29,7	C - CD	29,4	27,5	26,9	22,5
M - MD	481,5	166,2	329,2	863,2	M - CD	263,5	174,7	515,3	1118,9

Folding Endurance - Whatman W - MD					Folding Endurance - Whatman W - CD				
	0	7	14	21		0	7	14	21
R - MD	1,56	1,53	1,52	1,48	R - CD	1,49	1,44	1,42	1,34
H - MD	1,56	1,56	1,53	1,46	H - CD	1,40	1,45	1,45	1,44
C - MD	1,47	1,52	1,50	1,45	C - CD	1,45	1,43	1,42	1,35
M - MD	2,57	2,16	2,44	2,88	M - CD	2,38	2,23	2,34	2,94

Πίνακας 20: Αποτελέσματα αριθμού αναδιπλώσεων και αντοχής στις αναδιπλώσεις της σειράς Whatman W.



Εικόνα 83: Αντοχή στις αναδιπλώσεις, Whatman W



Εικόνα 84: Αντοχή στις αναδιπλώσεις, Whatman W, MD και CD. Επιλογή της κλίμακας των τεταγμένων ώστε να φανούν καλύτερα οι μεταβολές των R, H και C.

10.1.2.1.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Παρατηρούμε ότι η αντοχή στην κατεύθυνση MD είναι μεγαλύτερη από ό,τι στην κατεύθυνση CD. Αυτό ισχύει για τους περισσότερους τύπους βιομηχανικού (αλλά και χειροποίητου χαρτιού), αφού οι ίνες του χαρτιού παραλληλίζονται κατά προτίμηση προς την κατεύθυνση της κίνησης του κόσκινου της μηχανής παραγωγής χαρτιού (machine direction, MD). Κατά την αναδίπλωση σε κατεύθυνση MD, η καταπόνηση ασκείται ως επί το πλείστον στην κατεύθυνση των ινών. Στην κατεύθυνση αυτή, εκτός των δεσμών μεταξύ των ινών (δεσμοί H), συμμετέχουν σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι στην κατεύθυνση CD και οι ομοιοπολικοί δεσμοί της ραχοκοκαλιάς της κυτταρίνης.

Η άμεση (δηλαδή πριν από την τεχνητή γήρανση) επίδραση του πλυσίματος και της αποξίνισης στην αντοχή στις αναδιπλώσεις (FE) δεν είναι σημαντική. Αντίθετα, ο εμποτισμός με μεθυλοκυτταρίνη αυξάνει σημαντικά την FE, δεκαπλασιάζοντας περίπου τον αριθμό αναδιπλώσεων των δειγμάτων.

Η αντοχή στις αναδιπλώσεις των δειγμάτων R, H και C ακολουθεί μια γενική πτωτική τάση κατά τη διάρκεια της γήρανσης. Η αντοχή των δειγμάτων της σειράς M φαίνεται αρχικά να ελαττώνεται και μετά να αυξάνεται. Οι μεταβολές δεν παρουσιάζουν ενδείξεις συμμόρφωσης σε κάποιο νόμο και πιθανόν να οφείλονται κατά ένα μεγάλο μέρος τους στην ανομοιογένεια των δειγμάτων και την έλλειψη προκλιματισμού.

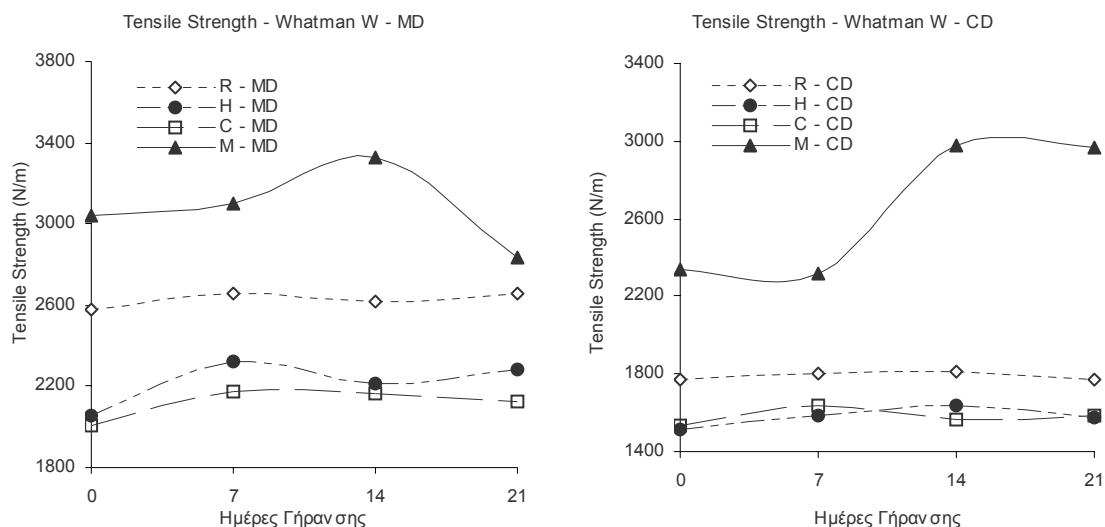
10.1.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength)

10.1.2.2.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της εφελκυστικής αντοχής.

TENSILE STRENGTH (N/m) - Whatman W - MD					TENSILE STRENGTH (N/m) - Whatman W - CD				
	0	7	14	21		0	7	14	21
R - MD	2578,2	2659,9	2618,1	2658,0	R - CD	1774,5	1802,9	1816,7	1772,0
H - MD	2060,5	2324,2	2213,5	2281,7	H - CD	1514,0	1584,3	1642,1	1580,4
C - MD	2006,9	2171,6	2167,7	2128,0	C - CD	1534,5	1640,1	1565,7	1582,3
M - MD	3038,2	3097,8	3326,4	2836,9	M - CD	2336,5	2320,1	2981,5	2963,1

Πίνακας 21: Αποτελέσματα εφελκυστικής αντοχής της σειράς Whatman W



Εικόνα 85: Εφελκυστική αντοχή, Whatman W

10.1.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Και για την εφελκυστική αντοχή των δειγμάτων ισχύει η παρατήρηση ότι η αντοχή στην κατεύθυνση MD είναι μεγαλύτερη από ότι στην κατεύθυνση CD. Η επεξήγηση που δόθηκε για την αντοχή στις αναδιπλώσεις ισχύει και για την εφελκυστική αντοχή.

Το σημαντικότερο εύρημα αυτής της σειράς μετρήσεων είναι η στατιστικά σημαντική ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής των δειγμάτων H₀ και C₀ αμέσως μετά την κατεργασία (πριν υποστούν γήρανση), η οποία δεν μπορεί παρά να αποδοθεί στη δράση του νερού. Το εύρημα αυτό θα διερευνηθεί περαιτέρω και θα συζητηθεί ξανά παρακάτω. Σημαντική αύξηση της εφελκυστικής αντοχής παρουσιάζουν τα δείγματα που εμποτίστηκαν με μεθυλοκυτταρίνη.

Η εφελκυστική αντοχή των δειγμάτων R, H και C δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη γήρανση. Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται δεν φαίνεται να ακολουθούν κάποιο νόμο και πιθανότατα οφείλονται στην έλλειψη προκλιματισμού και την ανομοιογένεια. Ένα από τα συμπεράσματα της πρώτης αυτής σειράς δειγμάτων είναι ότι χρειάζονται σημαντικά μεγαλύτεροι χρόνοι γήρανσης για να φανεί αποτέλεσμα στην εφελκυστική αντοχή. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στην αρχή της γήρανσης (7^η μέρα) η αντοχή όλων των δειγμάτων (με εξαίρεση το M-CD) εμφανίζει αύξηση, που στις περισσότερες περιπτώσεις διατηρείται έως και την 21^η ημέρα. Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν γίνει και από άλλους ερευνητές (*Graminski 1970, Green et al 1991, Bansa 1998, Letnar et al 1997a, El-Saied et al 1998, Nada et al 1999*), και το φαινόμενο αυτό αποδίδεται συνήθως σε ενδοδιασύνδεση (crosslinking) των μακρομορίων της κυτταρίνης (πιθανή δημιουργία ημιακεταλικών δεσμών, *Philipp et al. 1979*) που έχει σαν συνέπεια την αύξηση της εφελκυστικής αντοχής. Η αντοχή των δειγμάτων της σειράς M φαίνεται να αυξάνεται σημαντικά την 14^η μέρα της γήρανσης. Δεν αποκλείεται πάντως η αύξηση της εφελκυστικής αντοχής με την γήρανση να είναι πλασματική και να οφείλεται στην έλλειψη προκλιματισμού. Το φαινόμενο θα διερευνηθεί περαιτέρω.

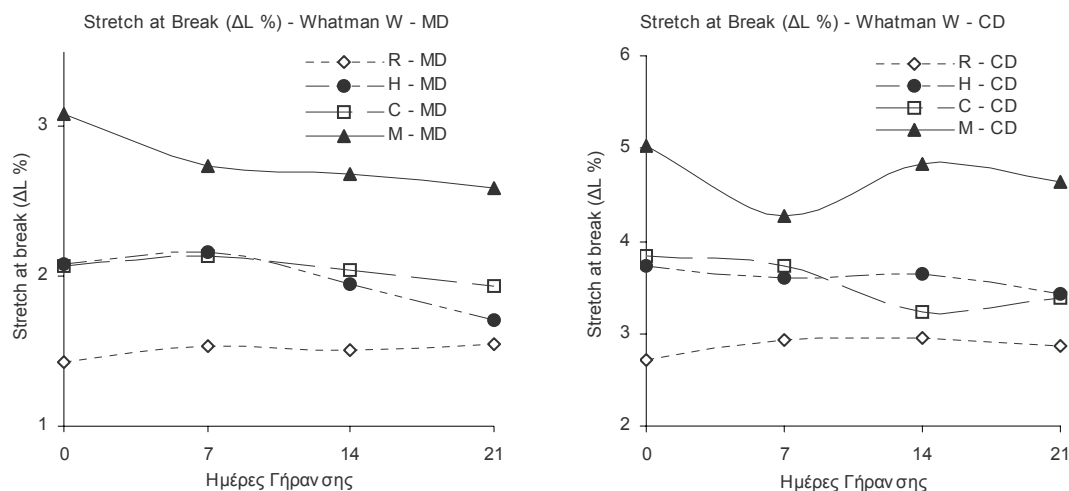
10.1.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (*Stretch at Break*)

10.1.2.3.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επιμήκυνσης κατά τη θραύση.

Stretch at Break (ΔL %) - Whatman W - MD					Stretch at Break (ΔL %) - Whatman W - CD				
	0	7	14	21		0	7	14	21
R - MD	1,42	1,53	1,51	1,55	R - CD	2,72	2,93	2,95	2,86
H - MD	2,09	2,17	1,95	1,71	H - CD	3,73	3,61	3,65	3,42
C - MD	2,07	2,13	2,04	1,94	C - CD	3,83	3,74	3,23	3,39
M - MD	3,09	2,74	2,69	2,59	M - CD	5,03	4,27	4,83	4,63

Πίνακας 22: Αποτελέσματα μετρήσεων επιμήκυνσης κατά τη θραύση της σειράς *Whatman W*



Εικόνα 86: Επιμήκυνση κατά την θραύση, *Whatman W*

10.1.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η επιμήκυνση κατά τη θραύση στην κατεύθυνση CD είναι μεγαλύτερη από ότι στην MD. Σύμφωνα με το σκεπτικό που παρουσιάστηκε παραπάνω, στην κατεύθυνση CD εφελκούνται σε μεγαλύτερο βαθμό δεσμοί H παρά ομοιοπολικοί δεσμοί, από ότι στην κατεύθυνση MD. Οι δεσμοί H είναι κατά πολύ ασθενέστεροι από τους ομοιοπολικούς και επιτρέπουν μεγαλύτερη επιμήκυνση.

Η SAB δεν επηρεάζεται σημαντικά για αυτούς τους χρόνους γήρανσης. Παρατηρείται μια γενική τάση ελάττωσης της SAB, αλλά δε φαίνεται να ακολουθείται κάποιος νόμος. Οι μετρούμενες μεταβολές θα μπορούσαν να οφείλονται στην έλλειψη προκλιματισμού των δειγμάτων.

Όπως και για την αντοχή στον εφελκυσμό, παρατηρείται σημαντική μεταβολή (εδώ αύξηση) της SAB στα δείγματα που έχουν υποστεί υδατικές κατεργασίες (Ro και Co) πριν την τεχνητή γήρανση. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στη δράση του νερού και θα εξεταστεί διεξοδικά παρακάτω. Παρατηρείται επίσης σημαντική αύξηση της SAB των δειγμάτων που έχουν εμποτιστεί με μεθυλοκυτταρίνη. Η αύξηση της SAB και της FE δείχνει ότι η αύξηση της αντοχής που επιτυγχάνεται με τον εμποτισμό δεν γίνεται εις βάρος της ελαστικότητας και της ευκαμψίας. Αντίθετα, αυτές οι ιδιότητες των δειγμάτων βελτιώνονται σημαντικά.

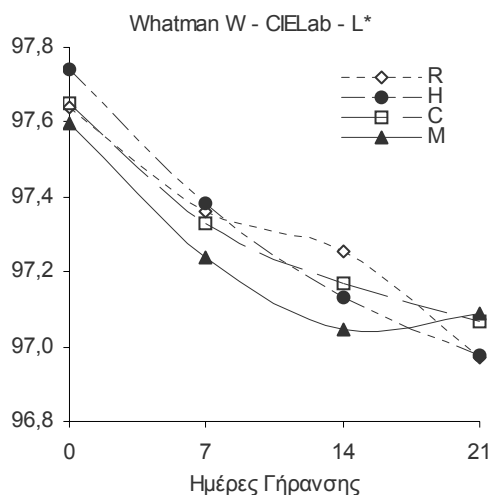
10.1.2.4. Χρωματομετρία

10.1.2.4.1. Αποτελέσματα

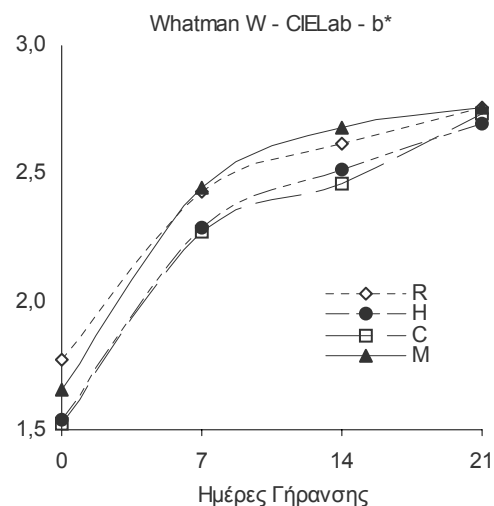
Στους πίνακες και τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος.

Whatman W - Γήρανση 0 - 7 - 14 - 21 Ημερών - CIELab												
	R			H			C			M		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	97,64	-0,19	1,77	97,74	-0,19	1,54	97,65	-0,20	1,53	97,60	-0,19	1,66
7	97,36	-0,08	2,43	97,38	-0,09	2,29	97,33	-0,13	2,27	97,24	-0,09	2,45
14	97,25	-0,02	2,62	97,13	-0,05	2,52	97,17	-0,07	2,46	97,04	-0,10	2,68
21	96,97	0,01	2,76	96,98	-0,03	2,69	97,07	-0,02	2,73	97,09	-0,05	2,76

Πίνακας 23: Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος (CIEL*a*b*) της σειράς Whatman W



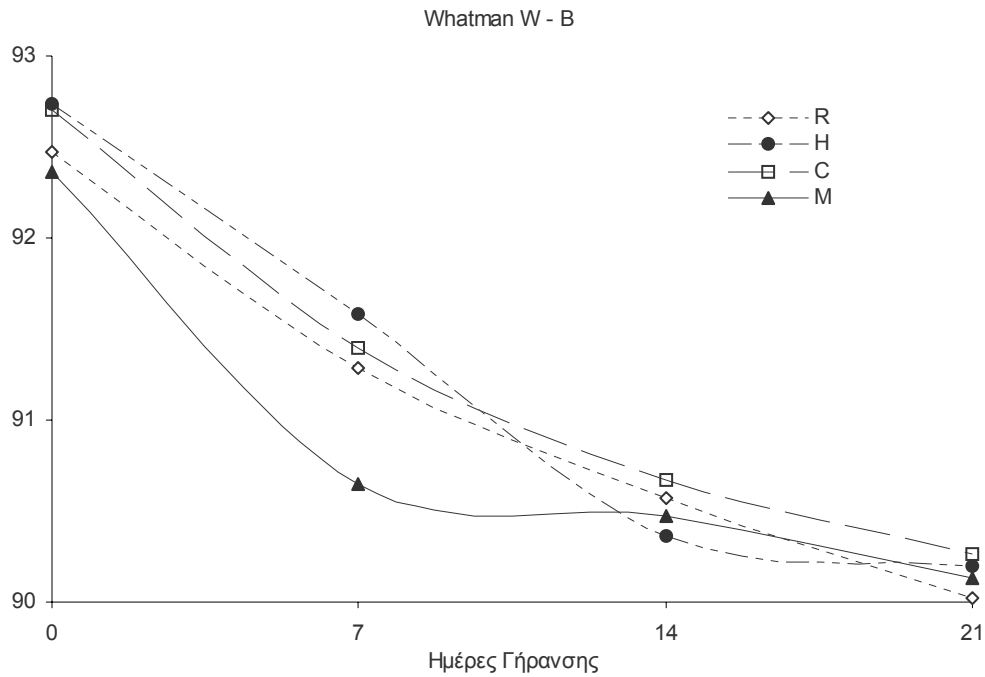
Εικόνα 87: L*, Whatman W



Εικόνα 88: b*, Whatman W

Whatman W - Γήρανση 0 - 7 - 14 - 21 Ημερών – B (Brightness)				
	0	7	14	21
R	92,5	91,3	90,6	90,0
H	92,7	91,6	90,4	90,2
C	92,7	91,4	90,7	90,3
M	92,4	90,7	90,5	90,1

Πίνακας 24: Brightness, Whatman W



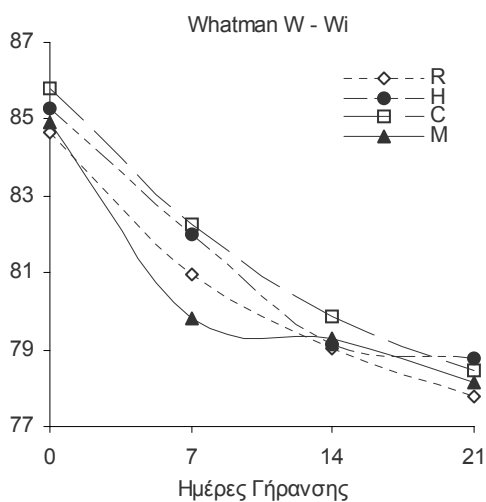
Εικόνα 89: Brightness, Whatman W

Whatman W - Γήρανση 0 - 7 - 14 - 21 Ημερών - Wi				
	0	7	14	21
R	84,7	81,0	79,0	77,8
H	85,3	82,0	79,2	78,8
C	85,8	82,3	79,9	78,4
M	84,9	79,8	79,3	78,2

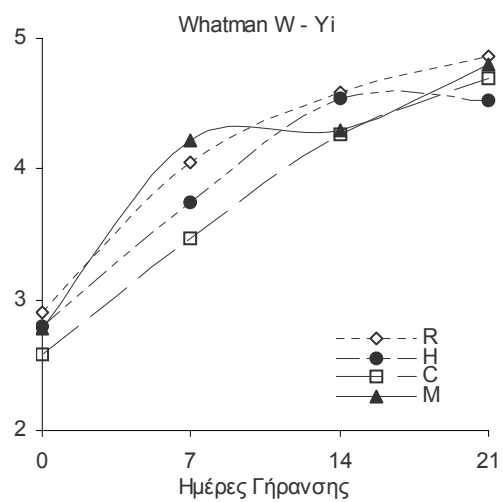
Πίνακας 25: Wi, Whatman W

Whatman W - Γήρανση 0 - 7 - 14 - 21 Ημερών - Yi				
	0	7	14	21
R	2,9	4,1	4,6	4,9
H	2,8	3,8	4,5	4,5
C	2,6	3,5	4,3	4,7
M	2,8	4,2	4,3	4,8

Πίνακας 26: Yi, Whatman W



Εικόνα 90: Wi, Whatman W



Εικόνα 91: Yi, Whatman W



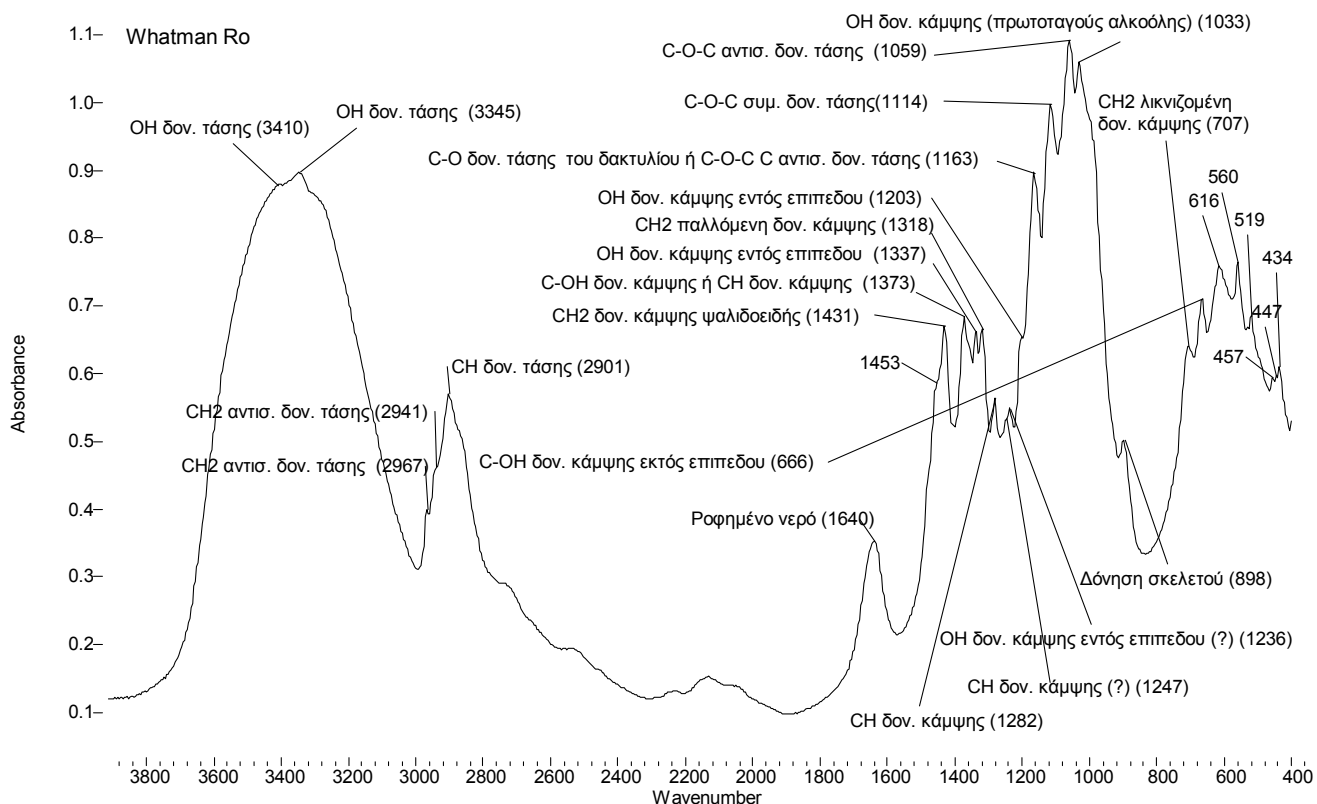
10.1.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Οι μετρήσεις δείχνουν μια συνεχή χειροτέρευση του χρώματος των δειγμάτων κατά την εξέλιξη της γήρανσης. Η λαμπρότητα (L^*), ο δείκτης λευκότητας (W_i) και η λαμπρότητα (Brightness, B) ελαττώνονται με παρόμοιο τρόπο. Οι ρυθμοί ελάττωσης είναι περίπου οι ίδιοι για τις 4 κατηγορίες δειγμάτων. Ελαφρά καλύτερες τιμές παρουσιάζουν τα αποξηνισμένα δείγματα ενώ οριακά χειρότερες τα στερεωμένα. Οι ίδιες παρατηρήσεις ισχύουν και για τη μεταβλητή b^* του CIE Lab και το δείκτη κιτρινίσματος (Y_i), μόνο που εδώ υπάρχει αύξηση αντί ελάττωση. Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, η ελάττωση της λαμπρότητας και η αύξηση του κίτρινου χρώματος αποδίδεται στη δημιουργία χρωμοφόρων ομάδων (κυρίως γειτονικά κετονικά καρβονύλια, πολλές φορές σε συζυγία με διπλούς δεσμούς), είτε πάνω στα μακρομόρια της κυτταρίνης είτε στα προϊόντα υδρόλυσής της. Οι ομάδες αυτές δημιουργούνται με συνέργεια διάφορων μηχανισμών, κυρίως της υδρόλυσης της κυτταρίνης και της οξείδωσης των υδροξυλίων του μακρομορίου ή των προϊόντων της υδρόλυσης. Δεδομένου ότι οι μεταβολές είναι μικρές, μεγαλύτεροι χρόνοι γήρανσης θα βοηθούσαν στη διευκρίνιση της κινητικής των χρωματικών μεταβολών.

10.1.2.5. Φασματοσκοπία FTIR

10.1.2.5.1. Αποτελέσματα - Συζήτηση - Συμπεράσματα

Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζεται το φάσμα χαρτιού Whatman R. Το φάσμα ταυτίζεται απόλυτα με το φάσμα καθαρής κυτταρίνης βαμβακιού. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η ερμηνεία των κορυφών (*Higgins et al 1961, Grobe 1989, Choisy et al 1997, Klemm et al 1998*).

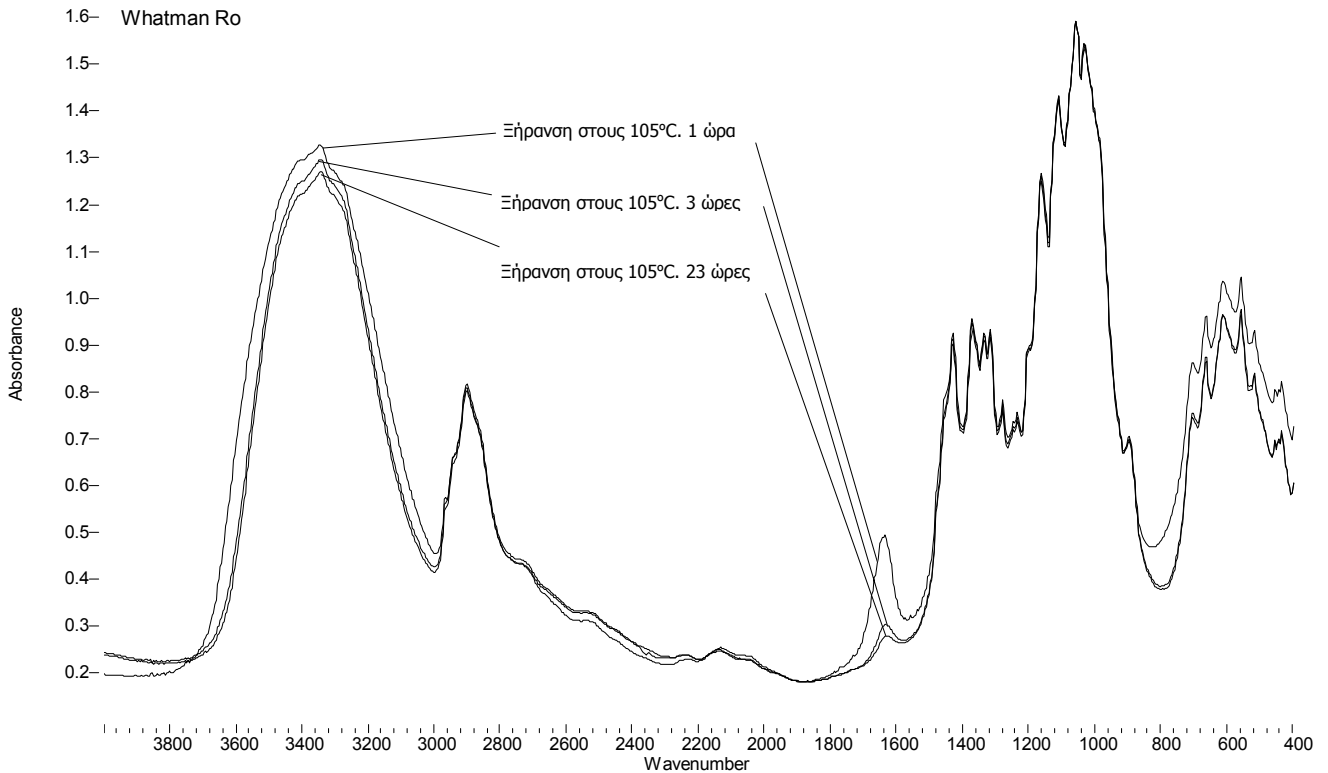


Εικόνα 92: Φάσμα χαρτιού Whatman R

Κυματαριθμός (cm⁻¹)	Ένταση	Επεξήγηση
3770-3000	s	OH δόνηση τάσης (stretching). OH ελεύθερα και δεσμευμένα με δεσμούς H
3410	s	OH δόνηση τάσης (stretching)
3345	s	OH δόνηση τάσης stretching
2990-2790	s	CH, CH₂ stretching
2967	m	CH₂ αντισυμμετρική δόνηση τάσης (antisym. Stretching)
2941	m	CH₂ αντισυμμετρική δόνηση τάσης (antisym. Stretching)
2901	s	CH δόνηση τάσης (stretching)
1640	m	ροφημένο νερό
1453	w	OH δόνηση κάμψης εντός επιπέδου (in-plane bending)
1431	m	CH₂ ψαλιδοειδής δόνηση κάμψης (bending, scissoring)
1373	m	C-OH δόνηση κάμψης (bending) ή CH δόνηση κάμψης (bending)
1337	m	OH δόνηση κάμψης εντός επιπέδου (in-plane bending)
1318	m	CH₂ παλλόμενη δόνηση κάμψης (wagging)
1282	w	CH δόνηση κάμψης (bending)
1247	w	CH δόνηση κάμψης (bending) (?)
1236	w	OH δόνηση κάμψης εντός επιπέδου (in-plane bending) (?)
1203	m	OH δόνηση κάμψης εντός επιπέδου (in-plane bending)
1163	s	C-O δόνηση τάσης του δακτυλίου (stretching) ή C-O-C αντισυμμετρική δόνηση τάσης (antisym. Stretching)
1114	s	C-O-C Συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching)
1059	s	C-O-C αντισυμμετρική δόνηση τάσης (antisymmetric stretching)
1033	s	OH δόνηση κάμψης πρωτοταγούς αλκοόλης (bending)
898	m	Δόνηση σκελετού
707	m	CH₂ λικνιζόμενη δόνηση κάμψης (rocking)
666	m	C-OH δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου (bending out of plane)

Πίνακας 27: Ερμηνεία κορυφών φάσματος χαρτιού Whatman

Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται το αποτέλεσμα της ξήρανσης για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Οι κύριες μεταβολές που παρατηρούνται είναι η ελάττωση των εντάσεων της κορυφής στα 1640 cm^{-1} και της ταινίας απορρόφησης των υδροξυλίων στα $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$.



Εικόνα 93: Φάσμα χαρτιού Whatman που έχει ξηρανθεί σε φούρνο για διαφορετικά διαστήματα

Τα φάσματα των συντηρημένων και γηρασμένων δειγμάτων δεν εμφανίζουν νέες κορυφές ούτε μετατοπίσεις κορυφών σε σχέση με το φάσμα του χαρτιού Whatman R. Οι εντάσεις των κορυφών παρουσιάζουν μικρές διαφορές, οι οποίες όμως δε φαίνεται να συνδέονται με τις κατεργασίες των δειγμάτων. Πιστεύουμε ότι οι διακυμάνσεις των εντάσεων οφείλονται στην ανομοιόμορφη σκέδαση της ακτινοβολίας μέσα στις πελλέτες, η οποία με τη σειρά της οφείλεται στην προετοιμασία των πελλετών. Οι ίνες του χαρτιού δεν μετατρέπονται σε σκόνη κατά την λειοτρίβηση, αλλά κόβονται σε μικρότερα κομμάτια και διασπείρονται στο KBr. Έτσι, κάθε πελέτα παρουσιάζει ελαφρώς διαφορετική οπτική διαδρομή στην ακτινοβολία. Στο ίδιο αίτιο αποδίδονται και οι μικρές διακυμάνσεις της γραμμής βάσης. Οι δυσκολίες αυτές δεν επέτρεψαν τη χρήση της φασματοσκοπίας FTIR για ποσοτική ανάλυση. Τα φάσματα ερμηνεύτηκαν κυρίως ποιοτικά και σε μερικές περιπτώσεις ημιποσοτικά. Είναι φανερό ότι για αυτούς τους χρόνους γήρανσης δεν προκαλούνται χημικές μεταβολές ανιχνεύσιμες με FTIR. Οι ποσότητες του υδροξειδίου του ασβεστίου και της μεθυλοκυτταρίνης που αποτίθενται με τις επεμβάσεις συντήρησης είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης.

10.2. Σειρά Δειγμάτων Whatman X

10.2.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση

Τα δείγματα (80 φύλλα χαρτιού Whatman διαστάσεων 23 cm x 28,5 cm, η μεγάλη διάσταση είναι παράλληλη στην MD) κατανεμήθηκαν με τυχαίο τρόπο σε 4 γενικές κατηγορίες που υπέστησαν τις αντίστοιχες κατεργασίες (R, H, C, M), όπως φαίνεται στον πίνακα 9. Λεπτομέρειες των κατεργασιών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Κατεργασία	1 ^ο Λουτρό (30 min)		2 ^ο Λουτρό (30 min)		3 ^ο Λουτρό (30 min)	
		pH		pH		pH
H	απιον. H ₂ O	6,54	απιον. H ₂ O	6,53	απιον. H ₂ O	6,51
C	απιον. H ₂ O	7,12	Απιον. H ₂ O	7,06	Ημικορ. Ca(OH) ₂	12,16
M	απιον. H ₂ O	6,71	απιον. H ₂ O	6,71	Διάλυμα MC1%	6,70

Πίνακας 28: Κατεργασίες της σειράς δειγμάτων Whatman X. Στον πίνακα φαίνονται οι τιμές του pH των διαλυμάτων μετά το κάθε λουτρό (pH απιονισμένου νερού: 5,40-5,50, pH κορεσμένου Ca(OH)₂: 12,45, pH ημικορεσμένου Ca(OH)₂: 12,21)

Μετά τις επεμβάσεις συντήρησης, από 20 φύλλα για κάθε χρόνο γήρανσης που περιείχαν 5 φύλλα από κάθε κατηγορία R, H, C, και M (πίνακας 9) αναρτήθηκαν από συρμάτινο ικρίωμα και τοποθετήθηκαν σε ανοξειδωτο χαλύβδινο δοχείο 30 λίτρων. Χρησιμοποιήθηκαν έτσι 3 δοχεία με 20 φύλλα το καθένα για χρόνους γήρανσης 40, 80 και 120 ημέρες. Σε κάθε δοχείο τοποθετήθηκαν επίσης 4 ποτήρια ζέσεως που περιείχαν 70 g NaCl σε 125 g H₂O το καθένα. Τα δείγματα κλιματίστηκαν για 3 ημέρες σε υγρασία 76% περίπου, όπως περιγράφηκε στη σειρά Whatman W. Μετά τον κλιματισμό, τα δοχεία ξανασφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε πυριατήριο, σε θερμοκρασία 80 ± 1°C. Σύμφωνα με τον *Greenspan (1977)* η σχετική υγρασία μέσα στα δοχεία ρυθμίστηκε στο 76,29 ± 0,65 % (για θερμοκρασία 80°C). Σε μέρος των δειγμάτων που υπέστησαν γήρανση 40 και 120 ημερών, η τεχνητή γήρανση συνεχίστηκε για 120 ημέρες ακόμα. Έτσι τελικά, παράχθηκαν δείγματα με χρόνους γήρανσης 0, 40, 80, 120, 160 και 240 ημερών.

Μετά το τέλος της τεχνητής γήρανσης, τα φύλλα κόπηκαν με βιβλιοδετική ψαλίδα ακριβείας σε λωρίδες πλάτους 15±0,1 mm, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών. Από τις λωρίδες αυτές παράχθηκαν επίσης τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στο CISorp, την πορομετρία Hg και το XRD. Σε μέρη των αρχικών φύλλων ικανού πλάτους έγιναν μετρήσεις χρώματος με το χρωματόμετρο. Οι μετρήσεις TMA έγιναν σε λωρίδες πλάτους 5±0,1 mm και μήκους 3,0 cm. Τα κομμάτια των λωρίδων, (μετά τη θραύση τους κατά τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών) χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του pH, της υγρασίας, του βαθμού πολυμερισμού και την προετοιμασία των δειγμάτων του FTIR.

Πριν από τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών, οι λωρίδες του χαρτιού προκλιματίστηκαν για 1 ημέρα στους 23 ± 1°C και 25 ± 2% και μετά κλιματίστηκαν για 24 ώρες στους 23 ± 1°C και 50 ± 2% RH. Στις ίδιες συνθήκες έγιναν και οι μετρήσεις.

10.2.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο

10.2.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)

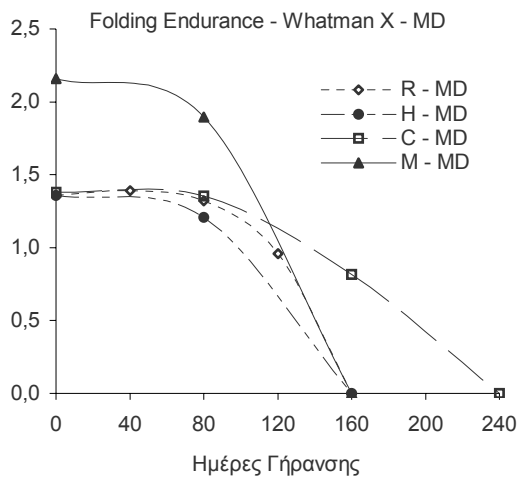
10.2.2.1.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αντοχής στις αναδιπλώσεις.

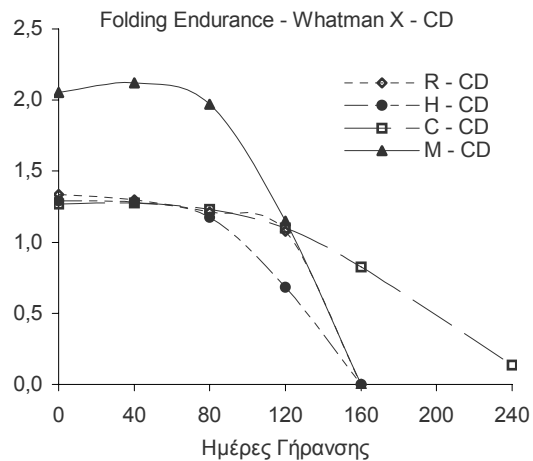
Αριθμός Αναδιπλώσεων - Whatman X - MD							Αριθμός Αναδιπλώσεων - Whatman X - CD						
	0	40	80	120	160	240		0	40	80	120	160	240
R - MD	23,55	25,73	21,73	9,17	0,00	0,00	R - CD	22,05	20,90	16,83	12,09	0,00	0,00
H - MD	23,45		16,53		0,00	0,00	H - CD	19,90	19,40	15,67	5,00	0,00	0,00
C - MD	24,50		22,87		6,75	0,76	C - CD	18,75	19,14	17,34	12,91	7,90	1,28
M - MD	177,92		81,50		0,00	0,00	M - CD	136,06	152,50	102,17	15,53	0,00	0,00

Folding Endurance - Whatman X - MD							Folding Endurance - Whatman X - CD						
	0	40	80	120	160	240		0	40	80	120	160	240
R - MD	1,36	1,39	1,32	0,96	0,00	0,00	R - CD	1,34	1,30	1,21	1,08	0,00	0,00
H - MD	1,36		1,21		0,00	0,00	H - CD	1,29	1,28	1,17	0,68	0,00	0,00
C - MD	1,38		1,35		0,82	0,06	C - CD	1,27	1,27	1,23	1,10	0,83	0,14
M - MD	2,16		1,90		0,00	0,00	M - CD	2,05	2,12	1,97	1,15	0,00	0,00

Πίνακας 29: Αποτελέσματα αριθμού αναδιπλώσεων και αντοχής στις αναδιπλώσεις της σειράς Whatman X.



Εικόνα 94: Αντοχή στις αναδιπλώσεις, Whatman X MD. Μόνο για την σειρά C παρουσιάζεται το σημείο 240 ημερών, αφού η αντοχή των άλλων σειρών έχει μηδενιστεί από τις 160 ημέρες.



Εικόνα 95: Αντοχή στις αναδιπλώσεις, Whatman X CD. Μόνο για την σειρά C παρουσιάζεται το σημείο 240 ημερών, αφού η αντοχή των άλλων σειρών έχει μηδενιστεί από τις 160 ημέρες.

10.2.2.1.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Όσον αφορά την άμεση επίδραση των επεμβάσεων συντήρησης στα δείγματα R, H και C, δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές της FE. Σημαντική αύξηση της FE προκαλείται στα δείγματα M. Ο εμποτισμός με μεθυλοκυτταρίνη αυξάνει σημαντικά την αντοχή στις αναδιπλώσεις. Δεδομένου ότι η αντοχή στις αναδιπλώσεις εξαρτάται από την αντοχή του χαρτιού αλλά και από την ευκαμψία του, **ο εμποτισμός με μεθυλοκυτταρίνη αυξάνει τη χρηστικότητα του χαρτιού** χωρίς να το κάνει δύσκαμπτο και ψαθυρό.

Τα αποτελέσματα των δειγμάτων της σειράς W και της σειράς X πριν υποστούν γήρανση (0 ημερών) παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές. Η αντοχή στις αναδιπλώσεις της σειράς W είναι σημαντικά μεγαλύτερη, κάτι που συμβαίνει και για τα γηρασμένα δείγματα των 7, 14 και 21 ημερών σε σχέση με τα δείγματα της σειράς X των 0 ημερών γήρανσης. Η ανακολουθία αυτή οφείλεται στην έλλειψη προκλιματισμού των δειγμάτων W. Όπως έχει αναφερθεί στο θεωρητικό μέρος, η αντοχή στις αναδιπλώσεις επηρεάζεται έντονα από την περιεχόμενη υγρασία του χαρτιού. Τα δείγματα WR φυλάσσονταν σε σχετικά υγρές συνθήκες⁴⁰. Τα υπόλοιπα δείγματα W υπέστησαν υδατική επεξεργασία, άρα η ξήρανσή τους ξεκίνησε από πλήρη κορεσμό με νερό. Τα γηρασμένα δείγματα W, μέσα στα δοχεία τεχνητής γήρανσης βρίσκονταν σε συνθήκες 75% RH. Κατά τον κλιματισμό των δειγμάτων αυτών, η σχετική υγρασία του 50% (συνθήκες κλιματισμού) προσεγγίστηκε από υψηλότερες τιμές σχετικής υγρασίας. Τα δείγματα όμως της σειράς X, υπέστησαν πρώτα προκλιματισμό (25% RH) και μετά κλιματισμό στο 50% RH. Το αποτέλεσμα είναι ότι λόγω υστέρησης, τα δείγματα που δεν υπέστησαν προκλιματισμό (W) είχαν μεγαλύτερη ποσότητα περιεχόμενου νερού από αυτά της σειράς X, με συνέπεια να δώσουν περισσότερες αναδιπλώσεις.

Ο προκλιματισμός των δειγμάτων σε παρόμοιες μελέτες είναι απολύτως απαραίτητος, γιατί "σβήνει" τη θερμική και υγρασιακή ιστορία των δειγμάτων, επιτρέποντας τον καθορισμό του περιεχόμενου νερού τους με απόλυτο τρόπο. Η έλλειψη του προκλιματισμού θεωρείται η κύρια αιτία που πολλοί ερευνητές αναφέρουν αύξηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις μετά από υδατικές επεξεργασίες (βλ. θεωρητικό μέρος). Τέτοια αύξηση δεν παρατηρήθηκε στο χαρτί Whatman στην παρούσα εργασία. Το θέμα της άμεσης επίδρασης των υδατικών επεξεργασιών θα εξεταστεί παρακάτω αναλυτικότερα. Με βάση το παραπάνω σκεπτικό, τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων των μηχανικών αντοχών της σειράς W δε θεωρούνται αξιόπιστα. Οι μετρήσεις όμως αυτές έδειξαν με τον παραστατικότερο τρόπο της σημασία του προκλιματισμού και γι' αυτό το λόγο παρουσιάζονται.

Όσον αφορά την επίδραση των επεμβάσεων στην ταχύτητα της γήρανσης, μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

- Η αντοχή στις αναδιπλώσεις είναι περισσότερο ευαίσθητη στην τεχνητή γήρανση από την αντοχή στον εφελκυσμό. Ελάττωσή της μετριέται σε κάποιες περιπτώσεις από τις πρώτες 40 ημέρες.
- Η FE των δειγμάτων R, σε αυτές της συνθήκες γήρανσης μηδενίζεται στις 160 ημέρες περίπου. Το ίδιο συμβαίνει και με τα δείγματα H και M, αλλά οι πορείες που ακολουθούνται είναι διαφορετικές.
- Τα δείγματα M έχουν καλύτερες (έως τις 120 ημέρες) ή ίδιες αντοχές με τα R. Αυτό σημαίνει ότι ο εμποτισμός με μεθυλοκυτταρίνη δεν επηρεάζει αρνητικά τη διάρκεια ζωής των δειγμάτων. Αντίθετα αυξάνει την αντοχή και τη χρηστικότητά τους για τουλάχιστον τα πρώτα ¾ του χρόνου ζωής τους.
- Τα δείγματα H έχουν ίδιες (έως τις 80 ημέρες περίπου) ή χειρότερες αντοχές από τα R. Η έκπλυση με απιονισμένο νερό επηρεάζει αρνητικά τη διάρκεια ζωής των δειγμάτων. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στην έκπλυση ιχνών

⁴⁰ Μόλις το πρόβλημα έγινε αντιληπτό λήφθηκαν άμεσα μέτρα για την βελτίωση των συνθηκών φύλαξης των δειγμάτων.



κατιόντων της 2^{15} ομάδας του περιοδικού συστήματος (κυρίως Ca και Mg, που προέρχονται από τα νερά επεξεργασίας κατά την κατασκευή του χαρτιού) από το απιονισμένο νερό. Όπως έχει συζητηθεί παραπάνω, τα ιόντα αυτά περιορίζουν τη δράση της υδρόλυσης, εξουδετερώνοντας μέρος της ενεργού οξύτητας του χαρτιού.

- Η αντοχή των αποξινισμένων δειγμάτων εξελίσσεται παρόμοια με την αντοχή των μη επεξεργασμένων για τις πρώτες 120 ημέρες. Μετά, ενώ τα δείγματα R, H και M καταρρέουν εντός 40 ημερών, τα αποξινισμένα δείγματα παρουσιάζουν μια σταδιακή ελάττωση της αντοχής τους. Ακόμα και στις 240 ημέρες, ενώ οι αντοχές των άλλων σειρών (R, H και M) έχουν μηδενιστεί από τις 160 ημέρες, τα αποξινισμένα δείγματα ακόμα μπορούν να δώσουν 1 ή και περισσότερες αναδιπλώσεις. Το αποξινισμένο χαρτί στις 240 ημέρες T.G. μπορεί να θεωρηθεί οριακά χρηστικό, αφού δε διαλύεται κατά τη χρήση αλλά αν διπλωθεί αδυνατίζει τόσο που ή σπάει άμεσα ή θα σπάσει σε επόμενη χρήση. Αν παραδεχτούμε απλώς για λόγους σύγκρισης ότι ο χρόνος ζωής του χαρτιού τελειώνει με το μηδενισμό της αντοχής του στις αναδιπλώσεις, τότε μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η αποξίνιση σχεδόν διπλασίασε το χρόνο ζωής του χαρτιού Whatman.
- Η πραγματική χρηστική αντοχή των άλλων σειρών, χάθηκε μεταξύ των 120 και 160 ημερών. Για το αποξινισμένο χαρτί, η απώλεια της χρηστικής αντοχής συνέβη μετά τις 160 ημέρες. Κρίνοντας από το ρυθμό μεταβολής της FE, η απώλεια συμβαίνει περίπου στις 200 ημέρες. Με τους παραπάνω αριθμούς προκύπτει ότι τα αποξινισμένα δείγματα έχουν περίπου 1,5 φορές τη χρηστική διάρκεια ζωής των μη αποξινισμένων, ή, διατυπωμένο αλλιώς ότι η αποξίνιση αυξάνει το χρόνο χρήσιμης ζωής του χαρτιού Whatman κατά το μισό του αρχικού.

Παρά τα όσα αναφέρονται στη σχετική βιβλιογραφία (βλ. θεωρητικό μέρος), η μεταβολή της αντοχής στις αναδιπλώσεις δε βρέθηκε να εξαρτάται γραμμικά από το χρόνο της γήρανσης. Επιπλέον, η ταχύτητα της μεταβολής αυτής δεν ελαττώνεται στο τελικό στάδιο της γήρανσης. Αντίθετα, παρατηρείται μια επιτάχυνση της απώλειας της FE, η οποία οδηγεί σε κατάρρευση των δειγμάτων εντός πολύ μικρού χρονικού διαστήματος. Αυτή η κινητική εικόνα παραπέμπει σε κινητική αυτοκαταλυόμενης αντίδρασης. Η επιτάχυνση της γήρανσης και η απόκλιση της μεταβολής από το γραμμικό μοντέλο αποδίδεται στο ότι η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε κλειστά δοχεία. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, τα πτητικά προϊόντα της γήρανσης κατακρατούνται στο κλειστό δοχείο με συνέπεια να προσροφώνται από τα δείγματα. Τα προϊόντα της γήρανσης του χαρτιού περιλαμβάνουν διοξείδιο του άνθρακα, αλδεΐδες, κετόνες και οργανικά οξέα μικρού μοριακού βάρους (κυρίως μυρμηκικό και οξικό οξύ), τα οποία είναι και τα πιο σημαντικά στην παρούσα συζήτηση. Με την εξέλιξη της γήρανσης, η συγκέντρωση των οξέων συνεχώς αυξάνεται με συνέπεια τη συνεχή αύξηση της ταχύτητας της όξινης υδρόλυσης. Όπως θα φανεί και παρακάτω, η υπόθεση της αυτοκαταλυόμενης αντίδρασης ενισχύεται και υποστηρίζεται απόλυτα από τα αποτελέσματα του pH και του βαθμού πολυμερισμού. Παρόμοια αποτελέσματα έχει παρουσιάσει ο *Shahani (1995)*, ο οποίος υποστηρίζει και αυτός ότι η μεταβολή της αντοχής στις αναδιπλώσεις για τεχνητή γήρανση σε κλειστά δοχεία ακολουθεί κινητική αυτοκαταλυόμενης αντίδρασης.

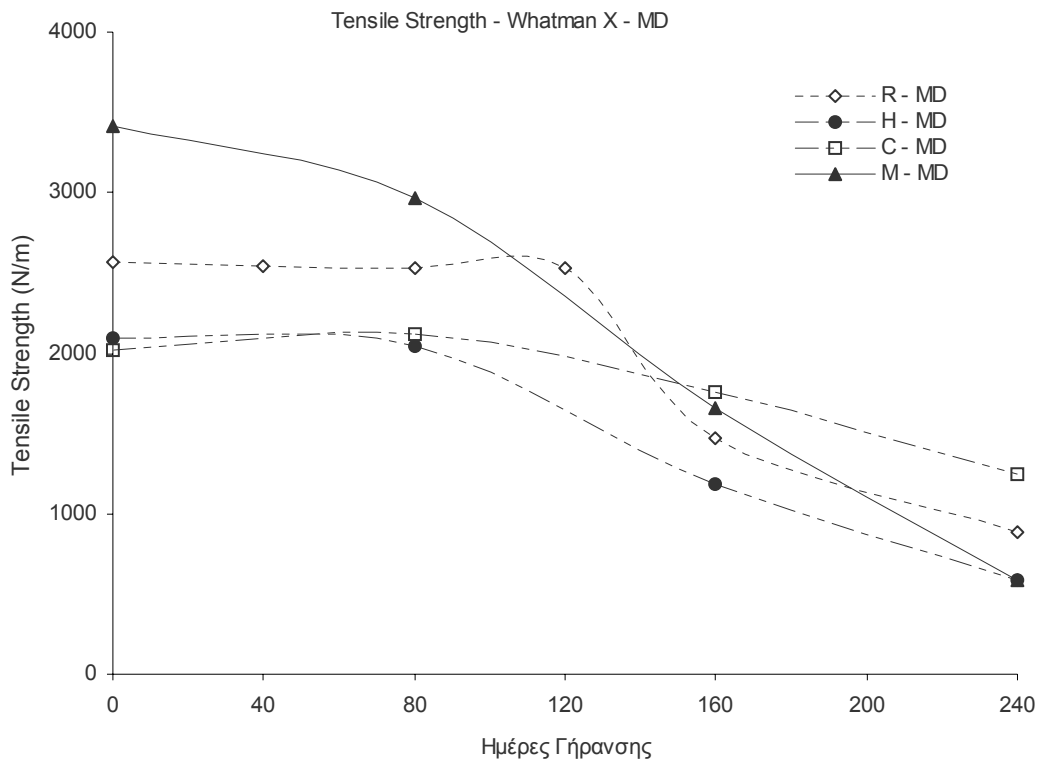
10.2.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength)

10.2.2.2.1. Αποτελέσματα

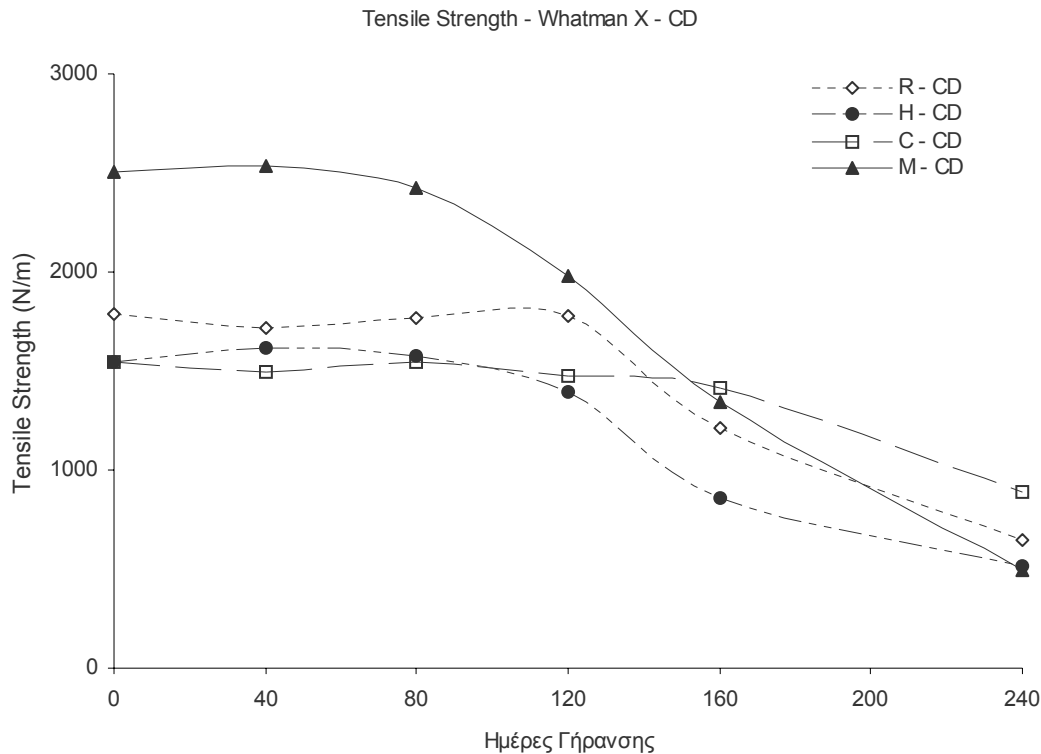
Στον πίνακα και τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της εφελκυστικής αντοχής.

Tensile Strength - Whatman X - MD							Tensile Strength - Whatman X - CD						
	0	40	80	120	160	240		0	40	80	120	160	240
R - MD	2568	2537	2525	2531	1469	887	R - CD	1790	1722	1772	1775	1214	650,6
H - MD	2089		2038		1188	590	H - CD	1542	1612	1573	1395	854	517,5
C - MD	2023		2120		1757	1241	C - CD	1550	1492	1547	1472	1414	891,9
M - MD	3408		2963		1658	592	M - CD	2510	2537	2427	1978	1342	496,4

Πίνακας 30: Αποτελέσματα εφελκυστικής αντοχής της σειράς Whatman X



Εικόνα 96: Αντοχή στον εφελκυσμό, Whatman X MD.



Εικόνα 97: Εφελκυστική αντοχή, Whatman X, CD97

10.2.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Όσον αφορά τις άμεσες συνέπειες των επεμβάσεων, ισχύουν οι παρατηρήσεις που έγιναν στη σειρά Whatman W: Η αποξίνιση και το πλύσιμο ελάττωσαν την εφελκυστική αντοχή στο 0,8 με 0,85 της αρχικής, ενώ η στερέωση αύξησε σημαντικά την εφελκυστική αντοχή των δειγμάτων. Παρόμοια ελάττωση δεν εμφανίζεται στην αντοχή στις αναδιπλώσεις. **Η αντοχή στον εφελκυσμό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ανιχνεύσει τις άμεσες επιδράσεις των επεμβάσεων.** Η φύση των επιδράσεων αυτών δεν είναι γνωστή και θα διερευνηθεί παρακάτω.

Η επίδραση της τεχνητής γήρανσης στην εφελκυστική αντοχή παρουσιάζει διαφορετική εικόνα από αυτή της αντοχής στις αναδιπλώσεις. Με εξαίρεση τα δείγματα Μ που αρχίζουν να εμφανίζουν ελάττωση της αντοχής τους στις 80 ημέρες, τα άλλα δείγματα δεν παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές μέχρι τις 120 ημέρες τεχνητής γήρανσης. Από το σημείο αυτό και μέχρι τις 160 ημέρες, οι αντοχές των δειγμάτων R, H και M ελαττώνονται απότομα, ενώ των δειγμάτων C παραμένουν περίπου στα ίδια επίπεδα και ελαττώνονται με αργό ρυθμό μετά τις 160 ημέρες. Όπως συνέβη και με την αντοχή στις αναδιπλώσεις, τα δείγματα H συμπεριφέρονται χειρότερα, ενώ τα δείγματα C καλύτερα από τα R. Τα δείγματα Μ έχουν για τις πρώτες 160 ημέρες συνεχώς καλύτερες αντοχές από τα R, ενισχύοντας περαιτέρω την άποψη ότι η στερέωση με μεθυλοκυτταρίνη μόνο θετικά αποτελέσματα μπορεί να έχει.

Η εφελκυστική αντοχή του χαρτιού εξαρτάται από την αντοχή των ινών και από την αντοχή των δεσμών μεταξύ τους, που παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη από την γήρανση (Williams et al. 1977). Αρχικά, οι ίνες έχουν σημαντικά μεγαλύτερη αντοχή από τους δεσμούς. Αυτό φαίνεται εύκολα από την παρατήρηση της περιοχής θραύσης, στην οποία φαίνονται ίνες να προεξέχουν (βλ. αποτελέσματα FOM). Έτσι, στα αρχικά στάδια της γήρανσης οι δεσμοί καθορίζουν την εφελκυστική αντοχή. Με την πρόοδο της γήρανσης, η εφελκυστική αντοχή των ινών ελαττώνεται. Όσο παραμένει μεγαλύτερη από την αντοχή των δεσμών δεν παρατηρείται σημαντική ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής του χαρτιού. Στο σημείο που η αντοχή των ινών αρχίζει να γίνεται μικρότερη από την αντοχή των δεσμών, τότε αρχίζει και ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής του χαρτιού (Williams et al. 1977, σελ.

44). Το σημείο θραύσης εμφανίζει όλο και λιγότερα ινίδια. Μπορούμε να πούμε λοιπόν ότι το πρώτο σημείο καμψής της αντοχής στον εφελκυσμό του χαρτιού σηματοδοτεί την πτώση της εφελκυστικής αντοχής των ινών κάτω από την αντοχή των δεσμών. Το σημείο αυτό είναι πολύ εμφανές για τα δείγματα R και H και βρίσκεται στην περιοχή των 120 ημερών.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της αντοχής στις αναδιπλώσεις με αυτά της αντοχής στον εφελκυσμό, μπορούμε να δούμε ότι η εφελκυστική αντοχή δεν μπορεί να αποτελέσει ένα ευαίσθητο κριτήριο της χρησιμότητας των δειγμάτων: Η αντοχή στον εφελκυσμό των δειγμάτων C240 είναι οριακά μεγαλύτερη από αυτή των δειγμάτων H160. Παρόλα αυτά, τα δείγματα C240 μπορούν να δώσουν μερικές αναδιπλώσεις ενώ τα H160 όχι. Η διαφορά στην εφελκυστική αντοχή των R160 και C160 είναι μικρή αλλά ενώ τα C160 δίνουν κατά μέσον όρο 7 αναδιπλώσεις και είναι απόλυτα χρηστικά τα R160 καταρρέουν. **Η διακριτικότητα της μεθόδου είναι χαμηλή:** σχετικά μικρές μεταβολές της αντοχής στον εφελκυσμό οδηγούν σε πλήρη απώλεια της χρησιμότητας. Τα συμπεράσματα αυτά συμφωνούν με την βιβλιογραφία και δείχνουν ότι **η αντοχή στις αναδιπλώσεις αποτελεί καλύτερο κριτήριο της χρησιμότητας των δειγμάτων από ότι η εφελκυστική αντοχή. Η ευαισθησία της μεθόδου στην τεχνητή γήρανση δεν είναι σταθερή:** στα πρώτα στάδια της γήρανσης (περίπου το μισό του χρόνου ζωής των δειγμάτων) η μέθοδος δεν καταγράφει στατιστικά σημαντικές μεταβολές, ενώ για ένα σχετικά μικρό επόμενο χρονικό διάστημα η εφελκυστική αντοχή ελαττώνεται απότομα.

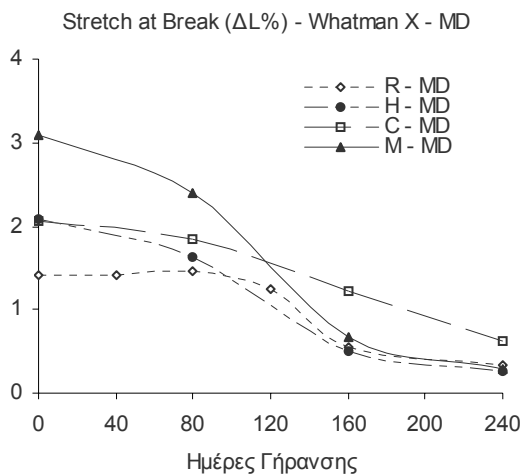
10.2.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break)

10.2.2.3.1. Αποτελέσματα

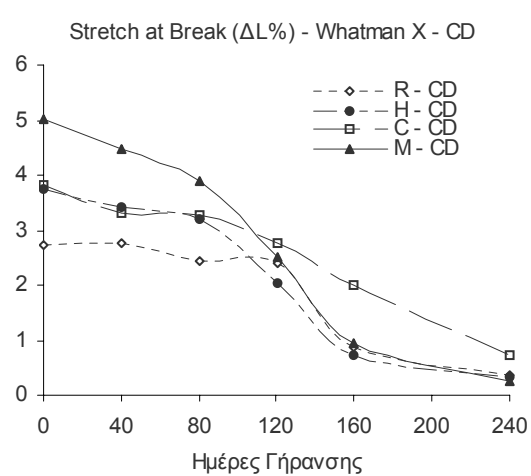
Στον πίνακα και τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων επιμήκυνσης κατά τη θραύση.

STRETCH AT BREAK (ΔL %) - Whatman X - MD							STRETCH AT BREAK (ΔL %) - Whatman X - CD						
	0	40	80	120	160	240		0	40	80	120	160	240
R - MD	1,42	1,41	1,47	1,25	0,54	0,33	R - CD	2,72	2,76	2,45	2,39	0,88	0,36
H - MD	2,09		1,63		0,50	0,28	H - CD	3,73	3,40	3,19	2,02	0,71	0,34
C - MD	2,07		1,86		1,22	0,63	C - CD	3,83	3,30	3,28	2,77	2,02	0,73
M - MD	3,09		2,39		0,68	0,29	M - CD	5,03	4,49	3,90	2,52	0,93	0,27

Πίνακας 31: Αποτελέσματα μετρήσεων επιμήκυνσης κατά τη θραύση της σειράς Whatman X



Εικόνα 98: Επιμήκυνση κατά τη θραύση, Whatman X, MD



Εικόνα 99: Επιμήκυνση κατά τη θραύση, Whatman X, CD

10.2.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Οι άμεσες συνέπειες των επεμβάσεων είναι ίδιες με αυτές που παρατηρήθηκαν και στην σειρά W: Αύξηση των τιμών της SAB για τα δείγματα H και C λόγω της δράσης του νερού και σημαντική αύξηση της SAB των δειγμάτων που έχουν εμποτιστεί με μεθυλοκυτταρίνη. **Η αύξηση της SAB και της FE δείχνει ότι η αύξηση της αντοχής που επιτυγχάνεται με τον εμποτισμό με μεθυλοκυτταρίνη δεν γίνεται εις βάρος της ελαστικότητας και της ευκαμψίας. Αντίθετα, αυτές οι ιδιότητες των δειγμάτων βελτιώνονται σημαντικά.**

Όσον αφορά την επίδραση της γήρανσης, παρατηρείται μια μικρή ελάττωση για τις πρώτες 80 ημέρες που γίνεται πιο απότομη με την πρόοδο της γήρανσης. Η ταχύτητα της μεταβολής ελαττώνεται ξανά μετά τις 160 ημέρες. Τα δείγματα H συμπεριφέρονται χειρότερα, ενώ τα δείγματα C καλύτερα από τα R. Τα δείγματα M έχουν για τις πρώτες 120 ημέρες συνεχώς υψηλότερη SAB από τα R.

Οι μεταβολές της SAB είναι χειρότερο κριτήριο από την αντοχή στις αναδιπλώσεις αλλά καλύτερο από την αντοχή στον εφελκυσμό όσον αφορά τη συμπεριφορά κατά τη γήρανση. Είναι εξίσου καλό κριτήριο με την αντοχή στον εφελκυσμό όσον αφορά τις άμεσες επιδράσεις των επεμβάσεων, αλλά δείχνει προς αντίθετη κατεύθυνση.

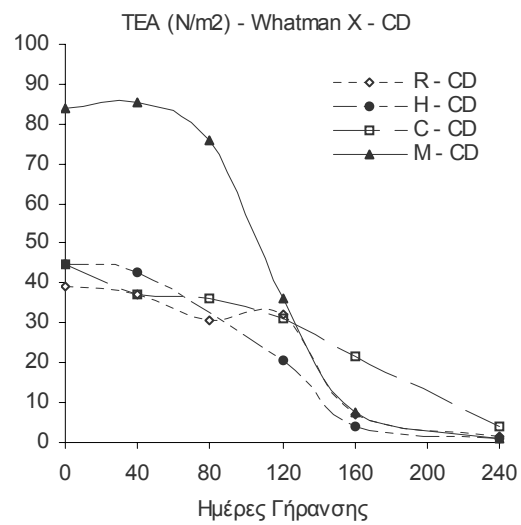
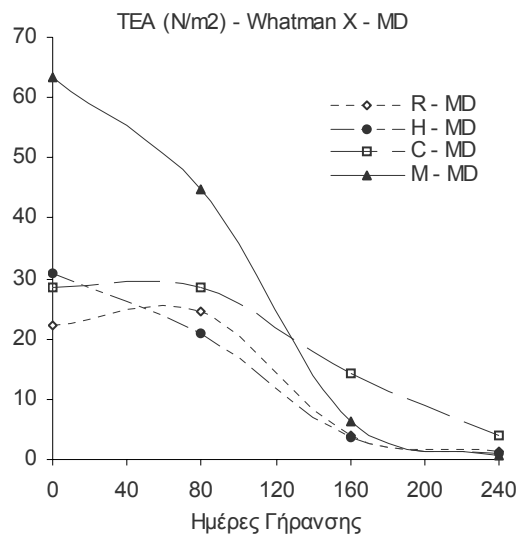
10.2.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό

10.2.2.4.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό.

TEA (N/m ²) - Whatman X - MD					TEA (N/m ²) - Whatman X - CD						
	0	80	160	240	0	40	80	120	160	240	
R - MD	22,2	24,7	4,1	1,2	R - CD	39,4	37,0	30,5	32,4	7,0	1,4
H - MD	30,7	21,0	3,5	0,9	H - CD	44,6	42,6		20,8	4,0	0,9
C - MD	28,5	28,7	14,4	4,1	C - CD	44,5	37,3	36,2	31,0	21,7	3,9
M - MD	63,5	44,7	6,2	0,7	M - CD	84,0	85,4	75,9	36,3	7,7	0,8

Πίνακας 32: Αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό της σειράς Whatman X



Εικόνα 100: Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Whatman X, MD

Εικόνα 101: Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Whatman X, CD

10.2.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Οι υδατικές επεξεργασίες έχουν ως αποτέλεσμα τη μικρή άμεση αύξηση της TEA των αντίστοιχων δειγμάτων (H και C). Υπερδιπλασιασμός της TEA παρατηρείται σαν άμεση συνέπεια της στερέωσης με μεθυλοκυτταρίνη (δείγματα M).

Η πρόοδος της γήρανσης έχει ως συνέπεια την αργή αρχική ελάττωση της TEA όλων των δειγμάτων, η οποία μεταξύ των 80 και 160 ημερών επιταχύνεται. Τα δείγματα H παρουσιάζουν χειρότερη συμπεριφορά ενώ τα δείγματα C την καλύτερη. Τα δείγματα M παρουσιάζουν καλύτερη ή ίδια περίπου συμπεριφορά με τα δείγματα R.



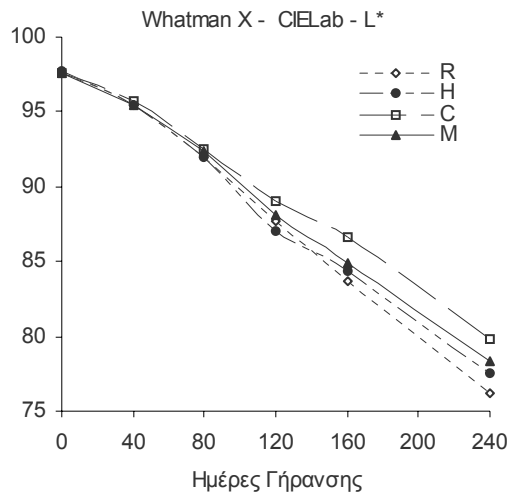
10.2.2.5. Χρωματομετρία

10.2.2.5.1. Αποτελέσματα

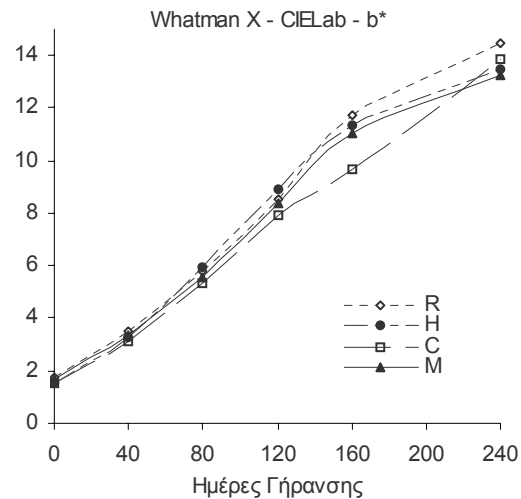
Στους πίνακες και τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος.

Whatman X - CIELab												
	R			H			C			M		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	97,64	-0,19	1,77	97,74	-0,19	1,54	97,65	-0,20	1,53	97,60	-0,19	1,66
40	95,39	0,26	3,52	95,43	0,28	3,29	95,74	0,22	3,12	95,49	0,20	3,33
80	91,97	0,81	5,79	91,92	0,92	5,92	92,52	0,76	5,37	92,41	0,76	5,54
120	87,75	1,79	8,50	87,08	2,02	8,89	89,05	1,47	7,88	88,15	1,72	8,35
160	83,65	3,02	11,69	84,37	2,82	11,34	86,65	1,95	9,71	84,87	2,64	11,04
240	76,23	4,52	14,45	77,51	4,11	13,47	79,80	3,58	13,85	78,40	3,92	13,23

Πίνακας 33: Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος (CIEL*a*b*) της σειράς Whatman X



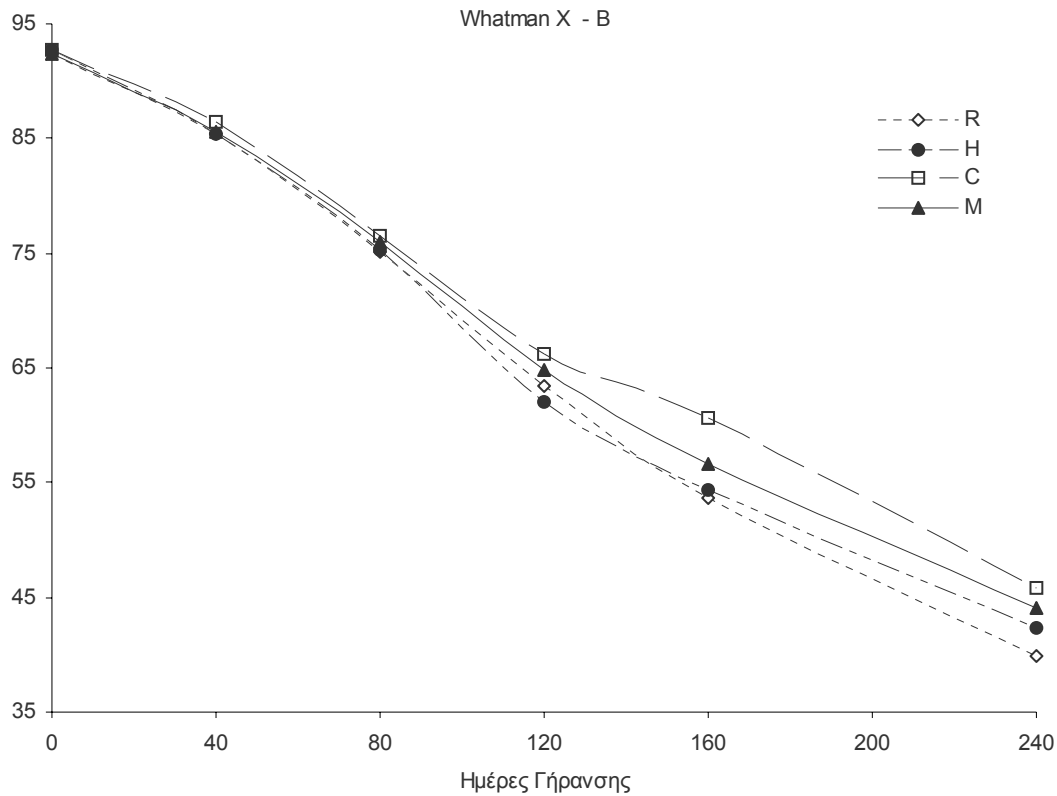
Εικόνα 102: L*, Whatman X



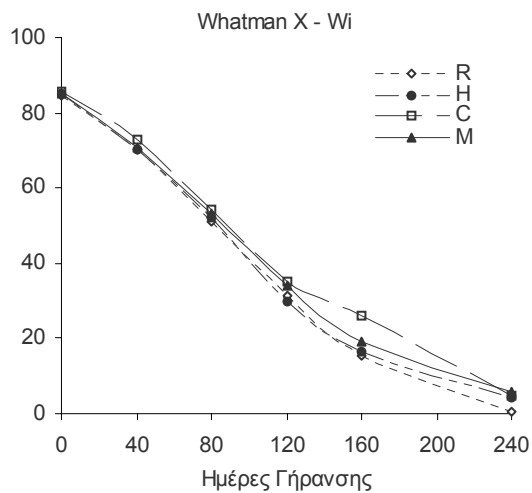
Εικόνα 103: b*, Whatman X

Whatman X - Wi - Yi - B												
	R			H			C			M		
	Wi	Yi	B	Wi	Yi	B	Wi	Yi	B	Wi	Yi	B
0	84,7	2,9	92,5	85,3	2,8	92,7	85,8	2,6	92,8	84,9	2,8	92,4
40	70,3	6,6	85,4	70,4	6,5	85,4	72,7	6,0	86,5	70,5	6,6	85,6
80	51,3	11,9	75,1	51,9	11,7	75,3	54,0	11,1	76,5	53,0	11,4	76,0
120	31,6	18,8	63,4	29,9	19,4	62,1	35,2	17,4	66,2	34,1	17,7	64,9
160	15,5	26,0	53,7	16,6	25,3	54,4	26,0	21,0	60,6	19,4	24,2	56,5
240	0,7	34,6	39,9	4,1	32,3	42,4	4,5	31,6	45,8	5,9	31,1	44,1

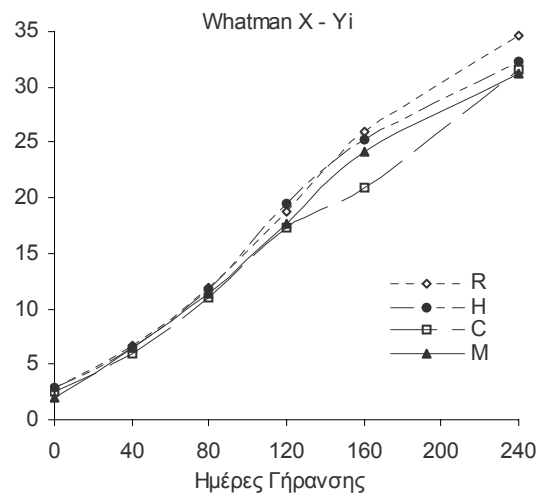
Πίνακας 34: Wi, Yi, Brightness, Whatman X



Εικόνα 104: Brightness, Whatman X



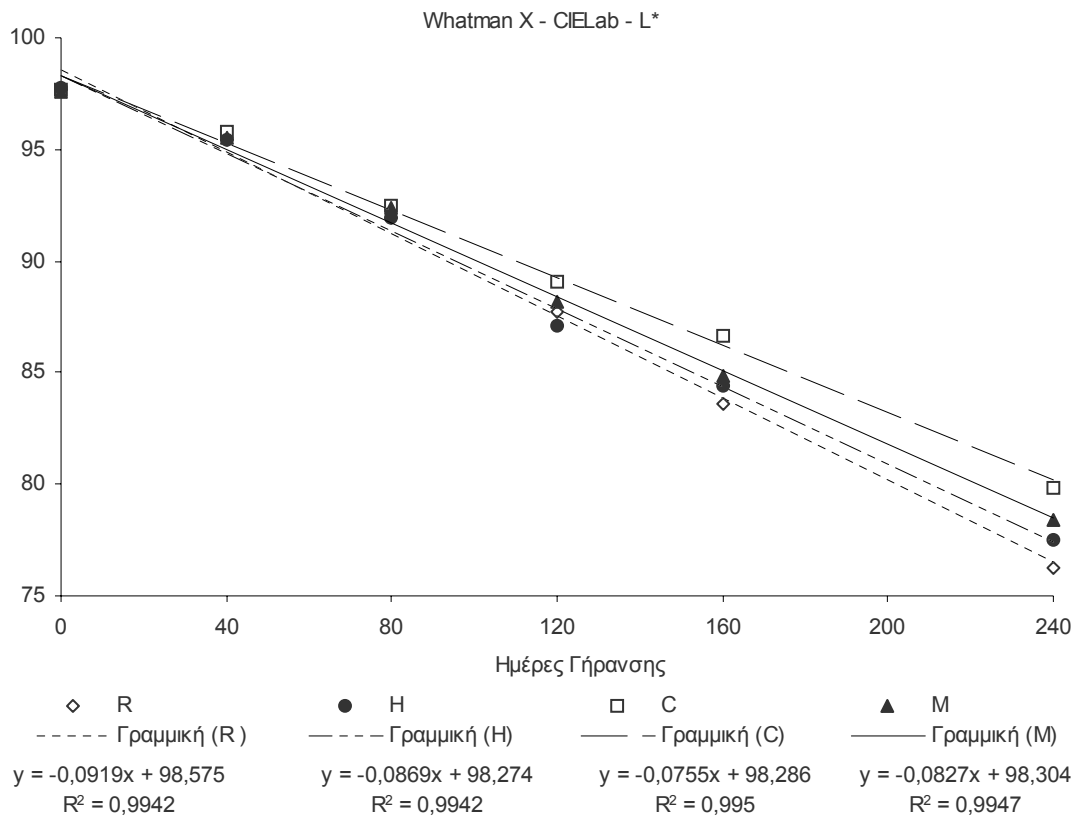
Εικόνα 105: Wi, Whatman X



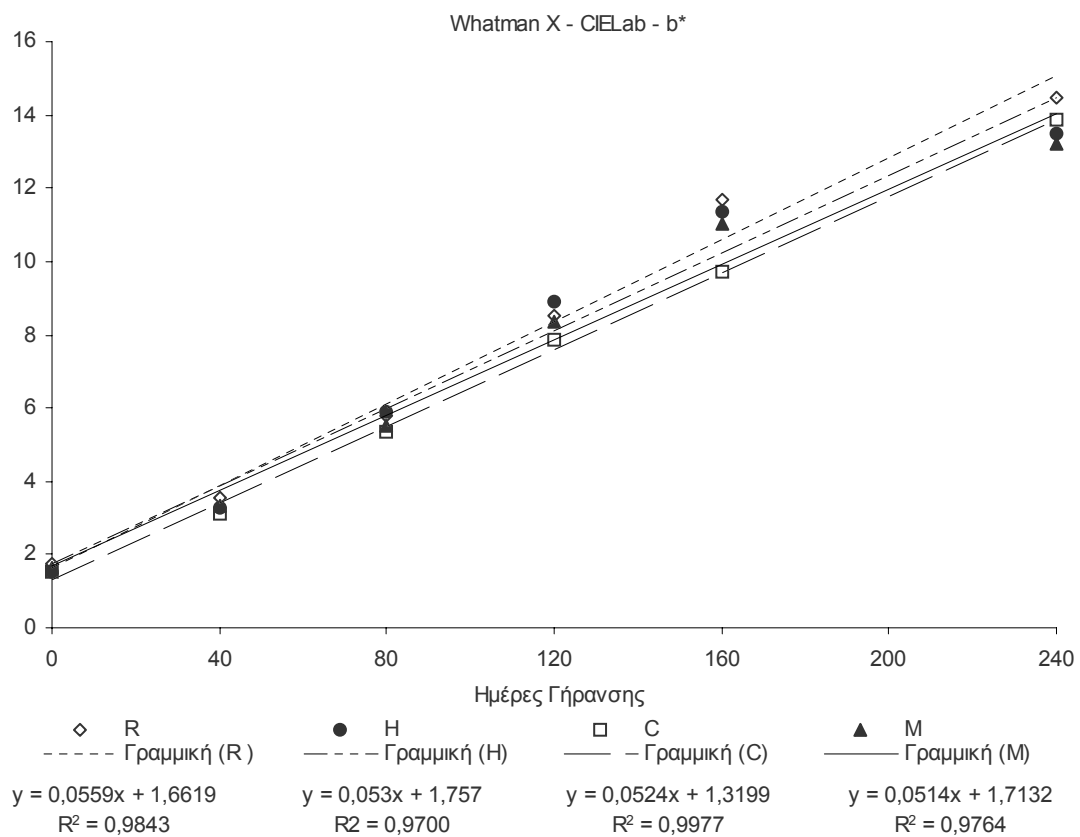
Εικόνα 106: Yi, Whatman X

10.2.2.5.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα

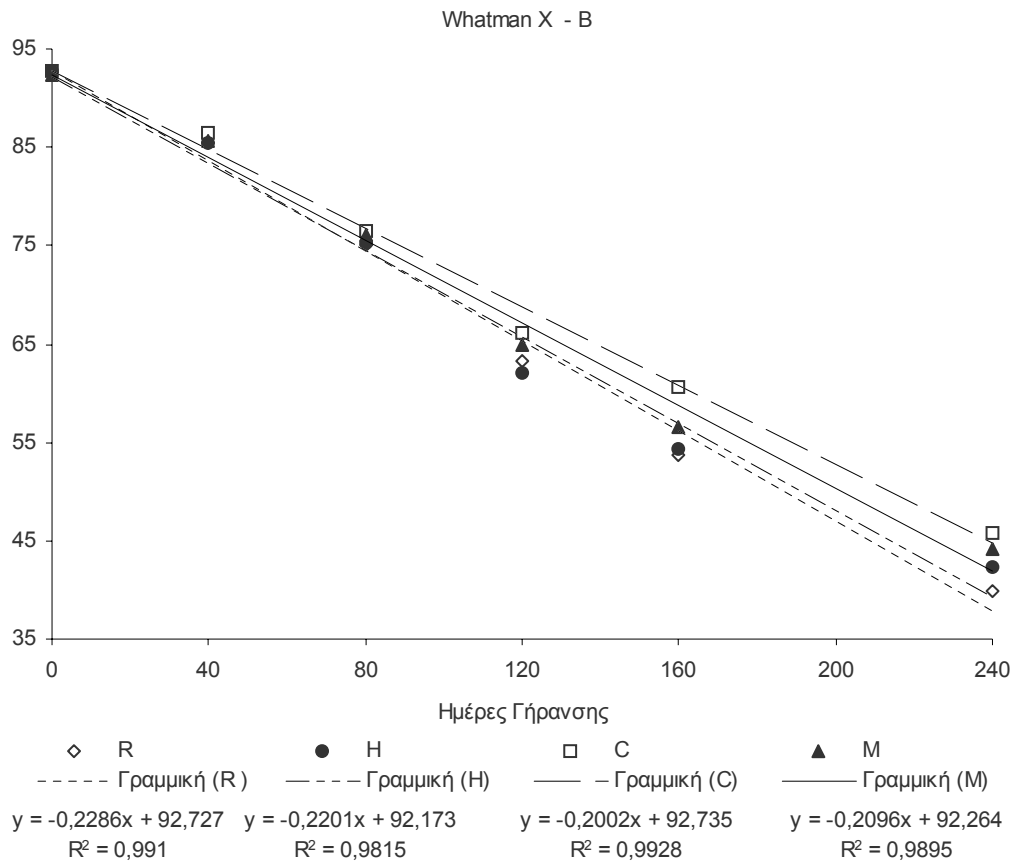
Χρησιμοποιήθηκε ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης (linear regression analysis) για την προσαρμογή των αποτελεσμάτων στο γραμμικό μοντέλο. Η προσαρμογή έγινε με σκοπό τον υπολογισμό των ταχυτήτων μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων και δεν υπονοεί συμμόρφωση σε συγκεκριμένο κινητικό μοντέλο. Τα αποτελέσματα για τις μεταβλητές L^* , b^* και B (Brightness) παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν. Παρόμοια αποτελέσματα έδωσαν και οι άλλες χρωματικές μεταβλητές. Οι συντελεστές προσδιορισμού είναι αρκούντως υψηλοί ($0,97 < R^2 < 0,9977$) ώστε η προσαρμογή να θεωρηθεί ικανοποιητική.



Εικόνα 107: L*, Whatman X, αποτελέσματα γραμμικής παλινδρόμησης



Εικόνα 108: b*, Whatman X, αποτελέσματα γραμμικής παλινδρόμησης



Εικόνα 109: Brightness, Whatman X, αποτελέσματα γραμμικής παλινδρόμησης

Οι μεταβλητές L^* και B ελαττώνονται με την πάροδο του χρόνου της γήρανσης. Οι κλίσεις των ευθειών των 2 μεταβλητών για κάθε επέμβαση ελαττώνονται με την ίδια σειρά: $C > M > H > R$. Επειδή η κλίση είναι αρνητική, οι ταχύτητες μεταβολής των μεταβλητών αυτών σε σχέση με το χρόνο για κάθε επέμβαση αυξάνονται με την ίδια σειρά: $C < M < H < R$. Η μεταβλητή b^* αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου της γήρανσης. Οι κλίσεις των ευθειών για τις τέσσερις επεμβάσεις αυξάνονται με τη σειρά: $M < C < H < R$ και αφού οι κλίσεις είναι θετικές, με την ίδια σειρά αυξάνονται και οι ταχύτητες μεταβολής του b^* για τις τέσσερις επεμβάσεις. Έτσι, αν χρησιμοποιηθούν σαν κριτήριο οι μεταβλητές L^* ή B , καλύτερη συμπεριφορά στη γήρανση έχουν τα δείγματα C και ακολουθούν τα M , H και R . Αν χρησιμοποιηθεί η μεταβλητή b^* , απλώς αλλάζει η σειρά των δύο πρώτων, δηλαδή καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δείγματα M και ακολουθούν τα C , H και R . Οι διαφορές στην ταχύτητα της γήρανσης δεν είναι σημαντικές για τις διάφορες επεμβάσεις. Η μεταβλητή L^* προσαρμόζεται καλύτερα στο γραμμικό μοντέλο και ίσως δίνει λίγο πιο ξεκάθαρα αποτελέσματα.

Η άμεση επίδραση των επεμβάσεων (πριν την Τ.Γ.) στο χρώμα είναι πολύ μικρή όπως αναμενόταν, αφού το χαρτί Whatman είναι ένα σύγχρονο λευκό χαρτί που δεν έχει υποστεί φυσική γήρανση. Παρόλα αυτά, η αύξηση της L^* μετά το πλύσιμο είναι στατιστικά σημαντική (student t test, 95% επίπεδο εμπιστοσύνης). Στατιστικά σημαντική είναι επίσης και η ελάττωση του b^* μετά από όλες τις επεμβάσεις. Οι μεταβολές αυτές δείχνουν ότι οι υδατικές κατεργασίες προκαλούν αισθητική αναβάθμιση του χαρτιού.

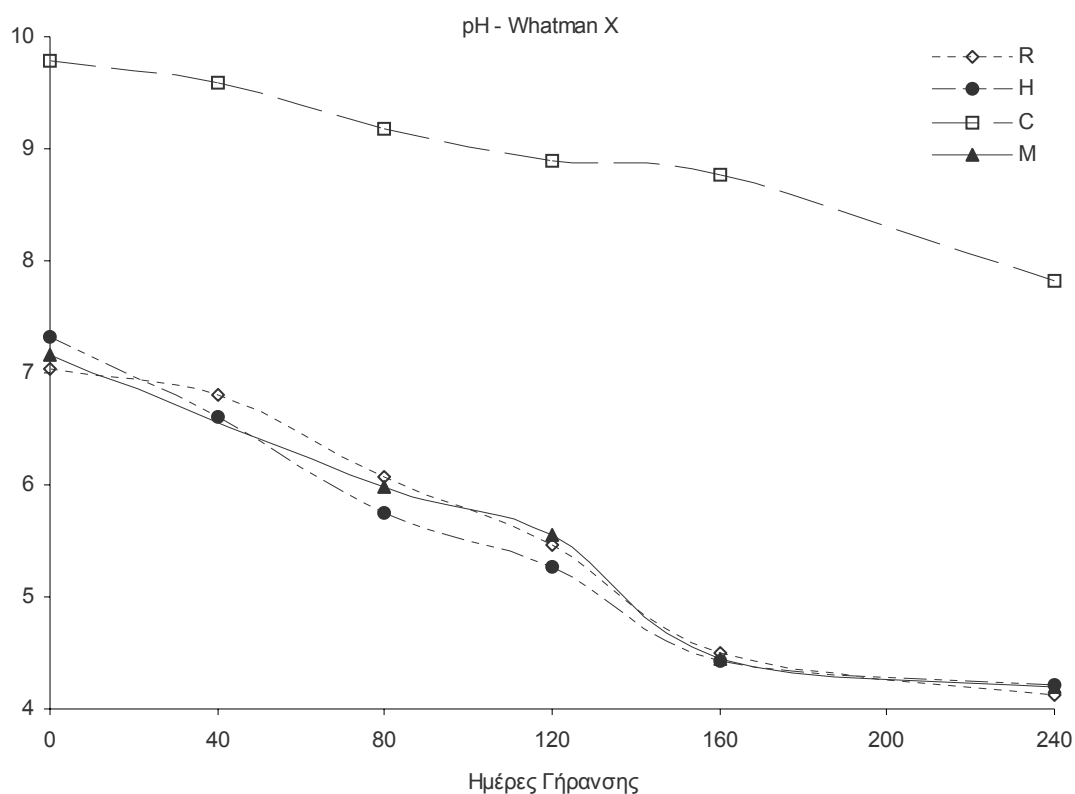
10.2.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος

10.2.2.6.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το γράφημα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH.

pH - ΣΕΙΡΑ Whatman X									
	0	40	80	120	160	240	Κλίση (έως 160 ημ.) $\Delta(\text{pH})/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	7,03	6,80	6,08	5,46	4,50	4,12	-0,0160	100	0
H	7,32	6,61	5,75	5,27	4,42	4,21	-0,0178	111	11
C	9,79	9,59	9,17	8,90	8,77	7,82	-0,0068	43	-58
M	7,15		5,98	5,56	4,45	4,19	-0,0161	101	1

Πίνακας 35: pH δειγμάτων σειράς Whatman X. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του με ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης, (στήλη κλίση) καθώς και η σχετική ταχύτητα μεταβολής του pH των κατεργασμένων δειγμάτων ως προς το R μέχρι τις 160 ημέρες Τ.Γ.



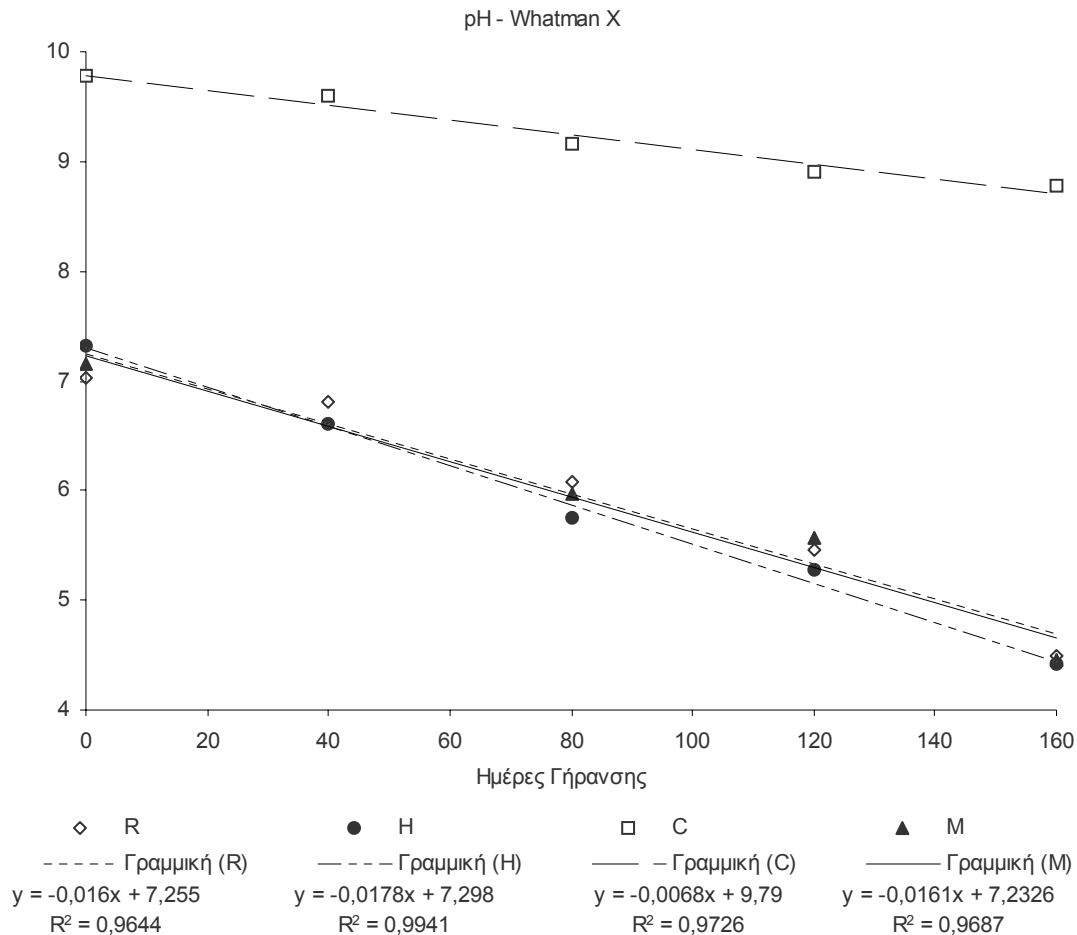
Εικόνα 110: pH δειγμάτων σειράς Whatman X

10.2.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αποξίνιση αύξησε σημαντικά το pH των δειγμάτων. Οι άλλες διεργασίες δεν είχαν σημαντική άμεση επίδραση. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι τα δείγματα C, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις μηχανικών αντοχών, είχαν καλύτερη συμπεριφορά κατά την Τ.Γ., καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι **το pH αμέσως μετά την επέμβαση μπορεί να αποτελέσει ένα δείκτη της ανθεκτικότητας του χαρτιού στο χρόνο.**

Χρησιμοποιήθηκε ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης (linear regression analysis) για την προσαρμογή των σημείων μέχρι τις 160 ημέρες Τ.Γ. στο γραμμικό μοντέλο. Το όριο των 160 ημερών ορίστηκε γιατί όπως φαίνεται και από το παραπάνω γράφημα, η μεταβολή του pH μετά τις 160 ημέρες για τις σειρές R, H και M γίνεται με πολύ αργότερο ρυθμό από ό,τι

πριν τις 160 ημέρες. Το pH φτάνει σε μια οριακή τιμή (~ 4,5) και μετά ελαττώνεται πολύ αργά. Αφού το pH είναι ο δεκαδικός αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των H^+ , είναι λογικό το ότι μικρές μεταβολές της συγκέντρωσης των H^+ δίνουν μεγάλες μεταβολές του pH γύρω από την ουδέτερη περιοχή. Ίδιας τάξης μεταβολές της συγκέντρωσης των H^+ θα δίνουν πολύ μικρότερες μεταβολές της τιμής του pH στην όξινη περιοχή. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα. Οι συντελεστές προσδιορισμού είναι αρκούτως υψηλοί ($0,9644 < R^2 < 0,9941$) ώστε η προσαρμογή να θεωρηθεί ικανοποιητική για τον υπολογισμό της μέσης ταχύτητας μεταβολής του pH.



Εικόνα 111: Ελάττωση του pH δειγμάτων σειράς Whatman X (μέχρι τις 160 ημέρες T.T.). Οι ευθείες των οποίων οι εξισώσεις εμφανίζονται στο διάγραμμα έχουν υπολογιστεί με ανάλυση παλινδρόμησης. Παρουσιάζεται επίσης ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 .

Από τον παραπάνω πίνακα (στήλη: ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %) φαίνεται ότι τα αποξηρισμένα δείγματα (δείγματα C) παρουσιάζουν τον μικρότερο ρυθμό ελάττωσης του pH και ακολουθούν τα R και τα M με παρόμοιους ρυθμούς. Χειρότερα συμπεριφέρονται τα δείγματα H. Τα αποξηρισμένα δείγματα, εκτός από την αργότερη ελάττωση παρουσιάζουν συνεχώς τις υψηλότερες τιμές pH. Ακόμα και όταν όλα τα δείγματα έχουν καταρρεύσει μηχανικά (240 ημέρες), το pH της σειράς C δεν έχει πέσει κάτω από το 7. Η στερέωση με μεθυλοκυτταρίνη δεν επηρεάζει αρνητικά το pH του χαρτιού κατά τη γήρανσή του.

10.2.2.7. Υπολογισμός Βαθμού Πολυμερισμού

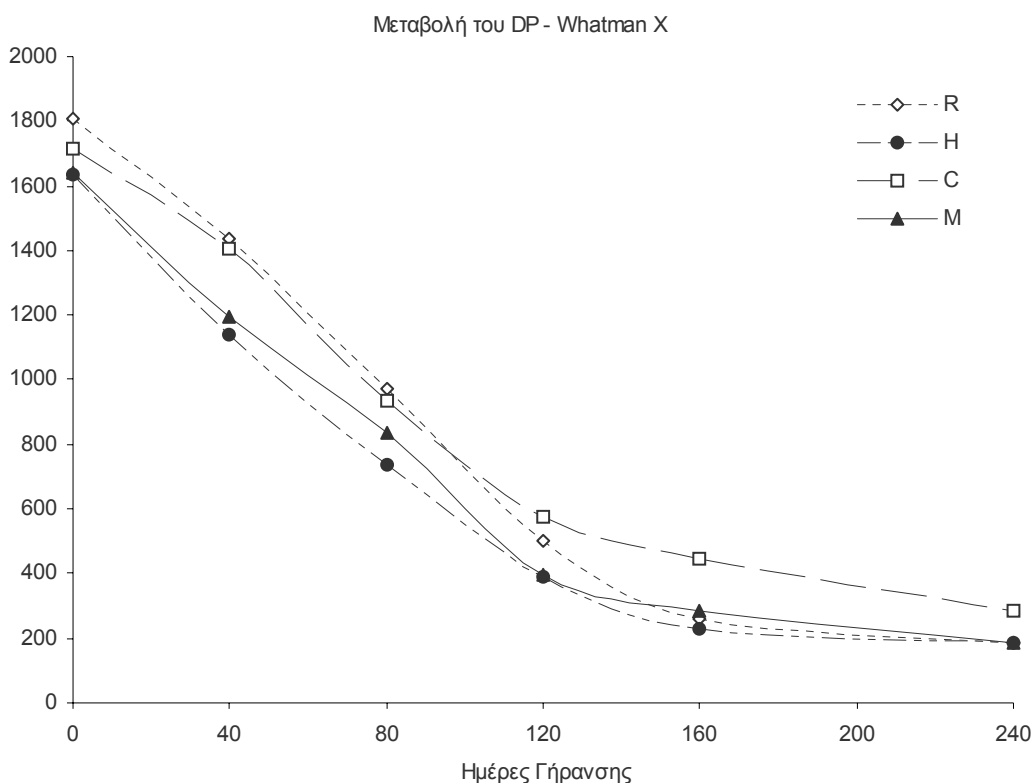
10.2.2.7.1. Αποτελέσματα

Στους πίνακες και τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του βαθμού πολυμερισμού.

Μεταβολή του Βαθμού Πολυμερισμού - Whatman X

	0	40	80	120	160	240
R	1810	1437	974	499	257	185
H	1633	1142	739	392	232	184
C	1713	1408	938	578	447	285
M	1639	1196	839	395	284	187

Πίνακας 36: DP δειγμάτων σειράς Whatman X.



Εικόνα 112: Ελάττωση του DP δειγμάτων σειράς Whatman X.

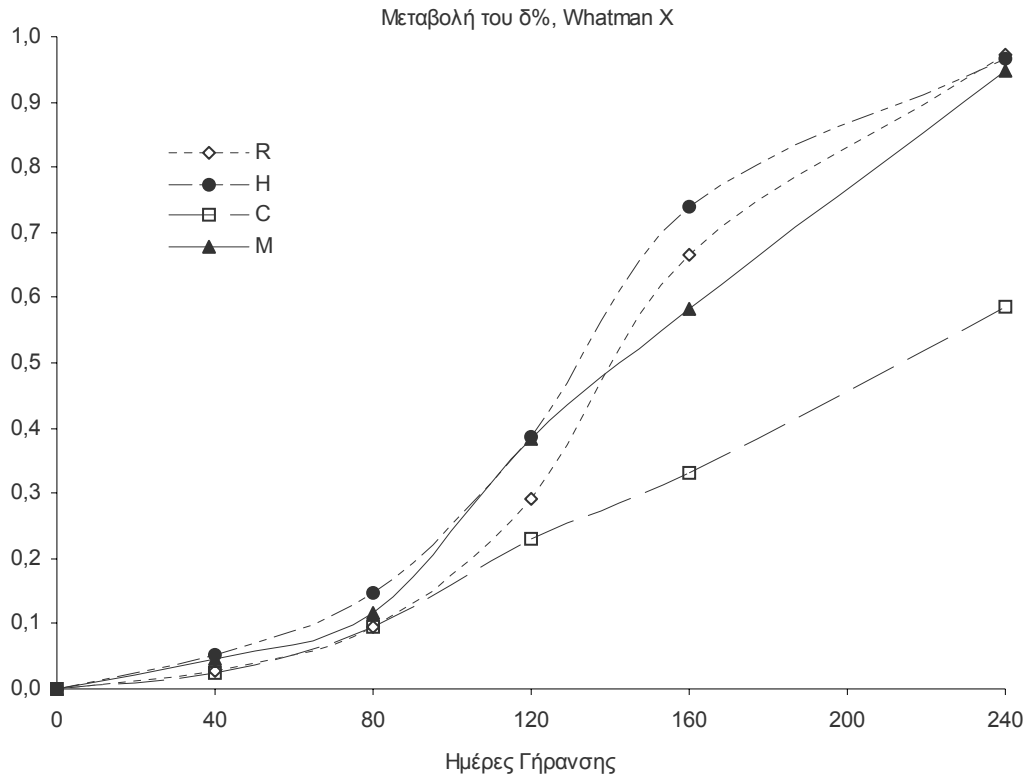
Με βάση τις τιμές του DP υπολογίστηκε το % ποσοστό των γλυκοζιτικών δεσμών που έσπασαν. Χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος (Βλ. Θεωρ. Μέρος, Κινητική της Υδρόλυσης).

$$\delta\% = 100 \cdot \left(\frac{2}{DP_{wt}} - \frac{2}{DP_{wo}} \right)$$

Μεταβολή των % δεσμών που έσπασαν - Whatman X

	0	40	80	120	160	240
R	0	0,0286	0,0949	0,2905	0,6666	0,9718
H	0	0,0527	0,1482	0,3880	0,7406	0,9672
C	0	0,0253	0,0966	0,2294	0,3302	0,5853
M	0	0,0453	0,1165	0,3845	0,5821	0,9478

Πίνακας 37: $\delta\%$, Whatman X.



Εικόνα 113: Μεταβολή του δ% δειγμάτων σειράς Whatman X.

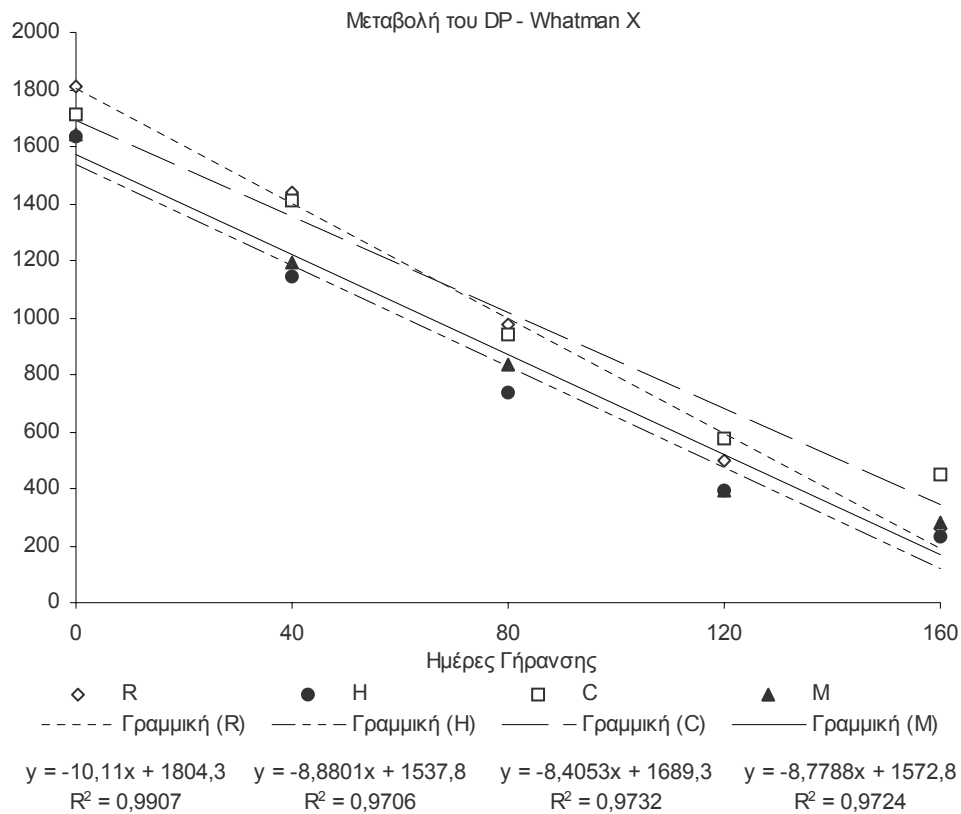


10.2.2.7.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα

- Φαίνεται ότι όλες οι επεμβάσεις συντήρησης που χρησιμοποιήθηκαν προκαλούν μια μικρή άμεση ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού των δειγμάτων. Η ελάττωση αυτή είναι στατιστικά σημαντική (Student t test, 95%, ίσες διακυμάνσεις) και παρατηρείται και στις τρεις σειρές επεξεργασμένων δειγμάτων. Αν η ελάττωση αυτή είναι πραγματική, πρέπει να οφείλεται στις μηχανικές τάσεις που προκαλούνται στο χαρτί κατά τη διαβροχή του με νερό και την ξήρασή του. Επειδή η μάζα του χαρτιού διαβρέχεται και ξηραίνεται με διαφορετικές ταχύτητες ανά περιοχές, οι μηχανικές τάσεις που αναπτύσσονται προκαλούν θραύση των αλυσίδων της κυτταρίνης. Το φαινόμενο αυτό έχει καταγραφεί από τον Dupont (1996 a,b) στο όριο μεταξύ ξηρού και υγρού χαρτιού σε τοπικές επεμβάσεις, αλλά είναι η πρώτη φορά που μετράται ελάττωση του DP κατά την εμβάπτιση σε υδατικά διαλύματα.
- Τα αποξηνισμένα δείγματα εμφανίζουν υψηλότερες τιμές του DP στο τέλος της γήρανσης από όλα τα άλλα δείγματα. Ενώ τα άλλα δείγματα στις 240 ημέρες έχουν πέσει κάτω από τον οριακό βαθμό πολυμερισμού (Feller et al., 1986) τα αποξηνισμένα δείγματα διατηρούν ακόμα σχετικά υψηλές τιμές του βαθμού πολυμερισμού.
- Το % ποσοστό των δεσμών που έσπασαν σε σχέση με το χρόνο γήρανσης δεν ακολουθεί το γραμμικό μοντέλο. Αντίθετα, ο ρυθμός διάσπασης των δεσμών αρχικά αυξάνεται και γύρω στις 160 ημέρες ελαττώνεται. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα ο ρυθμός θραύσης των γλυκοζιτικών δεσμών θα έπρεπε να είναι σταθερός στην περιοχή που εμείς βρίσκουμε αύξηση. Η απόκλιση αυτή από το αναμενόμενο μοντέλο, δηλαδή η αρχική συνεχής αύξηση του ρυθμού διάσπασης των δεσμών δεν μπορεί παρά να οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο εκτέλεσης της τεχνητής γήρανσης. Τα βιβλιογραφικά δεδομένα που παρουσιάστηκαν παραπάνω έχουν ληφθεί από πειράματα τεχνητής γήρανσης που έχουν πραγματοποιηθεί σε φούρνους με κυκλοφορία αέρα. Η ανανέωση της ατμόσφαιρας στο χώρο της γήρανσης έχει συνέπεια την απομάκρυνση των πτητικών προϊόντων της γήρανσης του χαρτιού. Στην παρούσα εργασία, η γήρανση έγινε σε κλειστά δοχεία, αφού όπως αναφέρθηκε παραπάνω έτσι προσομοιώνεται καλύτερα η φυσική γήρανση. Τα πτητικά προϊόντα της γήρανσης παγιδεύονται μέσα στο κλειστό δοχείο και προσροφώνται από το χαρτί. Δεδομένου ότι μεγάλο μέρος των προϊόντων αυτών αποτελείται από οργανικά οξέα μικρού μοριακού βάρους η επιτάχυνση της υδρόλυσης της κυτταρίνης είναι αναμενόμενη λόγω της συνεχώς αυξανόμενης οξύτητας του χαρτιού. Η εικόνα της κινητικής της σχάσης των δεσμών παραπέμπει σε κινητική αυτοκαταλυόμενης αντίδρασης, όπως εύστοχα υποστηρίζεται και από τον Shahani (1995).
- Η ελάττωση του ρυθμού της σχάσης των γλυκοζιτικών δεσμών για τα δείγματα R και H συμβαίνει όταν ο βαθμός πολυμερισμού πέσει κάτω από το 250 στην περιοχή των 160 ημερών γήρανσης. Η τιμή του βαθμού πολυμερισμού (DP_w) κάτω από την οποία ο ρυθμός της υδρόλυσης της κυτταρίνης ελαττώνεται ονομάζεται οριακός βαθμός πολυμερισμού (Leveling Off Degree of Polymerization, LODP, Feller et al. 1986). Πιστεύεται ότι ο LODP αντιπροσωπεύει την τιμή του βαθμού πολυμερισμού των κρυσταλλινών της κυτταρίνης, δηλαδή το μέσο βαθμό πολυμερισμού των αλυσίδων της κυτταρίνης που ανήκουν στις κρυσταλλικές της περιοχές. Οι τιμές του LODP που έχουν βρεθεί για την κυτταρίνη κυμαίνονται μεταξύ 400 και 200 (Krassig et al. 1961, Shafizadeh et al. 1979, Feller et al. 1986). Από τα δικά μας πειράματα φαίνεται να βρίσκεται στην περιοχή του 250. Μετά τις 160 ημέρες γήρανσης, ο μέσος βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης δείχνει ότι ξεκινάει η προσβολή των κρυσταλλικών περιοχών. Είναι γνωστό ότι η προσπελασιμότητα (accessibility) των κρυσταλλικών περιοχών είναι μικρότερη από αυτή των άμορφων. Η προσβολή των κρυσταλλινών της κυτταρίνης γίνεται πλέον μόνο επιφανειακά και αυτό οδηγεί σε μια σημαντική ελάττωση του ρυθμού της υδρόλυσης.
- Όπως φαίνεται από το διάγραμμα (Εικόνα 114) τη χειρότερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα πλυμένα δείγματα. Το αποιονισμένο νερό φαίνεται ότι απομακρύνει τα ιόντα των αλκαλικών γαιών που υπάρχουν σε ίχνη στο χαρτί και προέρχονται από το νερό επεξεργασίας κατά την παραγωγή του χαρτιού. Τα ιόντα αυτά θα μπορούσαν να εξουδετερώσουν ένα μικρό μέρος της οξύτητας που δημιουργείται κατά τη γήρανση. Για το

λόγο αυτό τα δείγματα R που δεν έχουν υποστεί καμία επεξεργασία έχουν λίγο καλύτερη συμπεριφορά από τα δείγματα H. Τα στερεωμένα δείγματα με μεθυλοκυτταρίνη έπονται από άποψη σταθερότητας. Φαίνεται ότι η μεθυλοκυτταρίνη ασκεί μια προστατευτική δράση. Τα αποξινισμένα δείγματα παρουσιάζουν το μικρότερο ρυθμό σχάσης δεσμών αφού το περιεχόμενο ανθρακικό ασβέστιο που προέρχεται από την αποξίνιση εξουδετερώνει ένα σημαντικό μέρος της παραγόμενης οξύτητας. Δεν είναι τυχαίο που το διάγραμμα του ποσοστού των σχάσεων με το χρόνο των δειγμάτων C προσεγγίζει περισσότερο από τα άλλα διαγράμματα την ευθεία. Η συμμετοχή της αυτοκατάλυσης στα δείγματα C είναι μικρότερη από ό,τι στα άλλα δείγματα, αφού μέρος των παραγόμενων οξέων εξουδετερώνεται από το αλκαλικό απόθεμα.

• Έγινε προσαρμογή των τιμών του DP μέχρι τις 160 ημέρες T.Γ. στο γραμμικό μοντέλο με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης. Οι συντελεστές προσδιορισμού είναι αρκούντως υψηλοί ($0,97 < R^2 < 0,99$) ώστε η προσαρμογή να θεωρηθεί ικανοποιητική. Από τις κλίσεις των διαγραμμάτων φαίνεται ότι την καλύτερη συμπεριφορά κατά τη γήρανση έχουν τα αποξινισμένα δείγματα. Ακολουθούν τα στερεωμένα με μεθυλοκυτταρίνη, τα πλυμένα και στο τέλος βρίσκονται τα μη συντηρημένα. Η αποξίνιση προστάτευσε τα αντίστοιχα δείγματα από την όξινη υδρόλυση.



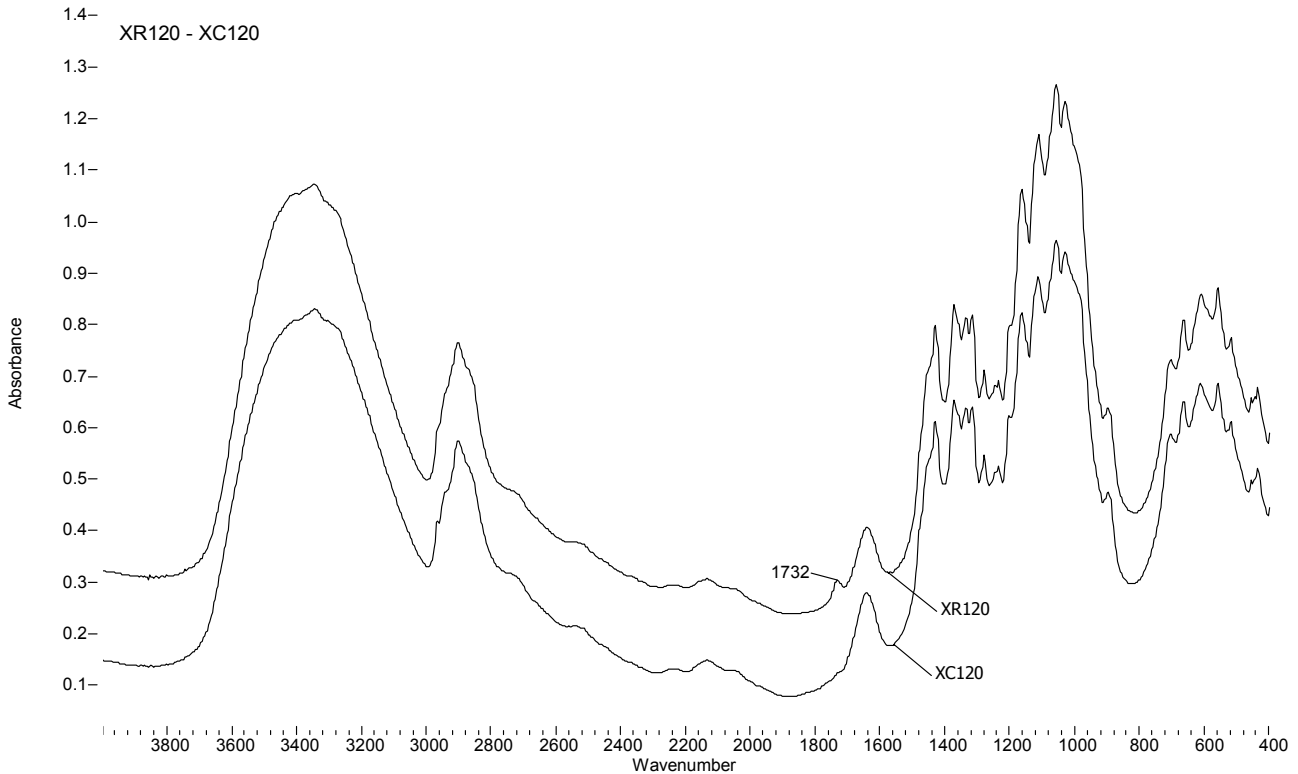
Εικόνα 114: Βαθμός Πολυμερισμού των δειγμάτων Whatman X μέχρι τις 160 ημέρες T.Γ. Οι ευθείες έχουν χαραχθεί με προσαρμογή των σημείων στο γραμμικό μοντέλο με την μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης

• Η μέτρηση του βαθμού πολυμερισμού έδειξε σαφείς διαφοροποιήσεις στη συμπεριφορά των δειγμάτων ανάλογα με την επεξεργασία τους. Είναι πολύ ευαίσθητη στην τεχνητή γήρανση, αφού έδωσε μετρήσιμες διαφορές από τις πρώτες 40 ημέρες. Έτσι, η μέθοδος μπόρεσε να χρησιμοποιηθεί για την αποτίμηση των επεμβάσεων συντήρησης που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία.

10.2.2.8. Φασματοσκοπία FTIR

10.2.2.8.1. Αποτελέσματα - Συζήτηση – Συμπεράσματα

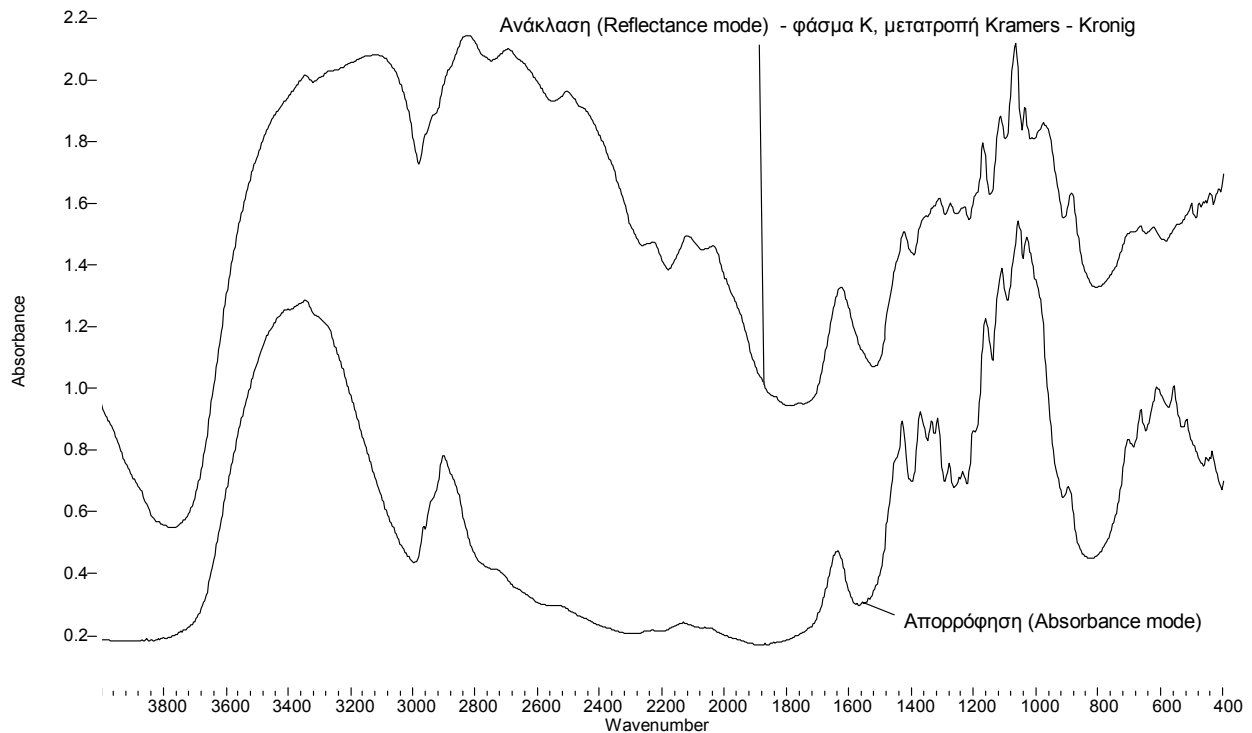
Η μόνη μεταβολή των φασμάτων FTIR του χαρτιού Whatman (δηλ. της καθαρής κυτταρίνης) με την τεχνητή γήρανση είναι η ανάπτυξη μιας κορυφής στα 1732 cm^{-1} . Η ένταση της κορυφής γενικά αυξάνεται με το χρόνο της γήρανσης. Η κορυφή αυτή δεν παρουσιάζεται ή έχει πολύ μικρότερη ένταση στα αποξηνισμένα δείγματα.



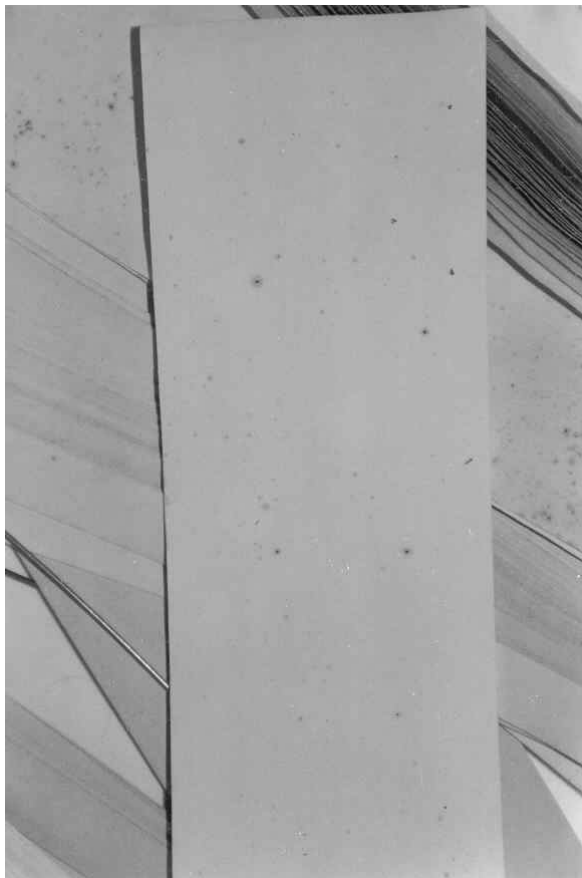
Εικόνα 115: Φάσματα χαρτιού Whatman XR120 και XC120. Τα δύο φάσματα έχουν απομακρυνθεί κατακόρυφα για μεγαλύτερη ευκρίνεια.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στην περιοχή αυτή βρίσκεται η απορρόφηση των καρβονυλίων (Pavia et al 1996, Klemm et al. 1998, σελ. 185, Sistach et al 1998, Ali et al. 2001, Franceschi et al. 2001). Οι Johansson et al. (2000b) έδειξαν ότι σε αυτό το μήκος κύματος απορροφούν οι ομάδες καρβοξυλίων που υπάρχουν στην κυτταρινική αλυσίδα ενώ οι Stenius et al. δίνουν χαμηλότερους κυματάριθμους ($1620\text{-}1690$). Οι Moharram et al. (1981) αποδίδουν την απορρόφηση στα 1725 cm^{-1} των θερμικά γηρασμένων δειγμάτων χαρτιού σε καρβονυλικές και σε καρβοξυλικές ομάδες. Η ανάπτυξη της κορυφής αυτής συνδέεται γενικά με την ελάττωση του pH. Ανεξάρτητα από το αν οφείλεται σε δημιουργία αλδευδών, κετονών ή καρβοξυλικών οξέων, η ανάπτυξη της κορυφής αυτής δείχνει την εξέλιξη της οξείδωσης του χαρτιού με την πάροδο της γήρανσης. Η απουσία της κορυφής αυτής από τα αποξηνισμένα δείγματα μαρτυρεί ότι η αποξίνιση προστατεύει το χαρτί εκτός από την όξινη υδρόλυση και από την οξείδωση.

Ένας από τους αρχικούς στόχους της χρήσης της φασματοσκοπίας υπερύθρου ήταν η εύρεση ενδείξεων ή ακόμα καλύτερα αποδείξεων για τη φύση των σταυροδεσμών που δημιουργούνται μεταξύ των αλυσίδων της κυτταρίνης κατά τη θερμική τεχνητή γήρανση. Όπως είδαμε στο θεωρητικό μέρος, οι αντιδράσεις ενδοδιασύνδεσης (crosslinking) που συμβαίνουν κατά τη θερμική τεχνητή γήρανση αποδίδονται στην δημιουργία αιθερικών ή ημιακεταλικών δεσμών μεταξύ γειτονικών αλυσίδων κυτταρίνης. Από τα πειραματικά αποτελέσματα που έχουμε παρουσιάσει έως τώρα υπήρξαν ενδείξεις ενδοδιασύνδεσης (αύξηση της εφελκυστικής αντοχής κατά την τεχνητή γήρανση της σειράς W). Η φασματοσκοπία υπερύθρου δεν προσέφερε κανένα στοιχείο σχετικό με τη φύση των σταυροδεσμών, αφού δεν μπόρεσε καν να ανιχνεύσει τη δημιουργία τους.

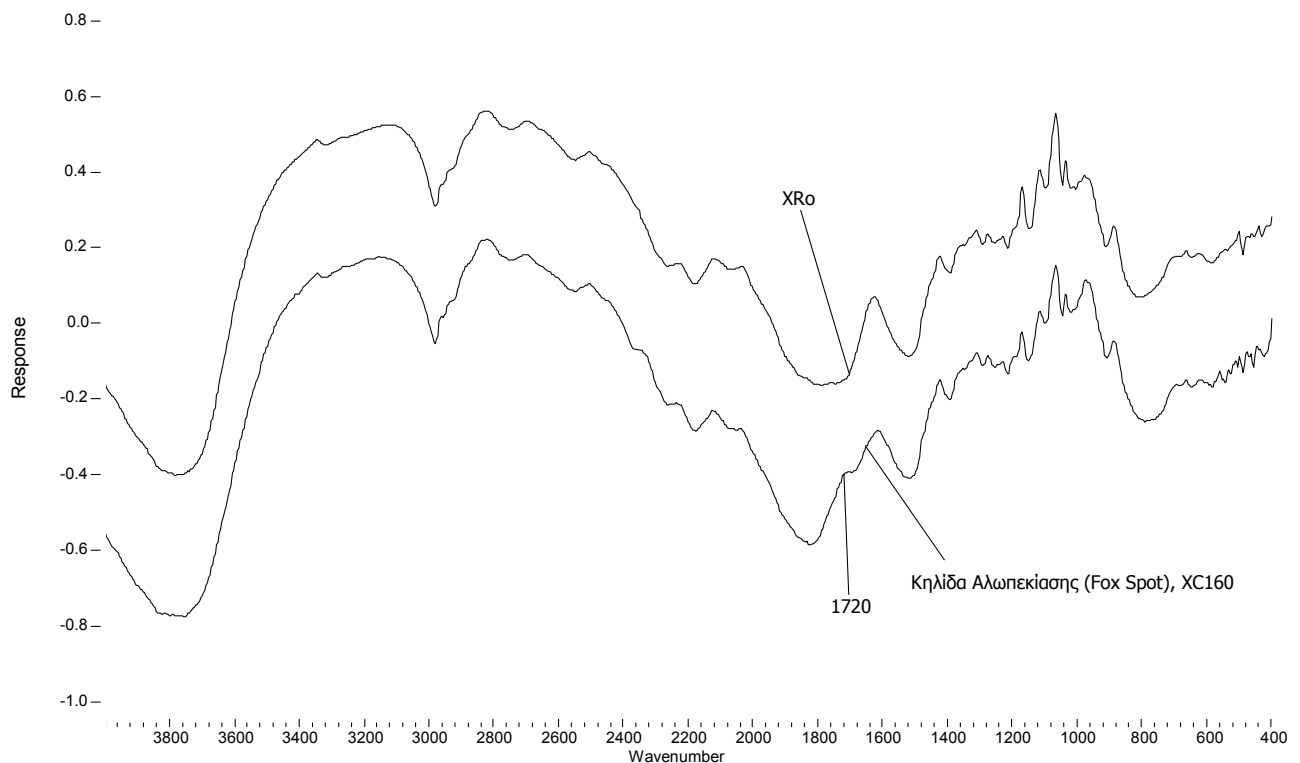


Εικόνα 116: Φάσματα χαρτιού *Whatman Ro*. Το κάτω φάσμα είναι φάσμα απορρόφησης και έχει ληφθεί από πελλέτα. Το πάνω φάσμα έχει ληφθεί με μικροσκόπιο μ FTIR και έχει υποστεί μετασχηματισμό *Kramers-Kronig*. Το φάσμα αυτό αποτελεί μια καλή προσέγγιση του φάσματος απορρόφησης. Τα δύο φάσματα έχουν απομακρυνθεί κατακόρυφα για μεγαλύτερη ευκρίνεια.



Στα αποξηνισμένα και γηρασμένα δείγματα εμφανίστηκαν κηλίδες αλωπεκίασης (foxing, κηλίδες χρώματος καφέ, βλ. θεωρητικό μέρος). Για τη διερεύνηση της φύσης των κηλίδων αυτών, χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο FTIR, το οποίο εστιάστηκε στην περιοχή των κηλίδων. Το φάσμα που λήφθηκε παρουσιάζεται παρακάτω. Η κύρια διαφορά από το φάσμα της καθαρής κυτταρίνης είναι ένας αγκώνας με κέντρο τα 1720 cm^{-1} . Ο αγκώνας αυτός αποδίδεται στη δημιουργία καρβονυλίων. Φαίνεται ότι οι κηλίδες οφείλονται σε προϊόντα οξείδωσης της κυτταρίνης. Δεν κατέστη δυνατόν να βρεθεί το αίτιο της δημιουργίας των κηλίδων αυτών. Πιθανολογείται ότι μπορεί να οφείλεται σε ίχνη ιόντων σιδήρου (ή άλλων μετάλλων μετάπτωσης) στο υδροξείδιο του ασβεστίου ή στο απιονισμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε, τα οποία προκάλεσαν τοπική οξείδωση της κυτταρίνης.

Εικόνα 117: Φωτογραφία δείγματος *XCI60*, στην οποία φαίνονται κηλίδες foxing.

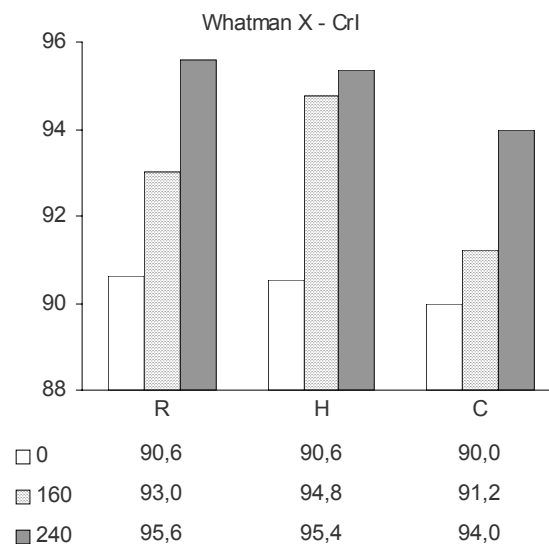


Εικόνα 118: Φάσματα χαρτιού *Whatman XR0* και *XC160*, σε σημείο που παρουσιάζεται κηλίδα αλωπεκίας (*foxing*). Τα φάσματα έχουν ληφθεί με *μFTIR*. Τα δύο φάσματα έχουν απομακρυνθεί κατακόρυφα για μεγαλύτερη ευκρίνεια.

10.2.2.9. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

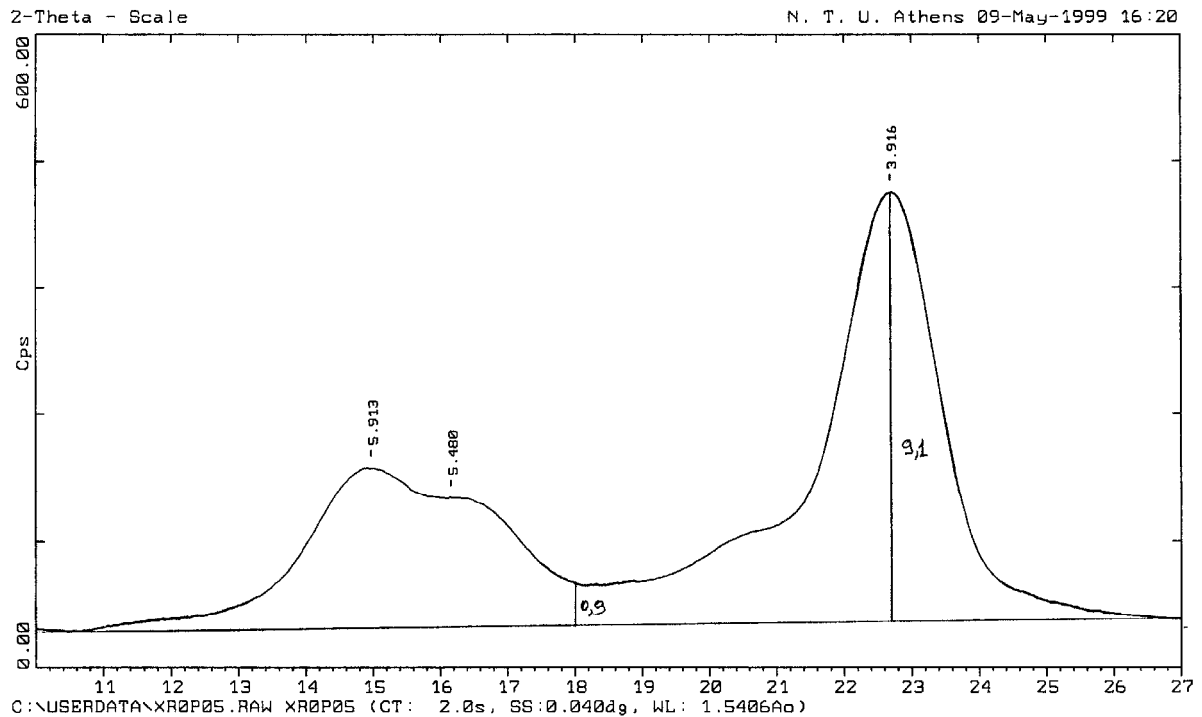
10.2.2.9.1. Αποτελέσματα

Στο διάγραμμα και τον πίνακα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X.



Εικόνα 119: Αποτελέσματα υπολογισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας, *Whatman X*

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας (CrI, *crystallinity Index*) έχει υπολογιστεί από τον τύπο που έχει παρουσιαστεί παραπάνω. Οι εντάσεις της περιθλώμενης ακτινοβολίας έχουν μετρηθεί από τη γραμμή βάσης (*baseline*), όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 120: Φάσμα XRD δείγματος Whatman XRo σε σκόνη. Φαίνεται η γραμμή βάσης και ο υπολογισμός των εντάσεων σε I_{002} σε $2\theta = 22,8^\circ$ και I_{am} στις $2\theta = 18,0^\circ$

Για τον υπολογισμό χρησιμοποιήθηκαν τα φάσματα των δειγμάτων σε σκόνη, γιατί τα φάσματα των ταινιών παρουσίασαν κακό διαχωρισμό των κορυφών (resolution) και χαμηλή επαναληψιμότητα.

10.2.2.9.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα δείχνουν μια μικρή αλλά στατιστικά σημαντική αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά την εξέλιξη της γήρανσης για όλες τις κατηγορίες δειγμάτων. Η αύξηση αυτή συμβαίνει γρηγορότερα για τα πλυμένα με απιονισμένο νερό δείγματα και είναι αργότερη και μικρότερη για τα αποξινισμένα δείγματα. Φαίνεται ότι η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας συμβαδίζει γενικά με την ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού και με την απώλεια των αντοχών. Τα αποτελέσματά μας επιβεβαιώνουν το υποθετικό θεωρητικό μοντέλο που παρουσιάστηκε παραπάνω, το οποίο προβλέπει αύξηση της τάξης και άρα της κρυσταλλικότητας προϊούσας της γήρανσης. Το μοντέλο αυτό προβλέπει την κρυστάλλωση αλυσίδων κυτταρίνης που ανήκουν σε άμορφες περιοχές μετά την ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού τους λόγω της υδρόλυσης. Όπως αναλύθηκε παραπάνω, τα πλυμένα με απιονισμένο νερό δείγματα υφίστανται γρηγορότερα και εντονότερα τις συνέπειες της υδρόλυσης ενώ τα αποξινισμένα δείγματα αργότερα και λιγότερο έντονα. Έτσι, τα αποτελέσματα είναι απολύτως συνεπή με τις προβλέψεις της θεωρίας και την επιβεβαιώνουν.

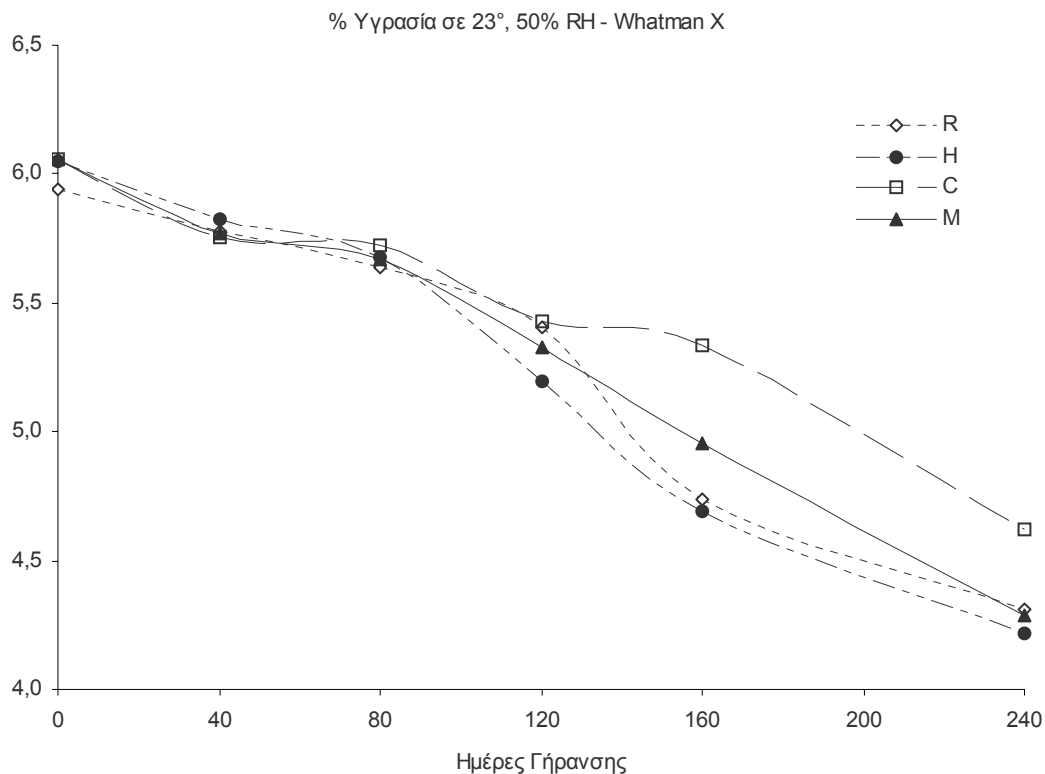
10.2.2.10. Υπολογισμός Περιεχόμενης Υγρασίας σε πρότυπες συνθήκες

10.2.2.10.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού της % περιεχόμενης υγρασίας (επί κλιματισμένου βάρους) σε πρότυπες συνθήκες ($\theta = 23^\circ$, 50% RH).

% Υγρασία σε 23°, 50% RH - Whatman X						
	0	40	80	120	160	240
R	5,94	5,77	5,64	5,41	4,74	4,31
H	6,05	5,82	5,68	5,20	4,69	4,22
C	6,06	5,76	5,72	5,43	5,34	4,62
M	6,06	5,77	5,67	5,32	4,96	4,29

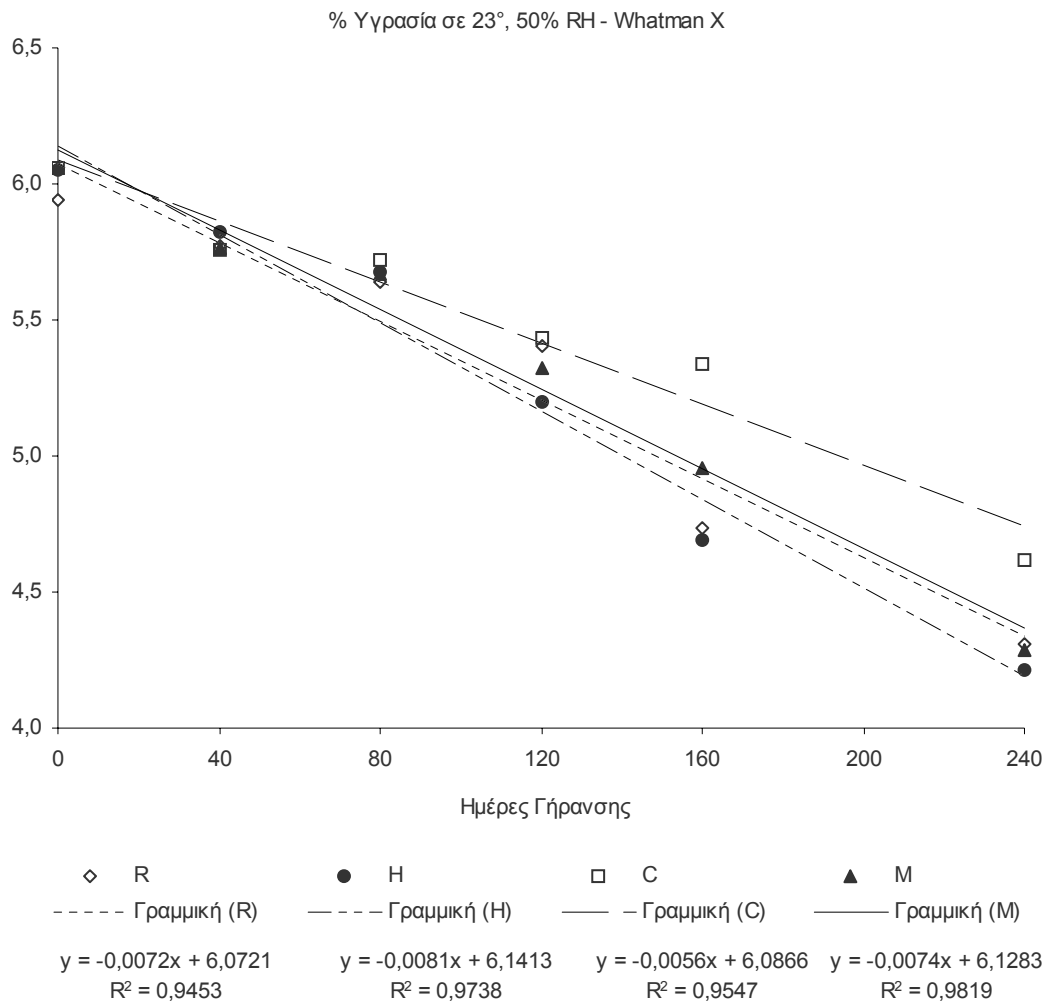
Πίνακας 38 % περιεχόμενη υγρασία σε πρότυπες συνθήκες, Whatman X.



Εικόνα 121: % περιεχόμενη υγρασία σε πρότυπες συνθήκες, Whatman X

10.2.2.10.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η τεχνητή γήρανση έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της περιεχόμενης υγρασίας (σε πρότυπες συνθήκες) των δειγμάτων. Παρατηρείται επίσης ότι η ελάττωση για τα αποξηνισμένα δείγματα είναι μικρότερη από τις άλλες κατηγορίες δειγμάτων. Η περιεχόμενη υγρασία σε πρότυπες συνθήκες έχει χρησιμοποιηθεί για την κατάταξη δειγμάτων ως προς τον βαθμό κρυσταλλικότητας (βλ. κεφ. 5.13.). Η ελάττωσή της κατά την εξέλιξη της γήρανσης δηλώνει ταυτόχρονη αύξηση της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων που είναι μικρότερη για τα αποξηνισμένα δείγματα. Επιχειρήθηκε προσαρμογή των παραπάνω αποτελεσμάτων στο γραμμικό μοντέλο ώστε να εκτιμηθούν οι σχετικές ταχύτητες των μεταβολών (κλίσεις των διαγραμμάτων). Οι συντελεστές προσδιορισμού δεν είναι πολύ υψηλοί, (0,95 έως 0,98) αλλά κρίνονται ικανοποιητικοί για την εκτίμηση των σχετικών ταχυτήτων. Από το παρακάτω σχήμα φαίνεται ότι μικρότερη ταχύτητα μεταβολής παρουσιάζουν τα αποξηνισμένα δείγματα και μεγαλύτερη τα πλυμένα με απιονισμένο νερό.

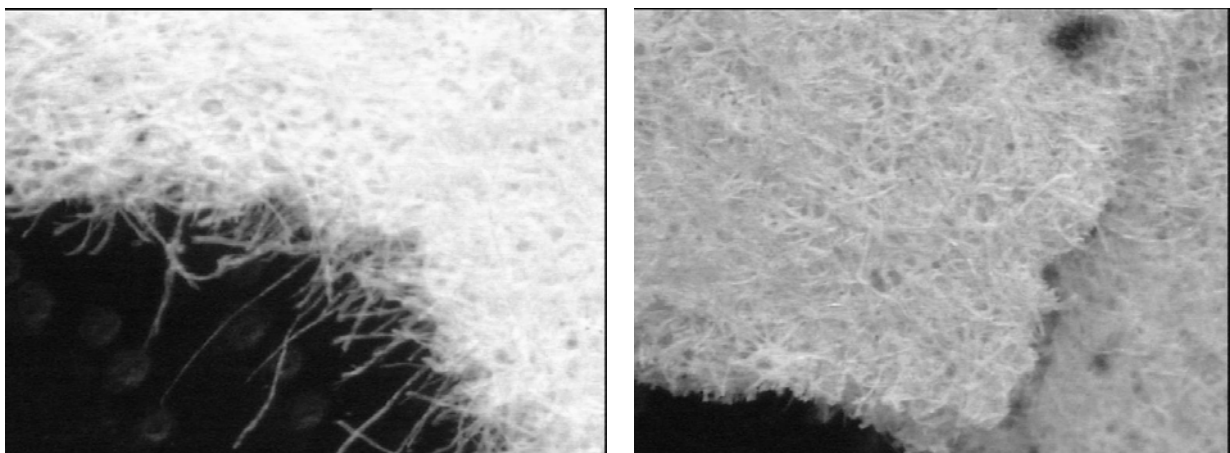


Εικόνα 122: Προσαρμογή της % περιεχόμενης υγρασίας σε πρότυπες συνθήκες στο γραμμικό μοντέλο, Whatman X

10.2.2.11. Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM)

10.2.2.11.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

Οι εικόνες που ακολουθούν έχουν ληφθεί με το μικροσκόπιο οπτικών ινών και δείχνουν την περιοχή θραύσης των δειγμάτων χαρτιού Whatman κατά τον εφελκυσμό.



Εικόνα 123: Περιοχή θραύσης κατά τον εφελκυσμό, Whatman X, μεγέθυνση X 100. Αριστερή εικόνα, δείγμα που δεν έχει υποστεί τεχνητή γήρανση. Δεξιά εικόνα, δείγμα που έχει υποστεί γήρανση 240 ημερών. Επάνω δεξιά φαίνεται κηλίδα αλωπεκίασης (foxing) που δημιουργήθηκε με την τεχνητή γήρανση.

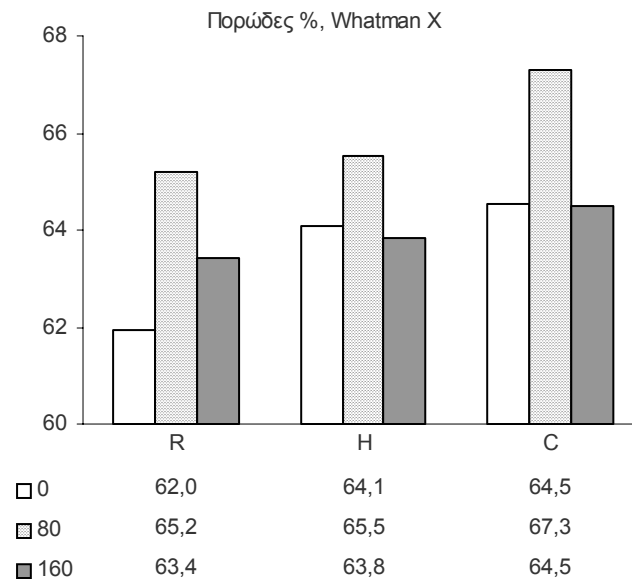
Το δείγμα που δεν έχει υποστεί τεχνητή γήρανση παρουσιάζει ινίδια στην περιοχή θραύσης, τα οποία απουσιάζουν από το γηρασμένο δείγμα. Από τις παραπάνω εικόνες γίνεται φανερό ότι κατά την αστοχία στον εφελκυσμό, στα μεν γηρασμένα δείγματα προκαλείται θραύση των ινών ενώ στα μη γηρασμένα η αστοχία προκαλείται από την ολίσθηση των ινών από την μήτρα του χαρτιού (αστοχία δεσμών μεταξύ ινών), χωρίς αξιόλογη θραύση ινών.

10.2.2.12. Μεταβολές του Πορώδους

10.2.2.12.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

Πορομετρία Hg

Στο διάγραμμα και τον πίνακα που ακολουθούν εμφανίζονται τα % ποσοστά του πορώδους των δειγμάτων, όπως αυτά υπολογίστηκαν με πορομετρία υδραργύρου. Τα αποτελέσματα για τη μέση ακτίνα πόρων ήταν χαοτικά και δεν παρουσιάζονται.



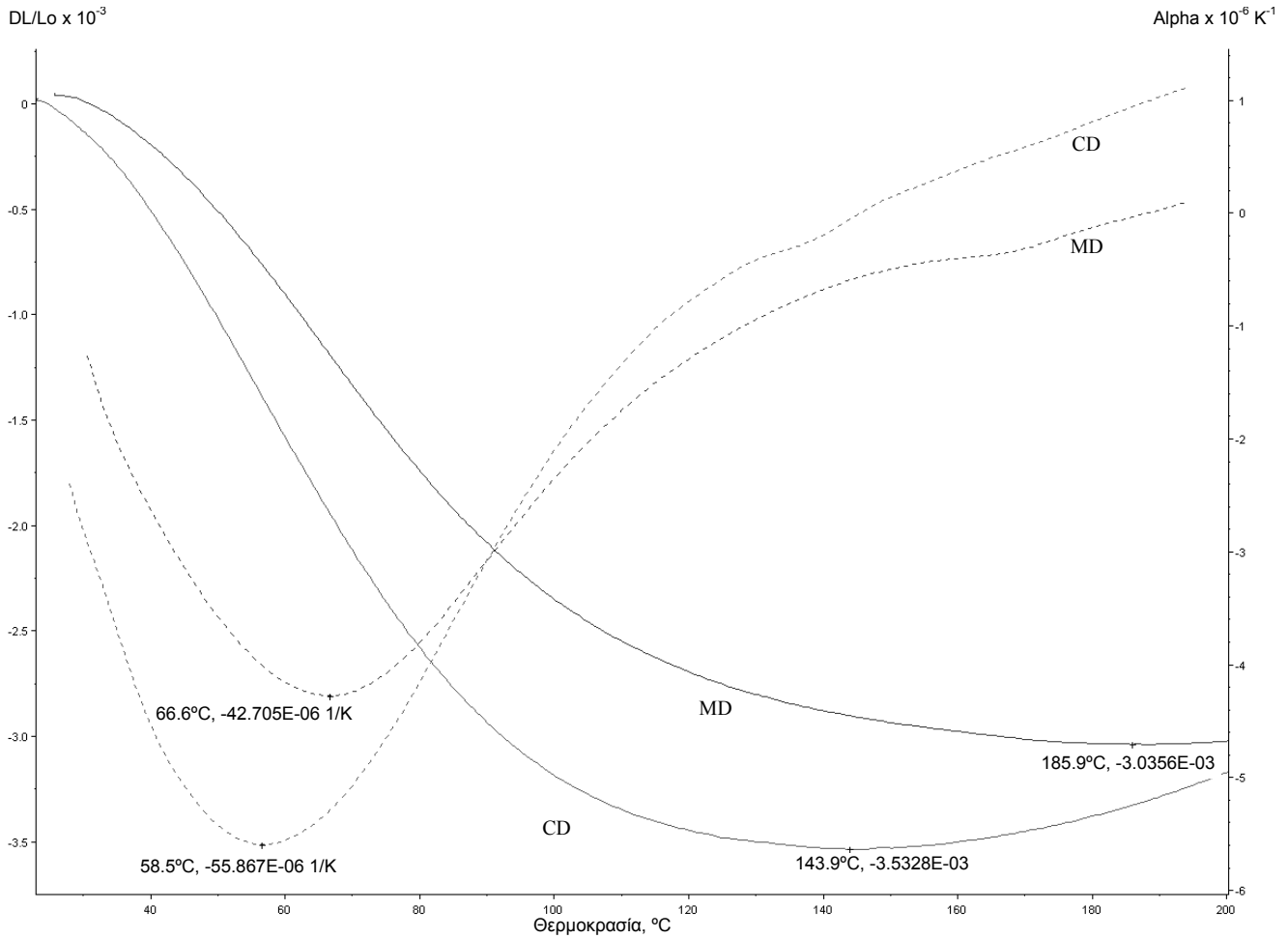
Εικόνα 124: % Πορώδες από πορομετρία υδραργύρου, Whatman X

Η εμφάνιση σε υδατικό λουτρό φαίνεται ότι προκαλεί μια στατιστικά σημαντική αύξηση του πορώδους του χαρτιού. Η αύξηση αυτή είναι μεγαλύτερη για τα αποξηραμένα δείγματα για όλους τους χρόνους τεχνητής γήρανσης. Η επίδραση της τεχνητής γήρανσης είναι πιο πολύπλοκη. Τα αποτελέσματα δείχνουν μια αρχική αύξηση που συνοδεύεται από ελάττωση και επιστροφή στο επίπεδο των αρχικών τιμών. Μια υπόθεση που θα μπορούσε να προταθεί είναι ότι η υψηλή σχετική υγρασία στο χώρο της τεχνητής γήρανσης προκαλεί διόγκωση του χαρτιού που παραμένει και μετά την αφαίρεσή του από το χώρο της γήρανσης, η οποία ακολουθείται από κατάρρευση της δομής σε προχωρημένους χρόνους γήρανσης.

10.2.2.13. Θερμομηχανική Ανάλυση (TMA)

10.2.2.13.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

Στα διαγράμματα και τους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμομηχανικής ανάλυσης (TMA).



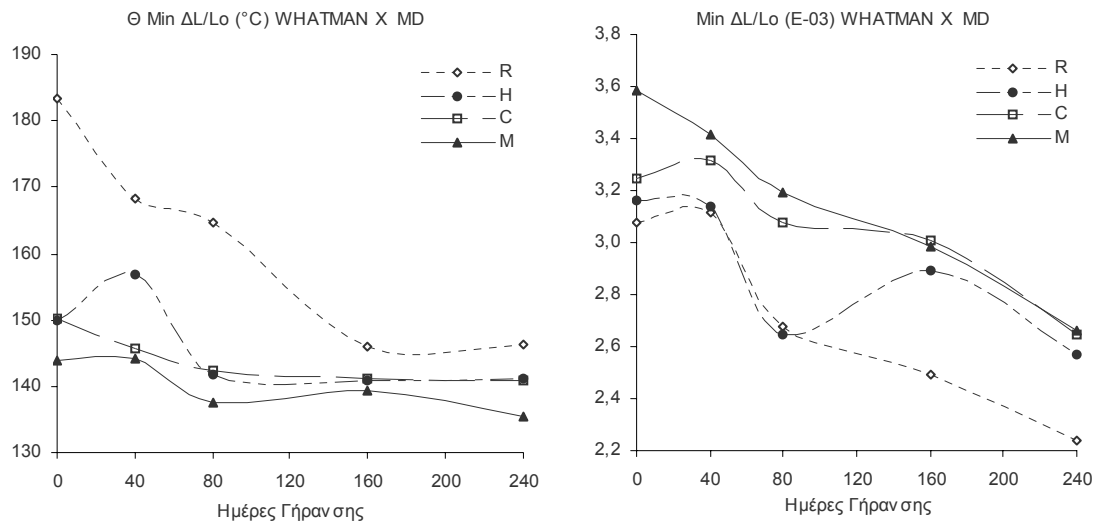
Εικόνα 125: Καταγραφή της μεταβολής του ανηγμένου μήκους ($\Delta L/L_0$) και του συντελεστή θερμικής διαστολής (α) των δειγμάτων Whatman XRo σε κατευθύνσεις MD και CD (Πλήρης γραμμή: ανηγμένο μήκος, διακεκομμένη γραμμή: α)

Στο παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε την καταγραφή του ανηγμένου μήκους ($\Delta L/L_0$) και του συντελεστή θερμικής διαστολής (α) των δειγμάτων Whatman XRo σε κατευθύνσεις MD και CD. Τα δείγματα συστέλλονται μέχρι μια κρίσιμη θερμοκρασία (Θ Min $\Delta L/L_0$) και μετά διαστέλλονται. Η κρίσιμη αυτή θερμοκρασία είναι μικρότερη και η συστολή (Min $\Delta L/L_0$) μεγαλύτερη για την κατεύθυνση CD. Οι παρατηρήσεις αυτές μπορούν να ερμηνευθούν αν ληφθεί υπόψη ότι οι παρατηρούμενες μεταβολές οφείλονται κυρίως στην απομάκρυνση του νερού. Είναι γνωστό (βλ. θεωρητικό μέρος) ότι η ρόφηση νερού προκαλεί αύξηση της διατομής της ίνας, ενώ επηρεάζει λιγότερο το μήκος της. Έπεται λοιπόν ότι η απομάκρυνση του νερού θα προκαλέσει ελάττωση της διατομής των ινών, η οποία είναι γενικώς παράλληλη προς την κατεύθυνση CD. Η μεγαλύτερη αυτή συστολή των ινών θα προκαλέσει αντίστοιχα μεγαλύτερη συστολή του χαρτιού στην κατεύθυνση αυτή. Ένα δείγμα που έχει κοπεί σε κατεύθυνση CD εμφανίζει στις δύο μεγάλες διαστάσεις του περισσότερες ίνες κομμένες εγκάρσια από ό,τι ένα δείγμα κομμένο σε κατεύθυνση MD. Το νερό που βρίσκεται μέσα στην ίνα μπορεί να απομακρυνθεί ευκολότερα αν η ίνα έχει κοπεί. Έτσι, η ολοκλήρωση του φαινομένου της απομάκρυνσης του νερού θα γίνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία για τα CD δείγματα από ότι για τα MD. Αυτό μπορεί να φανεί και από τη σύγκριση των συντελεστών θερμικής διαστολής. Τα ελάχιστα στα διαγράμματα του συντελεστή θερμικής διαστολής παριστάνουν τη θερμοκρασία ($x = \Theta$ min α) στην οποία

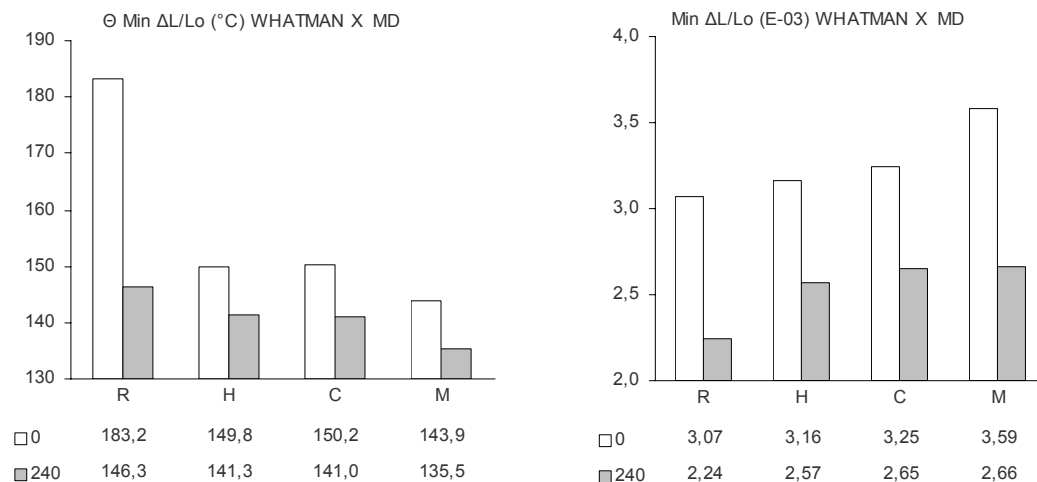
παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός συρρίκνωσης ($y = \min \alpha$). Βλέπουμε πάλι ότι το δείγμα CD συρρικνώνονται με μεγαλύτερο ρυθμό και ότι η μέγιστη τιμή του ρυθμού συρρίκνωσης παρουσιάζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ό,τι για το δείγμα MD.

	Θ Min ΔL/Lo (°C) WHATMAN X MD					Min ΔL/Lo (E-03) WHATMAN X MD				
	0	40	80	160	240	0	40	80	160	240
R	183,2	168,2	164,7	146,0	146,3	3,07	3,11	2,68	2,49	2,24
H	149,8	156,7	141,7	140,8	141,3	3,16	3,14	2,65	2,89	2,57
C	150,2	145,7	142,4	141,2	141,0	3,25	3,32	3,08	3,00	2,65
M	143,9	144,3	137,6	139,3	135,5	3,59	3,42	3,19	2,98	2,66

Πίνακας 39: Αποτελέσματα μεταβολής της θερμοκρασίας που παρουσιάζεται το ελάχιστο ανηγμένο μήκος (Θ Min ΔL/Lo) και του ανηγμένου μήκους (απόλυτη τιμή min ΔL/Lo, μέγιστη συρρίκνωση) των δειγμάτων Whatman X MD με την εξέλιξη της γήρανσης.



Εικόνα 126: Μεταβολή της θερμοκρασίας που παρουσιάζεται το ελάχιστο ανηγμένο μήκος (Θ Min ΔL/Lo) και του ελάχιστου ανηγμένου μήκους (απόλυτη τιμή min ΔL/Lo, μέγιστη συρρίκνωση) των δειγμάτων Whatman X MD με την εξέλιξη της γήρανσης.



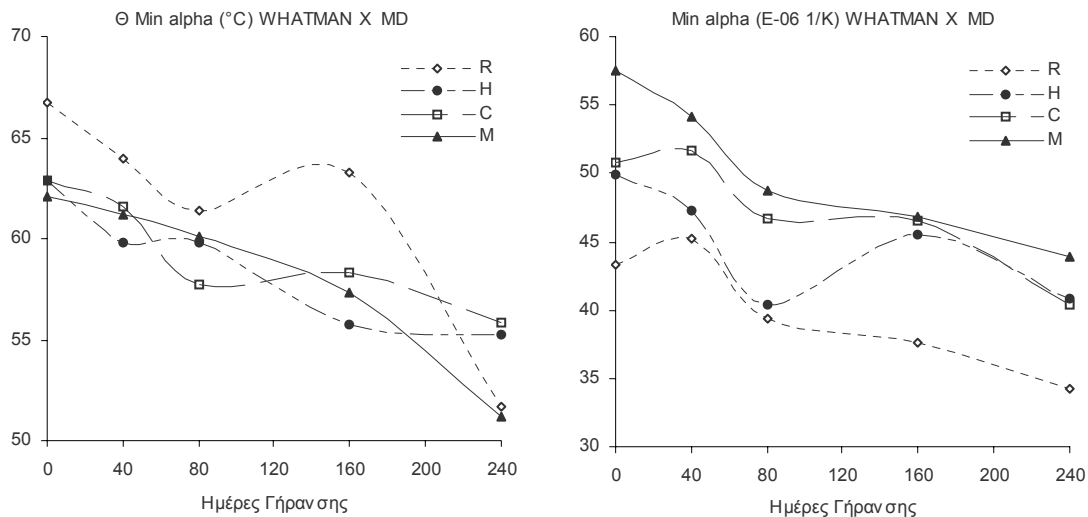
Εικόνα 127: Θερμοκρασία που παρουσιάζεται το ελάχιστο ανηγμένο μήκος (Θ Min ΔL/Lo) και ελάχιστο ανηγμένο μήκος (απόλυτη τιμή min ΔL/Lo, μέγιστη συρρίκνωση) των δειγμάτων Whatman X MD για χρόνους γήρανσης 0 και 240 ημερών. Σε όλες τις περιπτώσεις πλην μιας οι διαφορές μεταξύ 0 και 240 ημερών είναι στατιστικά σημαντικές (95%, ίσες διακυμάνσεις).

Στον παραπάνω πίνακα και τις δύο εικόνες φαίνονται οι μεταβολές της θερμοκρασίας που παρουσιάζεται το ελάχιστο ανηγμένο μήκος (Θ Min ΔL/Lo) και του ελάχιστου ανηγμένου μήκους (απόλυτη τιμή min ΔL/Lo, μέγιστη συρρίκνωση) των δειγμάτων Whatman X MD με την εξέλιξη της γήρανσης. Η πρώτη γενική παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι

ότι η θερμοκρασία στην οποία παρουσιάζεται η μέγιστη συρρίκνωση αλλά και η ίδια η μέγιστη συρρίκνωση ελαττώνονται με την εξέλιξη της γήρανσης. Το ίδιο συμβαίνει και στο μέγιστο ρυθμό της συρρίκνωσης και στη θερμοκρασία που αυτός παρουσιάζεται, όπως φαίνεται από τον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν. Οι μεταβολές αυτές πρέπει να οφείλονται στο γεγονός ότι τα γηρασμένα δείγματα περιέχουν λιγότερο νερό, το οποίο συνεχώς ελαττώνεται με την εξέλιξη της γήρανσης. Μετρήσεις σε δείγματα που είχαν υποστεί ξήρανση για 1 ώρα σε 105°C επιβεβαίωσαν ότι ελάττωση του περιεχόμενου νερού προκαλεί ταπείνωση της Θ Min ΔL/Lo αλλά και της μέγιστης συρρίκνωσης. Είναι επίσης πιθανό να οφείλονται στην σταδιακή καταστροφή του πλέγματος του πολυμερούς λόγω του εξελισσόμενου αποπολυμερισμού.

	ΘΕΡΜ. MIN ALPHA (°C) WHATMAN X - MD					MIN ALPHA (E-06 1/K) WHATMAN X - MD				
	0	40	80	160	240	0	40	80	160	240
R	66,8	64,0	61,4	63,3	51,7	43,3	45,2	39,4	37,6	34,2
H	62,9	59,8	59,8	55,8	55,3	49,8	47,2	40,4	45,5	40,8
C	62,9	61,6	57,7	58,4	55,8	50,8	51,6	46,7	46,6	40,4
M	62,1	61,2	60,1	57,4	51,2	57,6	54,2	48,7	46,8	43,9

Πίνακας 40: Αποτελέσματα μεταβολής της θερμοκρασίας που παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός συρρίκνωσης (Θ Min alpha) και του μέγιστου ρυθμού συρρίκνωσης (απόλυτη τιμή min alpha) των δειγμάτων Whatman X MD με την εξέλιξη της γήρανσης.



Εικόνα 128: Μεταβολή της θερμοκρασίας που παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός συρρίκνωσης (Θ Min alpha) και του μέγιστου ρυθμού συρρίκνωσης (απόλυτη τιμή min alpha) των δειγμάτων Whatman X MD με την εξέλιξη της γήρανσης.

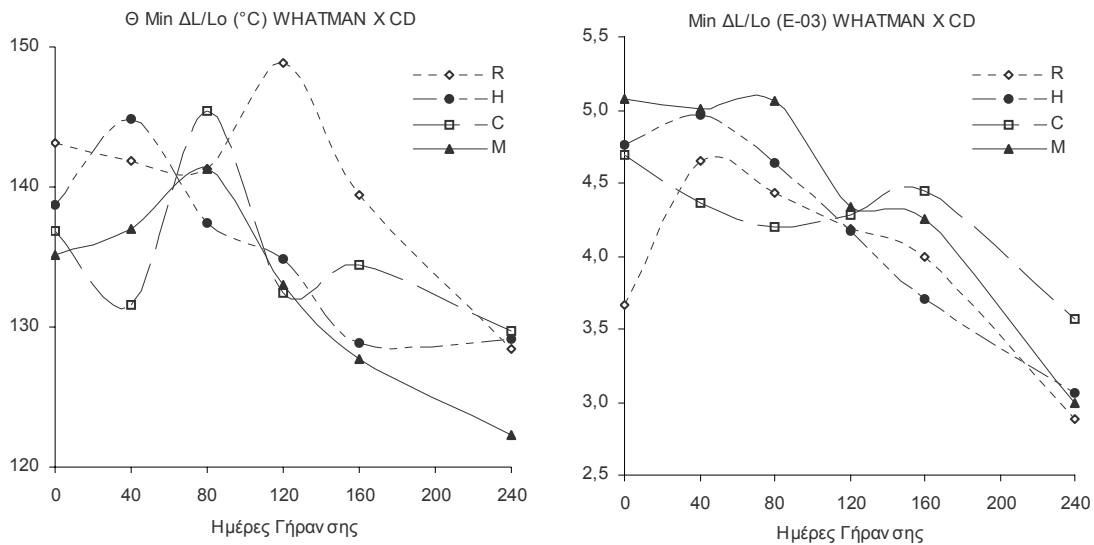
Συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες στις οποίες παρουσιάζεται η μέγιστη συρρίκνωση στα δείγματα που δεν έχουν υποστεί τεχνητή γήρανση, παρατηρούμε ότι τα δείγματα που έχουν υποστεί υδατικές κατεργασίες παρουσιάζουν μια σημαντική ελάττωση της τιμής της θερμοκρασίας αυτής, που σε όλες τις περιπτώσεις είναι στατιστικά σημαντική (εικόνες 126, 127). Παρατηρούμε επίσης ότι για το ακατέργαστο δείγμα η ελάττωση της θερμοκρασίας αυτής συμβαίνει σταδιακά με την εξέλιξη της γήρανσης, ενώ για τα κατεργασμένα ελαττώνεται απότομα μετά την επέμβαση και μετά ο ρυθμός τα ελάττωσης αυτής είναι μικρός. Στατιστικά σημαντική είναι στις περισσότερες περιπτώσεις και η αύξηση της μέγιστης συρρίκνωσης στα υδατικά κατεργασμένα δείγματα. Φαίνεται ότι κατά τις υδατικές κατεργασίες συμβαίνει μια μεταβολή στη δομή των δειγμάτων που πιθανόν να οφείλεται στη δράση του νερού ως πλαστικοποιητή, με αποτέλεσμα την αύξηση της συρρίκνωσης και την ταπείνωση της θερμοκρασίας που αυτή εμφανίζεται. Όπως θα φανεί παρακάτω, οι διαφορές στη θερμοκρασία που παρουσιάζεται η μέγιστη συρρίκνωση λόγω των επεμβάσεων είναι πολύ μεγαλύτερες για τα δείγματα MD από ό,τι για τα CD. Στο σημείο αυτό δεν μπορεί να δοθεί μια ικανοποιητική ερμηνεία στην παρατήρηση αυτή.



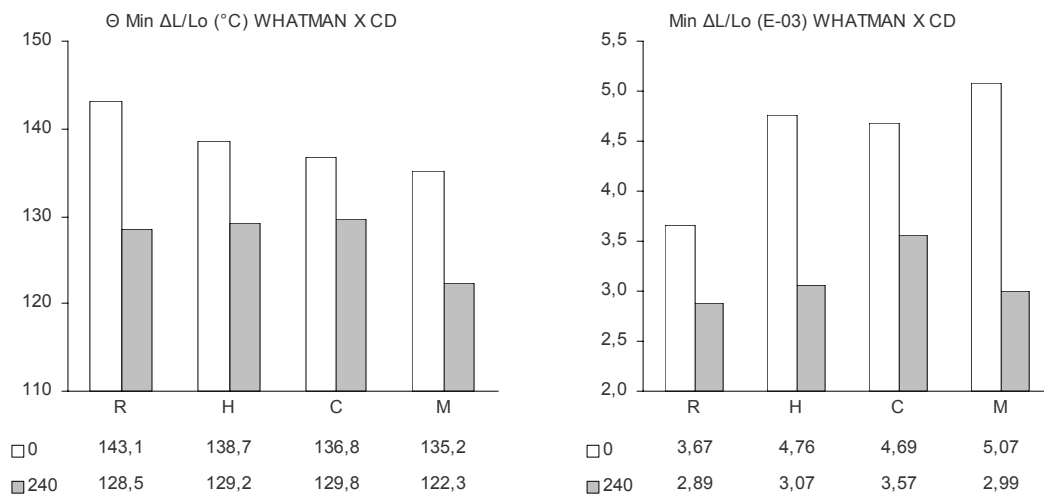
Παρόμοια συμπεράσματα εξάγονται και από τη μελέτη των επόμενων πινάκων και διαγραμμάτων που παρουσιάζουν τη συμπεριφορά των δειγμάτων σε κατεύθυνση CD. Και εδώ, η θερμοκρασία στην οποία παρουσιάζεται η μέγιστη συρρίκνωση, αλλά και η μέγιστη συρρίκνωση, ελαττώνονται με την εξέλιξη της γήρανσης. Το ίδιο συμβαίνει και στον μέγιστο ρυθμό της συρρίκνωσης και στη θερμοκρασία που αυτός παρουσιάζεται.

Θ Min ΔL/Lo (°C) WHATMAN XC D						Min ΔL/Lo (E-03) WHATMAN XC D							
	0	40	80	120	160	240		0	40	80	120	160	240
R	143,1	141,9	141,3	148,8	139,5	128,5	R	3,67	4,65	4,43	4,19	3,99	2,89
H	138,7	144,9	137,4	134,9	128,9	129,2	H	4,76	4,96	4,63	4,17	3,70	3,07
C	136,8	131,6	145,4	132,4	134,4	129,8	C	4,69	4,36	4,20	4,29	4,44	3,57
M	135,2	137,0	141,3	133,0	127,7	122,3	M	5,07	5,00	5,06	4,33	4,25	2,99

Πίνακας 41: Αποτελέσματα μεταβολής της θερμοκρασίας που παρουσιάζεται το ελάχιστο ανηγμένο μήκος (Θ Min ΔL/Lo) και του ελάχιστου ανηγμένου μήκους (απόλυτη τιμή min ΔL/Lo, μέγιστη συρρίκνωση) των δειγμάτων Whatman X CD με την εξέλιξη της γήρανσης.



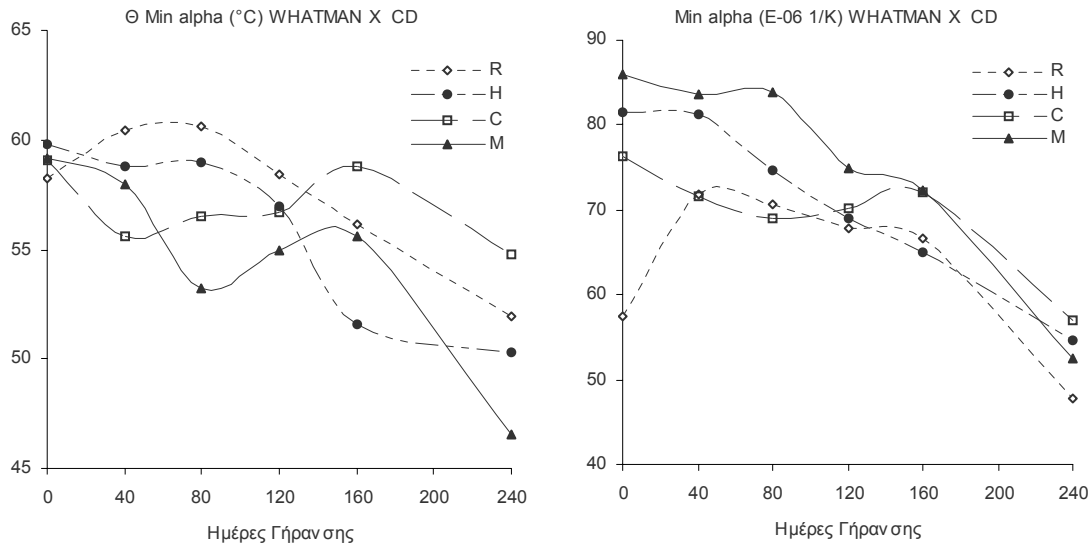
Εικόνα 129: Μεταβολή της θερμοκρασίας που παρουσιάζεται το ελάχιστο ανηγμένο μήκος (Θ Min ΔL/Lo) και του ελάχιστου ανηγμένου μήκους (απόλυτη τιμή min ΔL/Lo, μέγιστη συρρίκνωση) των δειγμάτων Whatman X CD με την εξέλιξη της γήρανσης.



Εικόνα 130: Θερμοκρασία στην οποία παρουσιάζεται το ελάχιστο ανηγμένο μήκος (Θ Min ΔL/Lo) και ελάχιστο ανηγμένο μήκος (απόλυτη τιμή min ΔL/Lo, μέγιστη συρρίκνωση) των δειγμάτων Whatman X CD για χρόνους γήρανσης 0 και 240 ημερών.

ΘΕΡΜ. MIN ALPHA (°C) WHATMAN X - CD							MIN ALPHA (E-06 1/K) WHATMAN X - CD						
	0	40	80	120	160	240		0	40	80	120	160	240
R	58,3	60,4	60,7	58,4	56,2	52,0	R	57,4	71,9	70,7	67,7	66,6	47,7
H	59,8	58,8	59,0	57,0	51,6	50,3	H	81,6	81,2	74,8	69,0	65,0	54,7
C	59,1	55,6	56,5	56,7	58,8	54,8	C	76,2	71,6	69,0	70,2	72,2	57,0
M	59,2	58,0	53,2	55,0	55,6	46,6	M	86,0	83,7	83,8	74,9	72,3	52,4

Πίνακας 42: Αποτελέσματα μεταβολής της θερμοκρασίας που παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός συρρίκνωσης (Θ Min alpha) και του μέγιστου ρυθμού συρρίκνωσης (απόλυτη τιμή min alpha) των δειγμάτων Whatman X CD με την εξέλιξη της γήρανσης.



Εικόνα 131: Μεταβολή της θερμοκρασίας που παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός συρρίκνωσης (Θ Min alpha) και του μέγιστου ρυθμού συρρίκνωσης (απόλυτη τιμή min alpha) των δειγμάτων Whatman X CD με την εξέλιξη της γήρανσης.

Οι διαφορές μεταξύ συντηρημένων και ασυντηρητών δειγμάτων καθώς και αυτές που παρατηρούνται μεταξύ των δειγμάτων που έχουν υποστεί τις διάφορες επεμβάσεις συντήρησης δεν μπορούν να αποδοθούν σε καλύτερευση ή χειροτέρευση των ιδιοτήτων των δειγμάτων, μην επιτρέποντας έτσι την άμεση εξαγωγή συμπερασμάτων για την καταλληλότητα των επεμβάσεων. Η δυνατότητα της χρήσης της θερμομηχανικής ανάλυσης για την αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης θα συζητηθεί ξανά παρακάτω στο κεφάλαιο των στατιστικών συσχετισμών.



10.3. Σειρά Δειγμάτων *Whatman U*

10.3.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση

Το κάθε φύλλο χαρτιού (23 cm x 28,5 cm) κόπηκε σε λωρίδες μήκους ίσου με το πλάτος του φύλλου (μόνο λωρίδες CD) και πλάτους $15 \pm 0,1$ mm. Παράχθηκαν δείγματα R και C με χρόνους γήρανσης 0, 30, 60, 90, 120 και 150 ημέρες.

Κατεργασία	1° Λουτρό (30 min)		2° Λουτρό (30 min)		3° Λουτρό (30 min)	
		pH – αγ.		pH – αγ.		pH – αγ.
C	απιον. H ₂ O	9,21 – 52,0	Απιον. H ₂ O	9,30 – 21,1	Ημικορ. Ca(OH) ₂	12,15 – 3,95 mS

Πίνακας 43: Κατεργασίες της σειράς δειγμάτων Whatman U. Στον πίνακα φαίνονται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας (σε μS) των λουτρών μετά την κάθε κατεργασία (pH απιονισμένου νερού: 5,7, αγωγιμότητα: 0,8 μS, pH κορεσμένου Ca(OH)₂: 12,61, pH ημικορεσμένου Ca(OH)₂: 12,25)

Η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε γυάλινα δοχεία των 3 λίτρων σε $80 \pm 1^\circ\text{C}$ και σχετική υγρασία $75 \pm 2\%$ RH. Το κάθε δοχείο περιείχε δείγματα που είχαν υποστεί μόνο μια κατεργασία (διαχωρισμός ανά κατεργασία και χρόνο γήρανσης, κατεργασίες και γήρανση σε λωρίδες). Τα δείγματα κλιματίστηκαν για 3 ημέρες στα κλειστά δοχεία της γήρανσης σε υγρασία 76% περίπου και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά τον κλιματισμό, τα δοχεία ξανασφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε πυριατήριο στους $80 \pm 1^\circ\text{C}$.

Πριν από τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών, οι λωρίδες του χαρτιού προκλιματίστηκαν για 1 ημέρα στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $25 \pm 2\%$ και μετά κλιματίστηκαν για 24 ώρες στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $50 \pm 2\%$ RH. Στις ίδιες συνθήκες έγιναν και οι μετρήσεις.

Παρόλο που η πρώτη ύλη των δειγμάτων της σειράς αυτής είναι ίδια με της σειράς *Whatman X*, η σειρά *Whatman U* αντιμετωπίστηκε σαν διαφορετική σειρά δειγμάτων και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται για τα μη κατεργασμένα δείγματα (URo) δεν έχουν προκύψει σαν μέσος όρος των μετρήσεων και των 2 σειρών αλλά μόνον της σειράς *Whatman U*. Αυτό έγινε γιατί τα δύο πειράματα πραγματοποιήθηκαν με χρονική διαφορά ενός χρόνου που πιθανόν να επηρέασε τις ιδιότητες του χαρτιού. Έγινε επίσης γιατί η προετοιμασία των δειγμάτων ήταν διαφορετική: Όπως έχει αναφερθεί η κατανομή των δειγμάτων ανά κατεργασία για τις μεν σειρές W και X έγινε σε φύλλα ενώ για τη σειρά U σε λωρίδες.

10.3.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο

10.3.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (*Folding Endurance*)

10.3.2.1.1. Αποτελέσματα

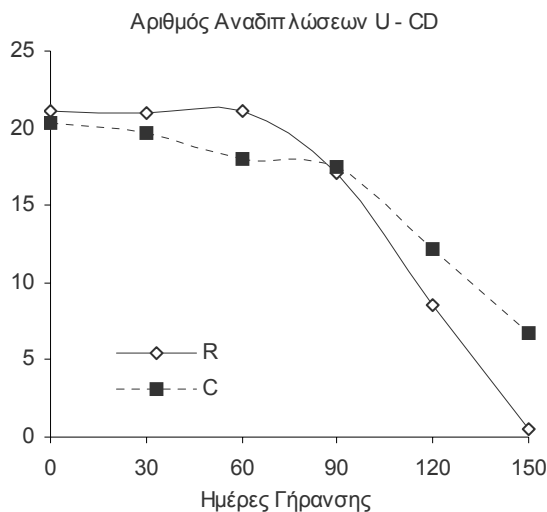
Στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντοχής στις αναδιπλώσεις.

Αριθμός Αναδιπλώσεων - Whatman U - CD						
	0	30	60	90	120	150
R	21,1	21,0	21,2	17,2	8,5	0,5
C	20,4	19,7	18,0	17,6	12,1	6,8

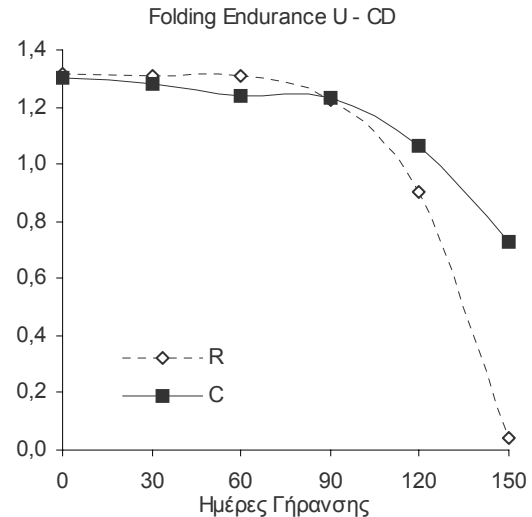
Πίνακας 44: Αριθμός αναδιπλώσεων, *Whatman U*

Folding Endurance - Whatman U - CD						
	0	30	60	90	120	150
R	1,31	1,31	1,31	1,22	0,91	0,04
C	1,30	1,28	1,24	1,23	1,06	0,73

Πίνακας 45: Αντοχή στις Αναδιπλώσεις, *Whatman U*



Εικόνα 132: Αποτελέσματα μετρήσεων αριθμού αναδιπλώσεων, *Whatman U*, CD



Εικόνα 133: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στις αναδιπλώσεις, *Whatman U*, CD

10.3.2.1.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντοχής στις αναδιπλώσεις της σειρά U είναι παρόμοια με της σειράς X και επιβεβαιώνουν τα συμπεράσματα που έχουν εξαχθεί. Εν ολίγοις, μέχρι τις 90 ημέρες τεχνητής γήρανσης παρατηρούνται μικρές μεταβολές. Κατόπιν, ενώ τα δείγματα R καταρρέουν εντός των επόμενων 60 ημερών, η αντοχή των αποξηνισμένων δειγμάτων παρουσιάζει μια σταδιακή ελάττωση. Με το τέλος της γήρανσης τα δείγματα R έχουν ολοκληρωτικά καταρρεύσει ενώ τα δείγματα C διατηρούν ένα σημαντικό μέρος της χρηστικής τους αντοχής.

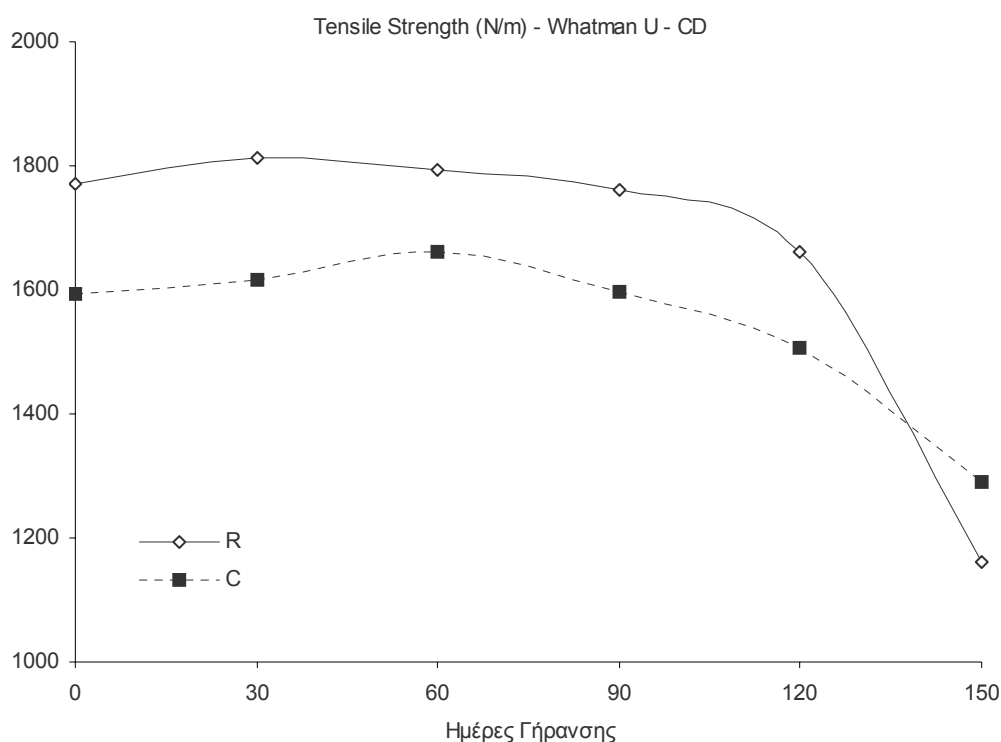
10.3.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength)

10.3.2.2.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της εφελκυστικής αντοχής.

		Tensile Strength (N/m) - Whatman U - CD					
		0	30	60	90	120	150
R		1770	1813	1795	1760	1661	1161,3
C		1593	1617	1661	1597	1505	1290,8

Πίνακας 46: Εφελκυστική αντοχή, Whatman U, CD



Εικόνα 134: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στον εφελκυσμό, Whatman U, CD

10.3.2.2.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Η αποξίνιση προκαλεί άμεση ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής. Όπως και στη σειρά X, δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές της εφελκυστικής αντοχής μέχρι τις 120 ημέρες τεχνητής γήρανσης. Μεταξύ 120 και 150 ημερών η ελάττωση της TS επιταχύνεται, λιγότερο για τα αποξινισμένα και περισσότερο για τα μη επεξεργασμένα δείγματα.

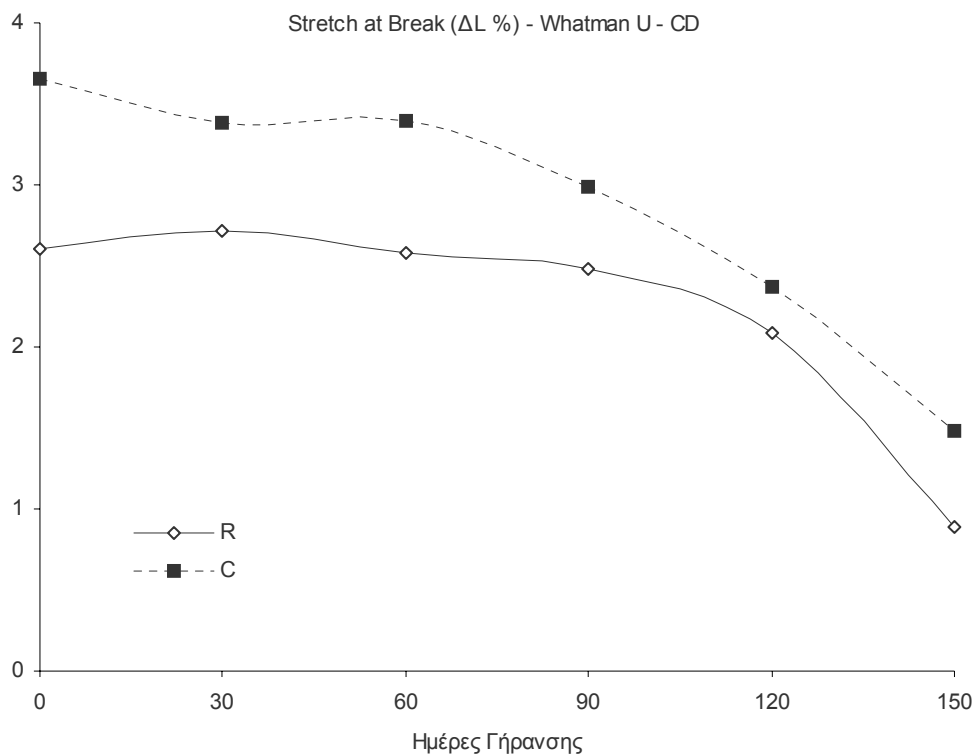
10.3.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (*Stretch at Break*)

10.3.2.3.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επιμήκυνσης κατά τη θραύση.

		Stretch at Break (ΔL %) - Whatman U - CD					
		0	30	60	90	120	150
R		2,60	2,72	2,58	2,48	2,09	0,89
C		3,65	3,38	3,40	2,99	2,37	1,48

Πίνακας 47: Επιμήκυνση κατά τη θραύση, Whatman U, CD



Εικόνα 135: Αποτελέσματα μετρήσεων επιμήκυνσης κατά τη θραύση, Whatman U, CD

10.3.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αποξίνιση προκαλεί άμεση αύξηση της SAB, όπως παρατηρήθηκε σε όλες τις προηγούμενες σειρές δειγμάτων. Τα αποξινισμένα δείγματα έχουν συνεχώς καλύτερη συμπεριφορά από τα μη επεξεργασμένα. Σημαντική επίδραση της γήρανσης παρατηρείται μετά τις 90 ημέρες τεχνητής γήρανσης. Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με της σειράς X.

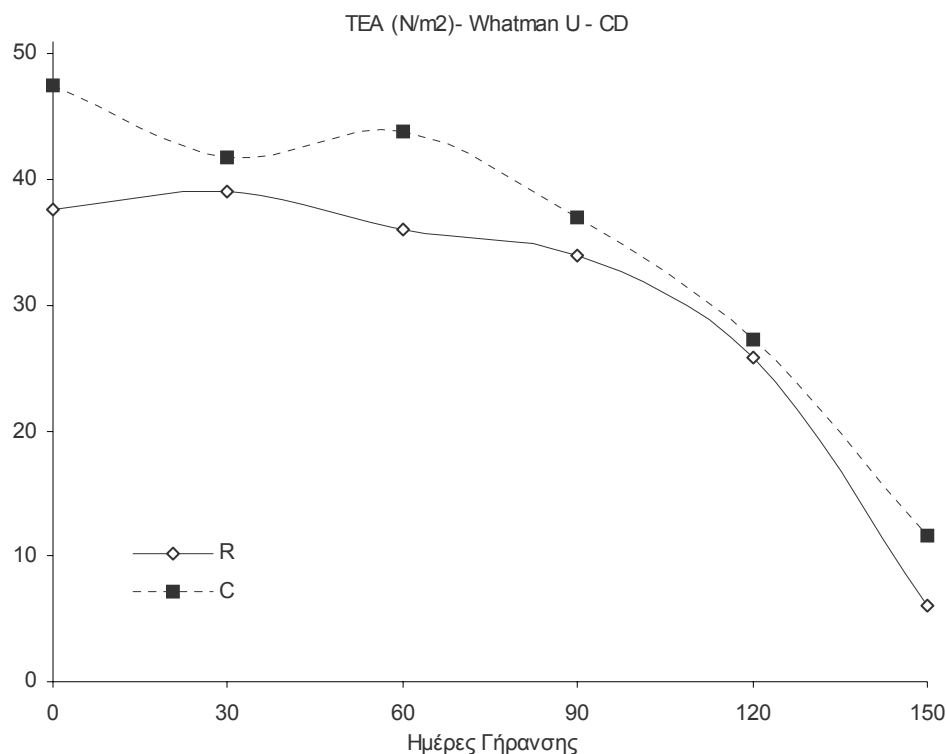
10.3.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό

10.3.2.4.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό.

	TEA - Whatman U - CD					
	0	30	60	90	120	150
R	37,5	39,0	36,0	33,9	25,9	6,1
C	47,4	41,7	43,8	37,0	27,2	11,6

Πίνακας 48: Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Whatman U, CD



Εικόνα 136: Αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Whatman U, CD

10.3.2.4.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Η αποξίνιση προκαλεί άμεση αύξηση της TEA των δειγμάτων. Τα αποξινισμένα δείγματα παρουσιάζουν οριακά καλύτερη συμπεριφορά από τα μη κατεργασμένα καθ' όλη τη διάρκεια της γήρανσης. Σημαντική ελάττωση της TEA παρατηρείται μετά τις 90 ημέρες τεχνητής γήρανσης.

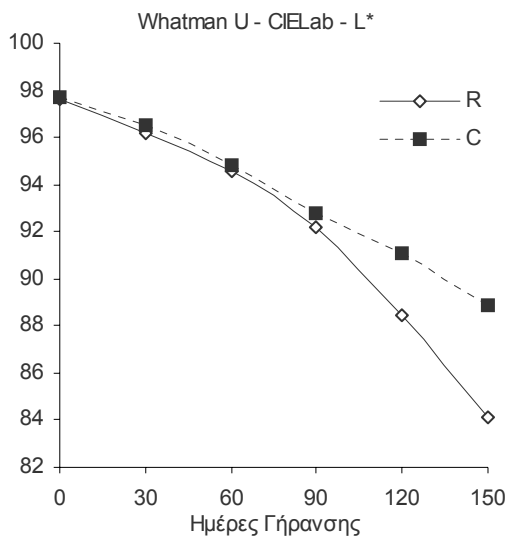
10.3.2.5. Χρωματομετρία

10.3.2.5.1. Αποτελέσματα

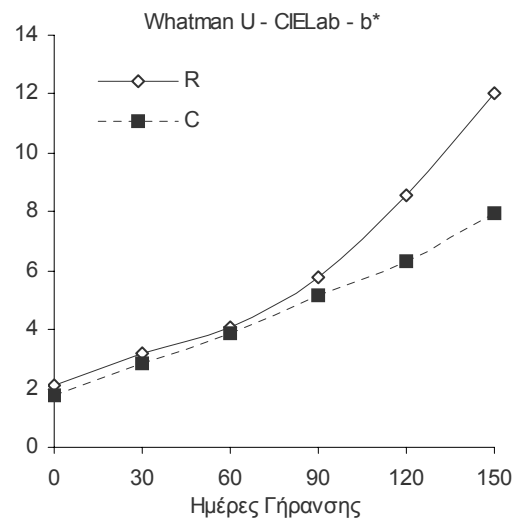
Στους πίνακες και τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος.

Whatman U - CIELab						
	R			C		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	97,63	-0,11	2,10	97,68	-0,17	1,74
30	96,18	0,23	3,22	96,54	0,10	2,88
60	94,56	0,46	4,11	94,81	0,39	3,89
90	92,20	0,86	5,79	92,80	0,77	5,17
120	88,43	1,67	8,56	91,11	1,08	6,32
150	84,11	2,88	12,02	88,91	1,39	7,98

Πίνακας 49: Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος (CIEL*a*b*) της σειράς Whatman U



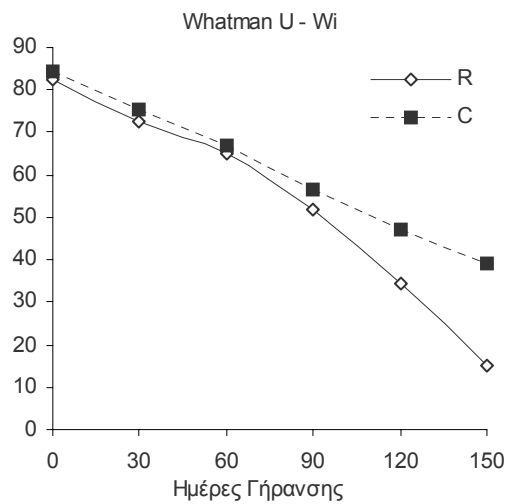
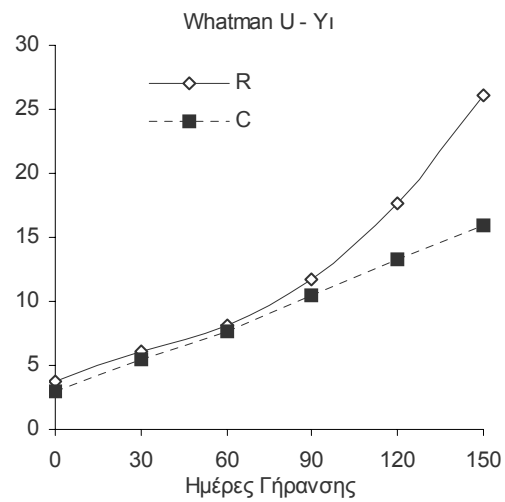
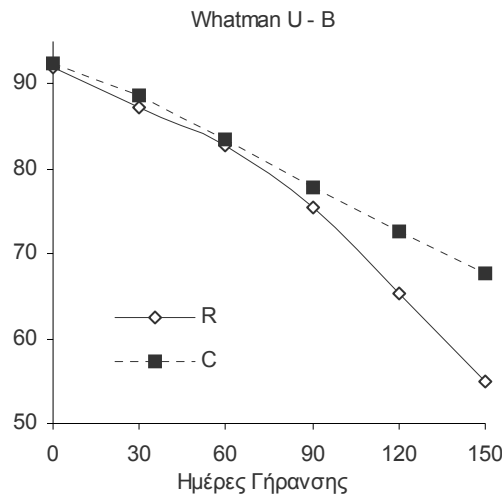
Εικόνα 137: L*, Whatman U



Εικόνα 138: b*, Whatman U

Whatman U - Wi - Yi - B						
	R			C		
	Wi	Yi	B	Wi	Yi	B
0	82,3	3,7	91,9	84,4	3,0	92,3
30	72,7	6,2	87,1	75,6	5,4	88,6
60	64,8	8,1	82,7	66,8	7,6	83,6
90	51,9	11,7	75,4	56,3	10,4	77,9
120	34,2	17,7	65,3	47,0	13,2	72,6
150	15,2	26,1	54,9	39,0	15,9	67,6

Πίνακας 50: Wi, Yi, Brightness, Whatman U

Εικόνα 139: W_i , Whatman UΕικόνα 140: Y_i , Whatman U

Εικόνα 141: B, Whatman U

10.3.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η άμεση επίδραση της αποξίνισης στο χρώμα των δειγμάτων είναι μικρή. Η αύξηση του L^* δεν είναι στατιστικά σημαντική. Αντίθετα, είναι στατιστικά σημαντική η ελάττωση των b^* και Y_i και η αύξηση των W_i και B. Η αποξίνιση προκαλεί αισθητική αναβάθμιση του χαρτιού, απομακρύνοντας τα έγχρωμα συστατικά ακόμα και από ένα σύγχρονο λευκό χαρτί.

Η επίδραση της τεχνητής γήρανσης στο χρώμα ήταν η αναμενόμενη. Τα L^* , W_i και B ελαττώθηκαν και τα b^* και Y_i αυξήθηκαν, παρατηρείται δηλαδή ελάττωση της λαμπρότητας και ανάπτυξη κίτρινου χρωματισμού που η έντασή του αυξάνεται με την πρόοδο της γήρανσης. Οι μεταβολές είναι εντονότερες για τα μη αποξινισμένα δείγματα και η διαφορά μεταξύ κατεργασμένων και ακατέργαστων δειγμάτων αυξάνεται με την εξέλιξη της γήρανσης. Αξιοσημείωτο είναι το σχήμα των καμπυλών: Για τα αποξινισμένα δείγματα, οι μεταβολές είναι περίπου γραμμικές. Για τα μη επεξεργασμένα δείγματα, οι καμπύλες είναι κυρτές όταν η παράμετρος χρώματος ελαττώνεται και κοίλες όταν αυξάνεται. Τα σχήματα αυτά των καμπυλών υποδηλώνουν τη συνεχή επιτάχυνση των μεταβολών.

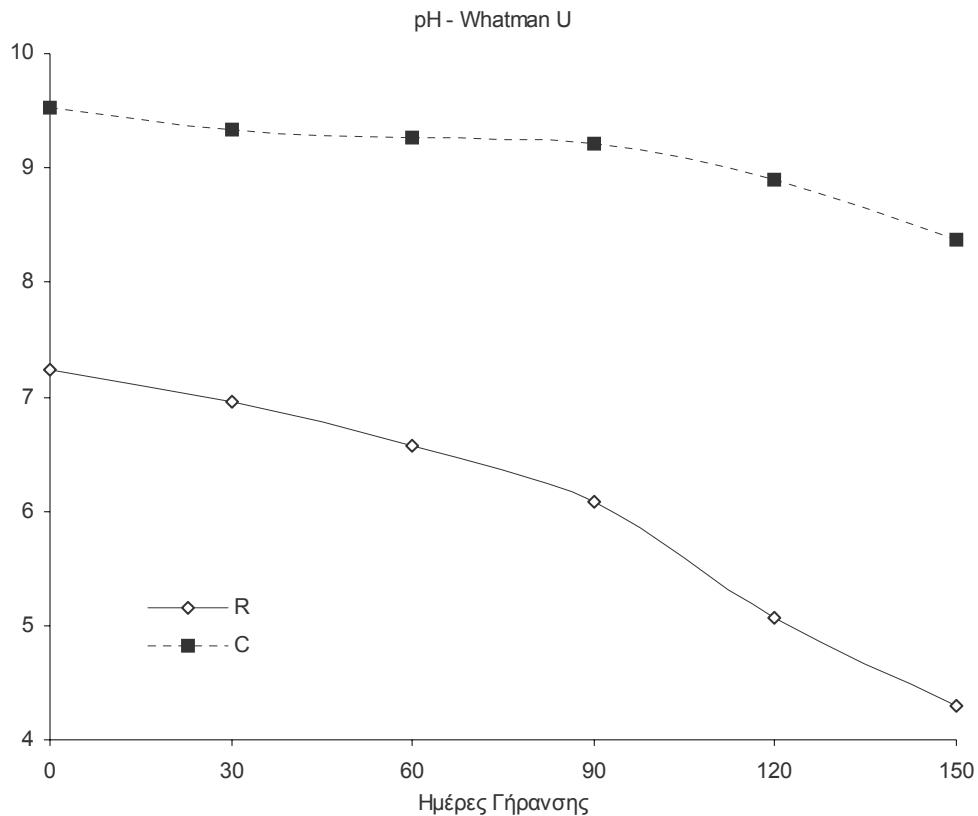
10.3.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος

10.3.2.6.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το γράφημα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH.

		pH - ΣΕΙΡΑ Whatman U					
	0	30	60	90	120	150	
R	7,23	6,95	6,58	6,08	5,06	4,30	
C	9,52	9,33	9,27	9,22	8,89	8,37	

Πίνακας 51: pH δειγμάτων σειράς Whatman U



Εικόνα 142: pH δειγμάτων σειράς Whatman U

10.3.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η μικρή διαφορά στην τιμή του pH των δειγμάτων URo σε σχέση με αυτή των XRo οφείλεται πιθανόν στο νερό που χρησιμοποιήθηκε (νέα παρτίδα). Η αποξίνιση προκάλεσε σημαντική αύξηση του pH του χαρτιού. Κατά τη διάρκεια της γήρανσης το pH των αποξινισμένων δειγμάτων παρέμεινε υψηλό και ελαττώθηκε κατά μία περίπου μονάδα ενώ των μη κατεργασμένων δειγμάτων ελαττώθηκε κατά 3 περίπου μονάδες. Το αλκαλικό απόθεμα ήταν επαρκές και αποτελεσματικό.

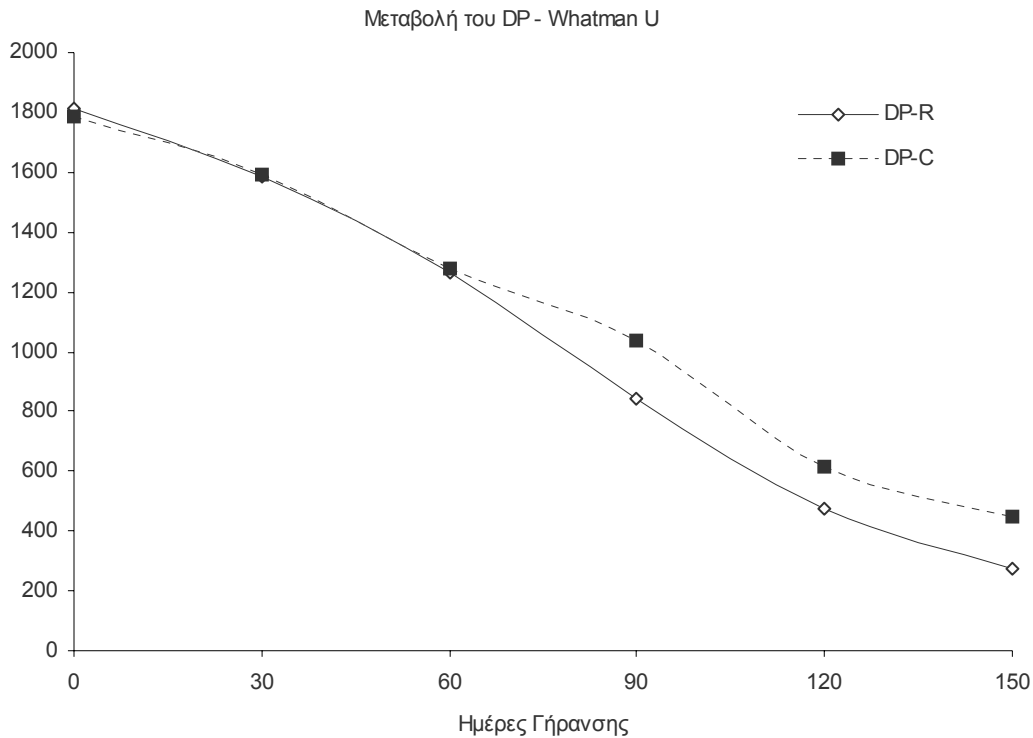
10.3.2.7. Υπολογισμός Βαθμού Πολυμερισμού

10.3.2.7.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το γράφημα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του βαθμού πολυμερισμού.

	0	30	60	90	120	150
R	1816±22	1587±19	1266±7	845±2	472±5	277±9
C	1784±13	1591±18	1276±10	1038±5	618±6	445±11

Πίνακας 52: DP δειγμάτων σειράς Whatman U. Μέσες τιμές και διαστήματα εμπιστοσύνης (95%)



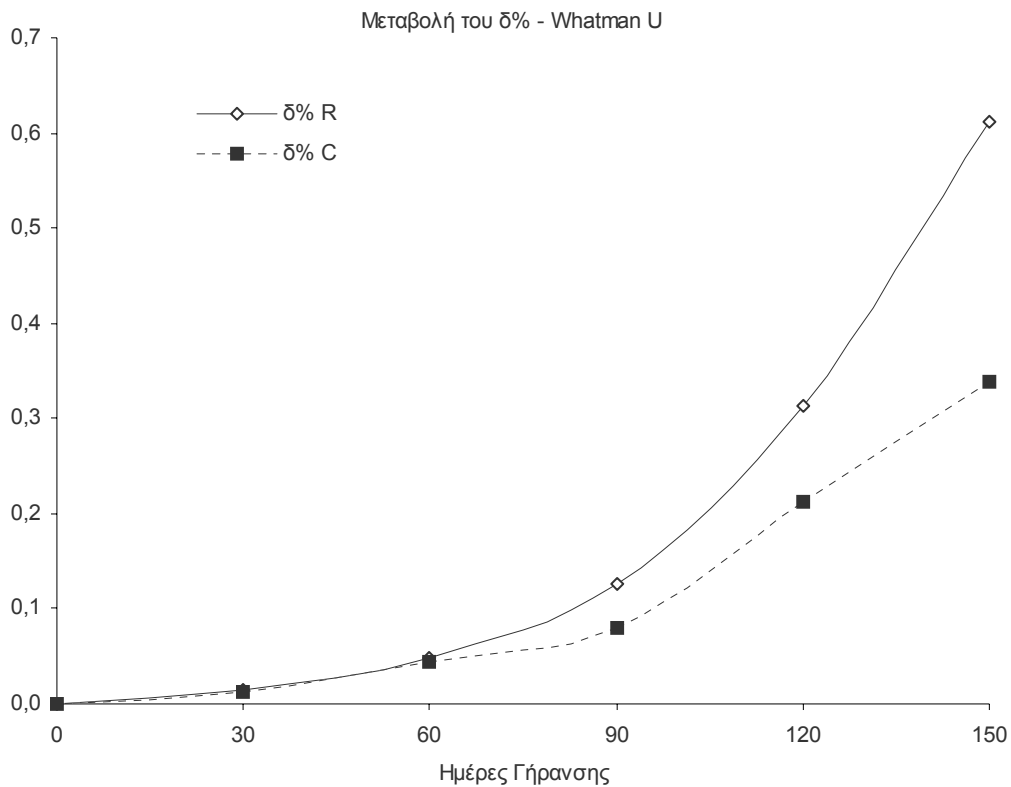
Εικόνα 143: Ελάττωση του DP δειγμάτων σειράς Whatman X.

Με βάση τις τιμές του DP υπολογίστηκε το % ποσοστό των γλυκοζιτικών δεσμών που έσπασαν. Χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος (Βλ. κεφ. 2.1.1.1.).

$$\delta\% = 100 \cdot \left(\frac{2}{DP_{wt}} - \frac{2}{DP_{wo}} \right)$$

	0	40	80	120	160	240
R	0	0,0156	0,0474	0,1263	0,3130	0,6125
C	0	0,0136	0,0447	0,0806	0,2115	0,3375

Πίνακας 53: $\delta\%$, Whatman X.



Εικόνα 144: Μεταβολή του δ% δειγμάτων σειράς Whatman X.

10.3.2.7.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Ο βαθμός πολυμερισμού (πριν από την τεχνητή γήρανση) των αποξινισμένων δειγμάτων είναι λίγο μικρότερος από των μη κατεργασμένων, αλλά η διαφορά αυτή δεν είναι στατιστικά σημαντική.

Η επίδραση της γήρανσης είναι εντονότερη στα μη αποξινισμένα δείγματα, τα οποία μετά τις 60 ημέρες τεχνητής γήρανσης έχουν συνεχώς μικρότερο βαθμό πολυμερισμού από τα αποξινισμένα. Τα δείγματα C δεν φτάνουν τον οριακό βαθμό πολυμερισμού μέχρι τις 150 ημέρες τεχνητής γήρανσης ενώ τα δείγματα R τον προσεγγίζουν οριακά. Όσον αφορά τη μορφή των καμπυλών μεταβολής του δ%, ισχύουν όσα αναφέρθηκαν για τη σειρά δειγμάτων Whatman X.

10.3.2.8. Φασματοσκοπία FTIR

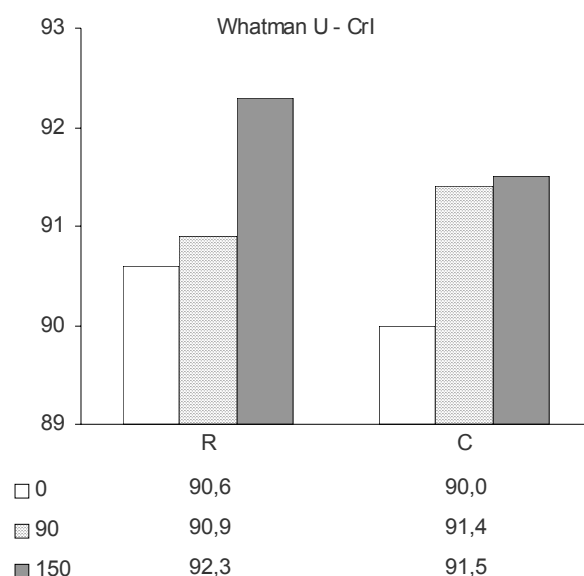
10.3.2.8.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

Λήφθηκαν φάσματα αποξηνισμένων και μη δειγμάτων 0, 90 και 150 ημερών τεχνητής γήρανσης με την τεχνική της πελλέτας. Τα φάσματα δεν έδειξαν αξιοσημείωτες μεταβολές με την τεχνητή γήρανση. Η κορυφή στα 1730 cm^{-1} που είχε παρατηρηθεί στα φάσματα των γηρασμένων δειγμάτων της σειράς X δεν παρατηρήθηκε στην σειρά U.

10.3.2.9. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

10.3.2.9.1. Αποτελέσματα

Στο διάγραμμα και τον πίνακα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας έχει υπολογιστεί όπως και στην σειρά Whatman X.



Εικόνα 145: Αποτελέσματα υπολογισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας, Whatman U

10.3.2.9.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με της σειράς Whatman X. Η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας είναι μικρότερη βέβαια, γιατί οι χρόνοι της γήρανσης είναι μικρότεροι και αυτοί.

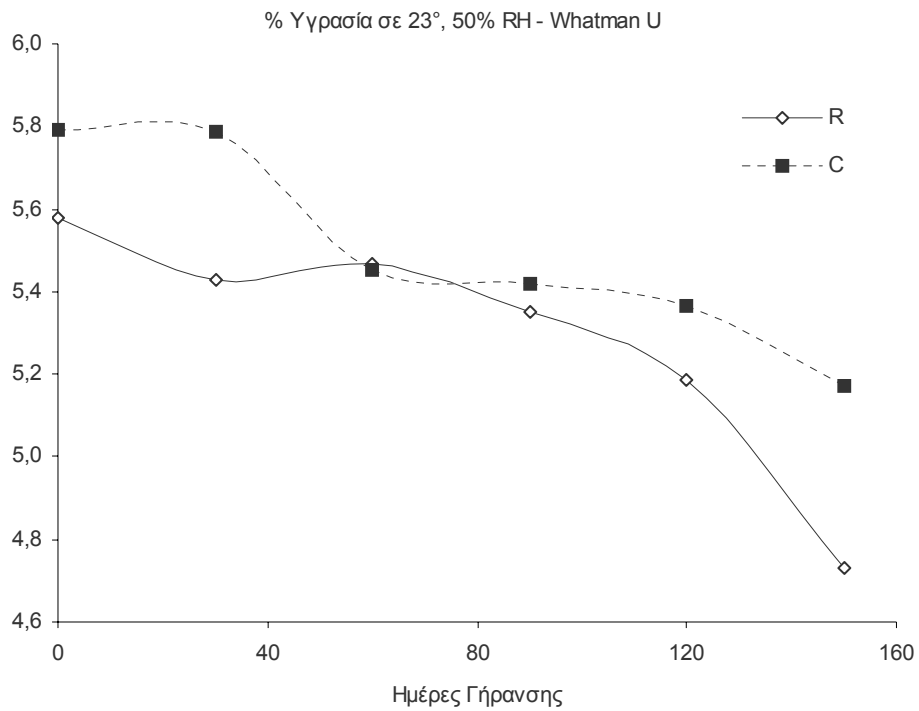
10.3.2.10. Υπολογισμός Περιεχόμενης Υγρασίας σε πρότυπες συνθήκες

10.3.2.10.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού της % περιεχόμενης υγρασίας (επί του βάρους κλιματισμένου χαρτιού) σε πρότυπες συνθήκες ($\theta = 23^\circ$, 50% RH).

		% Υγρασία σε 23° , 50% RH - Whatman U					
		0	30	60	90	120	150
R		5,58	5,43	5,47	5,35	5,19	4,73
C		5,79	5,79	5,45	5,42	5,36	5,17

Πίνακας 54: % περιεχόμενη υγρασία σε πρότυπες συνθήκες, Whatman U.



Εικόνα 146: % περιεχόμενη υγρασία σε πρότυπες συνθήκες, Whatman U

10.3.2.10.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με της σειράς Whatman X. Η τεχνητή γήρανση έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της περιεχόμενης υγρασίας σε πρότυπες συνθήκες των δειγμάτων, λιγότερο για τα αποξηνισμένα και περισσότερο για τα ακατέργαστα δείγματα. Ισχύουν οι παρατηρήσεις για την κρυσταλλικότητα που έγιναν για την σειρά X.

10.3.2.11. Μεταβολές του Πορώδους

10.3.2.11.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

A. Μεταβολή του όγκου

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μεταβολές των διαστάσεων (CD: cross direction, κάθετα στα νερά, MD: machine direction, παράλληλα με τα νερά, ZD: πάχος) του χαρτιού Whatman πριν και μετά την αποξίνιση και η από αυτές υπολογιζόμενη μεταβολή του όγκου επί τοις %.

	ΠΡΙΝ	ΜΕΤΑ	V ΠΡΙΝ	V ΜΕΤΑ	ΔV	ΔV %
CD	45,85	45,55				
MD	57,00	56,35	496,02	520,56	24,54	4,95
ZD	0,1898	0,2028				

Πίνακας 55: Μεταβολές στις διαστάσεις και τον όγκο, Whatman U. Οι διαστάσεις CD και MD εκφράζονται σε cm, η ZD σε mm και ο όγκος σε mm³.

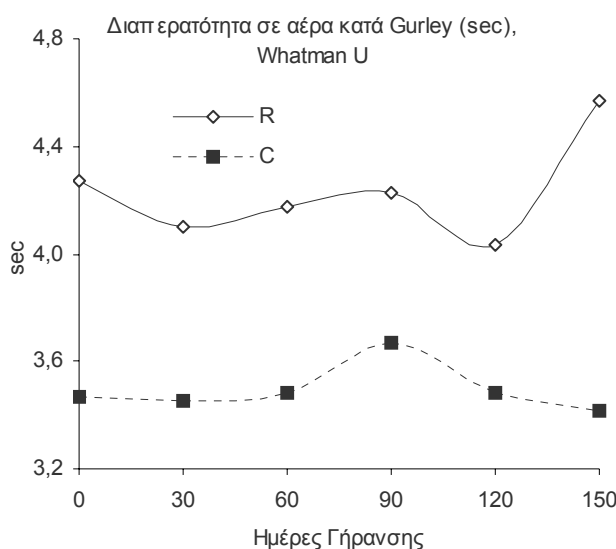
Παρατηρούμε συρρίκνωση στις δύο κατευθύνσεις του φύλλου και σημαντική αύξηση του πάχους. Οι μεταβολές αυτές συνολικά προκαλούν μια αύξηση του όγκου της τάξης του 5% περίπου. Αβίαστα εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αύξηση αυτή, ελαττώνοντας την πυκνότητα του χαρτιού, προκαλεί ανάλογη αύξηση στο πορώδες του χαρτιού.

B. Μεταβολές της Διαπερατότητας σε Αέρα (κατά Gurley)

Υπενθυμίζουμε ότι τα αποτελέσματα της δοκιμής εκφράζουν τα δευτερόλεπτα που απαιτούνται ώστε να περάσουν 100 ml αέρα από μια κυκλική επιφάνεια χαρτιού εμβαδού 6,4 cm². Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν.

	Διαπερατότητα σε αέρα κατά Gurley (sec), Whatman U					
	0	30	60	90	120	150
R	4,27	4,10	4,18	4,23	4,03	4,57
C	3,47	3,45	3,48	3,67	3,48	3,42

Πίνακας 56: Μεταβολές της διαπερατότητας σε αέρα, Whatman U.



Εικόνα 147: Μεταβολές της διαπερατότητας σε αέρα, Whatman U

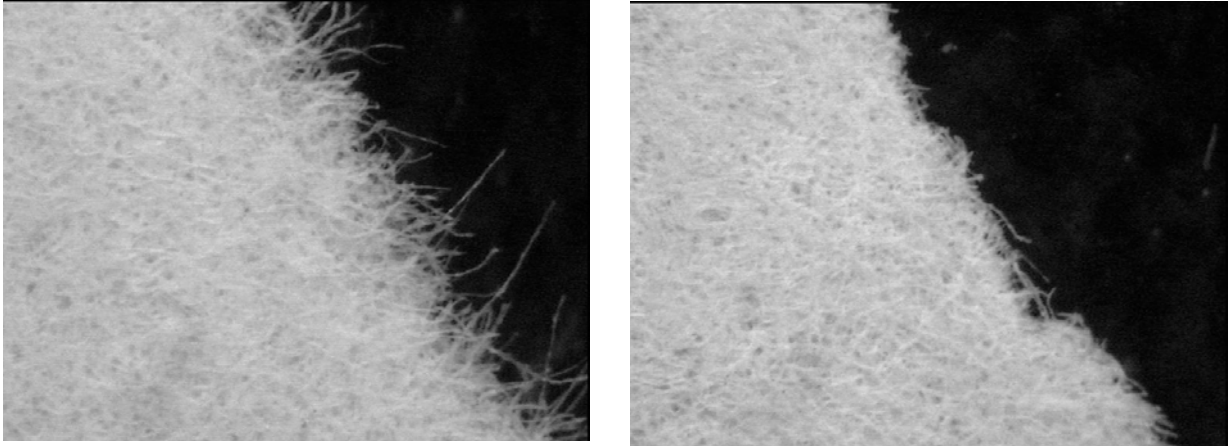
Από τα αποτελέσματα της δοκιμής φαίνεται ότι η αποξίνιση προκαλεί μεταβολές στη δομή του χαρτιού που διευκολύνουν τη διέλευση του αέρα μέσα από το χαρτί, αφού οι χρόνοι διέλευσης μετά την αποξίνιση είναι μικρότεροι από ό,τι πριν από αυτή. Η πιο εύλογη εξήγηση που μπορεί να δοθεί στην παρατήρηση αυτή στηρίζεται στην αύξηση του πορώδους

του χαρτιού. Ο πιθανός μηχανισμός της αύξησης του πορώδους θα συζητηθεί παρακάτω. Όσον αφορά την επίδραση της γήρανσης στο πορώδες, η ελάττωση που παρουσιάζεται για τα δείγματα R είναι στατιστικά σημαντική, ενώ η μικρή αύξηση για τα C δεν είναι.

10.3.2.12. Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM)

10.3.2.12.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

Οι εικόνες που ακολουθούν έχουν ληφθεί με το μικροσκόπιο οπτικών ινών και δείχνουν την περιοχή θραύσης των δειγμάτων Whatman U κατά τον εφελκυσμό.



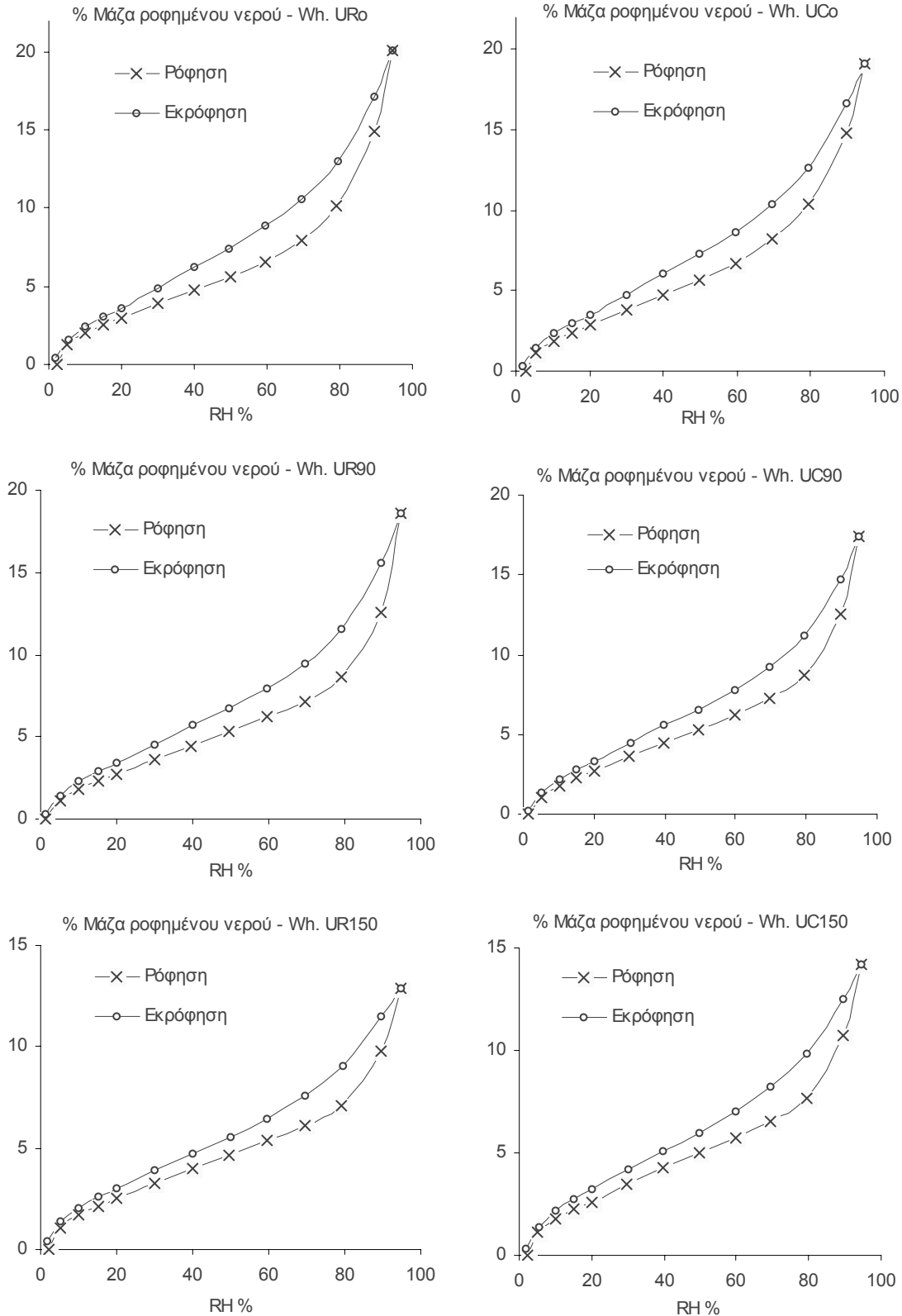
Εικόνα 148: Περιοχή θραύσης κατά τον εφελκυσμό, Whatman U, μεγέθυνση X 70. Αριστερή εικόνα, δείγμα που δεν έχει υποστεί τεχνητή γήρανση. Δεξιά εικόνα, δείγμα που έχει υποστεί γήρανση 150 ημερών

Όπως είδαμε και στη σειρά Whatman X, κατά την αστοχία στον εφελκυσμό, στα μεν γηρασμένα δείγματα προκαλείται κυρίως θραύση των ινών ενώ στα μη γηρασμένα η αστοχία προκαλείται από την ολίσθηση των ινών από τη μήτρα του χαρτιού (αστοχία δεσμών μεταξύ ινών), χωρίς αξιόλογη θραύση ινών.

10.3.2.13. Ρόφηση – Εκρόφηση Υδρατμών (CISorp)

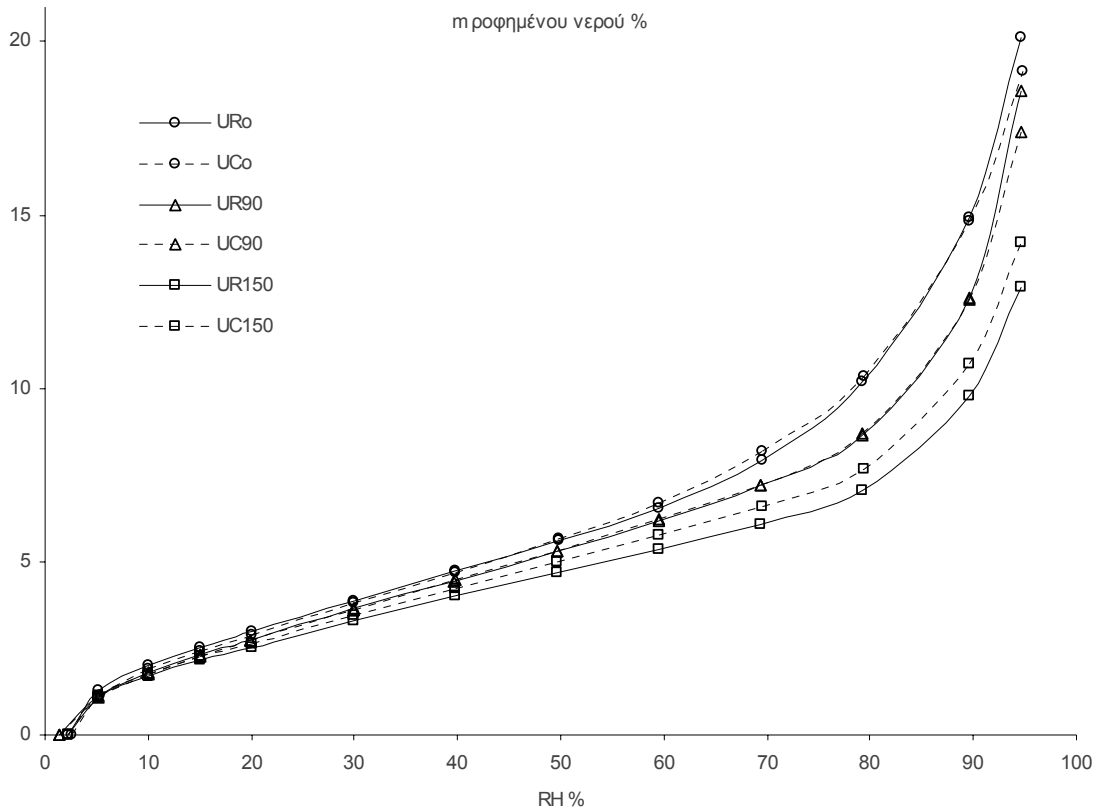
10.3.2.13.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρόφησης - εκρόφησης υδρατμών της σειράς δειγμάτων U στους 23°C, όπως καταγράφηκαν με το CISorp.



Εικόνα 149: Ισόθερμες ρόφησης - εκρόφησης υδρατμών σειράς Whatman U.

Η τεταγμένη παριστάνει την % μάζα του ροφημένου νερού ανά μάζα ξηρού χαρτιού και έχει προκύψει σαν μέσος όρος δύο προσδιορισμών. Η μορφή των ισόθερμων δεν ταυτίζεται απόλυτα με κανέναν από τους 6 γνωστούς τύπους ισόθερμων αλλά βρίσκεται μεταξύ των τύπων IV και V ($C \approx 10$). Οι ισόθερμες παρουσιάζουν υστέρηση σε όλο το φάσμα των σχετικών πιέσεων. Ο βρόγχος υστέρησης είναι τύπου B (H3 σύμφωνα με το σύστημα ταξινόμησης της IUPAC, *Gregg et al 1997*). Στο διάγραμμα που ακολουθεί, για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζονται μαζί οι ισόθερμες ρόφησης όλων των δειγμάτων.



Εικόνα 150: Ισόθερμες ρόφησης υδρατμών σειράς Whatman U.

Η τεχνητή γήρανση μετατοπίζει τις ισόθερμες χαμηλότερα προς τον άξονα των τετημένων. Έτσι, η ποσότητα νερού που μπορεί να ροφηθεί από το δείγμα ελαττώνεται με την εξέλιξη της τεχνητής γήρανσης. Η επίδραση της αποξίνισης φαίνεται κατά τη σύγκριση των καμπυλών των δειγμάτων UR150 και UC150. Το κατεργασμένο δείγμα παρουσιάζει μικρότερη απώλεια της ικανότητας ρόφησης σε σχέση με το μη κατεργασμένο.

Για να γίνει δυνατή η ποσοτικοποίηση των παρατηρήσεων, εφαρμόσαμε τη μέθοδο BET (μετά από το μετασχηματισμό που παρουσιάστηκε παραπάνω) στην ισόθερμη ρόφησης για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων.

Η σταθερά C της εξίσωσης BET βρέθηκε να έχει τιμές γύρω στο 10. Για τέτοιες τιμές της σταθεράς C, ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET παρουσιάζει αυξημένη αβεβαιότητα. Η τιμή αυτή της σταθεράς δείχνει ότι πριν ολοκληρωθεί ο σχηματισμός της μονομοριακής στιβάδας ξεκινάει ο σχηματισμός της πολυμοριακής στιβάδας (*Gregg et al 1997*). Παρόλα αυτά, η μέθοδος BET έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας του χαρτιού με ρόφηση υδρατμών (π.χ. *Haggkvist et al. 1998, Klemm et al. 1988*). Λόγω της αβεβαιότητας του προσδιορισμού, οι απόλυτες τιμές της ειδικής επιφάνειας πρέπει να θεωρηθούν ενδεικτικές. Μεγαλύτερη σημασία έχουν οι σχετικές μεταβολές τους και αυτές θα αξιολογηθούν.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας του δείγματος URo. Οι τιμές των μαζών νερού έχουν προκύψει σαν μέσες τιμές δύο δειγμάτων. Ο μικρός ένθετος πίνακας της εικόνας 151 περιέχει τις τιμές που

χρησιμοποιήθηκαν για τη χάραξη της ευθείας. Οι συντελεστές προσαρμογής ήταν πολύ υψηλοί ($R^2 > 0,999$). Από την κλίση (A) και την τέμνουσα (B) έγινε ο υπολογισμός των άλλων παραμέτρων (C, $V_m =$ όγκος μονομοριακής κάλυψης σε ml υπό Κ.Σ.) και της ειδικής επιφάνειας S_{BET} σε m^2/g .

RH (%)	μάζα H2O %	RH	μάζα H2O(g)/g χαρτιού	V H2O (ml σε ΚΣ)/g χαρτιού	$RH/[(1-RH)Va]$
2,2	0,00	0,022	0,000	0,000	
5,2	1,28	0,052	0,013	15,884	0,00345
10,1	2,00	0,101	0,020	24,920	0,00451
15,1	2,52	0,151	0,025	31,374	0,00567
20,0	2,98	0,200	0,030	37,072	0,00674
30,0	3,88	0,300	0,039	48,282	0,00888
39,8	4,74	0,398	0,047	58,993	0,01121
49,8	5,61	0,498	0,056	69,796	0,01421
59,6	6,56	0,596	0,066	81,574	0,01808
69,5	7,90	0,695	0,079	98,340	0,02317
79,3	10,17	0,793	0,102	126,561	0,03027
89,6	14,95	0,896	0,149	186,033	0,04631
94,6	20,11	0,946	0,201	250,312	0,06999

Πίνακας 57: Αποτελέσματα ρόφησης νερού, δείγμα URo

RH	$RH/[(1-RH)Va]$
0,101	0,00451
0,151	0,00567
0,200	0,00674
0,300	0,00888
0,398	0,01121

$$Y = A x + B$$

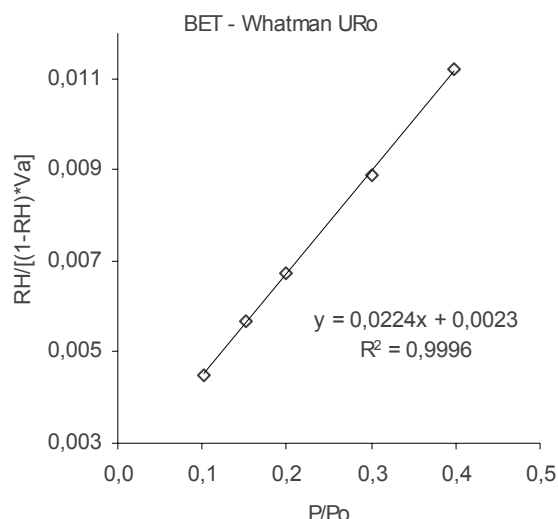
$$A = 0,0224$$

$$B = 0,0023$$

$$C = 10,74$$

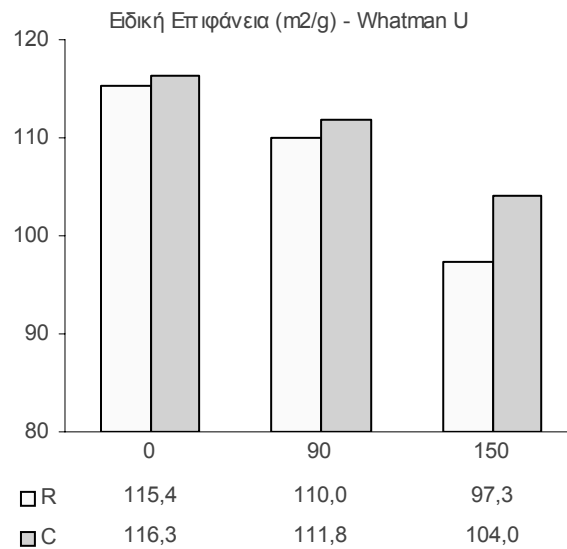
$$V_m = 40,49$$

$$S_{BET} = 115,39$$



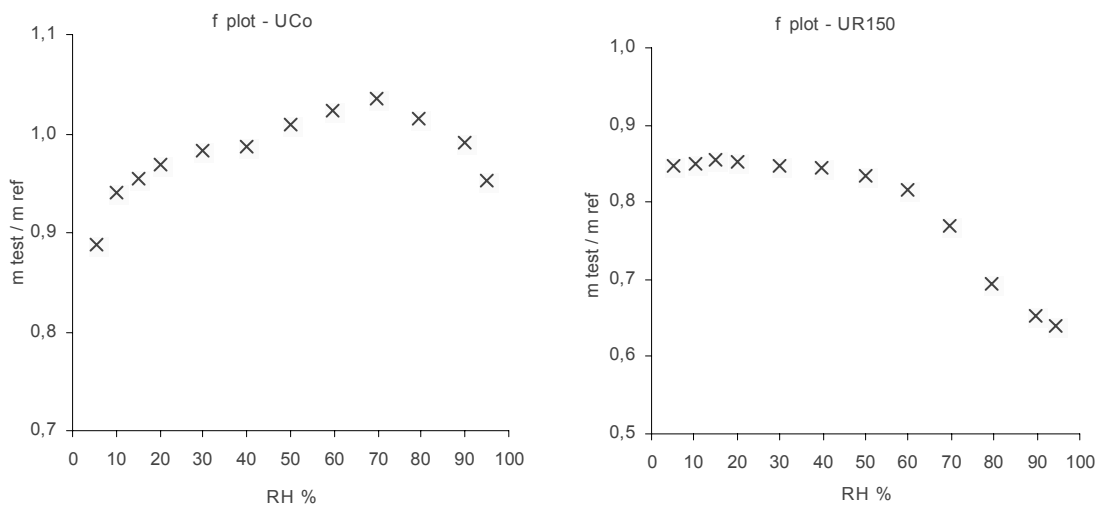
Εικόνα 151: Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας με την εξίσωση BET, δείγμα URo

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκαν οι τιμές της ειδικής επιφάνειας και των άλλων δειγμάτων που παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (εικόνα 152). Τα αποτελέσματα δείχνουν μια σταδιακή ελάττωση της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων με την εξέλιξη της τεχνητής γήρανσης. Για να ελεγχθεί αν η διαφορά μεταξύ των URo και UCo είναι στατιστικά σημαντική, έγινε υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας για κάθε ένα από τους δύο προσδιορισμούς και εφαρμόστηκε το student t test (95%, ίσες διακυμάνσεις). Φάνηκε έτσι ότι η διαφορά μεταξύ των URo και UCo δεν είναι στατιστικά σημαντική. Αντίθετα, στατιστικά σημαντικές είναι οι μεταβολές με την εξέλιξη της γήρανσης όπως επίσης και η διαφορά των UR150 και UC150. Η παρατηρούμενη ελάττωση της ειδικής επιφάνειας δείχνει ότι η τεχνητή γήρανση προκαλεί συρρίκνωση της δομής του χαρτιού, η οποία είναι μικρότερη για τα αποξηνισμένα δείγματα. Για να ελεγχθεί αν η συρρίκνωση αυτή προκύπτει από ισόρροπη ελάττωση του μεγέθους όλων των πόρων ή επηρεάζει κυρίως κάποιες συγκεκριμένες ομάδες πόρων, σχεδιάστηκαν τα f-plots (βλ. παραπάνω), χρησιμοποιώντας ως δείγμα αναφοράς το URo.



Εικόνα 152: Ειδική επιφάνεια, Whatman U.

Στο αριστερό διάγραμμα της παρακάτω εικόνας φαίνεται το f-plot του UCo με δείγμα αναφοράς το URo. Η αποξίνιση προκάλεσε μικρή ελάττωση του ποσοστού των μικρότερων πόρων (κάτω του 0,5 P/P₀, 50% RH) και μικρή αύξηση του ποσοστού των μεγαλύτερων πόρων. Στο δεξιό διάγραμμα φαίνεται το f-plot του UR150 με δείγμα αναφοράς το URo. Εδώ βλέπουμε ότι το ποσοστό των μικρότερων πόρων ελαττώθηκε μεν, αλλά το ποσοστό των μεγαλύτερων πόρων ελαττώθηκε πολύ περισσότερο. Δυστυχώς δεν μπορούμε να ποσοτικοποιήσουμε απόλυτα τα αποτελέσματα αυτά γιατί δεν είναι γνωστό για το σύστημα νερού – χαρτιού σε τι μεγέθη πόρων αντιστοιχούν οι διάφορες σχετικές πιέσεις.



Εικόνα 153: f-plots, UCo και UR150 με δείγμα αναφοράς το URo



10.4. Σειρά Δειγμάτων Whatman Y

10.4.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση

20 φύλλα χαρτιού Whatman (23 cm x 28,5 cm) υπέστησαν γήρανση για 120 ημέρες μέσα σε χαλύβδινο δοχείο σε συνθήκες $76 \pm 1^\circ\text{C}$ και σχετική υγρασία $75 \pm 2\%$ RH. Το χαρτί αυτό, έχοντας υποστεί ελεγχόμενη τεχνητή γήρανση, χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση ιστορικού χαρτιού. Κατόπιν, το κάθε φύλλο χαρτιού (23 cm x 28,5 cm) κόπηκε σε λωρίδες μήκους ίσου με το πλάτος ή το μήκος του φύλλου (για λωρίδες CD ή MD αντίστοιχα) και πλάτους $15 \pm 0,1$ mm. Στις λωρίδες αυτές εφαρμόστηκαν οι κατεργασίες που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα καθώς και τεχνητή γήρανση 34 ημερών. Παράχθηκαν δείγματα R, H, C και C+M (κατεργασία με ημικορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που περιέχει 1% μεθυλοκυτταρίνη) με χρόνους γήρανσης 0 και 34 ημέρες. Οι συγκεντρώσεις των λουτρών κατεργασίας ήταν αυτές που περιγράφηκαν παραπάνω αλλά οι όγκοι τους ήταν 2 λίτρα.

Κατεργασία	1° Λουτρό (30 min)		2° Λουτρό (30 min)		3° Λουτρό (30 min)	
		pH – αγ.		pH – αγ.		pH – αγ.
H	απιον. H_2O	6,22 – 53,5	απιον. H_2O	6,80 – 8,95	απιον. H_2O	6,85 – 3,79
C	απιον. H_2O	8,97 – 31,7	Απιον. H_2O	9,26 – 16,98	Ημικορ. $\text{Ca}(\text{OH})_2$	12,14 – 4,08 mS
C+M	απιον. H_2O	9,06 – 30,7	απιον. H_2O	9,39 – 18,2	Διάλυμα MC1%+ Ημικορ. $\text{Ca}(\text{OH})_2$	12,11

Πίνακας 58: Κατεργασίες της σειράς δειγμάτων Whatman Y. Στον πίνακα φαίνονται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας (σε μS) των λουτρών μετά την κάθε κατεργασία (pH απιονισμένου νερού: 5,6 – 6,0, αγωγιμότητα: 0,37- 0,63 μS , pH κορεσμένου $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 12,37, pH ημικορεσμένου $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 12,19)

Η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε γυάλινα δοχεία των 3 λίτρων σε $80 \pm 1^\circ\text{C}$ και σχετική υγρασία $75 \pm 2\%$ RH. Το κάθε δοχείο περιείχε δείγματα που είχαν υποστεί μόνο μια κατεργασία (διαχωρισμός ανά κατεργασία και χρόνο γήρανσης, κατεργασίες και γήρανση σε λωρίδες). Τα δείγματα κλιματίστηκαν για 3 ημέρες στα κλειστά δοχεία της γήρανσης σε υγρασία 76% περίπου και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά τον κλιματισμό, τα δοχεία ξανασφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε πυριατήριο στους $80 \pm 1^\circ\text{C}$.

Πριν από τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών, οι λωρίδες του χαρτιού προκλιματίστηκαν για 1 ημέρα στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $25 \pm 2\%$ και μετά κλιματίστηκαν για 24 ώρες στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $50 \pm 2\%$ RH. Στις ίδιες συνθήκες έγιναν και οι μετρήσεις.

Οι στόχοι του πειράματος αυτού ήταν:

- Η διερεύνηση της δυνατότητας κατασκευής προτύπων δειγμάτων από καθαρή κυτταρίνη μετά από ελεγχόμενη τεχνητή γήρανση (προσομοίωση ιστορικών δειγμάτων) και των αποτελεσμάτων της εφαρμογής επεμβάσεων συντήρησης σε αυτά.
- Ο έλεγχος των μεθόδων συντήρησης που χρησιμοποιήθηκαν και ιδιαίτερα της ταυτόχρονης αποξίνισης και στερέωσης σε πρότυπα δείγματα που έχουν ιστορικό ελεγχόμενης γήρανσης.

10.4.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο

10.4.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (*Folding Endurance*)

10.4.2.1.1. Αποτελέσματα

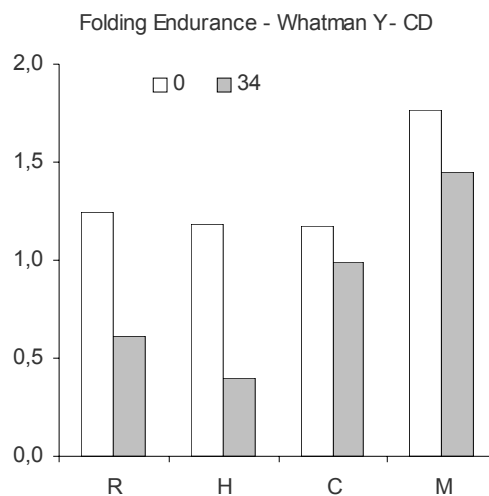
Στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντοχής στις αναδιπλώσεις.

ΑΡ. ΑΝΑΔΙΠΛΩΣΕΩΝ - Whatman Y - CD		
	0	34
R	18	4
H	16	3
C	15	10
C+M	63	33

Πίνακας 59: Αριθμός αναδιπλώσεων, *Whatman Y*

Folding Endurance - Whatman Y - CD					
	0	34	$\Delta(FE)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	1,25	0,61	-0,0186	100	0
H	1,19	0,40	-0,0233	125	25
C	1,17	0,99	-0,0053	28	-72
C+M	1,76	1,45	-0,0091	49	-51

Πίνακας 60: Αντοχή στις Αναδιπλώσεις, *Whatman Y*. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της FE καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της FE ως προς το R.



Εικόνα 154: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στις αναδιπλώσεις, *Whatman Y, CD*

10.4.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η ελάττωση της αντοχής στις αναδιπλώσεις που παρατηρείται ως άμεσο αποτέλεσμα της αποξίνισης και της πλύσης σε απιονισμένο νερό είναι στατιστικά σημαντική (student t test, ίσες διακυμάνσεις, 95%). Αξιοσημείωτη είναι η σημαντική αύξηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις με το συνδυασμένο λουτρό αποξίνισης και στερέωσης.

Η τεχνητή γήρανση ελάττωσε σημαντικά την FE των δειγμάτων R και H. Τα δείγματα C διατήρησαν σημαντικό ποσοστό της αντοχής τους. Ο συνδυασμός στερέωσης και αποξίνισης είχε εξαιρετικά αποτελέσματα. Η εναπομένουσα αντοχή μετά την τεχνητή γήρανση είναι μεγαλύτερη της αντοχής των δειγμάτων R πριν την τεχνητή γήρανση. Μικρότερη ταχύτητα γήρανσης έχουν τα αποξινισμένα δείγματα και ακολουθούν τα αποξινισμένα και στερεωμένα.

Μεγαλύτερη ταχύτητα γήρανσης παρουσιάζουν τα πλυμένα με απιονισμένο νερό. Μια εύλογη εξήγηση για το φαινόμενο αυτό δίνεται παρακάτω.

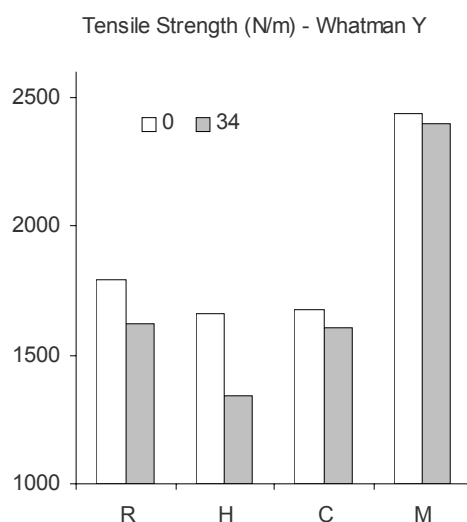
10.4.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength)

10.4.2.2.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της εφελκυστικής αντοχής.

Tensile Strength (N/m) -Whatman Y - CD					
	0	34	$\Delta(TS)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	1794	1621	-5,08	100	0
H	1659	1345	-9,22	181	81
C	1677	1606	-2,09	41	-59
C+M	2436	2397	-1,15	23	-77

Πίνακας 61: Εφελκυστική αντοχή, Whatman Y, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της TS καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της TS ως προς το R.



Εικόνα 155: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στον εφελκυσμό, Whatman Y, CD

10.4.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Παρατηρείται και εδώ η άμεση ελάττωση της αντοχής ως συνέπεια της αποξίνισης και του πλυσίματος με απιονισμένο νερό που παρατηρήθηκε και στις άλλες σειρές δειγμάτων. Η ελάττωση αυτή είναι στατιστικά σημαντική. Η επίδραση της ταυτόχρονης αποξίνισης και στερέωσης έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της αντοχής των δειγμάτων.

Η γήρανση προκάλεσε ελάττωση της αντοχής όλων των δειγμάτων. Αξιοσημείωτη είναι η μεγάλη ελάττωση των πλυμένων δειγμάτων. Η ελάττωση αυτή είναι στατιστικά σημαντική σε σχέση με τα ακατέργαστα και τα αποξινισμένα δείγματα και είναι πιθανό να οφείλεται στην απομάκρυνση των ιχών ιόντων των αλκαλικών γαιών, τα οποία στα ακατέργαστα δείγματα πιθανώς εξουδετερώνουν ένα μέρος της παραγόμενης οξύτητας. Παρόμοιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στην αντοχή στις αναδιπλώσεις. Η ταχύτητα της ελάττωσης της TS είναι μεγαλύτερη για τα πλυμένα δείγματα. Καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα αποξινισμένα και στερεωμένα στην ίδια κατεργασία δείγματα και έπονται με μικρή διαφορά τα αποξινισμένα. Τα ταυτόχρονα αποξινισμένα και στερεωμένα δείγματα παρουσιάζουν σημαντική διατήρηση της αντοχής τους σε τιμές πολύ υψηλότερες των ακατέργαστων δειγμάτων.

10.4.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (*Stretch at Break*)

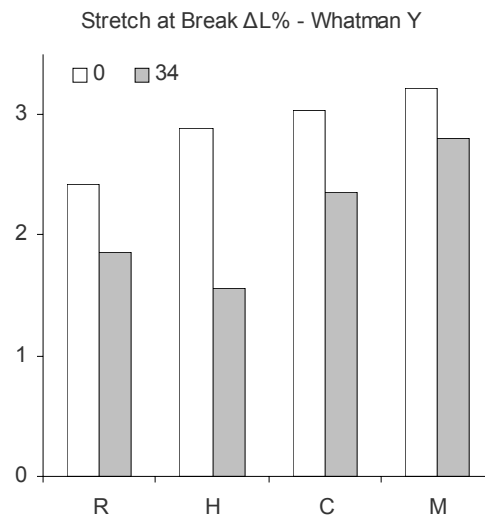
10.4.2.3.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επιμήκυνσης κατά τη θραύση.

Stretch at Break $\Delta L\%$ - Whatman Y - CD

	0	34	$\Delta(SAB)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	2,43	1,86	-0,0168	100	0
H	2,88	1,56	-0,0391	232	132
C	3,03	2,36	-0,0198	118	18
C+M	3,22	2,80	-0,0123	73	-27

Πίνακας 62: Επιμήκυνση κατά τη θραύση, Whatman Y, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της SAB καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της SAB ως προς το R.



Εικόνα 156: Αποτελέσματα μετρήσεων επιμήκυνσης κατά την θραύση, Whatman Y, CD

10.4.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Όλες οι κατεργασίες αύξησαν την επιμήκυνση κατά την θραύση, γεγονός που παρατηρήθηκε σε όλες τις προηγούμενες σειρές δειγμάτων. Μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται για τα ταυτόχρονα αποξινισμένα και στερεωμένα δείγματα.

Η τεχνητή γήρανση προκάλεσε ελάττωση της SAB σε όλα τα δείγματα. Η διαφορά στην ελάττωση της SAB με την τεχνητή γήρανση μεταξύ των δειγμάτων H και C είναι στατιστικά σημαντική. Η μεγαλύτερη επίδραση της τεχνητής γήρανσης στα πλυμένα δείγματα σχολιάστηκε παραπάνω. Καλύτερη συμπεριφορά είχαν τα δείγματα C+M και χειρότερη τα δείγματα H.

10.4.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό

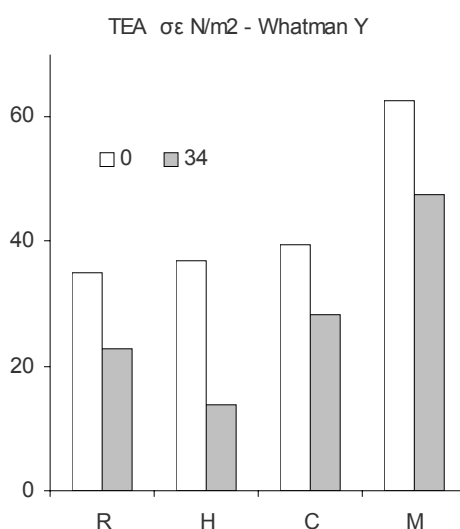
10.4.2.4.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό.

TEA σε N/m² - Whatman Y - CD

	0	34	$\Delta(\text{TEA})/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	35,1	22,7	-0,3639	100	0
H	37,0	13,8	-0,6813	187	87
C	39,5	28,2	-0,3318	91	-9
C+M	62,5	47,5	-0,4419	121	21

Πίνακας 63: Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό Whatman Y, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της TEA καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 157: Αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Whatman Y, CD

10.4.2.4.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Η αύξηση της TEA λόγω του πλυσίματος δεν είναι στατιστικά σημαντική. Αντίθετα, στατιστικά σημαντική είναι η αύξηση λόγω της αποξίνισης και της ταυτόχρονης αποξίνισης και στερέωσης.

Η επίδραση της τεχνητής γήρανσης έχει παρόμοια αποτελέσματα με την επίδραση στη TS και την SAB. Τα ταυτόχρονα αποξινισμένα και στερεωμένα δείγματα διατηρούν την TEA τους σε υψηλά επίπεδα μετά την τεχνητή γήρανση, αλλά όσον αφορά την ταχύτητα της ελάττωσης της TEA, έρχονται στην τρίτη θέση μετά τα αποξινισμένα και τα δείγματα αναφοράς.

10.4.2.5. Χρωματομετρία

10.4.2.5.1. Αποτελέσματα

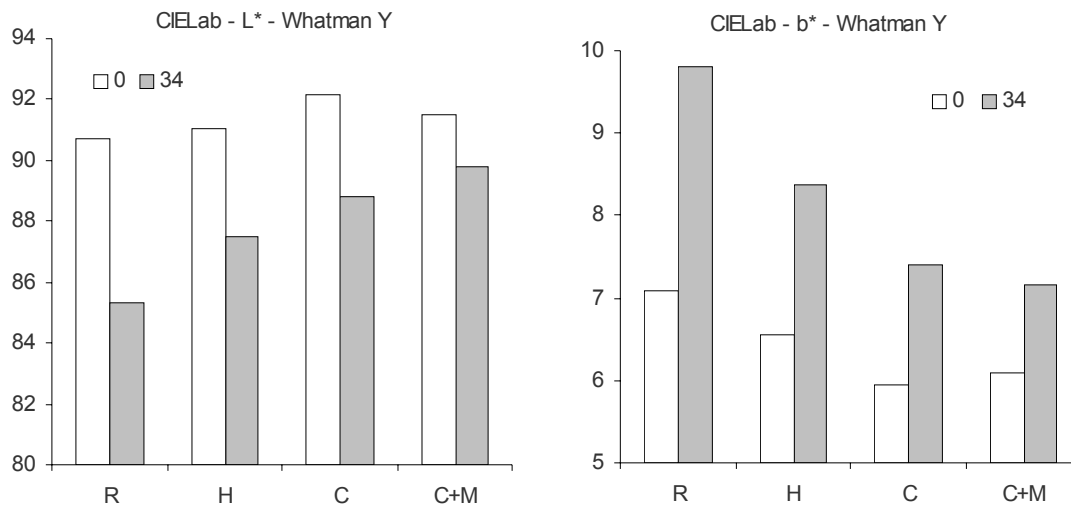
Στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος.

CIELab - L* - Whatman Y						
	0	34	$\Delta(L^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	90,69	85,30	-0,1584	100	0	
H	91,07	87,48	-0,1055	67	-33	
C	92,18	88,84	-0,0983	62	-38	
C+M	91,52	89,82	-0,0502	32	-68	

Πίνακας 64: Αποτελέσματα μετρήσεων L^* , Whatman Y. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της L^* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της ως προς το R.

CIELab - b* - Whatman Y						
	0	34	$\Delta(b^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	7,09	9,81	0,0799	100	0	
H	6,55	8,38	0,0538	67	-33	
C	5,94	7,40	0,0428	54	-46	
C+M	6,08	7,15	0,0314	39	-61	

Πίνακας 65: Αποτελέσματα μετρήσεων b^* , Whatman Y. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της b^* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της ως προς το R.



Εικόνα 158: Αποτελέσματα μετρήσεων L^* και b^* , Whatman Y.

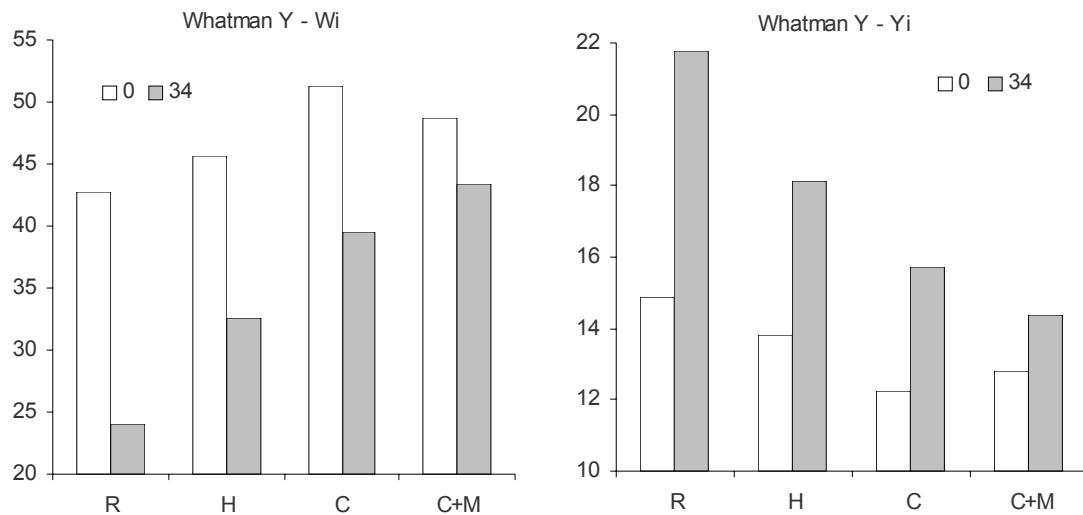
Whatman Y - Wi						
	0	34	$\Delta(Wi)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	42,8	24,0	-0,5525	100	0	
H	45,6	32,6	-0,3828	69	-31	
C	51,3	39,5	-0,3451	62	-38	
C+M	48,7	43,4	-0,1539	28	-72	

Πίνακας 66: Αποτελέσματα μετρήσεων W_i , Whatman Y. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του W_i καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης του ως προς το R.



Whatman Y - Yi					
	0	34	$\Delta(Y_i/\Delta t)$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	14,9	21,8	0,2026	100	0
H	13,8	18,2	0,1279	63	-37
C	12,2	15,7	0,1034	51	-49
C+M	12,8	14,4	0,0451	22	-78

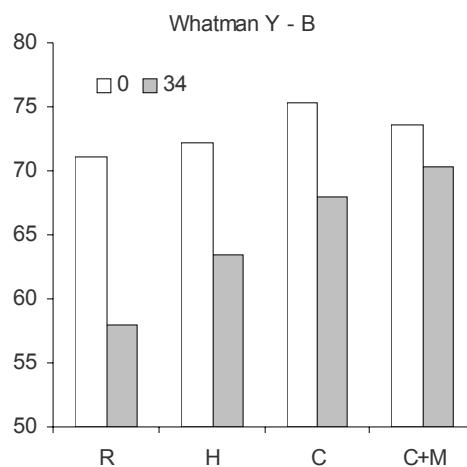
Πίνακας 67: Αποτελέσματα μετρήσεων Y_i , Whatman Y. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του Y_i καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης του ως προς το R.



Εικόνα 159: Αποτελέσματα μετρήσεων W_i και Y_i , Whatman Y

Whatman Y - B					
	0	34	$\Delta(B/\Delta t)$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	71,1	57,9	-0,3886	100	0
H	72,2	63,5	-0,2549	66	-34
C	75,4	68,0	-0,2157	55	-45
C+M	73,7	70,3	-0,0990	25	-75

Πίνακας 68: Αποτελέσματα μετρήσεων B, Whatman Y. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της B καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της ως προς το R.



Εικόνα 160: Αποτελέσματα μετρήσεων B (Brightness), Whatman Y.

10.4.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα αποξινισμένα δείγματα παρουσιάζουν αμέσως μετά τις επεμβάσεις τη μεγαλύτερη λαμπρότητα και το λιγότερο έντονο κιτρίνισμα. Είναι φανερό ότι το αλκαλικό διάλυμα της αποξίνισης μπορεί και διαλύει περισσότερα έγχρωμα προϊόντα της γήρανσης, επιτυγχάνοντας καλύτερο καθαρισμό. Ακολουθούν με τη σειρά τα δείγματα C+M, τα Η και τελευταία τα R με το χειρότερο χρώμα.

Όσον αφορά την επίδραση της τεχνητής γήρανσης, καλύτερο χρώμα έχουν στο τέλος της γήρανσης τα δείγματα C+M, ακολουθούν τα C, τα Η και τελευταία τα R. Η ίδια σειρά ακολουθείται και στην ταχύτητα της γήρανσης. Η ταυτόχρονη αποξίνιση και στερέωση έχει καλύτερα αποτελέσματα από την απλή αποξίνιση. Φαίνεται ότι η μεθυλοκυτταρίνη ασκεί προστατευτική επίδραση στο χρώμα του χαρτιού.

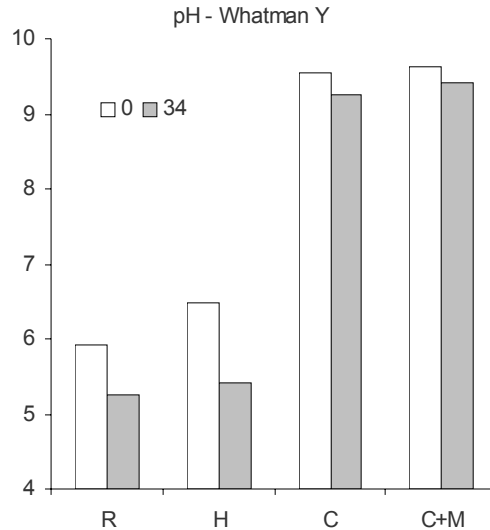
10.4.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος

10.4.2.6.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH.

	Κλίση		ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	34		
R	5,92	5,26	-0,0194	100
H	6,48	5,40	-0,0318	164
C	9,54	9,26	-0,0082	42
C+M	9,63	9,42	-0,0062	32

Πίνακας 69: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Whatman Y. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του pH καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης του ως προς το R.



Εικόνα 161: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Whatman Y.

10.4.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Όλες οι επεμβάσεις αύξησαν το pH των δειγμάτων. Η ταυτόχρονη αποξίνιση και στερέωση είχε καλύτερο αποτέλεσμα από την απλή αποξίνιση. Το απλό πλύσιμο με απιονισμένο νερό αύξησε το pH του χαρτιού αλλά όχι πάνω από το 7.

Καλύτερη τιμή pH μετά τη γήρανση και μικρότερη ταχύτητα ελάττωσης του pH είχαν τα δείγματα C+M, ακολουθούμενα από κοντά από τα δείγματα C. Τη μεγαλύτερη ταχύτητα ελάττωσης του pH παρουσίασαν τα δείγματα Η. Το φαινόμενο αυτό έχει εξηγηθεί παραπάνω.



10.5. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό Α

10.5.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση

22 φύλλα (διαστάσεων περίπου A4) κόπηκαν σε λωρίδες μήκους ίσου με το πλάτος του φύλλου (μόνο λωρίδες CD) και πλάτους $15 \pm 0,1$ mm. Κόπηκαν επίσης πλατύτερες λωρίδες για τη χρωματομετρία και μικρότερες, διαστάσεων $0,5 \times 30$ mm για την TMA. Οι λωρίδες αυτές κατανεμήθηκαν με τυχαίο τρόπο σε 4 γενικές κατηγορίες που υπέστησαν τις αντίστοιχες κατεργασίες (R, H, C, M). Πριν την εμφάνισή τους στο πρώτο λουτρό κάθε κατεργασίας ψεκάστηκαν με διάλυμα 50% αιθανόλη σε νερό, ώστε να διευκολυνθεί η διαβροχή τους. Οι λωρίδες της κάθε γενικής κατηγορίας, μετά την κατεργασία μοιράστηκαν με τυχαίο τρόπο σε δύο ομάδες εκ των οποίων η πρώτη κρατήθηκε ως είχε και η δεύτερη υπέστη τεχνητή γήρανση 25 ημερών. Λεπτομέρειες των κατεργασιών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Κατεργασία	1° Λουτρό (30 min)		2° Λουτρό (30 min)		3° Λουτρό (30 min)	
		pH – αγ.		pH – αγ.		pH – αγ.
H	απιον. H ₂ O	7,50 – 89,6	απιον. H ₂ O	7,63 – 10,00	απιον. H ₂ O	8,41 – 7,58
C	απιον. H ₂ O	8,98 – 98,8	Απιον. H ₂ O	9,15 – 14,70	Ημικορ. Ca(OH) ₂	12,07
M	απιον. H ₂ O	7,53 – 88,1	απιον. H ₂ O	8,00 – 10,42	Διάλυμα MC1%	7,05 – 66,7 mS

Πίνακας 70: Κατεργασίες της σειράς δειγμάτων Ιστορικό Α. Στον πίνακα φαίνονται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας (σε μS) των λουτρών μετά την κάθε κατεργασία (pH απιονισμένου νερού: 5,5 – 5,6, αγωγιμότητα: 0,5- 0,6 μS , pH κορεσμένου Ca(OH)₂: 12,32, pH ημικορεσμένου Ca(OH)₂: 12,10)

Η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε γυάλινα δοχεία των 3 λίτρων σε $80 \pm 1^\circ\text{C}$ και σχετική υγρασία 75 ± 2 % RH. Το κάθε δοχείο περιείχε δείγματα που είχαν υποστεί μόνο μια κατεργασία (διαχωρισμός ανά κατεργασία και χρόνο γήρανσης, κατεργασίες και γήρανση σε λωρίδες). Τα δείγματα κλιματίστηκαν για 3 ημέρες στα κλειστά δοχεία της γήρανσης σε υγρασία 76% περίπου και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά τον κλιματισμό, τα δοχεία ξανασφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε πυριατήριο στους $80 \pm 1^\circ\text{C}$.

Πριν από τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών, οι λωρίδες του χαρτιού προκλιματίστηκαν για 1 ημέρα στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $25 \pm 2\%$ και μετά κλιματίστηκαν για 24 ώρες στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $50 \pm 2\%$ RH. Στις ίδιες συνθήκες έγιναν και οι μετρήσεις.

Η δοκιμή φλορογλυκίνης και το Raspail test ήταν αρνητικά, άρα το χαρτί της σειράς Α δεν περιέχει λυγνίνη (αναμενόμενο αφού πρόκειται για χειροποίητο χαρτί από κουρέλια) και δεν έχει υποστεί υδροφοβίωση με ρητίνη (rosin).

10.5.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο

10.5.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (*Folding Endurance*)

10.5.2.1.1. Αποτελέσματα

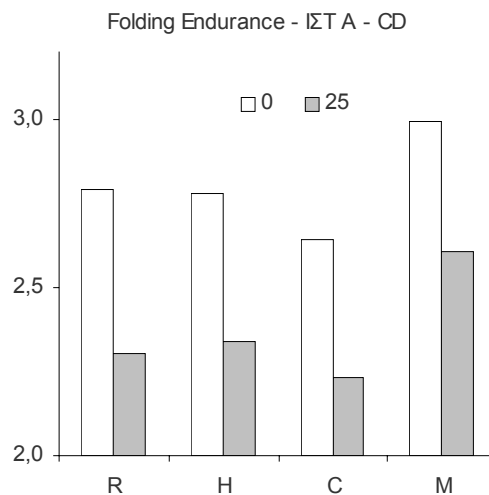
Στους πίνακες και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντοχής στις αναδιπλώσεις.

	ΑΡΙΘΜΟΣ ΑΝΑΔΙΠΛΩΣΕΩΝ - ΙΣΤ Α - CD	
	0	25
R	716	240
H	663	255
C	500	197
M	1041	472

Πίνακας 71: Αριθμός αναδιπλώσεων, Ιστορικό A, CD

	Folding Endurance - ΙΣΤ Α - CD			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	25	$\Delta(FE)/\Delta t$		
R	2,79	2,30	-0,0195	100	0
H	2,78	2,34	-0,0174	89	-11
C	2,64	2,23	-0,0162	83	-17
M	2,99	2,60	-0,0154	79	-21

Πίνακας 72: Αντοχή στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό A, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της FE καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της FE ως προς το R.



Εικόνα 162: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό A, CD

10.5.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Έλεγχος με student t test (σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%) έδειξε ότι η ελάττωση της αντοχής στις αναδιπλώσεις των δειγμάτων C είναι στατιστικά σημαντική. Το ζήτημα θα συζητηθεί ξανά παρακάτω. Η στερέωση με μεθυλοκυτταρίνη ενίσχυσε σημαντικά την αντοχή στις αναδιπλώσεις.

Η Τ.Γ. 25 ημερών είχε σημαντική επίδραση σε όλα τα δείγματα. Οι τελικές τιμές των δειγμάτων R, H και C δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Όσον αφορά την ταχύτητα της γήρανσης, τα δείγματα M παρουσίασαν την χαμηλότερη, με τα δείγματα C, H και R να ακολουθούν στη σειρά. Όλες οι επεμβάσεις ελάττωσαν το ρυθμό της γήρανσης. Η χαμηλότερη αντοχή των δειγμάτων C μετά τη γήρανση φαίνεται να είναι αποτέλεσμα της άμεσης ελάττωσης μετά την αποξίνιση. Ο χρόνος γήρανσης που χρησιμοποιήθηκε δεν προκάλεσε ικανοποιητικές διαφοροποιήσεις στην αντοχή στις αναδιπλώσεις των δειγμάτων

και δεν επέτρεψε την εξαγωγή συμπερασμάτων για την καταλληλότητα των μεθόδων συντήρησης.

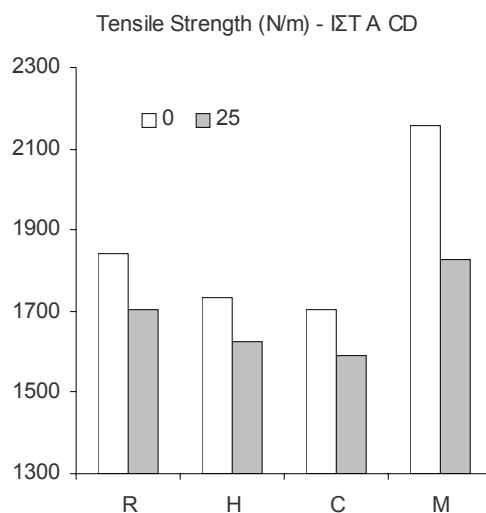
10.5.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength)

10.5.2.2.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της εφελκυστικής αντοχής.

Tensile Strength (N/m) - ΙΣΤ Α - CD						
	0	25	$\Delta(TS)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	1842	1703	-5,58	100	0	
H	1734	1624	-4,42	79	-21	
C	1706	1590	-4,62	83	-17	
M	2156	1826	-13,19	236	136	

Πίνακας 73: Εφελκυστική αντοχή, Ιστορικό Α, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της TS καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της TS ως προς το R.



Εικόνα 163: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στον εφελκυσμό, Ιστορικό Α, CD

10.5.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Παρατηρείται και εδώ (όπως και στο χαρτί Whatman) ότι οι υδατικές διεργασίες H και C προκάλεσαν μια άμεση ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής. Η διαφορά μεταξύ των δειγμάτων R και C είναι στατιστικά σημαντική. Η στερεωτική δράση της μεθυλοκυτταρίνης αυξάνει την εφελκυστική αντοχή των δειγμάτων M.

Τα συντηρημένα δείγματα H και C παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές από τα ασυντήρητα μετά την τεχνητή γήρανση, παρόλο που η ταχύτητα της γήρανσης είναι μικρότερη για αυτά από ότι για τα R. Σημαντικά μεγαλύτερη ταχύτητα απώλειας εφελκυστικής αντοχής παρουσιάζουν τα στερεωμένα (M) δείγματα, αν και η τελική της τιμή είναι στο επίπεδο της αρχικής αντοχής των R.

Η μέτρηση της εφελκυστικής αντοχής χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για να αποτιμήσει τις άμεσες συνέπειες των επεμβάσεων. Για αυτούς τους χρόνους γήρανσης όμως, δεν είναι δυνατόν να αποτιμηθούν οι συνέπειες των επεμβάσεων στο ρυθμό της γήρανσης των δειγμάτων.

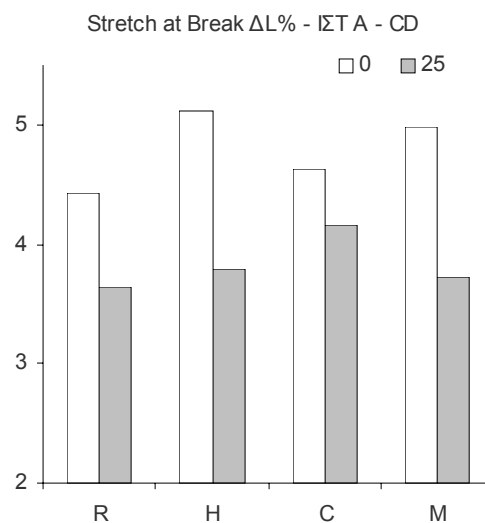
10.5.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break)

10.5.2.3.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επιμήκυνσης κατά τη θραύση.

Stretch at Break $\Delta L\%$ - ΙΣΤ Α - CD					
	0	25	$\Delta(SAB)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	4,43	3,65	-0,0311	100	0
H	5,12	3,80	-0,0529	170	70
C	4,64	4,17	-0,0188	61	-39
M	4,98	3,72	-0,0504	162	62

Πίνακας 74: Επιμήκυνση κατά τη θραύση, Ιστορικό Α, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της SAB καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της SAB ως προς το R.



Εικόνα 164: Αποτελέσματα μετρήσεων επιμήκυνσης κατά την θραύση, Ιστορικό Α, CD

10.5.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Και οι τρεις επεμβάσεις συντήρησης αύξησαν την επιμήκυνση κατά τη θραύση (SAB) των δειγμάτων. Η αύξηση της SAB για τα δείγματα M, αφού συμβαδίζει με αύξηση των FE και TS, δείχνει αύξηση της ελαστικότητας, επιβεβαιώνοντας την ευεργετική δράση της μεθυλοκυτταρίνης που παρατηρήθηκε και στις προηγούμενες σειρές δειγμάτων. Η δράση των άλλων δύο επεμβάσεων (H και C) συμβαδίζει με ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής και ενώ φαίνεται να δείχνει αύξηση της ελαστικότητας, θα μπορούσε να συνοδεύεται από μηχανική βλάβη του χαρτιού.

Μετά την τεχνητή γήρανση, φαίνεται καθαρά το θετικό αποτέλεσμα της αποξίνισης: Η τελική τιμή των δειγμάτων C είναι μεγαλύτερη από αυτή των άλλων δειγμάτων και πλησιάζει την αρχική τιμή των δειγμάτων R. Η ταχύτητα ελάττωσης της SAB των δειγμάτων C είναι η χαμηλότερη.

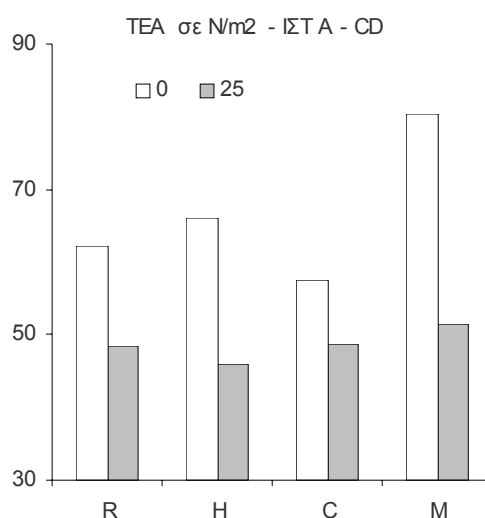
10.5.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό

10.5.2.4.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό.

TEA σε N/m ² - ΙΣΤ Α - CD						
	0	25	$\Delta(\text{TEA})/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	62,11	48,44	-0,5468	100	0	
H	66,06	46,03	-0,8013	147	47	
C	57,40	48,69	-0,3485	64	-36	
M	80,30	51,43	-1,1547	211	111	

Πίνακας 75: Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Ιστορικό Α, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της TEA καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της ως προς το R.



Εικόνα 165: Αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Ιστορικό Α, CD

10.5.2.4.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Οι μεταβολές της TEA λόγω των επεμβάσεων H και C δεν είναι στατιστικά σημαντικές. Αντίθετα, είναι στατιστικά σημαντική η αύξηση της TEA των δειγμάτων M. Η αύξηση αυτή δείχνει ότι τα στερεωμένα δείγματα μπορούν να απορροφήσουν περισσότερη ενέργεια πριν από την θραύση τους. Αυτό το θετικό αποτέλεσμα παρατηρήθηκε και στις προηγούμενες σειρές δειγμάτων και επιβεβαιώνει την ευεργετική δράση της μεθυλοκυτταρίνης.

Οι τιμές της TEA μετά την τεχνητή γήρανση είναι περίπου ίσες και δεν επιτρέπουν αποτίμηση του τελικού αποτελέσματος. Με σύγκριση των ρυθμών απώλειας της TEA με την Τ.Γ. φαίνεται ότι τα αποξινισμένα δείγματα παρουσιάζουν το μικρότερο ρυθμό ελάττωσης της TEA.

10.5.2.5. Χρωματομετρία

10.5.2.5.1. Αποτελέσματα

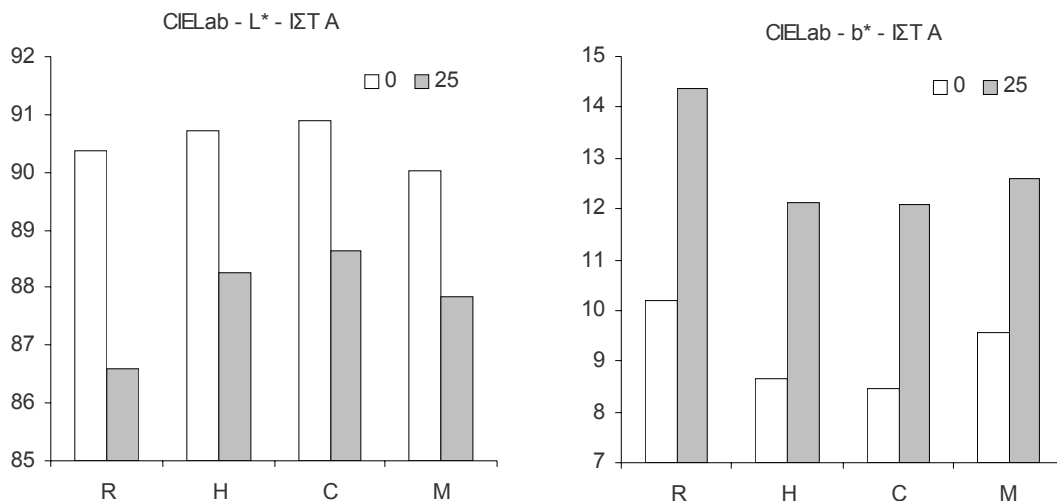
Στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος.

CIELab - L* - ΙΣΤ Α						
	0	25	$\Delta(L^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	90,36	86,61	-0,1504	100	0	
H	90,71	88,27	-0,0975	65	-35	
C	90,90	88,64	-0,0902	60	-40	
M	90,03	87,84	-0,0876	58	-42	

Πίνακας 76: Αποτελέσματα μετρήσεων L^* , Ιστορικό Α. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της L^* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.

CIELab - b* - ΙΣΤ Α						
	0	25	$\Delta(b^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	10,19	14,36	0,1670	100	0	
H	8,67	12,12	0,1383	83	-17	
C	8,45	12,07	0,1446	87	-13	
M	9,56	12,60	0,1215	73	-27	

Πίνακας 77: Αποτελέσματα μετρήσεων b^* , Ιστορικό Α. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της b^* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 166: Αποτελέσματα μετρήσεων L^* και b^* , Ιστορικό Α.

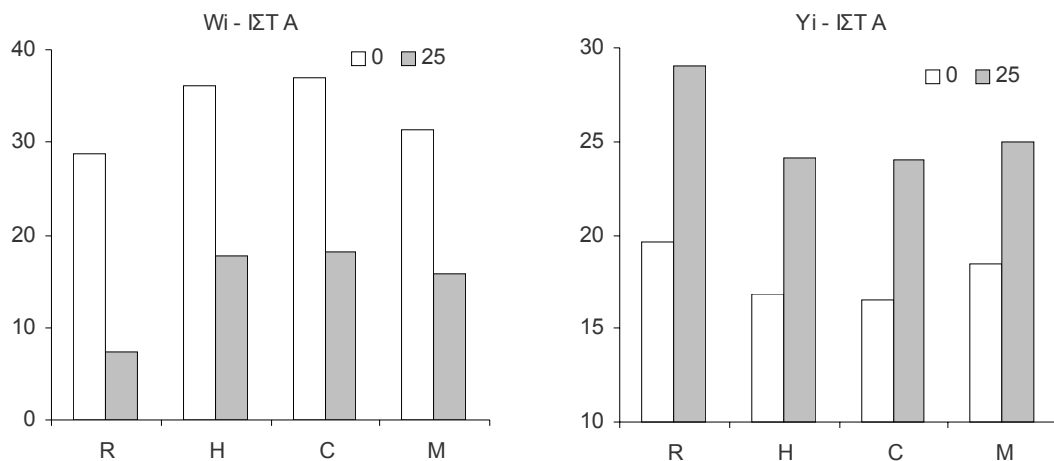
Wi - ΙΣΤ Α						
	0	25	$\Delta(Wi)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	28,7	7,3	-0,8563	100	0	
H	36,0	17,8	-0,7287	85	-15	
C	37,0	18,2	-0,7524	88	-12	
M	31,2	15,8	-0,6170	72	-28	

Πίνακας 78: Αποτελέσματα μετρήσεων W_i , Ιστορικό Α. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του W_i καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.



Yi - ΙΣΤ Α					
	0	25	$\Delta(Y_i/\Delta t)$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	19,7	29,0	0,3735	100	0
H	16,9	24,2	0,2922	78	-22
C	16,5	24,0	0,3014	81	-19
M	18,5	25,0	0,2594	69	-31

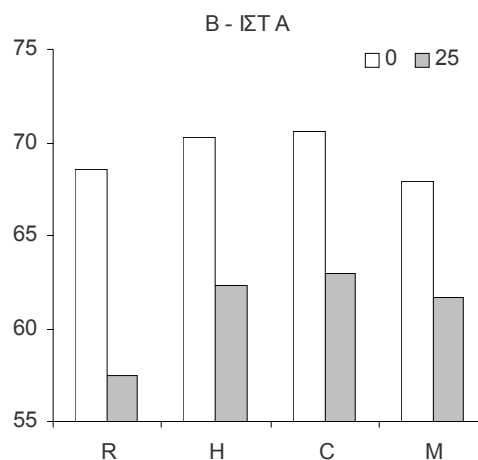
Πίνακας 79: Αποτελέσματα μετρήσεων Y_i , Ιστορικό Α. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του Y_i καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.



Εικόνα 167: Αποτελέσματα μετρήσεων W_i και Y_i , Ιστορικό Α.

Brightness (B) - ΙΣΤ Α					
	0	25	$\Delta(B/\Delta t)$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	68,6	57,4	-0,4470	100	0
H	70,3	62,3	-0,3185	71	-29
C	70,6	63,0	-0,3043	68	-32
M	67,9	61,7	-0,2485	56	-44

Πίνακας 80: Αποτελέσματα μετρήσεων B , Ιστορικό Α. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της B καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 168: Αποτελέσματα μετρήσεων B (Brightness), Ιστορικό Α.

10.5.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Όλες οι χρωματικές παράμετροι που μετρήθηκαν δίνουν λίγο πολύ τα ίδια αποτελέσματα: Η αποξίνιση (δείγματα C) έχει σαν αποτέλεσμα λαμπρότερο (μεγαλύτερο L^* , W_i και B) και λιγότερο κίτρινο χαρτί (μικρότερο b^* και Y_i) πριν από την τεχνητή γήρανση αλλά και μετά από αυτήν. Ακολουθούν με τη σειρά τα δείγματα H, M και R. Αντιστροφή υπάρχει για τις παραμέτρους L^* και B στα δείγματα που δεν έχουν υποστεί γήρανση μεταξύ των σειρών R και M. Εδώ τα δείγματα R έχουν υψηλότερη λαμπρότητα από τα M.

Οι διαφορές μεταξύ των δειγμάτων C και H είναι στις περισσότερες περιπτώσεις στατιστικά σημαντικές. **Φαίνεται έτσι ότι η αποξίνιση προκαλεί καλύτερο καθαρισμό από το απλό πλύσιμο.** Μια πιθανή εξήγηση για το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε να είναι η εξής: **Το αλκαλικό διάλυμα αποξίνισης διαλύει ευκολότερα τα όξινα έγχρωμα συστατικά από ότι το ελαφρά όξινο διάλυμα του απιονισμένου νερού.** Θα είχε ενδιαφέρον να εξεταστεί η δράση άλλων παραγόντων αποξίνισης που τα διαλύματά τους είναι ελαφρά όξινα λόγω κορεσμού τους με CO_2 ($Ca(HCO_3)_2$ και $Mg(HCO_3)_2$). Σύμφωνα με την παραπάνω εξήγηση, τα διαλύματα αυτά θα πρέπει να αφαιρούν λιγότερα έγχρωμα συστατικά, αφήνοντας το χαρτί πιο κίτρινο από ό,τι το $Ca(OH)_2$.

Στατιστικά σημαντικές είναι και οι διαφορές μεταξύ των δειγμάτων M και των άλλων σειρών (R, H και C). Αφού τα δείγματα M έχουν χειρότερο χρώμα από τα H πριν και μετά την τεχνητή γήρανση, η μεθυλοκυτταρίνη φαίνεται να έχει μια ελαφρά αρνητική επίδραση στο χρώμα του χαρτιού. Παρόλα αυτά τα δείγματα M έχουν καλύτερο χρώμα από τα R, οπότε η ελαφρά αρνητική δράση της μεθυλοκυτταρίνης πρέπει να ξεπερνιέται από την ευεργετική επίδραση του πλυσίματος που επιτυγχάνεται από το νερό των 2 προκαταρκτικών λουτρών και του λουτρού στερέωσης.

Ο υπολογισμός των σχετικών ταχυτήτων με τις οποίες μεταβάλλονται οι χρωματικές συντεταγμένες των δειγμάτων δείχνει ότι η μεθυλοκυτταρίνη προστατεύει τα δείγματα, αφού τα δείγματα M παρουσιάζουν τις μικρότερες ταχύτητες ελάττωσης. Ακολουθούν τα δείγματα H και C με περίπου ίδιες ταχύτητες και μετά τα R με τις μεγαλύτερες σχετικές ταχύτητες. Όλες οι επεμβάσεις ελάττωσαν την ταχύτητα της γήρανσης, όπως αυτή μετρήθηκε από τη χρωματική μεταβολή.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι η χρωματομετρία έχει εξαιρετική ευαισθησία στην καταγραφή πολύ μικρών μεταβολών. Οι διαφοροποιήσεις των τιμών που μετρήθηκαν για κάθε σειρά δειγμάτων, όπως φάνηκε από την εφαρμογή του student t test, ήταν στατιστικά σημαντικές. Η χρωματομετρία αποτελεί μια μη καταστρεπτική μέθοδο με εξαιρετικές δυνατότητες στην αποτίμηση αισθητικών μεταβολών μετά από επεμβάσεις συντήρησης.

Η χρήση της μεταβλητής L^* του συστήματος CIEL*a*b* δίνει τα ίδια αποτελέσματα με την παραδοσιακά χρησιμοποιούμενη από τη βιομηχανία χαρτιού μεταβλητή B (brightness). Οι ευαισθησίες κατά τη μέτρηση των δύο μεταβλητών είναι περίπου ίδιες. Όλες οι μεταβλητές μπορούν να χρησιμοποιηθούν εξίσου καλά, αλλά η μέτρηση μιας παραμέτρου λαμπρότητας και μιας βαθμού κίτρινισματος δίνει πιο ολοκληρωμένη εικόνα.

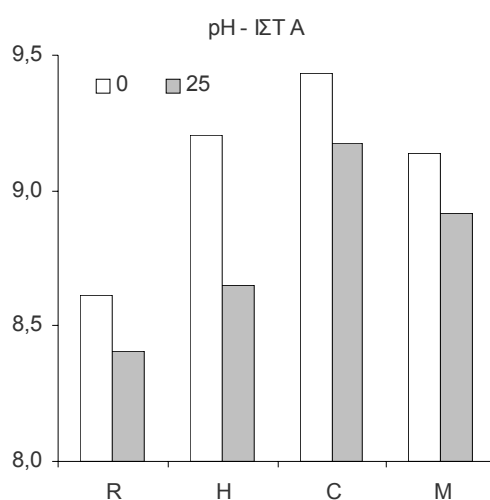
10.5.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος

10.5.2.6.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH.

	pH - ΙΣΤ Α			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	25	$\Delta(\text{pH})/\Delta t$		
R	8,61	8,41	-0,0082	100	0
H	9,21	8,65	-0,0222	271	171
C	9,43	9,18	-0,0102	124	24
M	9,14	8,92	-0,0090	110	10

Πίνακας 81: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Ιστορικό Α. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του pH καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.



Εικόνα 169: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Ιστορικό Α.

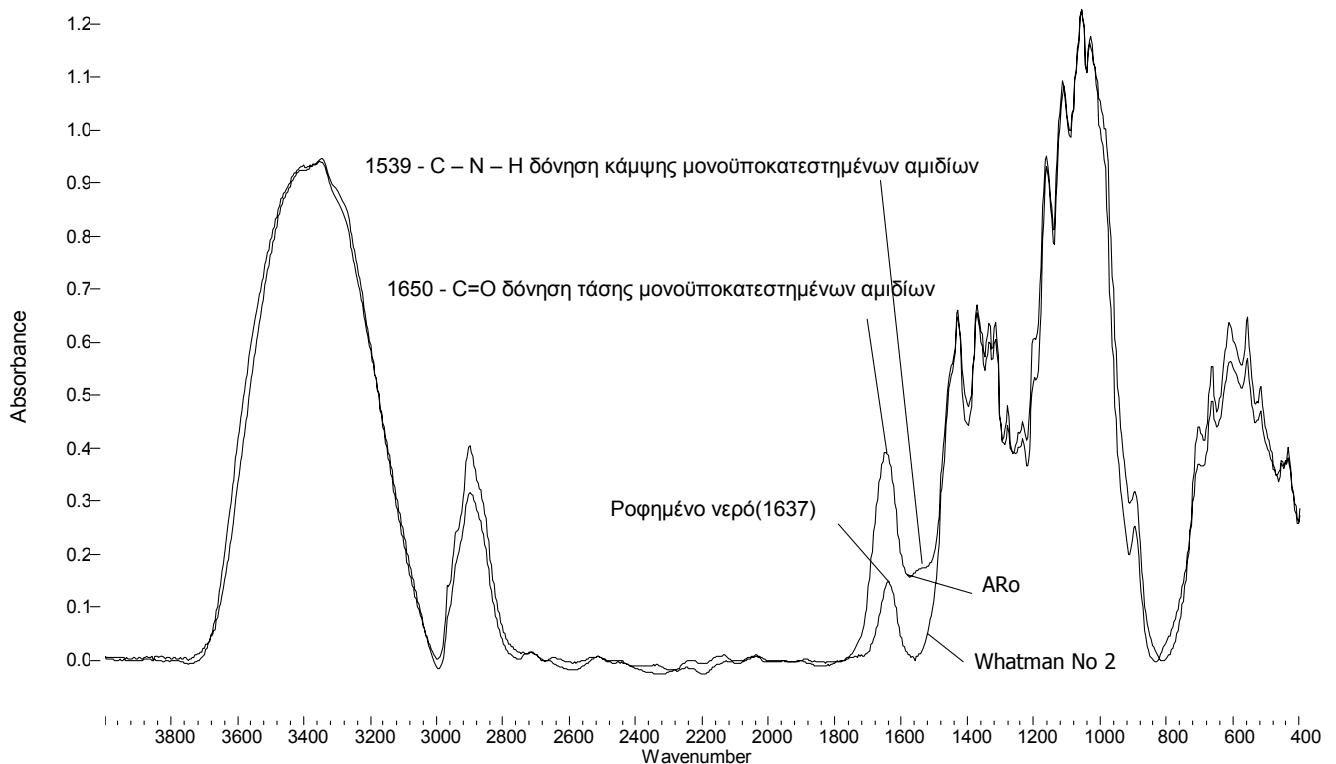
10.5.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αποξίνιση αύξησε το ήδη υψηλό pH του χαρτιού περισσότερο από τις άλλες υδατικές διεργασίες, οι οποίες έδωσαν και αυτές υψηλές τιμές. Η αύξηση του pH λόγω της έκπλυσης και της στερέωσης δεν είναι εύκολο να εξηγηθεί, δεδομένου ότι το νερό έκπλυσης και το διάλυμα της μεθυλοκυτταρίνης ήταν από ελαφρά όξινα έως ουδέτερα. Καμία ευλογοφανής εξήγηση δεν μπορεί να προταθεί.

Η τελική τιμή του pH μετά την τεχνητή γήρανση ήταν μεγαλύτερη για τα αποξινισμένα δείγματα. Σταθερότερο εμφανίζεται το pH των δειγμάτων R, με αυτό των δειγμάτων M και C να ακολουθεί με μικρές διαφορές. Τη μικρότερη σταθερότητα εμφάνισαν τα δείγματα H με σημαντική διαφορά. Η υψηλή αρχική τιμή του pH του χαρτιού ευθύνεται πιθανόν για τις μικρές και μη αναμενόμενες επιδράσεις που παρατηρήθηκαν.

10.5.2.7. Φασματοσκοπία FTIR

10.5.2.7.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα



Εικόνα 170: Φάσματα FTIR των ΙΣΤ ARO και χαρτιού Whatman Ro

Τα φάσματα FTIR της σειράς ΙΣΤ Α δείχνουν ότι έχει χρησιμοποιηθεί ως υδροφοβικό ένα πρωτεϊνικό υλικό (ζελατίνη). Στην παραπάνω εικόνα φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης στο υπεριώδες του χαρτού ΙΣΤ ARO καθώς και του χαρτιού Whatman. Οι κορυφές στα 1650 cm^{-1} (που αποδίδεται σε δόνηση τάσης του C=O μονο-υποκατεστημένων αμιδίων) και 1539 cm^{-1} (κάμψη του C – N – H μονο-υποκατεστημένων αμιδίων) που υπάρχουν στα φάσματα του ΙΣΤ Α και απουσιάζουν από το φάσμα του χαρτιού Whatman είναι χαρακτηριστικά των μονο-υποκατεστημένων αμιδίων και υποδηλώνουν την παρουσία μιας πρωτεΐνης (Baker et al. 1989, Waterhouse et al. 1991, Barrett et al. 1996, Pavia et al. 1996, Choisy et al. 1997, Proniewicz et al. 2001, σ. 166). Θεωρείται βέβαιο ότι η ζωική κόλλα (μια μορφή ανεπεξέργαστης ζελατίνης) έχει χρησιμοποιηθεί για το κολλάρισμα (sizing) χαρτιών σύγχρονων με το ΙΣΤ Α (Hunter 1974, σ.194, Barrett 1989, Barrett et al. 1996). Η τεχνητή γήρανση και οι επεμβάσεις συντήρησης δεν προκάλεσαν μεταβολές ανιχνεύσιμες με φασματοσκοπία υπερύθρου.



10.5.2.8. Μεταβολές του Πορώδους

10.5.2.8.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

Μεταβολή του όγκου

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μεταβολές των διαστάσεων (CD: cross direction, κάθετα στα νερά, MD: machine direction, παράλληλα με τα νερά, ZD: πάχος) του χαρτιού ΙΣΤ Α πριν και μετά την αποξίνιση και η από αυτές υπολογιζόμενη μεταβολή του όγκου επί τοις %.

	ΠΡΙΝ	ΜΕΤΑ	V ΠΡΙΝ	V ΜΕΤΑ	ΔV	ΔV %
A-CD	52,90	52,65				
A-MD	14,65	14,60	107,43	107,91	0,48	0,45
A-ZD	0,1386	0,1404				

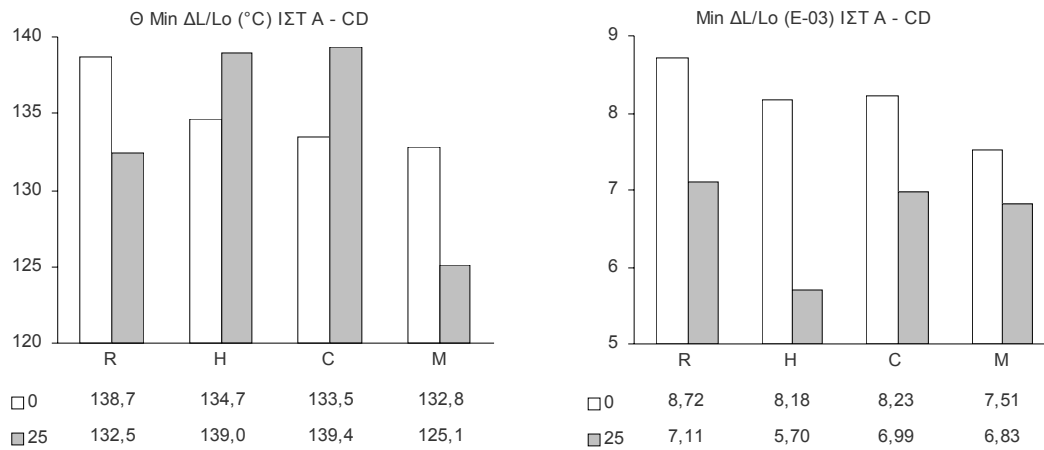
Πίνακας 82: Μεταβολές στις διαστάσεις και τον όγκο, ΙΣΤ Α. Οι διαστάσεις CD και MD εκφράζονται σε cm, η ZD σε mm και ο όγκος σε mm³.

Παρατηρούμε μικρή συρρίκνωση στις δύο κατευθύνσεις του φύλλου και μικρή αύξηση του πάχους. Οι μεταβολές αυτές συνολικά προκαλούν μια μικρή αύξηση του όγκου και του πορώδους της τάξης του 0,5% περίπου.

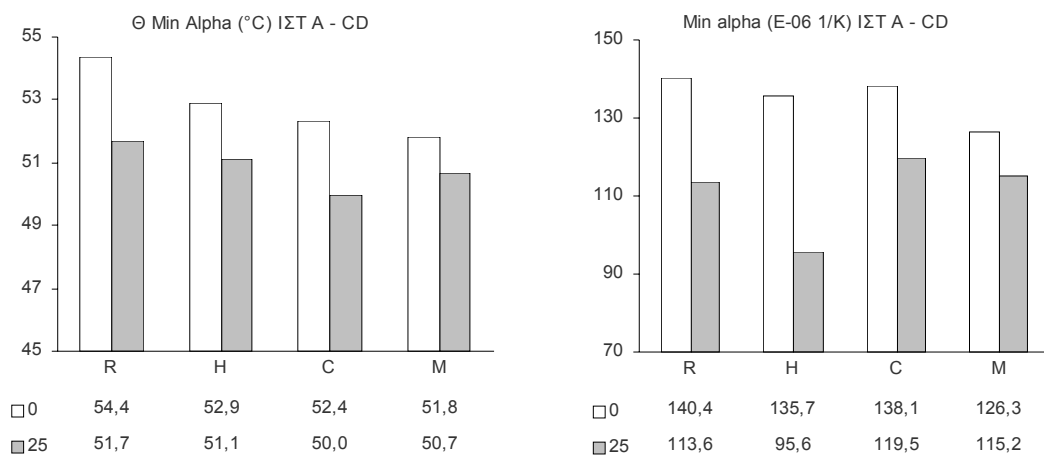
10.5.2.9. Θερμομηχανική Ανάλυση (TMA)

10.5.2.9.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

Στα διαγράμματα και τους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμομηχανικής ανάλυσης (TMA).



Εικόνα 171: Θερμοκρασία στην οποία παρουσιάζεται το ελάχιστο ανηγμένο μήκος (Θ Min $\Delta L/Lo$) και ελάχιστο ανηγμένο μήκος (μέγιστη συρρίκνωση, απόλυτη τιμή Min $\Delta L/Lo$) των δειγμάτων ΙΣΤ Α CD για χρόνους γήρανσης 0 και 25 ημερών.



Εικόνα 172: Θερμοκρασία στην οποία παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός συρρίκνωσης (Θ Min alpha) και του μέγιστου ρυθμού συρρίκνωσης (απόλυτη τιμή min alpha) των δειγμάτων ΙΣΤ Α CD για χρόνους γήρανσης 0 και 25 ημερών.

Τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με αυτά της σειράς δειγμάτων Whatman. Η θερμοκρασία στην οποία παρουσιάζεται η μέγιστη συρρίκνωση αλλά και η μέγιστη συρρίκνωση ελαττώνονται με την εξέλιξη της γήρανσης. Το ίδιο συμβαίνει και στο μέγιστο ρυθμό της συρρίκνωσης και στη θερμοκρασία που αυτός παρουσιάζεται. Εξάιρεση αποτελεί η θερμοκρασία στην οποία παρουσιάζεται η μέγιστη συρρίκνωση για τα πλυμένα και αποξηνισμένα δείγματα όπου αντί να ελαττώνεται, αυτή αυξάνεται με τη γήρανση. Για τα δείγματα αυτά έχει γίνει μόνο μια μέτρηση λόγω έλλειψης χαρτιού της σειράς αυτής, έτσι η εμπιστοσύνη στα αποτελέσματα αυτά είναι περιορισμένη. Αν πάντως η αύξηση αυτή είναι πραγματική, μπορεί να οφείλεται στην απομάκρυνση της ζελατίνης ή/και των αλυσίδων κυτταρίνης μικρού μήκους, των προϊόντων δηλαδή της γήρανσης του χαρτιού, από τα υδατικά λουτρά. Αξίζει να παρατηρηθεί η ομοιότητα στις τάσεις μεταβολής των min $\Delta L/Lo$ και min alpha. Στα δείγματα που υπέστησαν υδατική κατεργασία, παρατηρούμε επίσης το φαινόμενο της ελάττωσης της θερμοκρασίας στην οποία παρουσιάζεται η μέγιστη συρρίκνωση που παρατηρήθηκε και στα δείγματα της σειράς Whatman.



10.6. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό Β

10.6.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση

Οι επεμβάσεις συντήρησης, η τεχνητή γήρανση και ο κλιματισμός πραγματοποιήθηκαν ακριβώς όπως και της σειράς Ιστορικό Α. Χρησιμοποιήθηκαν 6 φύλλα και παράχθηκαν μόνο δείγματα R και C με χρόνους γήρανσης 0 και 15 ημερών. Λεπτομέρειες της κατεργασίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Κατεργασία	1 ^ο Λουτρό (30 min)		2 ^ο Λουτρό (30 min)		3 ^ο Λουτρό (30 min)	
		pH – αγ.		pH – αγ.		pH – αγ.
C	απιον. H ₂ O	6,54 – 312	Απιον. H ₂ O	6,47 – 45,8	Ημικορ. Ca(OH) ₂	11,94 – 3,86 mS

Πίνακας 83: Κατεργασίες της σειράς δειγμάτων Ιστορικό Β. Στον πίνακα φαίνονται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας (σε μS) των λουτρών μετά την κάθε κατεργασία (pH απιονισμένου νερού: 5,5 – 5,6, αγωγιμότητα: 0,5- 0,6 μS, pH κορεσμένου Ca(OH)₂: 12,22, pH ημικορεσμένου Ca(OH)₂: 12,01)

Πριν από τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών, οι λωρίδες του χαρτιού προκλιματίστηκαν για 1 ημέρα στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $25 \pm 2\%$ και μετά κλιματίστηκαν για 24 ώρες στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $50 \pm 2\%$ RH. Στις ίδιες συνθήκες έγιναν και οι μετρήσεις.

Η δοκιμή φλορογλυκίνης και το Raspail test ήταν αρνητικά, άρα το χαρτί της σειράς Β δεν περιέχει λιγνίνη και δεν έχει υποστεί υδροφοβίωση με ρητίνη (rosin).

10.6.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο

10.6.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (*Folding Endurance*)

10.6.2.1.1. Αποτελέσματα

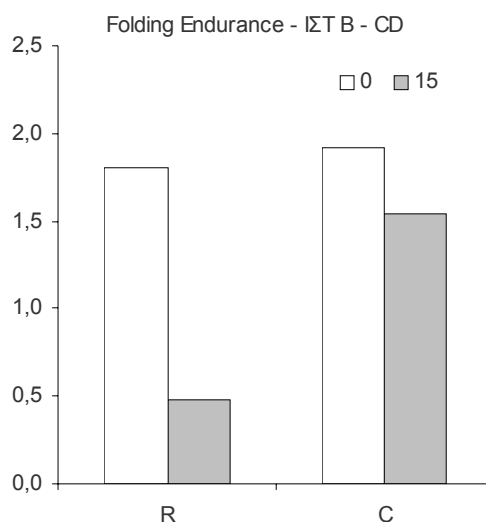
Στους πίνακες και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντοχής στις αναδιπλώσεις.

	Αριθμός Αναδιπλώσεων - ΙΣΤ Β - CD	
	0	15
R	67,8	3,5
C	88,8	35,5

Πίνακας 84: Αποτελέσματα αριθμού αναδιπλώσεων, Ιστορικό B, CD.

	Folding Endurance - ΙΣΤ Β - CD			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	15	$\Delta(FE)/\Delta t$		
R	1,80	0,48	-0,0877	100	0
C	1,92	1,54	-0,0253	29	-71

Πίνακας 85: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό B, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της FE καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 173: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό B, CD.

10.6.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αύξηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις ως άμεση συνέπεια της αποξίνισης, όπως έδειξε το student t test, είναι στατιστικά σημαντική. Η σειρά δειγμάτων ΙΣΤ Β είναι η μόνη που παρουσίασε στατιστικά σημαντική αύξηση της FE σαν άμεση συνέπεια της αποξίνισης. Τα αποτελέσματα αυτά θα συζητηθούν ξανά παρακάτω.

Τα ευεργετικά αποτελέσματα της αποξίνισης φαίνονται μετά από σύγκριση του ρυθμού απωλειών της αντοχής στις αναδιπλώσεις λόγω της γήρανσης, αλλά και των τελικών τιμών της μετά τη γήρανση. Ενώ τα ασυντήρητα δείγματα έχουν σχεδόν καταρρεύσει, τα συντηρημένα διατηρούν σημαντικό μέρος της αντοχής τους. Η σειρά ΙΣΤ Β αποτελεί την πιο ξεκάθαρη περίπτωση θετικής αποτίμησης μιας επέμβασης συντήρησης με χρήση της αντοχής στις αναδιπλώσεις: Θετικό άμεσο αποτέλεσμα (αύξηση αντοχής), μικρότερο ρυθμό γήρανσης του συντηρημένου και μεγαλύτερη τελική τιμή αντοχής του συντηρημένου από το ασυντήρητο μετά την τεχνητή γήρανση. Δεδομένου ότι αυτή η σειρά δειγμάτων, όπως θα φανεί παρακάτω είχε το χαμηλότερο pH από όλες τις άλλες σειρές (4,40), εξάγεται το

συμπέρασμα ότι τα πολύ όξινα χαρτιά είναι αυτά που ωφελούνται τα μέγιστα από την αποξίνιση, όσον αφορά την αντοχή στις αναδιπλώσεις.

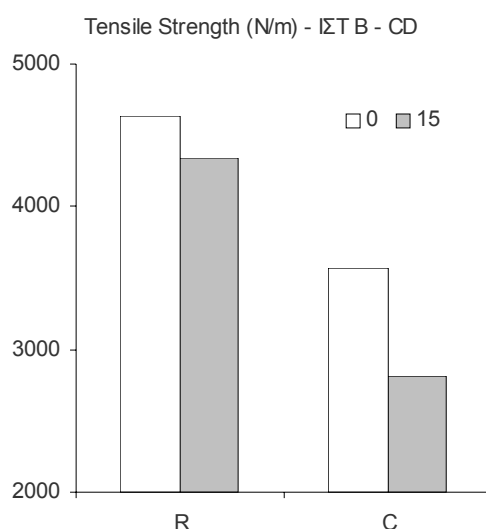
10.6.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength)

10.6.2.2.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της εφελκυστικής αντοχής.

Tensile Strength (N/m) - ΙΣΤ Β - CD						
	0	15	$\Delta(TS)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	4642	4336	-20,38	100	0	
C	3567	2820	-49,81	244	144	

Πίνακας 86: Αποτελέσματα μετρήσεων εφελκυστικής αντοχής, Ιστορικό Β, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της TS καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της ως προς το R.



Εικόνα 174: Αποτελέσματα μετρήσεων εφελκυστικής αντοχής, Ιστορικό Β, CD.

10.6.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Παρατηρείται στατιστικά σημαντική ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής ως άμεσο αποτέλεσμα της αποξίνισης, γρηγορότερος ρυθμός γήρανσης του αποξινισμένου δείγματος και σημαντικά χαμηλότερη τελική τιμή της εφελκυστικής αντοχής του αποξινισμένου δείγματος μετά την τεχνητή γήρανση. Η μέτρηση της εφελκυστικής αντοχής έδειξε σημαντικές διαφορές στη συμπεριφορά των δειγμάτων R και C, οι οποίες μπορούν να αξιοποιηθούν για την αποτίμηση της αποξίνισης στη συγκεκριμένη σειρά δειγμάτων. Η σειρά ΙΣΤ Β αποτελεί την πιο ξεκάθαρη περίπτωση αρνητικής αποτίμησης μιας επέμβασης συντήρησης με χρήση της εφελκυστικής αντοχής.

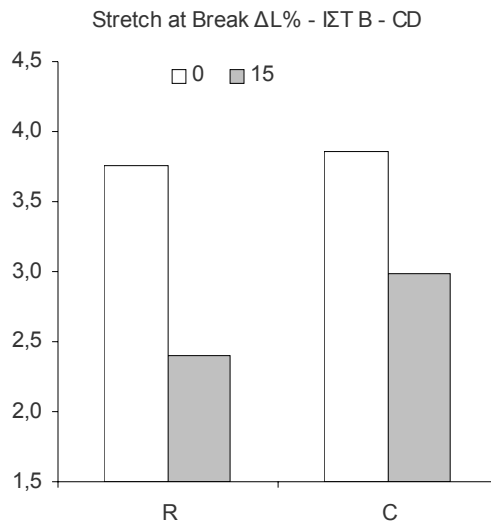
10.6.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break)

10.6.2.3.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επιμήκυνσης κατά τη θραύση.

Stretch at Break $\Delta L\%$ - ΙΣΤ Β - CD					
	0	15	$\Delta(SAB)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	3,75	2,40	-0,0906	100	0
C	3,86	2,98	-0,0586	65	-35

Πίνακας 87: Αποτελέσματα μετρήσεων επιμήκυνσης κατά τη θραύση, Ιστορικό Β, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της SAB καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 175: Αποτελέσματα μετρήσεων επιμήκυνσης κατά την θραύση, Ιστορικό Β, CD.

10.6.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η μικρή αύξηση της SAB που παρατηρείται ως άμεσο αποτέλεσμα της αποξίνισης δεν είναι στατιστικά σημαντική. Αντίθετα, στατιστικά σημαντική είναι η διαφορά μεταξύ των τιμών της SAB των γηρασμένων δειγμάτων: Το αποξινισμένο δείγμα παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή. Όπως φαίνεται από το ρυθμό της γήρανσης, το αποξινισμένο δείγμα γεράζει με μικρότερο ρυθμό. Τα αποτελέσματα της αποτίμησης είναι θετικά. Η μέτρηση της SAB χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για την αποτίμηση της επέμβασης.

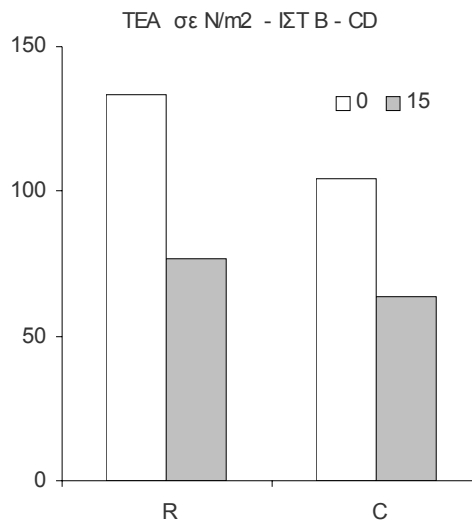
10.6.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό

10.6.2.4.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό.

	TEA σε N/m ² - ΙΣΤ Β - CD			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	15	Δ(TEA)/Δt		
R	133,7	76,9	-3,7832	100	0
C	104,4	63,7	-2,7119	72	-28

Πίνακας 88: Αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Ιστορικό Β, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της TEA καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της ως προς το R.



Εικόνα 176: Αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Ιστορικό Β, CD.

10.6.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η ελάττωση της απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό που παρατηρείται ως άμεσο αποτέλεσμα της αποξίνισης δεν είναι στατιστικά σημαντική (95%). Τα δείγματα C παρουσιάζουν μικρότερη τελική τιμή από τα R, αυτή δε η διαφορά είναι στατιστικά σημαντική. Το μόνο θετικό αποτέλεσμα της αποξίνισης φαίνεται στην ελάττωση του ρυθμού της γήρανσης των αποξινισμένων δειγμάτων.

10.6.2.5. Χρωματομετρία

10.6.2.5.1. Αποτελέσματα

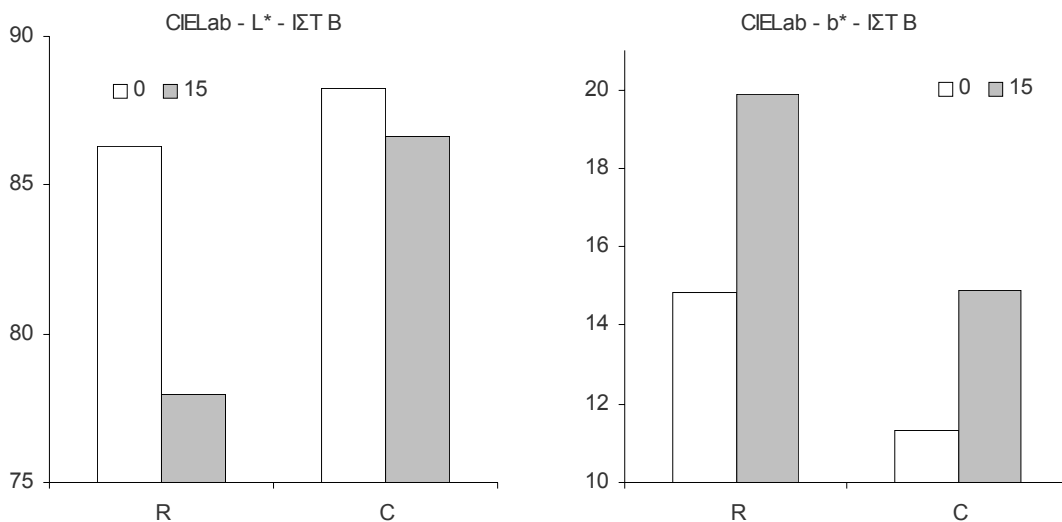
Στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος.

	CIE Lab - L* - ΙΣΤ Β			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	15	$\Delta(L^*)/\Delta t$		
R	86,27	77,94	-0,5556	100	0
C	88,22	86,64	-0,1055	19	-81

Πίνακας 89: Αποτελέσματα μετρήσεων L^* , Ιστορικό Β. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της L^* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.

	CIE Lab - b* - ΙΣΤ Β			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	15	$\Delta(b^*)/\Delta t$		
R	14,86	19,89	0,3353	100	0
C	11,34	14,89	0,2364	70	-30

Πίνακας 90: Αποτελέσματα μετρήσεων b^* , Ιστορικό Β. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της b^* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 177: Αποτελέσματα μετρήσεων L^* και b^* , Ιστορικό Β.

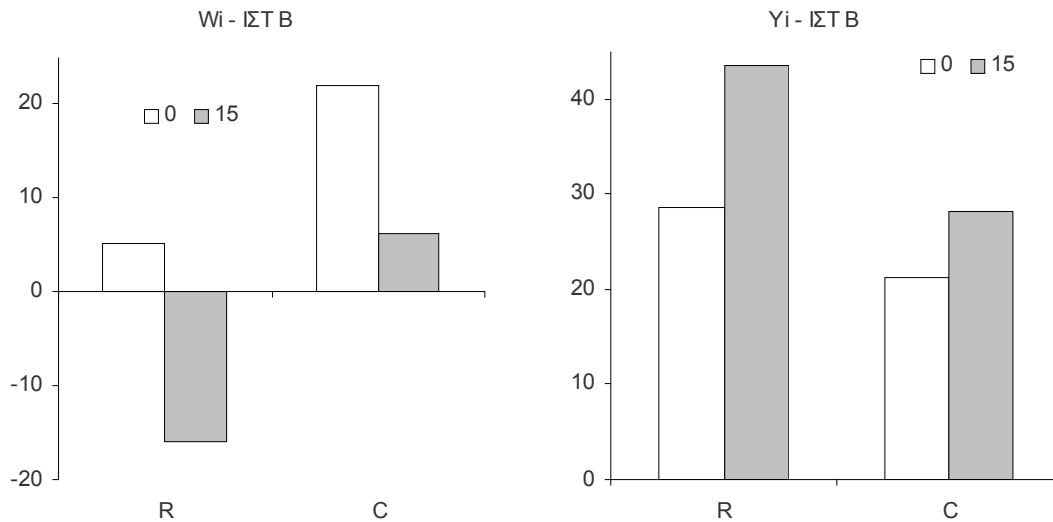
	Wi - ΙΣΤ Β			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	15	$\Delta(Wi)/\Delta t$		
R	5,1	-16,0	-1,4057	100	0
C	21,9	6,2	-1,0467	74	-26

Πίνακας 91: Αποτελέσματα μετρήσεων W_i , Ιστορικό Β. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του W_i καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.



Yi - ΙΣΤ Β					
	0	15	$\Delta(Y_i)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	28,5	43,6	1,0037	100	0
C	21,2	28,3	0,4744	47	-53

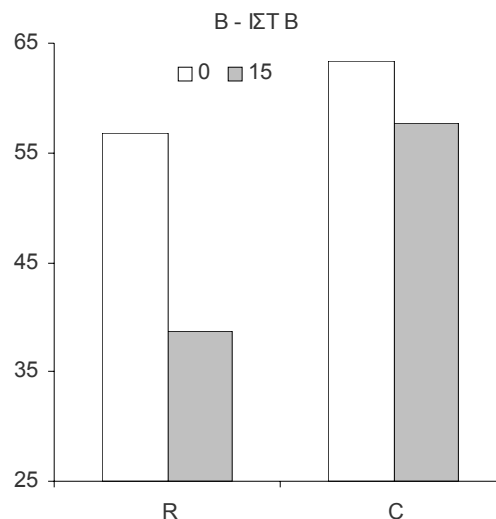
Πίνακας 92: Αποτελέσματα μετρήσεων Y_i , Ιστορικό Β. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του Y_i καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.



Εικόνα 178: Αποτελέσματα μετρήσεων W_i και Y_i , Ιστορικό Β.

B - ΙΣΤ Β					
	0	15	$\Delta(B)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	56,8	38,7	-1,2053	100	0
C	63,4	57,7	-0,3822	32	-68

Πίνακας 93: Αποτελέσματα μετρήσεων B , Ιστορικό Β. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της B καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 179: Αποτελέσματα μετρήσεων B (Brightness), Ιστορικό Β.

10.6.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αποξίνιση αύξησε σημαντικά τη λαμπρότητα και ελάττωσε τον κίτρινο χρωματισμό των δειγμάτων, προκαλώντας σημαντικό καθαρισμό. Οι διαφορές ήταν έντονα αισθητές και με γυμνό μάτι, αλλά θεωρήθηκαν θετικές και αποδεκτές, αφού το τελικό αποτέλεσμα ήταν ένα καθαρότερο χαρτί που διατηρούσε την εικόνα της παλαιότητας. Οι τιμές της μεταβλητής W_i μετά τη γήρανση των δειγμάτων R βρέθηκαν εκτός κλίμακας. Η μεταβλητή W_i δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολύ κίτρινα χαρτιά. Υψηλότερη ευαισθησία στον προσδιορισμό της σχετικής ταχύτητας της γήρανσης έδειξε η μέτρηση των μεταβλητών λαμπρότητας L^* και Brightness. Γενικά, η μέτρηση όλων των χρωματικών παραμέτρων έδειξε υψηλές διαφοροποιήσεις μεταξύ συντηρημένων και ασυντηρητων δειγμάτων, καθιστώντας δυνατή την αποτίμηση της αποξίνισης.

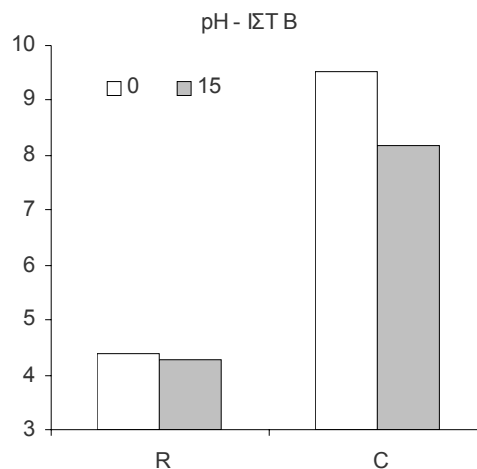
10.6.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος

10.6.2.6.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH.

pH - ΙΣΤ Β					
	0	15	$\Delta(\text{pH})/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	4,40	4,28	-0,0080	100	0
C	9,52	8,18	-0,0897	1121	1021

Πίνακας 94: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Ιστορικό Β. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του pH καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.



Εικόνα 180: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Ιστορικό Β.

10.6.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αποξίνιση αύξησε σημαντικά το pH της σειράς δειγμάτων C. Η ταχύτητα της ελάττωσης του pH της σειράς C με την τεχνητή γήρανση είναι μεγαλύτερη και η τελική τιμή του μικρότερη από αυτή που παρατηρήθηκε σε άλλες σειρές δειγμάτων, δείχνοντας ότι το αλκαλικό απόθεμα είναι λιγότερο σταθερό για τη σειρά αυτή. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο μεγάλο πάχος του χαρτιού B, το οποίο δεν επέτρεψε καλή απόθεση του παράγοντα αποξίνισης στο εσωτερικό του χαρτιού. Ίσως μεγαλύτερη διάρκεια της αποξίνισης να είχε καλύτερο αποτέλεσμα. Πάντως, το γεγονός ότι το pH παρέμεινε στην αλκαλική περιοχή (> 8) μετά την τεχνητή γήρανση επιτρέπει το χαρακτηρισμό της επέμβασης ως επιτυχούς.

Το μη αποξινισμένο δείγμα παρουσιάζει πολύ μικρή ελάττωση του ήδη πολύ χαμηλού pH του με την τεχνητή γήρανση. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του χαρτιού Whatman στα προχωρημένα στάδια της τεχνητής γήρανσης.

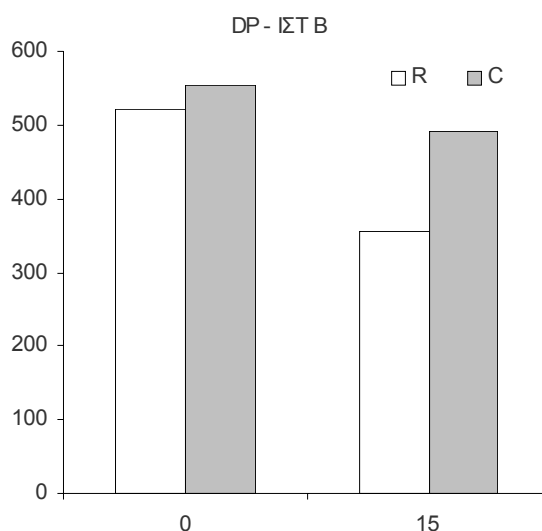
10.6.2.7. Υπολογισμός Βαθμού Πολυμερισμού

10.6.2.7.1. Αποτελέσματα

Στους πίνακες και τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του βαθμού πολυμερισμού.

	0	15	$\Delta(DP)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	522	355	-11,1	100	0
C	555	490	-4,3	39	-61

Πίνακας 95: DP δειγμάτων σειράς ΙΣΤ Β. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του DP καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης του ως προς το R.



Εικόνα 181: Ελάττωση του DP δειγμάτων ΙΣΤ Β

Με βάση τις τιμές του DP υπολογίστηκε το % ποσοστό των γλυκοζιτικών δεσμών που έσπασαν. Χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος (Βλ. Θεωρ. Μέρος, Κινητική της Υδρόλυσης).

$$\delta\% = 100 \cdot \left(\frac{2}{DP_{wt}} - \frac{2}{DP_{wo}} \right)$$

δ %

0,1793

0,0472

Πίνακας 96: δ% μετά από 15 ημέρες ΤΓ, ΙΣΤ Β

10.6.2.7.2. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Ο αρχικός σχεδιασμός της μελέτης αυτής δεν προέβλεπε τον υπολογισμό του DP ιστορικών δειγμάτων αλλά μόνο καθαρής κυτταρίνης, γιατί θεωρήθηκε ότι οι ξένες ουσίες που συνυπάρχουν σε αυτά δεν θα επέτρεπε την εκτέλεση του προσδιορισμού. Παρόλα αυτά, ο προσδιορισμός του DP στα ιστορικά δείγματα από κουρέλια αποδείχτηκε και εφικτός αλλά και διαφωτιστικός. Απλώς χρειάζονται μεγαλύτεροι χρόνοι ανατάραξης των δοχείων που περιέχουν το διάλυμα χαλκοαιθυλενοδιαμίνης και του ιστορικού χαρτιού για να ολοκληρωθεί η διάλυση από ό,τι για την καθαρή κυτταρίνη.

Ο βαθμός πολυμερισμού των αποξινισμένων δειγμάτων είναι υψηλότερος από των μη κατεργασμένων και η διαφορά αυτή είναι στατιστικά σημαντική. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στην σειρά ΙΣΤ C. Φαίνεται ότι το λουτρό αποξίνισης εκχυλίζει ένα μέρος

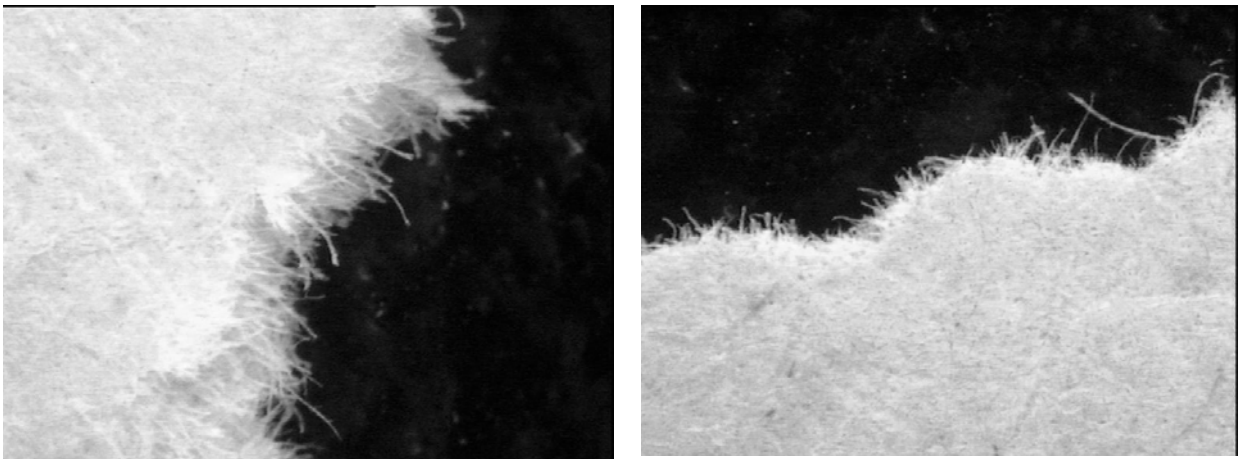
των χαμηλού μοριακού βάρους προϊόντων της φυσικής γήρανσης του χαρτιού (πιθανόν και της ζελατίνας, που έχει χρησιμοποιηθεί ως υδροφοβικό, ή/και των προϊόντων γήρανσής της) αφήνοντας κυρίως αλυσίδες κυτταρίνης μεγάλου μοριακού βάρους. Η αφαίρεση αυτών των μικρού μοριακού βάρους συστατικών μετατοπίζει το μέσο βαθμό πολυμερισμού προς υψηλότερες τιμές. Υπέρ της άποψης αυτής συνηγορεί και η ελάττωση του κίτρινου χρώματος του χαρτιού μετά το πλύσιμο ή την αποξίνιση.

Η αποξίνιση δρα προστατευτικά περιορίζοντας την υδρόλυση της κυτταρίνης. Αυτό φαίνεται από τις υψηλότερες τιμές DP των αποξινισμένων δειγμάτων έναντι των μη κατεργασμένων. Εξάλλου, το ποσοστό των δεσμών που έσπασαν στα αποξινισμένα δείγματα είναι μόνο το 26 % του ποσοστού των δεσμών που έσπασαν στα μη αποξινισμένα δείγματα. Ο ρυθμός ελάττωσης του DP είναι επίσης σημαντικά χαμηλότερος για τα αποξινισμένα δείγματα.

10.6.2.8. Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM)

10.6.2.8.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

Οι εικόνες που ακολουθούν έχουν ληφθεί με το μικροσκόπιο οπτικών ινών και δείχνουν την περιοχή θραύσης των δειγμάτων ΙΣΤ Β κατά τον εφελκυσμό.

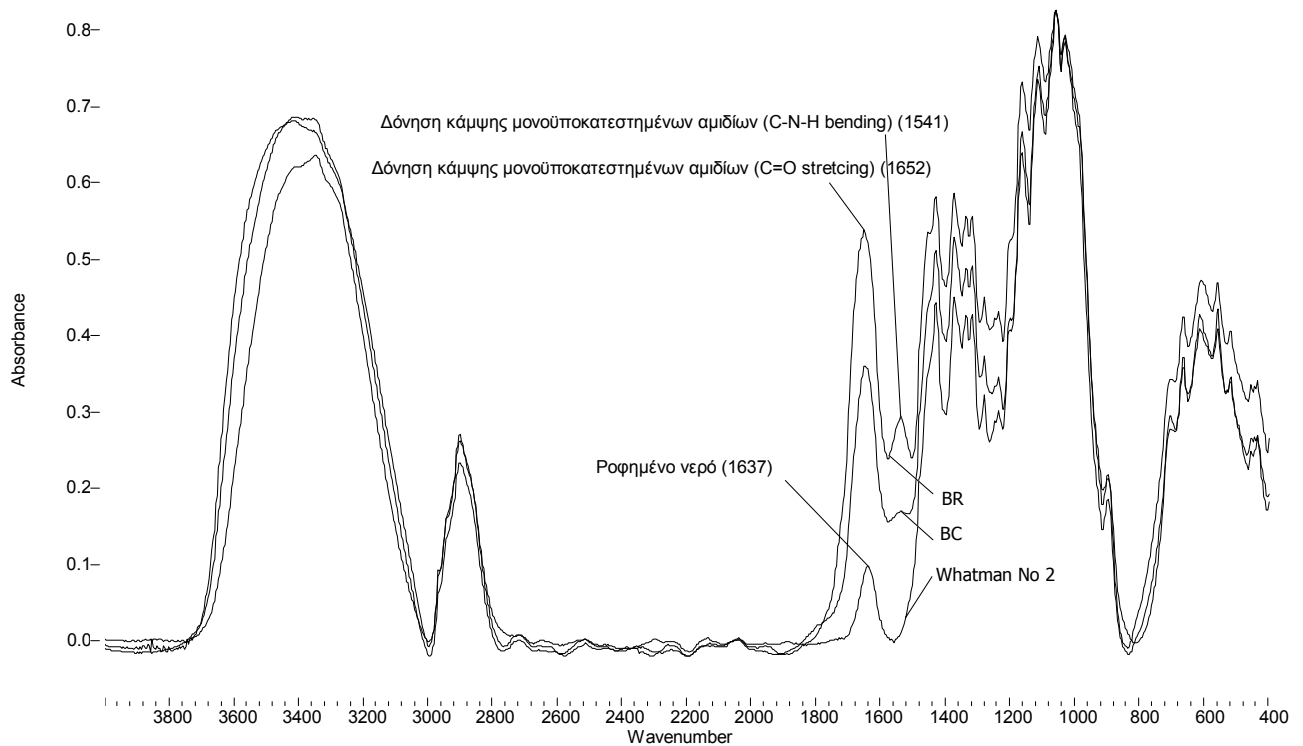


Εικόνα 182: Περιοχή θραύσης κατά τον εφελκυσμό, ΙΣΤ Β, μεγέθυνση X 70. Αριστερή εικόνα, δείγμα που δεν έχει υποστεί τεχνητή γήρανση. Δεξιά εικόνα, δείγμα που έχει υποστεί γήρανση 15 ημερών

Το δείγμα που δεν έχει υποστεί τεχνητή γήρανση παρουσιάζει περισσότερα ινίδια στην περιοχή της θραύσης. Όπως είδαμε και στην σειρά Whatman X, κατά την αστοχία στον εφελκυσμό, στα μεν γηρασμένα δείγματα προκαλείται κυρίως θραύση των ινών ενώ στα μη γηρασμένα η αστοχία προκαλείται από την ολίσθηση των ινών από τη μήτρα του χαρτιού (αστοχία δεσμών μεταξύ ινών), χωρίς αξιόλογη θραύση ινών.

10.6.2.9. Φασματοσκοπία FTIR

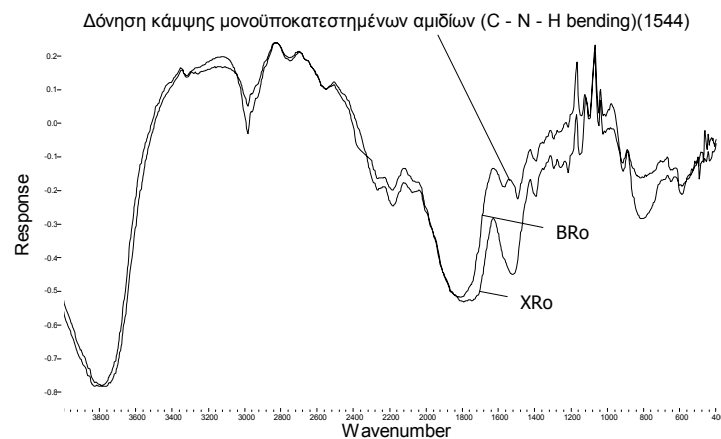
10.6.2.9.1. Αποτελέσματα - Συζήτηση - Συμπεράσματα



Εικόνα 183: Φάσματα FTIR των ΙΣΤ BR, ΙΣΤ BC και χαρτιού Whatman Ro. Σε όλα τα φάσματα έχει γίνει διόρθωση γραμμής βάσης (baseline correction)

Τα φάσματα FTIR της σειράς ΙΣΤ Β περιέχουν τις ίδιες κορυφές (1652 cm^{-1} , δόνηση τάσης του C=O μονο-υποκατεστημένων αμιδίων και 1541 cm^{-1} , κάμψη του C – N – H μονο-υποκατεστημένων αμιδίων) με τα φάσματα της σειράς ΙΣΤ Α και υποδεικνύουν ότι έχει χρησιμοποιηθεί ζελατίνη για το κολλάρισμα. Στην παραπάνω εικόνα φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης στο υπερίωδες του χαρτιού ΙΣΤ Β πριν και μετά την αποξίνιση, καθώς και του χαρτιού Whatman. Δεδομένου ότι η ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών της ζελατίνης ελαττώνεται μετά την αποξίνιση, ένα μέρος της πρέπει να έχει απομακρυνθεί από τα λουτρά της αποξίνισης. Η τεχνητή γήρανση δεν προκάλεσε μεταβολές ανιχνεύσιμες με φασματοσκοπία υπερύθρου.

Στην διπλανή εικόνα παρουσιάζεται φάσμα μFTIR του ιστορικού χαρτιού BRo και χαρτιού Whatman που έχουν υποστεί μετασχηματισμό Kramers – Kronig (φάσματα K). Στο φάσμα διακρίνεται η κορυφή στα 1544 cm^{-1} που αποδίδεται στη ζελατίνη. Η λήψη του φάσματος έγινε χωρίς καμιά προετοιμασία και μη καταστρεπτικά. Η μικροσκοπία FTIR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μη καταστρεπτική ανίχνευση της ζελατίνης

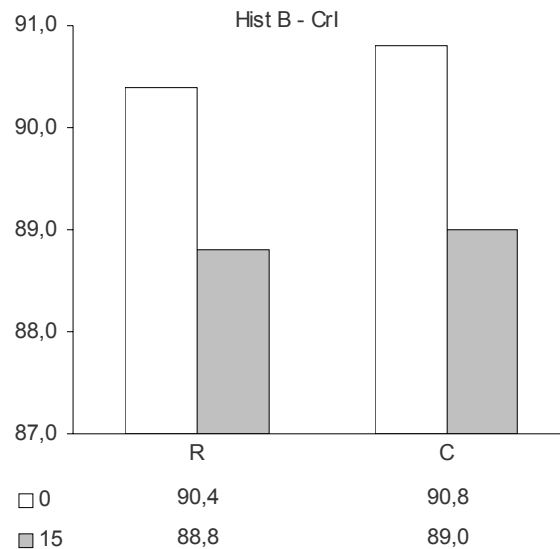


Εικόνα 184: Φάσματα μFTIR των ΙΣΤ BR, και χαρτιού Whatman Ro.

10.6.2.10. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

10.6.2.10.1. Αποτελέσματα

Στο διάγραμμα και τον πίνακα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων Χ. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας έχει υπολογιστεί όπως και στη σειρά Whatman X.



Εικόνα 185: Αποτελέσματα υπολογισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας, ΙΣΤ Β.

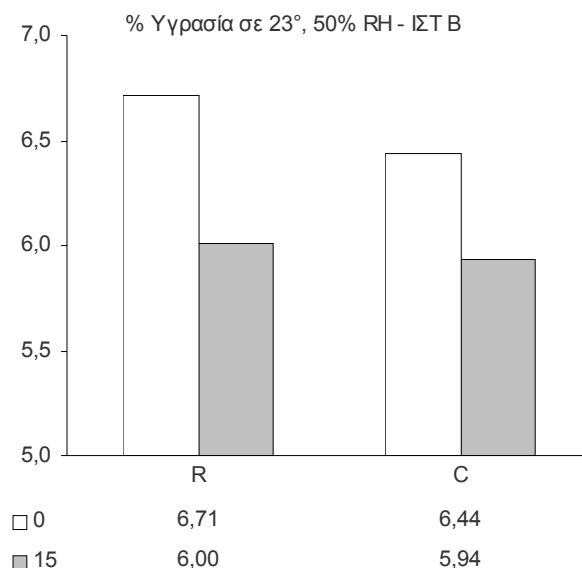
10.6.2.10.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα δείχνουν μια μικρή ελάττωση του βαθμού κρυσταλλικότητας μετά την τεχνητή γήρανση και για τις δύο κατηγορίες δειγμάτων. Δεν μπορεί να εκτιμηθεί αν οι μεταβολές αυτές είναι στατιστικά σημαντικές γιατί έχει γίνει μία μόνο μέτρηση για κάθε δείγμα λόγω έλλειψης χαρτιού της σειράς αυτής. Αν η τυπική απόκλιση είναι περίπου ίση με αυτή των δειγμάτων Whatman (κυμάνθηκε γύρω στο 1,2%), οι μεταβολές αυτές θα μπορούσαν να είναι στατιστικά σημαντικές. Στην περίπτωση αυτή, τα αποτελέσματα της σειράς Β έρχονται σε αντίθεση με αυτά των σειρών Whatman X και U. Η διαφορά αυτή στη συμπεριφορά του ιστορικού χαρτιού στάθηκε αδύνατο να εξηγηθεί.

10.6.2.11. Υπολογισμός Περιεχόμενης Υγρασίας σε πρότυπες συνθήκες

10.6.2.11.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού της % περιεχόμενης υγρασίας (επί κλιματισμένου βάρους) σε πρότυπες συνθήκες ($\theta = 23^\circ$, 50% RH).



Εικόνα 186: % περιεχόμενη υγρασία σε πρότυπες συνθήκες, ΙΣΤ Β. Οι διαστάσεις CD και MD εκφράζονται σε cm, η ZD σε mm και ο όγκος σε mm³.

10.6.2.11.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με των σειρών Whatman. Η τεχνητή γήρανση έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της περιεχόμενης υγρασίας σε πρότυπες συνθήκες των δειγμάτων. Η άμεση ελάττωση της περιεχόμενης υγρασίας μετά την αποξίνιση θα μπορούσε να οφείλεται στην απομάκρυνση των μικρού μοριακού βάρους θραυσμάτων της κυτταρίνης και της ζελατίνης με το λουτρό αποξίνισης. Αν τα θραύσματα αυτά ήταν περισσότερο υγροσκοπικά από την κυτταρίνη, η αφαίρεση τους θα ελάττωνε την απορρόφηση υγρασίας. Η εξήγηση αυτή βέβαια αποτελεί υπόθεση και πρέπει να αποδειχθεί πειραματικά.

10.6.2.12. Μεταβολές του Πορώδους

10.6.2.12.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

Μεταβολή του όγκου

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μεταβολές των διαστάσεων (CD: cross direction, κάθετα στα νερά, MD: machine direction, παράλληλα με τα νερά, ZD: πάχος) του χαρτιού ΙΣΤ Β πριν και μετά την αποξίνιση και η από αυτές υπολογιζόμενη μεταβολή του όγκου επί τοις %.

	ΠΡΙΝ	ΜΕΤΑ	V ΠΡΙΝ	V ΜΕΤΑ	ΔV	ΔV %
B-CD	57,16	57,05				
B-MD	10,74	10,70	130,77	138,56	7,79	5,96
B-ZD	0,2130	0,2270				

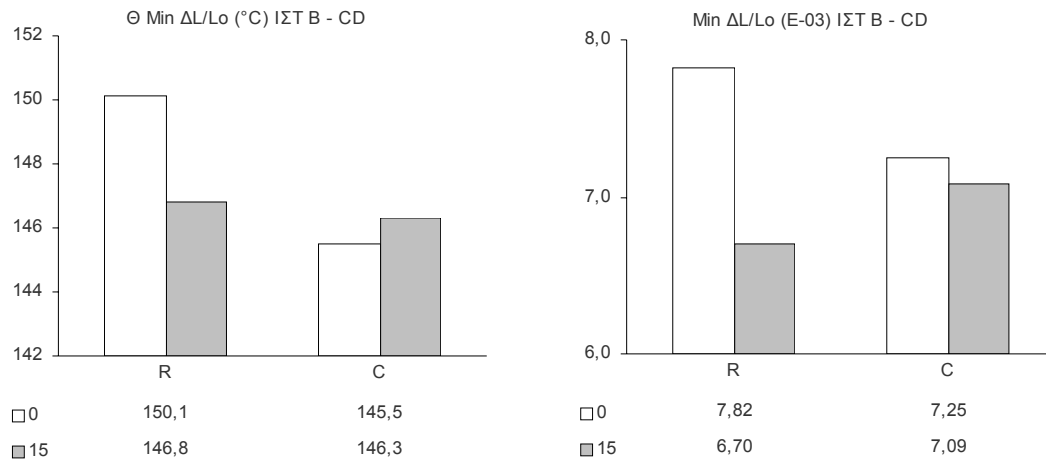
Πίνακας 97: Μεταβολές στις διαστάσεις και τον όγκο, ΙΣΤ Β. Οι διαστάσεις CD και MD εκφράζονται σε cm, η ZD σε mm και ο όγκος σε mm³.

Παρατηρούμε μικρή συρρίκνωση στις δύο κατευθύνσεις του φύλλου αλλά σημαντική αύξηση του πάχους. Οι μεταβολές αυτές συνολικά προκαλούν μια αύξηση του όγκου και του πορώδους του χαρτιού της τάξης του 6% περίπου.

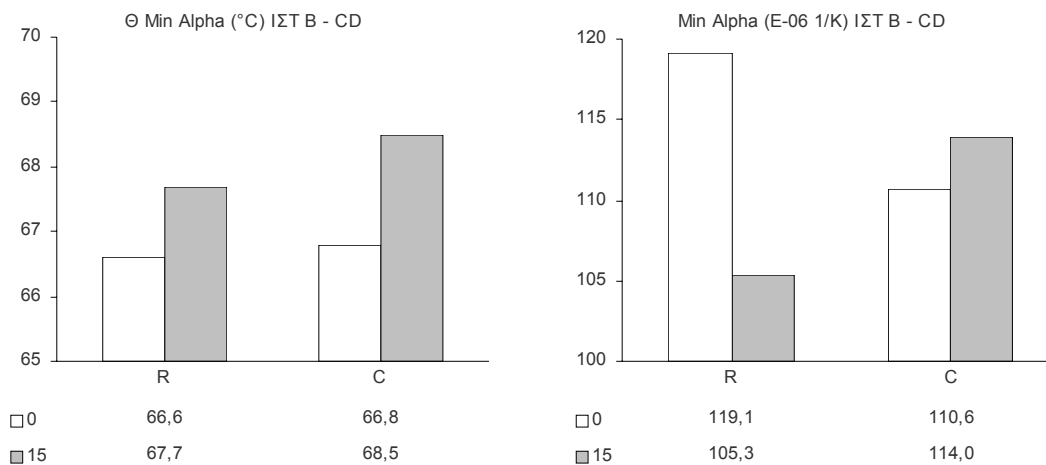
10.6.2.13. Θερμομηχανική Ανάλυση (TMA)

10.6.2.13.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

Στα διαγράμματα και τους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμομηχανικής ανάλυσης (TMA). Για τα δείγματα αυτά έχει γίνει μόνο μια μέτρηση λόγω έλλειψης χαρτιού της σειράς αυτής, έτσι η εμπιστοσύνη στα αποτελέσματα αυτά είναι περιορισμένη. Στα ασυντήρητα δείγματα παρατηρούνται οι τάσεις που φάνηκαν και στις άλλες σειρές δειγμάτων, δηλαδή η ελάττωση της μέγιστης συρρίκνωσης και της θερμοκρασίας που αυτή παρουσιάζεται με την εξέλιξη της γήρανσης. Αναστροφές εμφανίζονται στα αποτελέσματα των συντηρημένων δειγμάτων αλλά δεν μπορεί να απαντηθεί αν αυτές οφείλονται στην πολυπλοκότητα των ιστορικών δειγμάτων ή σε σφάλματα μέτρησης.



Εικόνα 187: Θερμοκρασία στην οποία παρουσιάζεται το ελάχιστο ανηγμένο μήκος (Θ Min $\Delta L/Lo$) και ελάχιστο ανηγμένο μήκος (μέγιστη συρρίκνωση, απόλυτη τιμή $\min \Delta L/Lo$) των δειγμάτων ΙΣΤ Β CD για χρόνους γήρανσης 0 και 15 ημερών.

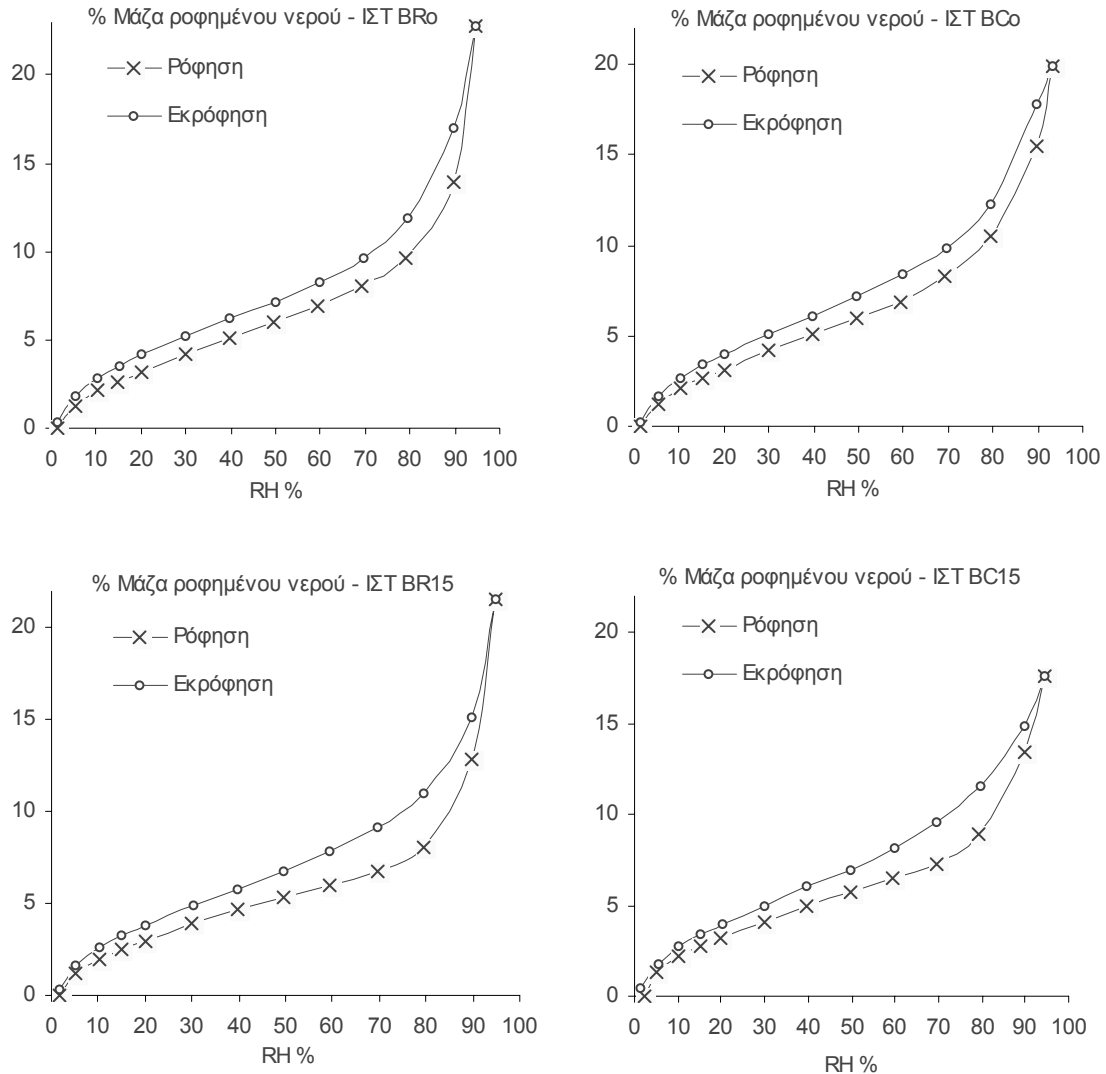


Εικόνα 188: Θερμοκρασία στην οποία παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός συρρίκνωσης (Θ Min α) και μέγιστος ρυθμός συρρίκνωσης (απόλυτη τιμή $\min \alpha$) των δειγμάτων ΙΣΤ Β CD για χρόνους γήρανσης 0 και 15 ημερών.

10.6.2.14. Ρόφηση – Εκρόφηση Υδρατμών (CISorp)

10.6.2.14.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

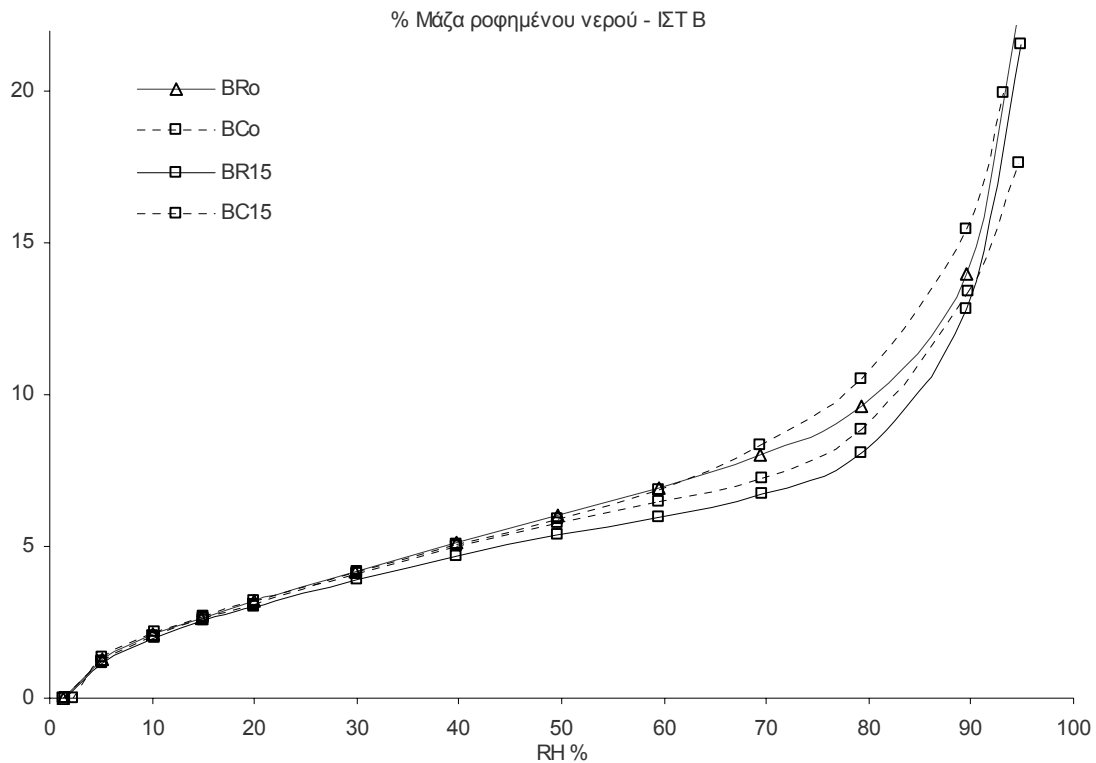
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρόφησης - εκρόφησης υδρατμών της σειράς δειγμάτων Β στους 23°C, όπως καταγράφηκαν με το CISorp.



Εικόνα 189: Ισόθερμες ρόφησης - εκρόφησης υδρατμών σειράς IΣΤ Β

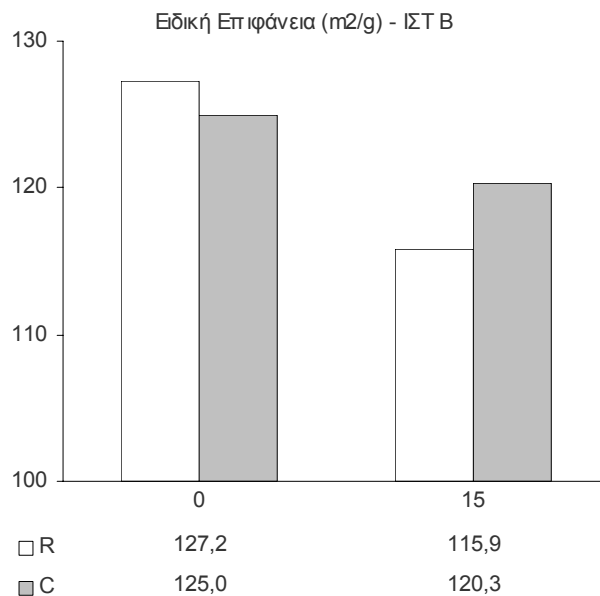
Για τον τύπο των ισόθερμων και του βρόγχου υστέρησης ισχύουν οι παρατηρήσεις που έγιναν για τη σειρά δειγμάτων Whatman U. Μια ποιοτική παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι η υστέρηση είναι εντονότερη για τα γηρασμένα δείγματα.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται μαζί οι ισόθερμες ρόφησης των δειγμάτων Β για λόγους σύγκρισης. Και εδώ ισχύουν οι παρατηρήσεις που έγιναν για τη σειρά Whatman U. Κάτι που γίνεται επίσης φανερό είναι η αυξημένη ρόφηση των συντηρημένων δειγμάτων στην περιοχή των μεγαλύτερων πόρων (50 μέχρι 90% RH). Η παρατήρηση αυτή για το αποξηνισμένο δείγμα που δεν έχει υποστεί τεχνητή γήρανση υποδεικνύει ότι η δομή του υφίσταται μια αραίωση λόγω της υδατικής κατεργασίας, με αύξηση του αριθμού των μεγαλύτερων πόρων.



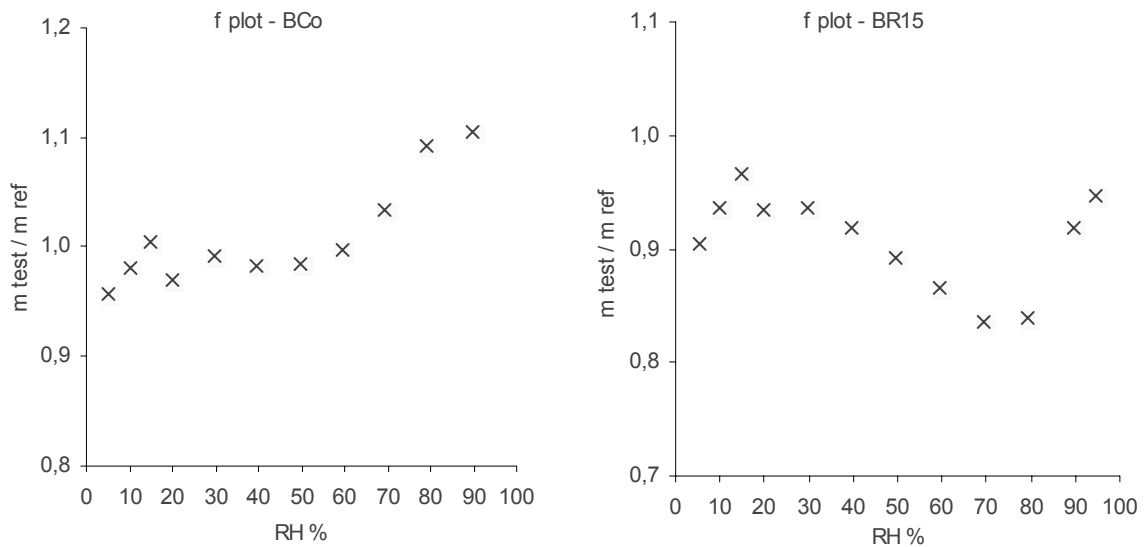
Εικόνα 190: Ισόθερμες ρόφησης υδρατμών σειράς ΙΣΤ Β.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού της ειδικής επιφάνειας. Ο υπολογισμός αυτός έγινε όπως συζητήθηκε παραπάνω.



Εικόνα 191: Ειδική επιφάνεια, ΙΣΤ Β

Οι διαφορές στην ειδική επιφάνεια των δειγμάτων BRo και BCo δεν είναι στατιστικά σημαντικές, ενώ όλες οι άλλες μεταβολές είναι. Η τεχνητή γήρανση προκαλεί μείωση της ειδικής επιφάνειας, ενώ η αποξίνιση ελαττώνει την επίδραση της τεχνητής γήρανσης. Επιβεβαιώνονται έτσι οι παρατηρήσεις που έγιναν για τη σειρά Whatman U και στα ιστορικά δείγματα. Φαίνεται ότι η αποξίνιση περιορίζει τις δομικές αλλαγές που προκαλούνται με την τεχνητή γήρανση, ασκώντας και εδώ ένα προστατευτικό ρόλο.



Εικόνα 192: *f-plots*, BCo και BR15 με πρότυπο το BRo

Η χρήση των *f-plots* οδηγεί σε παρόμοια συμπεράσματα με αυτά της σειράς Whatman. Τα αποτελέσματα της αποξίνισης είναι παρόμοια αλλά εντονότερα όσον αφορά την επίδρασή της στους μεγαλύτερους πόρους. Εδώ φαίνεται ξανά η αραίωση της δομής λόγω της αποξίνισης που συζητήθηκε παραπάνω. Η τεχνητή γήρανση επηρέασε λιγότερο τους μεγαλύτερους πόρους από ό,τι στο χαρτί Whatman, αλλά στο πάνω όριο των σχετικών πιέσεων παρατηρούμε μία αύξηση της ρόφησης των γηρασμένων δειγμάτων που δείχνει ότι οι πόροι στην περιοχή αυτή επηρεάστηκαν ακόμα λιγότερο.

10.7. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό C

10.7.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση

Οι επεμβάσεις συντήρησης, η τεχνητή γήρανση και ο κλιματισμός πραγματοποιήθηκαν ακριβώς όπως και της σειράς Ιστορικό A, με μόνες διαφορές ότι χρησιμοποιήθηκαν 8 φύλλα και ότι παράχθηκαν δείγματα R και C με χρόνους γήρανσης 0 και 25 ημερών. Λεπτομέρειες της κατεργασίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Κατεργασία	1 ^ο Λουτρό (30 min)		2 ^ο Λουτρό (30 min)		3 ^ο Λουτρό (30 min)	
		pH – αγ.		pH – αγ.		pH – αγ.
C	απιον. H ₂ O	8,64 – 69	Απιον. H ₂ O	9,29	Ημικορ. Ca(OH) ₂	12,01 – 4,35 mS

Πίνακας 98: Κατεργασίες της σειράς δειγμάτων Ιστορικό C. Στον πίνακα φαίνονται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας (σε μS) των λουτρών μετά την κάθε κατεργασία (pH απιονισμένου νερού: 5,5 – 5,6, αγωγιμότητα: 0,5- 0,6 μS, pH κορεσμένου Ca(OH)₂: 12,22, pH ημικορεσμένου Ca(OH)₂: 12,01)

Πριν από τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών, οι λωρίδες του χαρτιού προκλιματίστηκαν για 1 ημέρα στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $25 \pm 2\%$ και μετά κλιματίστηκαν για 24 ώρες στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $50 \pm 2\%$ RH. Στις ίδιες συνθήκες έγιναν και οι μετρήσεις.

Η δοκιμή φλορογλυκίνης και το Raspail test ήταν αρνητικά, άρα το χαρτί της σειράς C δεν περιέχει λιγνίνη και δεν έχει υποστεί υδροφοβίωση με ρητίνη (rosin).

10.7.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο

10.7.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (*Folding Endurance*)

10.7.2.1.1. Αποτελέσματα

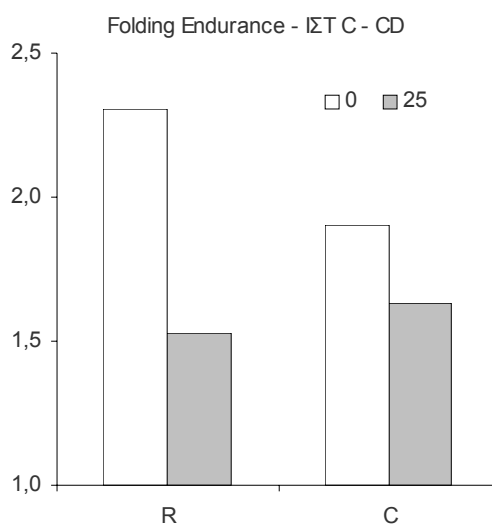
Στους πίνακες και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντοχής στις αναδιπλώσεις.

	Αριθμός Αναδιπλώσεων - ΙΣΤ C - CD	
	0	25
R	225,0	38,2
C	88,6	45,2

Πίνακας 99: Αριθμός αναδιπλώσεων, Ιστορικό C, CD

	Folding Endurance - ΙΣΤ C - CD			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	25	$\Delta(FE)/\Delta t$		
R	2,31	1,53	-0,0313	100	0
C	1,90	1,63	-0,0108	35	-65

Πίνακας 100: Αντοχή στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό C, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της FS καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της FS ως προς το R.



Εικόνα 193: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό C, CD

10.7.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η άμεση ελάττωση της αντοχής στις αναδιπλώσεις που προκλήθηκε από την αποξίνιση είναι στατιστικά σημαντική. Αντίθετα, δεν είναι στατιστικά σημαντική η διαφορά των τιμών της FE των δειγμάτων R και C μετά την τεχνητή γήρανση. Ο ρυθμός της ελάττωσης της FE είναι σημαντικά χαμηλότερος για τα αποξινισμένα δείγματα.

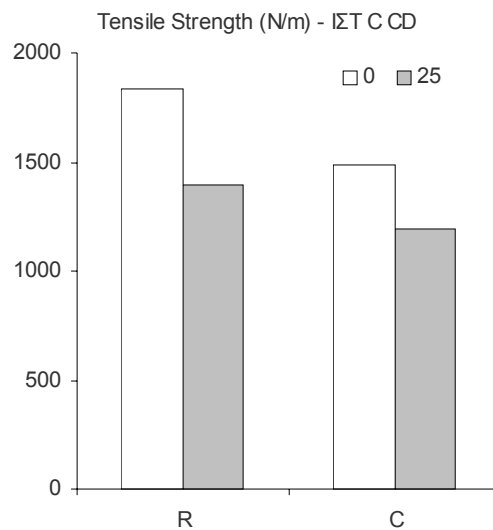
10.7.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength)

10.7.2.2.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της εφελκυστικής αντοχής.

Tensile Strength (N/m) - ΙΣΤ C - CD						
	0	25	$\Delta(TS)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	1834	1393	-17,64	100	0	
C	1491	1195	-11,84	67	-33	

Πίνακας 101: Εφελκυστική αντοχή, Ιστορικό C, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της TS καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της TS ως προς το R.



Εικόνα 194: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στον εφελκυσμό, Ιστορικό C, CD

10.7.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η άμεση ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής που προκλήθηκε από την αποξίνιση είναι στατιστικά σημαντική. Στατιστικά σημαντική είναι και η διαφορά των τιμών της TS των δειγμάτων R και C μετά την τεχνητή γήρανση. Το μόνο θετικό αποτέλεσμα της αποξίνισης αφορά τον ρυθμό της ελάττωσης της TS, ο οποίος είναι χαμηλότερος για τα αποξινισμένα δείγματα.

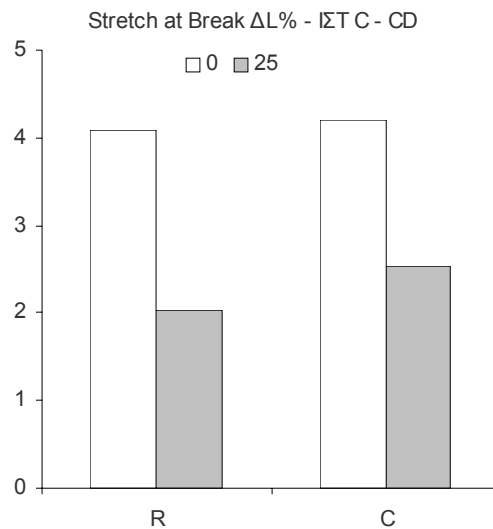
10.7.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (*Stretch at Break*)

10.7.2.3.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επιμήκυνσης κατά τη θραύση.

Stretch at Break $\Delta L\%$ - ΙΣΤ C - CD					
	0	25	$\Delta(SAB)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	4,09	2,03	-0,0825	100	0
C	4,20	2,54	-0,0664	81	-19

Πίνακας 102: Επιμήκυνση κατά τη θραύση, Ιστορικό C, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της SAB καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της SAB ως προς το R.



Εικόνα 195: Αποτελέσματα μετρήσεων επιμήκυνσης κατά τη θραύση, Ιστορικό C, CD

10.7.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η μικρή άμεση αύξηση της SAB μετά την αποξίνιση δεν είναι στατιστικά σημαντική. Η διαφορά των τιμών της SAB των δειγμάτων R και C μετά την τεχνητή γήρανση είναι στατιστικά σημαντική. Η αποξίνιση είχε θετικό αποτέλεσμα όσον αφορά τη διατήρηση της SAB μετά την τεχνητή γήρανση. Μικρότερος είναι και ο ρυθμός της απώλειας της SAB των αποξινισμένων δειγμάτων με την τεχνητή γήρανση.

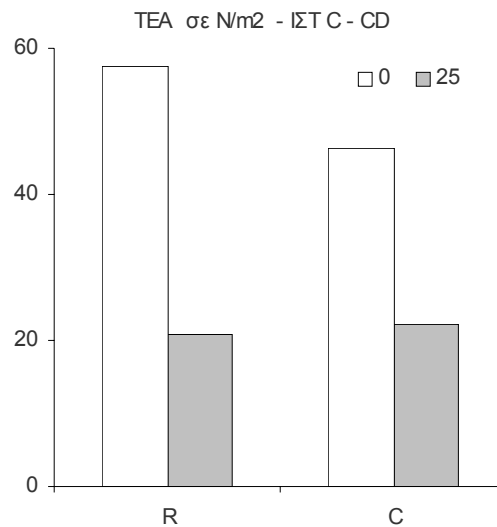
10.7.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό

10.7.2.4.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό.

TEA σε N/m ² - ΙΣΤ C - CD					
	0	25	$\Delta(\text{TEA})/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	57,7	20,7	-1,4775	100	0
C	46,2	22,3	-0,9575	65	-35

Πίνακας 103: Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Ιστορικό C, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της TEA καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 196: Αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Ιστορικό C, CD

10.7.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η άμεση ελάττωση της TEA λόγω της αποξίνισης είναι στατιστικά σημαντική, ενώ δεν είναι στατιστικά σημαντική η διαφορά μεταξύ των τιμών της TEA των δειγμάτων R και C μετά την τεχνητή γήρανση. Η άμεση ελάττωση της TEA αποτελεί αρνητική συνέπεια της αποξίνισης ενώ ο μικρότερος ρυθμός ελάττωσης της TEA με την τεχνητή γήρανση θετική συνέπεια.



10.7.2.5. Χρωματομετρία

10.7.2.5.1. Αποτελέσματα

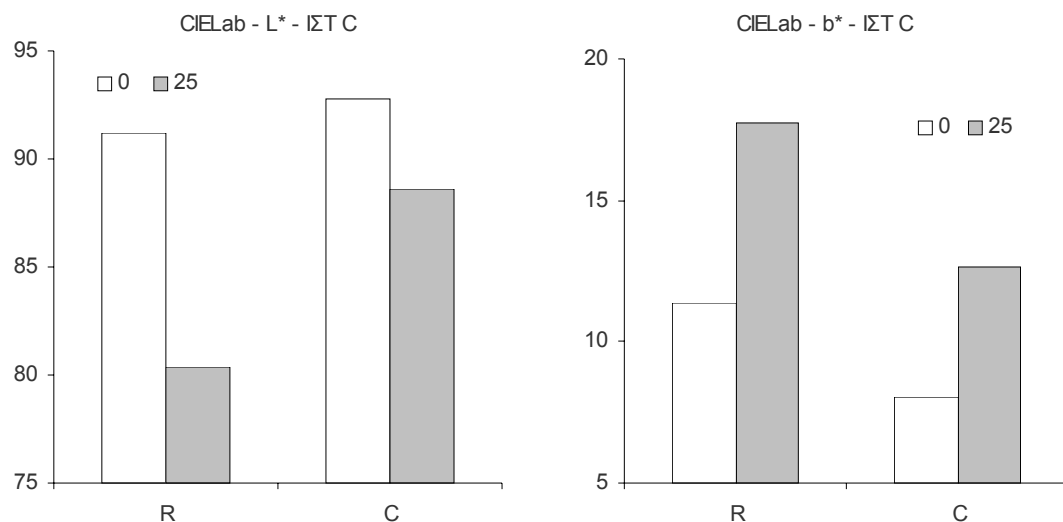
Στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος.

CIE Lab - L* - ΙΣΤ C					
	0	25	$\Delta(L^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	91,19	80,39	-0,4321	100	0
C	92,82	88,64	-0,1674	39	-61

Πίνακας 104: Αποτελέσματα μετρήσεων L^* , Ιστορικό C. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της L^* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.

CIE Lab - b* - ΙΣΤ C					
	0	25	$\Delta(b^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	11,37	17,74	0,2548	100	0
C	8,04	12,65	0,1848	73	-27

Πίνακας 105: Αποτελέσματα μετρήσεων b^* , Ιστορικό C. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της b^* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



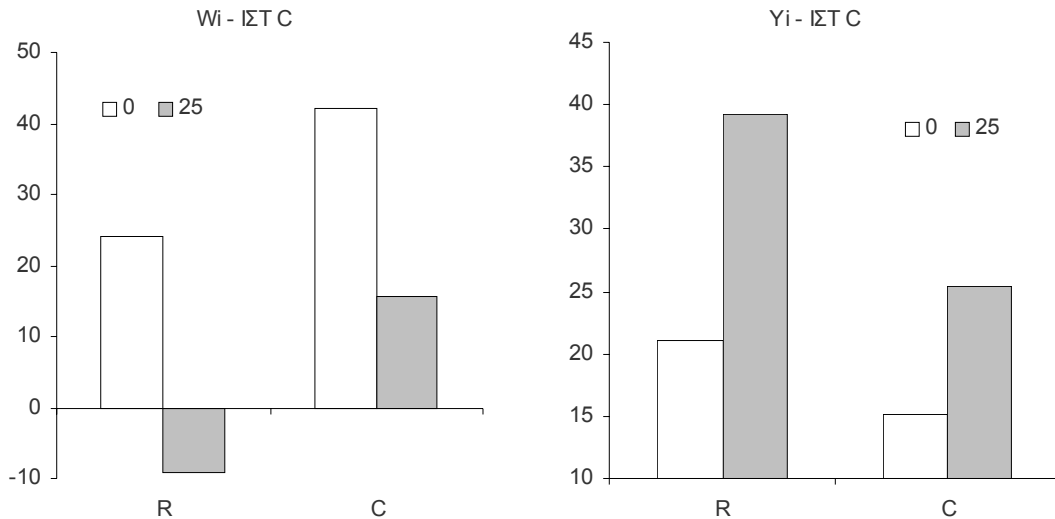
Εικόνα 197: Αποτελέσματα μετρήσεων L^* και b^* , Ιστορικό C.

Wi - ΙΣΤ C					
	0	25	$\Delta(Wi)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	24,2	-9,2	-1,3338	100	0
C	42,1	15,6	-1,0584	79	-21

Πίνακας 106: Αποτελέσματα μετρήσεων W_i , Ιστορικό C. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του W_i καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.

Yi - ΙΣΤ C					
	0	25	$\Delta(Y_i)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	21,1	39,2	0,7223	100	0
C	15,2	25,4	0,4101	57	-43

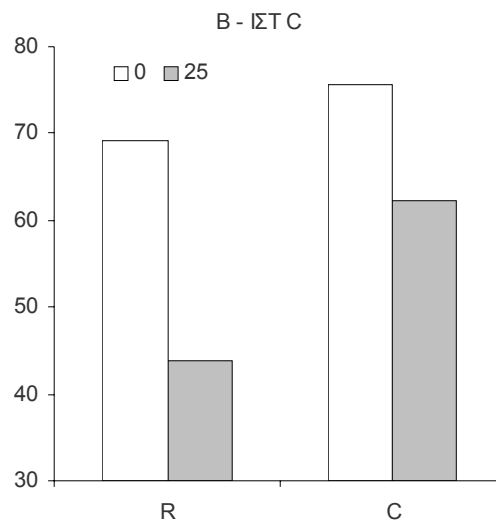
Πίνακας 107: Αποτελέσματα μετρήσεων Y_i , Ιστορικό C. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του Y_i καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.



Εικόνα 198: Αποτελέσματα μετρήσεων W_i και Y_i , Ιστορικό C.

B - ΙΣΤ C					
	0	25	$\Delta(B)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	69,3	43,7	-1,0219	100	0
C	75,6	62,2	-0,5389	53	-47

Πίνακας 108: Αποτελέσματα μετρήσεων B, Ιστορικό C. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της B καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 199: Αποτελέσματα μετρήσεων B (Brightness), Ιστορικό C.

10.7.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα αποξινισμένα δείγματα έχουν καλύτερο χρώμα από τα μη συντηρημένα: έχουν υψηλότερη λαμπρότητα (υψηλότερες τιμές L^* , B), είναι πιο λευκά (υψηλότερη τιμή W_i) και λιγότερο κίτρινα (χαμηλότερες τιμές b^* , Y_i). Η τεχνητή γήρανση προκάλεσε χειροτέρευση του χρώματος όλων των δειγμάτων, επηρέασε όμως πολύ λιγότερο τα αποξινισμένα δείγματα. Η παράμετρος W_i πήρε αρνητική τιμή μετά τη γήρανση. Η παράμετρος W_i δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε κίτρινα χαρτιά. Η ταχύτητα χειροτέρευσης του χρώματος είναι μικρότερη για τα αποξινισμένα δείγματα.

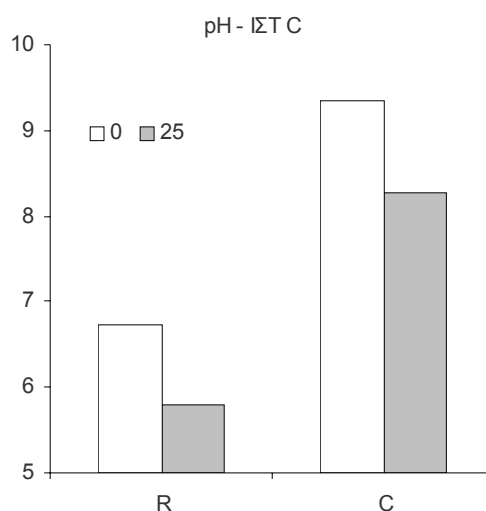
10.7.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος

10.7.2.6.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH.

pH - ΙΣΤ C						
	0	25	$\Delta(\text{pH})/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	6,74	5,79	-0,0380	100	0	
C	9,36	8,27	-0,0434	114	14	

Πίνακας 109: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Ιστορικό C. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του pH καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης του ως προς το R.



Εικόνα 200: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Ιστορικό C.

10.7.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αποξίνιση προκάλεσε σημαντική αύξηση του pH του χαρτιού. Το αλκαλικό απόθεμα παρουσιάζει ικανοποιητική σταθερότητα, αφού μετά την τεχνητή γήρανση έχει παραμείνει υψηλότερο του 8.

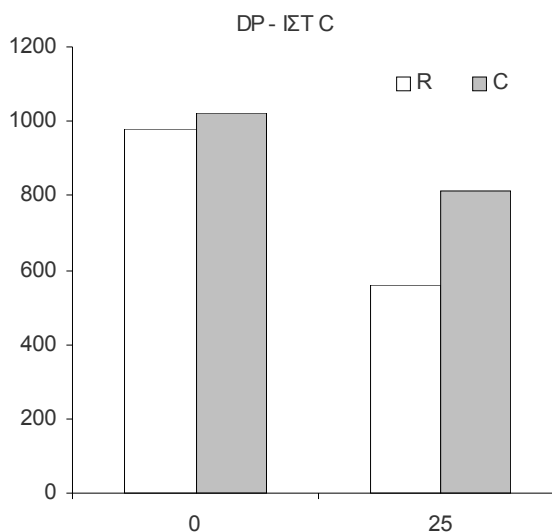
10.7.2.7. Υπολογισμός Βαθμού Πολυμερισμού

10.7.2.7.1. Αποτελέσματα

Στους πίνακες και τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του βαθμού πολυμερισμού.

		DP - ΙΣΤ C				
		0	25	Δ(DP)/Δt	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	981	562	-16,8	100	0	
C	1024	815	-8,3	50	-50	

Πίνακας 110: DP δειγμάτων σειράς ΙΣΤ C. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του DP καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.



Εικόνα 201: Ελάττωση του DP δειγμάτων ΙΣΤ C

Με βάση τις τιμές του DP υπολογίστηκε το % ποσοστό των γλυκοζιτικών δεσμών που έσπασαν. Χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος (Βλ. Θεωρ. Μέρος, Κινητική της Υδρόλυσης).

$$\delta\% = 100 \cdot \left(\frac{2}{DP_{wt}} - \frac{2}{DP_{wo}} \right)$$

	δ %
R	0,1520
C	0,0500

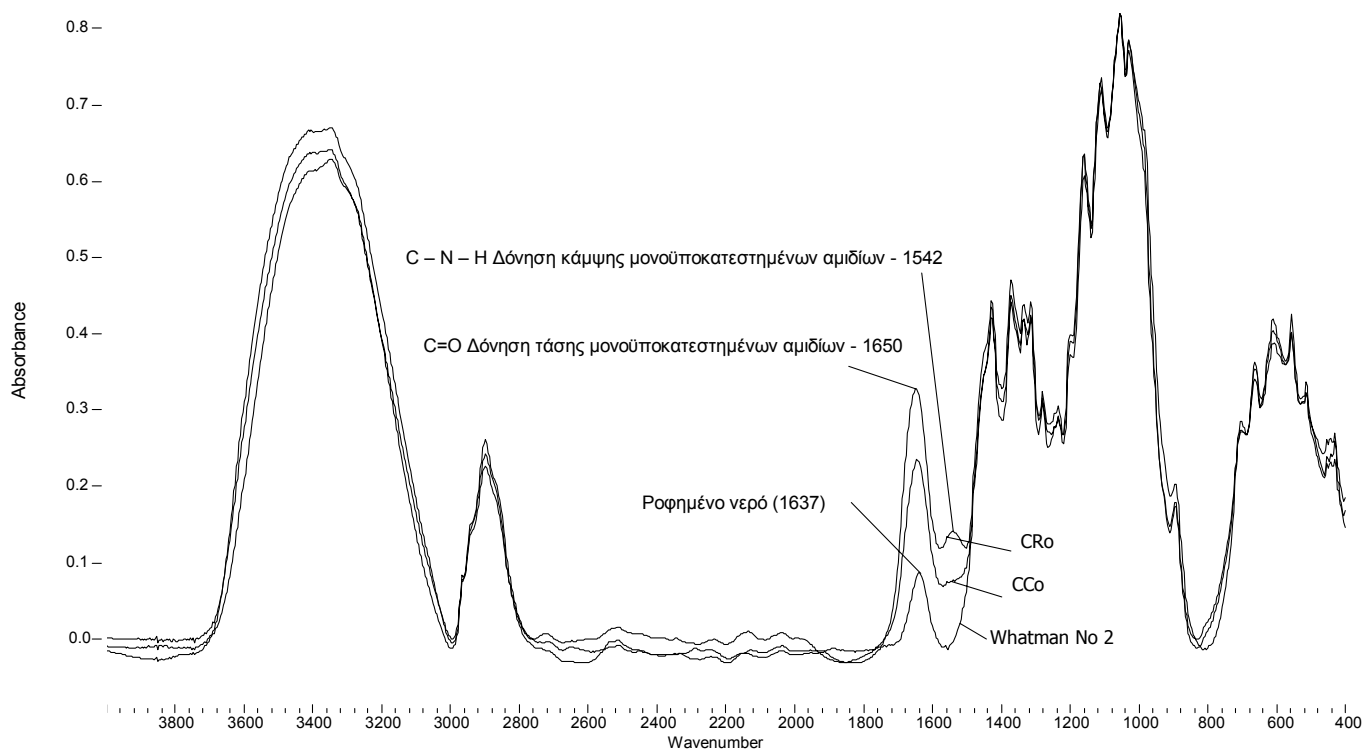
Πίνακας 111: δ% μετά από 25 ημέρες ΤΓ, ΙΣΤ C

10.7.2.7.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Σαν άμεση συνέπεια της αποξίνισης, παρατηρείται η αύξηση του DP που συναντήσαμε και στην σειρά ΙΣΤ Β. Η αποξίνιση δρα προστατευτικά περιορίζοντας την υδρόλυση της κυτταρίνης. Αυτό φαίνεται από τις υψηλότερες τιμές DP των αποξινισμένων δειγμάτων έναντι των μη κατεργασμένων. Εξάλλου, το ποσοστό των δεσμών που έσπασαν στα αποξινισμένα δείγματα είναι μόνο το 33 % του ποσοστού των δεσμών που έσπασαν στα μη αποξινισμένα δείγματα. Ο ρυθμός ελάττωσης του DP είναι επίσης σημαντικά χαμηλότερος για τα αποξινισμένα δείγματα.

10.7.2.8. Φασματοσκοπία FTIR

10.7.2.8.1. Αποτελέσματα - Συζήτηση - Συμπεράσματα



Εικόνα 202: Φάσματα FTIR των ΙΣΤ CR_o, CC_o και χαρτιού Whatman R_o. Και στα τρία φάσματα έχει γίνει διόρθωση γραμμής βάσης (baseline correction)

Τα φάσματα FTIR της σειράς ΙΣΤ C περιέχουν τις ίδιες κορυφές (1650 cm^{-1} , δόνηση τάσης του C=O μονο-υποκατεστημένων αμιδίων και 1542 cm^{-1} , κάμψη του C – N – H μονο-υποκατεστημένων αμιδίων) όπως και των σειρών ΙΣΤ A και B και δείχνουν ότι έχει χρησιμοποιηθεί ζελατίνη για το κολλάρισμα. Στην παραπάνω εικόνα φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης στο υπερίωδες του χαρτιού ΙΣΤ A πριν και μετά την αποξίνιση, καθώς και του χαρτιού Whatman. Δεδομένου ότι η ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών της ζελατίνης ελαττώνεται μετά την αποξίνιση, ένα μέρος της πρέπει να έχει απομακρυνθεί από τα λουτρά της αποξίνισης. Η τεχνητή γήρανση δεν προκάλεσε μεταβολές ανιχνεύσιμες με φασματοσκοπία υπερύθρου.

10.7.2.9. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

10.7.2.9.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας έχει υπολογιστεί όπως και στη σειρά Whatman X.

ΙΣΤ C - CrI	
Ημέρες γήρανσης	R
0	91,3
15	91,1

Πίνακας 112: Αποτελέσματα υπολογισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας, Hist C.

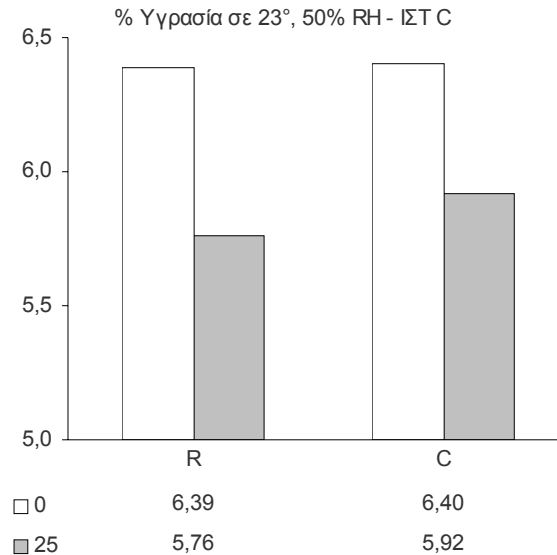
10.7.2.9.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα δεν δείχνουν σημαντική μεταβολή του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά την εξέλιξη της γήρανσης. Λόγω έλλειψης χαρτιού της σειράς αυτής έχει γίνει μία μόνο μέτρηση για κάθε δείγμα και μόνο για τα μη συντηρημένα δείγματα.

10.7.2.10. Υπολογισμός Περιεχόμενης Υγρασίας σε πρότυπες συνθήκες

10.7.2.10.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού της % περιεχόμενης υγρασίας (επί κλιματισμένου βάρους) σε πρότυπες συνθήκες ($\theta = 23^\circ$, 50% RH).



Εικόνα 203: % περιεχόμενη υγρασία σε πρότυπες συνθήκες, ΙΣΤ C

10.7.2.10.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με των σειρών Whatman. Η τεχνητή γήρανση έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της περιεχόμενης υγρασίας σε πρότυπες συνθήκες των δειγμάτων. Μικρότερη ελάττωση παρουσιάζουν τα αποξηνισμένα δείγματα.

10.7.2.11. Μεταβολές του Πορώδους

10.7.2.11.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα

Μεταβολή του όγκου

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μεταβολές των διαστάσεων (CD: cross direction, κάθετα στα νερά, MD: machine direction, παράλληλα με τα νερά, ZD: πάχος) του χαρτιού ΙΣΤ C πριν και μετά την αποξίνιση και η από αυτές υπολογιζόμενη μεταβολή του όγκου επί τοις %.

	ΠΡΙΝ	ΜΕΤΑ	V ΠΡΙΝ	V ΜΕΤΑ	ΔV	ΔV %
C-CD	55,17	54,87				
C-MD	10,25	10,22	85,77	88,32	2,55	2,98
C-ZD	0,1517	0,1575				

Πίνακας 113: Μεταβολές στις διαστάσεις και τον όγκο, ΙΣΤ C. Οι διαστάσεις CD και MD εκφράζονται σε cm, η ZD σε mm και ο όγκος σε mm³.

Παρατηρούμε μικρή συρρίκνωση στις δύο κατευθύνσεις του φύλλου και αύξηση του πάχους. Οι μεταβολές αυτές συνολικά προκαλούν μια αύξηση του όγκου της τάξης του 3% περίπου. Η αύξηση αυτή του όγκου προκαλεί ανάλογη αύξηση του πορώδους του χαρτιού.

10.8. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό F

10.8.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση

Τα δείγματα της σειράς F υπέστησαν αποξίνιση σε ολόκληρα φύλλα με ημικορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου. Δε μετρήθηκαν τα pH των διαφόρων λουτρών κατά τη διαδικασία της αποξίνισης. Η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε ξηρό φούρνο στους 105°C.

Πριν από τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών, οι λωρίδες του χαρτιού προκλιματίστηκαν για 1 ημέρα στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $25 \pm 2\%$ και μετά κλιματίστηκαν για 24 ώρες στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $50 \pm 2\%$ RH. Στις ίδιες συνθήκες έγιναν και οι μετρήσεις.

Η δοκιμή φλορογλυκίνης ήταν αρνητική και το Raspail test θετικό, άρα το χαρτί της σειράς F δεν περιέχει λγνίνη (χημικός πολτός) και έχει υποστεί υδροφοβίωση με ρητίνη (rosin).

10.8.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο

10.8.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)

10.8.2.1.1. Αποτελέσματα

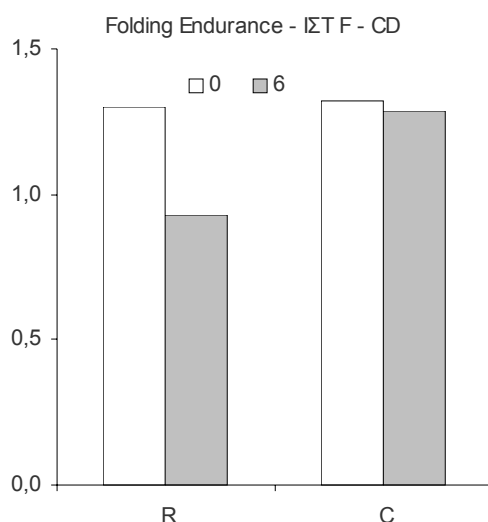
Στους πίνακες και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντοχής στις αναδιπλώσεις.

Αριθμός Αναδιπλώσεων - ΙΣΤ F - CD		
	0	6
R	20,9	9,0
C	21,6	20,9

Πίνακας 114: Αριθμός αναδιπλώσεων, Ιστορικό F, CD

Folding Endurance - ΙΣΤ F - CD					
	0	6	$\Delta(\text{FE})/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	1,30	0,93	-0,0622	100	0
C	1,32	1,29	-0,0055	9	-91

Πίνακας 115: Αντοχή στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό F, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της FS καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της FS ως προς το R.



Εικόνα 204: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό F, CD

10.8.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η μικρή αύξηση της FE που παρατηρείται σαν άμεση συνέπεια της αποξίνισης δεν είναι στατιστικά σημαντική. Αντίθετα, είναι στατιστικά σημαντική η διαφορά μεταξύ των FR6 και FC6. Τα αποξινισμένα δείγματα διατηρούν σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό της αντοχής τους σε σχέση με τα ακατέργαστα μετά την τεχνητή γήρανση. Η ταχύτητα της απώλειας της αντοχής είναι επίσης πολύ μικρότερη για τα αποξινισμένα δείγματα.

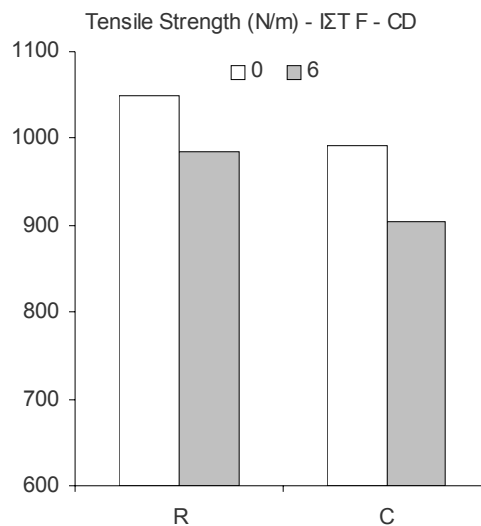
10.8.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength)

10.8.2.2.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της εφελκυστικής αντοχής.

Tensile Strength (N/m) - ΙΣΤ F - CD					
	0	6	$\Delta(TS)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	1050	984	-11,02	100	0
C	992	904	-14,71	134	34

Πίνακας 116: Εφελκυστική αντοχή, Ιστορικό F, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της TS καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της TS ως προς το R.



Εικόνα 205: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στον εφελκυσμό, Ιστορικό F, CD

10.8.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η ελάττωση της TS που προκλήθηκε από την αποξίνιση είναι στατιστικά σημαντική και έχει παρατηρηθεί σε όλα τα προηγούμενα δείγματα. Η επέμβαση συντήρησης προκάλεσε άμεση ελάττωση της TS αλλά και η τελική τιμή της μετά την τεχνητή γήρανση είναι μικρότερη για τα συντηρημένα δείγματα από ό,τι για τα ασυντηρητα. Η ταχύτητα επίσης της απώλειας της TS είναι μεγαλύτερη για τα συντηρημένα δείγματα. Το αποτέλεσμα της αποτίμησης με βάση την εφελκυστική αντοχή είναι αρνητικό.

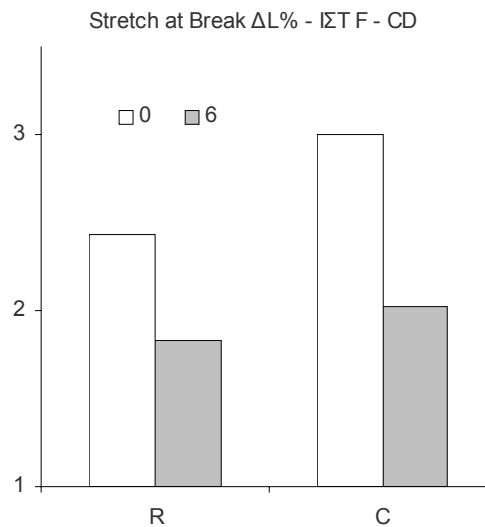
10.8.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (*Stretch at Break*)

10.8.2.3.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επιμήκυνσης κατά τη θραύση.

Stretch at Break $\Delta L\%$ - ΙΣΤ F - CD					
	0	6	$\Delta(SAB)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ . ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ . ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	2,43	1,83	-0,1005	100	0
C	3,00	2,03	-0,1625	162	62

Πίνακας 117: Επιμήκυνση κατά τη θραύση, Ιστορικό F, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της SAB καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της SAB ως προς το R.



Εικόνα 206: Αποτελέσματα μετρήσεων επιμήκυνσης κατά τη θραύση, Ιστορικό F, CD

10.8.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αύξηση της SAB που προκλήθηκε από την αποξίνιση είναι στατιστικά σημαντική. Η τελική τιμή της SAB των αποξινισμένων δειγμάτων είναι οριακά υψηλότερη από των μη κατεργασμένων. Η ταχύτητα της απώλειας της SAB είναι μεγαλύτερη για τα αποξινισμένα δείγματα.

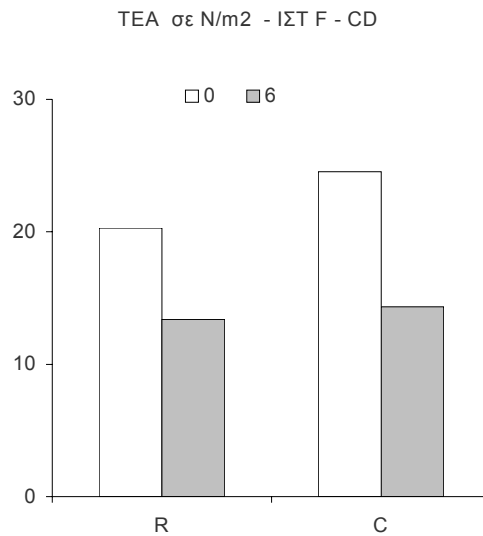
10.8.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό

10.8.2.4.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό.

TEA σε N/m ² - ΙΣΤ F - CD					
	0	6	$\Delta(\text{TEA})/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	20,3	13,4	-1,1502	100	0
C	24,5	14,3	-1,6989	148	48

Πίνακας 118: Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Ιστορικό F, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της TEA καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 207: Αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Ιστορικό F, CD

10.8.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αύξηση της TEA που προκλήθηκε από την αποξίνιση είναι στατιστικά σημαντική. Η τελική τιμή της TEA των αποξινισμένων δειγμάτων είναι οριακά υψηλότερη από των μη κατεργασμένων. Η ταχύτητα της απώλειας της TEA είναι μεγαλύτερη για τα αποξινισμένα δείγματα.

10.8.2.5. Χρωματομετρία

10.8.2.5.1. Αποτελέσματα

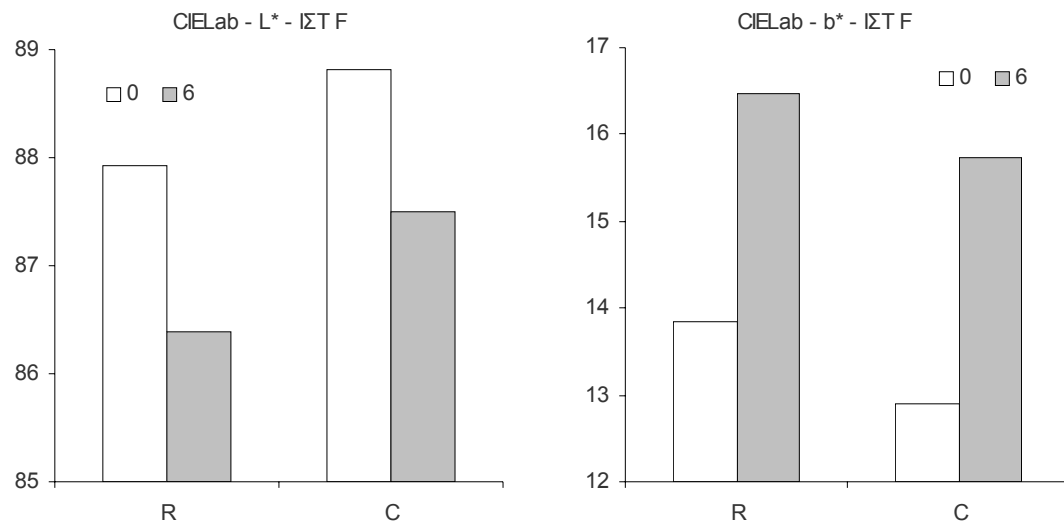
Στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος.

	CIE Lab - L* - ΙΣΤ F			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	6	$\Delta(L^*)/\Delta t$		
R	87,93	86,40	-0,2548	100	0
C	88,81	87,50	-0,2174	85	-15

Πίνακας 119: Αποτελέσματα μετρήσεων L^* , Ιστορικό F. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της L^* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.

	CIE Lab - b* - ΙΣΤ F			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	6	$\Delta(b^*)/\Delta t$		
R	13,84	16,47	0,4369	100	0
C	12,89	15,72	0,4717	108	8

Πίνακας 120: Αποτελέσματα μετρήσεων b^* , Ιστορικό F. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της b^* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



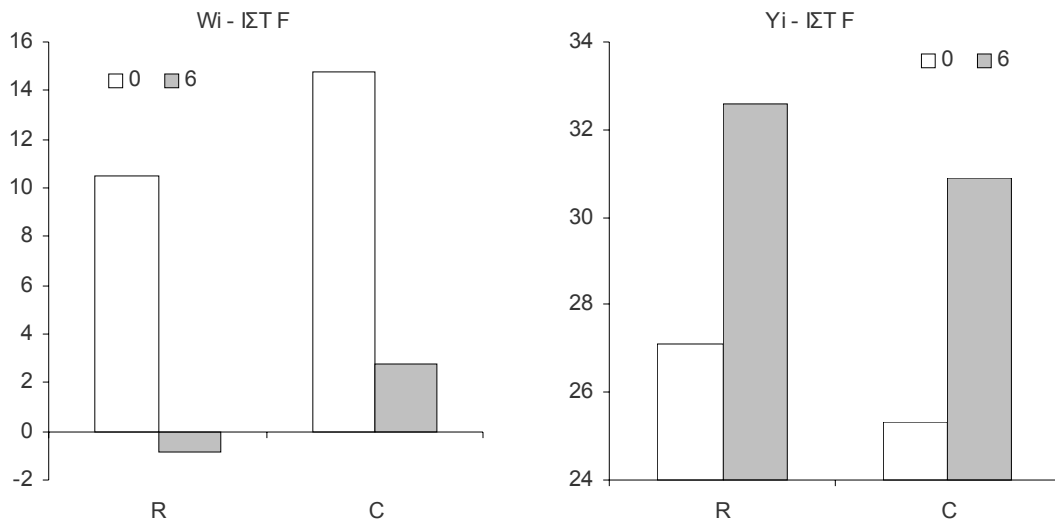
Εικόνα 208: Αποτελέσματα μετρήσεων L^* και b^* , Ιστορικό F.

	Wi - ΙΣΤ F			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	6	$\Delta(Wi)/\Delta t$		
R	10,5	-0,9	-1,8919	100	0
C	14,8	2,7	-2,0111	106	6

Πίνακας 121: Αποτελέσματα μετρήσεων W_i , Ιστορικό F. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του W_i καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.

	Yi - ΙΣΤ F			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	6	$\Delta(Yi)/\Delta t$		
R	27,1	32,6	0,9069	100	0
C	25,3	30,9	0,9259	102	2

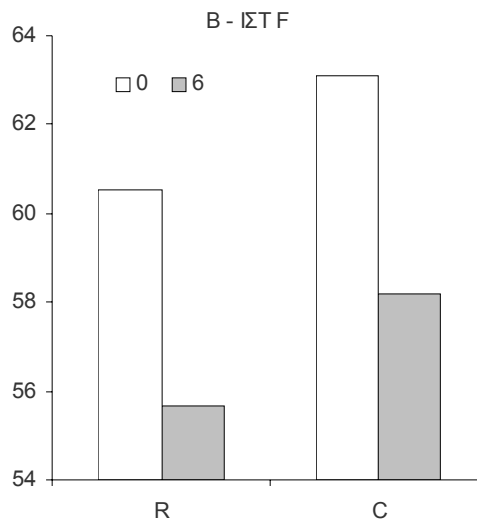
Πίνακας 122: Αποτελέσματα μετρήσεων Y_i , Ιστορικό F. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του Y_i καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.



Εικόνα 209: Αποτελέσματα μετρήσεων W_i και Y_i , Ιστορικό F.

Brightness - ΙΣΤ F					
	0	6	$\Delta B/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	60,5	55,7	-0,8079	100	0
C	63,1	58,2	-0,8167	101	1

Πίνακας 123: Αποτελέσματα μετρήσεων B, Ιστορικό F. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της B καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της ως προς το R.



Εικόνα 210: Αποτελέσματα μετρήσεων B (Brightness), Ιστορικό F.

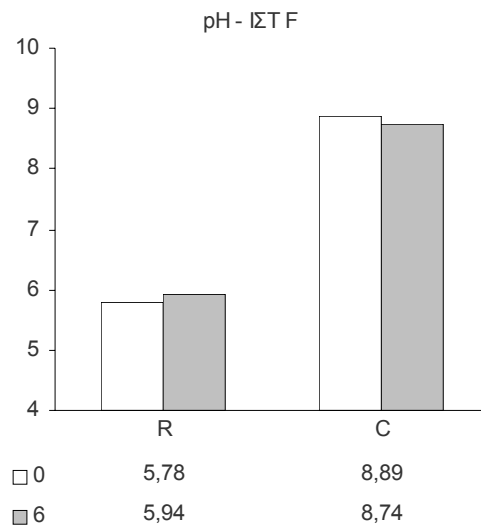
10.8.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα αποξινισμένα δείγματα έχουν καλύτερο χρώμα τόσο πριν όσο και μετά την τεχνητή γήρανση. Η αποξίνιση έχει σαν αποτέλεσμα την αισθητική αναβάθμιση των δειγμάτων. Ο ρυθμός της χειροτέρευσης των χρωματικών παραμέτρων είναι περίπου ο ίδιος για τα κατεργασμένα και μη δείγματα

10.8.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος

10.8.2.6.1. Αποτελέσματα

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH.



Εικόνα 211: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Ιστορικό F.

10.8.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αποξίνιση προκάλεσε σημαντική αύξηση του pH των δειγμάτων (περίπου 3 μονάδες). Το αλκαλικό απόθεμα ήταν αρκούντως σταθερό, αφού η τεχνητή γήρανση δεν προκάλεσε σημαντική ελάττωση του pH των αποξινισμένων δειγμάτων. Αξιοσημείωτη είναι η αύξηση του pH των ασυντήρητων δειγμάτων με την τεχνητή γήρανση. Η αύξηση αυτή είναι στατιστικά σημαντική και επιβεβαιώθηκε με 3 επαναλήψεις. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάστηκε μόνο στη σειρά F και ίσως οφείλεται σε μόλυνση των δειγμάτων.

10.9. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό G

10.9.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση

Τα δείγματα της σειράς G υπέστησαν αποξίνιση σε ολόκληρα φύλλα με ημικορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου. Δε μετρήθηκαν τα pH των διαφόρων λουτρών κατά τη διαδικασία της αποξίνισης. Η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε ξηρό φούρνο στους 105°C.

Πριν από τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών, οι λωρίδες του χαρτιού προκλιματίστηκαν για 1 ημέρα στους 23 ± 1°C και 25 ± 2% και μετά κλιματίστηκαν για 24 ώρες στους 23 ± 1°C και 50 ± 2% RH. Στις ίδιες συνθήκες έγιναν και οι μετρήσεις.

Η δοκιμή φλορογλυκίνης ήταν αρνητική και το Raspail test θετικό, άρα το χαρτί της σειράς G δεν περιέχει λιγνίνη (χημικός πολτός) και έχει υποστεί υδροφοβίωση με ρητίνη (rosin).

10.9.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο

10.9.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)

10.9.2.1.1. Αποτελέσματα

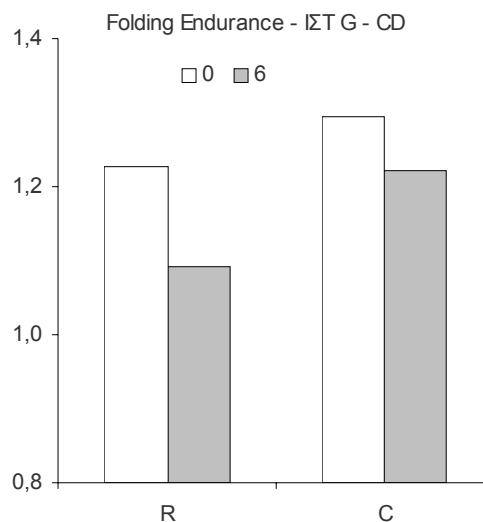
Στους πίνακες και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντοχής στις αναδιπλώσεις.

Αριθμός Αναδιπλώσεων - ΙΣΤ G - CD		
	0	6
R	17,6	12,8
C	20,5	17,2

Πίνακας 124: Αριθμός αναδιπλώσεων, Ιστορικό G, CD

Folding Endurance - ΙΣΤ G - CD					
	0	6	Δ(FE)/Δt	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	1,23	1,09	-0,0227	100	0
C	1,29	1,22	-0,0122	54	-46

Πίνακας 125: Αντοχή στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό G, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της FS καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της FS ως προς το R.



Εικόνα 212: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό G, CD



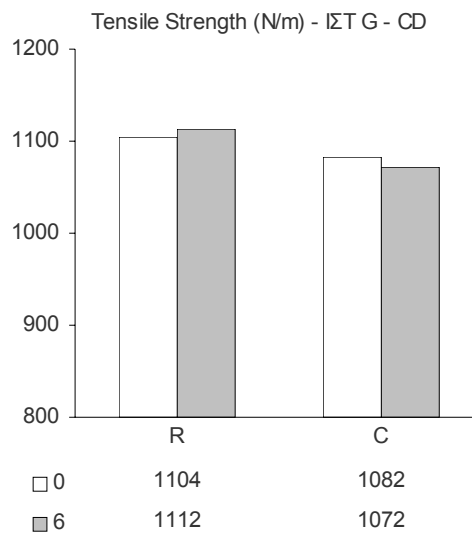
10.9.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αύξηση της FE που παρατηρείται σαν άμεση συνέπεια της αποξίνισης δεν είναι στατιστικά σημαντική. Αντίθετα, είναι στατιστικά σημαντική η διαφορά μεταξύ των GR6 και GC6. Τα αποξινισμένα δείγματα διατηρούν μεγαλύτερο ποσοστό της αντοχής τους σε σχέση με τα ακατέργαστα μετά την τεχνητή γήρανση. Η ταχύτητα της απώλειας της αντοχής είναι επίσης μικρότερη για τα αποξινισμένα δείγματα.

10.9.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength)

10.9.2.2.1. Αποτελέσματα

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της εφελκυστικής αντοχής.



Εικόνα 213: Αποτελέσματα μετρήσεων εφελκυστικής αντοχής, Ιστορικό G, CD.

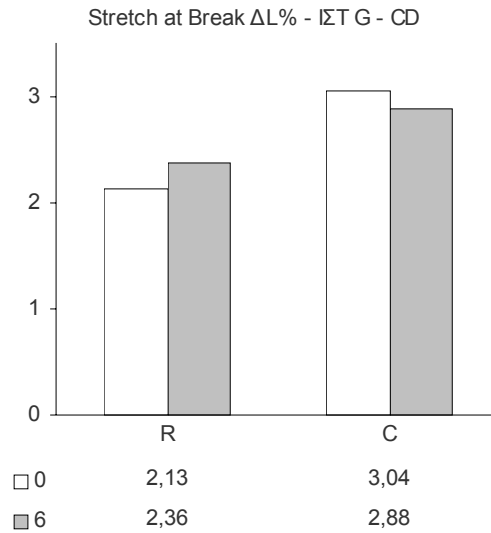
10.9.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η ελάττωση της TS που προκλήθηκε από την αποξίνιση δεν είναι στατιστικά σημαντική. Οι μεταβολές που παρατηρήθηκαν είναι μικρές και βρίσκονται στην περιοχή του πειραματικού σφάλματος. Μεγαλύτεροι χρόνοι τεχνητής γήρανσης θα μπορούσαν ίσως να δώσουν σαφέστερα αποτελέσματα.

10.9.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (*Stretch at Break*)

10.9.2.3.1. Αποτελέσματα

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επιμήκυνσης κατά τη θραύση.



Εικόνα 214: Αποτελέσματα μετρήσεων επιμήκυνσης κατά τη θραύση, Ιστορικό G, CD.

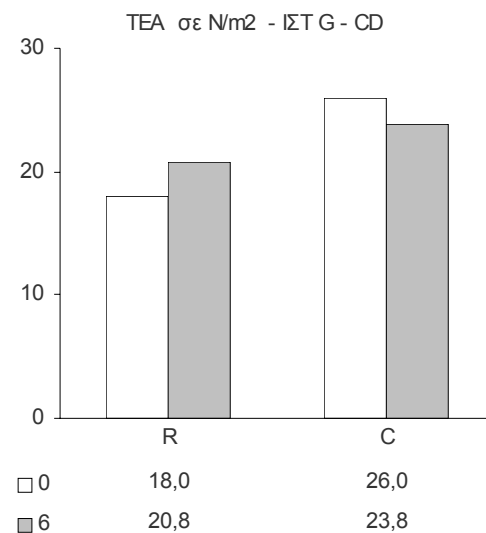
10.9.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αύξηση της SAB που προκλήθηκε από την αποξίνιση είναι στατιστικά σημαντική. Τα αποξινισμένα δείγματα έχουν μεγαλύτερη τιμή SAB μετά την τεχνητή γήρανση από τα ακατέργαστα δείγματα. Η μικρή αύξηση της SAB των δειγμάτων R λόγω της τεχνητής γήρανσης δεν είναι στατιστικά σημαντική.

10.9.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό

10.9.2.4.1. Αποτελέσματα

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό.



Εικόνα 215: Αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Ιστορικό G, CD.

10.9.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Οι μεταβολές της TEA ακολουθούν τις τάσεις των μεταβολών της SAB. Η αύξηση της TEA που προκλήθηκε από την αποξίνιση είναι στατιστικά σημαντική. Τα αποξινισμένα δείγματα έχουν μεγαλύτερη τιμή TEA μετά την τεχνητή γήρανση από τα ακατέργαστα δείγματα. Η μικρή αύξηση της TEA που προήλθε από την τεχνητή γήρανση είναι στατιστικά σημαντική και μπορεί να οφείλεται σε ενδοδιασύνδεση των αλυσίδων κυτταρίνης.

10.9.2.5. Χρωματομετρία

10.9.2.5.1. Αποτελέσματα

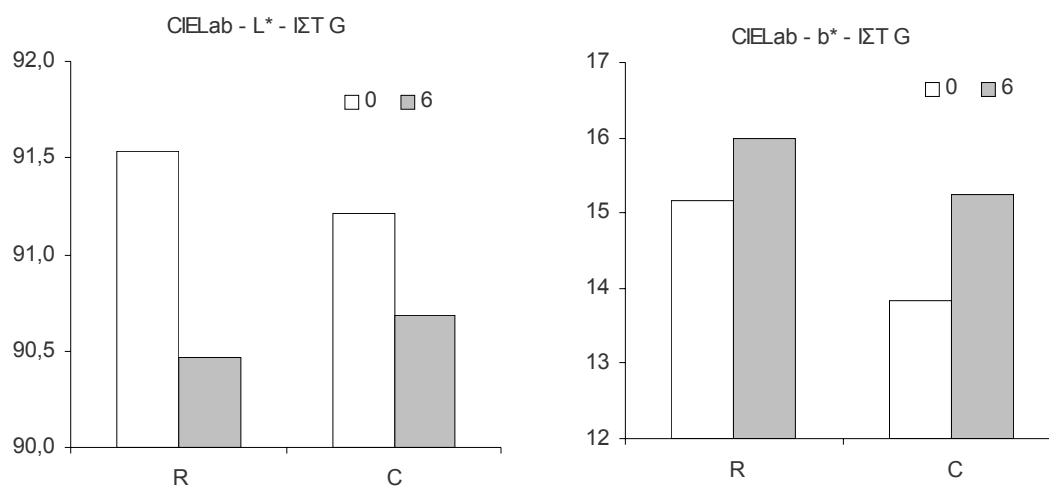
Στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος.

CIELab - L* - ΙΣΤ G					
	0	6	$\Delta(L^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	91,53	90,46	-0,1781	100	0
C	91,21	90,68	-0,0878	49	-51

Πίνακας 126: Αποτελέσματα μετρήσεων L*, Ιστορικό G. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της L* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.

CIELab - b* - ΙΣΤ G					
	0	6	$\Delta(b^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	15,17	16,00	0,1376	100	0
C	13,85	15,24	0,2328	169	69

Πίνακας 127: Αποτελέσματα μετρήσεων b*, Ιστορικό G. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της b* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



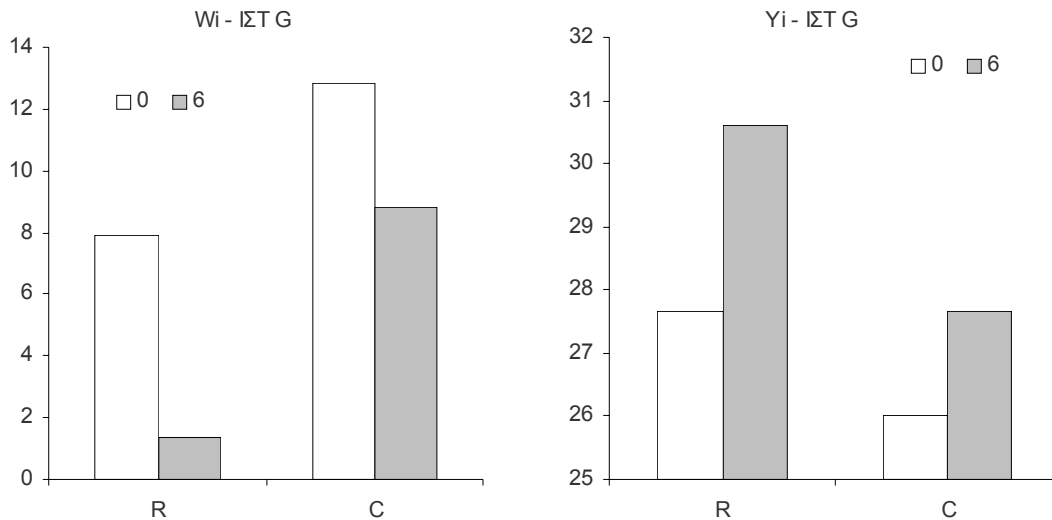
Εικόνα 216: Αποτελέσματα μετρήσεων L* και b*, Ιστορικό G.

Wi - ΙΣΤ G					
	0	6	$\Delta(Wi)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	7,9	1,3	-1,0981	100	0
C	12,8	8,8	-0,6667	61	-39

Πίνακας 128: Αποτελέσματα μετρήσεων Wi, Ιστορικό G. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του Wi καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.

Yi - ΙΣΤ G					
	0	6	$\Delta(Y_i)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	27,7	30,6	0,4907	100	0
C	26,0	27,7	0,2778	57	-43

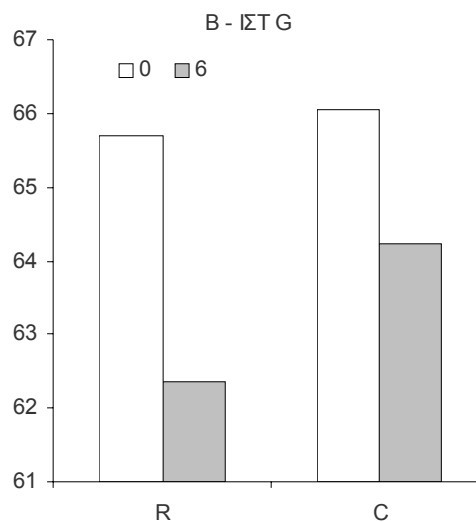
Πίνακας 129: Αποτελέσματα μετρήσεων Yi, Ιστορικό G. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του Yi καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.



Εικόνα 217: Αποτελέσματα μετρήσεων Wi και Yi, Ιστορικό G.

B - ΙΣΤ G					
	0	6	$\Delta B/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	65,7	62,3	-0,5589	100	0
C	66,1	64,2	-0,3056	55	-45

Πίνακας 130: Αποτελέσματα μετρήσεων B, Ιστορικό B. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της B καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 218: Αποτελέσματα μετρήσεων B (Brightness), Ιστορικό G.

10.9.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Όλες οι μεταβλητές χρώματος εκτός της L^* δείχνουν ότι τα αποξινισμένα δείγματα έχουν καλύτερο χρώμα και πριν και μετά την τεχνητή γήρανση. Η μεταβλητή L^* δείχνει μια χειροτέρευση της λαμπρότητας αμέσως μετά την αποξίνιση αλλά καλύτερη διατήρηση της λαμπρότητας μετά την αποξίνιση. Η μεταβλητή L^* θα έπρεπε κανονικά να μεταβάλλεται όπως και η μεταβλητή B , αφού και οι δύο μετρούν την λαμπρότητα του δείγματος. Η αναστροφή αυτή ίσως να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα, είναι πάντως μεμονωμένη και εμφανίζεται μόνο στη σειρά G . Η ταχύτητα χειροτέρευσης των μεταβλητών χρώματος είναι μικρότερη για τα αποξινισμένα δείγματα, με εξαίρεση τη μεταβλητή b^* .

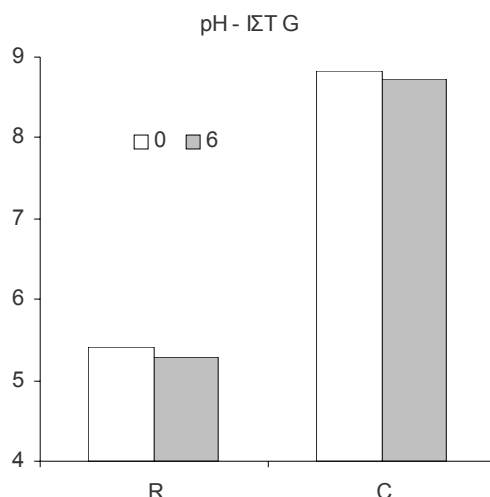
10.9.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος

10.9.2.6.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH.

	pH - ΙΣΤ G			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	6	$\Delta(\text{pH})/\Delta t$		
R	5,41	5,29	-0,0200	100	0
C	8,83	8,73	-0,0175	87	-13

Πίνακας 131: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Ιστορικό G. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του pH καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.



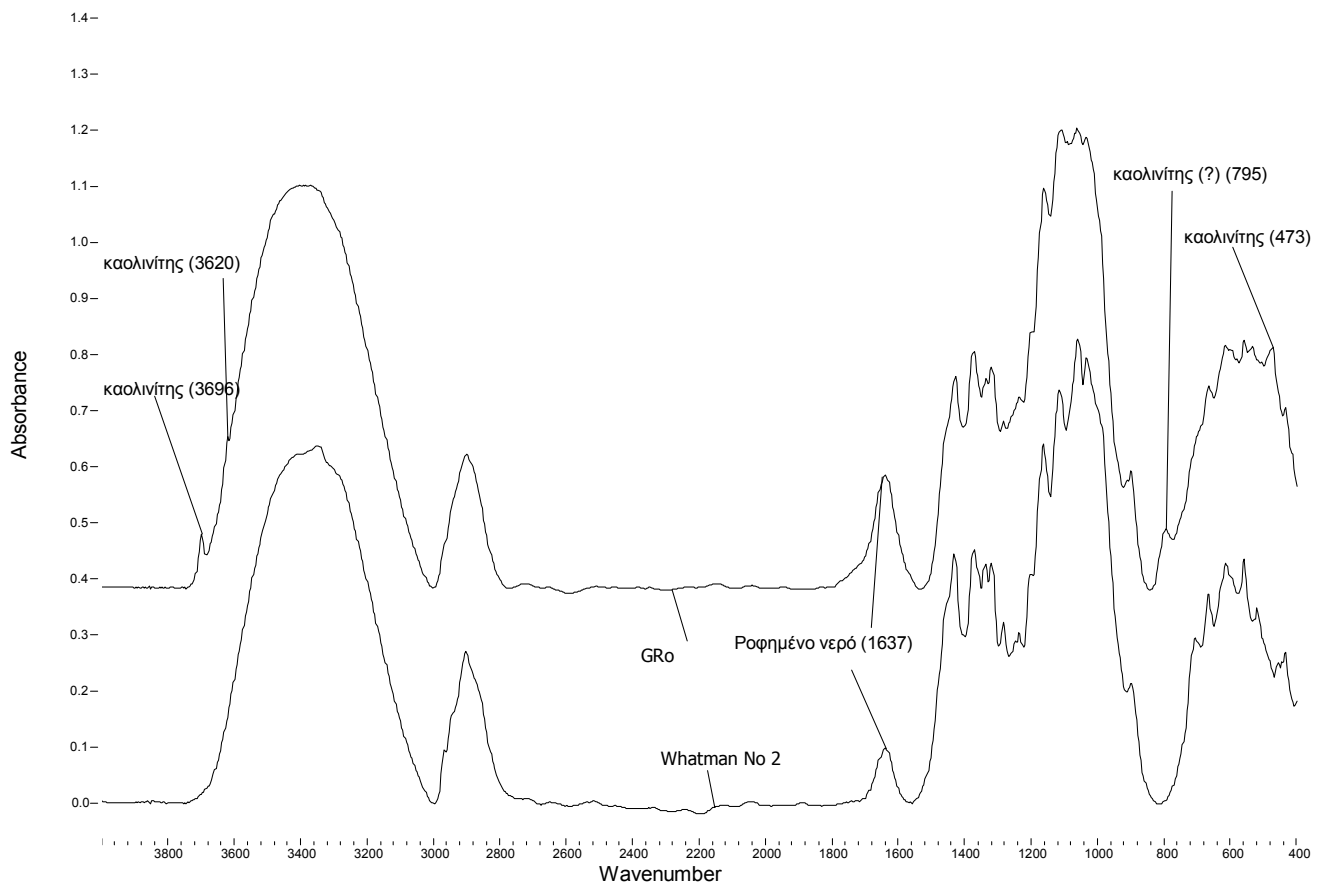
Εικόνα 219: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Ιστορικό G.

10.9.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αποξίνιση προκάλεσε σημαντική αύξηση ενώ η τεχνητή γήρανση μικρή ελάττωση του pH όλων των δειγμάτων. Το αλκαλικό απόθεμα ήταν αρκούντως σταθερό, όπως φάνηκε από τη μικρή μεταβολή του pH των αποξινισμένων δειγμάτων μετά τη τεχνητή γήρανση.

10.9.2.7. Φασματοσκοπία FTIR

10.9.2.7.1. Αποτελέσματα - Συζήτηση - Συμπεράσματα



Εικόνα 220: Φάσματα FTIR των δειγμάτων F και χαρτιού Whatman R₀. Και στα 2 φάσματα έχει γίνει διόρθωση γραμμής βάσης (baseline correction). Τα δύο φάσματα έχουν απομακρυνθεί κατακόρυφα για μεγαλύτερη ευκρίνεια.

Τα φάσματα της σειράς G εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές του καολινίτη (*Baker et al. 1989, Franceschi et al. 2001*). Ο καολινίτης, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, αποτελεί ένα από τα πιο συνηθισμένα υλικά επιβάρυνσης (filler) χαρτιών σύγχρονων με τα δείγματα της σειράς G (*Beazley 1991*). Η τεχνητή γήρανση και η συντήρηση δεν προκάλεσαν μεταβολές ανιχνεύσιμες με φασματοσκοπία υπεράυθρου.



10.10. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό Κ

10.10.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση

Οι επεμβάσεις συντήρησης, η τεχνητή γήρανση και ο κλιματισμός πραγματοποιήθηκαν ακριβώς όπως και στη σειρά ΙΣΤ Α, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκαν λουτρά των 2 λίτρων και ότι παράχθηκαν δείγματα R και C με χρόνους γήρανσης 0 και 7 ημερών. Λεπτομέρειες της κατεργασίας φαίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Κατεργασία	1° Λουτρό (30 min)		2° Λουτρό (30 min)		3° Λουτρό (30 min)	
		pH – αγ.		pH – αγ.		pH – αγ.
C	Απιον. H ₂ O	7,73 – 117,6	Απιον. H ₂ O	6,50 – 46,6	Ημικορ. Ca(OH) ₂	12,22 – 3,36 mS

Πίνακας 132: Κατεργασίες της σειράς δειγμάτων Ιστορικό Κ, MD. Στον πίνακα φαίνονται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας (σε μS) των λουτρών μετά την κάθε κατεργασία (pH απιονισμένου νερού: 5,5 αγωγιμότητα: 0,6 μS, pH κορεσμένου Ca(OH)₂: 12,61, pH ημικορεσμένου Ca(OH)₂: 12,38)

Κατεργασία	1° Λουτρό (30 min)		2° Λουτρό (30 min)		3° Λουτρό (30 min)	
		pH – αγ.		pH – αγ.		pH – αγ.
C	Απιον. H ₂ O	7,47 – 106,2	Απιον. H ₂ O	8,01 – 34,2	Ημικορ. Ca(OH) ₂	12,00 – 2,81 mS

Πίνακας 133: Κατεργασίες της σειράς δειγμάτων Ιστορικό Κ, CD. Στον πίνακα φαίνονται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας (σε μS) των λουτρών μετά την κάθε κατεργασία (pH απιονισμένου νερού: 5,5 αγωγιμότητα: 0,6 μS, pH κορεσμένου Ca(OH)₂: 12,48, pH ημικορεσμένου Ca(OH)₂: 12,18)

Πριν από τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών, οι λωρίδες του χαρτιού προκλιματίστηκαν για 1 ημέρα στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $25 \pm 2\%$ και μετά κλιματίστηκαν για 24 ώρες στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $50 \pm 2\%$ RH. Στις ίδιες συνθήκες έγιναν και οι μετρήσεις.

Η δοκιμή φλορογλυκίνης και το Raspail test ήταν θετικά, άρα το χαρτί της σειράς Κ περιέχει λιγνίνη (μηχανικός πολτός) και έχει υποστεί υδροφοβίωση με ρητίνη (rosin).

10.10.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο

10.10.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (*Folding Endurance*)

10.10.2.1.1. Αποτελέσματα

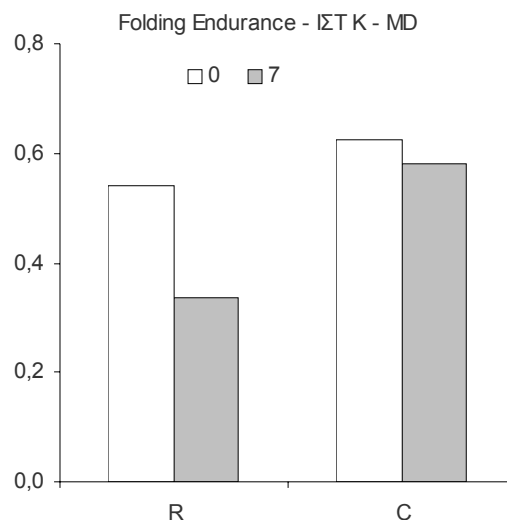
Στους πίνακες και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντοχής στις αναδιπλώσεις.

	Αριθμός Αναδιπλώσεων - ΙΣΤ Κ - MD	
	0	7
R	4,37	2,63
C	5,43	4,54

Πίνακας 134: Αριθμός αναδιπλώσεων, Ιστορικό Κ, MD

	Folding Endurance - ΙΣΤ Κ - MD			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	7	$\Delta(FE)/\Delta t$		
R	0,54	0,34	-0,0294	100	0
C	0,62	0,58	-0,0064	22	-78

Πίνακας 135: Αντοχή στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό Κ, MD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της FS καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της FS ως προς το R.



Εικόνα 221: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό Κ, MD

10.10.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα δείγματα της σειράς Κ (όπως και της σειράς L) έδωσαν μικρό αριθμό αναδιπλώσεων. Παρόλη την προσπάθεια που καταβλήθηκε για την εύρεση ιστορικών χαρτιών από μηχανικό πολτό με καλύτερες αντοχές, αυτό στάθηκε αδύνατο. Η χρήση σύγχρονων χαρτιών από μηχανικό πολτό θα μπορούσε να αποτελέσει μια λύση, η οποία όμως τελικά απορρίφθηκε λόγω του διαφορετικού τρόπου κατασκευής και της πολύ διαφορετικής σύστασής τους (περιέχουν αλκαλικό απόθεμα). Πάντως, η έρευνα για την εξεύρεση δειγμάτων από μηχανικό πολτό και οι δοκιμές που έγιναν σε διάφορα υποψήφια δείγματα μας έπεισε ότι τα δείγματα που επιλέχθηκαν είναι αντιπροσωπευτικά του τύπου τους, αφού όλα είχαν αντοχές παραπλήσιες με των δειγμάτων που τελικά παρουσιάζονται εδώ. Ο σχετικά μεγάλος αριθμός των επαναλήψεων (24) αυξάνει την εμπιστοσύνη στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται.

Η αύξηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις μετά την αποξίνιση δεν είναι στατιστικά σημαντική. Τα αποξινισμένα δείγματα διατήρησαν σημαντικό ποσοστό της αντοχής τους μετά την τεχνητή γήρανση. Η τιμή της FE των αποξινισμένων δειγμάτων είναι οριακά

υψηλότερη από των ασυντήρητων μετά την τεχνητή γήρανση. Ο ρυθμός απώλειας της αντοχής είναι επίσης σημαντικά χαμηλότερος για τα αποξινισμένα δείγματα.

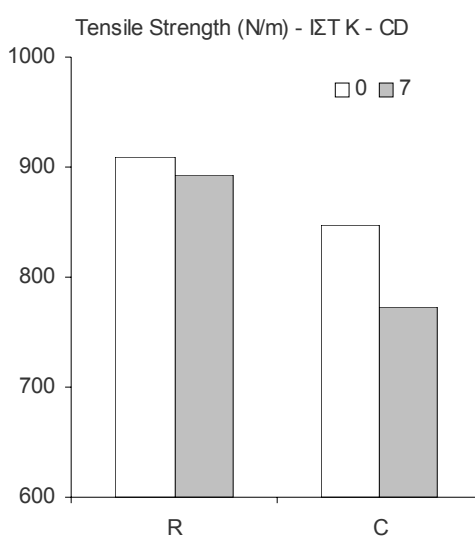
10.10.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength)

10.10.2.2.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της εφελκυστικής αντοχής.

Tensile Strength (N/m) - ΙΣΤ Κ - CD					
	0	7	$\Delta(TS)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	910	892	-2,50	100	0
C	848	773	-10,65	426	326

Πίνακας 136: Εφελκυστική αντοχή, Ιστορικό Κ, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της TS καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της TS ως προς το R.



Εικόνα 222: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στον εφελκυσμό, Ιστορικό Κ, CD

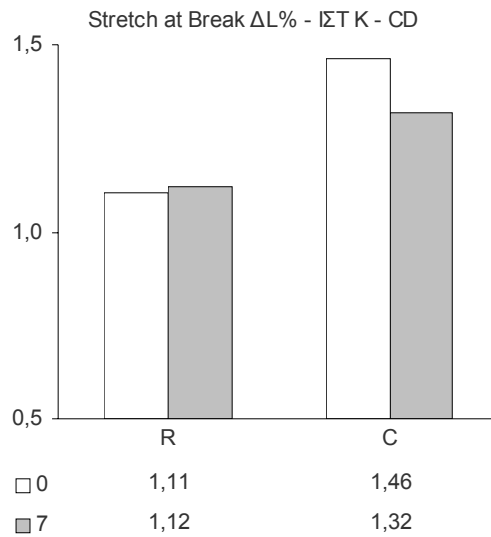
10.10.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η ελάττωση της TS που προκλήθηκε από την αποξίνιση είναι στατιστικά σημαντική και έχει παρατηρηθεί σε όλα τα προηγούμενα δείγματα. Η επέμβαση συντήρησης προκάλεσε άμεση ελάττωση της TS αλλά και η τελική τιμή της TS μετά την τεχνητή γήρανση είναι μικρότερη για τα συντηρημένα δείγματα από ό,τι για τα ασυντήρητα. Η ταχύτητα επίσης της απώλειας της TS είναι σημαντικά μεγαλύτερη για τα συντηρημένα δείγματα. Το αποτέλεσμα της αποτίμησης με βάση την εφελκυστική αντοχή είναι αρνητικό.

10.10.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (*Stretch at Break*)

10.10.2.3.1. Αποτελέσματα

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επιμήκυνσης κατά τη θραύση.



Εικόνα 223: Αποτελέσματα μετρήσεων επιμήκυνσης κατά τη θραύση, Ιστορικό Κ, CD

10.10.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αποξίνιση προκάλεσε την αύξηση της SAB που έχουμε συναντήσει σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν μέχρι τώρα, η οποία στην περίπτωση της σειράς Κ είναι στατιστικά σημαντική. Η τεχνητή γήρανση επηρεάζει ελάχιστα τα μη αποξινισμένα δείγματα και περισσότερο τα αποξινισμένα. Πάντως, η τιμή της SAB των συντηρημένων δειγμάτων μετά την τεχνητή γήρανση είναι υψηλότερη από την αρχική τιμή της.

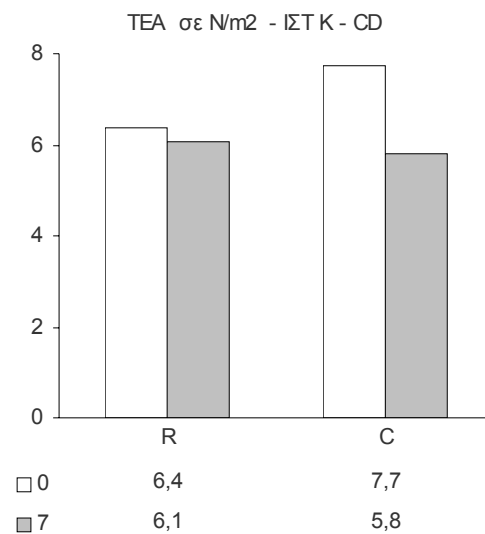
10.10.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό

10.10.2.4.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό.

TEA σε N/m ² - ΙΣΤ Κ - CD						
	0	7	$\Delta(\text{TEA})/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	6,4	6,1	-0,0442	100	0	
C	7,7	5,8	-0,2745	621	521	

Πίνακας 137: Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Ιστορικό Κ, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της TEA καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 224: Αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Ιστορικό Κ, CD

10.10.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αποξίνιση έχει σαν άμεσο αποτέλεσμα τη στατιστικά σημαντική αύξηση της TEA. Ενώ η τεχνητή γήρανση επηρεάζει πολύ λίγο τα ασυντήρητα δείγματα, τα συντηρημένα παρουσιάζουν σημαντική ελάττωση της TEA. Ο ρυθμός της ελάττωσης είναι μεγαλύτερος για τα συντηρημένα δείγματα.

10.10.2.5. Χρωματομετρία

10.10.2.5.1. Αποτελέσματα

Στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος.

CIE Lab - L* - ΙΣΤ Κ					
	0	7	$\Delta(L^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	78,47	74,47	-0,5721	100	0
C	77,34	76,09	-0,1788	31	-69

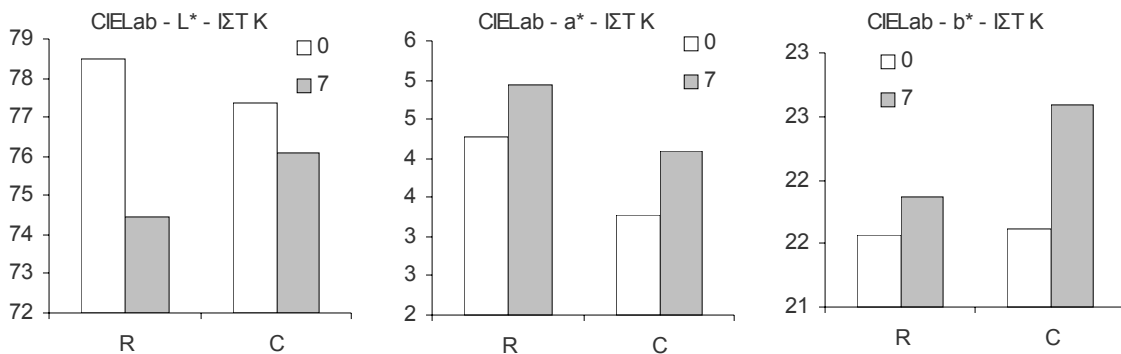
Πίνακας 138: Αποτελέσματα μετρήσεων L*, Ιστορικό Κ. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της L* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.

CIE Lab - a* - ΙΣΤ Κ					
	0	7	$\Delta(a^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	4,27	4,94	0,0958	100	0
C	3,28	4,09	0,1169	122	22

Πίνακας 139: Αποτελέσματα μετρήσεων a*, Ιστορικό Κ. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της a* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.

CIE Lab - b* - ΙΣΤ Κ					
	0	7	$\Delta(b^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	21,57	21,86	0,0416	100	0
C	21,62	22,59	0,1383	332	232

Πίνακας 140: Αποτελέσματα μετρήσεων b*, Ιστορικό Κ. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της b* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 225: Αποτελέσματα μετρήσεων L*, a* και b*, Ιστορικό Κ.

Wi - ΙΣΤ Κ					
	0	7	$\Delta(Wi)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	-20,5	-21,4	-0,1405	100	0
C	-21,3	-23,4	-0,2929	208	108

Πίνακας 141: Αποτελέσματα μετρήσεων Wi, Ιστορικό Κ. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του Wi καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.

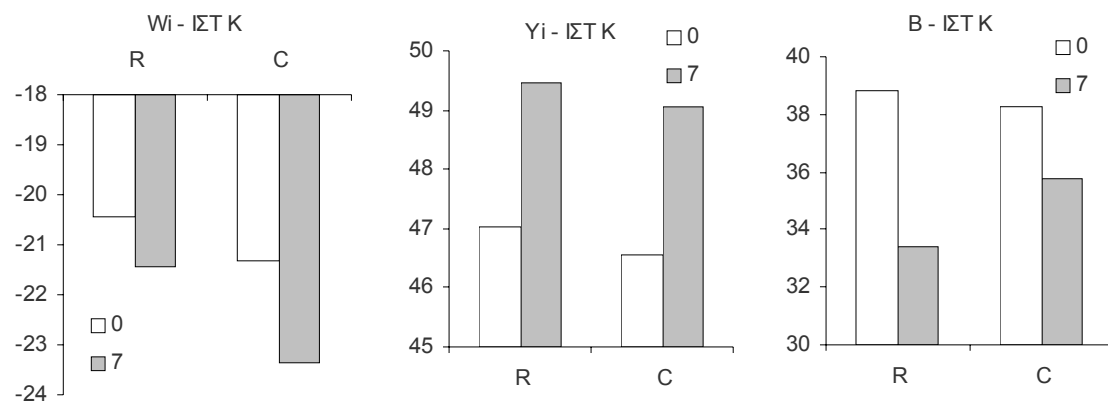


Yi - ΙΣΤ Κ					
	0	7	$\Delta(Y_i)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ
				ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	47,0	49,5	0,3500	100	0
C	46,6	49,1	0,3571	102	2

Πίνακας 142: Αποτελέσματα μετρήσεων Y_i , Ιστορικό Κ. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του Y_i καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.

B - ΙΣΤ Κ					
	0	7	$\Delta(B)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ
				ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	38,8	33,4	-0,7726	100	0
C	38,3	35,8	-0,3571	46	-54

Πίνακας 143: Αποτελέσματα μετρήσεων B, Ιστορικό Κ. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της B καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 226: Αποτελέσματα μετρήσεων W_i , Y_i και B, Ιστορικό Κ.

10.10.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος της σειράς Κ παρουσιάζουν διαφορετική εικόνα από των άλλων σειρών. Η αποξίνιση, ενώ στις προηγούμενες σειρές δειγμάτων προκαλούσε αύξηση της λαμπρότητας (L^* , B) και ελάττωση του κίτρινου χρώματος (b^* , Y_i) που συνήθως ήταν στατιστικά σημαντική, εδώ προκάλεσε στατιστικά σημαντική ελάττωση της λαμπρότητας και επηρέασε ελάχιστα το b^* και το Y_i . Λαμβάνοντας υπόψη την καθαριστική δράση του διαλύματος της αποξίνισης (επιβεβαιώθηκε από όλες τις προηγούμενες σειρές δειγμάτων), καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ταυτόχρονα με αυτή δρα μια άλλη διαδικασία που οδηγεί σε χειροτέρευση του χρώματος (η άλλη διαδικασία υπερισχύει στην σειρά δειγμάτων L που ακολουθεί). Το τελικό αποτέλεσμα καθορίζεται από την αναλογία των δύο αυτών δράσεων. Θεωρείται βέβαιο (βλ. και θεωρητικό μέρος) ότι η αιτία της χειροτέρευσης του χρώματος βρίσκεται στην οξειδωση της λιγνίνης από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο στο σχετικά έντονα αλκαλικό περιβάλλον του λουτρού αποξίνισης. Αφού τα αποξινισμένα δείγματα παρουσιάζονται εξίσου κίτρινα με τα μη αποξινισμένα, φαίνεται ότι τα προϊόντα οξειδωσης της λιγνίνης λόγω του αλκαλικού λουτρού αποξίνισης είναι αδιάλυτα. Αυτό θα μπορούσε να σημαίνει ότι οι χρωμοφόρες ομάδες παράγονται πάνω στα μακρομόρια της λιγνίνης και πολύ λιγότερο σε θραύσματα μικρού μοριακού βάρους που θα μπορούσαν να εκχυλιστούν από το λουτρό.

Η χρωματομετρία αποτελεί μια μη καταστρεπτική μέθοδο με εξαιρετικές δυνατότητες στην αποτίμηση όχι μόνον αισθητικών αλλά και χημικών μεταβολών μετά από επεμβάσεις συντήρησης. Οι χρωματικές πληροφορίες πριν και μετά την τεχνητή γήρανση μπορούν να συσχετιστούν με φυσικοχημικές μεταβολές, επιτρέποντας την εξαγωγή συμπερασμάτων για

την αποτελεσματικότητα της έκλυσης έγχρωμων συστατικών, τη φυσικοχημική σταθερότητα των δειγμάτων (χαμηλής λαμπρότητας κίτρινο χαρτί δείχνει την ύπαρξη όξινων έγχρωμων συστατικών που είναι προϊόντα προχωρημένης γήρανσης και αποσταθεροποιούν χημικά το δείγμα) και το ρυθμό της γήρανσής τους.

Η παρουσία του αλκαλικού αποθέματος, όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, έχει θετικό αποτέλεσμα στη λαμπρότητα των δειγμάτων μετά την τεχνητή γήρανση, αλλά επηρεάζει αρνητικά τη μεταβλητή b^* προκαλώντας αύξηση του κίτρινου χρώματος. Θετική είναι η επίδραση της αποξίνισης στην μεταβλητή a^* : Η a^* ελαττώνεται με την αποξίνιση και έχει μικρότερη τιμή για τα αποξινισμένα δείγματα μετά την τεχνητή γήρανση. Υπενθυμίζουμε εδώ ότι ελάττωση της a^* σημαίνει ελάττωση του κόκκινου χρώματος. Οι μεταβλητές L^* και B παρουσιάζουν παρόμοιες μεταβολές και η μια μπορεί να αντικαταστήσει την άλλη. Όσον αφορά τις μεταβλητές b^* και Y_i , η b^* παρουσιάζει μεγαλύτερες μεταβολές και φαίνεται να δίνει πιο ξεκάθαρα αποτελέσματα. Όπως είδαμε και παραπάνω, η μεταβλητή W_i παίρνει αρνητικές τιμές. Η μεταβλητή αυτή δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε πολύ κίτρινα χαρτιά.

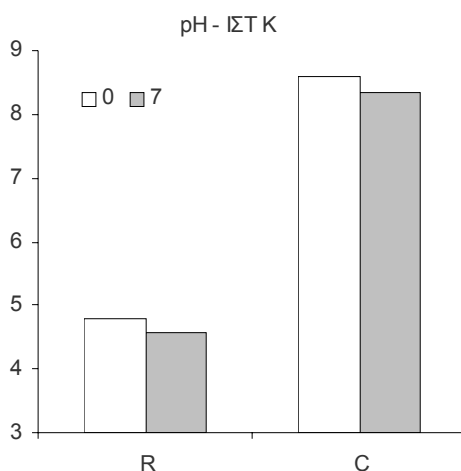
10.10.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος

10.10.2.6.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH.

	pH - ΙΣΤ Κ			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	7	$\Delta(\text{pH})/\Delta t$		
R	4,80	4,59	-0,0307	100	0
C	8,61	8,33	-0,0393	128	28

Πίνακας 144: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Ιστορικό Κ. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του pH καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης του ως προς το R.



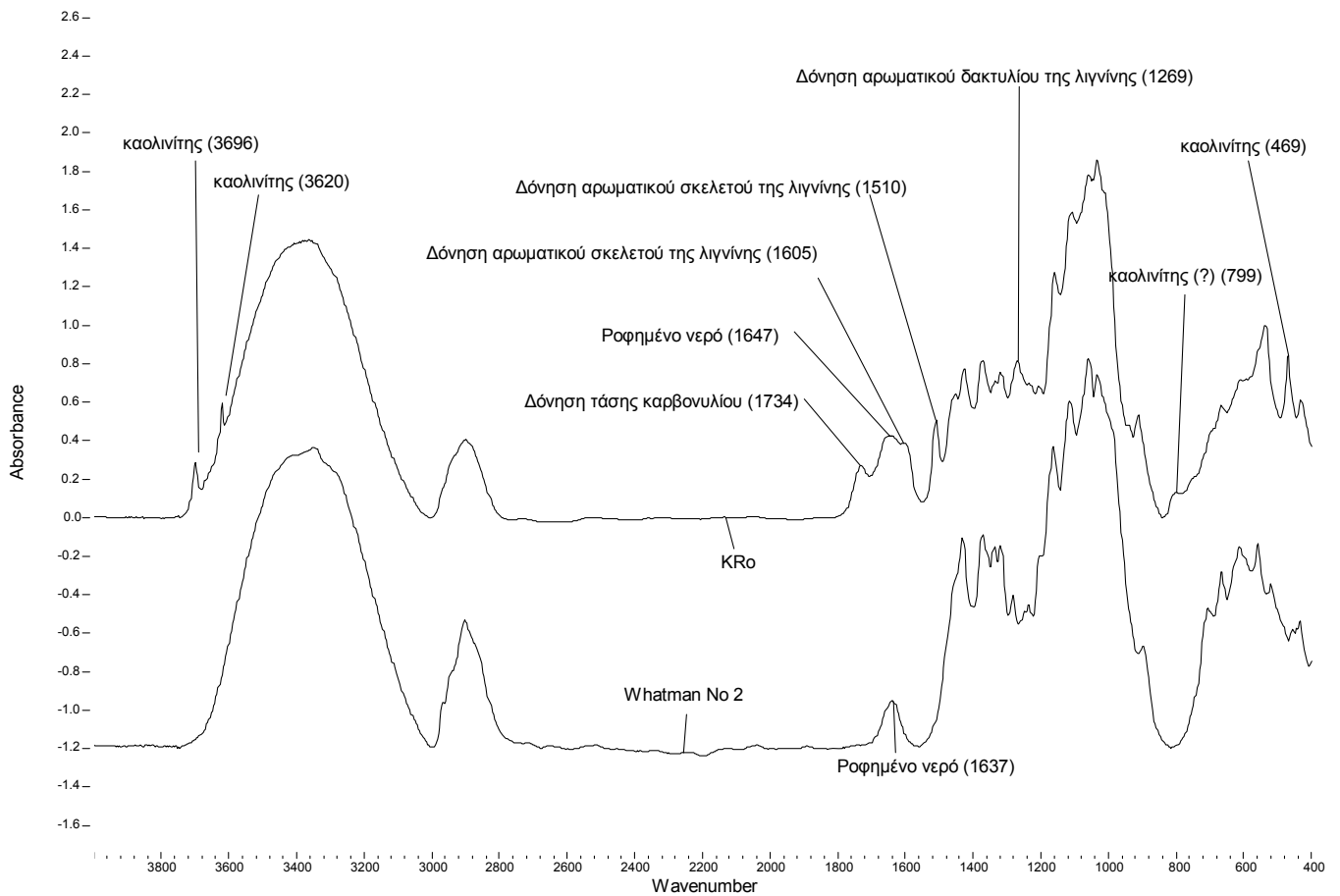
Εικόνα 227: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Ιστορικό Κ.

10.10.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αποξίνιση προκάλεσε αύξηση του pH των δειγμάτων. Η αύξηση αυτή είναι μικρότερη από αυτή που παρατηρήθηκε σε άλλες σειρές. Πιστεύουμε ότι αυτό οφείλεται στον έντονα υδρόφοβο χαρακτήρα αλλά στο χαμηλό αρχικό pH των δειγμάτων. Παρόλο που τα δείγματα ψεκάστηκαν με διάλυμα αιθανόλης σε νερό για να διευκολυνθεί η διαβροχή τους από το λουτρό αποξίνισης, η εισχώρηση του διαλύματος αποξίνισης ήταν μικρότερη για τη σειρά αυτή από ό,τι για άλλες σειρές. Η τεχνητή γήρανση είχε μικρή επίδραση στο pH.

10.10.2.7. Φασματοσκοπία FTIR

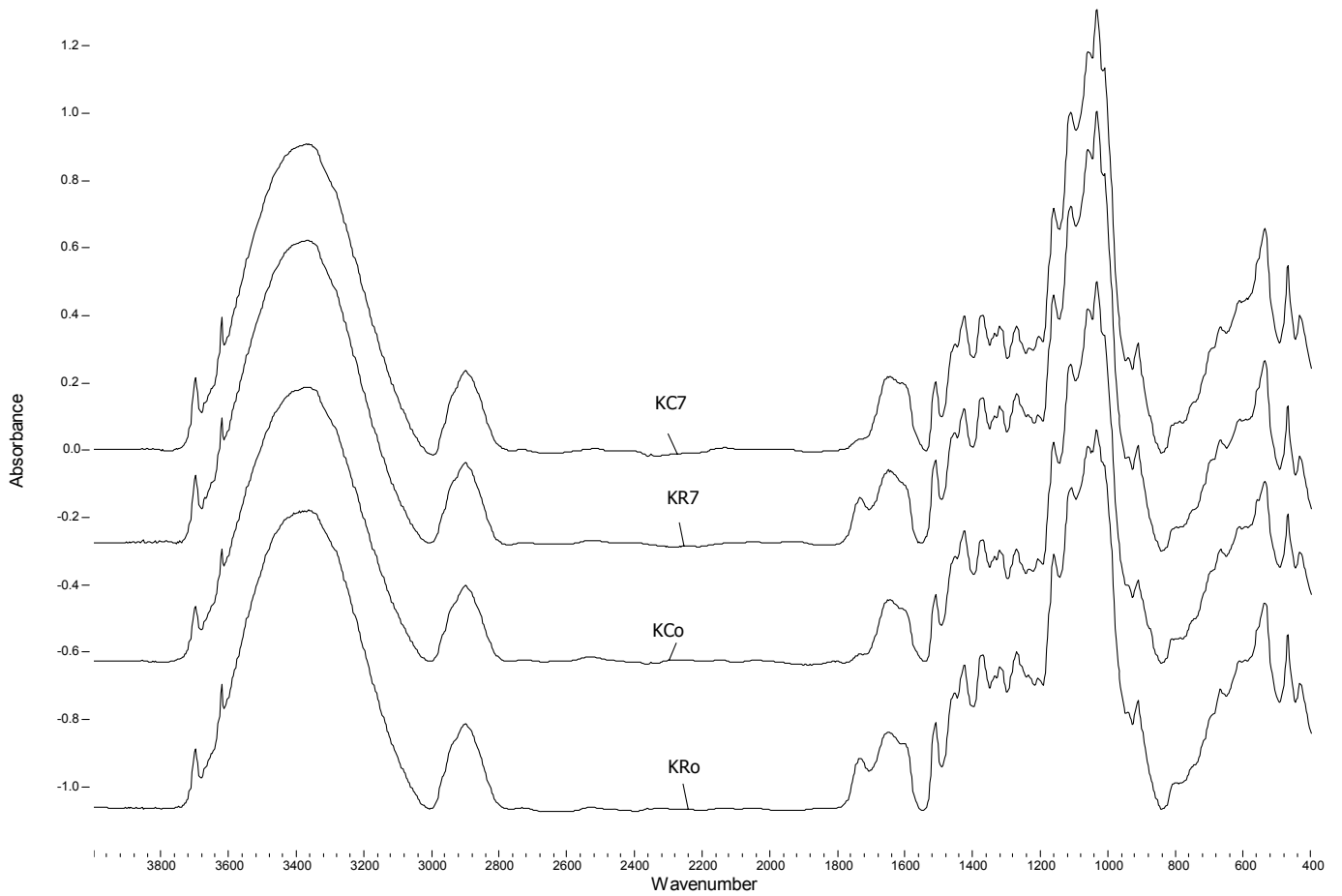
10.10.2.7.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση – Συμπεράσματα



Εικόνα 228: Φάσματα FTIR των δειγμάτων K και χαρτιού Whatman R₀. Και στα 2 φάσματα έχει γίνει διόρθωση γραμμής βάσης (baseline correction). Τα δύο φάσματα έχουν απομακρυνθεί κατακόρυφα για μεγαλύτερη ευκρίνεια.

Στο φάσμα του KR₀ εμφανίζονται οι κορυφές του καολινίτη (συζητήθηκε παραπάνω). Το φάσμα εμφανίζει επίσης χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται στη λιγνίνη (1510 και 1605 cm^{-1} , Choisy et al 1997, Stenius et al 1999). Άρα με τη φασματοσκοπία FTIR μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ μηχανικών και χημικών πολτών. Εμφανίζεται επίσης η κορυφή που συναντήσαμε στα πολύ γηρασμένα δείγματα Whatman στα 1734 cm^{-1} που αποδόθηκε στην απορρόφηση των καρβονυλίων. Η κορυφή αυτή μπορεί να οφείλεται σε καρβονύλια που έχουν παραχθεί λόγω της προχωρημένης οξείδωσης της κυτταρίνης και της λιγνίνης του χαρτιού. Θα μπορούσε όμως και να προέρχεται από το κολοφώνιο (rosin, abietic acid) που έχει χρησιμοποιηθεί σαν υλικό υδροφοβίωσης χαρτών σύγχρονων με τα δείγματα της σειράς K.

Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φάσματα των συντηρημένων και γηρασμένων δειγμάτων K. Η αποξίνιση ελαττώνει σημαντικά την ένταση της κορυφής στα 1734 cm^{-1} . Δεδομένου ότι το κολοφώνιο είναι αδιάλυτο στο νερό, ενισχύεται η άποψη ότι η κορυφή αυτή οφείλεται στα μικρού μοριακού βάρους προϊόντα της γήρανσης του χαρτιού τα οποία εκχυλίζονται από τα λουτρά αποξίνισης. Η τεχνητή γήρανση δεν προκαλεί ανιχνεύσιμες μεταβολές με FTIR.



Εικόνα 229: Φάσματα FTIR των δειγμάτων Κ. Και στα 4 φάσματα έχει γίνει διόρθωση γραμμής βάσης (baseline correction). Τα φάσματα έχουν απομακρυνθεί κατακόρυφα για μεγαλύτερη ευκρίνεια.

10.11. Σειρά Δειγμάτων Ιστορικό L

10.11.1. Περιγραφή – Επεμβάσεις Συντήρησης – Τεχνητή Γήρανση

Οι επεμβάσεις συντήρησης, η τεχνητή γήρανση και ο κλιματισμός πραγματοποιήθηκαν ακριβώς όπως και της σειράς Ιστορικό A, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκαν λουτρά των 2 λίτρων και ότι παράχθηκαν δείγματα R και C με χρόνους γήρανσης 0 και 7 ημερών. Λεπτομέρειες της κατεργασίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Κατεργασία	1 ^ο Λουτρό (30 min)		2 ^ο Λουτρό (30 min)		3 ^ο Λουτρό (30 min)	
		pH – αγ.		pH – αγ.		pH – αγ.
C	απιον. H ₂ O	7,47 – 106,2	Απιον. H ₂ O	8,01 – 34,2	Ημικορ. Ca(OH) ₂	12,00 – 2,81mS

Πίνακας 145: Κατεργασίες της σειράς δειγμάτων Ιστορικό L, CD. Στον πίνακα φαίνονται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας (σε μS) των λουτρών μετά την κάθε κατεργασία (pH απιονισμένου νερού: 5,5 αγωγιμότητα: 0,6 μS, pH κορεσμένου Ca(OH)₂: 12,48, pH ημικορεσμένου Ca(OH)₂: 12,18)

Πριν από τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών, οι λωρίδες του χαρτιού προκλιματίστηκαν για 1 ημέρα στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $25 \pm 2\%$ και μετά κλιματίστηκαν για 24 ώρες στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $50 \pm 2\%$ RH. Στις ίδιες συνθήκες έγιναν και οι μετρήσεις.

Η δοκιμή φλορογλυκίνης και το Raspail test ήταν θετικά, άρα το χαρτί της σειράς L περιέχει λιγνίνη (μηχανικός πολτός) και έχει υποστεί υδροφοβίωση με ρητίνη (rosin).

10.11.2. Εξέταση Δειγμάτων ανά Μέθοδο

10.11.2.1. Μέτρηση Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (*Folding Endurance*)

10.11.2.1.1. Αποτελέσματα

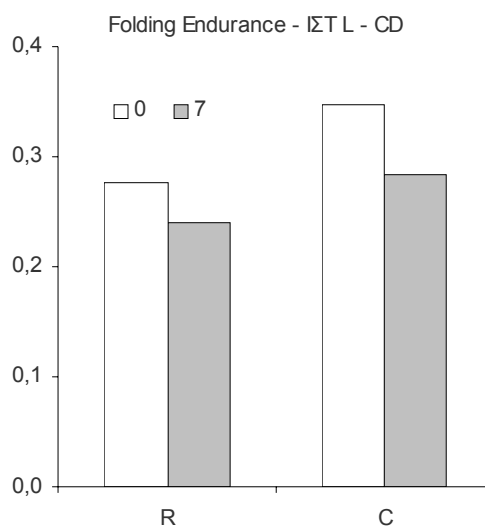
Στους πίνακες και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντοχής στις αναδιπλώσεις.

	Αριθμός Αναδιπλώσεων - ΙΣΤ L - CD	
	0	7
R	2,24	1,87
C	2,37	2,07

Πίνακας 146: Αριθμός αναδιπλώσεων, Ιστορικό L, CD

	Folding Endurance - ΙΣΤ L - CD		$\Delta(FE)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ
	0	7		ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
R	0,28	0,24	-0,0051	100	0
C	0,35	0,28	-0,0091	177	77

Πίνακας 147: Αντοχή στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό L, CD. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός της ελάττωσης της FS καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της FS ως προς το R.



Εικόνα 230: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στις αναδιπλώσεις, Ιστορικό L, CD

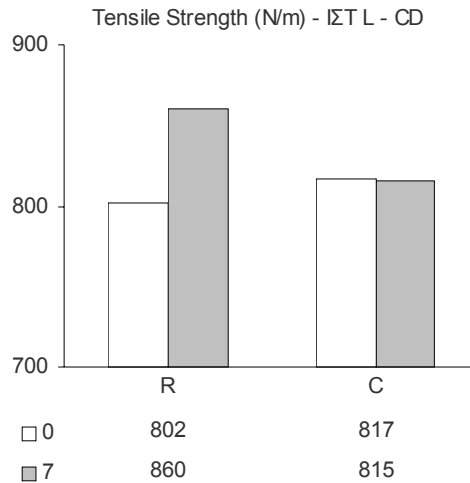
10.11.2.1.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα δείγματα της σειράς αυτής έδωσαν χαμηλό αριθμό αναδιπλώσεων, όπως και της σειράς Κ. Η αύξηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις μετά την αποξίνιση δεν είναι στατιστικά σημαντική. Η τιμή της FE των αποξινισμένων δειγμάτων είναι ίση με των ασυντήρητων μετά την τεχνητή γήρανση. Ο ρυθμός απώλειας της αντοχής είναι υψηλότερος για τα αποξινισμένα δείγματα.

10.11.2.2. Μέτρηση Εφελκυστικής Αντοχής (Tensile Strength)

10.11.2.2.1. Αποτελέσματα

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της εφελκυστικής αντοχής.



Εικόνα 231: Αποτελέσματα μετρήσεων αντοχής στον εφελκυσμό, Ιστορικό L, CD

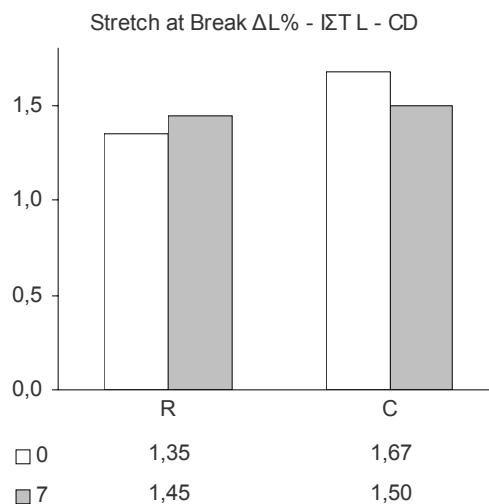
10.11.2.2.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η μικρή αύξηση της TS μετά την αποξίνιση δεν είναι στατιστικά σημαντική. Οι μεταβολές είναι γενικά μικρές και δεν επιτρέπουν την εξαγωγή συμπερασμάτων. Η αύξηση της αντοχής με την τεχνητή γήρανση είναι στατιστικά σημαντική και μπορεί να οφείλεται στη δημιουργία σταυροδεσμών. Φαίνεται ότι η αποξίνιση παρεμποδίζει την ενδοδιασύνδεση των μακρομορίων της κυτταρίνης, η οποία όπως είδαμε ευνοείται σε όξινο περιβάλλον (βλ. κεφ. 2.1.4.).

10.11.2.3. Μέτρηση Επιμήκυνσης κατά τη Θραύση (Stretch at Break)

10.11.2.3.1. Αποτελέσματα

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επιμήκυνσης κατά τη θραύση.



Εικόνα 232: Αποτελέσματα μετρήσεων επιμήκυνσης κατά τη θραύση, Ιστορικό L, CD.

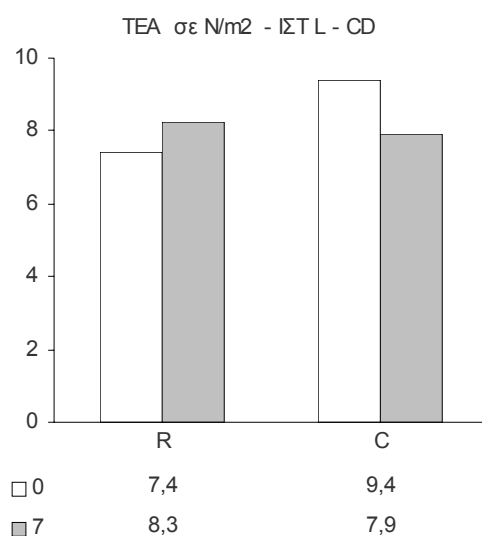
10.11.2.3.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Η αύξηση της SAB που παρατηρείται σαν άμεσο αποτέλεσμα της αποξίνισης είναι στατιστικά σημαντική. Η αύξηση της SAB των ασυντήρητων δειγμάτων με την τεχνητή γήρανση δεν είναι στατιστικά σημαντική. Η τεχνητή γήρανση προκαλεί ελάττωση της SAB των συντηρημένων δειγμάτων, αλλά η τελική τιμή της παραμένει υψηλότερη από την αρχική πριν από την αποξίνιση και την τεχνητή γήρανση.

10.11.2.4. Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό

10.11.2.4.1. Αποτελέσματα

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό.



Εικόνα 233: Αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης ενέργειας κατά τον εφελκυσμό, Ιστορικό L, CD.

10.11.2.4.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Οι μεταβολές της TEA ακολουθούν ακριβώς τις ίδιες τάσεις με τις μεταβολές της SAB. Η αύξηση της TEA που παρατηρείται σαν άμεσο αποτέλεσμα της αποξίνισης είναι στατιστικά σημαντική ενώ η αύξηση της TEA των ασυντήρητων δειγμάτων με την τεχνητή γήρανση δεν είναι στατιστικά σημαντική. Η τεχνητή γήρανση προκαλεί ελάττωση της TEA των συντηρημένων δειγμάτων, αλλά η τελική τιμή της παραμένει υψηλότερη από την αρχική πριν από την αποξίνιση και την τεχνητή γήρανση.

10.11.2.5. Χρωματομετρία

10.11.2.5.1. Αποτελέσματα

Στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος.

CIELab - L* - ΙΣΤ L						
	0	7	$\Delta(L^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ	
				ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ.	ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ	
				ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	87,31	85,26	-0,2930	100	0	
C	85,94	85,30	-0,0911	31	-69	

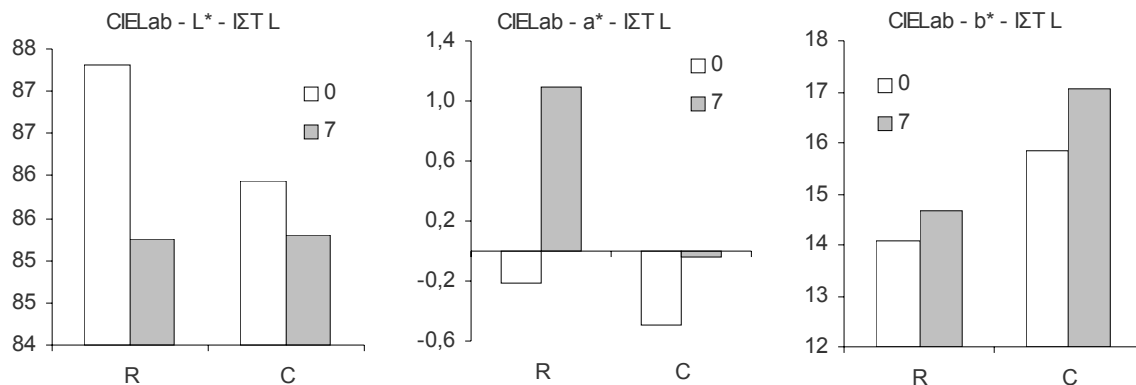
Πίνακας 148: Αποτελέσματα μετρήσεων L*, Ιστορικό L. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της L* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.

CIELab - a* - ΙΣΤ L						
	0	7	$\Delta(a^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ	
				ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ.	ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ	
				ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	-0,22	1,10	0,1878	100	0	
C	-0,50	-0,04	0,0654	35	-65	

Πίνακας 149: Αποτελέσματα μετρήσεων a*, Ιστορικό L. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της a* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.

CIELab - b* - ΙΣΤ L						
	0	7	$\Delta(b^*)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ	
				ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ.	ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ	
				ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	14,09	14,69	0,0847	100	0	
C	15,84	17,07	0,1745	206	106	

Πίνακας 150: Αποτελέσματα μετρήσεων b*, Ιστορικό L. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της b* καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής της ως προς το R.



Εικόνα 234: Αποτελέσματα μετρήσεων L*, a* και b*, Ιστορικό L.

Wi - ΙΣΤ L						
	0	7	$\Delta(Wi)/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ	
				ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ.	ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ	
				ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	9,4	4,0	-0,7724	100	0	
C	1,4	-3,8	-0,7452	96	-4	

Πίνακας 151: Αποτελέσματα μετρήσεων Wi, Ιστορικό L. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του Wi καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσής του ως προς το R.

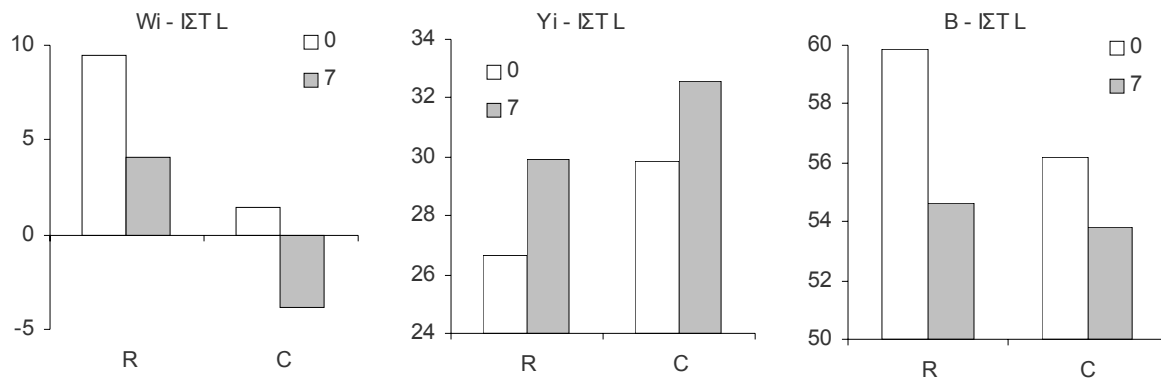


	Yi - ΙΣΤ L			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	7	$\Delta(Y_i)/\Delta t$		
R	26,6	29,9	0,4719	100	0
C	29,9	32,6	0,3881	82	-18

Πίνακας 152: Αποτελέσματα μετρήσεων Yi, Ιστορικό L. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του Yi καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης του ως προς το R.

	B - ΙΣΤ L			ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %
	0	7	$\Delta(B)/\Delta t$		
R	59,9	54,7	-0,7471	100	0
C	56,2	53,8	-0,3381	45	-55

Πίνακας 153: Αποτελέσματα μετρήσεων B, Ιστορικό L. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης της B καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης της ως προς το R.



Εικόνα 235: Αποτελέσματα μετρήσεων Wi, Yi και B, Ιστορικό L.

10.11.2.5.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος της σειράς L παρουσιάζουν περίπου την ίδια εικόνα με αυτά της σειράς K, ενισχύοντας τη θέση ότι οι διαφορές με τις άλλες σειρές οφείλονται στην παρουσία της λιγνίνης. Η αποξίνιση, ενώ στις σειρές δειγμάτων που δεν έχουν λιγνίνη προκαλούσε αύξηση της λαμπρότητας (L^* , B) και ελάττωση του κίτρινου χρώματος (b^* , Yi) που στις περισσότερες περιπτώσεις ήταν στατιστικά σημαντική, εδώ προκάλεσε στατιστικά σημαντική ελάττωση της λαμπρότητας και αύξηση των b^* και Yi. Η αιτία των διαφορών αυτών αναλύθηκε κατά τη συζήτηση των αποτελεσμάτων της σειράς K. Θετική είναι η επίδραση της αποξίνισης στη μεταβλητή a^* . Οι μεταβλητές L^* και B από τη μια μεριά και b^* και Yi από την άλλη παρουσιάζουν παρόμοιες μεταβολές και η μια μπορεί να αντικαταστήσει την άλλη. Όπως είδαμε και παραπάνω, η μεταβλητή Wi παίρνει αρνητικές τιμές. Η μεταβλητή αυτή δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε πολύ κίτρινα χαρτιά.

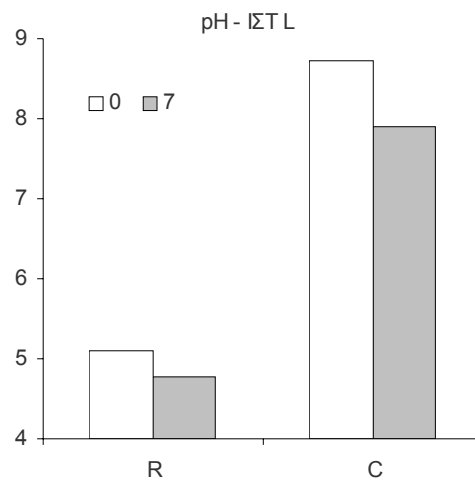
10.11.2.6. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος

10.11.2.6.1. Αποτελέσματα

Στον πίνακα και το διάγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH.

	pH - ΙΣΤ L					
	0	7	$\Delta(\text{pH})/\Delta t$	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ Δ. ΑΝΑΦΟΡΑΣ %	
R	5,09	4,79	-0,0436	100	0	
C	8,72	7,90	-0,1164	267	167	

Πίνακας 154: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Ιστορικό L. Έχει υπολογιστεί ο ρυθμός ελάττωσης του pH καθώς και η διαφορά της σχετικής ταχύτητας ελάττωσης του ως προς το R.



Εικόνα 236: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, Ιστορικό L.

10.11.2.6.2. Συζήτηση – Συμπεράσματα

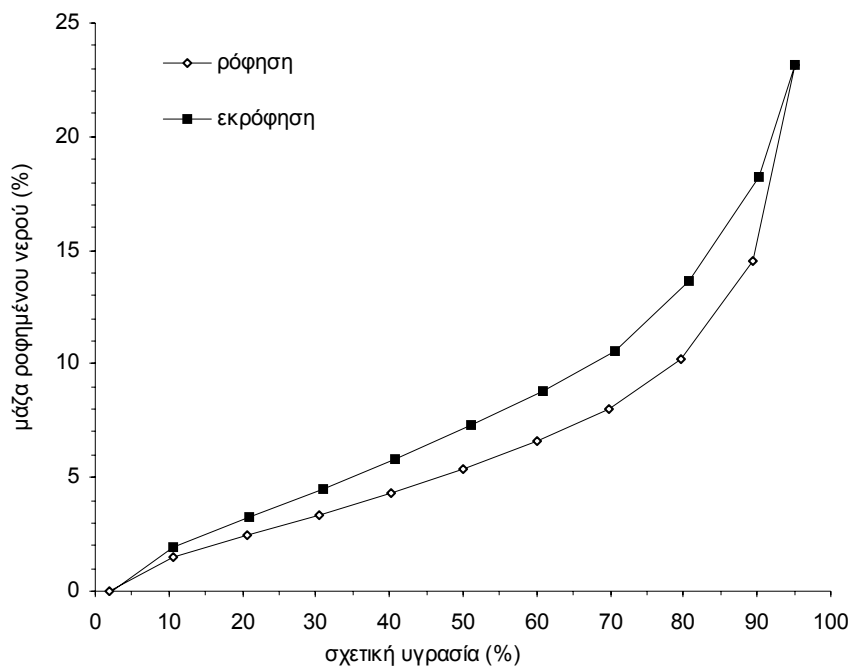
Η αποξίνιση προκάλεσε σημαντική αύξηση ενώ η τεχνητή γήρανση μικρή ελάττωση του pH των δειγμάτων. Το αλκαλικό απόθεμα ήταν αρκούντως σταθερό, όπως φάνηκε από την μικρή μεταβολή του pH των αποξινισμένων δειγμάτων μετά την τεχνητή γήρανση.

11. Γενική Συζήτηση

11.1. Σχεδιασμός – Μεθοδολογία Πειραμάτων

11.1.1. Αναγκαιότητα Προκλιματισμού

Οι μηχανικές αντοχές του χαρτιού επηρεάζονται από την ποσότητα του νερού που περιέχεται σε αυτό. Μεγαλύτερη ευαισθησία επιδεικνύει η αντοχή στις αναδιπλώσεις. Μια μικρή αύξηση του περιεχόμενου νερού μπορεί να προκαλέσει σημαντική αύξηση στην τιμή της (*Sclawy 1981*). Λιγότερο ευαίσθητη είναι η εφελκυστική αντοχή, η οποία ελαττώνεται με την αύξηση του περιεχόμενου νερού (*Salmen et al. 1980*). Το περιεχόμενο νερό του χαρτιού καθορίζεται κυρίως από τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος και δευτερευόντως από τη θερμοκρασία. Έτσι, λόγω της σημαντικής εξάρτησης των μηχανικών αντοχών από τις συνθήκες του περιβάλλοντος, επιβάλλεται ο κλιματισμός των δειγμάτων σε πρότυπες συνθήκες (23°C και 50% RH, *TAPPI T402*) για τουλάχιστον 24 ώρες πριν από την εκτέλεση των μετρήσεων. Ο κλιματισμός στις πρότυπες συνθήκες αποτελεί ένα πειραματικό πρωτόκολλο που εγγυάται την επαναληψιμότητα και την συγκρισιμότητα των αποτελεσμάτων ανεξαρτήτως των κλιματικών συνθηκών. Ωστόσο, η κατεύθυνση από την οποία προσεγγίζεται η σχετική υγρασία του 50% παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Αν η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας προσεγγίσει το 50% από μικρότερες σχετικές υγρασίες, το δείγμα χαρτιού περιέχει λιγότερο νερό από ό,τι όταν το 50% προσεγγιστεί από υψηλότερες τιμές σχετικής υγρασίας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται υστέρηση και συζητήθηκε στο θεωρητικό μέρος. Η βιομηχανία χαρτιού, λαμβάνοντας υπόψη της το φαινόμενο της υστέρησης, προβλέπει ένα στάδιο προκλιματισμού διάρκειας 24 ωρών σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας (20 – 35% RH, *TAPPI T402*) ώστε το περιεχόμενο νερό του χαρτιού να ορίζεται μονοσήμαντα. Το στάδιο αυτό είναι απαραίτητο όταν συγκρίνονται μηχανικές αντοχές του χαρτιού πριν και μετά από υδατικές κατεργασίες. Αν παραληφθεί, τα πλυμένα χαρτιά, τα οποία θα πλησιάσουν το 50% RH από την υγρή κατάσταση (100% RH), θα περιέχουν περισσότερο νερό στην ισορροπία από ό,τι αν είχαν προκλιματιστεί, δίνοντας έτσι εσφαλμένες τιμές μηχανικών αντοχών (υψηλότερες για την αντοχή στις αναδιπλώσεις και χαμηλότερες για την αντοχή στον εφελκυσμό).



Εικόνα 237: Υστέρηση στη ρόφηση υγρασίας του χαρτιού *Whatman*. Όταν η 50% R.H. προσεγγίζεται από κάτω (ρόφηση) το περιεχόμενο νερό του χαρτιού είναι περίπου 5%. Όταν η 50% R.H. προσεγγίζεται από πάνω (εκρόφηση), το περιεχόμενο νερό είναι περίπου 7%. Η καταγραφή έγινε με το *CI Sorp Analyzer* στους 23°C.

Ο σωστός προκλιματισμός και κλιματισμός των δειγμάτων αυξάνει επίσης την επαναληψιμότητα, γιατί σβήνει τη θερμική και υγρασιακή ιστορία των δειγμάτων, εξασφαλίζοντας έτσι ότι παρόμοια δείγματα, ακόμα και αν μετρηθούν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές και μετά από διαφορετικές συνθήκες φύλαξης θα περιέχουν το ίδιο ποσοστό νερού. Οι συνέπειες της έλλειψης προκλιματισμού φαίνονται από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της αντοχής στις αναδιπλώσεις των σειρών Whatman W και X. Τα δείγματα της σειράς W δεν υπέστησαν προκλιματισμό και επιδεικνύουν σημαντικά υψηλότερες τιμές της αντοχής στις αναδιπλώσεις από τα δείγματα της σειράς X που υπέστησαν προκλιματισμό. Το ζήτημα αναλύεται λεπτομερέστερα στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων της αντοχής στις αναδιπλώσεις της σειράς Whatman X.

11.1.2. Τυχαιοποίηση (Randomization) Δειγμάτων

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται μετρήσεις της εφελκυστικής αντοχής δειγμάτων χαρτιού Whatman Ro που δεν έχει υποστεί καμιά επεξεργασία. Οι μετρήσεις αυτές έχουν ληφθεί σε διαφορετικές ημερομηνίες. Οι σειρές μετρήσεων από 1 έως και 6 έχουν ληφθεί από λωρίδες που έχουν κοπεί από 6 διαφορετικά φύλλα, με τις λωρίδες της κάθε σειράς να είναι από το ίδιο φύλλο. Η στήλη AV παρουσιάζει τη μέση τιμή όλων αυτών των μετρήσεων.

A/A	Εφελκυστική Αντοχή (N/m) - Whatman Ro - CD						AV	Whatman U
	4/12/2001	12/12/2001	19/12/2001	1/2/2002	1/2/2002	4/3/2002		
	1	2	3	4	5	6		7
1	1628	1712	1760	1767	1714	1714		1705
2	1656	1724	1761	1769	1718	1742		1721
3	1673	1739	1781	1782	1724	1746		1739
4	1713	1746	1793	1812	1726	1758		1741
5	1724	1756	1808	1816	1730	1769		1747
6	1754	1761	1820	1828	1732	1793		1786
7	1760	1761	1835	1833	1742	1797		1797
8	1778	1782	1857	1840	1767	1801		1800
9	1784	1783	1872	1841	1767	1823		1817
10	1803	1784	1897	1845	1818	1850		1850
11		1786						
12		1793						
13		1795						
14		1799						
15		1803						
AV	1727	1768	1818	1813	1744	1779	1774	1770
STDV	59	28	47	30	32	41	50	46

Πίνακας 155: Αποτελέσματα μετρήσεων εφελκυστικής αντοχής χαρτιού Whatman που δεν έχει υποστεί καμιά επεξεργασία. Οι μετρήσεις έγιναν διαφορετικές ημέρες και παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές. (AVG: Average, SDV: Standard Deviation)

Οι διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων κάποιων ημερών (π.χ. 4/12/2001 και 19/12/2001, 12/12/2002 και 1/2/2002) είναι στατιστικά σημαντικές σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, όπως φάνηκε μετά από έλεγχο με student t test υποθέτοντας ίσες διακυμάνσεις. Φαίνονται έτσι οι διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες μεταξύ των διαφορετικών φύλλων του χαρτιού Whatman (πιθανόν ένα μέρος της διακύμανσης να οφείλεται και στην έλλειψη προκλιματισμού). Η παρατήρηση αυτή επιβεβαίωσε την ανομοιογένεια που υπάρχει ακόμα και μέσα στην ίδια παρτίδα ενός χαρτιού που κατασκευάζεται με υψηλές προδιαγραφές και μεγάλη προσοχή. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το χειροποίητο ιστορικό χαρτί θα είναι πολύ πιο ανομοιογενές, αποφασίστηκε ο σχεδιασμός των επόμενων πειραμάτων (U, Y, A, B, C, K και L) να μην στηριχτεί στην εφαρμογή των διαφόρων επεμβάσεων συντήρησης σε διαφορετικά φύλλα (ή ομάδες φύλλων). Αντίθετα, όλα τα φύλλα του χαρτιού που θα αποτελούσαν μια σειρά δειγμάτων κόπηκαν σε λωρίδες πλάτους $15 \pm 0,1$ mm, οι οποίες με τυχαίο τρόπο κατανεμήθηκαν σε τέσσερις ομάδες που υπέστησαν τις αντίστοιχες διεργασίες (R, H, C και M). Ο σχεδιασμός αυτός εξασφάλισε ότι τυχαίες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων δεν θα αποδίδονταν στην επίδραση των επεμβάσεων. Μοίρασε επίσης τις λωρίδες με τέτοιο τυχαίο τρόπο ώστε οι κατανομές των τιμών των μετρούμενων μεγεθών να πλησιάζουν την κανονική κατανομή, απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή του student t-test για τη σύγκριση των μέσων τιμών. Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της τελευταίας στήλης του παραπάνω πίνακα (στήλη 7, Whatman U όπου η κατανομή των δειγμάτων έγινε με τον καινούργιο σχεδιασμό), βλέπουμε ότι η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση είναι πολύ κοντά στις τιμές της στήλης AV.



Έτσι, 10 μετρήσεις με το σχεδιασμό αυτό έδωσαν εξίσου καλά αποτελέσματα με 65 μετρήσεις με τον προηγούμενο σχεδιασμό.

Προτείνουμε την υιοθέτηση του σχεδιασμού αυτού σε παρόμοιες εργασίες, γιατί με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η επαναληψιμότητα και ελαττώνεται σημαντικά ο απαραίτητος αριθμός μετρήσεων ώστε να λαμβάνονται αξιόπιστα αποτελέσματα.

11.1.3. Τεχνητή Γήρανση σε Κλειστά Δοχεία

Στην εργασία αυτή, για τη γήρανση των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η τεχνητή θερμική γήρανση σε κλειστά δοχεία. Οι λόγοι που υπαγόρευσαν την επιλογή αυτή αναπτύσσονται στην εισαγωγή του πειραματικού μέρους και δεν θα αναφερθούν ξανά εδώ. Στο κεφάλαιο αυτό θα συζητηθούν διάφορα πρακτικά προβλήματα της τεχνικής αυτής, θα αναφερθούν μερικά σημαντικά ευρήματα και θα συγκριθούν τα αποτελέσματα των διαφόρων πειραμάτων τεχνητής γήρανσης.

Αρχικά θα πρέπει να αναφέρουμε ένα εύρημα που θεωρούμε σημαντικό, αν και στηρίζεται σε μια υποκειμενική και μη μετρήσιμη ιδιότητα: Όλα τα δείγματα, μετά το άνοιγμα των δοχείων ανέδιδαν την οσμή του παλιού χαρτιού που έχει γεράσει φυσικά. Η οσμή αυτή δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση του ξηρού φούρνου. Το εύρημα αυτό αναφέρεται και από τον *Shahani (1995)* και ενισχύει την άποψη ότι η γήρανση σε κλειστά δοχεία προσομοιάζει καλύτερα στη φυσική γήρανση.

Το δεύτερο σημαντικό εύρημα αποδεικνύει την υπόθεση ότι τα πτητικά προϊόντα της γήρανσης είναι όξινα. Μετρήθηκε το pH των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την ρύθμιση της υγρασίας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δείχνουν την συνεχή ελάττωση του pH με την εξέλιξη της γήρανσης.

	pH διαλύματος ρύθμισης της υγρασίας - Whatman U			
	0	60	120	150
R	5,30	4,18	3,18	2,94
C	5,30	4,37	3,34	3,33

Πίνακας 156: Αποτελέσματα μετρήσεων του pH των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη ρύθμιση της υγρασίας.

Σύμφωνα με τον αρχικό σχεδιασμό που προέβλεπε γήρανση σε φύλλα, τα δύο πρώτα πειράματα έγιναν σε σφραγισμένα μεταλλικά δοχεία των 30 λίτρων ώστε να υπάρχει αρκετός διαθέσιμος χώρος μέσα στο δοχείο για να χωρέσουν ολόκληρα φύλλα διαστάσεων περίπου A4. Στην πρώτη σειρά πειραμάτων (Whatman W), λόγοι οικονομίας χώρου και χρόνου, υπαγόρευσαν την τοποθέτηση όλων των δειγμάτων στο ίδιο δοχείο. Το άνοιγμα όμως του δοχείου για την αφαίρεση δειγμάτων στους προκαθορισμένους χρόνους (7, 14 και 21 ημέρες) διατάρασσε την ομοιότητα του χώρου του πειράματος, αφού μετέβαλε την υγρασία και επέτρεπε στα προϊόντα της γήρανσης να διαφύγουν. Όπως αποδείχτηκε βέβαια, οι χρόνοι γήρανσης δεν ήταν αρκετοί ώστε να σημειωθούν μετρήσιμες μεταβολές. Έτσι, τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού δεν ελήφθησαν υπόψη παρά μόνο για να γίνει ο σχεδιασμός των επόμενων πειραμάτων με καλύτερο τρόπο. Έτσι, στο δεύτερο πείραμα (Whatman X) χρησιμοποιήθηκαν 3 δοχεία, στα οποία τοποθετήθηκαν τα δείγματα που αντιστοιχούσαν σε κάθε χρόνο γήρανσης (40, 80 και 120 ημέρες). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και πάλι οι χρόνοι δεν ήταν αρκετοί, έτσι μέρος των δειγμάτων υπέστη ξανά γήρανση για κατάλληλα χρονικά διαστήματα ώστε να παραχθούν δείγματα με συνολικά 40, 80, 120, 160 και 240 ημέρες τεχνητή γήρανση. Το άνοιγμα των δοχείων στη μέση περίπου της γήρανσης πρέπει να προκάλεσε ξανά την απομάκρυνση των πτητικών προϊόντων της γήρανσης. Τα αποτελέσματα έπρεπε να ελεγχθούν ξανά για να φανεί αν η επίδραση του ανοίγματος των δοχείων ήταν σημαντική. Το σημαντικότερο όμως πρόβλημα και των δύο αυτών σειρών πειραμάτων ήταν ότι και οι τέσσερις κατηγορίες δειγμάτων (ακατέργαστα, πλυμένα, αποξινισμένα και στερεωμένα) υπέστησαν γήρανση στο ίδιο δοχείο. Το πρόβλημα αυτό αναδείχτηκε στο τέλος των μετρήσεων, όταν φάνηκε ότι η γήρανση στα κλειστά δοχεία επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα της γήρανσης, προκαλώντας μια συνεχή αύξηση της.

Προέβαλε έτσι η επιτακτική ανάγκη επανάληψης του πειράματος ώστε να ελεγχθεί κατά πόσον η συνύπαρξη των διαφόρων κατηγοριών δειγμάτων επηρέαζε τα αποτελέσματα και σε ποιο βαθμό συνέβαινε αυτό. Έτσι, εκτελέστηκε το πείραμα της σειράς Whatman U σε γυάλινα δοχεία, με τα δείγματα κομμένα σε λωρίδες. Σε κάθε δοχείο τοποθετήθηκαν δείγματα που είχαν υποστεί μια μόνο κατεργασία και που ήταν προγραμματισμένα να υποστούν γήρανση για ένα διάστημα. Έτσι, φτάσαμε στον σχεδιασμό που προέβλεπε τοποθέτηση σε δοχεία ανά κατεργασία και χρόνο γήρανσης και κατεργασίες και γήρανση σε λωρίδες. Ο σχεδιασμός αυτός υιοθετήθηκε για όλα τα υπόλοιπα πειράματα.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των σειρών Whatman X και U έδειξε ότι οι διαφορές τους δεν είναι σημαντικές. Οι πορείες που ακολουθούν οι μεταβολές των διαφόρων ιδιοτήτων είναι παρόμοιες. Μικρές διαφορές παρουσιάζονται μόνο στις μεταβολές των χρωματικών παραμέτρων. Τα σχήματα των καμπυλών της σειράς U είναι πιο σαφή, επιτρέποντας έτσι την αναγνώριση καμπυλών εκεί που στη σειρά X φαίνονται ευθείες. Φαίνεται ότι το άνοιγμα των δοχείων και η παρουσία των αποξηνισμένων δειγμάτων της σειράς X προκάλεσε ελάττωση του ρυθμού μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων για τα δείγματα R, H και M, σε βαθμό που οι καμπύλες των μεταβολών τους να πλησιάσουν τις ευθείες. Η μεγαλύτερη σαφήνεια των διαγραμμάτων όλων των ιδιοτήτων της σειράς U οφείλεται και στο μικρότερο χρονικό διάστημα μεταξύ δύο δειγματοληψιών (30 ημέρες για την σειρά U, 40 για την X). Ο πίνακας που ακολουθεί δείχνει τα αποτελέσματα της σύγκρισης μερικών κύριων ιδιοτήτων των δύο σειρών δειγμάτων για 120 ημέρες τεχνητής γήρανσης. Ο χρόνος των 120 ημερών επιλέχθηκε γιατί είναι κοινός και για τις 2 σειρές. Οι τιμές των ιδιοτήτων των δειγμάτων XR, όπως έδειξε το student-t test, είναι στις περισσότερες περιπτώσεις μεγαλύτερες (διαφορές στατιστικά σημαντικές) από τις αντίστοιχες της σειράς UR. Φαίνεται ότι η συνύπαρξη των αποξηνισμένων δειγμάτων προκάλεσε μικρή ελάττωση της ταχύτητας της γήρανσης των δειγμάτων XR. Για τα αποξηνισμένα δείγματα, οι διαφορές δεν είναι στατιστικά σημαντικές στις περισσότερες περιπτώσεις. Οι διαφορές που παρατηρούνται θα μπορούσαν να οφείλονται και σε άλλους εξωτερικούς παράγοντες (πιθανές διακοπές ρεύματος κατά τη διάρκεια της γήρανσης, μικρή ανομοιομορφία της θέρμανσης μέσα στο φούρνο κ.λ.π.). Πάντως, για τόσο πολύπλοκα και μεγάλης διάρκειας πειράματα σε τόσο ανομοιογενή υλικά όπως το χαρτί, σε καμία περίπτωση δεν είναι τόσο μεγάλες που να μειώνουν την εμπιστοσύνη στα αποτελέσματα της σειράς X.

Σύγκριση τιμών μερικών ιδιοτήτων των δειγμάτων Whatman X120 και U120 - CD										
		FE	TS	TEA	SAB	L*	b*	pH	DP	δ%
Whatman X	R	1,08	1775	32,4	2,39	87,7	8,5	5,5	499	0,29050
	C	1,10	1472	31,0	2,77	89,1	7,9	8,9	578	0,22940
Whatman U	R	0,91	1661	25,9	2,09	88,4	8,6	5,1	472	0,31303
	C	1,06	1505	27,2	2,37	91,1	6,3	8,9	618	0,21154
X ? U	R	>	>	>	>	<	=			
X ? U	C	=	=	=	=	<	>			

Πίνακας 157: Σύγκριση τιμών μερικών ιδιοτήτων των δειγμάτων Whatman X120 και U120 – CD. Οι δύο τελευταίες γραμμές του πίνακα δείχνουν τα αποτελέσματα του student t – test (ίσες διακυμάνσεις, 95%) για τη σύγκριση των ιδιοτήτων. Το σύμβολο > (αντίστοιχα =) σημαίνει ότι η αντίστοιχη ιδιότητα της σειράς X έχει μεγαλύτερη τιμή (αντίστοιχα ίση) από αυτή της U. Στις 3 τελευταίες στήλες δεν ήταν δυνατή η εφαρμογή του test γιατί σε κάποιες ιδιότητες υπήρχε μόνο μια τιμή.

Ακολουθούν μερικές πρακτικές παρατηρήσεις για τον σωστό σχεδιασμό των πειραμάτων:

- Η σφράγιση του δοχείου πρέπει να γίνεται με δακτύλιο από αδρανές και αναλλοίωτο υλικό. Προκαταρκτικά πειράματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε το λάστιχο σφράγισης που αγοράστηκε μαζί με το δοχείο, έδειξαν ότι το υλικό που είναι κατασκευασμένο είναι τελείως ακατάλληλο, αφού άλλαξε χρώμα και ιδιότητες σε διάστημα 5 ημερών στους 80 βαθμούς. Επιπλέον, ανέπτυξε έντονη οσμή. Το λάστιχο σιλικόνης (silicon rubber) που τελικά χρησιμοποιήθηκε αποδείχτηκε εξαιρετική επιλογή. Πείραμα τεχνητής γήρανσης του υλικού αυτού (25 ημέρες σε 105°C) έδειξε ότι το υλικό είναι πολύ σταθερό, δεν αλλάζει χρώμα, δεν έχει απώλεια βάρους, δεν παρουσιάζει ελάττωση αντοχών και δεν εκπέμπει πτητικά συστατικά.



- Η σφράγιση πρέπει να είναι απόλυτη, γιατί αλλιώς τα πτητικά συστατικά θα απομακρύνονται με αποτέλεσμα την ελάττωση της επαναληψιμότητας.
- Σε όλα τα δοχεία η ποσότητα του νερού και του άλατος πρέπει να είναι η ίδια.
- Σε παράλληλα πειράματα που έχουν σκοπό τη σύγκριση πρέπει η ποσότητα του χαρτιού που τοποθετείται σε κάθε δοχείο να είναι η ίδια.
- Πρέπει να προηγείται προκλιματισμός των δειγμάτων στις συνθήκες του πειράματος. Παραμονή των δειγμάτων στο κλειστό δοχείο μαζί με το διάλυμα που ρυθμίζει την υγρασία για 2 ημέρες είναι αρκετή.

11.2. Στατιστική Συσχέτιση

Ο πίνακας που ακολουθεί περιλαμβάνει τις μέσες τιμές των κύριων ιδιοτήτων των δειγμάτων που μετρήθηκαν στην εργασία αυτή. Οι τιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του συντελεστή συσχέτισης μεταξύ των διαφόρων ιδιοτήτων. Ο υπολογισμός αυτός έγινε με σκοπό:

- Την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων των διαφόρων ιδιοτήτων.
- Τον εντοπισμό ιδιοτήτων με υψηλή στατιστική συσχέτιση. Σε περίπτωση που δύο ή παραπάνω ιδιότητες συσχετίζονται ισχυρά, δεν είναι απαραίτητος ο υπολογισμός όλων σε παρόμοιες μελέτες, με συνέπεια την οικονομία χρόνου, χρήματος και δείγματος.

	Θ min a	min a	Θ min ΔL/Lo	min ΔL/Lo	FE	TS	TEA	SAB	L*	a*	b*	Wi	Yi	B	pH	M%	DP	δ%
XRoCD	58,3	57,4	143,1	3,67	1,34	1790	39,4	2,72	97,64	-0,19	1,77	84,65	2,90	92,47	7,03	5,94	1810	0,00000
XHoCD	59,8	81,6	138,7	4,76	1,29	1542	44,6	3,73	97,74	-0,19	1,54	85,28	2,80	92,74	7,32	6,05	1633	0,00000
XCoCD	59,1	76,2	136,8	4,69	1,27	1550	44,5	3,83	97,65	-0,20	1,53	85,78	2,59	92,76	9,79	6,06	1713	0,00000
XMoCD	59,2	86,0	135,2	5,07	2,05	2510	84,0	5,03	97,60	-0,19	1,66	84,91	1,90	92,36	7,15	6,06	1639	0,00000
XRoMD	66,8	43,3	183,2	3,07	1,36	2568	22,2	1,42										
XHoMD	62,9	49,8	149,8	3,16	1,36	2089	30,7	2,09										
XCoMD	62,9	50,8	150,2	3,25	1,38	2023	28,5	2,07										
XMoMD	62,1	57,6	143,9	3,59	2,16	3408	63,5	3,09										
XR40CD	60,4	71,9	141,9	4,65	1,30	1722	37,0	2,76	95,39	0,26	3,52	70,28	6,60	85,45	6,80	5,77	1437	0,02864
XH40CD	58,8	81,2	144,9	4,96	1,28	1612	42,6	3,40	95,43	0,28	3,29	70,35	6,52	85,36	6,61	5,82	1142	0,05270
XC40CD	55,6	71,6	131,6	4,36	1,27	1492	37,3	3,30	95,74	0,22	3,12	72,65	5,97	86,45	9,59	5,76	1408	0,02525
XM40CD	58,0	83,7	137,0	5,00	2,12	2537	85,4	4,49	95,49	0,20	3,33	70,50	6,58	85,58		5,77	1196	0,04526
XR40MD	64,0	45,2	168,2	3,11	1,39	2537		1,41										
XH40MD	59,8	47,2	156,7	3,14														
XC40MD	61,6	51,6	145,7	3,32														
XM40MD	61,2	54,2	144,3	3,42														
XR80CD	60,7	70,7	141,3	4,43	1,21	1772	30,5	2,45	91,97	0,81	5,79	51,30	11,92	75,14	6,08	5,64	974	0,09486
XH80CD	59,0	74,8	137,4	4,63	1,17	1573		3,19	91,92	0,92	5,92	51,92	11,70	75,29	5,75	5,68	739	0,14823
XC80CD	56,5	69,0	145,4	4,20	1,23	1547	36,2	3,28	92,52	0,76	5,37	54,04	11,08	76,49	9,17	5,72	938	0,09656
XM80CD	53,2	83,8	141,3	5,06	1,97	2427	75,9	3,90	92,41	0,76	5,54	53,02	11,37	75,99	5,98	5,67	839	0,11651
XR80MD	61,4	39,4	164,7	2,68	1,32	2525	24,7	1,47										
XH80MD	59,8	40,4	141,7	2,65	1,21	2038	21,0	1,63										
XC80MD	57,7	46,7	142,4	3,08	1,35	2120	28,7	1,86										
XM80MD	60,1	48,7	137,6	3,19	1,90	2963	44,7	2,39										
XR120CD	58,4	67,7	148,8	4,19	1,08	1775	32,4	2,39	87,75	1,79	8,50	31,62	18,79	63,36	5,46	5,41	499	0,29050
XH120CD	57,0	69,0	134,9	4,17	0,68	1395	20,8	2,02	87,08	2,02	8,89	29,88	19,42	62,07	5,27	5,20	392	0,38797
XC120CD	56,7	70,2	132,4	4,29	1,10	1472	31,0	2,77	89,05	1,47	7,88	35,22	17,35	66,17	8,90	5,43	578	0,22940
XM120CD	55,0	74,9	133,0	4,33	1,15	1978	36,3	2,52	88,15	1,72	8,35	34,10	17,68	64,87	5,56	5,32	395	0,38453
XR120MD				0,96	2531	1,25												
XR160CD	56,2	66,6	139,5	3,99	0,00	1214	7,0	0,88	83,65	3,02	11,69	15,49	26,02	53,74	4,50	4,74	257	0,66663
XH160CD	51,6	65,0	128,9	3,70	0,00	854	4,0	0,71	84,37	2,82	11,34	16,63	25,33	54,37	4,42	4,69	232	0,74065
XC160CD	58,8	72,2	134,4	4,44	0,83	1414	21,7	2,02	86,65	1,95	9,71	26,01	20,95	60,61	8,77	5,34	447	0,33023
XM160CD	55,6	72,3	127,7	4,25	0,00	1342	7,7	0,93	84,87	2,64	11,04	19,35	24,18	56,55	4,45	4,96	284	0,58210
XR160MD	63,3	37,6	146,0	2,49	0,00	1469	4,1	0,54										
XH160MD	55,8	45,5	140,8	2,89	0,00	1188	3,5	0,50										
XC160MD	58,4	46,6	141,2	3,00	0,82	1757	14,4	1,22										
XM160MD	57,4	46,8	139,3	2,98	0,00	1658	6,2	0,68										
XR240CD	52,0	47,7	128,5	2,89	0,00	651	1,4	0,36	76,23	4,52	14,45	0,68	34,61	39,88	4,12	4,31	185	0,97176
XH240CD	50,3	54,7	129,2	3,07	0,00	518	0,9	0,34	77,51	4,11	13,47	4,08	32,28	42,35	4,21	4,22	184	0,96719

XC240CD	54,8	57,0	129,8	3,57	0,14	892	3,9	0,73	79,80	3,58	13,85	4,54	31,61	45,83	7,82	4,62	285	0,58525
XM240CD	46,6	52,4	122,3	2,99	0,00	496	0,8	0,27	78,40	3,92	13,23	5,86	31,14	44,08	4,19	4,29	187	0,94783
XR240MD	51,7	34,2	146,3	2,24	0,00	887	1,2	0,33										
XH240MD	55,3	40,8	141,3	2,57	0,00	590	0,9	0,28										
XC240MD	55,8	40,4	141,0	2,65	0,06	1241	4,1	0,63										
XM240MD	51,2	43,9	135,5	2,66	0,00	592	0,7	0,29										
URo				1,31	1770	37,5	2,60	97,63	-0,11	2,10	82,30	3,73	91,93	7,23	5,58	1810	0,00000	
UCo				1,30	1593	47,4	3,65	97,68	-0,17	1,74	84,38	3,00	92,30	9,52	5,79	1784	0,00000	
UR30				1,31	1813	39,0	2,72	96,18	0,23	3,22	72,73	6,15	87,12	6,95	5,43	1587	0,01556	
UC30				1,28	1617	41,7	3,38	96,54	0,10	2,88	75,60	5,40	88,58	9,33	5,79	1591	0,01361	
UR60				1,31	1795	36,0	2,58	94,56	0,46	4,11	64,83	8,10	82,65	6,58	5,47	1266	0,04743	
UC60				1,24	1661	43,8	3,40	94,81	0,39	3,89	66,78	7,58	83,55	9,27	5,45	1276	0,04469	
UR90				1,22	1760	33,9	2,48	92,20	0,86	5,79	51,87	11,73	75,43	6,08	5,35	845	0,12626	
UC90				1,23	1597	37,0	2,99	92,80	0,77	5,17	56,32	10,40	77,87	9,22	5,42	1038	0,08063	
UR120				0,91	1661	25,9	2,09	88,43	1,67	8,56	34,20	17,73	65,28	5,06	5,19	472	0,31303	
UC120				1,06	1505	27,2	2,37	91,11	1,08	6,32	46,98	13,23	72,57	8,89	5,36	618	0,21154	
UR150				0,04	1161	6,1	0,89	84,11	2,88	12,02	15,23	26,12	54,93	4,30	4,73	277	0,61246	
UC150				0,73	1291	11,6	1,48	88,91	1,39	7,98	38,98	15,90	67,63	8,37	5,17	445	0,33751	
YRo				1,25	1794	35,1	2,43	90,69	1,10	7,09	42,75	14,88	71,15	5,92				
YHo				1,19	1659	37,0	2,88	91,07	1,13	6,55	45,63	13,80	72,15	6,48				
YCo				1,17	1677	39,5	3,03	92,18	0,98	5,94	51,27	12,22	75,35	9,54				
YMo				1,76	2436	62,5	3,22	91,52	1,02	6,08	48,67	12,82	73,65	9,63				
YR34				0,61	1621	22,7	1,86	85,30	2,33	9,81	23,97	21,77	57,93	5,26				
YH34				0,40	1345	13,8	1,56	87,48	1,71	8,38	32,62	18,15	63,48	5,40				
YC34				0,99	1606	28,2	2,36	88,84	1,40	7,40	39,53	15,73	68,02	9,26				
YM34				1,45	2397	47,5	2,80	89,82	1,26	7,15	43,43	14,35	70,28	9,42				
ARo	54,4	140,4	138,7	8,72	2,79	1842	62,1	4,43	90,36	0,26	10,19	28,74	19,65	68,59	8,61			
AHo	52,9	135,7	134,7	8,18	2,78	1734	66,1	5,12	90,71	0,34	8,67	36,04	16,86	70,28	9,21			
ACo	52,4	138,1	133,5	8,23	2,64	1706	57,4	4,64	90,90	0,33	8,45	36,97	16,48	70,61	9,43			
AMo	51,8	126,3	132,8	7,51	2,99	2156	80,3	4,98	90,03	0,41	9,56	31,24	18,48	67,93	9,14			
AR25	51,7	113,6	132,5	7,11	2,30	1703	48,4	3,65	86,61	1,69	14,36	7,33	28,99	57,42	8,41			
AH25	51,1	95,6	139,0	5,70	2,34	1624	46,0	3,80	88,27	1,06	12,12	17,82	24,16	62,32	8,65			
AC25	50,0	119,5	139,4	6,99	2,23	1590	48,7	4,17	88,64	0,96	12,07	18,16	24,01	63,00	9,18			
AM25	50,7	115,2	125,1	6,83	2,60	1826	51,4	3,72	87,84	1,01	12,60	15,82	24,96	61,72	8,92			
BRo	66,6	119,1	150,1	7,82	1,80	4642	133,7	3,75	86,27	-0,06	14,86	5,09	28,51	56,80	4,40	6,71	522	0,00000
BCo	66,8	110,6	145,5	7,25	1,92	3567	104,4	3,86	88,22	-0,52	11,34	21,92	21,15	63,42	9,52	6,44	555	0,00000
BR15	67,7	105,3	146,8	6,70	0,48	4336	76,9	2,40	77,94	3,62	19,89	-16,00	43,57	38,72	4,28	6,00	355	0,17932
BC15	68,5	114,0	146,3	7,09	1,54	2820	63,7	2,98	86,64	0,20	14,89	6,22	28,27	57,68	8,18	5,94	490	0,04720
CRo				2,31	1834	57,7	4,09	91,19	-0,39	11,37	24,18	21,13	69,26	6,74	6,39	981	0,00000	
CCo				1,90	1491	46,2	4,20	92,82	-0,07	8,04	42,10	15,17	75,63	9,36	6,40	1024	0,00000	
CR25				1,53	1393	20,7	2,03	80,39	3,72	17,74	-9,17	39,19	43,71	5,79	5,76	562	0,15205	
CC25				1,63	1195	22,3	2,54	88,64	1,46	12,65	15,64	25,42	62,16	8,27	5,92	815	0,04997	
FRo				1,30	1050	20,3	2,43	87,93	0,99	13,84	10,46	27,13	60,53	5,78				
FCo				1,32	992	24,5	3,00	88,81	0,77	12,89	14,80	25,32	63,09	8,89				
FR6				0,93	984	13,4	1,83	86,40	1,63	16,47	-0,89	32,57	55,68	5,94				
FC6				1,29	904	14,3	2,03	87,50	1,49	15,72	2,73	30,88	58,19	8,74				
GRo				1,23	1104	18,0	2,13	91,53	-0,10	15,17	7,93	27,66	65,70	5,41				
GCo				1,29	1082	26,0	3,04	91,21	0,23	13,85	12,84	26,00	66,06	8,83				
GR6				1,09	1112	20,8	2,36	90,46	0,32	16,00	1,34	30,60	62,34	5,29				
GC6				1,22	1072	23,8	2,88	90,68	0,47	15,24	8,84	27,67	64,22	8,73				
KRo				0,54	910	6,4	1,11	78,47	4,27	21,57	-20,45	47,02	38,84	4,80				
KCo				0,62	848	7,7	1,46	77,34	3,28	21,62	-21,32	46,55	38,25	8,61				
KR7				0,34	892	6,1	1,12	74,47	4,94	21,86	-21,43	49,47	33,43	4,59				
KC7				0,58	773	5,8	1,32	76,09	4,09	22,59	-23,37	49,05	35,75	8,33				
LRo				0,28	802	7,4	1,35	87,31	-0,22	14,09	9,44	26,63	59,88	5,09				
LCo				0,35	817	9,4	1,67	85,94	-0,50	15,84	1,42	29,85	56,18	8,72				
LR7				0,24	860	8,3	1,45	85,26	1,10	14,69	4,03	29,93	54,65	4,79				
LC7				0,28	815	7,9	1,50	85,30	-0,04	17,07	-3,80	32,57	53,82	7,90				

Πίνακας 158: Μέσες τιμές των κύριων ιδιοτήτων όλων των σειρών δειγμάτων.

Στους δύο παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης των ιδιοτήτων των δειγμάτων. Στον πρώτο πίνακα φαίνονται οι συντελεστές συσχέτισης για όλα τα δείγματα. Στον δεύτερο παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης μόνο για το χαρτί Whatman (σειρές X, U και Y).



Από τη μελέτη των πινάκων εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- Οι παράμετροι των οπτικών ιδιοτήτων L^* , b^* , W_i και Y_i εμφανίζουν υψηλή στατιστική συσχέτιση μεταξύ τους, ειδικά σε ομοιογενή πληθυσμό δειγμάτων όπως είναι το χαρτί Whatman.
 - Οι παράμετροι L^* και B εμφανίζουν πολύ υψηλή θετική στατιστική συσχέτιση ($\rho=0,981$). Ο συσχετισμός είναι σχεδόν απόλυτος στην περίπτωση του χαρτιού Whatman ($\rho=0,994$). Δεδομένου ότι και οι δύο παράμετροι μετρούν την λαμπρότητα των δειγμάτων, το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο.
 - Πολύ υψηλή στατιστική συσχέτιση εμφανίζει το b^* με το W_i (αρνητικό, $\rho=-9,83$) και με το Y_i (θετικό, $\rho=0,988$). Και αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο, αφού αύξηση του B^* και του Y_i σημαίνουν αύξηση του κίτρινου χρώματος και ελάττωση του λευκού (W_i).
- Οι παράμετροι των οπτικών ιδιοτήτων παρουσιάζουν σχετικά υψηλούς συντελεστές συσχέτισης με το βαθμό πολυμερισμού και το $\delta\%$, ειδικά για τα δείγματα Whatman. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί άλλη μια επιβεβαίωση ότι οι οπτικές ιδιότητες σχετίζονται με τη χημεία των δειγμάτων.
- Πολύ υψηλή στατιστική συσχέτιση μεταξύ τους εμφανίζουν οι δύο εμπειρικοί δείκτες που χρησιμοποιήθηκαν στο TMA, η μέγιστη τιμή του ρυθμού συρρίκνωσης ($\min a$) και η μέγιστη συρρίκνωση ($\min \Delta L/L_0$). Οι δύο αυτοί δείκτες συσχετίζονται μέτρια με την επιμήκυνση κατά τη θραύση (SAB) και λιγότερο με τις άλλες μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων. Η απουσία υψηλής στατιστικής συσχέτισης των δεικτών του TMA με τις άλλες ιδιότητες των δειγμάτων δεν επιτρέπουν την αξιοποίηση της μεθόδου για την αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού. Όλοι οι δείκτες που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των αποτελεσμάτων του TMA παρουσιάζουν ενδιάμεση θετική στατιστική συσχέτιση με την υγρασία των δειγμάτων, επιβεβαιώνοντας την υπόθεση ότι η απομάκρυνση της υγρασίας παίζει σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά των δειγμάτων.

	$\Theta \min_a$	$\min a$	$\Theta \min_{\Delta L/L_0}$	$\min_{\Delta L/L_0}$	FE	TS	TEA	SAB	L^*	a^*	b^*	W_i	Y_i	B	pH	M%	DP	$\delta\%$
$\Theta \min a$	-0,114	0,677	-0,035	0,062	0,717	0,363	0,067	0,211	-0,372	-0,057	0,135	-0,118	0,190	-0,034	0,810	0,223	-0,713	
$\min a$	-0,114	-0,277	0,994	0,718	0,349	0,738	0,811	0,160	-0,497	0,231	-0,167	0,096	0,044	0,504	0,783	0,092	-0,630	
$\Theta \min \Delta L/L_0$	0,677	-0,277	-0,206	0,081	0,464	0,121	-0,075	0,331	-0,482	-0,130	0,189	-0,202	0,282	0,043	0,757	0,285	-0,703	
$\min \Delta L/L_0$	-0,035	0,994	-0,206	0,728	0,416	0,769	0,808	0,159	-0,516	0,243	-0,173	0,104	0,041	0,493	0,801	0,093	-0,644	
FE	0,062	0,718	0,081	0,728	0,514	0,777	0,892	0,520	-0,574	-0,302	0,327	-0,372	0,459	0,554	0,865	0,586	-0,869	
TS	0,717	0,349	0,464	0,416	0,514	0,824	0,454	0,270	-0,333	-0,245	0,253	-0,272	0,268	0,086	0,692	0,103	-0,536	
TEA	0,363	0,738	0,121	0,769	0,777	0,824	0,841	0,450	-0,535	-0,351	0,373	-0,399	0,434	0,315	0,810	0,334	-0,670	
SAB	0,067	0,811	-0,075	0,808	0,892	0,454	0,841	0,678	-0,703	-0,479	0,518	-0,549	0,637	0,595	0,882	0,678	-0,884	
L^*	0,211	0,160	0,331	0,159	0,520	0,270	0,450	0,678	-0,856	-0,853	0,888	-0,916	0,981	0,451	0,580	0,900	-0,796	
a^*	-0,372	-0,497	-0,482	-0,516	-0,574	-0,333	-0,535	-0,703	-0,856	0,562	-0,598	0,676	-0,780	-0,490	-0,787	-0,775	0,877	
b^*	-0,057	0,231	-0,130	0,243	-0,302	-0,245	-0,351	-0,479	-0,853	0,562	-0,983	0,988	-0,923	-0,296	-0,267	-0,833	0,538	
W_i	0,135	-0,167	0,189	-0,173	0,327	0,253	0,373	0,518	0,888	-0,598	-0,983	-0,979	0,958	0,334	0,359	0,902	-0,614	
Y_i	-0,118	0,096	-0,202	0,104	-0,372	-0,272	-0,399	-0,549	-0,916	0,676	0,988	-0,979	-0,961	-0,351	-0,372	-0,851	0,625	
B	0,190	0,044	0,282	0,041	0,459	0,268	0,434	0,637	0,981	-0,780	-0,923	0,958	-0,961	0,425	0,510	0,922	-0,739	
pH	-0,034	0,504	0,043	0,493	0,554	0,086	0,315	0,595	0,451	-0,490	-0,296	0,334	-0,351	0,425	0,468	0,549	-0,619	
M%	0,810	0,783	0,757	0,801	0,865	0,692	0,810	0,882	0,580	-0,787	-0,267	0,359	-0,372	0,510	0,468	0,546	-0,899	
DP	0,223	0,092	0,285	0,093	0,586	0,103	0,334	0,678	0,900	-0,775	-0,833	0,902	-0,851	0,922	0,549	0,546	-0,741	
$\delta\%$	-0,713	-0,630	-0,703	-0,644	-0,869	-0,536	-0,670	-0,884	-0,796	0,877	0,538	-0,614	0,625	-0,739	-0,619	-0,899	-0,741	

Πίνακας 159: Συντελεστές συσχέτισης των ιδιοτήτων όλων των σειρών δειγμάτων.

- Από τις μηχανικές αντοχές, η FE εμφανίζει υψηλή συσχέτιση μόνο με την SAB. Ενδιάμεση συσχέτιση παρουσιάζει η TEA με την TS και την SAB, κάτι που αναμένεται, αφού το έργο εξ' ορισμού προκύπτει σαν γινόμενο της δύναμης επί τη μετατόπιση. Σχετικά υψηλή συσχέτιση εμφανίζουν οι μηχανικές αντοχές πλην της TS με την υγρασία

και οι FE και SAB συσχετίζονται αρνητικά με το δ%. Οι συσχετίσεις αυτές είναι στις περισσότερες περιπτώσεις υψηλότερες για τα δείγματα Whatman. Οι υψηλές συσχετίσεις των FE και SAB με το δ% δείχνουν ότι από τις μηχανικές ιδιότητες του χαρτιού, αυτές οι δύο αντανακλούν καλύτερα τις χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα κατά τη γήρανση του χαρτιού.

- Καμία ιδιότητα δεν συσχετίζεται έντονα με το pH. Μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης με το pH εμφανίζει το δ% και η FE, ειδικά για τα δείγματα Whatman. Η συσχέτιση αυτή ενισχύει την υπόθεση ότι η όξινη υδρόλυση αποτελεί τη βασική πορεία αποικοδόμησης της κυτταρίνης κατά τη θερμική γήρανση και δείχνει τη μεγαλύτερη εξάρτηση της FE από το pH.

	Θ min a	min a	Θ min ΔL/Lo	min ΔL/Lo	FE	TS	TEA	SAB	L*	a*	b*	Wi	Yi	B	pH	M%	DP	δ%
Θ min a		-0,062	0,715	0,062	0,573	0,723	0,382	0,362	0,750	-0,758	-0,708	0,691	-0,727	0,725	0,510	0,807	0,640	-0,817
min a	-0,062		-0,377	0,987	0,441	0,143	0,662	0,774	0,759	-0,764	-0,717	0,684	-0,739	0,723	0,380	0,775	0,532	-0,753
Θ min ΔL/Lo	0,715	-0,377		-0,266	0,336	0,527	0,116	0,023	0,624	-0,636	-0,602	0,568	-0,610	0,597	0,281	0,669	0,500	-0,684
min ΔL/Lo	0,062	0,987	-0,266		0,521	0,235	0,709	0,821	0,818	-0,827	-0,771	0,738	-0,796	0,781	0,468	0,847	0,599	-0,843
FE	0,573	0,441	0,336	0,521		0,834	0,925	0,856	0,838	-0,862	-0,842	0,810	-0,850	0,827	0,585	0,887	0,745	-0,894
TS	0,723	0,143	0,527	0,235	0,834		0,754	0,544	0,692	-0,717	-0,662	0,622	-0,688	0,658	0,402	0,796	0,583	-0,798
TEA	0,382	0,662	0,116	0,709	0,925	0,754		0,943	0,771	-0,782	-0,779	0,758	-0,782	0,766	0,514	0,823	0,702	-0,790
SAB	0,362	0,774	0,023	0,821	0,856	0,544	0,943		0,882	-0,892	-0,887	0,864	-0,891	0,875	0,617	0,929	0,776	-0,893
L*	0,750	0,759	0,624	0,818	0,838	0,692	0,771	0,882		-0,995	-0,990	0,980	-0,995	0,994	0,583	0,946	0,916	-0,967
a*	-0,758	-0,764	-0,636	-0,827	-0,862	-0,717	-0,782	-0,892	-0,995		0,985	-0,968	0,993	-0,986	-0,607	-0,958	-0,896	0,979
b*	-0,708	-0,717	-0,602	-0,771	-0,842	-0,662	-0,779	-0,887	-0,990	0,985		-0,994	0,997	-0,996	-0,583	-0,938	-0,942	0,948
Wi	0,691	0,684	0,568	0,738	0,810	0,622	0,758	0,864	0,980	-0,968	-0,994		-0,988	0,995	0,568	0,919	0,965	-0,927
Yi	-0,727	-0,739	-0,610	-0,796	-0,850	-0,688	-0,782	-0,891	-0,995	0,993	0,997	-0,988		-0,996	-0,589	-0,946	-0,926	0,960
B	0,725	0,723	0,597	0,781	0,827	0,658	0,766	0,875	0,994	-0,986	-0,996	0,995	-0,996		0,580	0,935	0,947	-0,951
pH	0,510	0,380	0,281	0,468	0,585	0,402	0,514	0,617	0,583	-0,607	-0,583	0,568	-0,589	0,580		0,627	0,596	-0,685
M%	0,807	0,775	0,669	0,847	0,887	0,796	0,823	0,929	0,946	-0,958	-0,938	0,919	-0,946	0,935	0,627		0,826	-0,953
DP	0,640	0,532	0,500	0,599	0,745	0,583	0,702	0,776	0,916	-0,896	-0,942	0,965	-0,926	0,947	0,596	0,826		-0,848
δ%	-0,817	-0,753	-0,684	-0,843	-0,894	-0,798	-0,790	-0,893	-0,967	0,979	0,948	-0,927	0,960	-0,951	-0,685	-0,953	-0,848	

Πίνακας 160: Συντελεστές συσχέτισης των ιδιοτήτων του χαρτιού Whatman (σειρές X, U και Y).



11.3. Άμεση Επίδραση των Υδατικών Επεμβάσεων στις Μηχανικές Αντοχές

11.3.1. Εισαγωγή

Όπως είδαμε στο θεωρητικό μέρος της εργασίας αυτής, το πλύσιμο με νερό και η υδατική αποξίνιση αποτελούν πολύ συνηθισμένες και ουσιαστικές επεμβάσεις συντήρησης, αφού καθαρίζουν και σταθεροποιούν χημικά το χαρτί. Οι επεμβάσεις αυτές έχουν μελετηθεί εκτενώς και έχει αποδειχθεί πέραν πάσης αμφιβολίας ότι γενικά επιβραδύνουν την γήρανση του χαρτιού, όπως αυτή μπορεί να ποσοτικοποιηθεί από τη μεταβολή των χημικών και των μηχανικών ιδιοτήτων κατά την τεχνητή γήρανση (βλ. θεωρητικό μέρος).

Όμως, μετά από προσεκτική ανάγνωση της σχετικής βιβλιογραφίας, βρέθηκαν σποραδικές αναφορές που αφορούν την άμεση ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής του χαρτιού μετά από υδατικές επεμβάσεις. Η ελάττωση αυτή παρουσιάζεται συνήθως ασχολίαστη και θεωρείται άνευ σημασίας ή άσχετη με την αποτίμηση των επεμβάσεων. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των *Wilson et al. (1981, σελ 99)*, μετά το πλύσιμο ή την αποξίνιση με όξινο ανθρακικό μαγνήσιο 14 διαφορετικών χαρτιών, τα 12 παρουσιάζουν ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής. Η τάση είναι η ίδια και για το πλύσιμο και για την αποξίνιση, αλλά δεν είναι δυνατόν να ελεγχθεί αν οι διαφορές μεταξύ των δύο κατεργασιών είναι στατιστικά σημαντικές αφού τα αναλυτικά αποτελέσματα των μετρήσεων δεν είναι διαθέσιμα. Οι *Lienardy et al. (1990a)* αναφέρουν ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής ενός χαρτιού από χημικό πολτό και 3 χαρτιών από μηχανικό πολτό μετά από πλύσιμο με νερό της βρύσης. Οι *Green et al. (1991)* μέτρησαν 34-53% ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής χαρτιού Whatman no 2 μετά από πλύσιμο και υδατική ή μη αποξίνιση. Η ελάττωση ήταν μικρότερη για ένα χαρτί βιβλίου. Η *Sistach (1996)* αναφέρει 30% ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής δειγμάτων αποξινισμένων με υδροξείδιο του ασβεστίου και μικρότερη ελάττωση για δείγματα αποξινισμένα με όξινο ανθρακικό ασβέστιο και μαγνήσιο. Αποδίδει δε την ελάττωση αυτή στην απώλεια του υδροφοβιωτικού (size) και στην οξειδωτική δράση του αλκαλικού λουτρού αποξίνισης. Από τα αποτελέσματα των *Adamo et al. (1998, σελ. 45, πρώτη σειρά του πίνακα 1)*, φαίνεται ότι το πλύσιμο ελάττωσε την εφελκυστική αντοχή του χαρτιού Whatman no 1.

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε τις άμεσες συνέπειες των υδατικών επεμβάσεων στις μηχανικές αντοχές με βάση τα πειραματικά μας αποτελέσματα. Θα συζητήσουμε επίσης τις συνέπειες των ευρημάτων μας και των επιπτώσεών τους στην πρακτική εφαρμογή των επεμβάσεων συντήρησης.

11.3.2. Συζήτηση

Είναι κοινά αποδεκτό από τους επιστήμονες συντήρησης ότι η πιο σημαντική μηχανική ιδιότητα του χαρτιού όσον αφορά την αποτίμηση της συντήρησης είναι η αντοχή στις αναδιπλώσεις, αφού η αύξησή της αυξάνει την ελαστικότητα του χαρτιού κάνοντάς το πιο χρηστικό. Επιπλέον, η αντοχή στις αναδιπλώσεις είναι πολύ ευαίσθητη στην τεχνητή γήρανση ενώ η εφελκυστική αντοχή δεν είναι. Σημαντική επίσης θεωρείται η απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό (Tensile Energy Absorption, TEA), αφού η αύξησή της δείχνει ότι το χαρτί μπορεί να απορροφήσει περισσότερη ενέργεια πριν αστοχήσει (*Wilson et al. 1981*). Δημοφιλής ιδιότητα που χρησιμοποιείται στην αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης είναι επίσης και η αντίσταση στο σχίσμο (tearing resistance). Σύμφωνα με τους *Barrow et al. (1959)*: "Επειδή έχει βρεθεί ότι τρία στα τέσσερα (βιβλία) από το σύνολο των δειγμάτων που ελέγχθηκαν ... έχουν κατασκευαστεί με την κατεύθυνση των νερών του χαρτιού (machine direction, MD) παράλληλα προς τη ράχη (του βιβλίου), φαίνεται ότι οι σημαντικές δοκιμές για τη μέτρηση της αντίστασης του χαρτιού στις τάσεις που αυτό υφίσταται κατά τη φυσική του χρησιμοποίηση είναι αυτές της αντοχής στις αναδιπλώσεις σε κατεύθυνση κάθετη στα νερά (CD, cross direction) και της αντοχής στο σχίσμο στην κατεύθυνση των νερών (MD)". Οι τρεις δοκιμές μηχανικής αντοχής που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι αυτές που κυρίως χρησιμοποιούνται για την αποτίμηση των επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού. Η αντοχή στον εφελκυσμό δεν θεωρείται κατάλληλη μέθοδος για το σκοπό αυτό (*Wilson et al 1981, Brandis*

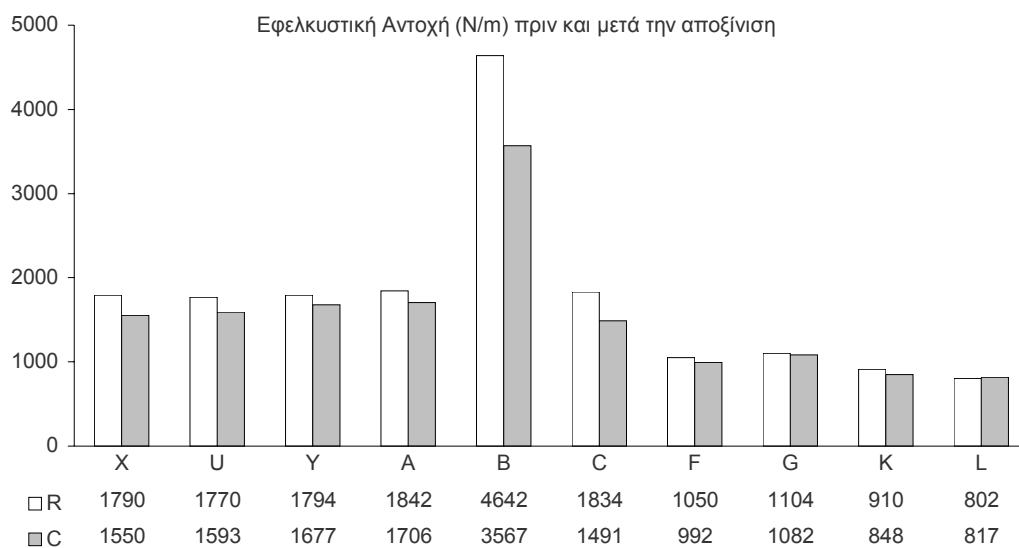
1994), αφού ακόμα και ένα ψαθυρό χαρτί μπορεί να έχει υψηλή εφελκυστική αντοχή (Bansa et al 1997).

Παρόλα αυτά, το χαρτί ενός ιστορικού εγγράφου ή η σελίδα ενός βιβλίου δεν αναμένεται να φέρει σημαντικά εφελκυστικά φορτία ή να διπλώνεται επανειλημμένα μπρος - πίσω ενώ ταυτόχρονα εφελκύεται. Η επιστήμη των υλικών σαφώς ενδιαφέρεται για τα φορτία που μπορεί να φέρει ένα υλικό. Όμως, οι δοκιμές μηχανικών αντοχών εκτελούνται επίσης για να εξεταστεί η άμεση ή έμμεση επίδραση διαφόρων επεμβάσεων στη δομή και στις ιδιότητες του υλικού. Αυτή η σχέση των μηχανικών αντοχών με τη δομή και τις ιδιότητες του χαρτιού είναι που παρακινεί τους επιστήμονες που ασχολούνται με τη συντήρηση χαρτιού να εκτελούν δοκιμές μηχανικών αντοχών. Από αυτή την σκοπιά, όλες οι δοκιμές μηχανικών αντοχών είναι σημαντικές, ειδικά αν μπορούν να εντοπίσουν μεταβολές που οφείλονται στις διάφορες επεμβάσεις.

Με βάση τη συζήτηση που προηγήθηκε, αξιολογήσαμε συνολικά τις άμεσες μεταβολές των μηχανικών ιδιοτήτων που παρατηρήσαμε στην παρουσίαση των διαφόρων σειρών δειγμάτων και κυρίως την ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής. Έτσι, εφαρμόσαμε το student t – test (υποθέτοντας ίσες διακυμάνσεις, σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%) για τη σύγκριση των μέσων τιμών των μηχανικών αντοχών πριν και μετά την αποξίνιση. Η μηδενική υπόθεση ήταν: μέση τιμή 1 (πριν) = μέση τιμή 2 (μετά). Η εναλλακτική υπόθεση ήταν: μέση τιμή 1 < μέση τιμή 2 ή μέση τιμή 1 > μέση τιμή 2, δηλαδή η μέση τιμή αυξήθηκε ή ελαττώθηκε αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω, μαζί με συγκεντρωτικούς πίνακες και διαγράμματα των μηχανικών αντοχών όλων των σειρών δειγμάτων.

Μεταβολές με την Αποξίνιση σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, ίσες διακυμάνσεις - CD										
	X	U	Y	A	B	C	F	G	K	L
Εφελκυστική Αντοχή	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑
Αντοχή στις Αναδιπλώσεις	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↑	↑	↑
Επιμήκυνση κατά τη θραύση	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↑

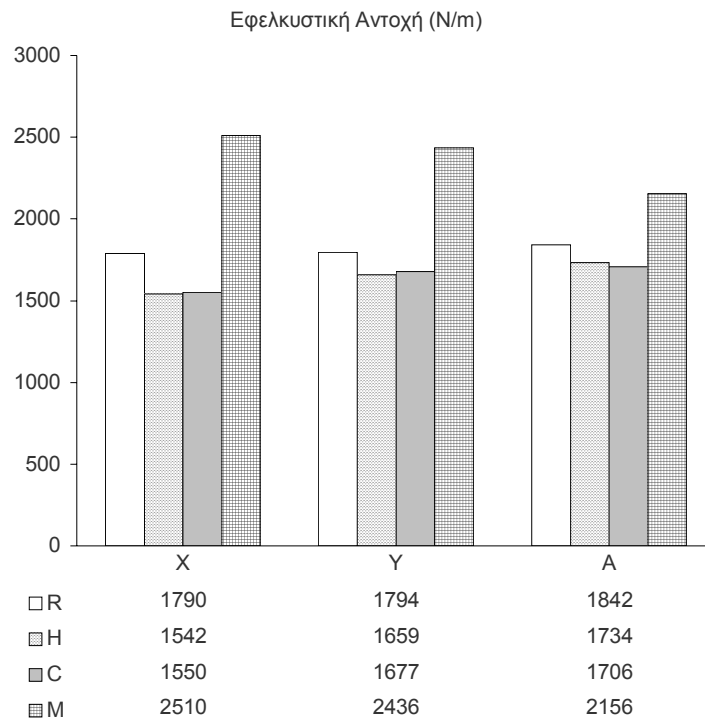
Πίνακας 161: Μεταβολές στις μηχανικές αντοχές των δειγμάτων που προκλήθηκαν από την αποξίνιση
 ↓↑: Στατιστικά σημαντική σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. ↓↓: Μη στατιστικά σημαντική σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%



Εικόνα 238: Εφελκυστική αντοχή πριν και μετά την αποξίνιση

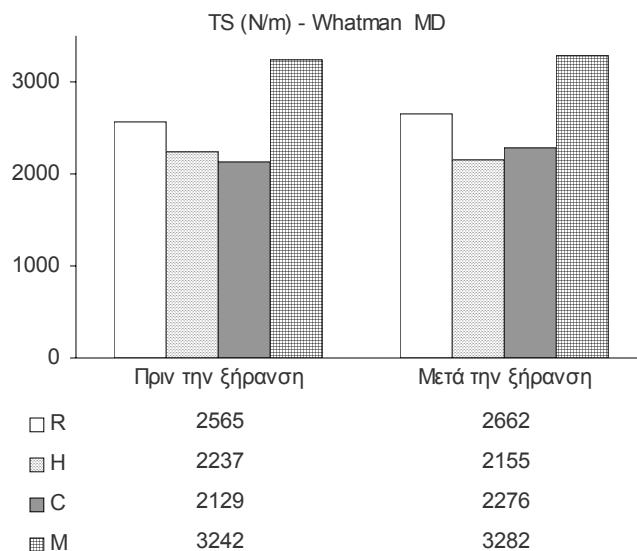
Η εφελκυστική αντοχή ελαττώνεται με την αποξίνιση σε 9 από τις 10 σειρές δειγμάτων. Η ελάττωση αυτή είναι στατιστικά σημαντική στις 8 από τις 9 περιπτώσεις, ενώ η αύξηση στην

σειρά L δεν είναι στατιστικά σημαντική. Όπως φαίνεται από την επόμενη εικόνα, η ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής συμβαίνει και μετά την αποξίνιση και μετά το πλύσιμο και οι διαφορές μεταξύ πλυμένων και αποξινισμένων δειγμάτων δεν είναι στατιστικά σημαντικές. Οι παρατηρήσεις αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι υδατικές επεμβάσεις είναι υπεύθυνες για την ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής. Τα αποτελέσματά μας είναι σύμφωνα με τις αναφορές που συζητήθηκαν στην εισαγωγή. Πιστεύουμε όμως ότι οι συνέπειες της διαπίστωσης αυτής πρέπει να επαναξιολογηθούν.



Εικόνα 239: Εφελκυστική αντοχή των σειρών X, Y και A

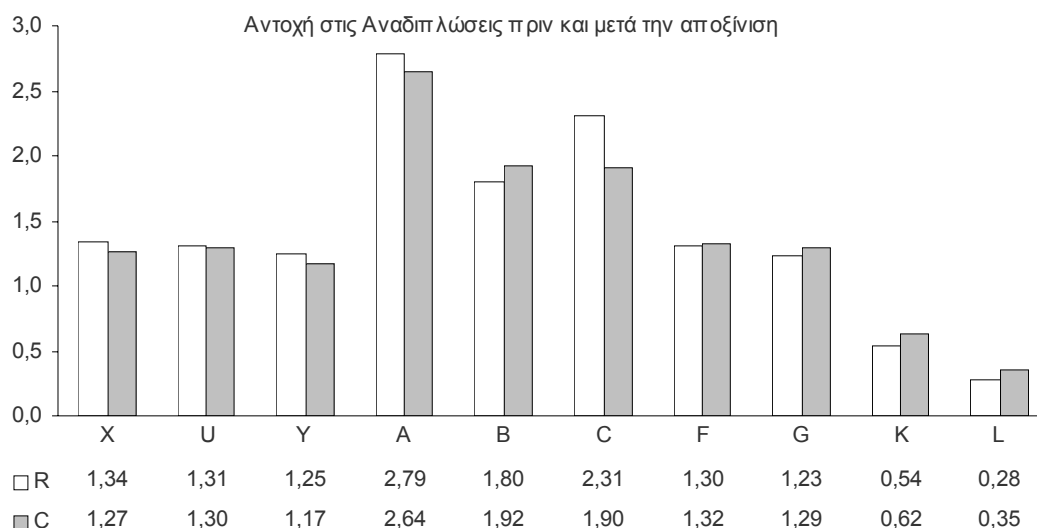
Αρχικά έπρεπε να εξεταστεί η υπόθεση ότι η απώλεια της εφελκυστικής αντοχής των συντηρημένων δειγμάτων θα μπορούσε να αποδοθεί στην πλαστικοποιητική δράση του επιπλέον περιεχόμενου νερού. Είναι γνωστό ότι η αύξηση του περιεχόμενου νερού του χαρτιού προκαλεί ελάττωση της εφελκυστικής του αντοχής (Salmen *et al.* 1980). Τα υδατικά κατεργασμένα δείγματα θα μπορούσαν να περιέχουν περισσότερο νερό μετά την ξήρανση στον αέρα από τα ακατέργαστα, ακόμα και μετά τον προκλιματισμό. Είναι αλήθεια ότι οι διαφορές στην περιεχόμενη υγρασία των κατεργασμένων και μη δειγμάτων είναι πολύ μικρές για να επηρεάζουν τόσο την εφελκυστική αντοχή, αλλά αυτό έπρεπε να αποδειχθεί με άμεσο τρόπο. Έτσι, επαναλήφθηκαν οι επεμβάσεις συντήρησης σε δείγματα (λωρίδες) χαρτιού Whatman. Οι μισές από τις λωρίδες αυτές, κατεργασμένες και ακατέργαστες, ξηράθηκαν σε φούρνο υπό ελαττωμένη πίεση (0,5 atm) στους 105°C για 4 ώρες. Με αυτή την κατεργασία, πρακτικά όλο το περιεχόμενο νερό των δειγμάτων πρέπει να απομακρύνθηκε. Οι λωρίδες αυτές μαζί με τις άλλες μισές που δεν υπέστησαν ξήρανση προκλιματίστηκαν, κλιματίστηκαν και μετά μετρήθηκε η εφελκυστική τους αντοχή. Τα αποτελέσματα (παρουσιάζονται στο επόμενο γράφημα) δεν άφησαν καμιά αμφιβολία. Ακόμα και μετά την ξήρανση, τα υδατικά κατεργασμένα δείγματα παρουσίαζαν μια στατιστικά σημαντική ελάττωση της εφελκυστικής τους αντοχής. Από τα αποτελέσματα αυτά, εξάγεται επίσης το συμπέρασμα ότι ο προκλιματισμός πριν από τη μέτρηση ρυθμίζει την περιεχόμενη υγρασία των δειγμάτων σε επίπεδο που δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα της εφελκυστικής αντοχής.



Εικόνα 240: Εφελκυστική αντοχή δειγμάτων Whatman (MD), πριν και μετά την ξήρανση

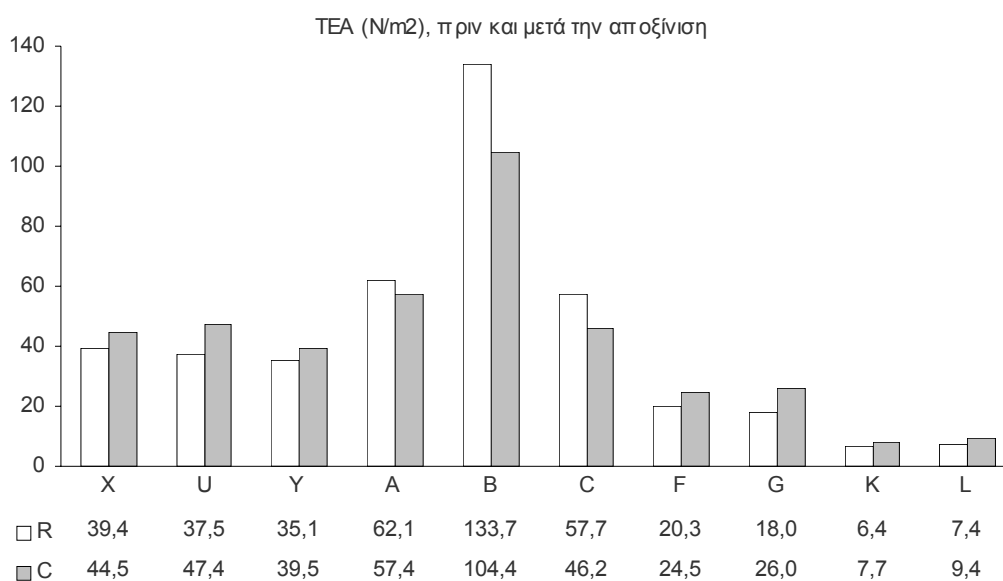
Η ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής των ιστορικών δειγμάτων θα μπορούσε να οφείλεται στην απομάκρυνση μέρους του υδροφοβιωτικού. Όπως έδειξαν τα αποτελέσματα του FTIR, ένα μέρος της ζελατίνας πράγματι διαλυτοποιείται και απομακρύνεται από τα υδατικά λουτρά. Η ελάττωση αυτή όμως παρατηρήθηκε και στο χαρτί Whatman που δεν έχει υποστεί υδροφοβίωση (κολλάρισμα, sizing). Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται επίσης στη βιβλιογραφία για πολύ διαφορετικούς τύπους χαρτιού. Έτσι, η ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής μετά τις υδατικές κατεργασίες πρέπει να αποτελεί ένα καθολικό φαινόμενο, το οποίο μαρτυρεί μια εσωτερική βλάβη του χαρτιού.

Αν η φύση της βλάβης αυτής είναι χημική ή μηχανική ή και τα δύο, δεν μπορεί να απαντηθεί στο σημείο αυτό, αλλά όπως φαίνεται από τα υπάρχοντα στοιχεία η χημική βλάβη πρέπει να είναι μικρή. Δεν υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές ότι το πλύσιμο με απιονισμένο νερό έχει κάποια επίδραση στο βαθμό πολυμερισμού της κυτταρίνης. Τα δικά μας αποτελέσματα δείχνουν μια ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού μετά από τις υδατικές επεξεργασίες που στη μια σειρά δειγμάτων (Whatman X) είναι στατιστικά σημαντική και στην άλλη δεν είναι (Whatman U). Βέβαια, αν συγκρίνουμε τις μεταβολές στην εφελκυστική αντοχή κατά την τεχνητή γήρανση θα δούμε ότι τέτοιες μεταβολές του βαθμού πολυμερισμού ασκούν ελάχιστη επίδραση στην αντοχή στον εφελκυσμό. Υπάρχουν αναφορές για χημική βλάβη στο όριο μεταξύ στεγνού – υγρού χαρτιού που άλλοτε αποδίδεται σε οξείδωση στη διεπιφάνεια νερού – χαρτιού υπό την επίδραση του οξυγόνου του αέρα (*Dupont 1996a, b*) και άλλοτε σε μηχανικές τάσεις κατά την προώθηση του υγρού μετάπου (*Pedersoli et al. 2001*) ή των διαφορών στο περιεχόμενο νερό (*Fellers et al. 1989, σελ. 61*) που προκαλούν θραύση των αλυσίδων της κυτταρίνης. Πάντως, εφόσον η εφελκυστική αντοχή εξαρτάται από την αντοχή των ινών και των δεσμών μεταξύ τους, αν εξαιρεθεί η βλάβη των ινών, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι επηρεάζονται αρνητικά οι δεσμοί μεταξύ τους. Μια ευλογοφανής εξήγηση που συνηγορεί υπέρ της μηχανικής βλάβης θα μπορούσε να είναι η παρακάτω: Η ύγραση και η ξήρανση του χαρτιού δε συμβαίνει ταυτόχρονα και ομογενώς. Όπως η διόγκωση των ξηρότερων περιοχών καθυστερεί, είναι πιθανόν ίνες κυτταρίνης να τραβιούνται από την μήτρα του υγρού χαρτιού, που διογκώνεται με γρηγορότερο ρυθμό. Οι μηχανισμοί που περιγράφηκαν παραπάνω θα μπορούσαν να λαμβάνουν χώρα όταν μια σταγόνα νερού διαβρέχει μια μικρή περιοχή ενός φύλλου χαρτιού. Μετά την ξήρανση και εφόσον το χαρτί είναι αρκετά ασθενές, η περιοχή αυτή χαλαρώνει και μπορεί να αποσπαστεί πιέζοντας με το δάχτυλο. Το γεγονός αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη από τους συντηρητές όταν εφαρμόζουν τοπικές υδατικές κατεργασίες.

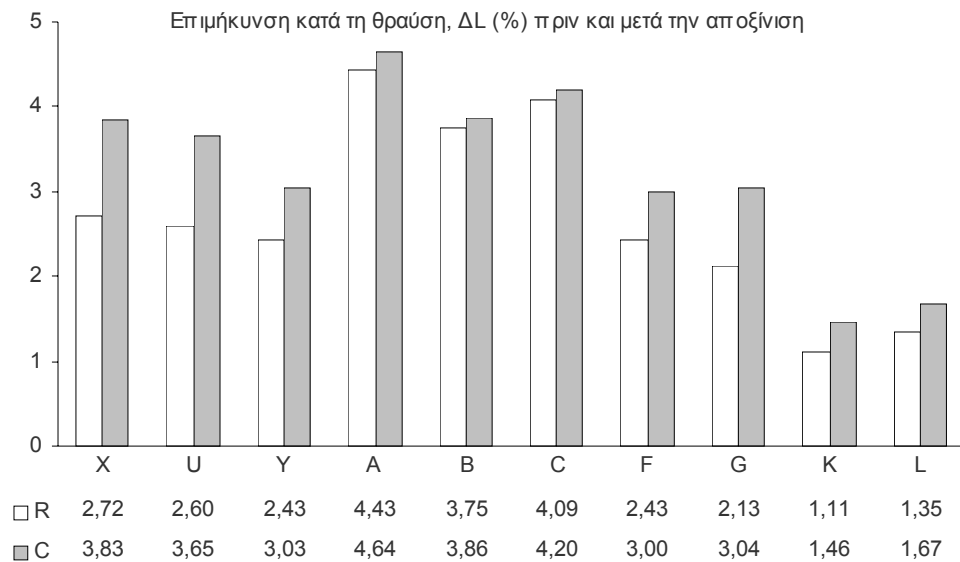


Εικόνα 241: Αντοχή στις αναδιπλώσεις πριν και μετά την αποξίνιση

Η μελέτη των αποτελεσμάτων των άλλων μηχανικών αντοχών ενισχύει την άποψη ότι οι υδατικές κατεργασίες μπορούν να βλάψουν την αντοχή του χαρτιού, ανεξαρτήτως αιτιολογίας. Η αντοχή στις αναδιπλώσεις ελαττώνεται σε 5 σειρές δειγμάτων, από τις οποίες στις 4 η μεταβολή είναι στατιστικά σημαντική. Αύξηση παρατηρείται στις άλλες 5 σειρές δειγμάτων με μόνη στατιστικά σημαντική μεταβολή την περίπτωση της σειράς Β. Η απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό αυξάνεται σε 7 σειρές δειγμάτων και η αύξηση αυτή είναι στατιστικά σημαντική. Ελαττώνεται σε 3 σειρές δειγμάτων με μόνο μια περίπτωση να είναι στατιστικά σημαντική. Η αύξηση της TEA φαίνεται να οφείλεται σε όλες τις περιπτώσεις στην αύξηση που παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα στην επιμήκυνση κατά τη θραύση. Μια εκτενής επισκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας δείχνει ότι η μηχανική συμπεριφορά των υδατικά κατεργασμένων χαρτιών είναι κάθε άλλο παρά ομοιόμορφη. Οι περισσότεροι ερευνητές αναφέρουν αύξηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις (βλ. για παράδειγμα *Lienardy et al 1990a, b, Sclawy 1981*). Υπάρχουν και αναφορές για μικτές τάσεις, που πιθανώς εξαρτώνται από τον τύπο του χαρτιού (*Wilson et al. 1981, Porck 1996, Bansa et al. 1997, Bansa 1998*), όχι μόνο για υδατική αλλά και για μη υδατική αποξίνιση. Σύμφωνα με μελέτη του Εθνικού Γραφείου Προτύπων των Η.Π.Α. (N.B.S.), ούτε το πλύσιμο ούτε η αποξίνιση βλάπτει το χαρτί (*Wilson et al. 1983*).



Εικόνα 242: Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό πριν και μετά την αποξίνιση



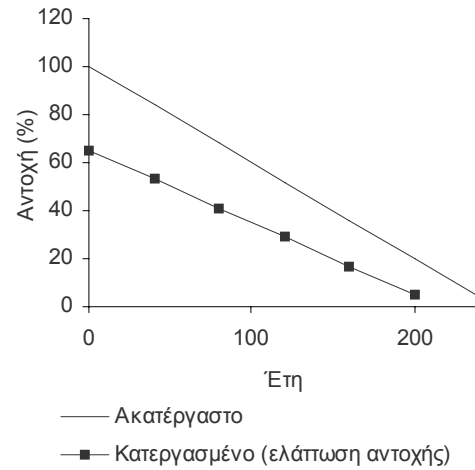
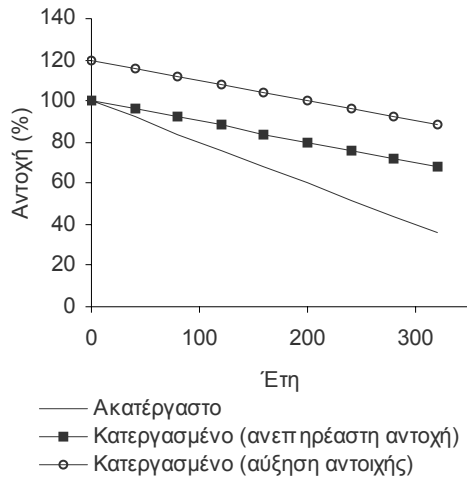
Εικόνα 243: Επιμήκυνση κατά την θραύση πριν και μετά την αποξίνιση

Η αντοχή στις αναδιπλώσεις είναι πολύ ευαίσθητη στο περιεχόμενο νερό των δειγμάτων. Μια μικρή αύξηση στο περιεχόμενο νερό του χαρτιού μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της τιμής της (*Sclawy 1981*). Όπως δείξαμε παραπάνω, όταν δεν προηγηθεί σωστός προκλιματισμός των δειγμάτων που έχουν υποστεί υδατικές κατεργασίες, το περιεχόμενο νερό τους είναι περισσότερο από τα μη κατεργασμένα με συνέπεια η αντοχή στις αναδιπλώσεις να παρουσιάζεται απατηλά αυξημένη. Ερευνώντας τη σχετική βιβλιογραφία είδαμε ότι ενώ ο κλιματισμός πριν από τη μέτρηση των αντοχών αναφέρεται σχεδόν πάντα, δε συμβαίνει το ίδιο και για τον προκλιματισμό (βλ. για παράδειγμα *Shahani et al. 1986, Tang 1986*). Ο *Roberson (1976)* τονίζει την ανάγκη για προκλιματισμό και καλό έλεγχο των συνθηκών κατά τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών, αλλά η προτροπή του δεν φαίνεται να εισακούεται πάντοτε. Η έλλειψη προκλιματισμού θα μπορούσε να δικαιολογεί το γεγονός ότι συνήθως αναφέρεται αύξηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις μετά από υδατικές κατεργασίες.

Ακόμα και αν η ελάττωση των μηχανικών αντοχών δεν αποτελεί τον κανόνα, ακόμα και αν η ελάττωση αυτή όπου συναντάται δεν οφείλεται σε μηχανική βλάβη αλλά απλά στην απομάκρυνση του υδροφοβωτικού, υπάρχουν ακόμα επιπλοκές που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Το δόγμα ότι κάθε χαρτί (με σταθερά μελάνια ή χρώματα στο νερό) ωφελείται από το πλύσιμο είναι πολύ διαδεδομένο μεταξύ των συντηρητών (*Hey 1979, Dupont 1996a*), αλλά φαίνεται ότι δεν είναι πάντα δικαιολογημένο. Πιστεύουμε ότι οι αποφάσεις πρέπει να λαμβάνονται με προσοχή και σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης δυνατής επέμβασης, το πλύσιμο και η αποξίνιση πρέπει να περιορίζονται κυρίως στα όξινα χαρτιά. Ανθεκτικά ουδέτερα ή αλκαλικά χαρτιά δε θα έπρεπε να υποβάλλονται σε πλύσιμο ή αποξίνιση κατ' αρχήν, εφόσον οι επεμβάσεις αυτές δεν υπαγορεύονται από κάποιο σοβαρό λόγο. Αν για κάποιους λόγους, όπως πολύ λεκιασμένο ή/και όξινο χαρτί, αποφασιστεί η εφαρμογή τέτοιων επεμβάσεων, αυτές πρέπει να ακολουθούνται πάντοτε από στερέωση ώστε οι αρχικές αντοχές τουλάχιστον να αποκαθίστανται. Η στερέωση είναι πολύ σημαντική όταν εφαρμόζονται τοπικές υδατικές επεμβάσεις. Όπως φάνηκε από τα αποτελέσματά μας και σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία, η στερέωση με μεθυλοκυτταρίνη (*Strnadova et al. 1994*) ή ζελατίνα έχει το ζητούμενο αποτέλεσμα. Η μεθυλοκυτταρίνη, όπως ήδη αποδείχτηκε, δεν έχει καμιά αρνητική επίδραση στην ταχύτητα γήρανσης του χαρτιού. Η πολύ καλή κατάσταση και μηχανική αντοχή των δειγμάτων των σειρών A και C είναι η καλύτερη απόδειξη ότι ούτε η ζελατίνα προκαλεί βλάβη στο χαρτί. Στην πραγματικότητα, σύμφωνα με πολλούς ερευνητές, φαίνεται να ασκεί ευεργετική επίδραση (*Barrett 1989*). Το στέγνωμα υπό πίεση, όπου μπορεί να εφαρμοστεί, θα μπορούσε επίσης να αποκαταστήσει μέρος των χαμένων αντοχών.

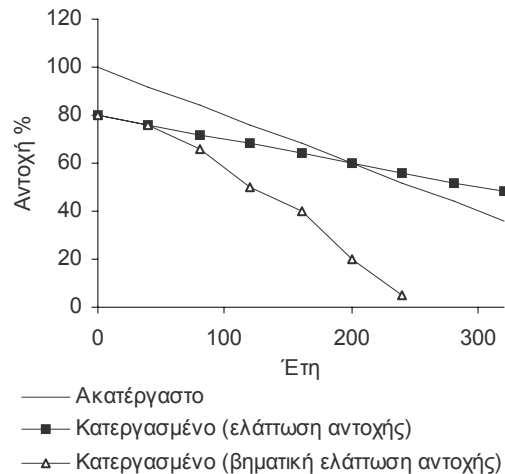
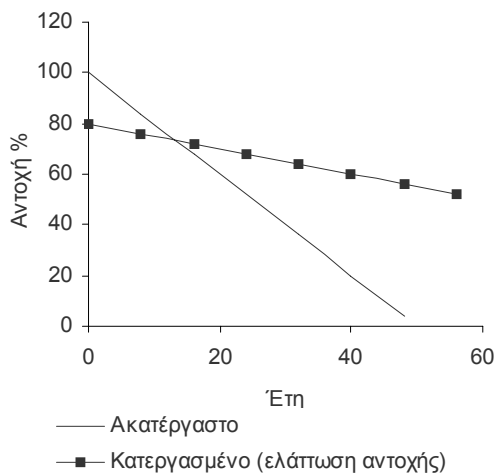
11.3.3. Χημική Σταθεροποίηση και Ελάττωση των Μηχανικών Αντοχών

Όπως ήδη αναφέραμε, η αποξίνιση θεωρείται ότι αυξάνει τον χρήσιμο χρόνο ζωής ενός χαρτιού, αφού καθυστερεί τη γήρανσή του. Αν η αντοχή του χαρτιού παραμείνει ανεπηρέαστη ή αυξηθεί μετά την επέμβαση, η άποψη αυτή είναι σωστή (εικόνα Α). Αν όμως η αντοχή ελαττωθεί, η άποψη αυτή θα μπορούσε να αποδειχθεί λανθασμένη.



Α: Ωφέλιμη κατεργασία. Η αρχική αντοχή μετά την επέμβαση παραμένει ανεπηρέαστη ή αυξάνεται.

Β: Η αρχική αντοχή μετά την επέμβαση ελαττώνεται. Υπάρχει μια περίπτωση, όπως παριστάνεται εδώ, που παρόλο που το κατεργασμένο χαρτί γεράζει καλύτερα, το ακατέργαστο έχει συνεχώς καλύτερη αντοχή



Γ: Το σημείο τομής βρίσκεται κοντά στο παρόν. Παρόλο που προκλήθηκε μια αρχική ελάττωση της αντοχής λόγω της επέμβασης, η αντοχή του συντηρημένου χαρτιού είναι καλύτερη για το μεγαλύτερο μέρος της χρήσιμης ζωής του

Δ: Το σημείο τομής βρίσκεται στο μακρινό μέλλον. Μέχρι να φτάσει η στιγμή αυτή, το χαρτί θα υφίσταται μεγαλύτερη φθορά κατά τη χρήση αφού θα έχει μικρότερη αντοχή. Η εξέλιξη της γήρανσης δε θα ακολουθήσει την αρχική της πορεία αλλά η αντοχή του θα ελαττώνεται κλιμακωτά

Εικόνα 244: Υποθετικά σενάρια που δείχνουν τις διάφορες πιθανές επιδράσεις των υδατικών επεμβάσεων στην αντοχή του χαρτιού. Οι γραμμές έχουν χαραχθεί ευθείες για απλότητα και δεν υπονοούν ένα συγκεκριμένο κινητικό μοντέλο

Όπως φαίνεται στην εικόνα Β, μολονότι το συντηρημένο χαρτί γεράζει καλύτερα, η αντοχή του ασυντήρητου χαρτιού είναι συνεχώς καλύτερη από του συντηρημένου. Αν οι γραμμές τέμνονταν, όπως φαίνεται στις εικόνες Γ και Δ, η θέση του σημείου τομής έχει μεγάλη σημασία. Αν το σημείο τομής βρίσκεται κοντά στο παρόν (ας πούμε, μέσα σε 20 χρόνια από τη στιγμή της επέμβασης, εικόνα Γ), τότε η αντοχή του θα είναι καλύτερη από του ασυντήρητου για το μεγαλύτερο μέρος της χρήσιμης ζωής του. Αυτό θα μπορούσε να συμβεί

όταν ένα όξινο χαρτί υφίσταται αποξίνιση. Ακόμα και αν ένα μέρος της αρχικής του αντοχής χαθεί, η κλίση του διαγράμματος της αντοχής σε συνάρτηση με το χρόνο θα είναι πιο μεγάλη για το μη αποξινισμένο δείγμα παρά για το αποξινισμένο. Αν όμως το σημείο τομής βρίσκεται μακριά στο απώτερο μέλλον, μέχρι να φτάσει η στιγμή αυτή, οι χρήστες θα χρησιμοποιούν ένα αντικείμενο με ελαττωμένη αντοχή με συνέπεια να προκαλούν νέες φθορές και πρακτικά να επιταχύνουν τη γήρανσή του με άλματα ελάττωσης της αντοχής. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής θα ήταν η μετατόπιση του σημείου τομής μακρύτερα στο μέλλον ή και ακόμα η ολοκληρωτική εξαφάνισή του, αφού οι δύο γραμμές μπορεί να μη συναντηθούν ποτέ. Οι περιπτώσεις Β και Δ θα μπορούσαν να περιγράψουν τη συμπεριφορά ενός ουδέτερου ή αλκαλικού χαρτιού, όπου η αποξίνιση δεν προκαλεί σημαντική βελτίωση του ρυθμού της γήρανσης. Τα παραπάνω σενάρια είναι καθαρά φανταστικά και απλουστευμένα (οι γραμμές έχουν χαραχθεί ευθείες για μεγαλύτερη απλότητα), αλλά δείχνουν με πολύ ξεκάθαρο τρόπο ότι όταν υπάρχει μια αρχική ελάττωση της αντοχής λόγω της επέμβασης, υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα για το αν τελικά η επέμβαση είναι ωφέλιμη ή βλαπτική.

Δυστυχώς, αφού δεν υπάρχουν αξιόπιστες μη καταστρεπτικές μέθοδοι μέτρησης των μηχανικών αντοχών του χαρτιού, δεν υπάρχει τρόπος ο συντηρητής να ξέρει το άμεσο αποτέλεσμα των επεμβάσεων που εκτελεί σε κάθε είδος χαρτιού. Ελπίζουμε ότι οι προφυλάξεις που προτείνουμε παραπάνω θα ελαχιστοποιήσουν πιθανές βλαπτικές επεμβάσεις.

11.3.4. Συμπεράσματα

Στηριζόμενοι στα αποτελέσματα της έρευνας αυτής και στην βιβλιογραφία, υποστηρίζουμε ότι οι υδατικές κατεργασίες μπορούν σε μερικές περιπτώσεις να ελαττώσουν την αντοχή του χαρτιού, ιδιαίτερα την εφελκυστική αντοχή. Είναι γνωστό ότι η εφελκυστική αντοχή δεν είναι ευαίσθητη στην τεχνητή γήρανση. Είναι όμως πολύ ευαίσθητη σε μεταβολές που προκαλούνται από τις υδατικές επεμβάσεις, που μπορεί να υποδηλώνουν την απομάκρυνση του υδροφοβιωτικού ή/και δομική βλάβη του χαρτιού. Συνεπώς, θεωρούμε τη δοκιμή του εφελκυσμού εξίσου σημαντική με τη δοκιμή των αναδιπλώσεων και των άλλων μηχανικών δοκιμών, ειδικά για την αποτίμηση των άμεσων συνεπειών του πλυσίματος και της υδατικής και μη αποξίνισης. Πιστεύουμε επίσης ότι οι μηχανικές δοκιμές είναι αναντικατάστατες, αφού υπάρχουν μεταβολές μετά τις υδατικές κατεργασίες που δεν μπορούν να καταγραφούν με σαφήνεια από χημικές δοκιμές όπως ο υπολογισμός του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης. Προτείνουμε την εφαρμογή των υδατικών επεμβάσεων μόνον όταν είναι απαραίτητες, δηλαδή κυρίως στα όξινα χαρτιά, καθώς και την ακόλουθη εφαρμογή στερέωσης.

Υπογραμμίζουμε την ανάγκη του προκλιματισμού πριν από τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών και ειδικά όταν συγκρίνονται αποτελέσματα μετρήσεων της αντοχής στις αναδιπλώσεις πριν και μετά από υδατικές επεμβάσεις.

11.4. Αξιολόγηση Μεθόδων Αποτίμησης

11.4.1. Μηχανικές Αντοχές

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι η αντοχή στις αναδιπλώσεις είναι η πιο ευαίσθητη μέθοδος μέτρησης μηχανικών αντοχών για την ανίχνευση μεταβολών που υφίστανται τα δείγματα λόγω της τεχνητής γήρανσης. Στα δείγματα Whatman, στις περισσότερες περιπτώσεις ανιχνεύθηκαν αλλαγές από τις πρώτες 40 ημέρες της γήρανσης, ενώ η εφελκυστική αντοχή άρχισε να επηρεάζεται μετά τις 120 ημέρες τεχνητής γήρανσης. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει την απώλεια των μηχανικών αντοχών των ιστορικών δειγμάτων A, B και C σε σχέση με το pH τους και τις ημέρες γήρανσης. Είναι φανερό ότι η ευαισθησία της αντοχής στις αναδιπλώσεις στην καταγραφή μεταβολών με την τεχνητή γήρανση αυξάνεται με την ελάττωση του pH των δειγμάτων.

Σειρά Δειγμάτων	pH	Ημέρες Γήρανσης	Απώλεια FE %	Απώλεια Αριθμού Αναδιπλώσεων %	Απώλεια TS %	Απώλεια SAB %	Απώλεια TEA %
A	8,61	25	18	66,5	7,5	17,6	22
C	6,74	25	34	83	24	50	64
B	4,40	15	73	95	6,6	36	42,5

Πίνακας 162: Απώλεια των αντοχών των ιστορικών δειγμάτων A, B και C σε σχέση με το pH τους και τις ημέρες γήρανσης.

Η μέθοδος αυτή αποκάλυψε επίσης διαφοροποιήσεις της συμπεριφοράς των δειγμάτων ανάλογα με την κατεργασία που είχαν υποστεί. Οι άμεσες επιδράσεις των επεμβάσεων στην αντοχή στις αναδιπλώσεις διαφοροποιούνται από σειρά σε σειρά δειγμάτων. Όπως φάνηκε και από την παραπάνω συζήτηση, η αύξηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις μετά τις υδατικές κατεργασίες δεν αποτελεί τον κανόνα.

Αυτό που κατά τη γνώμη μας αναδεικνύει την αντοχή στις αναδιπλώσεις ως την κορυφαία μέθοδο μέτρησης μηχανικών αντοχών για την αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης, είναι η σχέση της με τη χρησιμότητα του χαρτιού. Φαίνεται λογικό ότι ένα χαρτί που μπορεί να δώσει πολλές αναδιπλώσεις είναι περισσότερο χρηστικό από ένα άλλο που μπορεί να δώσει μόνο μερικές. Το ίδιο όμως μπορεί να ισχυριστεί κανείς και για την εφελκυστική αντοχή αλλά και για τις άλλες αντοχές του χαρτιού. Ότι δηλαδή, μεγαλύτερες αντοχές σημαίνουν και μεγαλύτερη χρησιμότητα. Συγκρίνοντας όμως τις μηχανικές αντοχές του χαρτιού Whatman, βλέπουμε ότι όταν η αντοχή στις αναδιπλώσεις μηδενίζεται, οι άλλες αντοχές διατηρούν ένα μέρος των αρχικών τιμών τους. Εφόσον το χαρτί δεν μπορεί να διπλωθεί χωρίς να σπάσει, δεν μπορεί και να χρησιμοποιηθεί πλέον σαν φορέας πληροφορίας. Έτσι, ο μηδενισμός της αντοχής στις αναδιπλώσεις σηματοδοτεί και το τέλος της χρησιμότητάς του. Δεν υπάρχει άλλη ιδιότητα του χαρτιού που να παρουσιάζει αυτό το χαρακτηριστικό. Βέβαια, στην πραγματικότητα το χαρτί παύει να είναι χρηστικό όταν οι αναδιπλώσεις που μπορεί να δώσει πέσουν κάτω από τις 2 με 3, αλλά αυτό δεν μειώνει τη σημασία της παραπάνω παρατήρησης.

Ένα βασικό πρόβλημα της μέτρησης της αντοχής στις αναδιπλώσεις είναι ότι όταν εφαρμόζεται σε ιστορικά χαρτιά που έχουν υποστεί προχωρημένη φυσική γήρανση (χαρτιά αδύνατα, ψαθυρά ή προσβεβλημένα από μύκητες) δίνει πολύ χαμηλές τιμές (πολύ μικρό αριθμό αναδιπλώσεων). Μια τροποποίηση της μεθόδου που θα μπορούσε να περιλαμβάνει μικρότερη τάση του δείγματος ή αναδίπλωση σε μικρότερη γωνία θα μπορούσε να λύσει το πρόβλημα αυτό. Δυστυχώς, τα εμπορικά όργανα έχουν μια κατώτερη τιμή τάσης (0,5 Kp για το όργανο MIT) και η γωνία αναδίπλωσης είναι καθορισμένη (135°) και δεν μπορεί να τροποποιηθεί. Θα μπορούσε όμως να κατασκευαστεί ένα όργανο με τις προδιαγραφές αυτές, ώστε ακόμα και πολύ ασθενή χαρτιά να μπορούν να μετρηθούν. Ένα τέτοιο όργανο περιγράφεται από τους Barrow *et al.* (1959), αλλά δυστυχώς δεν υιοθετήθηκε από την επιστημονική κοινότητα.

Το δεύτερο σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι η μεγάλη διασπορά των αποτελεσμάτων. Έτσι, η τυπική απόκλιση για τη σειρά Whatman U ξεκινά από το 6,9% για τα δείγματα που δεν έχουν υποστεί συντήρηση και γήρανση και ανεβαίνει στο 15,4% για τα

δείγματα που έχουν υποστεί γήρανση 120 ημερών. Για τα δείγματα Whatman UC120, η τυπική απόκλιση είναι 13,2% και η μικρότερη τιμή του αριθμού αναδιπλώσεων είναι 4 και η μεγαλύτερη 22, δηλαδή 5 φορές περίπου μεγαλύτερη από τη μικρότερη. Οι επεμβάσεις συντήρησης και η τεχνητή γήρανση τείνουν να αυξήσουν την τυπική απόκλιση, πράγμα λογικό αφού μικρές διακυμάνσεις των συνθηκών στο φούρνο της γήρανσης και μικρές διαφορές μεταξύ των κατεργασιών της ίδιας σειράς αυξάνουν την ανομοιομορφία των δειγμάτων. Στα ιστορικά δείγματα, τα πράγματα είναι ακόμα πιο δύσκολα λόγω της αυξημένης ανομοιομορφίας τους. Για παράδειγμα, η τυπική απόκλιση της σειράς ΙΣΤ Α ήταν ακόμα μεγαλύτερη, και για τα δείγματα ARo ήταν ίση με 9,3% ενώ για τα AM25 12,2%. Προσπαθώντας να αυξήσουμε την εμπιστοσύνη στα αποτελέσματά μας, χρησιμοποιήσαμε όλη την διαθέσιμη ποσότητα χαρτιού, ώστε να έχουμε τον μέγιστο δυνατό αριθμό επαναλήψεων. Ο αριθμός επαναλήψεων που προβλέπεται από το σχετικό ISO είναι 10. Στα δικά μας πειράματα και για τη σειρά Whatman U ήταν περίπου 40 και για το ΙΣΤ Α από 10 έως 25, ανάλογα με τη διαθεσιμότητα του χαρτιού και τον αριθμό των αποτελεσμάτων που απορρίφθηκαν.

Η εφελκυστική αντοχή αποδείχτηκε σχετικά αναισθητή στις μεταβολές λόγω της τεχνητής γήρανσης. Η μικρή αύξηση της εφελκυστικής αντοχής στο αρχικό στάδιο της γήρανσης ερμηνεύτηκε σαν ένδειξη ενδοδιασύνδεσης των μακρομορίων της κυτταρίνης. Όπως είδαμε παραπάνω, η ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής είναι ο κανόνας μετά τις υδατικές επεμβάσεις. Έτσι, η μέτρηση της θα μπορούσε να ανιχνεύσει τις άμεσες αλλαγές που προκαλούνται από την επίδραση διαλυτών όπως το νερό.

Η επιμήκυνση κατά τη θραύση (SAB) και η απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό (TEA) παρουσιάζουν μεγαλύτερες ευαισθησίες από την εφελκυστική αντοχή και μπορούν να ανιχνεύσουν μεταβολές λόγω των επεμβάσεων συντήρησης και της τεχνητής γήρανσης. Οι μέθοδοι αυτές δίνουν περίπου τις ίδιες πληροφορίες και η μια μπορεί να υποκαταστήσει την άλλη. Θεωρείται ότι σχετίζονται καλύτερα από την εφελκυστική αντοχή με τη χρησιμότητα του χαρτιού: μεγαλύτερη SAB σημαίνει μεγαλύτερη επιμήκυνση πριν από τη θραύση και μεγαλύτερη TEA σημαίνει μεγαλύτερη απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό πριν τη θραύση. Είναι βέβαια συζητήσιμο το αν ένα χαρτί κατά την κανονική του χρήση μπορεί να δεχθεί τέτοια εφελκυστικά φορτία που να προκαλέσουν τη θραύση του.

11.4.2. pH του εν Ψυχρώ Υδατικού Εκχυλίσματος

Βάσει της προηγούμενης συζήτησης, η απώλεια της FE μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν αξιόπιστος και ευαίσθητος δείκτης της σταθερότητας ενός χαρτιού. Ο πίνακας 154 χρησιμοποιήθηκε εκτός των άλλων για να δείξει την εξάρτηση της ευαισθησίας της μέτρησης της FE από το pH αλλά αν διαβαστεί διαφορετικά δείχνει ότι το pH μπορεί να αποτελέσει ένα δείκτη της σταθερότητας του χαρτιού έναντι της τεχνητής γήρανσης.

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται η εξάρτηση ενός σύνθετου δείκτη που στηρίζεται στην απώλεια της FE από το pH. Ο δείκτης που χρησιμοποιήθηκε είναι ίσος με το λόγο των μεταβολών της FE του μη κατεργασμένου δείγματος προς του αποξινισμένου για το ίδιο διάστημα τεχνητής γήρανσης ($\Delta FE_R / \Delta FE_C$) και αποτελεί ουσιαστικά ένα δείκτη της βελτίωσης της ανθεκτικότητας των δειγμάτων στη γήρανση λόγω της αποξίνισης.

	pH	$\Delta FE_R / \Delta FE_C$ %
A	8,61	120
U	7,23	223*
C	6,74	288
B	4,40	347

Πίνακας 163: $\Delta FE_R / \Delta FE_C$ % και pH των δειγμάτων A, U, B και C

Ο πίνακας μας δείχνει ότι μεγαλύτερη βελτίωση παρουσιάζουν τα πιο όξινα δείγματα. Έτσι, το pH των δειγμάτων καθορίζει την αποτελεσματικότητα της αποξίνισης και

* Οι τιμές της FE αντιστοιχούν σε 150 ημέρες τεχνητής γήρανσης.



παράλληλα αποτελεί ένα δείκτη της χημικής τους σταθερότητας. Αποτελεί επίσης ένα κριτήριο εφαρμογής της αποξίνισης. Αφού τα μη όξινα δείγματα δεν ωφελούνται ιδιαίτερα από την αποξίνιση και λαμβάνοντας υπόψη την πιθανή ελάττωση των μηχανικών τους αντοχών μετά από αυτή, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αποξίνιση δεν πρέπει να εφαρμόζεται σε τέτοιες κατηγορίες χαρτιών παρά μόνον αν άλλοι λόγοι το επιβάλλουν.

Ο υπολογισμός της ελάττωσης του pH των αποξινισμένων δειγμάτων και η τελική του τιμή μετά την τεχνητή γήρανση δίνουν πληροφορίες για την επάρκεια και την σταθερότητα του αλκαλικού αποθέματος. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η σχετικά μεγάλη ποσότητα δείγματος που απαιτείται (2g ανά προσδιορισμό, 4 g για τους απαιτούμενους 2 προσδιορισμούς). Αν καταβληθεί προσπάθεια για την αποφυγή μόλυνσης των δειγμάτων και υπάρχει τάξη και καθαριότητα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα δείγματα στα οποία μετρήθηκαν οι διάφορες μηχανικές αντοχές. Έτσι, στην περίπτωση που η ποσότητα του διαθέσιμου χαρτιού είναι μικρή, οι δοκιμές των χημικών ιδιοτήτων πρέπει να ακολουθούν τις δοκιμές των μηχανικών αντοχών. Η τυπική απόκλιση των προσδιορισμών του pH ήταν χαμηλή και δεν ξεπέρασε το 1,1%.

11.4.3. Προσδιορισμός Ιξώδους για τον υπολογισμό του Βαθμού Πολυμερισμού

Ο υπολογισμός του Βαθμού Πολυμερισμού της κυτταρίνης των δειγμάτων αποτέλεσε την πιο ευαίσθητη μέθοδο για την καταγραφή μεταβολών λόγω της τεχνητής γήρανσης. Η μετατροπή των τιμών του DP σε δ% επιτρέπει την κινητική μελέτη της γήρανσης του χαρτιού (βλ. παρακάτω). Υπήρξε ένας αρχικός σκεπτικισμός για το κατά πόσο είναι δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου σε ιστορικά χαρτιά. Τα αποτελέσματά μας έδειξαν ότι η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί κάλλιστα στα ιστορικά δείγματα χαρτιού από κουρέλια και κατά συνέπεια και σε δείγματα από χημικό πολτό. Δεν επιχειρήθηκε εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα που περιείχαν λιγνίνη, αφού αυτή είναι αδιάλυτη στο διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε και θα προέκυπτε σοβαρό σφάλμα. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ήταν καλή, αφού η τυπική απόκλιση ήταν συνήθως της τάξης του 1,3% και δεν ξεπέρασε το 2,2%.

Η μέθοδος είναι σχετικά ακριβή (ο διαλύτης έχει υψηλό κόστος) και χρονοβόρα. Ο διαλύτης είναι τοξικός και αποτελεί κίνδυνο για την υδάτινη χλωρίδα και πανίδα. Η απόρριψή του πρέπει να γίνεται βάσει κανονισμών.

11.4.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου αποδείχτηκε εξαιρετική μέθοδος για την ανίχνευση προσθέτων (ζελατίνας και καολινίτη) σε σύγχρονα και ιστορικά χαρτιά και την εξαγωγή ημιποσοτικών συμπερασμάτων για την επίδραση των επεμβάσεων συντήρησης στην συγκέντρωση της ζελατίνας. Μπορεί επίσης να ανιχνεύσει την ύπαρξη λιγνίνης, επιτρέποντας έτσι τη διάκριση μηχανικών και χημικών πολτών. Δίνει επίσης τη δυνατότητα παρακολούθησης της γήρανσης μέσω της ανάπτυξης της κορυφής απορρόφησης των καρβονυλίων στην περιοχή των 1720-1730 cm^{-1} . Η απουσία ή η μικρότερη ένταση της κορυφής αυτής στα αποξινισμένα δείγματα επιτρέπει τη χρήση της μεθόδου για την αποτίμηση της αποξίνισης. Πολύ σημαντική θεωρείται η δυνατότητα χρήσης του μικροσκοπίου FTIR, μέσω του οποίου μπορούν να γίνουν όλα τα παραπάνω με μη καταστρεπτικό τρόπο και χωρίς καμία προετοιμασία του δείγματος. Ελάχιστα καταστρεπτική θεωρείται και η συμβατική μέθοδος της πελλέτας, αφού απαιτεί δείγμα της τάξης των μερικών mg. Η φασματοσκοπία υπερύθρου δεν προσέφερε καμία ένδειξη για τη φύση των σταυροδεσμών που δημιουργούνται κατά τη θερμική τεχνητή γήρανση.

11.4.5. Χρωματομετρία

Η μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων των δειγμάτων παρουσίασε μεγάλη ευαισθησία, αφού ανιχνεύτηκαν διαφορές από τις πρώτες ημέρες της τεχνητής γήρανσης (7 ημέρες, Whatman W). Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων χρώματος ήταν επίσης πολύ καλή: Η τυπική απόκλιση του L^* των δειγμάτων Whatman XR0 ήταν κάτω από 0,1% και έφτασε το 1% για τα δείγματα XR240, του b^* ήταν μεταξύ του 4 και 6%, του W_i από 0,2% για τα XR0 έφτασε το 15,5% για τα XR160, του Y_i γύρω στο 3,5% και του B από 0,1% για τα XR0 και

4% για τα XC240. Στα ιστορικά δείγματα η επαναληψιμότητα ήταν μικρότερη αφού κατά κανόνα παρουσίαζαν σχετική χρωματική ανομοιομορφία.

Η χρωματομετρία επιτρέπει την άμεση και αντικειμενική εκτίμηση του αισθητικού αποτελέσματος των επεμβάσεων. Η αύξηση της λαμπρότητας και της λευκότητας (αύξηση των L^* , B και W_i) και η ελάττωση του κίτρινου και του κόκκινου χρώματος (ελάττωση του b^* , Y_i και a^*) του χαρτιού έχει σαν αποτέλεσμα την αισθητική του αναβάθμιση (καθαρισμός, αύξηση αναγνωσιμότητας). Επειδή αποτελεί την μόνη αντικειμενική μέθοδο αισθητικής αποτίμησης πρέπει πάντα να συμπεριλαμβάνεται σε παρόμοιες μελέτες. Όπως φάνηκε και από την συζήτηση των μερικών αποτελεσμάτων αλλά και από την μελέτη των συσχετισμών των χρωματικών παραμέτρων μεταξύ τους, ο υπολογισμός μιας παραμέτρου λαμπρότητας και μιας κίτρινισης είναι αρκετός. Η επιλογή της ιδιότητας δεν είναι κρίσιμη, αλλά εξαρτάται από τα διαθέσιμα όργανα. Ένα χρωματομέτρο με δυνατότητα μέτρησης στο σύστημα CIEL*a*b* είναι η καλύτερη επιλογή. Δεν συνιστάται η μέτρηση του W_i σε κίτρινα χαρτιά.

Η αλλαγή του χρώματος με την τεχνητή και την φυσική γήρανση οφείλεται σε χημικές μεταβολές που συμβαίνουν. Οι χημικές αυτές μεταβολές περιλαμβάνουν την υδρόλυση της κυτταρίνης και την οξειδωση της κυτταρίνης, των προϊόντων υδρόλυσής της και της λιγνίνης. Οι χρωμοφόρες ομάδες που παράγονται απορροφούν την μπλε ακτινοβολία, ελαττώνοντας έτσι την λαμπρότητα του χαρτιού και κάνοντάς το πιο κίτρινο. Έτσι, οι χρωματικές μεταβολές των δειγμάτων προσφέρουν πληροφορίες και για την έκταση των χημικών αντιδράσεων που είναι υπεύθυνες για την γήρανση του χαρτιού. Ο υψηλός συσχετισμός που παρατηρήθηκε μεταξύ των χρωματικών παραμέτρων και του βαθμού πολυμερισμού και του δ% για τα δείγματα Whatman επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό αυτό. Για τους λόγους αυτούς, ο περιορισμός της έκτασης των χρωματικών αλλαγών που οφείλεται στην αποξίνιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποτίμηση της.

11.4.6. Άλλες Μέθοδοι

Από τις άλλες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν, ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας, η ρόφηση υδρατμών και οι μέθοδοι μέτρησης μεταβολών της μικροδομής θα συζητηθούν παρακάτω. Η χρήση των μεθόδων αυτών δεν είχε κύριο σκοπό την αποτίμηση των επεμβάσεων συντήρησης, αλλά την διευκρίνιση της φύσης διάφορων μεταβολών που παρατηρήθηκαν λόγω της γήρανσης και της συντήρησης.

Όσον αφορά τις υπόλοιπες μεθόδους, ισχύουν οι επόμενες παρατηρήσεις:

- Μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM): Η παρατήρηση της περιοχής της αστοχίας των δειγμάτων δείχνει τον βαθμό της απώλειας της αντοχής των ινών. Η απουσία ινιδίων που προεξέχουν από την περιοχή θραύσης δηλώνει προχωρημένη κατάσταση γήρανσης και πολύ μικρή αντοχή των ινών.
- Θερμομηχανική ανάλυση (TMA): Ο χαμηλός συσχετισμός των δεικτών του TMA με τις μηχανικές και χημικές ιδιότητες που μετρήθηκαν δεν επιτρέπει την αξιοποίηση της μεθόδου για την αποτίμηση της συντήρησης.
- Περιεχόμενη υγρασία σε πρότυπες συνθήκες: Δεδομένου ότι μειώνεται με την τεχνητή γήρανση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση της εξέλιξής της. Ο υψηλός στατιστικός συσχετισμός της με την SAB για τα δείγματα Whatman δείχνει ότι πιθανόν να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μια ένδειξη της αποτελεσματικότητας της συντήρησης σε μια ομοιογενή ομάδα δειγμάτων.

11.5. Αποτελέσματα Αποτίμησης των Μεθόδων Συντήρησης

11.5.1. Πλύσιμο με Απιονισμένο Νερό

Το πλύσιμο με απιονισμένο νερό εφαρμόστηκε σε 3 σειρές δειγμάτων: Ένα σύγχρονο χαρτί από καθαρή κυτταρίνη (Whatman X), το ίδιο χαρτί που είχε υποστεί ελεγχόμενη τεχνητή γήρανση και ένα πραγματικό ιστορικό χαρτί (ΙΣΤ Α). Ο κύριος λόγος της εφαρμογής της μεθόδου αφορούσε την απομόνωση των επιδράσεων του διαλύτη (νερό) μετά από σύγκριση με την αποξίνιση. Το πλύσιμο υφίσταται σαν επέμβαση συντήρησης αλλά δεν συνιστάται η χρήση απιονισμένου νερού.

Η άμεση επίδραση του πλυσίματος στην αντοχή στις αναδιπλώσεις των δειγμάτων X και A ήταν μικρή. Στα δείγματα Y προκλήθηκε μια στατιστικά σημαντική ελάττωση. Στατιστικά σημαντική ήταν και η ελάττωση που προκλήθηκε στην εφελκυστική αντοχή όλων των δειγμάτων. Γενικά, οι TEA και SAB παρουσίασαν αύξηση η οποία ήταν στατιστικά σημαντική. Παρόμοια επηρεάστηκε και το pH των δειγμάτων, ενώ το χρώμα βελτιώθηκε σε όλες τις περιπτώσεις. Οι μεταβολές του χρώματος (αύξηση L^* , B, W_i και ελάττωση του b^* και Y_i) ήταν σε όλες τις περιπτώσεις στατιστικά σημαντικές. Ο βαθμός πολυμερισμού μετρήθηκε μόνο στα δείγματα X και παρουσίασε μια στατιστικά σημαντική ελάττωση.

Η επίδραση της τεχνητής γήρανσης ήταν πιο ομοιόμορφη. Στα δείγματα X και Y, προκάλεσε μια γενική χειρότερηση όλων των ιδιοτήτων των δειγμάτων σε επίπεδα λίγο χειρότερα ή λίγο καλύτερα από τα μη κατεργασμένα δείγματα αλλά πάντα χειρότερα από τα επίπεδα των δειγμάτων C, M και C+M. Παρόμοιες ήταν οι μεταβολές των μηχανικών αντοχών των δειγμάτων A. Το χρώμα των δειγμάτων AH ήταν καλύτερο από το χρώμα των AR και AM+C αλλά χειρότερο από των AC. Το pH των πλυμένων δειγμάτων ήταν στο επίπεδο των ακατέργαστων και χαμηλότερο από των C, M και C+M. Τα πλυμένα δείγματα παρουσίασαν περίπου ίσους ρυθμούς χειρότερησης των ιδιοτήτων τους με τα μη κατεργασμένα δείγματα.

Η ανασκόπηση των αποτελεσμάτων της πλύσης με απιονισμένο νερό δείχνει ότι τα οφέλη της επέμβασης είναι πολύ μικρά και αφορούν τη βελτίωση του χρώματος, κυρίως των ιστορικών δειγμάτων. Η επίδραση της γήρανσης σε μερικές περιπτώσεις προκάλεσε μεγαλύτερη χειρότερηση των ιδιοτήτων στα πλυμένα δείγματα από ό,τι στα μη κατεργασμένα. Δεδομένου ότι οι θετικές επιδράσεις είναι μικρές και ότι με την ίδια υποδομή, κόστος και εργασία θα μπορούσε να εφαρμοστεί μια πιο αποτελεσματική μέθοδος (αποξίνιση), το πλύσιμο με απιονισμένο νερό δεν θεωρείται κατάλληλη μέθοδος συντήρησης χαρτιού.

11.5.2. Αποξίνιση με Υδροξείδιο του Ασβεστίου

Οι άμεσες επιδράσεις της αποξίνισης στην αντοχή των δειγμάτων συζητήθηκαν παραπάνω. Ανακεφαλαιώνοντας, μπορούμε να πούμε ότι η αντοχή στις αναδιπλώσεις και η TEA παρουσιάζουν μικτές τάσεις, ενώ η TS ελαττώνεται και η SAB αυξάνεται σε όλες τις περιπτώσεις. Όπως αναπτύχθηκε παραπάνω, πιστεύουμε ότι οι μεταβολές αυτές οφείλονται στη δράση του διαλύτη (νερό), αφού παρατηρήθηκαν και στο απλό πλύσιμο. Όσον αφορά την επίδραση της τεχνητής γήρανσης στις μηχανικές αντοχές των δειγμάτων, στις περισσότερες περιπτώσεις τα αποξινισμένα δείγματα παρουσιάζουν μικρότερους ρυθμούς ελάττωσης των μηχανικών αντοχών από τα μη κατεργασμένα, τα πλυμένα και τα στερεωμένα. Τα αποξινισμένα δείγματα έχουν επίσης μεγαλύτερες τελικές τιμές FE μετά την τεχνητή γήρανση, με εξαίρεση τη σειρά A, αλλά μικρότερες τιμές της εφελκυστικής αντοχής από τα μη κατεργασμένα δείγματα (σειρές B, C, F και K). Η παρατήρηση αυτή προκάλεσε μεγάλο προβληματισμό, αλλά καμία λογική εξήγηση δεν μπορεί να προταθεί. Οι άλλες μηχανικές αντοχές των αποξινισμένων δειγμάτων παρουσιάζουν γενικά μεγαλύτερες τιμές μετά τη γήρανση.

Το χρώμα των δειγμάτων παρουσιάζει βελτίωση μετά την αποξίνιση, η οποία είναι μεγαλύτερη από τη βελτίωση που σημειώνεται μετά το πλύσιμο. Φαίνεται ότι το αλκαλικό διάλυμα της αποξίνισης μπορεί να διαλύσει περισσότερα από τα έγχρωμα προϊόντα της

γήρανσης του χαρτιού (που είναι κατά κανόνα όξινα), από το ελαφρά όξινο απιονισμένο νερό. Εξαιρέση στο κανόνα αυτό αποτελούν τα δείγματα K και L, στα οποία παρατηρήθηκε χειροτέρευση του χρώματος αμέσως μετά την αποξίνιση. Η χειροτέρευση αυτή του χρώματος οφείλεται στην οξειδωση της λιγνίνης από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο στο έντονα αλκαλικό λουτρό αποξίνισης. Σχετικά με τη χημεία των μεταβολών και τη φύση των χρωμοφόρων ομάδων που παράγονται, ο αναγνώστης παραπέμπεται στο θεωρητικό μέρος, στο κεφάλαιο που διαπραγματεύεται τη λιγνίνη. Η τεχνητή γήρανση προκαλεί μικρότερη χειροτέρευση στο χρώμα των αποξινισμένων δειγμάτων σε όλες τις σειρές εκτός των K και L, στις οποίες υπερισχύει η οξειδωση της λιγνίνης, προκαλώντας μεγαλύτερη χειροτέρευση στα αποξινισμένα δείγματα από ό,τι στα μη κατεργασμένα.

Το pH αυξήθηκε στις περιπτώσεις των χαρτιών Whatman και των ιστορικών χαρτιών από κουρέλια πάνω από το 9. Μικρότερη αύξηση παρατηρήθηκε στα ιστορικά χαρτιά που έχουν υποστεί υδροφοβίωση με ρητίνη, πιθανότατα λόγω του έντονα υδρόφοβου χαρακτήρα τους. Η σταθερότητα του αλκαλικού αποθέματος ήταν ικανοποιητική σε όλες τις περιπτώσεις, αφού το pH των γηρασμένων δειγμάτων δεν έπεσε σε καμία περίπτωση κάτω από το 7. Ο βαθμός πολυμερισμού παρουσίασε μια μικρή άμεση ελάττωση στα χαρτιά Whatman, που ήταν στατιστικά σημαντική στη σειρά X, ενώ δεν ήταν στατιστικά σημαντική στην σειρά U. Η ελάττωση αυτή, αν είναι πραγματική και δεν οφείλεται σε σφάλματα μέτρησης, μπορεί να οφείλεται στη δράση του νερού (βλ. παραπάνω), γιατί παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα που υπέστησαν υδατικές επεμβάσεις. Η μικρή αύξηση του DP που παρατηρήθηκε στα ιστορικά δείγματα πρέπει να οφείλεται στην απομάκρυνση των μικρού μοριακού βάρους προϊόντων της γήρανσης. Τα αποξινισμένα δείγματα παρουσίασαν σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερη ελάττωση του DP με την τεχνητή γήρανση και μικρότερο ρυθμό θραύσης δεσμών.

Όπως είδαμε παραπάνω (πίνακας 155), από την αποξίνιση ωφελούνται περισσότερο τα όξινα δείγματα. Από τον πίνακα που ακολουθεί, στον οποίο φαίνεται η εξάρτηση ενός άλλου σύνθετου δείκτη που στηρίζεται στην απώλεια του DP από το pH, εξάγεται το ίδιο συμπέρασμα. Ο δείκτης αυτός είναι ίσος με το λόγο των μεταβολών του DP του μη κατεργασμένου δείγματος προς του αποξινισμένου για το ίδιο διάστημα τεχνητής γήρανσης ($\Delta DP_R / \Delta DP_C$) και αποτελεί ένα δείκτη της βελτίωσης της ανθεκτικότητας των δειγμάτων στη γήρανση λόγω της αποξίνισης.

	pH	$\Delta DP_R / \Delta DP_C$ %
U	7,23	114,5
C	6,74	200
B	4,40	256

Πίνακας 164: $\Delta DP_R / \Delta DP_C$ % και pH των δειγμάτων U, B και C

Από την παραπάνω συζήτηση φαίνεται ότι η αποξίνιση βελτιώνει γενικά την αντίσταση των δειγμάτων στην τεχνητή γήρανση, έχει όμως και αρκετά αρνητικά αποτελέσματα: άμεση χειροτέρευση μερικών αντοχών αλλά και μικρότερες τελικές τιμές μετά την τεχνητή γήρανση (TS) και αρνητική επίδραση στο χρώμα χαρτιών από μηχανικό πολτό. Το τελευταίο δεν αξιολογείται σαν πολύ σημαντικό πρόβλημα γιατί οι μεταβολές δε γίνονται εύκολα ορατές παρά μόνον όταν αποξινισμένα και μη δείγματα τοποθετηθούν πλάι-πλάι. Όσον αφορά τις αντοχές, λόγω της στενής σχέσης της FE με τη χρησιμότητα του χαρτιού, οι μεταβολές της θα αξιολογηθούν σαν πιο σημαντικές από ότι της TS. Έτσι, σαν τελικό συμπέρασμα μπορούμε να πούμε ότι η αποξίνιση είναι αποδεκτή μέθοδος συντήρησης, αλλά εκφράζουμε κάποιες επιφυλάξεις για την αδιάκριτη εφαρμογή της. Όπως είπαμε και παραπάνω, θεωρούμε ότι πρέπει να εφαρμόζεται μόνο σε όξινα χαρτιά, εφόσον δεν επιβάλλεται από άλλους λόγους (π.χ. λεκέδες που αλλοιώνουν το θέμα). Τέλος, θα ήταν επιθυμητή μια τροποποίηση της μεθόδου ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι αρνητικές της επιπτώσεις στις μηχανικές αντοχές.

11.5.3. Στερέωση με Μεθυλοκυτταρίνη

Όλα τα αποτελέσματα των μετρήσεων βεβαιώνουν ότι η στερέωση με μεθυλοκυτταρίνη δεν είχε αρνητικές επιπτώσεις στην ταχύτητα γήρανσης των δειγμάτων. Μόνο το χρώμα των



στερεωμένων δειγμάτων ήταν σε μερικές περιπτώσεις ελάχιστα χειρότερο από αυτό των πλυμένων δειγμάτων. Αντίθετα, για όλο το χρήσιμο χρόνο ζωής τους, τα στερεωμένα δείγματα παρουσίαζαν αυξημένες μηχανικές ιδιότητες. Η αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων δεν συνοδεύτηκε από απώλεια ελαστικότητας. Τουναντίον, η αντοχή στις αναδιπλώσεις και η επιμήκυνση κατά τη θραύση (που γενικά ελαττώνονται σε ψαθυρά δείγματα) εμφανίστηκαν σημαντικά αυξημένες. Ο βαθμός πολυμερισμού των δειγμάτων X εμφάνισε μια στατιστικά σημαντική ελάττωση, η οποία όμως αποδόθηκε στη δράση του νερού. Έτσι, η στερέωση με μεθυλοκυτταρίνη κρίνεται σαν πολύ ικανοποιητική επέμβαση, στο βαθμό τουλάχιστον που αφορά την εκπλήρωση των προσδοκιών μας από αυτή, αφού και τις αντοχές βελτίωσε και δεν είχε καμιά αρνητική επίδραση.

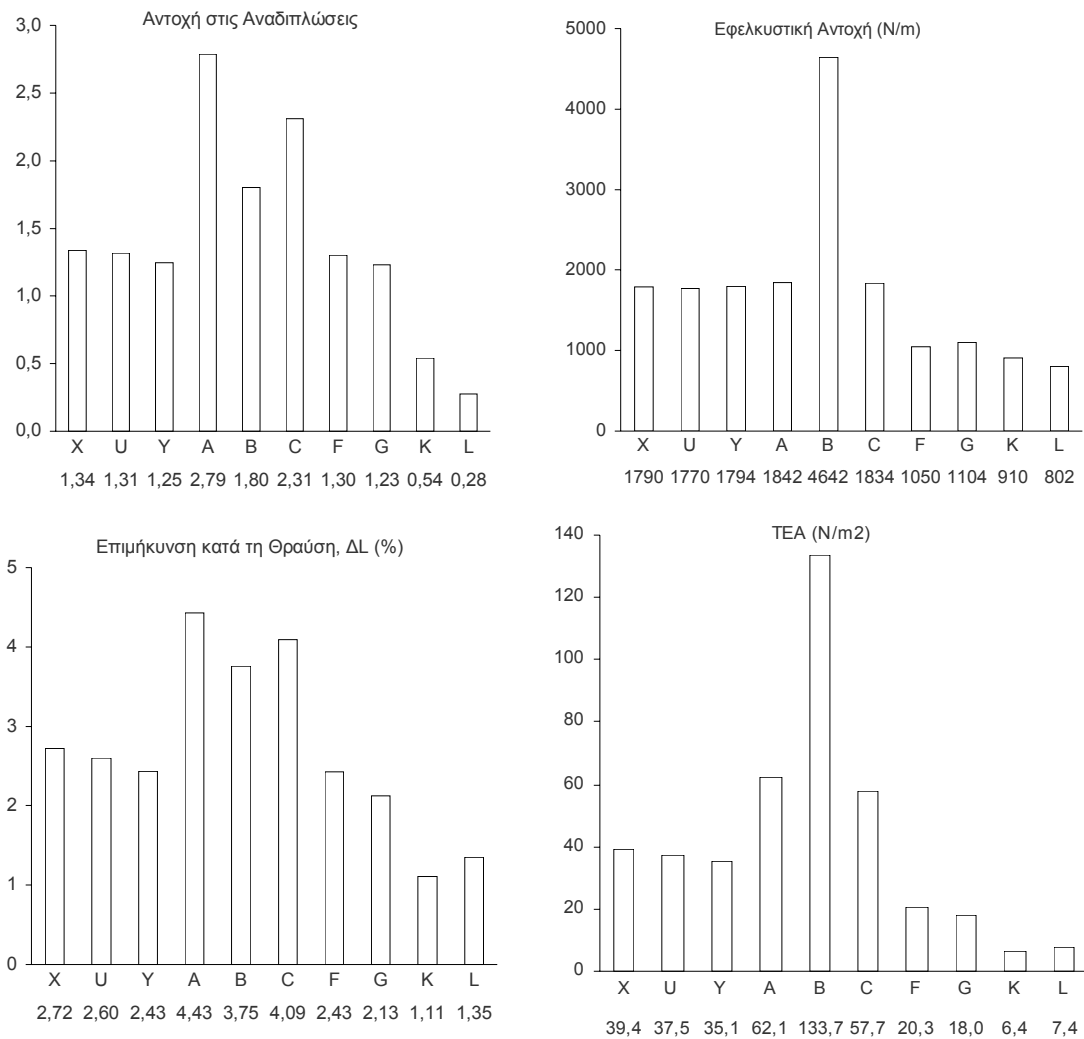
Στο σημείο αυτό πρέπει να επιστήσουμε την προσοχή στο γεγονός ότι τα παραπάνω συμπεράσματα ισχύουν για το συγκεκριμένο τύπο και τη συγκεκριμένη παρτίδα μεθυλοκυτταρίνης. Οι παραγωγοί και οι έμποροι υλικών συντήρησης μπορούν να μεταβάλουν τις προδιαγραφές των προϊόντων τους χωρίς αυτό να γίνει γνωστό. Από τον κωδικό και τις λίγες πληροφορίες που δίνουν στο συντηρητή είναι αδύνατο να καταλάβει τη σύσταση και τις ιδιότητες του προϊόντος που προμηθεύεται. Έτσι, συνιστάται ο επανέλεγχος του προϊόντος κάθε φορά που γίνεται μια μεγάλη προμήθεια.

11.5.4. Ταυτόχρονη Αποξίνιση με Υδροξείδιο του Ασβεστίου και Στερέωση με Μεθυλοκυτταρίνη

Παρατηρώντας τα μειονεκτήματα της αποξίνισης και της στερέωσης, σκεφτήκαμε να δοκιμάσουμε την ταυτόχρονη εφαρμογή των δύο μεθόδων σε μία διαδικασία. Η μέθοδος έχει προταθεί και παλιότερα από τους *Guerra et al. (1995)*, αλλά δεν έχει γνωρίσει ευρεία αποδοχή. Η μεν στερέωση θα εξουδετέρωνε το μειονέκτημα της ελάττωσης των αντοχών που παρατηρείται στην αποξίνιση, η δε αποξίνιση θα πρόσφερε τη χημική σταθεροποίηση που απουσιάζει από τη στερέωση. Έτσι, εκτός από τα προφανή οφέλη από την άποψη της συντήρησης θα εξοικονομούνταν χρόνος και χρήμα. Τα αποτελέσματα της δοκιμής δικαιώσαν πλήρως τις προσδοκίες μας. Όλες οι τελικές τιμές των ιδιοτήτων των δειγμάτων που επεξεργαστήκαμε με τον τρόπο αυτό είναι υψηλότερες από των μη κατεργασμένων, αλλά και από των απλά πλυμένων και αποξινισμένων δειγμάτων. Σε πολλές περιπτώσεις οι τελικές τιμές είναι υψηλότερες ακόμα και από τις τιμές των ακατέργαστων δειγμάτων πριν από την τεχνητή γήρανση. Έτσι, η ταυτόχρονη αποξίνιση και στερέωση αποτελεί την ιδανική μέθοδο υδατικής επέμβασης, αφού συνδυάζει τη χημική σταθεροποίηση και την ενίσχυση των αντοχών των δειγμάτων.

11.6. Μηχανικές Ιδιότητες Ιστορικών Χαρτιών

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μηχανικές αντοχές των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή. Η απλή παρατήρηση επιβεβαιώνει αυτό που φάνηκε από τους συντελεστές συσχέτισης, το συσχετισμό δηλαδή της FE και της SAB από την μία μεριά και της TS και TEA από την άλλη. Φαίνεται όμως και μια ομαδοποίηση των δειγμάτων ανάλογα με την αντοχή τους: Στην ομάδα υψηλών αντοχών ανήκουν τα 3 ιστορικά χαρτιά A, B και C που έχουν κατασκευαστεί από κουρέλια πριν το 1800, έχουν κατά κανόνα σχετικά υψηλό pH (με εξαίρεση το B) και έχουν κολλαριστεί με ζωική κόλλα (ζελατίνα). Τα χαρτιά από χημικό πολτό (F και G, κατασκευασμένα γύρω στο 1950) έχουν ενδιάμεσες αντοχές και είναι κολλαρισμένα με το όξινο σύστημα (rosin + alum). Τέλος, τα χαρτιά από μηχανικό πολτό K και L, παρόλο που είναι σύγχρονα των F και G, παρουσιάζουν πολύ χαμηλές αντοχές και έχουν υποστεί και αυτά όξινο σύστημα υδροφοβίωσης. Το χαρτί Whatman είναι σύγχρονο χαρτί από κυτταρίνη βαμβακιού και βρίσκεται μεταξύ της ομάδας υψηλών και ενδιάμεσων αντοχών. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή είναι σχετικά περιορισμένα σε αριθμό και δεδομένου ότι ο σκοπός της εργασίας αυτής ήταν διαφορετικός, δεν τους έγινε επισταμένη ανάλυση παρά μόνο στο βαθμό που κάτι τέτοιο ήταν απαραίτητο. Πιστεύουμε ότι η συγκέντρωση δεδομένων μεγάλης ποσότητας ιστορικών χαρτιών και η ομαδοποίησή τους παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για τον ιστορικό του χαρτιού και θα αποτελούσε πολύτιμη βοήθεια για το συντηρητή.



Εικόνα 245: Μηχανικές αντοχές των δειγμάτων



11.7. Κινητική της Αυτοκαταλυόμενης Υδρόλυσης της Κυτταρίνης

11.7.1. Παραδοχές

Για τη δημιουργία του μοντέλου που ακολουθεί έχουν γίνει οι εξής παραδοχές:

- 1 Το πλήθος των δεσμών που έχουν σπάσει λόγω της υδρόλυσης είναι μικρό, μικρότερο από 1% του συνόλου των γλυκοζιτικών δεσμών που υπάρχουν στο σύνολο των μορίων της κυτταρίνης. Έτσι το πλήθος των γλυκοζιτικών δεσμών μπορεί να θεωρηθεί σταθερό και πρακτικά αμετάβλητο κατά τη διάρκεια του αρχικού αυτού σταδίου. Η παραδοχή αυτή είναι γενικά παραδεκτή για το αρχικό στάδιο της υδρόλυσης (*Feller et al. 1986, Klemm et al. 1998*). Στην υπόθεση αυτή στηρίζεται το ήδη κοινά παραδεκτό μοντέλο μηδενικής τάξης για το αρχικό αυτό στάδιο.
- 2 Η θραύση των γλυκοζιτικών δεσμών συμβαίνει σε τυχαία θέση (random scission) και όλοι οι δεσμοί θεωρούνται ισοδύναμοι. Ο ισχυρισμός αυτός είναι γενικά αποδεκτός (*Major 1958, Fung 1969, Zou et al. 1994*).
- 3 Συνέπεια των δύο παραπάνω παραδοχών είναι ότι για το αρχικό στάδιο της υδρόλυσης ο χρόνος θραύσης κάθε γλυκοζιτικού δεσμού είναι σταθερός και κοινός για κάθε δεσμό. Προκύπτει από την κινητική μηδενικής τάξης: Η ταχύτητα θραύσης είναι σταθερή, άρα ο χρόνος θραύσης του κάθε δεσμού είναι σταθερός.
- 4 Η νέα παραδοχή που πρέπει να γίνει είναι η εξής: θεωρείται ότι για κάθε μ (μ = φυσικός αριθμός) γλυκοζιτικούς δεσμούς που θραύονται, παράγεται ένα δραστικό κατιόν H^+ . Η παραδοχή αυτή είναι το συμπέρασμα της υπόθεσης ότι η ταχύτητα παραγωγής H^+ είναι σταθερή για το αρχικό στάδιο, αν δεν υπάρχει αυτοκατάλυση. Απουσία κινητικών δεδομένων για την παραγωγή οξέων κατά την υδρόλυση της κυτταρίνης (σε φούρνους με κυκλοφορία, χωρίς αυτοκατάλυση), φαίνεται λογική η υπόθεση ότι ο ρυθμός παραγωγής τους είναι ανάλογος με τη συγκέντρωση των γλυκοζιτικών δεσμών (κινητική πρώτης τάξης): $\frac{d[H]}{dt} = -k[N]$. Λόγω όμως της παραδοχής 1, $\frac{d[H]}{dt} = -k = \text{σταθ}$, αφού για το αρχικό στάδιο $N \approx \text{σταθ}$.
- 5 Τα οξέα που παράγονται είναι πτητικά και στην περίπτωση των φούρνων με κυκλοφορία το σημαντικότερο ποσοστό τους απομακρύνεται από τον χώρο της αντίδρασης. Στην περίπτωση της γήρανσης σε κλειστά δοχεία όμως, τα πτητικά αυτά οξέα παραμένουν στον χώρο της αντίδρασης και προσροφώνται από το χαρτί. Η υπόθεση αυτή αποδείχτηκε, αφού το pH των διαλυμάτων NaCl που τοποθετήθηκαν μέσα στα δοχεία για την ρύθμιση της υγρασίας βρέθηκε χαμηλότερο από το αρχικό και ελαττωνόταν με την εξέλιξη της γήρανσης. Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται επίσης από τους *Shahani et al. (1989, 1995)*.

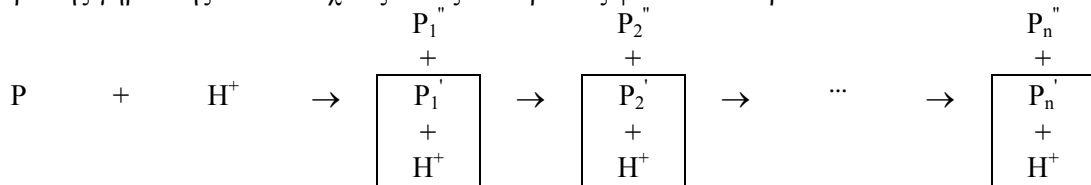
11.7.2. Χωρίς Αυτοκατάλυση - Γήρανση σε Φούρνους με Κυκλοφορία

Πριν προχωρήσουμε στη συζήτηση του μοντέλου της αυτοκαταλυόμενης υδρόλυσης, πρέπει να δούμε αν βάσει των παραπάνω παραδοχών προκύπτει η γνωστή γραμμική εξάρτηση από το χρόνο του ποσοστού των δεσμών που έχουν σπάσει για γήρανση σε φούρνο με κυκλοφορία.

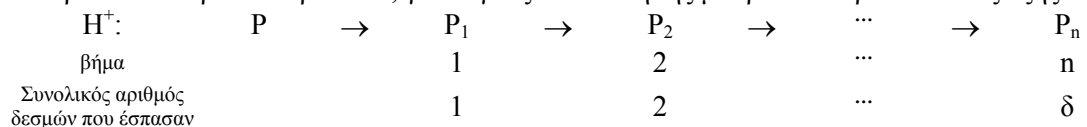
Η αντίδραση της όξινης υδρόλυσης είναι η παρακάτω:



Το μακρομόριο της κυτταρίνης υπό την επίδραση ενός ήδη υπάρχοντος κατιόντος H^+ χωρίζεται σε δύο άλλα μικρότερα μόρια (των οποίων το άθροισμα των DP είναι ίσο με το DP του αρχικού). Το κατιόν H^+ αναγεννάται. Η αντίδραση αυτή συνεχίζεται με τη διάσπαση του P_1' κ.ο.κ.. Η σειρά των αντιδράσεων καταλύεται από το αρχικό κατιόν H^+ . Τα πτητικά οξέα που παράγονται παρασύρονται από την κυκλοφορία του αέρα και οδηγούνται έξω από το χώρο της γήρανσης. Οι διαδοχικές αυτές αντιδράσεις φαίνονται παρακάτω:



Η παραπάνω σειρά αντιδράσεων, για λόγους απλοποίησης μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Το αρχικό κατιόν H^+ σχεδιάζεται αριστερά και σε κάθε αντίδραση φαίνεται μόνο το ένα από τα δύο μακρομόρια της κυτταρίνης, αυτό που συνεχίζει την αντίδραση. Σε κάθε στάδιο διασπάται και από ένας δεσμός.

Για κάθε δραστικό H^+ μπορεί να γραφτεί και μια τέτοια σειρά αντιδράσεων. Εξάγεται έτσι το συμπέρασμα ότι ο συνολικός αριθμός των δεσμών που σπάνε πρέπει να είναι ανάλογος της αρχικής συγκέντρωσης των ενεργών H^+ .

Αφού ο μέσος χρόνος διάσπασης κάθε δεσμού είναι σταθερός, ο αριθμός των δεσμών που έχουν σπάσει (δ) μετά από βήματα n σε χρόνο t είναι ανάλογος του t :

$$\delta = n = K \cdot t$$

Άρα:

$$\delta \% = b \cdot [H^+]_o \cdot \frac{\delta}{N_o} = b \cdot [H^+]_o \cdot \frac{K \cdot t}{N_o} \Rightarrow$$

$$\boxed{\delta \% = k \cdot t}$$

όπου $\delta \%$ το ποσοστό επί της $\%$ των δεσμών που έχουν σπάσει, N_o το σύνολο των γλυκοζιτικών δεσμών, $[H^+]_o$ η αρχική συγκέντρωση των δραστικών κατιόντων H^+ , K και b

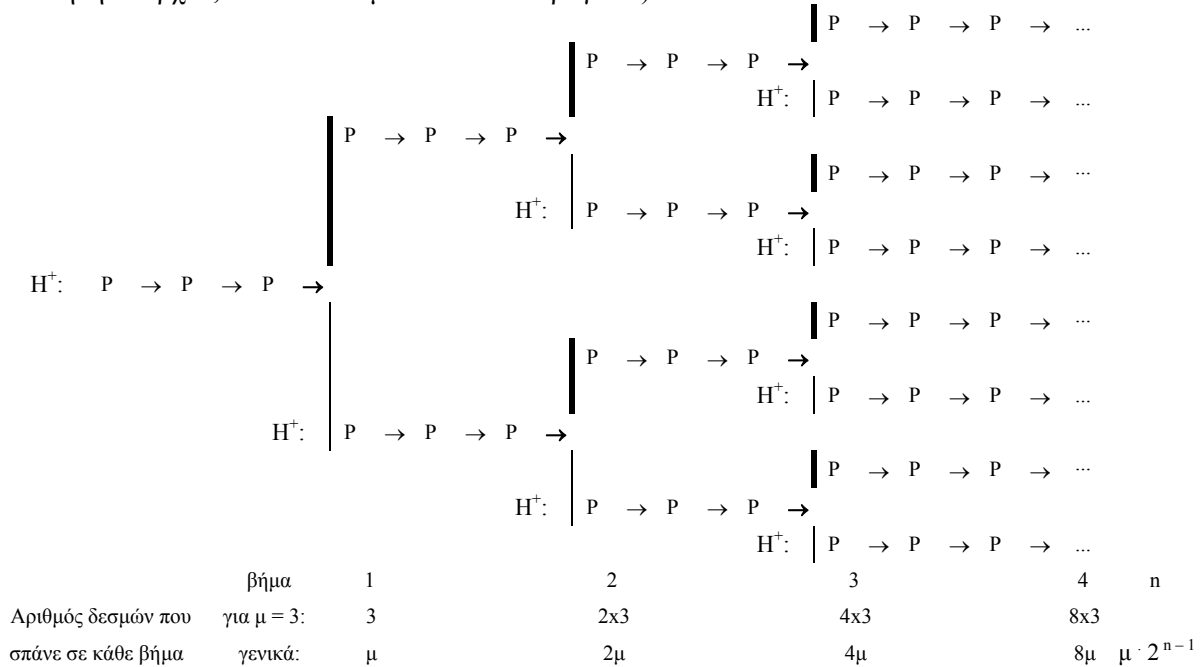
σταθερές και $k = b \cdot [H^+]_o \cdot \frac{K}{N_o}$

Έτσι, οι παραδοχές που έχουμε κάνει, στην περίπτωση της γήρανσης σε φούρνους με κυκλοφορία οδηγούν στο γνωστό μοντέλο μηδενικής τάξης για το αρχικό στάδιο της υδρόλυσης (*Krassig et al. 1961, Fung 1969, Shafizadeh et al. 1979, Feller et al. 1986, Fellers et al. 1989, Zou et al. 1994, Zou et al. 1996, Klemm et al. 1998*), με γραμμική εξάρτηση του ποσοστού των δεσμών που σπάνε από το χρόνο.



11.7.3. Γήρανση σε Κλειστά Δοχεία – Μοντέλο της Αυτοκατάλυσης

α. Στην περίπτωση των κλειστών δοχείων, η σειρά των αντιδράσεων ξεκινά από ένα ενεργό κατιόν H^+ . Όπως υποθέσαμε όμως (παραδοχές 4 και 5), κάθε μ αντιδράσεις (εδώ για παράδειγμα $\mu = 3$) παράγεται και ένα νέο ενεργό κατιόν H^+ , το οποίο ξεκινά ένα νέο κλάδο αντιδράσεων (σημειώνεται στην αρχή του κάθε νέου κλάδου, ο πάνω κλάδος συνεχίζεται με το ήδη υπάρχον, ενώ ο κάτω με αυτό που παράγεται):



Το σύνολο των δεσμών δ που θα σπάσουν σε μια τέτοια αλυσίδα n βημάτων είναι ίσο με το άθροισμα των δεσμών που σπάνε σε κάθε βήμα:

$$\delta = \mu \cdot 2^0 + \mu \cdot 2^1 + \mu \cdot 2^2 + \dots + \mu \cdot 2^{n-1} = \mu(2^0 + 2^1 + 2^2 + \dots + 2^{n-1}) = \mu(2^n - 1)$$

(αφού $x^n - 1 = (x - 1) \cdot (x^{n-1} + x^{n-2} + \dots + x + 1)$, εφαρμογή για $x = 2$)

Θεωρώντας όπως και παραπάνω ότι το συνολικό ποσοστό των δεσμών που σπάνε είναι ανάλογο της αρχικής συγκέντρωσης των H^+ και ότι αφού ο χρόνος διάσπασης κάθε δεσμού είναι σταθερός, ο αριθμός των βημάτων σε χρόνο t είναι ανάλογος του t ($n = k \cdot t$) καταλήγουμε:

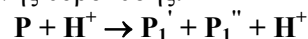
$$\delta \% = b \cdot [H^+]_0 \cdot \frac{\delta}{N_0} = b \cdot [H^+]_0 \cdot \frac{\mu \cdot (2^{k \cdot t} - 1)}{N_0} \Rightarrow$$

$$\boxed{\delta \% = a \cdot (2^{k \cdot t} - 1)} \quad (\alpha)$$

όπου $\delta \%$ το ποσοστό επί της $\%$ των δεσμών που έχουν σπάσει, N_0 το σύνολο των γλυκοζιτικών δεσμών, $[H^+]_0$ η αρχική συγκέντρωση των δραστικών κατιόντων H^+ , k και β

σταθερές και $a = b \cdot [H^+]_0 \cdot \frac{\mu}{N_0}$

β. Στο παραπάνω μοντέλο μπορούμε να καταλήξουμε και με τους παρακάτω συλλογισμούς: Θεωρούμε την αντίδραση της όξινης υδρόλυσης:



Οι παρακάτω δύο διαφορικές εξισώσεις περιγράφουν την κινητική της σχάσης των γλυκοζιτικών δεσμών και της παραγωγής H^+ :

$$\frac{d[N]}{dt} = -k_1' [N][H^+] \quad (1)$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = k_2' [N][H^+] \quad (2)$$

όπου N ο συνολικός αριθμός των γλυκοζιτικών δεσμών και k_1' και k_2' σταθερές ταχύτητας.

Αν θεωρήσουμε τη συγκέντρωση των γλυκοζιτικών δεσμών στο δεύτερο μέλος των (1) και (2) πρακτικά σταθερή (για το αρχικό στάδιο, παραδοχή 1), τότε οι παραπάνω εξισώσεις γράφονται:

$$\frac{d[\text{N}]}{dt} = -k_1[\text{H}^+] \quad (1')$$

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = k_2[\text{H}^+] \quad (2')$$

$$(2') \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{H}^+]_o e^{k_2 t} \quad (2'')$$

$$(1'), (2'') \Rightarrow \frac{d[\text{N}]}{dt} = -k_1[\text{H}^+]_o e^{k_2 t} \Rightarrow [\text{N}] - [\text{N}]_o = -\frac{k_1[\text{H}]_o}{k_2} e^{k_2 t} + \frac{k_1[\text{H}]_o}{k_2} \Rightarrow$$

$$\frac{[\text{N}]_o - [\text{N}]}{[\text{N}]_o} = \frac{k_1[\text{H}]_o}{k_2[\text{N}]_o} e^{k_2 t} - \frac{k_1[\text{H}]_o}{k_2[\text{N}]_o} \Rightarrow$$

$$\frac{[\text{N}]_o - [\text{N}]}{[\text{N}]_o} = \frac{k_1[\text{H}]_o}{k_2[\text{N}]_o} (e^{k_2 t} - 1) \Rightarrow$$

$$\boxed{\delta\% = \alpha(e^{k_2 t} - 1)} \quad (3),$$

$$\text{αφού } \frac{[\text{N}]_o - [\text{N}]}{[\text{N}]_o} \cdot 100 = \delta\% \text{ και } \alpha = \frac{k_1[\text{H}]_o \cdot 100}{k_2[\text{N}]_o}$$

Η σχέση (α) μπορεί να γραφτεί: $\delta\% = a(e^{\ln 2 \cdot k t} - 1) \Rightarrow \delta\% = a(e^{k t} - 1)$ (α'), $\kappa = k \cdot \ln 2$

Έτσι, με $\alpha = a$ και $k_2 = \kappa$, οι σχέσεις (3) και (α') ταυτίζονται.

11.7.4. Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων στο κινητικό μοντέλο

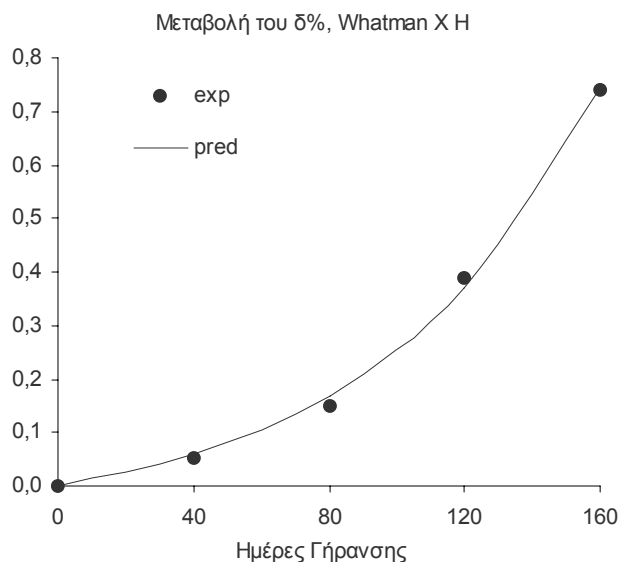
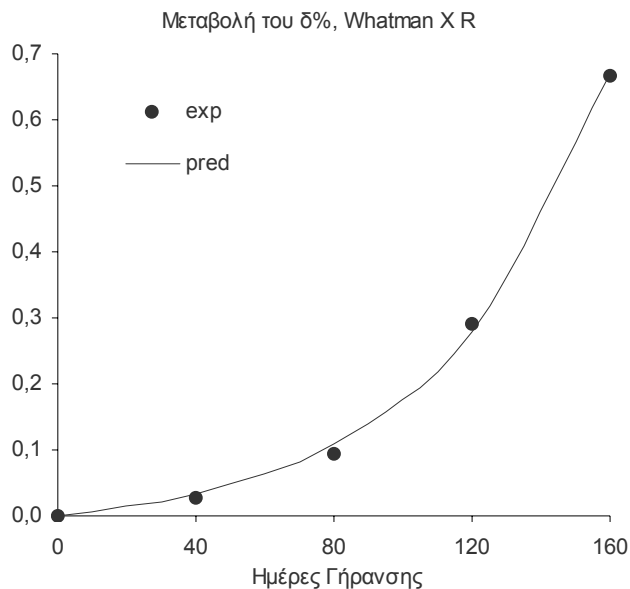
Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων του βαθμού πολυμερισμού υπολογίστηκε το % ποσοστό των δεσμών που έχουν σπάσει για κάθε χρονικό διάστημα της γήρανσης (δ%), σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο που αποδείχτηκε στο θεωρητικό μέρος:

$$\delta\% = 100 \cdot \left(\frac{2}{DP_{wt}} - \frac{2}{DP_{wo}} \right)$$

Για την προσαρμογή των τιμών του δ% στο κινητικό μοντέλο που παρουσιάστηκε παραπάνω [$\delta\% = a \cdot (2^{k \cdot t} - 1)$, εξίσωση (α)] χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα SPSS v. 8 για Windows. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής παρουσιάζονται παρακάτω. Από τα αποτελέσματα της σειράς X χρησιμοποιήθηκαν για τα μεν δείγματα R, H και M οι τιμές του DP μέχρι τις 160 ημέρες γήρανσης, για τα δείγματα C όλες οι τιμές του DP. Αυτό έγινε ώστε να μην συμπεριληφθούν οι τιμές του DP που είχαν πέσει κάτω από το LODP, που αποτελεί το κάτω όριο της επίδρασης της υδρόλυσης στις κρυσταλλικές περιοχές. Ο LODP προσεγγίζεται πριν από το όριο του $\delta\% < 1\%$ και οριοθετεί το αρχικό στάδιο της αντίδρασης για το οποίο ισχύει το κινητικό μοντέλο που αναπτύχθηκε.

11.7.4.1. Σειρά Whatman X

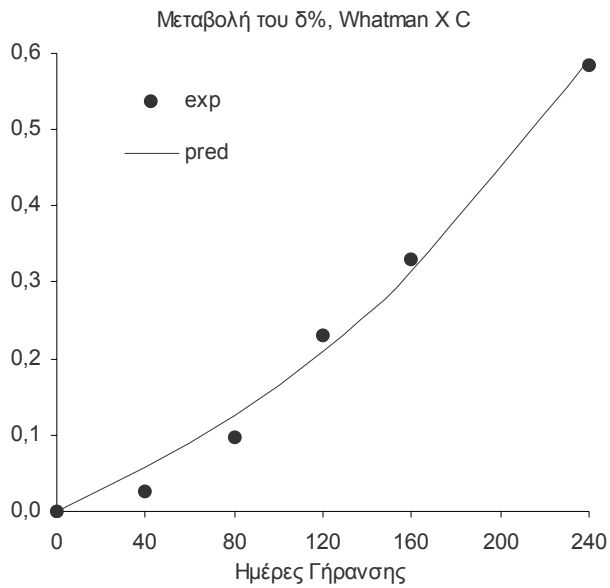
Στα διαγράμματα και τους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων της σειράς δειγμάτων X στο κινητικό μοντέλο που προτάθηκε. Οι πίνακες εμφανίζουν τις πειραματικές (exp) και τις προβλεπόμενες (pred) από το μοντέλο τιμές του $\delta\%$, καθώς και τις τιμές του συντελεστή προσαρμογής R^2 και των παραμέτρων a και k . Οι τιμές των παραμέτρων δίνονται με τον αριθμό δεκαδικών που παράχθηκαν από το πρόγραμμα, παρ' όλο που δεν είναι όλα σημαντικά.



Εικόνα 246: Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων των δειγμάτων XR και XH στο προτεινόμενο κινητικό μοντέλο

Οι συντελεστές προσδιορισμού για τα δείγματα R και H είναι πολύ υψηλοί και δηλώνουν πολύ καλή προσαρμογή στο μοντέλο. Λίγο μικρότεροι είναι για τα δείγματα C και M. Οι μικρότεροι συντελεστές προσδιορισμού για τα δείγματα C και M μπορεί να οφείλονται σε μεγαλύτερη διασπορά των μετρήσεων λόγω αυξημένης ανομοιομορφίας των δειγμάτων αυτών. Όπως έχουμε δει, αυτές οι επεμβάσεις συντήρησης προκαλούν αύξηση της τυπικής

απόκλισης των αποτελεσμάτων. Μπορεί όμως και να οφείλονται στη συμμετοχή ενός άλλου μηχανισμού αποπολυμερισμού.

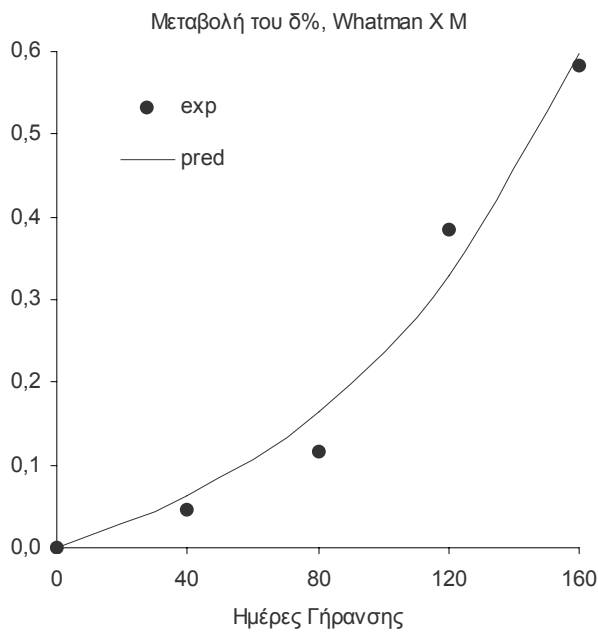


t	exp	pred
0	0,0000	0,0000
40	0,0253	0,0567
80	0,0966	0,1259
120	0,2294	0,2103
160	0,3302	0,3132
240	0,5853	0,5918

$$R^2=0,98969$$

$$a = 0,258513660$$

$$k = 0,007157260$$



t	exp	pred
0	0,0000	0,0000
40	0,0453	0,0627
80	0,1165	0,1645
120	0,3845	0,3296
160	0,5821	0,5973

$$R^2=0,97635$$

$$a = 0,100854222$$

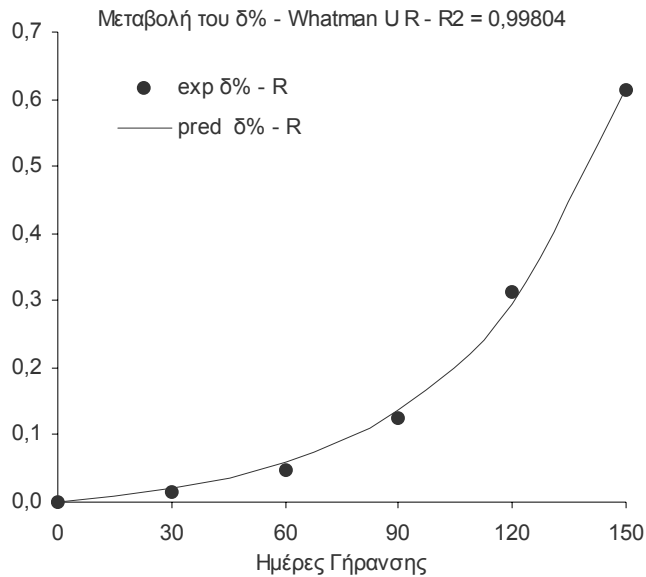
$$k = 0,017446081$$

Εικόνα 247: Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων των δειγμάτων XC και XM στο προτεινόμενο κινητικό μοντέλο



11.7.4.2. Σειρά Whatman U

Στα διαγράμματα και τους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων της σειράς δειγμάτων U στο κινητικό μοντέλο που προτάθηκε. Οι πίνακες εμφανίζουν τις πειραματικές (exp) και τις προβλεπόμενες (pred) από το μοντέλο τιμές του $\delta\%$, καθώς και τις τιμές του συντελεστή προσαρμογής R^2 και των παραμέτρων a και k . Σχετικά με το βαθμό συμμόρφωσης των αποτελεσμάτων στο μοντέλο, ισχύουν οι παρατηρήσεις που έγιναν για τα δείγματα X.

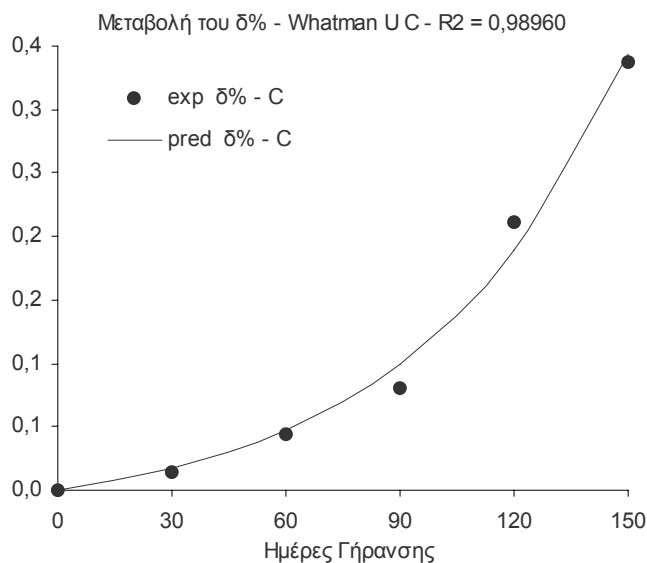


t	exp $\delta\%$ - R	pred $\delta\%$ - R
0	0,0000	0,0000
30	0,0156	0,0194
60	0,0474	0,0584
90	0,1263	0,1373
120	0,3130	0,2962
150	0,6125	0,6170

$$R^2 = 0,99804$$

$$a = 0,019037671$$

$$k = 0,033747168$$



t	exp $\delta\%$ - C	pred $\delta\%$ - C
0	0,0000	0,0000
30	0,0136	0,0174
60	0,0447	0,0475
90	0,0806	0,0995
120	0,2115	0,1891
150	0,3375	0,3438

$$R^2 = 0,98960$$

$$a = 0,024028137$$

$$k = 0,026240943$$

Εικόνα 248: Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων των δειγμάτων UR και UC στο προτεινόμενο κινητικό μοντέλο

11.7.5. Συζήτηση

Στο θεωρητικό μέρος, στα κεφάλαια "Μεταβολές του Βαθμού Πολυμερισμού με την Τεχνητή Γήρανση" και "Κινητική της (Ετερογενούς) Υδρόλυσης" έχει γίνει εκτεταμένη συζήτηση για το γενικά παραδεκτό κινητικό μοντέλο του αποπολυμερισμού της κυτταρίνης. Το μοντέλο αυτό έχει προταθεί και ισχύει για πειραματικούς σχεδιασμούς τεχνητής γήρανσης που επιτρέπουν την ανανέωση της ατμόσφαιρας στο χώρο της γήρανσης. Το μοντέλο που προτείνουμε αφορά σχεδιασμούς στους οποίους τα όξινα πτητικά προϊόντα της γήρανσης δεν μπορούν να διαφύγουν (γήρανση σε κλειστά δοχεία), με αποτέλεσμα να προσροφώνται από το χαρτί και να προκαλούν αυτοκατάλυση. Και άλλοι ερευνητές αναφέρουν αποτελέσματα παρόμοια με τα δικά μας, ειδικά για γήρανση σε κλειστά δοχεία μέσα σε ορυκτέλαιο⁴¹, αλλά αποδίδουν την επιτάχυνση της γήρανσης στο παραγόμενο νερό (*Emsley et al. 1994*). Ο όξινος χαρακτήρας των πτητικών αυτών προϊόντων αποδείχτηκε από μετρήσεις του pH των διαλυμάτων που τοποθετούνται μέσα στα δοχεία για τη ρύθμιση της υγρασίας. Η φύση των όξινων αυτών ουσιών και ο μηχανισμός παραγωγής τους αποτελεί αντικείμενο περαιτέρω διερεύνησης. Ελάχιστες βιβλιογραφικές αναφορές υπάρχουν που να φωτίζουν τα θέματα αυτά. Ο *Shahani (1995)* παραπέμπει σε μερικές αναφορές του N.B.S.⁴², σύμφωνα με τις οποίες έχει αποδειχτεί η παραγωγή όξινων πτητικών ουσιών κατά την τεχνητή γήρανση σε ατμόσφαιρες που περιέχουν κάποιες ποσότητες υγρασίας. Δεν κάνει όμως καμία αναφορά στη φύση τους και το μηχανισμό παραγωγής τους. Οι *Emsley et al. (1994)* αναφέρουν σαν προϊόντα της γήρανσης της κυτταρίνης το μυρμηκικό και το οξικό οξύ, χωρίς να σχολιάζουν το μηχανισμό παραγωγής τους.

Ελλείψει πειραματικών και βιβλιογραφικών δεδομένων, μόνο υποθέσεις μπορούν να γίνουν για τη φύση και το μηχανισμό παραγωγής των όξινων πτητικών προϊόντων της γήρανσης του χαρτιού. Είναι πιθανόν να παίζουν σημαντικό ρόλο οι ήδη υπάρχουσες ή οι δημιουργούμενες κατά τη διάρκεια της γήρανσης οξειδωμένες ομάδες της αλυσίδας της κυτταρίνης. Θα μπορούσαμε να φανταστούμε μηχανισμούς παρόμοιους με την αλκαλική διάσπαση οξυκυτταρινών που περιέχουν καρβονύλια (βλ. θεωρητικό μέρος, Επίδραση Αλκαλίων – Αλκαλικού pH), κατά την οποία παράγονται οξέα μικρού μοριακού βάρους. Αν το υδροξύλιο του άνθρακα 6 του γλυκοπυρανοζικού δακτυλίου έχει οξειδωθεί σε καρβονύλιο, η σχάση του δεσμού C⁵ – C⁶ θα μπορούσε να οδηγήσει σε δημιουργία φορμαλδεΐδης, η οξείδωση της οποίας οδηγεί σε μυρμηκικό οξύ. Θεωρούμε ότι η ταυτοποίηση των ουσιών αυτών και η διερεύνηση του μηχανισμού παραγωγής τους αποτελούν ερευνητικό αντικείμενο μεγίστου ενδιαφέροντος.

Ένα ζήτημα που πρέπει να συζητηθεί αφορά τη γήρανση ουδέτερων ή αλκαλικών χαρτιών. Όπως είδαμε, το μοντέλο προϋποθέτει μια αρχική συγκέντρωση κατιόντων H⁺ για την εκκίνηση της αυτοκατάλυσης, η οποία στα όξινα χαρτιά θεωρείται αυτονόητο ότι υφίσταται. Από πού προέρχονται όμως τα οξέα αυτά στα ουδέτερα και αλκαλικά χαρτιά; Αρχικά πρέπει να υπενθυμίσουμε ότι το λεγόμενο pH του χαρτιού αφορά αιώρημά του σε υπολογισμένη ποσότητα νερού. Η έννοια του pH δεν υφίσταται παρά μόνο σε διαλύματα. Στο ξηρό χαρτί, μπορούμε να υποθέσουμε την ύπαρξη διαφορετικών μικρών περιοχών, που άλλες περιέχουν όξινες ομάδες και άλλες αλκαλικές ουσίες. Φυσικά, ένα μεγάλο μέρος των όξινων ομάδων θα βρίσκεται σε μορφή καρβοξυλικών αλάτων. Να θυμηθούμε επίσης ότι οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη γήρανση του χαρτιού είναι ετερογενείς. Το χαρτί περιέχει αλυσίδες κυτταρίνης που περιέχουν διάφορες ενεργές χαρακτηριστικές ομάδες, από

⁴¹ Η γήρανση σε ορυκτέλαιο, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, γίνεται για να προσομοιώσει τις συνθήκες που γεράζει το χαρτί που χρησιμοποιείται σαν μονωτικό υλικό στους μετασχηματιστές υψηλής τάσης (*Emsley et al. 1994, Hill et al. 1995, 1995a, Levchik et al. 1998, Heywood et al. 1999, Emsley et al. 2000, Ali et al. 2001*). Οι εταιρείες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έχουν δείξει σημαντικό ενδιαφέρον για το θέμα αυτό. Πιστεύουμε ότι τα αποτελέσματά μας τις αφορούν και προσφέρουν μια διαφορετική ερμηνεία στα ανεξήγητα μέχρι τώρα αποτελέσματα. Το κινητικό μας μοντέλο προβλέπει σαφώς μικρότερη διάρκεια ζωής του χαρτιού που χρησιμοποιείται σαν μόνωση στους μετασχηματιστές από τα μέχρι σήμερα ισχύοντα μοντέλα.

⁴² National Bureau of Standards. Οι δημοσιεύσεις αυτές στάθηκε αδύνατο να εντοπιστούν.



τις οποίες μας ενδιαφέρουν κυρίως τα καρβοξύλια. Θεωρούμε ότι τα ελεύθερα καρβοξύλια μπορεί να αποτελούν τους εκκινητές της αυτοκατάλυσης στο ουδέτερο χαρτί. Στο αλκαλικό χαρτί, παρουσιάσαμε στο γενικό θεωρητικό μέρος τους μηχανισμούς μέσω των οποίων παράγονται όξινα προϊόντα. Τα οξέα αυτά θα μπορούσαν να παίξουν το ρόλο του εκκινητή. Από τη στιγμή που ξεκινάει η γήρανση, τα όξινα αέρια που παράγονται διαχέονται στη μήτρα του χαρτιού. Σε ένα αλκαλικό χαρτί, ένα μόριο οξέος μπορεί να αντιδράσει με το αλκαλικό απόθεμα και να εξουδετερωθεί. Μπορεί όμως να καταλύσει μία ή και παραπάνω αντιδράσεις υδρόλυσης μέχρι την εξουδετέρωσή του. Θεωρούμε ότι αυτός ο μηχανισμός που περιγράφηκε για το αλκαλικό χαρτί θα μπορούσε να εξηγήσει τον μικρότερο ρυθμό αποπολυμερισμού του αποξινισμένου χαρτιού, καθώς και τις αποκλίσεις που παρουσιάζουν τα πειραματικά αποτελέσματα από τα προβλεπόμενα.

Το μοντέλο που προτείνουμε προέκυψε από την μελέτη της συμπεριφοράς χαρτιού από καθαρή κυτταρίνη βαμβακιού. Πιστεύουμε ότι παρόμοια συμπεριφορά πρέπει να παρουσιάζουν και τα ιστορικά χαρτιά, αλλά αυτό μένει να αποδειχτεί. Αν πάντως περιγράφει σωστότερα από το γραμμικό μοντέλο τη γήρανση του χαρτιού που φυλάσσεται σε βιβλιοθήκες και αρχεία, τότε πρέπει να αναθεωρήσουμε πολλές από τις απόψεις που μέχρι τώρα ήταν κοινά αποδεκτές. Το δικό μας μοντέλο προβλέπει μικρό ρυθμό γήρανσης στην αρχή, ο οποίος αυξάνεται συνεχώς και προκαλεί απότομη κατάρρευση του χαρτιού. Το γραμμικό μοντέλο προβλέπει σταθερό ρυθμό γήρανσης. Στα πολύ αρχικά στάδια, και τα δύο μοντέλα πρέπει να δίνουν παρόμοια αποτελέσματα. Προκύπτει έτσι ότι η χρήσιμη διάρκεια ζωής που προβλέπεται από το γραμμικό μοντέλο θα είναι υπερεκτιμημένη κατά πολύ.

Η αποδεδειγμένη πλέον άποψη, ότι τα προϊόντα της γήρανσης είναι όξινα και επιταχύνουν τη γήρανση του χαρτιού, προσθέτει ένα σημαντικό παράγοντα στις απαιτήσεις για σωστή φύλαξη, τον εξαερισμό. Μέχρι τώρα πιστεύαμε ότι ο βασικός κίνδυνος έρχεται απέξω. Προσπαθούσαμε να προφυλάξουμε τις συλλογές από την ατμοσφαιρική μόλυνση. Η άποψη αυτή πρέπει να συμπληρωθεί: Ο εξαερισμός του χώρου με καλούς ρυθμούς ανανέωσης του αέρα είναι απαραίτητος για την απομάκρυνση των όξινων αερίων που παράγονται κατά τη γήρανση. Επιχρίσματα τοίχων που μπορούν να εξουδετερώσουν οξέα θα μπορούσαν να βοηθήσουν στην απομάκρυνση των αερίων αυτών.

Άλλη άποψη που πιθανόν χρειάζεται αναθεώρηση αφορά τη χρήση του υλικού. Μέχρι σήμερα θεωρούσαμε ότι η χρήση είναι πάντοτε εχθρός της διατήρησης. Τα απλό όμως κατέβασμα ενός βιβλίου από το ράφι και το φυλλομέτρημά του βοηθάει την απομάκρυνση των όξινων αερίων και πιθανόν να προσθέτει αρκετά χρόνια στο χρήσιμο χρόνο ζωής του.

11.8. Μοντέλο Μεταβολής των Μηχανικών και Οπτικών Ιδιοτήτων

Η επιτυχία της εφαρμογής του κινητικού μοντέλου που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο καθώς και η μορφή των καμπυλών μεταβολής των μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων από καθαρή κυτταρίνη βαμβακιού (χαρτί Whatman no 2), μας προέτρεψε να δοκιμάσουμε διάφορα μοντέλα μεταβολής τους που βασίζονταν σε εκθετική εξάρτηση από τον χρόνο. Παρόλη την καλή προσαρμογή των αποτελεσμάτων των μετρήσεων, τα μοντέλα αυτά στερούνταν μηχανιστική σημασία. Επιχειρήσαμε τότε να καταλήξουμε σε ένα μοντέλο μέσω της σύνδεσης της κάθε ιδιότητας με το βαθμό πολυμερισμού. Έτσι, προσπαθήσαμε να δούμε, στα μοντέλα που έχουν προταθεί μέχρι τώρα, αν υπήρχε μια, έστω και "συγκαλυμμένη" σύνδεση με το βαθμό πολυμερισμού ή το δ%.

Το επικρατέστερο μοντέλο για την περιγραφή των ιδιοτήτων του χαρτιού (κυρίως για μηχανικές και οπτικές ιδιότητες, Major 1958, Browning et al 1968, Gray 1969, 1977, Roberson 1981, Fellers 1989) είναι το γραμμικό: $P = P_0 \pm k \cdot t$, όπου P_0 και P η τιμή της ιδιότητας σε χρόνο 0 και t και $k =$ σταθερά (το + ισχύει όταν η ιδιότητα αυξάνεται με τον χρόνο και το - όταν ελαττώνεται). Δεδομένου ότι για τις συνθήκες που ισχύει το μοντέλο αυτό (αεριζόμενους φούρνους) ισχύει και $\delta\% = k' \cdot t$, όλα τα μοντέλα μεταβολής υπονοούν ότι $P = P_0 \pm c \cdot \delta\%$ ($c =$ σταθερά), ή αλλιώς ότι η μεταβολή της υπό μελέτη ιδιότητας ΔP είναι ανάλογη του δ%. Μια τέτοια σχέση φαίνεται λογική και η μέχρι τώρα χρήση της, έστω και χωρίς να αναφέρεται η εξάρτηση αυτή με ρητό τρόπο, έχει οδηγήσει σε αποδεκτά αποτελέσματα. Έτσι, θέσαμε $\Delta P = c \cdot \delta\%$. Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι η υπό μελέτη ιδιότητα συνδέεται με το χρόνο με τη σχέση:

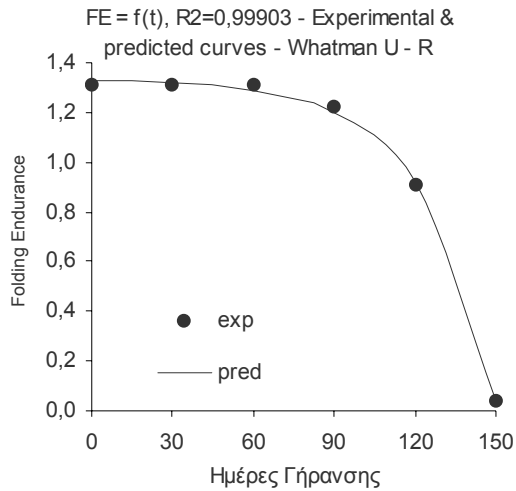
$$P = P_0 \pm C \cdot (2^{k \cdot t} - 1)$$

Χρησιμοποιήσαμε το πρόγραμμα SPSS v. 8 για Windows για να προσαρμόσουμε τα πειραματικά μας αποτελέσματα στην παραπάνω εξίσωση. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής ήταν εξαιρετικά, ειδικά για τη σειρά δειγμάτων Whatman U που τα χρονικά διαστήματα μεταξύ των μετρήσεων ήταν μικρότερα (30 ημέρες) από τη σειρά Whatman X (40 ημέρες). Οι μικρότεροι συντελεστές προσαρμογής για τη σειρά Whatman X οφείλονται κυρίως στη μεγαλύτερη διασπορά των αποτελεσμάτων για τα δείγματα αυτά. Για τη σειρά δειγμάτων Whatman X χρησιμοποιήθηκαν για τα μεν δείγματα R,H και M οι τιμές των ιδιοτήτων μέχρι χρόνους 160 ημερών, ενώ για τα δείγματα C όλες οι τιμές. Αυτό έγινε γιατί όπως είδαμε, το μοντέλο για τη μεταβολή του δ% με το χρόνο ισχύει μέχρι τους χρόνους αυτούς. Έτσι κι αλλιώς, στα όρια αυτά η χρησιμότητα του χαρτιού έχει μηδενιστεί, οπότε η χρησιμότητα κάθε μοντέλου που περιγράφει τις ιδιότητες του παύει να υφίσταται. Τονίζεται εδώ ξανά ότι το μοντέλο αυτό αφορά χαρτί από καθαρή κυτταρίνη βαμβακιού.

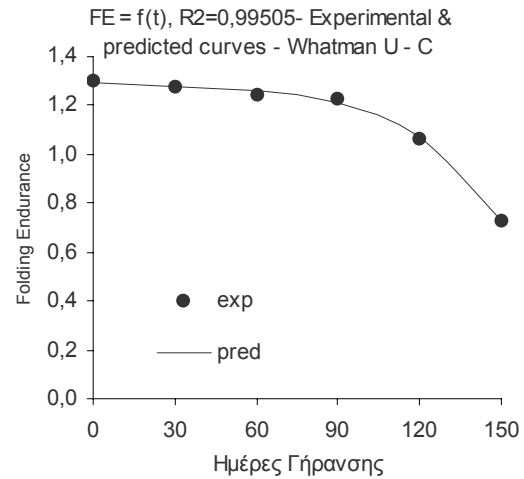
Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων για τη σειρά δειγμάτων Whatman U παρουσιάζονται στα διαγράμματα και τους πίνακες που ακολουθούν. Εκτός από τα διαγράμματα των πειραματικών (exp) και προβλεπόμενων (pred) τιμών, παρουσιάζονται και αναλυτικοί πίνακες των τιμών αυτών καθώς και οι συντελεστές προσαρμογής και οι τιμές που υπολογίστηκαν από το πρόγραμμα για τις τρεις παραμέτρους: P_0 , k και C . Οι τιμές των παραμέτρων δίνονται με τον αριθμό δεκαδικών που παράχθηκαν από το πρόγραμμα, παρ' όλο που δεν είναι όλα σημαντικά. Για οικονομία χώρου, δε γίνεται αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της σειράς Whatman X. Παρουσιάζονται μόνον οι συντελεστές προσαρμογής στον παρακάτω πίνακα.

FE – R	0,99671	TS – R	0,98906	SAB – R	0,98341	TEA – R	0,94690
FE – H	0,99001	TS – H	0,98962	SAB – H	0,98984	TEA – H	0,99536
FE – C	0,99244	TS – C	0,99131	SAB – C	0,98644	TEA – C	0,98941
FE – M	0,98398	TS – M	0,98746	SAB – M	0,99723	TEA – M	0,96087

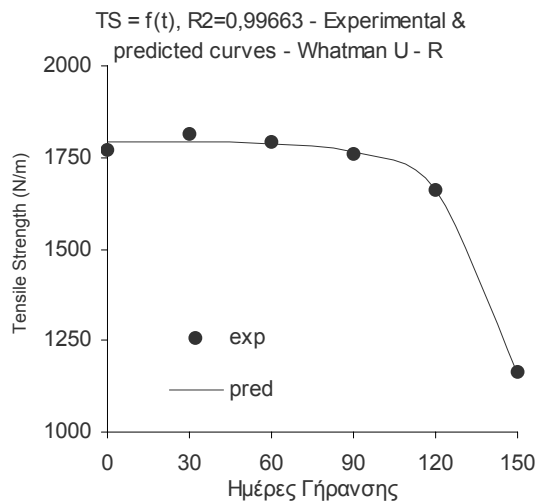
Πίνακας 165: Συντελεστές Προσαρμογής (R^2) των πειραματικών αποτελεσμάτων της σειράς Whatman X στο προτεινόμενο μοντέλο.



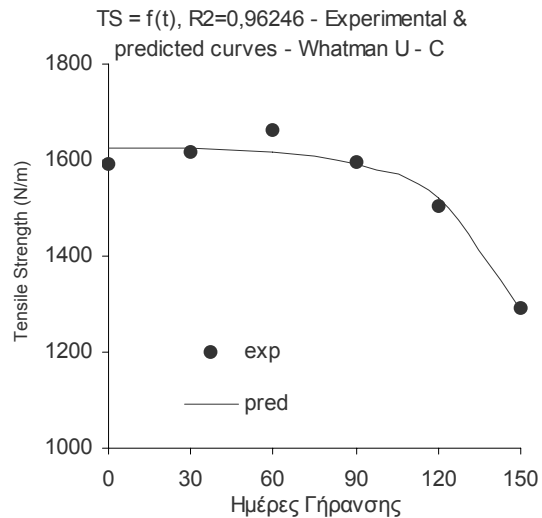
t	exp	pred	
0	1,31	1,33	
30	1,31	1,32	$P_0 = 1,326460053$
60	1,31	1,29	$k = 0,055729784$
90	1,22	1,20	$C = 0,003936374$
120	0,91	0,92	
150	0,04	0,04	



t	exp	pred	
0	1,30	1,29	
30	1,28	1,28	$P_0 = 1,291848198$
60	1,24	1,26	$k = 0,043891425$
90	1,23	1,21	$C = 0,005932514$
120	1,06	1,07	
150	0,73	0,73	

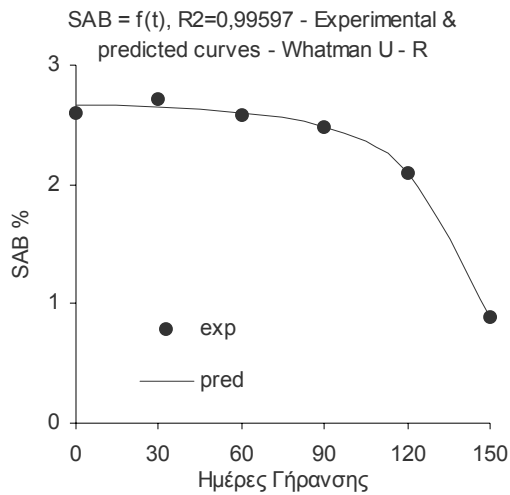


t	exp	pred	
0	1770	1793	
30	1813	1792	$P_0 = 1793,3147666$
60	1795	1788	$k = 0,074863231$
90	1760	1765	$C = 0,263443692$
120	1661	1660	
150	1161	1161	



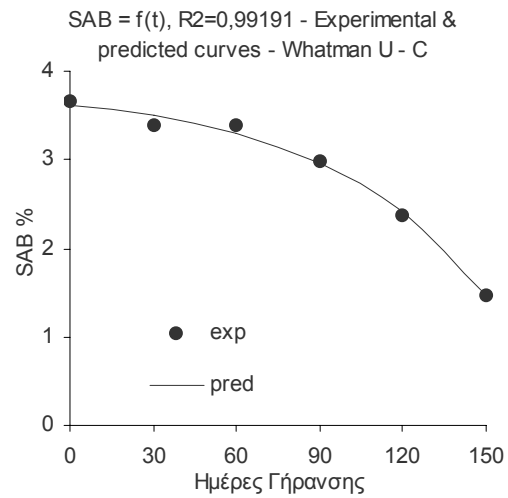
t	exp	pred	
0	1593	1625	
30	1617	1623	$P_0 = 1625,4027724$
60	1661	1616	$k = 0,055203005$
90	1597	1592	$C = 1,087843406$
120	1505	1519	
150	1291	1288	

Εικόνα 249: Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων των TS και FE των δειγμάτων UR και UC στο προτεινόμενο κινητικό μοντέλο



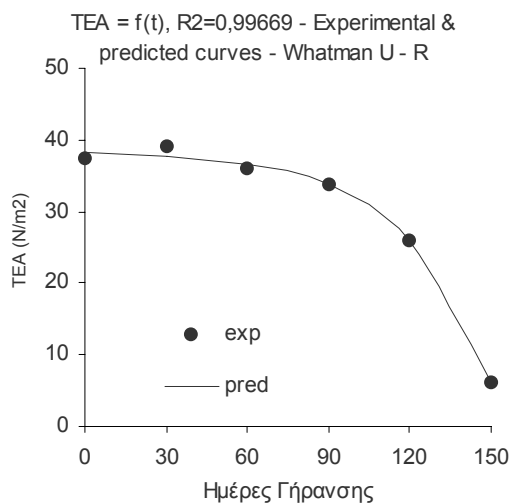
t	exp	pred
0	2,60	2,66
30	2,72	2,64
60	2,58	2,60
90	2,48	2,48
120	2,09	2,09
150	0,89	0,89

$P_0 = 2,655508672$
 $k = 0,054534185$
 $C = 0,006109497$



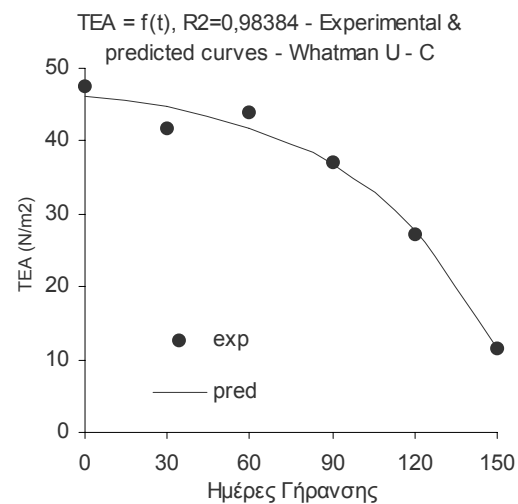
t	exp	pred
0	3,65	3,61
30	3,38	3,50
60	3,40	3,30
90	2,99	2,97
120	2,37	2,42
150	1,48	1,47

$P_0 = 3,622022836$
 $k = 0,025436647$
 $C = 0,1640097430$



t	exp	pred
0	37,54	38,25
30	39,03	37,80
60	35,95	36,65
90	33,92	33,66
120	25,85	25,95
150	6,07	6,05

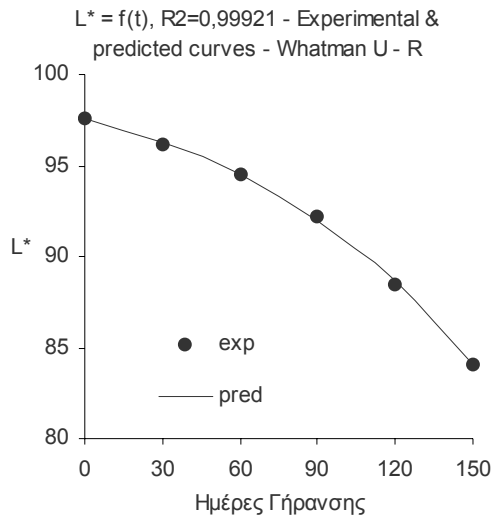
$P_0 = 38,253924839$
 $k = 0,045571790$
 $C = 0,284386650$



t	exp	pred
0	47,42	46,20
30	41,72	44,65
60	43,84	41,86
90	36,98	36,83
120	27,19	27,77
150	11,60	11,45

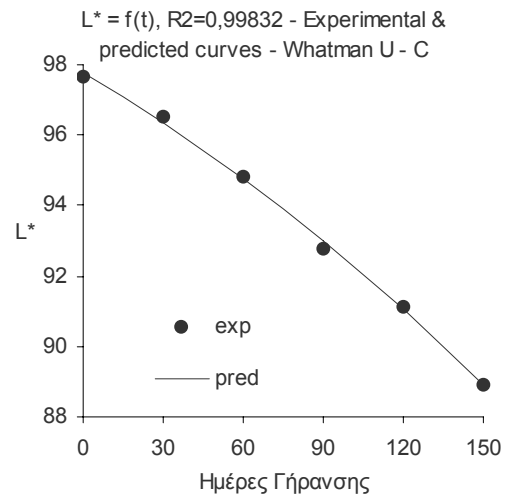
$P_0 = 46,197232220$
 $k = 0,028305877$
 $C = 1,933247556$

Εικόνα 250: Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων των SAB και TEA των δειγμάτων UR και UC στο προτεινόμενο κινητικό μοντέλο



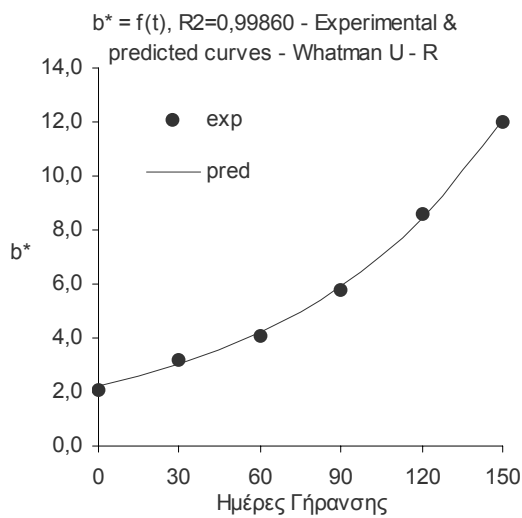
t	exp	pred
0	97,63	97,61
30	96,18	96,29
60	94,56	94,49
90	92,20	92,02
120	88,43	88,65
150	84,11	84,04

$P_0 = 97,610893738$
 $k = 0,015052011$
 $C = 3,587386964$



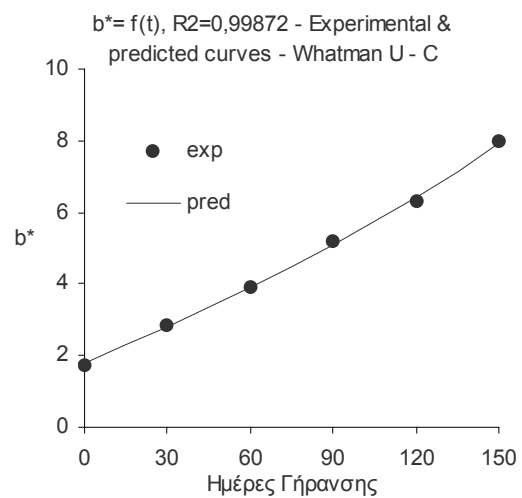
t	exp	pred
0	97,68	97,79
30	96,54	96,35
60	94,81	94,76
90	92,80	93,00
120	91,11	91,05
150	88,91	88,90

$P_0 = 97,792810273$
 $k = 0,004844451$
 $C = 13,587398119$



t	exp	pred
0	2,10	2,19
30	3,22	3,01
60	4,11	4,20
90	5,79	5,92
120	8,56	8,43
150	12,02	12,05

$P_0 = 2,189530628$
 $k = 0,017885810$
 $C = 1,819618903$



t	exp	pred
0	1,74	1,80
30	2,88	2,80
60	3,89	3,90
90	5,17	5,11
120	6,32	6,45
150	7,98	7,92

$P_0 = 1,795264861$
 $k = 0,004597099$
 $C = 9,995052165$

Εικόνα 251: Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων των L^* και b^* των δειγμάτων UR και UC στο προτεινόμενο κινητικό μοντέλο

11.9. Μεταβολές της Μικροδομής του Χαρτιού

Ένα από τα σημαντικά αποτελέσματα της εργασίας αυτής ήταν η ανάδειξη των τάσεων που ακολουθούνται στη μεταβολή μερικών μηχανικών ιδιοτήτων του χαρτιού σαν αποτέλεσμα των υδατικών επεμβάσεων. Όπως είδαμε, η ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής με παράλληλη αύξηση της επιμήκυνσης κατά τη θραύση αποτελούν τον κανόνα και παρατηρήθηκαν για κάθε είδος χαρτιού. Οι μικρές μεταβολές του βαθμού πολυμερισμού, ακόμα και αν συμβαίνουν πραγματικά και δεν είναι αποτέλεσμα πειραματικού σφάλματος, δε δικαιολογούν το μέγεθος των μεταβολών. Αυτό μπορεί να φανεί εύκολα από τα διαγράμματα της μεταβολής της εφελκυστικής αντοχής με τον χρόνο της γήρανσης. Στα αρχικά στάδια της γήρανσης, παρόλο που ο βαθμός πολυμερισμού έχει ελαττωθεί σημαντικά, η εφελκυστική αντοχή παραμένει σχετικά αμετάβλητη. Ένα πιθανό σενάριο που εξηγεί τις μεταβολές αυτές και που στηρίζεται στην υπόθεση της μηχανικής βλάβης, παρουσιάστηκε παραπάνω. Σκεφτήκαμε ότι αν το σενάριο αυτό ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα, θα έπρεπε να προκαλούνται μεταβολές στη μικροδομή του χαρτιού. Έτσι, η περιέργεια μάς οδήγησε στη διερεύνηση των μεταβολών της μικροδομής λόγω της συντήρησης και με την ευκαιρία αυτή και των μεταβολών που προκαλούνται από την τεχνητή γήρανση.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν ελάχιστες αναφορές που να αφορούν τις μεταβολές της μικροδομής του χαρτιού σαν συνέπεια της συντήρησης και της τεχνητής γήρανσης (βλ. θεωρητικό μέρος). Έτσι, η μελέτη της βιβλιογραφίας δεν μπόρεσε να μας δώσει ούτε καν τις κατευθύνσεις για την έρευνά μας αυτή. Οι λίγες αναφορές που βρέθηκαν αφορούν την επίδραση της πρώτης ξήρανσης στις ιδιότητες του χαρτοπολτού και τις συνέπειες της κερατοποίησης. Αποφασίσαμε έτσι να μελετήσουμε τη μεταβολή της κρυσταλλικότητας και του πορώδους. Για τη μελέτη του πορώδους, κατάλληλη μέθοδος θεωρήθηκε η ρόφηση αζώτου. Πρακτικές δυσκολίες δεν επέτρεψαν τη χρήση της μεθόδου αυτής. Στη θέση της χρησιμοποιήθηκε η ρόφηση υδρατμών, η πορομετρία υδραργύρου, οι μεταβολές του όγκου και η διαπερατότητα σε αέρα. Τα αποτελέσματα της πορομετρίας υδραργύρου έδειξαν κάποιες τάσεις στις μεταβολές του πορώδους, αλλά οι μεταβολές του μέσου μεγέθους πόρων που αποτελούσε και το σημαντικότερο στοιχείο ήταν χαοτικές και δεν επέτρεψαν την εξαγωγή συμπερασμάτων. Θεωρούμε πιθανό η τεράστια πίεση (έως 2000 bar) που ασκείται στα δείγματα κατά την μέτρηση να προκάλεσε μη αναμενόμενες μεταβολές στη μικροδομή του χαρτιού, έτσι τα αποτελέσματα πρέπει να αντιμετωπιστούν με κάποια επιφύλαξη. Από την άλλη μεριά, τα αποτελέσματα των μετρήσεων της διαπερατότητας σε αέρα και της ρόφησης υδρατμών ήταν σαφέστατα. Στο κεφάλαιο αυτό θα συζητήσουμε τα αποτελέσματα αυτά και συνδυάζοντάς τα, θα προσπαθήσουμε να προτείνουμε μια υπόθεση που να τα εξηγεί. Μια γενική εικόνα της μεταβολής των ιδιοτήτων που σχετίζονται ή μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τη μικροδομή μπορεί να πάρει κανείς από τον επόμενο συγκεντρωτικό πίνακα.

	TS	SAB	P % (Hg)	P (G)	S BET	V	CrI	M%
Συν	↓	↑	↑	↑	-	↑	-	-
Γηρ	↓	↓	↑↓	↓	↓		↑	↓

Πίνακας 166: Μεταβολές των ιδιοτήτων των δειγμάτων που σχετίζονται ή μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τη μικροδομή. P% (Hg): πορώδες % από πορομετρία Hg. P (G): πορώδες από μετρήσεις διαπερατότητας σε αέρα (Gurley). S BET: ειδική επιφάνεια από ρόφηση υδρατμών. V: όγκος. CrI: δείκτης κρυσταλλικότητας. M%: περιεχόμενη υγρασία %. Whatman X. ↑: αύξηση, ↓: ελάττωση, ↑↓: αρχική αύξηση που συνοδεύεται από ελάττωση. -: μικρές μεταβολές άνευ σημασίας ή μικτές τάσεις.

Θα ασχοληθούμε πρώτα με τις μεταβολές της μικροδομής λόγω των υδατικών κατεργασιών. Ποια είναι λοιπόν τα δεδομένα; Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι η εφελκυστική αντοχή ελαττώνεται, η επιμήκυνση κατά τη θραύση και το πορώδες του χαρτιού αυξάνονται και η κρυσταλλικότητα παραμένει αμετάβλητη. Το απλό μοντέλο της μηχανικής βλάβης που παρουσιάστηκε παραπάνω δεν μπορεί να εξηγήσει όλες αυτές τις παρατηρήσεις. Κατά το ξεκίνημα της έρευνας για την ερμηνεία της απώλειας της εφελκυστικής αντοχής μετά από υδατική κατεργασία, στηρίξαμε πολλές ελπίδες στο φαινόμενο της κερατοποίησης,



κατά την οποία παρατηρείται ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, η κερατοποίηση εξηγείται με την μη αντιστρεπτή δημιουργία δεσμών υδρογόνου κατά την ξήρανση του χαρτιού. Βέβαια, όλες οι σχετικές δημοσιεύσεις αναφέρονται στην πρώτη ξήρανση. Αυτό που δεν ερμηνεύεται στις δημοσιεύσεις αυτές είναι η απώλεια της αντοχής που παρατηρείται κατά την κερατοποίηση (*Kato et al. 1999a*). Αν οι δεσμοί ενισχύονται, πώς είναι δυνατόν να ελαττώνεται η εφελκυστική αντοχή; Και πώς εξηγείται η αύξηση της επιμήκυνσης κατά τη θραύση; Ξεκινήσαμε λοιπόν με σκοπό να προτείνουμε ένα σύνθετο μοντέλο που να εξηγεί όλα τα δικά μας και ξένα αποτελέσματα, σύμφωνα με το οποίο η κερατοποίηση συμβαίνει μόνο μεταξύ των μικροϊνιδίων, μέσα στην κάθε ίνα της κυτταρίνης. Έτσι, θα μπορούσε να εξηγηθεί γιατί η κερατοποίηση προκαλεί ελάττωση της δυνατότητας κατακράτησης νερού και της ικανότητας διόγκωσης. Από την άλλη μεριά, θεωρήσαμε ότι οι ίνες της κυτταρίνης, μετά την ξήρανση στεγνώνουν με τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν μικρότερη αλληλοεπικάλυψη, άρα και μικρότερη ένταση δεσμών μεταξύ τους. Αυτό θα μπορούσε να εξηγήσει την ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής. Ταυτόχρονα, κατά το στέγνωμα, οι ίνες της κυτταρίνης αποκτούν περισσότερες παραμορφώσεις (καμπύλες, "κατσαρώματα", συστροφές) που τις κάνουν λιγότερο ευθύγραμμες. Έτσι, κατά τον εφελκυσμό θα έχουν μεγαλύτερο περιθώριο επιμήκυνσης. Ένας τέτοιος μηχανισμός θα είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των μεγάλων πόρων (πόροι μεταξύ των ινών) και ελάττωση του μεγέθους των μικρών πόρων (πόροι μεταξύ των μικροϊνιδίων εντός των ινών). Για να διαπιστωθεί λοιπόν αν ο μηχανισμός αυτός ισχύει, έπρεπε να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα κατανομής πόρων. Όπως αναφέραμε και παραπάνω, τέτοια αποτελέσματα δυστυχώς δεν υπάρχουν. Η μόνη ένδειξη προς αυτή την κατεύθυνση δίνεται από τα f-plots (βλ. αποτελέσματα CISOP), όπου πράγματι φαίνεται μια αύξηση της ρόφησης στην περιοχή των μεγάλων πόρων και μια ελάττωσή της στην περιοχή των μικρών πόρων. Έτσι, δεν μπορέσαμε να επαληθεύσουμε το μοντέλο αυτό. Πιστεύουμε όμως ότι έχει μια αξία σαν σενάριο προς περαιτέρω διερεύνηση, γι' αυτό και το παρουσιάσαμε εδώ. Θεωρούμε ότι η έρευνα στο πεδίο αυτό πρέπει να συνεχιστεί μέχρι την πλήρη διαλεύκανση των μηχανισμών που συμμετέχουν.

Οι μεταβολές της μικροδομής λόγω της γήρανσης είναι πολύ πιο ξεκάθαρες. Η εφελκυστική αντοχή και η επιμήκυνση κατά τη θραύση ελαττώνονται λόγω του αποπολυμερισμού. Η ελάττωση του μήκους των αλυσίδων της κυτταρίνης διευκολύνει την κρυστάλλωση στις άμορφες περιοχές, προκαλώντας έτσι την αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας που φάνηκε και στις μετρήσεις XRD και στις μετρήσεις περιεχόμενης υγρασίας σε πρότυπες συνθήκες. Ο αποπολυμερισμός δημιουργεί ελαττώματα στη δομή, η οποία με την εξέλιξη της γήρανσης καταρρέει, προκαλώντας ελάττωση του πορώδους.

12. Γενικά Συμπεράσματα

12.1. Αποτελεσματικότητα Μεθόδων Αποτίμησης

Σχετικά με την αποτελεσματικότητα των μεθόδων αποτίμησης που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή, εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- Η αποτελεσματικότερη μέθοδος μέτρησης μηχανικών αντοχών για την αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης είναι η μέτρηση της αντοχής στις αναδιπλώσεις. Μειονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν η χαμηλή επαναληψιμότητα και η δυσκολία εφαρμογής της μεθόδου σε χαρτιά που εμφανίζουν αυξημένη ψαθυρότητα. Η μέτρηση της εφελκυστικής αντοχής συνιστάται για την εκτίμηση των άμεσων αποτελεσμάτων των επεμβάσεων, αλλά όχι για την παρακολούθηση των αποτελεσμάτων της τεχνητής γήρανσης. Η ελάττωσή της μετά τις υδατικές κατεργασίες φαίνεται να συνδέεται με βλάβη των δεσμών μεταξύ των ινών. Η επιμήκυνση κατά τη θραύση και η απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την υποστήριξη των αποτελεσμάτων της αντοχής στις αναδιπλώσεις, αλλά δεν προσφέρουν καινούργια στοιχεία. Η μέτρηση των μηχανικών αντοχών κρίνεται απαραίτητη σε εργασίες αποτίμησης επεμβάσεων συντήρησης, γιατί συνδέεται άμεσα με τη χρησιμότητα του χαρτιού και μπορεί να ανιχνεύσει μεταβολές που δεν επηρεάζουν τις χημικές ιδιότητες των δειγμάτων.
- Η μέτρηση του pH μπορεί να δώσει ένα μέτρο της χημικής σταθερότητας του χαρτιού και να αποτιμήσει τη σταθερότητα και την επάρκεια του αλκαλικού αποθέματος.
- Η μέτρηση του βαθμού πολυμερισμού είναι εφικτή σε δείγματα που δεν περιέχουν μηχανικό πολτό. Η μέθοδος είναι πολύ ευαίσθητη και όταν τα αποτελέσματά της μετατραπούν σε ποσοστό γλυκοζιτικών δεσμών που έχουν υποστεί υδρόλυση, δίνει γνήσια στοιχεία χημικής κινητικής.
- Η χρωματομετρία αποτελεί μια μη καταστρεπτική μέθοδο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την αποτίμηση των αισθητικών αποτελεσμάτων των υπό μελέτη επεμβάσεων συντήρησης. Δίνει επίσης στοιχεία για τις χημικές μεταβολές που υφίστανται τα δείγματα.
- Η φασματοσκοπία υπερύθρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό της ζελατίνης και την ανίχνευση της λιγνίνης, καθώς και προσθέτων όπως ο καολινίτης. Η ένταση της κορυφής στα 1720 cm^{-1} περίπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση της εξέλιξης της γήρανσης, καθώς και για την αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των επεμβάσεων συντήρησης. Η μικροφασματοσκοπία FTIR αποτελεί μια μη καταστρεπτική μέθοδο με την οποία μπορούν να πραγματοποιηθούν όλοι οι παραπάνω έλεγχοι.
- Η χρήση του μικροσκοπίου οπτικών ινών δίνει τη δυνατότητα παρατήρησης της περιοχής αστοχίας των δειγμάτων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια γρήγορη εκτίμηση της κατάστασης διατήρησης του χαρτιού. Ψαθυρά δείγματα με προχωρημένη γήρανση δεν εμφανίζουν προεξέχοντα ινίδια στην περιοχή της θραύσης.
- Ο βαθμός κρυσταλλικότητας που υπολογίζεται με μετρήσεις XRD, η πορομετρία υδραργύρου, η περιεχόμενη υγρασία σε πρότυπες συνθήκες και η ρόφηση υδρατμών συσχετίζονται με την κατάσταση του χαρτιού και δίνουν στοιχεία για τις μεταβολές της μικροδομής του, αλλά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα για την αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης. Το ίδιο ισχύει και για τη θερμομηχανική ανάλυση.



12.2. Αποτίμηση Μεθόδων Συντήρησης

Οι μέθοδοι και τα κριτήρια που συζητήθηκαν παραπάνω εφαρμόστηκαν για την αποτίμηση των επεμβάσεων συντήρησης που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το πλύσιμο με απιονισμένο νερό δεν είναι αποδεκτή μέθοδος συντήρησης. Η αποξίνιση και η στερέωση κρίθηκαν επαρκείς όσον αφορά το σκοπό της εφαρμογής τους, αλλά με αρκετές ατέλειες. Η μεν αποξίνιση έχει σαν αποτέλεσμα τη χημική σταθεροποίηση, αλλά πολλές φορές προκαλεί ελάττωση των μηχανικών αντοχών. Η στερέωση με μεθυλοκυτταρίνη αυξάνει τις μηχανικές αντοχές και δεν έχει αρνητική επίδραση στο ρυθμό της γήρανσης, αλλά δεν προσφέρει χημική σταθεροποίηση. Η ταυτόχρονη αποξίνιση και στερέωση σε μια διαδικασία, συνδυάζει τις θετικές επιδράσεις των δύο διαφορετικών μεθόδων και δεν παρουσιάζει κανένα από τα μειονεκτήματά τους, εξοικονομώντας παράλληλα χρόνο και χρήμα.

12.3. Σύνθεση της Εικόνας της Γήρανσης του Χαρτιού

Η εργασία αυτή βοήθησε στην κατανόηση των μηχανισμών που συμμετέχουν στη γήρανση του χαρτιού, επιτρέποντας έτσι τη σύνθεση μιας εικόνας που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις τους καθώς και τις μεταβολές που αυτοί προκαλούν. Ο κύριος χημικός μηχανισμός που προκαλεί την απώλεια των αντοχών του χαρτιού είναι η υδρόλυση των γλυκοζιτικών δεσμών. Σημαντική θεωρείται επίσης και η συμμετοχή της οξειδωσης, ειδικά όσον αφορά την ευαισθητοποίηση των δεσμών που γειτονεύουν με οξειδωμένες ομάδες στην υδρόλυση. Βρέθηκαν επίσης στοιχεία που δείχνουν πιθανή ενδοδιασύνδεση των αλυσίδων της κυτταρίνης. Η υδρόλυση προκαλεί ελάττωση του μήκους των αλυσίδων της κυτταρίνης, γεγονός που επιτρέπει την αύξηση της κινητικότητάς τους. Η κινητικότητα ευνοείται από τις συνθήκες υγρασίας και υψηλής θερμοκρασίας που επικρατούν στο χώρο της γήρανσης. Η αυξημένη αυτή κινητικότητα έχει σαν αποτέλεσμα τη διευθέτηση των αλυσίδων με πιο σφικτό τρόπο, προκαλώντας έτσι κρυστάλλωση των αλυσίδων στις άμορφες περιοχές. Έτσι, κατά την τεχνητή γήρανση προκαλείται αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας. Ταυτόχρονα, η διαδικασία του αποπολυμερισμού προκαλεί ελαττώματα στη δομή του χαρτιού η οποία με την εξέλιξη της γήρανσης καταρρέει, προκαλώντας έτσι ελάττωση του πορώδους.

12.4. Κινητικά Μοντέλα Γήρανσης Χαρτιού από Καθαρή Κυτταρίνη σε Κλειστά Δοχεία

Το σημαντικότερο ίσως συμπέρασμα της εργασίας αυτής, αφορά το προτεινόμενο κινητικό μοντέλο του αποπολυμερισμού της κυτταρίνης για γήρανση σε σφραγισμένα δοχεία. Το μοντέλο αυτό προβλέπει εκθετική και όχι γραμμική αύξηση του ποσοστού των γλυκοζιτικών δεσμών που θραύονται κατά την εξέλιξη της γήρανσης. Το μοντέλο αυτό ισχύει για το αρχικό στάδιο της υδρόλυσης ($\delta\% < 1\%$) και μέχρι ο βαθμός πολυμερισμού να προσεγγίσει τον LODP. Στα όρια αυτά εξάλλου λήγει και η χρησιμότητα του, αφού στο τέλος του σταδίου αυτού η χρηστική αντοχή του χαρτιού μηδενίζεται. Με βάση το μοντέλο αυτό προτείνουμε εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταβολή των κύριων μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων. Οι εξισώσεις αυτές προέκυψαν από την παραδοχή ότι η μεταβολή κάθε ιδιότητας είναι ανάλογη του ποσοστού των γλυκοζιτικών δεσμών που έχουν σπάσει. Η παραδοχή αυτή υποκρύπτεται στα παραδεκτά έως τώρα μοντέλα μεταβολής των ιδιοτήτων του χαρτιού. Τα προτεινόμενα μοντέλα δείχνουν ότι η γήρανση του χαρτιού σε κλειστά δοχεία συμβαίνει πολύ πιο γρήγορα από ό,τι στους φούρνους με κυκλοφορία και ότι στο τελικό στάδιο το χαρτί καταρρέει απότομα.

12.5. Προτεινόμενα Κριτήρια και Μεθοδολογία για την Αποτίμηση Επεμβάσεων Συντήρησης Χαρτιού

Ανακεφαλαιώνοντας, παρουσιάζουμε εδώ τις ιδιότητες του χαρτιού που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν κριτήρια για την αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού καθώς και τα μοντέλα μεταβολής τους, όπως αυτά προέκυψαν από την μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Κατηγορία Ιδιοτήτων	Κριτήριο (Μετρούμενη Ιδιότητα)	Μέθοδος	Μοντέλο Μεταβολής
Μηχανικές Ιδιότητες	Αντοχή στις Αναδιπλώσεις (FE)	Μέτρηση FE (ISO 5626)	$FE = FE_0 - C \cdot (2^{k \cdot t} - 1)$
	Εφελκυστική Αντοχή (TS)	Μέτρηση TS (ISO 1924-2)	$TS = TS_0 - C \cdot (2^{k \cdot t} - 1)$
	Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό (TEA)	Μέτρηση TEA (ISO 1924-2)	$TEA = TEA_0 - C \cdot (2^{k \cdot t} - 1)$
	Επιμήκυνση κατά τη Θραύση (SAB)	Μέτρηση SAB (ISO 1924-2)	$SAB = SAB_0 - C \cdot (2^{k \cdot t} - 1)$
Οπτικές Ιδιότητες	Χρωματικές Συντεταγμένες του συστήματος CIEL*a*b*	Χρωματομετρία - Μέτρηση L*, b*	$L^* = L^*_0 - C \cdot (2^{k \cdot t} - 1)$ $b^* = b^*_0 + C \cdot (2^{k \cdot t} - 1)$
	Λαμπρότητα (Brightness), Κιτρίνισμα (Yellowness), Λευκότητα (Whiteness)	Χρωματομετρία	Εκθετικό, δεν παρουσιάζεται
Χημικές Ιδιότητες	Οριακό Ιξώδες ([η]) → Βαθμός Πολυμερισμού (DP) → Ποσοστό Δεσμών που Θραύονται (δ%)	Ιξωδομετρία (ASTM D 1795)	$\delta \% = a \cdot (2^{k \cdot t} - 1)$
	pH	Μέτρηση pH (ISO 6588)	Ελαττώνεται με την εξέλιξη της γήρανσης
	Απορρόφηση στο IR στην περιοχή των 1720 cm ⁻¹	Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR, μFTIR)	Η ένταση της κορυφής αυξάνεται με την εξέλιξη της γήρανσης

Πίνακας 167: Ιδιότητες του χαρτιού που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν κριτήρια για την αποτίμηση και μοντέλα μεταβολής τους. Οι σταθερές C και k είναι διαφορετικές για κάθε ιδιότητα.

Στον πίνακα 161 παρουσιάζονται οι τάσεις μεταβολής των κριτηρίων αυτών αλλά και των άλλων ιδιοτήτων που μετρήθηκαν στην εργασία αυτή λόγω της συντήρησης και της τεχνητής γήρανσης, σύμφωνα με πειραματικά μας αποτελέσματα.

Άμεσα αποτελέσματα	Επίδραση στο ρυθμό της γήρανσης	Σύγκριση τελικών τιμών συντηρημένων και ασυντηρητών δειγμάτων μετά την τεχνητή γήρανση
Σύγκριση P _{R0} με P _{C0}	Υπολογισμός ταχύτητας γήρανσης δείγματος αναφοράς $V_R = \frac{P_{R0} - P_{Rt}}{t}$	Σύγκριση P _{Rt} με P _{Ct}
	Υπολογισμός ταχύτητας γήρανσης συντηρημένου δείγματος $V_C = \frac{P_{C0} - P_{Ct}}{t}$	
	Σύγκριση V _R με V _C	

Πίνακας 168: Συγκρίσεις αποτελεσμάτων των τεσσάρων ομάδων δειγμάτων και συμπεράσματα που εξάγονται από αυτές (P: ιδιότητα, R: δείγμα αναφοράς, C: συντηρημένο δείγμα, 0 και t χρόνοι γήρανσης).



Η προτεινόμενη μεθοδολογία περιλαμβάνει 4 ομάδες ανά σειρά δειγμάτων. Η πρώτη ομάδα δεν υφίσταται καμία επεξεργασία και αποτελεί την ομάδα αναφοράς, η 2^η υφίσταται μόνο συντήρηση, η 3^η μόνο γήρανση και η τελευταία γήρανση και συντήρηση (βλ. εικόνα 73). Για την γήρανση των δειγμάτων προτείνουμε την μέθοδο της τεχνητής γήρανσης σε κλειστά δοχεία.

Συμπεράσματα για την καταλληλότητα της επέμβασης εξάγονται από την σύγκριση των αποτελεσμάτων των 4 αυτών ομάδων. Η σύγκριση αυτή καταδεικνύει: (Πίνακας 160):

- Τα άμεσα αποτελέσματα της επέμβασης συντήρησης στις ιδιότητες (P) του χαρτιού. Επιτυγχάνεται με σύγκριση των τιμών της ιδιότητας πριν και μετά την συντήρηση.
- Την επίδραση της επέμβασης στον ρυθμό της γήρανσης. Περιλαμβάνει τη σύγκριση των ρυθμών γήρανσης συντηρημένων και ασυντηρητων δειγμάτων.
- Αν μετά την τεχνητή γήρανση τα συντηρημένα δείγματα έχουν καλύτερες τιμές ιδιοτήτων από τα ασυντηρητα

Κριτήριο (Μετρούμενη Ιδιότητα)	Συντήρηση (Αποξίνιση)	Γήρανση	Μεταβολή ταχύτητας γήρανσης μετά την αποξίνιση
Αντοχή στις Αναδιπλώσεις (FE)	Ελάττωση ή μη στατιστικά σημαντικές μεταβολές	Γενική Ελάττωση	Γενική Ελάττωση
Εφελκυστική Αντοχή (TS)	Γενική Ελάττωση	Γενική Ελάττωση	Μικτές τάσεις
Απορρόφηση Ενέργειας κατά τον Εφελκυσμό (TEA)	Αύξηση στις περισσότερες περιπτώσεις	Γενική Ελάττωση	Γενική Ελάττωση
Επιμήκυνση κατά τη Θραύση (SAB)	Αύξηση στις περισσότερες περιπτώσεις	Γενική Ελάττωση	Γενική Ελάττωση
Χρωματικές Συντεταγμένες του συστήματος CIEL*a*b* Λαμπρότητα (B - Brightness), Κιτρίνισμα (Y - Yellowness), Λευκότητα (W - Whiteness)	L*, B, W: Γενική αύξηση, ελάττωση σε μηχ. Πολτούς b*, Y: Γενική ελάττωση, αύξηση σε μηχ. Πολτούς	L*, B, W: Γενική ελάττωση b*, Y: Γενική αύξηση	Γενική Ελάττωση, με εξαίρεση το b* των δειγμάτων με λιγνίνη που παρουσιάστηκε αύξηση
Βαθμός Πολυμερισμού (DP)	Μικρή ελάττωση για Whatman, μικρή αύξηση για Ιστορικά (βλ. σχ. Κεφ.)	Γενική Ελάττωση	Γενική Ελάττωση
pH	Γενική αύξηση	Γενική Ελάττωση	Μικτές τάσεις,
Απορρόφηση στο IR στην περιοχή των 1720 cm ⁻¹	Καμία μεταβολή για Whatman, ελάττωση σε Ιστορικά με λιγνίνη	Αύξηση για Whatman, μη ανιχνεύσιμη μεταβολή για Ιστορικά	---
Πορώδες	Γενική αύξηση	Γενική Ελάττωση	---
Ειδική Επιφάνεια	Μεταβολές όχι στατιστικά σημαντικές	Γενική Ελάττωση	---
Βαθμός Κρυσταλλικότητας	Αμετάβλητος	Αύξηση για Whatman	---

Πίνακας 169: Ιδιότητες του χαρτιού που μετρήθηκαν στην εργασία αυτή και τάσεις μεταβολής τους λόγω της συντήρησης και της τεχνητής γήρανσης.

12.6. Προτεινόμενο Πρωτόκολλο για την Αποτίμηση Επεμβάσεων Συντήρησης Χαρτιού

□ Γενική Μεθοδολογία

Στηρίζεται στη σύγκριση του ρυθμού υποβάθμισης βασικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων συντηρημένων και ασυντήρητων δειγμάτων χαρτιού, μετά από τεχνητή γήρανση. Περιλαμβάνει επίσης την εκτίμηση των άμεσων συνεπειών των επεμβάσεων καθώς και τη σύγκριση των ιδιοτήτων συντηρημένων και ασυντήρητων δειγμάτων χαρτιού μετά από τεχνητή γήρανση (βλ. διάγραμμα, εικόνα 74)

□ Δειγματοληψία - Προετοιμασία Δειγμάτων

Στα δείγματα που θα χρησιμοποιηθούν πρέπει να συμπεριληφθεί ιστορικό χαρτί που να μοιάζει όσο το δυνατόν περισσότερο με το χαρτί στο οποίο θα εφαρμοστεί η υπό έλεγχο επέμβαση. Για το σχηματισμό πληρέστερης εικόνας, συνιστάται η χρήση ιστορικών δειγμάτων από κουρέλια, χημικό και μηχανικό πολτό διαφορετικών ιστορικών περιόδων. Συνιστάται επίσης και η συμπερίληψη ενός πρότυπου χαρτιού από καθαρή κυτταρίνη.

Το χαρτί που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να είναι άγραφο, χωρίς ελαττώματα και υδατόσημα και να διατηρεί κάποιες μηχανικές αντοχές. Για να αποφευχθούν σφάλματα που οφείλονται στη μεγάλη ανομοιομορφία του χαρτιού, συνιστάται τα φύλλα χαρτιού να κοπούν σε λωρίδες κατάλληλες για τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών (καθώς και μερικά μεγαλύτερα κομμάτια για τη μέτρηση του χρώματος, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο όργανο) και οι λωρίδες αυτές να μοιραστούν με τυχαίο τρόπο στις διάφορες κατηγορίες δειγμάτων. Τα δείγματα πρέπει πάντα να φυλάσσονται στο σκοτάδι, αν είναι δυνατόν σε πρότυπες συνθήκες και ο χειρισμός τους να γίνεται με γάντια. Για οικονομία χαρτιού, το ίδιο χαρτί που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του χρώματος και των μηχανικών αντοχών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του pH και του βαθμού πολυμερισμού.

Στην ιδανική περίπτωση, θα πρέπει να προετοιμαστούν τόσα δείγματα που να επιτρέψουν μετρήσεις μετά από διάφορα χρονικά διαστήματα τεχνητής γήρανσης, ώστε να μπορούν να σχεδιαστούν διαγράμματα μεταβολής των ιδιοτήτων με το χρόνο της τεχνητής γήρανσης. Αν δεν υπάρχει αρκετό χαρτί, τότε ακόμα και ένα χρονικό διάστημα τεχνητής γήρανσης είναι επαρκές για την αποτίμηση της υπό έλεγχο μεθόδου.

□ Μέθοδοι ελέγχου των ιδιοτήτων των δειγμάτων.

Για τον έλεγχο των μηχανικών αντοχών συνιστάται η χρήση της αντοχής στις αναδιπλώσεις. Ο έλεγχος της εφελκυστικής αντοχής μπορεί να ανιχνεύσει πιθανές άμεσες επιδράσεις του διαλύτη. Συνιστάται επίσης η χρωματομετρία, η μέτρηση του pH και του βαθμού πολυμερισμού. Συμπληρωματικά και βοηθητικά στοιχεία μπορούν να ληφθούν με τη φασματοσκοπία υπερύθρου και τη μικροσκοπία οπτικών ινών. Η μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων δεν είναι απαραίτητο να γίνει και στις δύο κατευθύνσεις, αφού τα αποτελέσματα είναι παρόμοια. Συνιστάται να μετρηθούν στην κατεύθυνση που μπορεί να δώσει το μεγαλύτερο αριθμό λωρίδων. Απαιτούνται τουλάχιστον 10 μετρήσεις ανά είδος δείγματος για κάθε μηχανική ιδιότητα. Για καλύτερα αποτελέσματα προτείνουμε, ειδικά για την αντοχή στις αναδιπλώσεις, τη χρήση όλης της διαθέσιμης ποσότητας χαρτιού με στόχο τις 40 ή και 50 μετρήσεις ανά δείγμα. Πριν από τις μετρήσεις μηχανικών αντοχών είναι απόλυτα απαραίτητος ο προκλιματισμός και ο κλιματισμός των δειγμάτων.

□ Μέθοδος Τεχνητής Γήρανσης

Η τεχνητή γήρανση πρέπει να γίνει σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (80°C) και παρουσία υγρασίας (60 – 70%), σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και τα σχετικά πρότυπα, ώστε να προσομοιάζει κατά το δυνατόν στη φυσική γήρανση. Καλύτερη προσομοίωση επιτυγχάνεται όταν εκτελείται σε κλειστά δοχεία.



Προτείνουμε τη χρήση σφραγισμένων δοχείων, στα οποία η ρύθμιση της υγρασίας επιτυγχάνεται με κορεσμένα διαλύματα κατάλληλων χημικών ουσιών. Λεπτομέρειες της τεχνικής έχουν αναφερθεί παραπάνω.

Πριν από την εκτέλεση του πειράματος συνιστάται ένα προκαταρκτικό πείραμα για τον χονδρικό προσδιορισμό του βέλτιστου χρόνου ή των βέλτιστων χρονικών περιόδων εφαρμογής της τεχνητής γήρανσης. Κατά τη γνώμη μας, η γήρανση πρέπει να διαρκέσει τόσο ώστε να προκαλέσει σημαντική μεταβολή των ιδιοτήτων και διαφοροποίηση συντηρημένων και ασυντηρητων δειγμάτων, αλλά χωρίς να προκαλέσει την κατάρρευσή τους. Σε πειράματα με πολλά χρονικά διαστήματα, καλό είναι το τελικό διάστημα να συμπίπτει με το χρόνο κατάρρευσης των δειγμάτων.

- Κριτήρια για το πότε δικαιολογείται μια επέμβαση συντήρησης

Επειδή κάθε επέμβαση προκαλεί αλλοίωση του αντικειμένου και μπορεί να έχει και αρνητικές επιπτώσεις, πρέπει να εφαρμόζεται μόνο αν αυξάνει το χρόνο χρήσιμης ζωής του αντικειμένου. Το κριτήριο αυτό εξειδικεύεται ανάλογα με την υπό μελέτη μέθοδο συντήρησης. Το συμπέρασμα που εξάγεται από την εργασία αυτή αφορά την επέμβαση της υδατικής αποξίνισης και συνοψίζεται ως εξής: Η αποξίνιση πρέπει να εφαρμόζεται σε όξινα χαρτιά και να συνοδεύεται από στερέωση. Στα αλκαλικά ή ουδέτερα χαρτιά πρέπει να αποφεύγεται εκτός αν αισθητικοί ή άλλοι λόγοι την επιβάλλουν.

- Κριτήρια για το πότε μια επέμβαση συντήρησης είναι επιτυχημένη

Επιτυχημένη επέμβαση συντήρησης θεωρείται αυτή που:

- ο Δεν προκαλεί άμεση χειροτέρευση των ιδιοτήτων του χαρτιού. Επιθυμητή αλλά σπανίως επιτεύξιμη είναι η βελτίωση των ιδιοτήτων.
- ο Ελαττώνει το ρυθμό γήρανσης, όπως αυτός μετριέται από το ρυθμό μεταβολής των κύριων ιδιοτήτων κατά την εξέλιξη της γήρανσης.
- ο Μετά την τεχνητή γήρανση, τα συντηρημένα δείγματα έχουν καλύτερες ιδιότητες από τα ασυντηρητα.

Αν δεν ικανοποιούνται ταυτόχρονα και τα 3 παραπάνω κριτήρια (πράγμα καθόλου σπάνιο), χρειάζεται μια ιεράρχησή τους, για την οποία όμως δεν μπορεί να προταθεί ένας άκαμπτος κανόνας. Ο επιστήμονας πρέπει να κρίνει κατά περίπτωση και να αποφασίσει με βάση τα στοιχεία που έχει στη διάθεσή του. Πάντως, μέθοδος που δεν ικανοποιεί και τα τρία παραπάνω κριτήρια είναι ατελής. Έτσι, η προσπάθεια για την εκπλήρωση και των τριών κριτηρίων μπορεί να οδηγήσει στη βελτίωση της μεθόδου. Έτσι οδηγηθήκαμε στη μέθοδο της ταυτόχρονης αποξίνισης και στερέωσης, που συνδυάζει τα πλεονεκτήματα και των δύο μεθόδων και δεν παρουσιάζει τα μειονεκτήματά τους.

13. Προοπτικές

13.0.1. Προοπτικές Έρευνας

Η ερευνητική αυτή εργασία ξεκίνησε με σκοπό την εύρεση απαντήσεων σε ένα πεπερασμένο αριθμό ερωτημάτων. Τελειώνοντας, τα νέα ερωτήματα που γεννήθηκαν είναι πολλαπλάσια των αρχικών. Φαίνεται ότι αυτός είναι ο τρόπος με τον οποίο εξελίσσεται η γνώση. Η έρευνα μοιάζει με τη λερναία ύδρα και τα νέα ερωτήματα που εμφανίζονται για καθεμιά απάντηση που αναζητείται μοιάζουν με τα καινούργια κεφάλια της που φυτρώνουν κάθε φορά που κόβεται από ένα. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσουμε τα νέα ερωτήματα που γεννήθηκαν από την εργασία αυτή που πιστεύουμε ότι έχουν ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς και ιδέες που συλλάβαμε κατά την εκτέλεσή της που παρουσιάζουν προοπτικές έρευνας.

- Επαλήθευση των προτεινόμενων κινητικών μοντέλων. Έλεγχος της ισχύος τους σε πραγματικό ιστορικό χαρτί. Εύρεση της εξάρτησης της ταχύτητας της γήρανσης από το αρχικό pH του χαρτιού, της υγρασίας και της θερμοκρασίας που επικρατούν στο χώρο της γήρανσης. Πρόβλεψη χρήσιμου χρόνου ζωής του χαρτιού. Παράλληλες δοκιμές σε κλειστά δοχεία και σε φούρνους με κυκλοφορία.
- Διερεύνηση της φύσης και των μηχανισμών παραγωγής των όξινων πτητικών προϊόντων της γήρανσης του χαρτιού. Η γήρανση πρέπει να πραγματοποιηθεί σε ειδικά σχεδιασμένα δοχεία που να δίνουν τη δυνατότητα λήψης αερίου δείγματος ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Για την αναγνώριση των προϊόντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί αέρια και υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματοσκοπία μάζας.
- Συνέχιση της έρευνας για τους μηχανισμούς που προκαλούν την ελάττωση της εφελκυστικής αντοχής μετά την εμβάπτιση σε υδατικό λουτρό. Σαν πρώτη προσέγγιση προτείνεται η διερεύνηση των μεταβολών του πορώδους με ρόφηση αζώτου και NMR (Spin echo NMR, βλ. *Ek et al. 1995*). Προτείνεται επίσης η μέτρηση της αντοχής των ινών (zero span tensile strength) και της ικανότητας διόγκωσης του χαρτιού με ρόφηση νερού (water retention value, ικανότητα κατακράτησης νερού). Επαλήθευση, βελτίωση ή απόρριψη του μοντέλου που προτείναμε στο κεφάλαιο 11.9.
- Η ρόφηση υδρατμών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη των μεταβολών της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους του χαρτιού, αλλά για την εξαγωγή ποσοτικών συμπερασμάτων απαιτείται περαιτέρω έρευνα. Παράλληλη μελέτη των παραπάνω ιδιοτήτων με ρόφηση αζώτου, πορομετρία Hg, ψηφιακή επεξεργασία (DIP) εικόνων SEM και ρόφηση υδρατμών θα βοηθούσε στην ανάπτυξη της μεθόδου.
- Ανακάλυψη μη καταστρεπτικών ή ελάχιστα καταστρεπτικών δοκιμών μηχανικών αντοχών. Έρευνα για τη βελτίωση της χρήσης υπερήχων για το σκοπό αυτό. Βελτίωση της μεθόδου μέτρησης της αντοχής στις αναδιπλώσεις για την ελάττωση της διασποράς και την καλύτερη εφαρμογή της σε ιστορικά χαρτιά μειωμένης αντοχής.
- Συνέχιση της έρευνας πάνω στις μεθόδους τεχνητής γήρανσης, κυρίως για την καλύτερη προσομοίωση της φυσικής γήρανσης. Απαιτείται μακρόχρονος σχεδιασμός με πειράματα φυσικής γήρανσης σε ελεγχόμενες συνθήκες και παράλληλα πειράματα τεχνητής γήρανσης.
- Διερεύνηση της φύσης των έγχρωμων ουσιών που παράγονται κατά τη γήρανση χημικού αλλά και μηχανικού πολτού. Συσχετισμός της χημείας παραγωγής τους με τις οπτικές και τις μηχανικές ιδιότητες.
- Εφαρμογή της δυναμικής θερμομηχανικής ανάλυσης (DTMA) για την αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης.
- Έρευνα για την αντιμετώπιση της διάβρωσης της μελάνης σιδήρου, που αποτελεί το σημαντικότερο πρόβλημα διατήρησης των ιστορικών αρχειακών συλλογών της χώρας αλλά και παγκόσμια.
- Ανακάλυψη ή βελτίωση μεθόδων μαζικής αποξίνισης και στερέωσης.



- Μελέτη ιστορικών χαρτιών και υλικών που χρησιμοποιήθηκαν σαν μέσα υδροφοβίωσης, επιβάρυνσης και γραφής. Έρευνα της σύνθεσης μελανιών και σφραγίδων. Ταυτόχρονη έρευνα σε αρχειακές πηγές. Δημιουργία σχετικής βάσης δεδομένων για ιστορικά χαρτιά, μελάνια και χρωστικές (με στοιχεία σχετικά με χρονολογία κατασκευής, γεωμετρικά στοιχεία κόσκινων κατασκευής, υδατόσημα, χρήση κ.λπ.)
- Διερεύνηση της χρήσης της φασματοσκοπίας υπερύθρου (και της μικροφασματοσκοπίας) για τον ποσοτικό προσδιορισμό προσθέτων του χαρτιού. Χρήση στατιστικών πακέτων (ανάλυση σε κύριες συνιστώσες) για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών συστατικών (π.χ. λιγνίνης, ημικυτταρινών, και προσθέτων). Βαθμονόμηση και τυποποίηση της μεθόδου.

13.0.2. Προτάσεις που Αφορούν τη Συντήρηση και τη Διατήρηση Χαρτιού

Η εργασία αυτή οδήγησε στην εξαγωγή συμπερασμάτων που αφορούν τις πρακτικές διατήρησης και συντήρησης. Τα συμπεράσματα αυτά έχουν ήδη παρουσιαστεί αναλυτικά. Κλείνοντας την εργασία αυτή, ανακεφαλαιώνουμε τις προτάσεις μας:

- Το πλύσιμο και η υδατική αποξίνιση δεν πρέπει να εφαρμόζονται αδιακρίτως σε κάθε τύπο χαρτιού, θεωρώντας ότι μπορεί να έχουν μόνο θετικά αποτελέσματα. Η κρατούσα άποψη, ότι κάθε είδους χαρτί ωφελείται από το πλύσιμο και την αποξίνιση, αποδείχθηκε λανθασμένη. Η αποξίνιση πρέπει να εφαρμόζεται σε όξινα χαρτιά και να συνοδεύεται από στερέωση. Στα αλκαλικά ή ουδέτερα χαρτιά πρέπει να αποφεύγεται εκτός αν αισθητικοί ή άλλοι λόγοι την επιβάλλουν. Σε περίπτωση που αποφασιστεί υδατική κατεργασία, προτείνουμε τη μέθοδο της ταυτόχρονης αποξίνισης και στερέωσης που παρουσιάσαμε παραπάνω.
- Ο εξαερισμός των αποθηκευτικών χώρων αρχείων και βιβλιοθηκών είναι απαραίτητος γιατί απομακρύνει τα όξινα πτητικά προϊόντα της γήρανσης του χαρτιού που προκαλούν αύξηση της ταχύτητας της γήρανσής του. Η συνύπαρξη υλικών που απορροφούν και εξουδετερώνουν τις όξινες αυτές ουσίες (δομικά υλικά, επιχρίσματα) μπορεί να βοηθήσει στην απομάκρυνσή τους από την ατμόσφαιρα των αποθηκευτικών χώρων.
- Η χρήση δεν είναι πάντα εχθρός της διατήρησης. Το απλό φυλλομέτρημα ενός βιβλίου ίσως να έχει και μια θετική επίδραση, αφού βοηθάει στον καλύτερο εξαερισμό του και την απομάκρυνση των βλαβερών όξινων πτητικών προϊόντων της γήρανσης.
- Φαίνεται ότι ο χρήσιμος χρόνος ζωής του χαρτιού που φυλάγεται σε αρχεία και βιβλιοθήκες είναι μικρότερος από αυτόν που μέχρι σήμερα πιστεύαμε. Αυτό περιορίζει το χρονικό ορίζοντα μέσα στον οποίο πρέπει να ληφθούν μέτρα για την καλύτερη διατήρησή του.

Τέλος, ευχόμαστε να γίνει κατανοητή από την πολιτική ηγεσία η ανάγκη για επιμόρφωση του προσωπικού των αρχείων και βιβλιοθηκών, καθώς και η ανάγκη για επιστημονική έρευνα πάνω στη διατήρηση και τη συντήρηση του υλικού. Η επιμόρφωση και η επιστημονική έρευνα θα συμβάλλουν σημαντικά στις προσπάθειες για τη διάσωση της γραπτής πολιτιστικής κληρονομιάς της χώρας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ



Ξενόγλωσση

- Adamo, A. M., Giovannotti, M., Magaudda, G., Zappala, P.M., Rocchetti F., Rossi, G. (1998), "Effect of Gamma Rays on Pure Cellulose Paper as a Model for the Study of a Treatment of "Biological Recovery" of Biodeteriorated Books", *Restaurator*, 19, 1, 41-59.
- Adamo, M., Brizzi, M., Magaudda, G., Martinelli, G., Zappala, M.P., Rocchetti, F., Savagnone, F. (2001), "Gamma Radiation Treatment of Paper in Different Environmental Conditions: Chemical, Physical and Microbiological Analysis", *Restaurator*, 22, 2, 107-131.
- Agarwal, U.P., Atalla, R. (1995), "Raman Spectroscopy", In: Conners, T.E, Banerjee, S. (Editors), *Surface Analysis of Paper*, CRC Press, Boca Raton, 152-181.
- Albeck, M., Ben-Bassat, A., Lewin, M. (1965), "The yellowing of cotton cellulose. II. The influence of functional groups and the nature of yellowing", *Textile Research Journal*, 35, 935-942.
- Ali, M., Emsley, A. M., Herman, H., Heywood, R. J. (2001), "Spectroscopic studies of the ageing of cellulose paper", *Polymer*, 42, 2893-2900.
- Anonymous, "Conservation & Binding, Conservation skills development module", Preservation Service, Book and Archive Preservation, *α.χ.*
- Arney, J. S., Chapdelaine, A. H., (1981) "A Kinetic Study of the Influence of Acidity on the Accelerated Aging of Paper", In: Williams, J.C., ed., *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II*, *Advances in Chemistry Series*, 193, 189-204.
- Arney, J. S., Jacobs, A. J. (1979), "Accelerated aging of paper. The relative importance of atmospheric oxidation" *TAPPI Journal*, 62, 7, 89-91.
- Arney, J. S., Jacobs, A. J. (1980), "Newsprint deterioration. The influence of temperature on the relative contribution of oxygen-independent and oxygen-dependent processes in the total rate", *TAPPI Journal*, 63, 1, 75-77.
- Arney, J. S., Novak, C. L. (1982), "Accelerated aging of paper. The influence of acidity on the relative contribution of oxygen-independent and oxygen-dependent processes", *TAPPI Journal*, 65, 3, 113-115.
- Arnold, R. B., Update: ASTM/ISR Paper Aging Research Program, <http://palimpsest.stanford.edu/byorg/abbey/an/an20/an20-3/an20-302.html>.
- Arnold, T.B., Conners, T.E., Dyer, G.L. (1995), "Using the Photon Tunneling Microscope to View Paper Surfaces", In: Conners, T.E, Banerjee, S. (Editors), *Surface Analysis of Paper*, CRC Press, Boca Raton, 325-336.
- Arthur, J.C., Jr, Hinojosa, O. (1971), "Oxidative Reactions Of Cellulose Initiated By Free Radicals", In: Edwin C. Jahn (editor), *Proceedings of the Seventh Cellulose Conference*, *Journal of Polymer Science, Part C, Polymer Symposia*, 36, 53-71.
- Atalla, R. (1987), H., "Structures of Cellulose", In: Atalla, Rajai H.(ed.), *The Structures of Cellulose*, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 340, 1-14.
- Atalla, R. H. (1981), "The crystallinity of cellulosic fibers: dependence on history and influence on properties", In: Williams, J.C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II*, *Advances in Chemistry Series*, 193, 169-176.
- Atalla, R. H., Vanderhart, David L. (1984), "Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms", *Science*, 223, 283-285.
- Atalla, R.H., Nagel, S.C. (1974), "Annealing and Increased Order in Cellulose II", *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 12, 565-568.
- Atalla, Rajai H., Whitmore, Rebecca E. (1978), "Influence of elevated temperatures on structure in the isolation of native cellulose", *Journal of polymer science: Polymer letters edition*, 16, 11, 601-605.

- Aubier, D., Blengino, J. M., Brandt, A. C., Silvie, N. (1996), "Degradation Caused by Cellulose Diacetate: Analysis and Proposals for Conservation Treatment", *Restaurator*, 17, 2, 130-143.
- Back, E.L. (1967), "Thermal auto-crosslinking in cellulose material", *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 68, 4, T165-T171.
- Baer, N. S., Indictor, N. (1977), "Use of the Arrhenius Equation in Multicomponent Systems", In: John C. Williams, (Editor), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value, Advances In Chemistry Series*, 164, Washington DC, American Chemical Society, 336-351.
- Baer, N.S., Indictor, N., Joel, A. (1972), "The aging behavior of impregnating agent – paper systems as used in paper conservation", *Restaurator*, 2, 5-23.
- Baird, M.S., O'Sullivan, A.C., W. Banks, B. (1998), "A native cellulose microfibril model", *Cellulose*, 5, 89-111.
- Baker, M., van der Reyden, D., Ravenel, N. (1989), "FTIR Analysis of Coated Papers", *The Book and Paper Group Annual*, Vol. 8., <http://aic.stanford.edu/conspec/bpg/annual/v08/compiler.html>
- Ballard, M., Baer, N. (1986), "Ethylene Oxide Fumigation: Results and Risk Assessment", *Restaurator*, 7, 4, 143-168.
- Banik, G. (1997), "Decay caused by iron-gall inks", In: *Iron-gall Ink Corrosion, Proceedings Workshop on Iron-gall Ink Corrosion*, Netherlands Institute for Cultural Heritage, Amsterdam, 21-26.
- Banik, G., "Ink Corrosion", Ink corrosion homepage, <http://www.knaw.nl/ecpa/ink/>
- Banik, G., Ponahlo, J. (1983), "Some aspects of degradation phenomena caused by green copper-containing pigments", *The Paper Conservator*, 7, 1982/83, 3-7
- Bansa, H. (1990), "Computerized Leafcasting", *Restaurator*, 11, 2, 69-94.
- Bansa, H. (1992), "Accelerated Aging Tests in Conservation Research: Some Ideas for a Future Method", *Restaurator*, 13, 3, 114-137.
- Bansa, H. (1998), "Aqueous Deacidification - with Calcium or with Magnesium", *Restaurator*, 19, 1, 1-40.
- Bansa, H., Ishi, R. (1997), "The Effect of Different Strengthening Methods on Different Kinds of Paper", *Restaurator*, 18, 2, 51-72.
- Bansa, H., Ishi, R. (1999), "What Fiber for Paper Strengthening?", *Restaurator*, 20, 3+4, 198-224.
- Barker, S.A. (1963), "Application of Infrared Spectra to Cellulose", In: Whistler, R.L. (ed.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. 3, ch. 18, Academic Press, New York, 104-108.
- Barrett D. T. (1989), "Early European Papers / Contemporary Conservation Papers - A Report On Research Undertaken From Fall 1984 Trough Fall 1987", *The Paper Conservator*, 13, 1-108.
- Barrett, T., Lang, P., Waterhouse, J., Cook, J. Cullison, S., Fuller, B., Telles, S., Pullman, J. (1996), "Non-Destructive Measurement of Gelatin and Calcium Content of European Papers: 1400 – 1800", *International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials, Pre-prints*, Erice, 517-534.
- Barrow, W.J., Sproull, R.C. (1959), "Permanence in book papers", *Science*, 129, 1075-84.
- Baynes-Cope, A.D. (1977), "The effect of residues of manganese compounds in paper on the bleaching of prints, etc", *The Paper Conservator*, 2, 3.
- Beazley, K. (1991), "Mineral Fillers in Paper", *The Paper Conservator*, 15, 17-27.
- Begin, P., Deschatelets, S., Grattan, D., Gurnagul, N., Iraci, J., Kaminska, E., Woods, D., Zou, X. (1998), "The impact of Lignin on Paper Permanence: A Comprehensive Study of

- the Aging Behaviour of Handsheets and Commercial Paper Samples", *Restaurator*, 19, 3, 135-154.
- Begin, P., Deschatelets, S., Grattan, D., Gurnagul, N., Iraci, J., Kaminska, E., Woods, D., Zou, X. (1999), "The Effect of Air Pollutants on Paper Stability", *Restaurator*, 20, 1, 1-21.
- Beland, M.-C., Mangin, P.J. (1995), "Three-Dimensional Evaluation of Paper Surfaces Using Confocal Microscopy", In: Connors, T.E, Banerjee, S. (eds), *Surface Analysis of Paper*, CRC Press, Boca Raton, 1-40.
- Bellamy, W.D., Miller, A.A. (1963), "The Effect of Ionizing Radiation on Cellulose and its Derivatives", In: Whistler, R.L. (ed.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. 3, ch. 17, Academic Press, New York, 185-189.
- Berndt, H. (1989), "A Reexamination of Paper Yellowing and the Kubelka-Munk Theory", In: Zeronian, S.H., Needles, H.L. (eds.), *Historic Textile and Paper Materials. II. Conservation and Characterization*. American Chemical Society, ACS Symposium Series 410, Washington DC, 81-91.
- Bertran, M.S., Dale, B.E. (1986), "Determination of cellulose accessibility by DSC", *Journal of Applied Polymer Science*, 32, 4241-4253.
- Bicchieri, M., Bella, M., Sementilli, F. (1999), "A Quantitative Measure of Borane Tert-Butylamine Complex Effectiveness in Carbonyl Reduction of Aged Papers", *Restaurator*, 20, 1, 22-29.
- Bicchieri, M., Bortolani, M., Veca, E. (1993), "Characterization of Low-molecular-weight Polyvinyl Alcohol for Restoration Purposes", *Restaurator*, 14, 1, 11-29.
- Bicchieri, M., Brusa, P. (1997), "The Bleaching of Paper by Reduction with the Borane Tert-Butylamine Complex", *Restaurator*, 18, 1, 1-11.
- Bicchieri, M., Mucci, B. (1996b), "Hydroxypropyl Cellulose and Polyvinyl Alcohol on Paper as Fixatives for Pigments and Dyes", *Restaurator*, 17, 4, 238-251.
- Bicchieri, M., Pappalardo, G., Romano, F.P., Sementilli, F.M., De Acutis, R. (2001), "Characterization of Foxing Stains by Chemical and Spectrometric Methods", *Restaurator*, 22, 1, 1-19.
- Bicchieri, M., Pepa, S. (1996a), "The degradation of Cellulose with Ferric and Cupric Ions in a Low-acid Medium", *Restaurator*, 17, 3, 165-183.
- Bicchieri, M., Sementilli, F.M., Sodo, A. (2000), "Application of Seven Borane Complexes in Paper Conservation", *Restaurator*, 21, 4, 213-228.
- Bio-Rad, "Excalibur Spectrometer FTS 3000 MX, Bio-Rad – User Manual".
- Blackwell, J., Kurz, D., Su, Mao-Yao, Lee, D.M. (1987), "X-ray Studies of the Structure of Cellulose Complexes", In: Atalla, Rajai H. (ed.), *The Structures of Cellulose*, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 340, 199-213.
- Block, I., Kyung Kim, H. (1986), "Accelerated Ageing of Cellulosic Textiles at Different Temperatures. The Effect Of Tetahydridoborate Reduction", In: Needles, H.L., Zeronian, S.H. (eds), *Historic Textile and Paper Materials - Conservation and Characterization*, Advances In Chemistry Series, 212, Washington DC, American Chemical Society, 411-425.
- Bluher, A., Grube, A., Bornscheuer, U., Banik, G. (1997), "A reappraisal of the enzyme lipase for removing drying oil stains on paper", *The Paper Conservator*, 21, 37-47.
- Bluher, A., Haberditzl, A., Wimmer, T. (1999), "Aqueous Conservation Treatment of 20th Century Papers Containing Water-Sensitive Inks and Dyes", *Restaurator* 20, 3+4, 181-197.
- Bluher, A., Haller, U., Banik, G., Thobois, E. (1995), "The Application of Carbopol Poultices on Paper Objects", *Restaurator*, 16, 4, 234-247.
- Blunn, D., Petherbridge, G. (1976), "Leaf-casting – the mechanical repair of paper artifacts", *The Paper Conservator*, 1, 26-32.

- Bos, A. (1972), "The UV spectra of cellulose and some model compounds", *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 2567-2576.
- Botti, L., Impagliazzo, G., Residori, L., Ruggiero, D. (1994), "Paper Packaging for the Long-term Preservation of Photographic Plates", *Restaurator*, 15, 2, 79-93.
- Botton, G. (1995), "Principles of Electron Energy Loss Spectroscopy and its Application to the Analysis of Paper", In: Connors, T.E, Banerjee, S. (eds), *Surface Analysis of Paper*, CRC Press, Boca Raton, 269-288.
- Brandis, L. (1994), "Summary and Evaluation of the Testing Sponsored by the Library of Congress of Books Deacidified by the FMC, Akzo and Wei T'o Mass Deacidification", *Restaurator*, 15, 2, 109-127.
- Brandis, L., Lyall, J. (1997), "Properties of Paper in Naturally Aged Books", *Restaurator*, 18, 3, 115-130.
- Bredereck, K., Haberditzl, A., Bluhner, A. (1990), "Paper Deacidification in Large Workshops: Effectiveness and Practicability", *Restaurator*, 11, 3, 165-178.
- Bredereck, K., Siller-Grabenstein, A. (1988), "Fixing of Ink Dyes as a Basis for Restoration and Preservation Techniques in Archives", *Restaurator*, 9, 113-135.
- Bresee, R. R., Chandrashekar, V., Jones, B. W. (1986), "Age Determination of Textiles from Single-Fiber Creep Measurements", In: Howard L. Needles, S. Haig Zeronian, (Eds), *Historic Textile and Paper Materials - Conservation and Characterization*, Advances In Chemistry Series, 212, Washington DC, American Chemical Society, 19-39.
- Brown, M., *Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications*, Chapman and Hall LTD, London, 1988.
- Browning, B., Wink, W. (1968), "Studies on the Permanence and Durability of Paper - I. Prediction of Paper Permanence", *TAPPI Journal*, 51, 4, 156-163.
- Browning, B.L. (1977), "The Application of Chemical and Physical Tests in Estimating the Potential Permanence of Paper and Papermaking Materials", In: Williams, J.C. (Editor), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, Advances In Chemistry Series, 164, Washington DC, American Chemical Society, 275-285.
- Bukovsky, V. (1997), "Yellowing of Newspaper after Deacidification with Methyl Magnesium Carbonate", *Restaurator*, 18, 1, 25-38.
- Bukovsky, V. (1999), "Is Deacidification a Step to the Rescue of Historic Newspapers?", *Restaurator*, 20, 2, 77-96.
- Bukovsky, V. (2000a), "The Influence of Light on Aging of Newsprint Paper", *Restaurator*, 21, 2, 55-76.
- Bukovsky, V. (2000b), "The Natural Ageing of Paper After Exposure to Daylight", *Restaurator*, 21, 4, 229-237.
- Bulow, A., Begin, P., Carter, H., Burns, T. (2000), "Migration of Volatile Compounds through Stacked Sheets of Paper during Accelerated Ageing. Part II: Variable Temperature Studies", *Restaurator*, 21, 4, 187-203.
- Burgess, H. D. (1986), "Gel Permeation Chromatography. Use in Estimating the Effect of Water Washing on the Long-Term Stability of Cellulosic Fibers", In: Needles, H.L., Zeronian, S.H. (Editors), *Historic Textile and Paper Materials - Conservation and Characterization*, Advances In Chemistry Series, 212, Washington DC, American Chemical Society, 363-376.
- Burgess, H. (1991), "The Use of Chelating Agents in Conservation Treatments", *The Paper Conservator*, 15, 36-44.
- Burstall, M. L., Butler, C. E., Mollett, C. C. (1986), "Improving the qualities of paper by graft copolymerization", *The Paper Conservator*, 10, 95-100.
- Butler, C., Millington, C. A., Clements, D. W. G. (1989), "Graft Polymerization - A Means of Strengthening Paper and Increasing the Life Expectancy of Cellulosic Archival Material",

- In: Zeronian, S.H., Needles, H.L. (eds.), *Historic Textile and Paper Materials. II. Conservation and Characterization*. American Chemical Society, ACS Symposium Series, 410, Washington DC, 34-53
- Calvini, P., Grosso, V., Hey, M., Rossi, L., Santucci, L. (1988), "Deacidification of paper – a more fundamental approach", *The Paper Conservator*, 12, 35-39.
- Cardwell, R.D., Luner, P. (1977a), "Thermogravimetric Analysis of Pulps. III: TGA Profiles", In: John C. Williams, (ed), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, Advances In Chemistry Series, 164, Washington DC, American Chemical Society, 362-381.
- Cardwell, R.D., Luner, P. (1977b), "Thermogravimetric Analysis of Pulps. IV: Thermal Stability Indices", In: Williams, J.C. (ed), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, Advances In Chemistry Series, 164, Washington DC, American Chemical Society, 382-396.
- Carter, H., Begin, P., Grattan, D. (2000), "Migration of Volatile Compounds through Stacked Sheets of Paper during Accelerated Aging - Part 1 : Acid Migration at 90° C", *Restaurator*, 21, 2, 77-84.
- Caverhill, J., Stanley, J., Singer, B., Latimer, I. (1999), "The Effect of Aging on Paper Irradiated by Laser as a Conservation Technique", *Restaurator*, 20, 2, 57-76.
- Choisy, P., De La Chapelle, A., Thomas D., Legoy, M.D. (1997), "Non Invasive Techniques for the Investigation of Foxing Stains on Graphic Art Material", *Restaurator*, 18, 3, 131-152.
- CI Electronics, "CISorp Water Sorption Analyser - User Manual", CI Electronics LTD, SorpUM v.4.5.
- Clare, J., Marsh, F. (1979), "A dry repair method for Islamic illuminated manuscript leaves", *The Paper Conservator*, 4, 3-9.
- Collings, T., Milner, D. (1978), "The identification of oriental paper making fibres", *The Paper Conservator*, 3, 51-79.
- Collings, T., Milner, D. (1979), "The identification of non-wood paper-making fibres: Part 2", *The Paper Conservator*, 4, 10-19.
- Collings, T., Milner, D. (1983), "The identification of non-wood paper-making fibres: Part 3", *The Paper Conservator*, 7, 1982/83, 24-27.
- Collings, T., Milner, D. (1984), "The nature and identification of cotton papermaking fibres in paper", *The Paper Conservator*, 8, 59-71.
- Corbett, W.M. (1963), "Determination of the Alpha-cellulose Content of Cotton and Wood Cellulose", In: R.L. Whistler (ed.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. 3, ch. 18, Academic Press, New York, 27-28
- Cote, W.A (1980), *Papermaking Fibers. A Photomicrographic Atlas*, Syracuse University Press, Syracuse, NY.
- Craig, R. (1986), "Alternative approaches to the treatment of mould - biodeterioration - an international problem", *The Paper Conservator*, 10, 27-30.
- Crouse, B.W., Wimer, D.G. (1991), "Alkaline papermaking: an overview", *TAPPI Journal*, 74, 7, 152-159.
- Cumming, L., Colbourne, J. (1998), "The conservation of Mrs Marton, an eighteenth-century pastel and gouache portrait by Daniel Gardner", *The Paper Conservator*, 22, 38-47.
- Daniel, F. (1996), "A pollution Chamber for the Accelerated Deterioration of Materials", *Restaurator*, 17, 3, 193-202.
- Daniel, F., Flieder, F., Leclerc, F. (1990), "The Effects of Pollution on Deacidified Paper", *Restaurator*, 11, 3, 179-207.
- Daniels V. (1986a), "A Study of the Crystallinity of Paper Before and After Conservation", *The Paper Conservator*, 10, 70-72.

- Daniels, V. (1976), "The elimination of bleaching agents from paper", *The Paper Conservator*, 1, 9-11.
- Daniels, V. (1984), "The Russell Effect - A Review of its Possible Uses in Conservation and the Scientific Examination of Materials", *Studies in Conservation*, 29, 57-62.
- Daniels, V. (1988), "The discolouration of paper on ageing", *The Paper Conservator*, 12, 93-100.
- Daniels, V. D. (1986b), "Monitoring the Autoxidation of Paper Using Photographic Materials", In: Needles, H.L., Zeronian, S.H. (eds), *Historic Textile and Paper Materials - Conservation and Characterization, Advances In Chemistry Series*, 212, Washington DC, American Chemical Society, 317-327.
- Daniels, V., Boyd, B. (1986c), "The Yellowing of Thymol in the Display of Prints", *Studies in Conservation*, 31, 156-158.
- Davis, N.P., Garnett, J.L., Long, M.A., Major, G., Nicol, L.J. (1981), "Methods for Enhancing Ultraviolet and Radiation Grafting of Monomers to Cellulose and Derivatives to Improve Properties of Value to Conservation", in: Williams, J.C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II, Advances in Chemistry Series*, 193, Washington DC, American Chemical Society, 223-240.
- De Bruin, G. (1997), "The historical importance of iron-gall ink corrosion for written books and documents", In: *Iron-gall Ink Corrosion, Proceedings Workshop on Iron-gall Ink Corrosion*, Netherlands Institute for Cultural Heritage, Amsterdam, 27-30.
- De Feber, M., Havermans, J., Cornelissen, E. (1998), "The Positive Effects of Air Purification in the Dutch State Archives Part 1: Experimental Set up and Air Quality", *Restaurator*, 19, 4, 212-222.
- De Feber, M.A.P.C., Havermans, J.B.G.A., Defize, P. (2000), "Iron-Gall Ink Corrosion: A Compound-Effect Study", *Restaurator*, 21, 4, 204-212.
- De Silveira, G., Conners, T.E. (1995 b), "Energy Dispersive X-Ray Spectroscopic Analysis", In: Conners, T.E, Banerjee, S. (eds), *Surface Analysis of Paper*, CRC Press, Boca Raton, 182-205.
- De Silveira, G., Forsberg, P., Conners, T.E. (1995 a), "Scanning Electron Microscopy: A Tool for the Analysis of Wood Pulp Fibers and Paper", In: Conners, T.E, Banerjee, S. (Editors), *Surface Analysis of Paper*, CRC Press, Boca Raton, 41-71.
- DeCew, J.A., Cobb, R.M., Spencer, H.S., Joachim, H.L., Lafontaine, G.H. (1951), "Sizing of Paper", in: J. Newell Stephenson (Editor in Chief), *Preparation of Stock for Paper Making*, McGraw-Hill Book Company, Inc, vol. 2, chapter 5, 294-451.
- Dence, C.(1996), "Chemistry of Mechanical Pulp Bleaching", In: Dence, C., Reeve, D. (eds), *Pulp Bleaching, Principles and Practice, Section 3: The Chemistry of Bleaching and Brightness Reversion, Chapter 4*, Atlanta, Georgia, Tappi Press, 163-181.
- Detter-Hoskin, L.D., Busch, K.L. (1995), "SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry", In: Conners, T.E, Banerjee, S. (eds), *Surface Analysis of Paper*, CRC Press, Boca Raton, 206-234.
- Dobroussina, S. A., Velikova, T. D., Rybalchenko, O. V. (1996), "A Study on the Biostability of Parylene-Coated Paper", *Restaurator*, 17, 2, 75-85.
- Dodson, C. T. J. (1970), "The nature of bonds in paper and the behaviour of paper under mechanical strain", *Reports on Progress in Physics*, 33, Part 1, 1-43.
- Donnithorne, A. (1979), "Chlorine dioxide: observations on its use in paper bleaching", *The Paper Conservator*, 4, 20-29.
- Dufour, J., Havermans, J.B.G.A. (2001), "Study of the Photo-Oxidation of Mass-Deacidified Papers", *Restaurator*, 22, 1, 20-40.
- Dupont, A.- L. (1996a), "Degradation of Cellulose at the Wet/Dry Interface, I. The Effect of Some Conservation Treatments on Brown Lines", *Restaurator*, 17, 1, 1-21.

- Dupont, A.- L. (1996b), "Degradation of Cellulose at the Wet/dry Interface, II. An Approach to the Identification of the Oxidation Compounds", *Restaurator*, 17, 3, 145-164.
- Dupont, A.-L., Tetreault, J. (2000), "Cellulose Degradation in an Acetic Acid Environment", *Studies in Conservation*, 45, 201-210.
- Durovic, M., Dernovskova, J., Siroky, M. (1991), "Dispersive Glues Used for Preservation", *Restaurator*, 12, 1, 36-74.
- Duswalt, A.A. (1977), "Thermal Analysis Study of Paper Permanence", In: Williams, J.C. (edr), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value, Advances In Chemistry Series*, 164, Washington DC, American Chemical Society, 352-361.
- Ek, R., Lennholm, H., Davidson, R., Nystrom, C., Ragnarsson, G. (1995), "Pore swelling in beads made of cellulose fibres and fibre fragments", *International Journal of Pharmaceutics*, 122, 49-56.
- El-Saied, H., Basta, A. H, Abdou, M. M. (1998), "Permanence of Paper 1: Problems and Permanency of Alum-Rosin Sized Paper Sheets from Wood Pulp", *Restaurator*, 19, 3, 155-171.
- El-Saied, H., Basta, A.H., Abdou, M.M. (2000), "Permanence of Paper 2: Correlation between Permanence of Paper Made from Straw Pulps and Ageing Variables", *Restaurator*, 21, 3, 158-185.
- Emsley, A.M, Stevens, G.C. (1994), "Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose", *Cellulose*, 1, 26-56.
- Emsley, A.M., Ali, M., Heywood, R.J. (2000), "A size exclusion chromatography study of cellulose degradation", *Polymer*, 41, 8513-8521.
- Emsley, A.M., Heywood, R.J., Ali, M., Eley, C.M. (1997), "On the Kinetics of Degradation of Cellulose", *Cellulose*, 4, 1-5.
- Epstein, J., Lewin, M. (1962), "Kinetics of the Oxidation of Cotton with Hypochlorite in the pH Range 5-10", *Journal of Polymer Science*, 58, 991-1008.
- Eusman, E., Reisland, B., van Gulik, R., "Iron Gall Ink", Ink corrosion homepage, <http://www.knaw.nl/ecpa/ink/>
- Feller, R. L., Lee, S. B., Bogaard, J. (1986), "The Kinetics of Cellulose Deterioration", In: Needles, H.L., Zeronian, S.H. (eds), *Historic Textile and Paper Materials - Conservation and Characterization, Advances In Chemistry Series*, 212, Washington DC, American Chemical Society, 329-347.
- Feller, R.L. (1977), "Stages in the Deterioration of Organic Materials", In: Williams, J.C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value, Advances In Chemistry Series*, 164, Washington DC, American Chemical Society, 314-335.
- Fellers, C., Iversen, T., Lindstrom, T., Nilsson, T., Rigdahl, M. (1989), *Ageing/Degradation of Paper, a Literature Survey, FoU-projektet for papperskonservering, Report No. 1 E, Stockholm*.
- Fischer, D.J. (1977), "Conservation Research: Fumigation and Sterilization of Flood-Contaminated Library, Office, Photographic, and Archival Materials", In: Williams, J.C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value, Advances In Chemistry Series*, 164, Washington DC, American Chemical Society, 139-148.
- Flieder, F., Delange, E., Duval, A., Leroy, M. (2001), "Papyrus: The Need for Analysis", *Restaurator*, 22, 2, 84-106.
- Florian, M. – L. E., Manning, Lesley (1999), "The Ecology of the Fungal Fox Spots in a Book Published in 1854", *Restaurator* , 20, 3 + 4, 137-150.
- Florian, M.-L.E. (1996), "The Role of the Conidia of Fungi in Fox Spots", *Studies in Conservation*, 41, 65-75.
- Flynn, J.H. (1958), "An equation for calculating the number of chain scissions in the photochemical degradation of solid polymers", *Journal of Polymer Science*, 27, 83-86

- Franceschi, E., Palazzi, D., Pedemonte, E. (2001), Thermoanalytical Contribution to the Study on Paper Degradation. Characterization of oxidized paper", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 66, 349-358.
- French, A. D., Roughead, W. A., Miller, D. P. (1987), "X-ray Diffraction Studies of Ramie Cellulose I", In: Atalla, Rajai H. (ed.), *The Structures of Cellulose*, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 340, 15-37.
- Friese, M.A., Banerjee, S. (1995), "FT-IR Spectroscopy", In: Conners, T.E, Banerjee, S. (eds), *Surface Analysis of Paper*, CRC Press, Boca Raton, 119-141.
- Fung, D. P. C. (1969), "Kinetics and Mechanism of the Thermal Degradation of Cellulose", *TAPPI Journal*, 52, 2, 319-321.
- Gallo, F., Hey, M. (1988), "Foxing – a new approach", *The Paper Conservator*, 12, 101-102
- Gallo, F., Pasquariello, G., Rocchetti, F. (1998), "Biological Investigation on Sizings for Permanent Papers", *Restaurator*, 19, 2, 61-84.
- Gellerstedt, G. (1996), "Chemical Structure of Pulp Components", In: Dence, C., Reeve, D. (eds), *Pulp Bleaching, Principles and Practice*, Section 3: The Chemistry of Bleaching and Brightness Reversion, Chapter 1, Atlanta, Georgia, Tappi Press, 93-111.
- Gentile, V.M., Schroeder, L.R., Atalla, R.H. (1987), "Physical Structure and Alkaline Degradation of Hydrocellulose", In: Atalla, Rajai H. (ed.), *The Structures of Cellulose*, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 340, 272-291.
- Golova, O.P., Nosova, N.I. (1973), "Degradation of cellulose by alkaline oxidation", *Russian Chemical Reviews*, 42, 4, 327-37.
- Graminski, E. (1970), "The Stress-Strain Behavior of Accelerated and Naturally Aged Papers", *TAPPI Journal*, 53, 3, 406-410.
- Graminski, E.L., Parks, E.J., Toth, E.E. (1979), "The Effects of Temperature and Moisture on the Accelerated Ageing of Paper", In *Durability of Macromolecular Materials*, Eby, R.K., ACS Symposium Series No 95, American Chemical Society: Washington DC, 341-355, Chap. 24.
- Grant, J. (1960), *A Laboratory Handbook of Pulp and Paper Manufacture*, London, Edward Arnold (Publishers) LTD.
- Grattan, D. W., Bilz, M. (1991), "The Thermal Aging of Parylene and the Effect of Antioxidant", *Studies in Conservation*, 36, 44-52.
- Gray, G. (1969), "An Accelerated-Aging Study Comparing Kinetic Rates vs. TAPPI Standard 453", *TAPPI Journal*, 52, 2, 325-334.
- Gray, G.G. (1977), "Determination and Significance of Activation Energy in Permanence Tests", In: Williams, J.C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, *Advances In Chemistry Series*, 164, Washington DC, American Chemical Society, 286-313.
- Green, J.W. (1963), "Drying and Reactivity of Cellulose", In: Whistler, R.L. (ed.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. 3, ch. 17, Academic Press, New York, 95-103.
- Green, L. R., Leese, M. (1991), "Nonaqueous Deacidification of Paper with Methyl Magnesium Carbonate", *Restaurator*, 12, 3, 147-162.
- 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.
- Gregg, S.J. (1982), *Adsorption, surface area and porosity*, 2nd edition, London, Academic Press.
- Grobe, A. (1989), "Properties of Cellulose Materials", In: Brandrup, J. Immergut, E.H. (eds), *Polymer Handbook*, 3rd Edition, New York, John Wiley, 117-170.
- Guerra, R. A., Vives, J. M. G., Monmany, J. M. D., Garrido, J. F. (1995), "Procedure for Simultaneous Deacidification and Sizing of Paper", *Restaurator*, 16, 4, 175-193.

- Guerra, R., Vives, J., Monmany, J., Carrido, J. (1998), "The Effect of Aqueous Solutions of Alkoxypolyethyleneglycols (ALKPG) on the Mechanical Properties of Paper", *Restaurator*, 19, 4, 187-211.
- Gurnagul, N., Howard, R.C., Zou, X., Uesaka, T., Page, D.H. (1993) "The mechanical permanence of paper: a literature review", *Journal of Pulp and Paper Science*, 19, 4, j160-j166.
- Habeger, C. C., Wink, W. A. (1986), "Ultrasonic Velocity Measurements in the Thickness Direction of Paper", *Journal of Applied Polymer Science*, 32, 4503-4540.
- Haggkvist, M., Li, T.-Q., Odberg, L. (1998), "Effects of drying and pressing on the pore structure in the cellulose fibre wall studied by 1 H and 2 H NMR relaxation", *Cellulose*, 5, 33-49.
- Hanley, S.J., Gray, D.G. (1995), "Atomic Force Microscopy", In: Connors, T.E, Banerjee, S. (eds), *Surface Analysis of Paper*, CRC Press, Boca Raton, 301-324.
- Hanus, J. (1994), "Changes in Brittle Paper during Conservation Treatment", *Restaurator*, 15, 1, 46-54.
- Hanus, J., Komornikova, M., Minarikova, J. (1995), "Influence of Boxing Materials on the Properties of Different Paper Items Stored Inside", *Restaurator*, 16, 4, 194-208.
- Harding, E. (1977), "Further experience in the use of N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent for old flour paste", *The Paper Conservator*, 2, 6-8.
- Hatton, M. (1977), "Enzymes in a viscous medium", *The Paper Conservator*, 2, 9.
- Havermans, J. (1995), "Effects of Air Pollutants on the Accelerated Aging of Cellulose-based Materials", *Restaurator*, 16, 4, 209-233.
- Havermans, J., Van Deventer, R., Steemers, T. (1995), "Mass Deacidifications of Archival Materials using Diethyl Zinc", *Restaurator*, 16, 3, 123-142.
- Havermans, John B. G. A., Dufour, Javier (1997), "Photo Oxidation of Paper Documents - A Literature Review", *Restaurator*, 18, 3, 103-114.
- Hebert, Jacques J., Atalla, Rajai H., Vanderhart, David L. (1985), "Crystalline Form of Native Celluloses" *Science*, Vol. 227, No. 468279, 04 January 1985, 79.
- Heitner, C. (1996), "Chemistry of Brightness Reversion and its Control", In: Dence, C., Reeve, D. (eds), *Pulp Bleaching, Principles and Practice*, Section 3: The Chemistry of Bleaching and Brightness Reversion, Chapter 5, Atlanta, Georgia, Tappi Press, 185-212.
- Hengemihle, F.H., Weberg, N., Shahani, C.J. (1995), "Desorption of Residual Ethylene Oxide from Fumigated Library Materials", *Preservation Research and Testing Series*, No. 9502, <http://lcweb.loc.gov/preserv/rt/fumigate/fume.html>
- Hey, M. (1977), "Paper bleaching: its simple chemistry and working procedures", *The Paper Conservator*, 2, 10-23.
- Hey, M. (1979), "The washing and aqueous deacidification of paper", *The Paper Conservator*, 4, 66-79.
- Heywood, R.J., Stevens, G.C., Ferguson, C., Emsley, A.M. (1999), "Life assessment of cable paper using slow thermal ramp methods", *Thermochimica Acta*, 332, 189-195
- Higgins, H.G., Stewart, C.M., Harrington, K.J. (1961), "Infrared spectra of cellulose and related polysaccharides", *Journal Of Polymer Science*, 51, 59-84.
- Hill, D. J. T., Le, T. T., Darveniza, M., Saha, T. (1995b), "A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer, part 1. Molecular weight study of cellulose insulation paper", *Polymer Degradation and Stability*, 48, 79-87.
- Hill, D. J. T., Le, T. T., Darveniza, M., Saha, T. (1995a), "A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer. Part 2: tensile strength of cellulose insulation paper", *Polymer Degradation and Stability*, 49, 429-435.



- Hinterstoisser, B., Akerholm, M., Salmen, L. (2001), "Effect of fiber orientation in dynamic FTIR study on native cellulose", *Carbohydrate Research*, 334, 27–37.
- Hinterstoisser, B., Salmen, L. (1999), "Two-dimensional step-scan FTIR: a tool to unravel the OH-valency-range of the spectrum of Cellulose I", *Cellulose*, 6, 3, 251–263.
- Hon, D. N.-S. (1986), "Fourier Transform IR Spectroscopy and Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Use in the Study of Paper Documents", In: Needles, H.L., Zeronian, S.H. (eds), *Historic Textile and Paper Materials - Conservation and Characterization*, *Advances In Chemistry Series*, 212, Washington DC, American Chemical Society, 349-361.
- Hon, D. N.-S. (1981), "Yellowing of Modern Papers", In: Williams, J.C., (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II*, *Advances in Chemistry Series*, 193, Washington DC, American Chemical Society, 119-142.
- Hon, N.-S. (1975a), "Formation of Free Radicals in Photoirradiated Cellulose. I. Effect of Wavelength", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 13, 1347-1361.
- Hon, N.-S. (1975b), "Formation of Free Radicals in Photoirradiated Cellulose. III. Effect of Photosensitizers", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 13, 1933-1941.
- Hon, N.-S. (1975c), "Formation of Free Radicals in Photoirradiated Cellulose. VI. Effect of Lignin", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 13, 2641-2652.
- Hon, N.-S. (1975d), "Formation of Free Radicals in Photoirradiated Cellulose. VII. Radical Decay", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 13, 2653-2669.
- Hon, N.S. (1976), "Formation of Free Radicals in Photoirradiated Cellulose and Related Compounds", *Journal Of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 14, 2513-2525.
- Horie, C.V. (1987), *Materials for Conservation*, Butterworhts, London.
- Horii, F., Hirai, A., Kitamaru, R. (1987), "Cross-Polarization-Magic Angle Spinning Carbon-13 NMR Approach to the Structural Analysis of Cellulose", In: Atalla, Rajai H. (ed.) *The Structures of Cellulose*, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 340, 119-134.
- Humphrey, B. (1990), "Paper Strengthening with Gas-Phase Parylene Polymers: Practical Considerations", *Restaurator*, 11, 1, 48-68.
- Hunter, D. (1974), *Papermaking, the history and technique of an ancient craft*, New York, Dover Publications, Inc.
- Istone, W.K. (1995), "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)", In: Connors, T.E, Banerjee, S. (eds), *Surface Analysis of Paper*, CRC Press, Boca Raton, 235-268.
- Jeffries, R. (1963), "Sorption of Water by Cellulose", In: Whistler, R.L. (ed.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. 3, ch. 18, Academic Press, New York, 120-127.
- Jeffries, R. (1964), "The Amorphous Fraction of Cellulose and its Relation to Moisture Sorption", *Journal of Applied Polymer Science*, 8, 3, 1213-1220.
- Johansson, A., Kolseth, P., Lindqvist, O. (2000a), "Uptake of Air Pollutants by Paper", *Restaurator*, 21, 3, 117-137.
- Johansson, A., Lennholm, H. (2000b), "Influences of SO₂ and O₃ on the ageing of paper investigated by in situ diffuse reflectance FTIR and time-resolved trace gas analysis", *Applied Surface Science*, 161, 163–169
- Johnson, W. A. (1988), *Book Repair and Conservation*, London, Thames and Hudson.
- Jones, M. (1978), "Traditional repair of archival documents", *The Paper Conservator*, 3, 9-17.
- Jordan, B., (1996), "Brightness: Basic Principles and Measurements", In: Dence, C., Reeve, D. (eds), *Pulp Bleaching, Principles and Practice*, Section 7: The Properties of Bleached Pulp, Chapter 2, Atlanta, Georgia, Tappi Press, 697-716.

- Kaplan, H., Schulte, L. (1996), "Oxygen Deprivation for the Extermination of Insects Infesting Architectural Drawings", *The Paper Conservator*, 20, 22-26.
- Karnes, C., "How To Make Iron Gall Ink", Ink corrosion homepage, <http://www.knaw.nl/ecpa/ink/>
- Kato, K.I., Cameron, R.E. (1999b), "Structure-property relationships in thermally aged cellulose fibers and paper", *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 74, Issue 6, 1465-1477.
- Kato, K.L., Cameron, R.E. (1999a), "A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification", *Cellulose*, 6, 23-40.
- Kawai, T. (1959), "Sorption of water vapor by cellulose and polymers at high humidities", *Journal of Polymer Science*, 37, 181-198.
- Kelly, G.B. Jr., Tang, L.C., Krasnow, M.K. (1977), "Methylmagnesium Carbonate - An Improved Nonaqueous Deacidification Agent", In: Williams, J.C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, *Advances In Chemistry Series*, 164, Washington DC, American Chemical Society, 62-71.
- Kelly, G.B. Jr, Williams, J.C. (1981), "Inhibition of Light Sensitivity of Papers Treated with Diethyl Zinc", in: Williams, J.C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II*, *Advances in Chemistry Series*, 193, 109-118.
- Keyes, K.M. (1976), "A manual method of paper pulp application in the conservation of works of art on paper", *The Paper Conservator*, 1, 33-34.
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. (1998), *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Volume 1, *Fundamentals and Analytical Methods*, ed. Wiley - VCH.
- Koestler, R.J., Indictor, N., Fiske, B. (1992), "Characterization of Japanese Papers Using Energy-dispersive X-ray Spectrometry", *Restaurator*, 13, 2, 58-77.
- Kolar, J. (1997), "Mechanism of Autoxidative Degradation of Cellulose", *Restaurator* 18, 4, 163-176.
- Kolar, J., Novak, G. (1996), "Effect of Various Deacidification Solutions on the Stability of Cellulose Pulps", *Restaurator*, 17, 1, 25-31.
- Kolar, J., Strlic M., Muller-Hess, D., Gruber, A., Troschke, K., Pentzien, S., Kautek, W. (2000b), "Near-UV and visible pulsed laser interaction with paper", *J. Cult. Heritage*, 1, S221-S224
- Kolar, J., Strlic, M., Marincek, M. (2000a), "The Effect of Nd:YAG Laser Radiation at 1064 nm on Paper", *Restaurator*, 21, 1, 9-18.
- Krassig, H., Kitchen, W. (1961), "Factors Influencing Tensile Properties of Cellulose Fibers", *Journal of Polymer Science*, 51, 123-172
- Langkilde, F.W., Svantesson, A. (1995), "Identification of celluloses with Fourier Transform (FT) mid-infrared, FT-Raman, and near infra-red spectrometry", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 13, 4/5, 409-414.
- Laughlin, E.R., Soderberg, F.A. (1951), "Paper Coloring", in: J. Newell Stephenson (Editor in Chief), *Preparation of Stock for Paper Making*, McGraw-Hill Book Company, Inc, vol. 2, chapter 6, 454-518.
- Leavitt, F.C. (1961), "Crosslinking of Cellulosics by High Energy Radiation. II", *Journal of Polymer Science*, 51, 349-357.
- Leclerc F., Flieder, F. (1992), "Influence Of Optical Brighteners On Paper Permanence", *Conference Papers, Manchester 1992*, Institute of Paper Conservation, 257-263.
- Leclerc, F., Flieder, F., Bulle, F., Pourtale, L. (1987), "Leaf-casting losses in deteriorated paper", *The Paper Conservator*, 11, 22-31.
- Lee, S. B., Feller, R. L. (1986), "Influence of the Hemicellulose Fraction on Thermal and Photochemical Discoloration of Paper", In: Needles, H.L., Zeronian, S.H. (eds), *Historic*

- Textile and Paper Materials - Conservation and Characterization, Advances In Chemistry Series, 212, Washington DC, American Chemical Society, 377-386.
- Lee, S.B., Bogaard, J. Feller, R.L. (1989), "Damaging Effects of Visible and Near-Ultraviolet Radiation on Paper", In: Zeronian, S.H., Needles, H.L., (eds.), Historic Textile and Paper Materials. II. Conservation and Characterization. American Chemical Society, ACS Symposium Series, 410, Washington DC, 54-62.
- Lehtaru, J., Ilomets, T. (1997), "Use of Chelating Agent EDTA with Sodium Thiosulphate and Sodium Borohydride in Bleaching Treatment", Restaurator, 18, 4, 191-200.
- Letnar, M.C., Vodopivec, J. (1997a), "Influence of Paper Raw Materials and Technological Conditions of Paper Manufacture on Paper Aging", Restaurator, 18, 2, 73-91.
- Letnar, M.C., Vodopivec, J. (1997b) "Protection and Conservation of Materials on Paper, Evaluation of Permanence and Durability of the Laminated Material on Paper", Restaurator, 18, 4, 177-190.
- Levchik, S., Scheirs, J., Camino, G., Tumiatti, W., Avidano, M. (1998), "Depolymerization processes in the thermal degradation of cellulosic paper insulation in electrical transformers", Polymer Degradation and Stability, 61, 507-511.
- Levis, S.R., Deasy, P.B. (2001), "Production and evaluation of size reduced grades of microcrystalline cellulose", International Journal of Pharmaceutics, 213, 13-24.
- Lewin, M. (1965), "The yellowing of cotton cellulose. III. On the mechanism of yellowing upon aging and alkaline extraction", Textile Research Journal, 35, 1965, 979-86.
- Lewin, M., Epstein, J. (1962), "Functional Groups and Degradation of Cotton Oxidized by Hypochlorite", Journal of Polymer Science, 58, 1023-1037.
- Liang, C.W., Marchessault, R.H. (1959), "Infrared spectra of crystalline polysaccharides I. Hydrogen bonds in native cellulose", Journal of Polymer Science, 37, 385-395.
- Lienardy, A. (1991), "A Bibliographical Survey of Mass Deacidification Methods", Restaurator, 12, 2, 75-103.
- Lienardy, A. (1994) "Evaluation of Seven Mass Deacidification Treatments", Restaurator, 15, 1, 1-25.
- Lienardy, A., Van Damme, P. (1990a), "Paper washing", The Paper Conservator, 14, 23-30.
- Lienardy, A., Van Damme, P. (1990b), "Practical Deacidification", Restaurator, 11, 1, 1-21.
- Lienardy, A., Van Damme, P.A. (1988), "Bibliographical Survey of the Bleaching of Paper", Restaurator, 9, 178-198.
- Liers, J., Schwerdt, P. (1995), "The Battelle Deacidification Process Equipment and Technology", Restaurator, 16, 1, 1-9
- Liers, J., Wachter, W., Muller, G. (1996), "Results of the Paper Splitting Process", Restaurator, 17, 3, 184-192.
- Liers, Joachim (1999), "Determination of the Content of Alkalis and Acids in Paper", Restaurator, 20, 3+4, 126-136.
- Ligterink, F., Porck, J., Smit, W. (1991), "Foxing Stains and Discolouration of Leaf Margins and Paper Surrounding Printing Ink", The Paper Conservator, 15, 45-52.
- Lin, J. S., Tang, Ming-Ya, Fellers, J.F. (1987), "Fractal Analysis of Cotton Cellulose as Characterized by Small-Angle X-ray Scattering", In: Atalla, Rajai H. (ed.), The Structures of Cellulose, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 340, 233-254.
- Lindsay, J.D., Brady, P.H. (1993), "Studies of anisotropic permeability with applications to water removal in fibrous webs. Part 1: Experimental methods, sheet anisotropy, and relationships to freeness", TAPPI Journal, 76, 9, 119-127.
- Low, A. (1994), "The Conservation of Charles Dickens's Manuscripts", The Paper Conservator, 18, 5-10.

- Magaudda, G., Adamo, M., Pasquali, A., Rossi, G. (2000), "The Effect of Ionizing Gamma Ray Radiation on the Biology of the Periplaneta Americana", *Restaurator*, 21, 1, 41-51.
- Maggen, M. (1993), "Constructing a Mini-vacuum Unit and Using It for Philatelic Materials", *Restaurator*, 14, 1, 45-56.
- Major, W. (1958), "The Degradation of Cellulose in Oxygen and Nitrogen at High Temperatures", *TAPPI Journal*, 41, 9, 530-537.
- Malacara, D. (2002), *Color Vision and Colorimetry. Theory and Applications*, SPIE PRESS, Bellingham, Washington USA., 90-101.
- Mangel, A. (1999), "Investigating A Range Of Solid Samples By Automatic Water Sorption", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 55, 581-599.
- Manley, R.St. J. (1963), "Methods for Determining the Degree of Polymerization of O-Methylcellulose", In: R.L. Whistler (ed.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. 3, ch. 52, Academic Press, New York, 289-302.
- Mann, J. (1963), "Crystallinity of Cellulose", In: Whistler R.L. (ed.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. 3, ch. 18, Academic Press, New York, 114-119.
- Mann, J., Sharples, A. (1963), "Fine Structure of Cellulose", In: Whistler R.L. (ed.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. 3, ch. 18, Academic Press, New York, 108-113.
- Margutti, S., Conio, G., Calvini, P., Pedemonte, E. (2001), "Hydrolytic and Oxidative Degradation of Paper", *Restaurator*, 22, 2, 67-83.
- McAusland, J. (1978), "Facsimile paper repairs for works of art on paper", *The Paper Conservator*, 3, 28-32.
- McGee, A.E. (1991), "Evaluating and Comparing Mass Deacidification Benefits: Enhanced and Extended Useful Life", *Restaurator*, 12, 2, 104-109.
- McIntyre, J. (1987), "Leaf-casting in the National Library of Scotland, *The Paper Conservator*", 11, 32-35.
- McMullen, O. (1978), "Paper repair in older printed books", *The Paper Conservator*, 3, 18-27.
- Meller, A. (1961), "The Effect of Crystalline Structure on the Alkaline Degradation of Cellulose Fibers", *Journal of Polymer Science*, 51, 99-109.
- Mendenhall G. D., Kelly, G. B., Williams, J. C. (1981), "The Application of Several Empirical Equations to Describe the Change of Properties of Paper on Accelerated Aging", In: Williams, J.C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II*, *Advances in Chemistry Series*, 193, 177-188.
- Metz, E. (1997), "Information leaflet, iron-gall ink corrosion", In: *Iron-gall Ink Corrosion, Proceedings Workshop on Iron-gall Ink Corrosion*, Netherlands Institute for Cultural Heritage, Amsterdam, 53-56.
- Meynell, G. (1979), "Notes on foxing, chlorine dioxide bleaching and pigments", *The Paper Conservator*, 4, 30-32.
- Michaels, J., Boyd, J. (1986), "Damage and Conservation: A Book Conservator Borrows an SEM", *The Paper Conservator*, 10, 73-94.
- Michie, R.I.C., Sharples, A., Walter A.A. (1961), "The Nature of Acid-Sensitive linkages in Cellulose", *Journal Of Polymer Science*, 51, 131-140.
- Mihram, D. (1986a), "Paper Deacidification: A Bibliographic Survey - Part I", *Restaurator*, 7, 2, 81-98.
- Mihram, D. (1986b), "Paper Deacidification: A Bibliographic Survey - Part II", *Restaurator*, 7, 3, 99-118.
- Millett, M. A., Effland, M. J., Caulfield, D. F. (1979), "Influence of Fine Grinding on the Hydrolysis of Cellulosic Materials-Acid Vs. Enzymatic", In: Brown, R., Jurasek, L. (eds), *Hydrolysis of Cellulose: Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysts*, *Advances in Chemistry Series*, 181, Washington DC, American Chemical Society, 71-89.



- Minor, J.L., Sanyer, N. (1971), "Oxygen/Alkali Oxidation of Cellulose and Model Alcohols and the Inhibition by Iodide", In: Jahn, E.C. (ed.), Proceedings of the Seventh Cellulose Conference, Journal of Polymer Science, Part C, Polymer Symposia, 36, 73-84.
- Moharram, M.A., Abou El Nasr, T.Z., Abdel Hakeem, N. (1981), "X-Ray Diffraction and Infrared Studies on the Effect of Thermal Treatments on Cotton Cellulose I and II", Journal of Polymer Science: Polymer Letters, 19, 183-187.
- Moropoulou A., Biscontin G., Tsiourva Th., Bisbikou K., Longega P., Tsantila V., Groggia M., Dalaklis E., Petritaki A. (1997), "Evaluation of cleaning procedures on the facades of the Bank of Greece historical building in the centre of Athens", 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Conference Proceedings, edited by A. Moropoulou, F. Zezza, E. Kollias, I. Papachristodoulou, Publ. Technical Chamber of Greece, Rhodes, Vol. 4, 343 – 354
- Moropoulou A., Kouli M., Tsiourva Th., Kourteli Ch., Papatiririou D. (1996), "Macro – and micro non destructive tests for environmental impact assessment on architectural surfaces", Materials Issues in Art and Archaeology IV, edited by J.R. Druzik and P.B. Vandiver, Publ. Materials Research Society, in press. (ci: AATA)
- Morrison, R., Boyd, R. (1988), Organic Chemistry, Allyn and Bacon, Inc.
- Morrow, G. (1988), "Mass Deacidification: Operational Experience at the National Archives and the National Library of Canada", The Paper Conservator, 12, 1988, 40-46.
- Mowery, J.F. (1991), "A Stand-alone Imaging System to Assist in Leafcasting Developed at the Folger Shakespeare Library, Washington, DC", Restaurator, 12, 2, 110-115.
- Mullock, H. (1995), "Xuan Paper", The Paper Conservator, 19, 23-30.
- Nada, A.M.A., El Hakim, A.A.Abd, Badran, A.S. (1999), "Treatment of Deteriorated Paper with Emulsified Copolymer", Restaurator, 20, 1, 20-38.
- Nada, A.M.A., Kamel, S., El-Sakhawy, M. (2000), "Physicomechanical Properties of Paper Treated With Polymers", Restaurator, 21, 4, 238-247.
- Neevel, J.G. (1995), "Phytate: a Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Iron-gall Inks", Restaurator, 16, 3, 143-160.
- Neevel, J.G., Reiland, B. (1997), "The ink corrosion project at the Netherlands Institute for Cultural Heritage - a review", In: Iron-gall Ink Corrosion, Proceedings Workshop on Iron-gall Ink Corrosion, Netherlands Institute for Cultural Heritage, Amsterdam, 37-46.
- Nelson, R. (1961), "The use of holocellulose to study cellulose supramolecular structure", Journal of Polymer Science, 51, 27-58.
- Netzch, "Netzch TMA 402 – User Manual".
- Nevell, T.P. (1963), "Oxidation", In: Whistler, R.L. (ed.), Methods in Carbohydrate Chemistry, vol. 3, ch. 28, Academic Press, New York, 164-185.
- Nicholson, C. (1992), "What Exhibits Can Do to Your Collection", Restaurator, 13, 3, 95-113.
- Nikolova, D. P., Velcheva, M. P. (1996), "Ascertainment of the Original Technology for Manufacturing Leather Used for Gospel-Book Binding", Restaurator, 17, 4, 203-213.
- Nissan, A.H. (1976), "H-Bond Dissociation in Hydrogen Bond Dominated Solids", Macromolecules, 9, 5, 840-850.
- Nissan, A.H. (1977), "Density of hydrogen bonds in hydrogen-bond dominated solids", Macromolecules, 10, 3, 660-662.
- Nitterus, M. (2000), "Ethanol as Fungal Sanitizer in Paper Conservation", Restaurator, 21, 2, 101-115.
- Nyuksha, J., Leonov, V. (1997), "Preservation of Collections at the Russian Academy of Sciences Library, A Retrospective Overview, Problems and solutions", Restaurator, 18, 4, σελ 201-217.

- Nyuksha, Y.P, Karpenko, L.A. (1986), "Investigation of Fermentative Cleaning Processes in Book Restoration", *Restaurator*, 7, 1, 22-35.
- Ogden, S. (1999a), "Temperature, Relative Humidity, Light, and Air Quality: Basic Guidelines for Preservation", In: *Preservation of Library and Archival Materials: A Manual*, Northeast Document Conservation Center, Third Edition, Section 2: The Environment, Leaflet 1. www.nedcc.org.
- Ogden, S. (1999b), "Storage Methods and Handling Practices", In: *Preservation of Library and Archival Materials: A Manual*, Northeast Document Conservation Center, Third Edition, Section 4: Storage and Handling, Leaflet 1. www.nedcc.org.
- Ogiwara, Y., Kubota, H., Hayashi, S., Mitomo, N. (1970), "Temperature Dependency of Bound Water of Cellulose Studied by a High-Resolution NMR Spectrometer", *Journal of Applied Polymer Science*, 14, 2, 303-309.
- O'Sullivan, A.C (1997), "Cellulose: the structure slowly unravels", *Cellulose*, 4, 173-207.
- Padfield, T. (1965), "The Deterioration of Cellulose – A Literature Review: The Effects of Exposure to Light, Ultra-violet and High Energy Radiation", *Problems of Conservation in Museums*, 119-164.
- Padfield, T., (α.χ.) "Saturated salt solutions for controlling relative humidity", <http://www.natmus.dk/cons/tp/satslt/satsol.htm>.
- Page, S., Nixon, D.S. (1994), "Storing and Handling Oversized Documents", *Restaurator*, 15, 3, 129-141.
- Patkus, B.L. (1999a), "Protection From Light Damage", In: *Preservation of Library and Archival Materials: A Manual*, Northeast Document Conservation Center, Third Edition, Section 2: The Environment, Leaflet 4. www.nedcc.org.
- Pavelka, K. L. (1990), "Establishing a Treatment Archives to Extend the Documentation of Conservation Treatments", *Restaurator*, 11, 3, 156-165.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. (1996), *Introduction to Spectroscopy*, Saunders College Publishing, Fort Worth, 2nd Edition, Appendix 1, p.461.
- Pedersoli Junior, J.L., Ligterink, F.J. (2001), "Spectroscopic Characterization of the Fluorescence of Paper at the Wet-Dry Interface", *Restaurator*, 22, 3, 133-145.
- Perkinson, R., Futernick, R. (1977), "Questions Concerning the Design of Paper Pulp for Repairing Art on Paper", In: Williams, J.C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, *Advances In Chemistry Series*, 164, Washington DC, American Chemical Society, 88-94.
- Philipp, B., Jacopian, V., Loth, F., Hirte, W., Schulz G. (1979), "Influence of Cellulose Physical Structure on Thermohydrolytic, Hydrolytic, and Enzymatic Degradation of Cellulose", In: Brown, R., Jurasek, L. (Editors), *Hydrolysis of Cellulose: Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysts*, *Advances in Chemistry Series*, 181, Washington DC, American Chemical Society, 127-143.
- Poisson, J., *Script: Papierrestaurierung kurs I – II*, Centro del Bel Libro, Ascona (Σημειώσεις μαθημάτων συντήρησης χαρτιού της σχολής Centro del Bel Libro), α.χ.
- Pope, J.M. (1995), "Near-Infrared Spectroscopy of Wood Products", In: Conners, T.E, Banerjee, S. (eds), *Surface Analysis of Paper*, CRC Press, Boca Raton, 142-151.
- Porck, H (2000), *Rate of paper Degradation, The Predictive Value of Artificial Aging Tests*, European Commission on Preservation and Access, Amsterdam, <http://www.knaw.nl/ecpa/ecpatex/reports.htm#porck2>
- Porck, H.J. (1996), "Mass deacidification. An update of possibilities and limitations", Department of Library Research, Koninklijke Bibliotheek/National Library of the Netherlands, The Hague, European Commission on Preservation and Access, Amsterdam, Commission on Preservation and Access, Washington. <http://www.knaw.nl/ecpa/PUBL/PORCK.HTM>

- Priest, D.J., Sule (1992), A. "Measuring the Physical Properties of Paper Within Books", The Institute of Paper Conservation, Conference Papers, Manchester, 146-152.
- Proniewicz, L.M., Paluszkiwicz, C., Weselucha-Birczynska, A., Majcherczyk, H., Baranski, A., Konieczna, A. (2001), "FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose", *Journal of Molecular Structure*, 596, 163-169.
- Pugh, S. (2000), "The problem of light in Duke Humfrey's Library", *The Paper Conservator*, 24, 13-26.
- Raber, D.J., Guida, W.C., Shoenberger, D.C. (1981), "Reduction of aldehydes and ketones with tetraalkylammonium borohydrides", *Tetrahedron Letters*, 22, 51, 5107-5110.
- Ragauskas, A.J. (1995), "Brightness Properties of Pulp and Paper", In: Connors, T.E., Banerjee, S. (eds), *Surface Analysis of Paper*, CRC Press, Boca Raton, 109-118.
- Ranby, B.G. (1961), "Weak links in polysaccharide chains as related to modified groups", *Journal Of Polymer Science*, 53, 131-140.
- Rebrikova, N.L., Manturovskaya, N.V. (2000), "Foxing - A New Approach to an Old Problem", *Restaurator*, 21, 2, 85-100.
- Reeve, D. (1996), "Introduction to the Principles and Practice of Pulp Bleaching", In: Dence, C., Reeve, D. (eds), *Pulp Bleaching, Principles and Practice, Section 1: Introduction, Chapter 1*, Atlanta, Georgia, Tappi Press, 1-24.
- Reisland, B., Stijnman, A., "Historical Ink Recipes", Ink corrosion homepage, <http://www.knaw.nl/ecpa/ink/>
- Reissland, B. (1999), "Ink Corrosion Aqueous and Non-Aqueous Treatment of Paper Objects - State of The Art", *Restaurator*, 20, 3+4, 167-180.
- Residori, L., Ronci, P. (1986), "Preliminary study of the use of ethylene oxide for the sterilisation and disinfection of books and documents", *The Paper Conservator*, 10, 49-54.
- Richards, G.N. (1963), "Alkaline Degradation", In: Whistler, R.L. (ed.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. 3, ch. 27, Academic Press, New York, 154-164.
- Roberson, D. (1981), "Permanence/Durability and Preservation. Research at the Barrow Laboratory", στο: Williams, J.C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II*, *Advances in Chemistry Series*, 193, 45-55.
- Roberson, D.D. (1976), "The evaluation of paper permanence and durability", *TAPPI Journal*, 59, 12, 63-69.
- Roberts, J.C. (1996), *The Chemistry of Paper*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Rust, M., Daniel, V., Druzik, J., Preusser, F. (1996), "The Feasibility of Using Modified Atmospheres to Control Insect Pests in Museums", *Restaurator*, 17, 1, 43-60.
- Saeman, J.F., Millett, M.A. (1963) "Hydrocellulose", In: Whistler R.L. (ed.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. 3, ch. 18, Academic Press, New York, 131-134.
- Sakthivel, A., French, A. D., Eckhardt, B., Young, R. A. (1987), "Application of the Rietveld Crystal Structure Refinement Method to Cellotetraose", In: Atalla, Rajai H. (ed.), *The Structures of Cellulose*, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 340, 68-87.
- Salmen, N.L., Back, E.L. (1980), "Moisture-dependent thermal softening of paper, evaluated by its elastic modulus", *TAPPI Journal*, 63, 6, 117-120.
- Santucci, L., Zappala, M.P. (2001), "Cellulose Viscometric Oxidometry", *Restaurator*, 22, 1, 51-65.
- Sarko, A., Nishimura, H., Okano, T. (1987), "Crystalline Alkali-Cellulose Complexes as Intermediates During Mercerization", In: Atalla, Rajai H. (ed.), *The Structures of Cellulose*, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 340, 169-177
- Schaeffer T., Blyth-Hill V., Druzik J. (1997), "Aqueous Light Bleaching of Modern Rag Paper: An Effective Tool for Stain Removal", *The Paper Conservator*, 21, 1-14.

- Schmidt, J.A., Rye, C.S., Gurnagul, N. (1995), "Lignin inhibits autoxidative degradation of cellulose", *Polymer Degradation and Stability*, 49, 291-297.
- Schwalbe, H.C. (1951), "Fillers and loading", In: J. Newell Stephenson (Editor in Chief), *Preparation of Stock for Paper Making*, McGraw-Hill Book Company, Inc, vol. 2, chapter 4, 268-292.
- Schwarz, I., Bluher, A., Banik, G., Thobois, E., Mauer, K.-H. (1999), "Developing a Ready-for-Use Pad to Locally Remove Starch With Enzymes", *Restaurator*, 20, 3+4, 225-244.
- Sclawy, A.C. (1981), "The Effect of Varying Relative Humidity Conditions on the Folding Endurance of Aged Paper Samples", in: Williams, J.C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II*, *Advances in Chemistry Series*, 193, 217-222.
- Segal, J., Cooper, D. (1977), "The use of enzymes to release adhesives", *The Paper Conservator*, 2, 47-50.
- Segal, L., Creeley, J.J., Matrin, A.E., Jr, Conrad, C.M. (1959), "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer", *Textile Research Journal*, 29, 786-794.
- Sellink, M. (1997), "Iron-gall ink corrosion; the role of collection keepers", In: *Iron-gall Ink Corrosion, Proceedings Workshop on Iron-gall Ink Corrosion*, Netherlands Institute for Cultural Heritage, Amsterdam, 31-34.
- Sellink, M., "Collection Management", Ink corrosion homepage, <http://www.knaw.nl/ecpa/ink/>
- Shafizadeh, F. (1968), "Pyrolysis and combustion of cellulosic materials" In: Wolfrom, M.L., Tipson, R.S. (eds), *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 23, New York: Academic Press, 419-465.
- Shafizadeh, F. (1971), "Thermal Behaviour of Carbohydrates", In: Jahn, E.C. (ed.), *Proceedings of the Seventh Cellulose Conference*, *Journal of Polymer Science, Part C, Polymer Symposia*, 36, 21-51.
- Shafizadeh, F. Bradbury, A.G.W. (1979), "Thermal Degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures", *Journal of Applied Polymer Science*, 23, 1431-1442.
- Shahani, C. J., Hengemihle, F. H. (1986), "The Influence of Copper and Iron on the Permanence of Paper", In: Needles, H.L., Zeronian, S.H. (Eds), *Historic Textile and Paper Materials - Conservation and Characterization*, *Advances In Chemistry Series*, 212, Washington DC, American Chemical Society, 387-410.
- Shahani, C., (1995) "Accelerated aging of paper: Can it really foretell the permanence of paper", *Preservation Research and Testing Series*, No. 9503, <http://lcweb.loc.gov/preserv/rt/age/>
- Shahani, C.J., Hengemihle, F.H. (1995), "Effect of Some Deacidification Agents on Copper-Catalyzed Degradation of Paper", *Preservation Research and Testing Series*, No. 9501, <http://lcweb.loc.gov/preserv/rt/copper/cops.html>
- Shahani, C.J., Hengemihle, F.H., Weberg, N. (1989), "The Effect of Variations in Relative Humidity on the Accelerated Aging of Paper", In: Zeronian, S.H., Needles, H.L. (eds.) *Historic Textile and Paper Materials II. Conservation and Characterization*, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 410, Washington DC, 63-80.
- Sistach Anguera, M.C. (1996), "Structure of Paper Fibres in Ancient Manuscripts: Acidic Decomposition and Deacidification", *Restaurator*, 17, 2, 117-129.
- Sistach, M.C., Ferrer, N., Romero, M. T (1998), "Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied to the Analysis of Ancient Manuscripts", *Restaurator*, 19, 4, 173-186.
- Sistach, M.C., Gilbert, J. M, Areal, R. (1999), "Aging of Laboratory Iron-gall Inks Studied by Reflectance Spectrometry", *Restaurator*, 20, 3+4, 151-166.

- Sjostrom, J., Brodin, A. (1996), "Bleached Pulp Composition and Its Determination:", In: Dence, C., Reeve, D. (eds), *Pulp Bleaching, Principles and Practice, Section 7: The Properties of Bleached Pulp*, Chapter 1, Atlanta, Georgia, Tappi Press, 677-693.
- Slavin, J., Hanlan, J. (1992), "An Investigation of Some Environmental Factors Affecting Migration-induced Degradation in Paper", *Restaurator*, 13, 2, 78-94.
- Smith, R. (1986), "Fumigation Quandary: More Overkill or Common Sense?", *The Paper Conservator*, 10, 46-47.
- Smith, R. (1988), "Non-Aqueous Deacidification: Its Philosophies, Origin, Development and Status", *The Paper Conservator*, 12, 31-34.
- Smith, R.D. (1977), "Design of a Liquified Gas Mass Deacidification System for Paper and Books", In: Williams, J.C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value, Advances In Chemistry Series*, 164, Washington DC, American Chemical Society, 149-158.
- Soares, S. Ricardo, N M.P.S., Jones, S., Heatley, F. (2001), "High temperature thermal degradation of cellulose in air studied using FTIR and ¹H and ¹³C solid-state NMR", *European Polymer Journal*, 37, 737-745.
- Sonntag, C. (1980), "Free-Radical Reactions Of Carbohydrates As Studied By Radiation Techniques", In: Timpson, R.S., Horton, D. (eds), *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 37, Academic Press, 7-77.
- Stenius, P., Vuorinen, T. (1999), "Direct Characterization of Chemical Properties of Fibers", In: Sjostrom, E., Alen, R. (eds), *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*, 149-192.
- Stijnman, A. "Recipe Source Research", Ink corrosion homepage, <http://www.knaw.nl/ecpa/ink/>
- Strnadova, J., Durovic, M. (1994), "The Cellulose Ethers in Paper Conservation", *Restaurator*, 15, 4, 220-241.
- Strofer-Hua, E. (1990), "Experimental Measurement: Interpreting Extrapolation and Prediction by Accelerated Aging", *Restaurator*, 11, 4, 254-266.
- Strofer-Hua, E. (1991), "Classical Methods of Bleaching in the Restoration Workshop: The Role of the OH Radical", *Restaurator*, 12, 3, 131-136.
- Stroud, J. (1994), "The HRHRC Diethyl Zinc Mass Deacidification Project", *The Paper Conservator*, 18, 57-70.
- Struik, L.C.E. (1978), "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Strzelczyk, A.B., Rozanski, J. (1986), "The Effect of Disinfection with Quarternary Ammonium Salt Solution on Paper", *Restaurator*, 7, 1, 3-13.
- Suryawanshi, D. G., Agrawal, O. P. (1995), "Evaluation of Hand-made Nepalese Paper for Lining Paintings", *Restaurator*, 16, 2, 65-76.
- Suryawanshi, D. G., Sinha, P. M., Nair, M. V. (1996), "Evaluation of Adhesives and Supporting Materials for the Process of Lamination of Old Documents", *Restaurator*, 17, 4, 229-237.
- Szczepanowska, H. (1986), "Biodeterioration of Art Objects on Paper", *The Paper Conservator*, 10, 31-39.
- Tang, L. C. (1986), "Stabilization of Paper Through Sodium Borohydride Treatment", In: Needles, H.L, Zeronian, S.H. (eds), *Historic Textile and Paper Materials - Conservation and Characterization, Advances In Chemistry Series*, 212, Washington DC, American Chemical Society, 427-441.
- Tang, L.C. (1981), "Washing and Deacidifying Paper in the Same Operation", in: Williams, J.C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II, Advances in Chemistry Series*, 193, 63-86.

- Thompson, J. C. (1988), "Mass Deacidification: Thoughts on the Cunha Report", *Restaurator*, 9, 147-162.
- Tomazello, M.G.C., Wiendl, F.M. (1995), "The Applicability of Gamma Radiation to the Control of Fungi in Naturally Contaminated Paper", *Restaurator*, 16, 2, 93-99.
- Toth, F. H., Pokol, G., Gyore, J., Gal, S., (1985) *Proc. 8th ICTA, Thermochim. Acta*, 93, 405 – (1984) 80, 281.
- Tsuge, K., Wada, Y. (1962), "Effect of Sorbed Water on Dielectric Dispersion of Cellulose at Low Frequencies", *Journal of the Physical Society of Japan*, 17, 1, 156-164.
- Uyeda, T.T., Saito, K., Inaba, M., Okawa, A. (1999), "The effect of Cooking Agents on Japanese Paper", *Restaurator*, 20:3+4, 119-125.
- Valentin, N. (1986), "Biodeterioration of library materials: disinfection methods and new alternatives", *The Paper Conservator*, 10, 40-45.
- Valentin, N., Garcia, R., De Luis, O. (1998), Maekawa, S., "Microbial Control in Archives, Libraries and Museums by Ventilation Systems", *Restaurator*, 19:2, 85-107.
- Valentin, N., Preusser, F. (1990), "Insect Control by Inert Gases in Museums, Archives and Libraries", *Restaurator*, 11:1, 22-33.
- Vallas, P. (1993), "Mass Deacidification at the Bibliotheque Nationale (Sable-sur-Sarthe Center): Assessment after Two Years of Operation (late 1992)", *Restaurator*, 14, 1, 1-10.
- Van Gulik, R. (1997), "Treatment of iron-gall inks - methods and questions", In: *Iron-gall Ink Corrosion, Proceedings Workshop on Iron-gall Ink Corrosion*, Netherlands Institute for Cultural Heritage, Amsterdam, 47-50.
- Van Gulik, R., Kersten – Pampiglione, N. E. (1994), "A Closer Look at Iron Gall Ink Burn", *Restaurator*, 15:3, 173-187.
- VanderHart, D.L., Atalla, Rajai H. (1987), "Further Carbon-13 NMR Evidence for the Coexistence of Two Crystalline Forms in Native Celluloses", In (Atalla, Rajai H., ed.): *The Structures of Cellulose*, American Chemical Society, (ACS Symposium Series 340), 88-118.
- Vertommen, J., Rombaut, P., Kinget, R. (1998), "Internal and external structure of pellets made in a rotary processor", *International Journal of Pharmaceutics*, 161, 225-236.
- Vitale, T. (1988), "Observations on the theory, use and fabrication of the fritted glass bead small suction disk device", *The Paper Conservator*, 12, 47-67.
- Vodopivec, J., Cernic-Letnar, M. (1990), "Applying Synthetic Polymers to Conserve Cultural Property on Paper", *Restaurator*, 11:1, 34-47.
- Wachter, W., Liers, J, Becker, E (1996), "Paper Splitting at the German Library in Leipzig – Development from Craftsmanship to Full Mechanization", *Restaurator*, 17, 1, 32 - 42.
- Wallbacks, L., Edlund, U., Norden, B., Berglund, I. (1991), "Multivariate characterization of pulp using solid-state ¹³C NMR, FTIR, and NIR", *TAPPI Journal*, 74, 10, 201-206.
- Walker, B.F. (1977), "Morpholine Deacidification of Whole Books", In: John C. Williams, (Editor), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, *Advances In Chemistry Series*, 164, Washington DC, American Chemical Society, 72-87.
- Waterhouse, J. F., Barrett, T. D. (1991), "The aging characteristics of European handmade papers: 1400-1800", *TAPPI Journal*, 74, 10, 207-212.
- Weatherwax, R.C. (1977), "Collapse of Cell-Wall Pores during Drying of Cellulose", *Journal of Colloid and Interface Science*, 62, 3, 432-446.
- Webber, P., Thompson A. (1991), "An Introduction to the Parkes Collection of Japanese Papers", *The Paper Conservator*, 15, 5-16.
- Wedinger, R.S. (1991), "The FMC Mass Preservation System", *Restaurator*, 12, 1, 1-17.
- Weise, U., Paulapuro, H. (1996), "Relation between Fibre Shrinkage and Hornification", *Das Papier*, 50, 6, 328-333.

- Wendlandt, W.W (1986), *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, New York.
- Westermarck, S. (2000), "Mercury porosimetry of microcrystalline cellulose tablets: effect of scanning speed and moisture", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50, 319-325.
- Wexler, A. (2000), "Constant Humidity Solutions", *CRC Handbook*, 15-25.
- Whatman (2001a), "Filtration Products", Whatman International L.t.d., http://www.whatman.com/products/analytical/lit_library/filtration_uk.pdf
- Whatman (2001b), "Technical Reference - Filter Types", Whatman International L.t.d., http://www.whatman.com/tech_support/archives/tech_archives_002.html
- Whitmore, P. M., Bogaard, J. (1994), "Determination of the Cellulose Scission Route in the Hydrolytic and Oxidative Degradation of Paper", *Restaurator*, 15, 1, 26-45.
- Whitmore, P. M., Bogaard, J. (1995), "The Effect of Oxidation on the Subsequent Oven Aging of Filter Paper", *Restaurator*, 16, 1, 10-30.
- Wiley, J.H., Atalla, R.H. (1987), "Raman Spectra of Celluloses", In (Atalla, Rajai H., ed.): *The Structures of Cellulose*, American Chemical Society, (ACS Symposium Series 340), 151-168.
- Williams, J. C., Fowler, C. S., Lyon, M. S, Merrill, T. L. (1977), "Metallic Catalysts in the Oxidative Degradation of Paper", In: John C. Williams, (Editor), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, Advances In Chemistry Series, 164, Washington DC, American Chemical Society, 37-61.
- Williams, J.C. (1981), "The Effect of Humectant and Wet Strength Resin on the Folding Endurance of Alkalized Paper", in: Williams, J.C., ed., *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II*, Advances in Chemistry Series, 193, Washington DC, American Chemical Society, 205-216.
- Wilson, K.W., Parks, E.J. (1980), "Comparison of Accelerated Aging of Book Papers in 1937 with 36 Years Natural Aging", *Restaurator*, 4, 1-55.
- Wilson, W., Harvey, J., Mandel, J., Workman, T. (1955), "Accelerated Aging of Record Papers Compared with Normal Aging", *TAPPI Journal*, 38, 9, 543-548.
- Wilson, W.K. (1995), "Environmental Guidelines for the Storage of Paper Records", NISO Standard TR01-1995, NISO Press.
- Wilson, W.K., Golding, R.A., McClaren, R.H., Gear, J.L. (1981), "The Effect of Magnesium Bicarbonate Solutions on Various Papers", in: Williams, J.C., ed., *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II*, Advances in Chemistry Series, 193, 87-108.
- Wilson, W.K., Parks, E.J. (1979), "An Analysis of the Aging of Paper: Possible Reactions and their Effects on Measurable Properties", *Restaurator*, 3, 37-61.
- Wilson, W.K., Parks, E.J. (1983), "Historical survey of research at the National Bureau of Standards on materials for archival records", *Restaurator*, 5, 191-241.
- Wittekind J. (1994), "The Battelle Mass Deacidification Process: a New Method for Deacidifying Books and Archival Materials", *Restaurator*, 15:4, 189-207.
- Wunderlich, B. (1990), *Thermal Analysis*, Academic Press, INC, Boston.
- Yang, C.Q., Freeman, J.M. (1991), "Photo-oxidation of cotton cellulose studied by FTIR photoacoustic spectroscopy", *Applied Spectroscopy*, 45, 10, 1695-98.
- Yang, G.B.O. (1997) "Papermaking Traditions of Asia", *TAPPI Journal*, 80, 4, 49-54.
- Zappala, A., Cantoni, C., Palazzi, D., Vitrano, E., Cordone, L. (2001), "Effect of Trehalose Treatment on Paper Stability - Preliminary Experiments", *Restaurator*, 22, 1, 41-50.
- Zappala, M.G.P. (1997), "Conservation of Acid Paper: Studies Carried out in the Chemistry Laboratory of the Istituto Centrale per la Patologia del Libro", *Restaurator*, 18, 1, 12-24.
- Zou, X., Gurnagul, N. Uesaka (1993), "The role of lignin in the mechanical permanence of paper. Part I: effect of lignin content", *Journal of Pulp and Paper Science*, 19, 6, j235-j239.

- 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. (1996), "Prediction of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process", *Cellulose*, 3, 243-267.



Ελληνική

- Αλεξάνδρου, Ν. Ε., Βάρβογλη, Α. Γ. (1981), *Μαθήματα Οργανικής Χημείας*, Θεσσαλονίκη 1981.
- Ζερβός Σ., (2000), "Διερεύνηση κριτηρίων και μεθόδων αποτίμησης καταλληλότητας υλικών και επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού / αρχείων σε σχέση με τον σχεδιασμό των συνθηκών του περιβάλλοντος χώρου (Εφαρμογή στο ιστορικό αρχείο του ΚΚΕ)", Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, ΔΠΜΣ "Προστασία Μνημείων", Κατεύθυνση "Υλικά και Επεμβάσεις Συντήρησης".
- Κούκιος Μ. (1975), *Η Παραγωγή Χαρτοπολτού σε Συνδυασμό με την Παραλαβή Ζυμώσιμων Σακχάρων από τα Ελληνικά Άχυρα*, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Αθήνα.
- Μοροπούλου Α., (2003α) "Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών. Μεθοδολογία ενόργανων και μη καταστρεπτικών τεχνικών" Διδακτικές Σημειώσεις για το προπτυχιακό μάθημα κατεύθυνσης «Υλικά Ι» του 9ου εξαμ. Χημ. Μηχ., Αθήνα ΕΜΠ 506 σελ.
- Μοροπούλου Α., Ζερβός Σ. (2001) "Ειδικές Τεχνικές και Τεχνολογίες Συντήρησης Χαρτιού και Διατήρησης Αρχείων" Διδακτικές Σημειώσεις για τα Μαθήματα της Β' Κατεύθυνσης του ΔΠΜΣ του ΕΜΠ «Προστασία Μνημείων», Αθήνα ΕΜΠ (1999) 63 σελ., β' έκδοση (2000) 147 σελ., γ' έκδοση – CD-ROM (2001) 10,1 MB.
- Μοροπούλου, Α. (2001), "Επιστήμη και Τεχνική Υλικών και Επεμβάσεων Συντήρησης" Διδακτικές Σημειώσεις για τα Μαθήματα της Β' Κατεύθυνσης του ΔΠΜΣ του ΕΜΠ «Προστασία Μνημείων», Αθήνα ΕΜΠ (1999) 508 σελ., β' έκδοση (2000) 706 σελ., γ' έκδοση CD-ROM (2001) 53,0 MB.
- Μοροπούλου, Α. (2003), "Υλικά: Μηχανικές Ιδιότητες - Σχεδιασμός - Σύνθετα Υλικά" Διδακτικές Σημειώσεις για το προπτυχιακό μάθημα «Υλικά» του 7ου εξαμ. Χημ. Μηχ., Αθήνα ΕΜΠ 164 σελ.
- Μοροπούλου, Α., Κουή, Μ., Αναστασοπούλου, Ι., Μπατής, Γ., Καραγιάννη, Χ., Σιμιτζής, Ι., Υφαντής, Δ., Δημοτίκαλη, Δ., Ζουμπουλάκης Λ. (2003) "Ενόργανες και μη καταστρεπτικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών - Εφαρμογές στο εργαστήριο και επί τόπου" Εργαστηριακές Σημειώσεις για το προπτυχιακό μάθημα «Υλικά» του 7ου εξαμ. Χημ. Μηχ. 153 σελ.
- Οικονομίδης Δ., (1987), Σημειώσεις Μαθήματος Οργανικών Χημικών Βιομηχανιών, 1. Τεχνολογία Βιομηχανικής Αξιοποίησης των Κυτταρινούχων Φυτικών Υλών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα.
- Σαλή Τ. (1988), *Βασικές Αρχές Τήρησης Μουσειακών Συλλογών*, Αθήνα.
- Σιμιτζής, Ι. (2002), "Πολυμερή Υλικά", στο: Σημειώσεις για το μάθημα Υλικά 7^{ου} Εξαμήνου Χ-Μ ΕΜΠ, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.
- Χανδρινός, Ι. (1997), *Στοιχεία – Αρχές Χημικής Κινητικής και Κατάλυσης*, Τρίτη Έκδοση, Ε.Μ.Π.
- Χατζηϊωάννου, Θ.Π. (1978), *Ποιοτική Ανάλυσις και Χημική Ισορροπία*, 4η Έκδοση, Αθήνα.

Πρότυπα

- ASTM STANDARD D 446 – 00: Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers, 2000.
- ASTM STANDARD D 1795 – 96 (reapproved 2001): Standard Test Method for Intrinsic Viscosity of Cellulose, 1996.
- ASTM STANDARD D 2244 – 93: Test Method for Calculation of Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates, 1993.
- ASTM STANDARD E 313-96: Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally measured Color Coordinates, 1996.
- Australian Standard, AS 4390—1996, Records Management, Part 6, Storage, Appendix C, (<http://www.records.nsw.gov.au/publicsector/rk/storage/app02.htm>).
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 10716: Paper and board – Determination of alkali reserve, 1994.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 1924-1: Paper and board – Determination of tensile properties – Part 1: Constant rate of loading method, 1992.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 1924-2: Paper and board – Determination of tensile properties – Part 2: Constant rate of elongation method, 1992.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 1974: Paper – Determination of tearing resistance (Elmendorf method), 1990.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 287: Paper and board – Determination of moisture content – Oven –drying method, 1985.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 302: Pulps - Determination of kappa number, 1981.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 536: Paper and board – Determination of grammage, 1995.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 5626: Paper – Determination of folding endurance, 1993.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 5630-1: Paper and board – Accelerated ageing – Part 1: Dry heat treatment at 105 °C, 1991.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 5630-2: Paper and board – Accelerated ageing – Part 2: Moist heat treatment at 90 °C and 25% relative humidity, 1985.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 5630-3: Paper and board – Accelerated ageing – Part 3: Moist heat treatment at 80 °C and 65% relative humidity, 1996.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 5630-4: Paper and board – Accelerated ageing – Part 4: Dry heat treatment at 120 or 150 °C, 1986.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 5637: Paper and board – Determination of water absorption after immersion in water, 1989.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 6588: Paper, board and pulps – Determination of pH of aqueous extracts, 1981.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 9184-1: Paper, board and pulps – Fibre furnish analysis – Part 1: General method, 1990.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 9184-2: Paper, board and pulps – Fibre furnish analysis – Part 2: Staining guide, 1990.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 9184-3: Paper, board and pulps – Fibre furnish analysis – Part 3: Herzberg staining test, 1990.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 9184-4: Paper, board and pulps – Fibre furnish analysis – Part 4: Graff "C" staining test, 1990.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 9184-5: Paper, board and pulps – Fibre furnish analysis – Part 5: Lofton-Merritt staining test (modification of Wisbar), 1990.

- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 9184-6: Paper, board and pulps – Fibre furnish analysis – Part 6: Determination of fibre coarseness, 1994.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 9184-7: Paper, board and pulps – Fibre furnish analysis – Part 7: Determination of weight factor, 1994.
- INTERNATIONAL STANDARD: ISO 9706: Information and documentation – Paper for documents – Requirements for permanence, 1994.
- TAPPI TEST METHOD: T231 cm-85 (1985): Zero Span Breaking Length of Pulp
- TAPPI TEST METHOD: T401 OM-88 (1988): Fiber Analysis of Paper and Paperboard
- TAPPI TEST METHOD: T402 om-88 (1988): Standard Conditioning and Testing Atmospheres for Paper, Board, Pulp Handsheets and Related Products.
- TAPPI TEST METHOD: T403 om-85 (1985): Bursting Strength of Paper.
- TAPPI TEST METHOD: T404 om-87 (1987): Tensile Breaking Strength and Elongation of Paper and paperboard (Using Pendulum -Type Tester)
- TAPPI TEST METHOD: T410 om-88 (1988): Grammage of Paper and Paperboard (Weight Per Unit Area).
- TAPPI TEST METHOD: T412 om-90 (1990): Moisture in Paper and Paperboard.
- TAPPI TEST METHOD: T414 om-88 (1988): Internal Tearing Resistance of Paper (Elmerndorf-Type Method).
- TAPPI TEST METHOD: T425 om-86 (1986): Opacity of Paper
- TAPPI TEST METHOD: T452 om-87 (1987): Brightness of Pulp, Paper and Paperboard
- TAPPI TEST METHOD: T453 pm-85 (1985): Effect of Dry Heat on Properties of paper.
- TAPPI TEST METHOD: T460 om-88 (1988): Air Resistance of Paper.
- TAPPI TEST METHOD: T494 om-88 (1988): Tensile Breaking Properties of Paper and Paperboard (Using Constant Rate of Elongation Apparatus).
- TAPPI TEST METHOD: T509 om-88 (1988): Hydrogen Ion Concentration (pH) of paper Extracts - Cold Extraction Method.
- TAPPI TEST METHOD: T511 om-88 (1988): Folding Endurance of Paper (MIT Tester).
- TAPPI TEST METHOD: T519 om-86 (1986): Diffuse Opacity of Paper
- TAPPI TEST METHOD: T524 om-86 (1986): L,a, b, 45° 0° colorimetry of white and near-white paper and paperboard
- TAPPI TEST METHOD: T525 om-86 (1986): Diffuse Brightness of Pulp
- TAPPI TEST METHOD: T527 su-72 (1972): Color of paper and paperboard in CIE Y; x, y, or Y, dominant wavelength and excitation purity