

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΜΠ  
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**



**ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΝΤΥΠΟΥ ΑΡΧΕΙΑΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ  
ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΡΑΣΗ ΕΝΔΟΓΕΝΩΝ ΚΑΙ ΕΞΩΓΕΝΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΤΗ  
ΦΥΣΙΚΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ (ΧΑΡΤΙ)**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΔΗΜΟΥ ΣΤΕΛΛΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΛΟΥΚΑΣ ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ  
2021**



**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΜΠ  
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**



**ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΝΤΥΠΟΥ ΑΡΧΕΙΑΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ  
ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΡΑΣΗ ΕΝΔΟΓΕΝΩΝ ΚΑΙ ΕΞΩΓΕΝΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΤΗ  
ΦΥΣΙΚΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ (ΧΑΡΤΙ)**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΔΗΜΟΥ ΣΤΕΛΛΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΛΟΥΚΑΣ ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΤΡΟΠΗ:**

- 1. Α. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ**
- 2. Δ. ΜΑΜΜΑ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ**
- 3. Κ. ΦΙΛΛΙΠΟΠΟΥΛΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ**

**ΑΘΗΝΑ  
2021**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας με θέμα «ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΝΤΥΠΟΥ ΑΡΧΕΙΑΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΡΑΣΗ ΕΝΔΟΓΕΝΩΝ ΚΑΙ ΕΞΩΓΕΝΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΤΗ ΦΥΣΙΚΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ (ΧΑΡΤΙ)» συνάντησε την ευτυχή συγκυρία να υπάρχει πλέον μία πολύχρονη εμπειρία στα θέματα συντήρησης και αποκατάστασης στο Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ.

Σημαντικό μέρος των πειραμάτων, λόγω των ιδιαίτερων δυσκολιών στη λειτουργία των πανεπιστημίων τη χρονιά που πέρασε με την εξέλιξη της πανδημίας στη χώρα μας, εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Συντήρησης και Αποκατάστασης του Ιστορικού Αρχείου του ΚΚΕ και στο Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Λουκά Ζουμπουλάκη της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας. Τον κ. Θανάση Καραμπότσο, Ε.Τ.Ε.Π. του Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής για την καθοδήγηση και τη βοήθεια του στην εκπόνηση των πειραμάτων σε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Τον σύντροφο Παναγιώτη Μαυραντώνη, υπεύθυνο του Εργαστηρίου Συντήρησης και Αποκατάστασης του Ιστορικού Αρχείου του ΚΚΕ, καθώς και όλες τις συντρόφισσες και τους συντρόφους που με βοήθησαν.

**Με εκτίμηση,  
Δήμου Στέλλα**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη των καταλληλότερων μεθόδων για τη συντήρηση και την αποκατάσταση αρχαιικού υλικού μετά τη δράση ενδογενών και εξωγενών παραγόντων αποδόμησης της κυτταρινικής αλυσίδας.

Τέτοιοι παράγοντες που οδηγούν σε φθορά της φυσικής κυτταρίνης είναι οι υψηλές θερμοκρασίες, υψηλή υγρασία, η έκθεση σε ηλιακό φως, βιολογική φθορά λόγω ανάπτυξης μυκήτων και βακτηριδίων κ.α. Η έκταση της επίδρασης των παραπάνω παραγόντων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεση του χαρτιού του αρχαιικού υλικού που μελετάται. Η επίδραση είναι διαφορετική στην καθαρή κυτταρίνη ή στην ακάθαρτη και χημικά ή μηχανικά τροποποιημένη κυτταρίνη.

Βασικός συντελεστής στη συντήρηση είναι η επιβράδυνση της χημικής του υποβάθμισης που εξασφαλίζεται καταρχήν με σταθερές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας ώστε να διατηρείται το δυνατό σταθερή η φυσικοχημική σύσταση του χαρτιού.

Οι παραπάνω συνθήκες συμβάλλουν στην μη αποδόμηση της κυτταρίνης. Εξασφαλίζουν στο υλικό το 2-3% υγρασίας επί του βάρους του, δεν επιτρέπουν τις διαστολές και συστολές της κυτταρινικής αλυσίδας. Οι σταθερές συνθήκες αποτρέπουν την ανάπτυξη μούχλας που ευδοκιμεί σε υψηλά ποσοστά υγρασίας και θερμοκρασίας και μικρό-περιβάλλον όξινο.

Η απολύμανση – ουσιαστικά αποστείρωση του αρχαιικού υλικού από την αρχή και πριν την τελική τοποθέτηση των χαρτιών στον διαμορφωμένο κατάλληλα αρχαιικό χώρο, στην ουσία εκμηδενίζει την πιθανότητα εμφάνισης της μούχλας.

Η χημική επεξεργασία ολοκληρώνει την «ομπρέλα προστασίας» στο υλικό του αρχείου. Δίνοντας αλκαλικό απόθεμα στο χαρτί αδρανοποιείται η δράση των ενδογενών και εξωγενών παραγόντων αποδόμησης της κυτταρινικής αλυσίδας.

## **ABSTRACT**

The objective of the present study is to investigate the most appropriate methods for the maintenance and restoration of archival material after the effect of endogenous and exogenous degradation agents of the cellulose chain.

Such factors that lead to damage of the natural cellulose are high temperatures, high humidity, exposure to sunlight, biological damage due to the growth of fungi and bacteria, etc. The extent of the effect of the above factors largely depends on the composition of the paper of the archival material under study. The effect is different on pure cellulose or on crude and chemically or mechanically modified cellulose.

A key factor in maintenance is the deceleration of its chemical degradation which is ensured in principle by steady conditions of humidity and temperature in order to keep the physicochemical composition of the paper as stable as possible.

The above conditions contribute to the non-degradation of the cellulose. They provide the material with 2-3% (w/w) moisture, and they do not allow the expansion and contraction of the cellulose chain. Steady conditions prevent the growth of mold that thrives in high humidity and high temperature and acidic micro-environment as well.

Disinfection i.e. sterilization of the archival material from the beginning and prior to the final placement of the papers in the properly formed archival space, in essence eliminates the possibility of the appearance of mold.

The chemical treatment completes the protective shield to the file material. Providing alkaline deposit to the paper inactivates the action of endogenous and exogenous degradation factors of the cellulose chain.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	IV
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	V
ABSTRACT.....	VI
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	VII
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	X
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	XII
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	XIII
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	1
Θ Ε Ω Ρ Η Τ Ι Κ Ο Μ Ε Ρ Ο Σ .....	1
1 Κεφάλαιο: Το χαρτί.....	2
1.1 Ιστορία του χαρτιού.....	2
1.2 Παραγωγή του σύγχρονου χαρτιού.....	5
1.3 Σύσταση Χαρτιού.....	6
1.3.1. Η κυτταρίνη.....	7
1.3.2. Ημικυτταρίνες.....	10
1.3.3. Λιγνίνη.....	11
1.3.4. Άλλα συστατικά.....	12
1.4 Δομή του χαρτιού.....	13
2 Κεφάλαιο: Ιδιότητες του χαρτιού – Μηχανισμοί χημικής φθοράς.....	15
2.1 Υδρόλυση της κυτταρίνης.....	15
2.1.1 Οξίνη Υδρόλυση - Επίδραση οξέων.....	16
2.1.2 Επίδραση αλκαλίων – αλκαλικού pH.....	17
2.1.3 Ενζυματική υδρόλυση.....	17
2.2 Οξείδωση.....	18
2.3 Επίδραση θερμοκρασίας.....	18
2.4 Επίδραση του φωτός και των ιονιζουσών ακτινοβολιών.....	19
2.5 Επίδραση του νερού και της σχετικής υγρασίας.....	20
3 Κεφάλαιο: Αίτια και Μηχανισμοί φυσικής γήρανσης και φθοράς χαρτιού- ειδικοί μηχανισμοί χημικής φθοράς.....	21
3.1 Χημική φθορά.....	21
3.1.1 Οξίνη υδρόλυση.....	21
3.1.2 Χρωματικές μεταβολές.....	23
3.1.3 Αλωπεκίαση.....	24
3.1.4 Το πρόβλημα της διάβρωσης της μελάνης του σιδήρου.....	25

3.2	Επίδραση των ακραίων τιμών και των μεταβολών της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας.....	25
3.3	Μηχανική φθορά.....	26
3.4	Βιολογική φθορά.....	27
4	Κεφάλαιο: Μέθοδοι ελέγχου της αλλαγής της υφής, φύσης, χημικής σύστασης και δομής του χαρτιού.....	29
4.1	Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM).....	29
4.2	Οπτική Μικροσκοπία (OM).....	29
4.3	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier σε συνδυασμό με Μικροσκοπία (micro-FTIR).....	30
4.4	Προσδιορισμός Υδατοδιαλυτών Χρωριόντων.....	30
4.5	Μέτρηση Βαθμού Πολυμερισμού (ΒΠ) της Κυτταρίνης.....	30
4.6	Υπολογισμός αντοχής στις αναδιπλώσεις (Folding Endurance).....	31
4.7	Υπολογισμός εφελκυστικών ιδιοτήτων.....	31
4.8	Υπολογισμός αντίστασης στη διάρρηξη (ρήξη) των ινών (σκίσιμο) (Tearing Resistance).....	31
4.9	Μέτρηση υδατοαπορρόφησης.....	32
4.10	Τεχνητή Γήρανση.....	32
4.11	Ξήρανση υγρών βιβλίων και αρχείων.....	33
5	Κεφάλαιο: Θέματα δεοντολογίας και ηθικής, διαχείρισης και περιορισμών συντήρησης αρχειακού υλικού.....	34
5.1	Γενικές αρχές.....	34
5.2	Δεοντολογία και ηθική.....	34
5.3	Μέθοδοι συντήρησης αρχειακού υλικού.....	35
5.3.1	<i>Προληπτική Συντήρηση</i> .....	35
5.3.2	<i>Παρεμβατική Συντήρηση</i> .....	36
5.4	Διαχείριση και περιορισμοί στη συντήρηση.....	36
6	Κεφάλαιο: Κριτήρια εκτίμησης καταλληλότητας επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού.....	38
6.1	Μεθοδολογία εκτίμησης καταλληλότητας επεμβάσεων συντήρησης.....	38
6.2	Επιτυχής και ανεπιτυχής συντήρηση χαρτιού ή αρχειακού υλικού.....	38
6.3	Τεκμηρίωση της συντήρησης.....	40
7	Κεφάλαιο: Μέθοδοι Συντήρησης Χαρτιού.....	41
7.1	Προεργασία.....	41
7.2	Απολύμανση, απεντόμωση.....	41
7.3	Επιφανειακός/ στεγνός καθαρισμός.....	43
7.4	Υγρός Καθαρισμός.....	43
7.5	Χημική σταθεροποίηση.....	44
7.5.1	<i>Αποξίνιση</i> .....	44



7.5.2	Γενικές προδιαγραφές μεθόδων αποξίνισης.....	45
7.5.3	Αποξίνιση με υδατικά διαλύματα.....	45
7.5.4	Μέθοδοι μαζικής αποξίνισης.....	47
8	Κεφάλαιο: Αποκατάσταση μηχανικών φθορών.....	48
8.1	Συμπλήρωση χαρτιού.....	48
8.2	Στερέωση και ενίσχυση.....	48
8.3	Κόλλες και στερεωτικά.....	49
Π Ε Ι Ρ Α Μ Α Τ Ι Κ Ο Μ Ε Ρ Ο Σ .....		50
9	Κεφάλαιο: Η συντήρηση στο Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ.....	51
9.1	Η καταστροφική πλημμύρα του 1994.....	51
9.2	Η διαδικασία-τεχνική απολύμανσης του αρχειακού υλικού.....	53
9.2.1	Διαδικασία απολύμανσης.....	53
9.2.2	Διαδικασία Υποκαπνισμού.....	54
9.3	Σχόλια και παρατηρήσεις.....	55
10	Κεφάλαιο: Το περιβάλλον, οι προδιαγραφές φύλαξης και το Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ.....	57
10.1	Θερμοκρασία και υγρασία.....	57
10.2	Φως.....	58
10.3	Ποιότητα αέρα.....	58
10.4	Η κτιριακή υποδομή του Ιστορικού Αρχείου του ΚΚΕ.....	59
11	Κεφάλαιο: Χημική επεξεργασία του αρχειακού υλικού.....	61
11.1	Η διαδικασία αποξίνισης του χαρτιού.....	61
11.2	Περιγραφή δειγμάτων της παρούσας εργασίας.....	62
11.3	Αποτελέσματα- μετρήσεις pH σε δείγματα 20ετίας του Αρχείου του ΚΚΕ.....	64
11.4	Σχόλια και παρατηρήσεις.....	74
12	Κεφάλαιο: Χαρακτηρισμός δειγμάτων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	75
12.1	Αρχή της μεθόδου.....	75
12.2	Πειραματική διαδικασία.....	80
12.3	Αποτελέσματα.....	83
12.4	Σχολιασμός των αποτελεσμάτων.....	109
13	Κεφάλαιο: Συμπεράσματα.....	111
13.1	Γενικά συμπεράσματα.....	111
13.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	113
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		114

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

<b>Εικόνα 1.1-1.</b> Παραγωγή χαρτιού το 17 <sup>ο</sup> αιώνα στη Δυτική Ευρώπη. ( <a href="http://www.linkopingshistoria.se/1500-1700/1604-1700/">http://www.linkopingshistoria.se/1500-1700/1604-1700/</a> , Wikimedia Commons).....	3
<b>Εικόνα 1.1-2.</b> “Hollander” από τον Red 81 (Wikimedia Commons). Άδεια Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International, 3.0 Unported.....	4
<b>Εικόνα 1.2-3.</b> Κύλινδροι ξήρασης χαρτιού σε χαρτοποιητική μηχανή (περ. 1970). Wikimedia Commons, <a href="http://en.wikipedia.org/wiki/File:Papermaking_machine_at_a_paper_mill_near_Pensacol_a.jpg">http://en.wikipedia.org/wiki/File:Papermaking_machine_at_a_paper_mill_near_Pensacol_a.jpg</a> . Public Domain.....	5
<b>Εικόνα 1.3-4:</b> Μακρομόριο κυτταρίνης ( <a href="http://www1.lsbu.ac.uk/water/cellulose.html">http://www1.lsbu.ac.uk/water/cellulose.html</a> ).....	7
<b>Εικόνα 1.3-5:</b> Μακρομόριο κυτταρίνης. Η κυτταρίνη θεωρείται ότι προκύπτει από ν μόρια β-γλυκόζης C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> που συνδέονται μεταξύ τους με 1 → 4 β γλυκοζιτικούς δεσμούς με ταυτόχρονη απόσπαση ν-1 μορίων νερού. ( <a href="http://www1.lsbu.ac.uk/water/cellulose.html">http://www1.lsbu.ac.uk/water/cellulose.html</a> ).....	7
<b>Εικόνα 1.3-6:</b> Τρισδιάστατη απεικόνιση κυτταρίνης ( μαύρο: άνθρακας, κόκκινο: οξυγόνο, λευκό: υδρογόνο) ( <a href="http://el.wikipedia.org">http://el.wikipedia.org</a> . Cellulose - 3D- balls.png).....	8
<b>Εικόνα 1.3-7:</b> Τνες κυτταρίνης σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	9
<b>Εικόνα 1.3-8:</b> Μοντέλο θυσανωτού ινιδίου (Πηγή: Klemm et al., 1998, σελ. 15, σχ. 2.1.6).....	10
<b>Εικόνα 1.3-9:</b> Οι τρεις αρωματικές αλκοόλες που αποτελούν τις βασικές δομικές μονάδες της λιγνίνης (Gellerstedt 1996 σελ.. 93, εικ.1).....	11
<b>Εικόνα 1.3-10:</b> Χρωμοφόρες ομάδες που είτε υπάρχουν στη φυσική ή μετασχηματισμένη από την πολυτοποίηση λιγνίνη είτε σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της γήρασης του χαρτιού (Dence 1996 σελ. 164, εικ. 2).....	12
<b>Εικόνα 1.4-11:</b> Σχηματική παράσταση του κυτταρικού τοιχώματος ίνας κυτταρίνης. Τα μικροϊνίδια τοποθετούνται παράλληλα και σχηματίζουν επίπεδα που συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου ( Kato et al., 1999, σελ. 32, σχ. 4).....	14
<b>Εικόνα 2.1-12:</b> Μηχανισμός όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης.....	16
<b>Εικόνα 2.1-13:</b> Μηχανισμός β-αλκοξυ-απόσπασης Το Η στη θέση β του αλκοξειδίου, λόγω του ισχυρού (αρνητικού επαγωγικού φαινομένου) της ηλεκτραρνητικής ομάδας Χ (που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι καρβονύλιο, >C=O) είναι ελαφρά όξινο και μπορεί να αποσπαστεί σαν H <sup>+</sup> κατά την επίδραση μιας βάσης (Αλεξάνδρου 1981, σελ. 153).....	17
<b>Εικόνα 2.4-14:</b> Χαρακτηριστική περίπτωση καταστροφής χαρτιού κάτω από την επίδραση του φωτός (Αρχείο ΚΚΕ).....	20
<b>Εικόνα 3.1-15:</b> Εμφανή σημάδια αλωπεκίασης περιμετρικά του χαρτιού – χειροποίητη κάρτα εξόριστων του Άη Στράτη το 1957 – κάλεσμα σε εκδήλωση για τα 38 χρόνια του ΚΚΕ (Αρχείο ΚΚΕ)..	24
<b>Εικόνα 3.4-16:</b> Χαρακτηριστική περίπτωση ανάπτυξης μυκήτων σε χαρτί (Αρχείο ΚΚΕ).....	28
<b>Εικόνα 9.1-17:</b> Μέρος του Ιστορικού Αρχείου του ΚΚΕ μετά την πλημμύρα του 1994.....	51
<b>Εικόνα 9.1-18:</b> Στέγνωμα του αρχειακού υλικού μετά την πλημμύρα του 1994.....	52
<b>Εικόνα 9.2-19:</b> Εκρόφηση T-gas από χαρτί, φωτογραφικό φιλμ, ξύλο, δέρμα και δίκσο βινυλίου (Frank H. Hengemile, desorption of ethylene oxide from fumigated library materials).....	55
<b>Εικόνα 10.4-20:</b> Το αρχειοστάσιο του ΚΚΕ όπου διατηρούνται σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Ένα σημαντικό μέρος έχει ήδη ψηφιοποιηθεί.....	60
<b>Εικόνα 11.2-21:</b> Εμποτισμός και στέγνωμα των δειγμάτων στο εργαστήριο συντήρησης και αποκατάστασης.....	63
<b>Εικόνα 12.2-22:</b> Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM), μοντέλο JSM 6510-LV της εταιρείας JEOL.....	81
<b>Εικόνα 12.2-23:</b> Τοποθέτηση δειγμάτων στον δειγματοφορέα (δεξιά), σχεδιάγραμμα με τον αριθμό και τη θέση των δειγμάτων (αριστερά).....	82
<b>Εικόνα 12.2-24:</b> Τοποθέτηση δειγματοφορέα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	82

<i><b>Εικόνα 12.3-25α:</b> Φωτογραφίες των ανεπεξέργαστων δειγμάτων 1,2 (από πάνω προς τα κάτω) σε μεγεθύνσεις X200 (αριστερά) και X500 (δεξιά).....</i>	84
<i><b>Εικόνα 12.3-25β:</b> Φωτογραφίες των ανεπεξέργαστων δειγμάτων 3, 4 (από πάνω προς τα κάτω) σε μεγεθύνσεις X200 (αριστερά) και X500 (δεξιά).....</i>	85
<i><b>Εικόνα 12.3-26α:</b> Φωτογραφίες των επεξεργασμένων δειγμάτων 1E,2E (από πάνω προς τα κάτω) σε μεγεθύνσεις X200 (αριστερά) και X500 (δεξιά).....</i>	86
<i><b>Εικόνα 12.3-26β:</b> Φωτογραφίες των επεξεργασμένων δειγμάτων 3E, 4E (από πάνω προς τα κάτω) σε μεγεθύνσεις X200 (αριστερά) και X500 (δεξιά).....</i>	87
<i><b>Εικόνα 12.3-27:</b> Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 1 από το SEM.....</i>	91
<i><b>Εικόνα 12.3-28:</b> Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 1E από το SEM.....</i>	92
<i><b>Εικόνα 12.3-29:</b> Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 2 από το SEM.....</i>	96
<i><b>Εικόνα 12.3-30:</b> Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 2E από το SEM.....</i>	97
<i><b>Εικόνα 12.3-31:</b> Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 3 από το SEM.....</i>	101
<i><b>Εικόνα 12.3-32:</b> Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 3E από το SEM.....</i>	102
<i><b>Εικόνα 12.3-33:</b> Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 4 από το SEM.....</i>	106
<i><b>Εικόνα 12.3-34:</b> Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 4E από το SEM.....</i>	107

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

<i>Πίνακας 3.2-1: Σχετικές ταχύτητες γήρανσης του χαρτιού σε διαφορετικές υγρασίες και σχετικές υγρασίες (Wilson, 1995).....</i>	<i>26</i>
<i>Πίνακας 11.2-2: Τα δείγματα της εργασίας.....</i>	<i>63</i>
<i>Πίνακας 11.3-3: Πορεία του pH σε επεξεργασμένα δείγματα ντοκουμέντα του ιστορικού αρχείου.....</i>	<i>66</i>
<i>Πίνακας 11.3-4: Εξέλιξη του pH μη επεξεργασμένων χημικά ντοκουμέντων εντός συνθηκών συντήρησης.....</i>	<i>69</i>
<i>Πίνακας 11.3-5: Πορεία της τιμής του pH για επεξεργασμένο και μη επεξεργασμένο χημικά δείγμα (Δείγμα 6), το οποίο βρίσκεται σε «συνθήκες παντός καιρού».....</i>	<i>72</i>
<i>Πίνακας 12.3-6: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 1 σε τάση 20kV.....</i>	<i>89</i>
<i>Πίνακας 12.3-7: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 1E σε τάση 20kV.....</i>	<i>89</i>
<i>Πίνακας 12.3-8: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 2 σε τάση 20kV.....</i>	<i>94</i>
<i>Πίνακας 12.3-9: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 2E σε τάση 20kV.....</i>	<i>94</i>
<i>Πίνακας 12.3-10: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 3 σε τάση 20kV.....</i>	<i>99</i>
<i>Πίνακας 12.3-11: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 3E σε τάση 20kV.....</i>	<i>99</i>
<i>Πίνακας 12.3-12: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 4 σε τάση 20kV.....</i>	<i>104</i>
<i>Πίνακας 12.3-13: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 4E σε τάση 20kV.....</i>	<i>104</i>
<i>Πίνακας 12.4-14: Ποσοστιαία αύξηση του ασβεστίου Ca (%) των επεξεργασμένων δειγμάτων συγκριτικά με τα ανεπεξέργαστα.....</i>	<i>109</i>

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

<i>Διάγραμμα 12.3-1: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 1 σε τάση 20kV...</i>	90
<i>Διάγραμμα 12.3-2: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 1E σε τάση 20kV..</i>	90
<i>Διάγραμμα 12.3-3: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 2 σε τάση 20kV...</i>	95
<i>Διάγραμμα 12.3-4: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 2E σε τάση 20kV..</i>	95
<i>Διάγραμμα 12.3-5: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 3 σε τάση 20kV..</i>	100
<i>Διάγραμμα 12.3-6: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 3E σε τάση 20kV</i>	100
<i>Διάγραμμα 12.3-7: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 4 σε τάση 20kV.</i>	105
<i>Διάγραμμα 12.3-8: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 4E σε τάση 20kV.</i>	105

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<i>Σχήμα 12.1-1: Σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) (Skoog, Holler, Nieman, 2002).....</i>	<i>76</i>
<i>Σχήμα 12.1-2: Προσομοίωση τροχιών ηλεκτρονίων που δείχνουν τον όγκο σκέδασης ηλεκτρονίων 20keV σε δείγμα σιδήρου (αριστερά) 5 ηλεκτρόνια, (δεξιά) 100 ηλεκτρόνια (Skoog, Holler, Nieman, 2002).....</i>	<i>79</i>
<i>Σχήμα 12.1-3: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης – δείγματος (Skoog, Holler, Nieman, 2002).....</i>	<i>80</i>

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

# 1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΤΟ ΧΑΡΤΙ

## 1.1 Ιστορία του χαρτιού

Τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο ως υποστρώματα γραφής και καλλιτεχνικής δημιουργίας ήταν λίθοι στη φυσική τους μορφή και αργότερα λίθοι κατεργασμένοι, πλίνθινες πλάκες και μέταλλα, τα οποία χαρασσονταν ή σκαλίζονταν με αιχμηρά αντικείμενα.

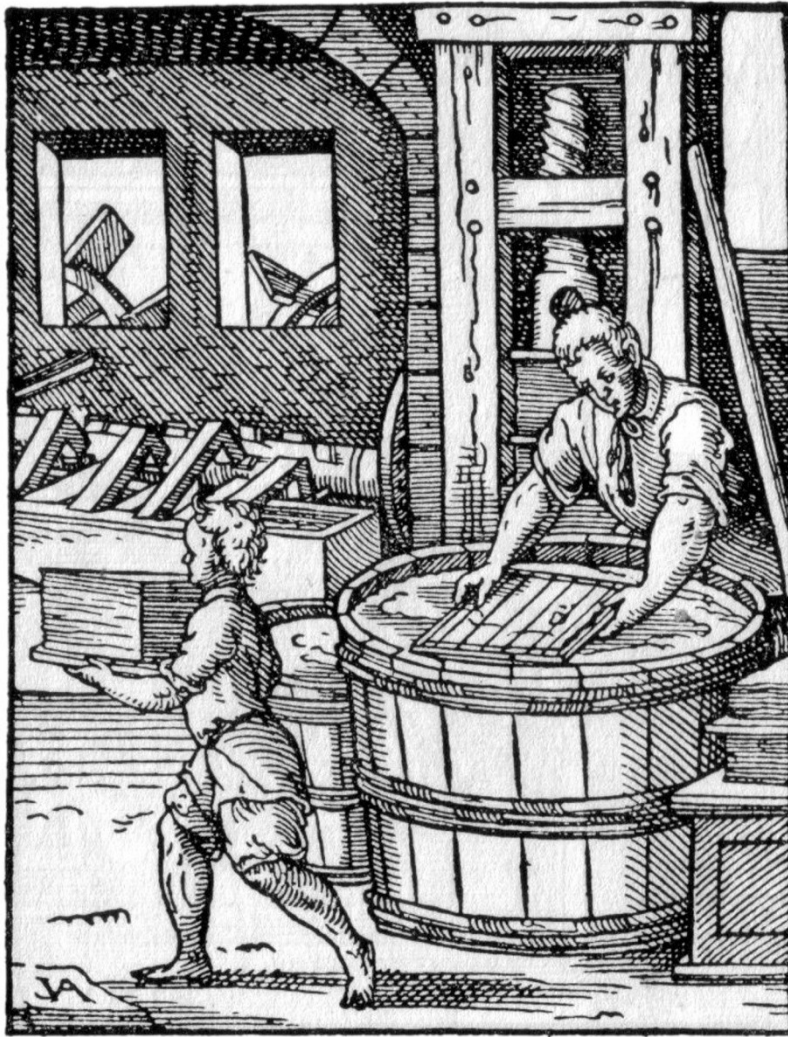
Τα φύλλα, για παράδειγμα του φοίνικα, αλλά και ο φλοιός ορισμένων δέντρων εξυπηρέτησαν τον ίδιο σκοπό μετά από απλή επεξεργασία. Η εφεύρεση της περγαμηνής (parchment από επεξεργασία πρόβειου δέρματος και vellum από δέρμα μοσχαριού) αποδίδεται στον βασιλιά της Περγάμου (197-159 π.Χ.), αλλά υπάρχουν στοιχεία ότι η χρήση της ξεκινά τουλάχιστον από το 1000 περίπου π.Χ. Ο αιγυπτιακός πάπυρος αποτελεί ίσως το υπόστρωμα γραφής των αρχαίων που πλησιάζει περισσότερο στο χαρτί, χωρίς να μπορεί όμως να θεωρηθεί πραγματικό χαρτί [1,2]. Ο πάπυρος κατασκευαζόταν από αλληπάλληλα στρώματα κοπανισμένων λωρίδων κορμού του φυτού πάπυρου, κολλημένα μεταξύ τους με αμυλόκολλα ή με την κολλώδη ουσία που εκκρίνεται από το ίδιο το φυτό.

Πραγματικό χαρτί θεωρείται το υλικό που προέρχεται από διαχωρισμένες ίνες κυτταρίνης, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας φύλλο, καθώς αποτίθενται από υδατικό αιώρημα. Το πρώτο πραγματικό χαρτί κατασκευάστηκε στην Κίνα. Η ανακάλυψή του αποδίδεται στον Τσάι Λουν γύρω στο 105 μ.Χ. Υπάρχουν ενδείξεις ότι πριν από 2000 χρόνια περίπου κατασκευαζόταν εκεί χαρτί από άχρηστα υφάσματα και δίχτυα, ίνες μπαμπού, ραμή (είδος φυτού σαν το λινάρι) και από τον φλοιό μουριάς (paper mulberry).

Η τεχνική ήταν απλή. Μετά την πολτοποίηση της πρώτης ύλης, ακολουθούσε αραίωση του πολτού με νερό μέσα σε κάδους. Το χαρτί σχηματιζόταν με απόθεση του πολτού σε κόσκινα κατασκευασμένα από μπαμπού και μεταξωτά νήματα, όπως αυτά σηκώνονταν μέσα από τους κάδους, ήταν δηλαδή το προϊόν της διήθησης του χαρτοπολτού. Το αρχαιότερο χαρτί που έχει ανακαλυφθεί βρέθηκε στο Μεγάλο Σινικό Τείχος, ήταν κατασκευασμένο από κουρέλια και χρονολογείται από το 105 μ.Χ. [1,2].

Τον 4° αιώνα κατασκευάζεται χαρτί από τα ίδια υλικά, αλλά εισάγεται το κολλάρισμα με φυτική κόλλα ή άμυλο. Τον 8° αιώνα (751) Κινέζοι χαρτοποιοί έρχονται στη Σαμαρκάνδη. Το 793 παράγεται για πρώτη φορά χαρτί κολλαρισμένο με άμυλο στη Βαγδάτη. Τον 8° και τον 9° αιώνα κατασκευάζεται χαρτί στην Αίγυπτο από πρώτη ύλη βαμβάκι ή λινό κολλαρισμένο με αμυλόκολλα. Από τη Βόρεια Αφρική η τέχνη της χαρτοποιίας περνάει στην Ισπανία. Ο πρώτος ευρωπαϊκός χαρτόμυλος που αναφέρεται στην ιστορία ήταν στην Χαντίνα κοντά στη Valencia (1151). Το 1276 λειτουργεί στο Fabriano της Ιταλίας ο πρώτος ιταλικός χαρτόμυλος. Το 1228 έχουμε τα πρώτα γερμανικά χειρόγραφα σε χαρτί και γύρω στο 1390 λειτουργεί ο πρώτος χαρτόμυλος στη Γερμανία. [1,2].





*Εικόνα 1.1-1: Παραγωγή χαρτιού το 17<sup>ο</sup> αιώνα στη Δυτική Ευρώπη.  
<http://www.linkopingshistoria.se/1500-1700/1604->, Wikimedia Commons)*

Μέχρι το τέλος του 18<sup>ου</sup> έως και τα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα (περίπου 1850) το χαρτί κατασκευαζόταν στη Δύση από άχρηστα υφάσματα, τα οποία, αφού κόβονταν σε μικρά κομμάτια, αφήνονταν στο νερό από 5 έως 30 ημέρες να ζυμωθούν. Ακολουθούσε προσθήκη ασβέστη και χτύπημα (κοπάνισμα) μέχρι να χωριστούν σε ίνες. Το χτύπημα του πολτού γινόταν αρχικά με χειροποίητους κόπανους και αργότερα με ειδικές μηχανές (stampers). Το χτύπημα, εκτός του διαχωρισμού των ινών και τη δημιουργία ινιδίων (fibrillation), προκαλούσε σημαντικές μεταβολές σε αυτές. Οι μεταβολές αυτές είχαν ως συνολικό αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγαλύτερων επιφανειών επαφής μεταξύ των ινών, απαραίτητη προϋπόθεση για τη δημιουργία ενός φύλλου χαρτιού με επαρκείς μηχανικές αντοχές. Το πλύσιμο, η προσθήκη ασβέστη και το άπλωμα στον ήλιο είχαν κυρίως στόχο τη λεύκανση των κουρελιών, και ο κύκλος αυτός επαναλαμβανόταν όσες φορές χρειαζόταν μέχρι να επιτευχθεί το προσδοκώμενο τελικό αποτέλεσμα. Ο πολτός αραιωνόταν με νερό μέσα σε ξύλινους κάδους. Ο χαρτοποιός (vatman) βύθιζε στον κάδο το κόσκινο, στραγγίζοντας έτσι μια ποσότητα χαρτοπολτού. Οι ίνες κατακάθιζαν στο κόσκινο και σχημάτιζαν το φύλλο του χαρτιού. Τα φύλλα αυτά τοποθετούνταν πάνω σε τεντωμένα υφάσματα (κετσέδες), πιέζονταν για να φύγει το νερό και αφήνονταν να στεγνώσουν [3,4].

Η ανακάλυψη της τυπογραφίας (γύρω στο 1450), η Αναγέννηση και η Μεταρρύθμιση (1517) δημιούργησαν μεγάλες ανάγκες σε χαρτί. Από το 1680, διάφορες διαδικασίες της παραγωγής χαρτιού

αρχίζουν να γίνονται με μηχανές. Τότε εμφανίστηκε στην Ολλανδία η μηχανή Hollander, η οποία αντικατέστησε σταδιακά μέσα σε μια εκατονταετία την προηγούμενη διαδικασία πολτοποίησης. Η μηχανή αυτή άλεθε με μηχανικό τρόπο την πρώτη ύλη και ταυτόχρονα χτύπαγε τον χαρτοπολτό. Το 1798 παρουσιάζεται από τον Νικόλαο-Λούις Ρόμπερτς μία μηχανή για παραγωγή μακριών (15 μέτρων) ρολών χαρτιού. Το 1806 τελειοποιούνται οι υπάρχουσες μηχανές με την προσθήκη μακριών παραλληλόγραμμων ή κυκλικών κόσκινων (μηχανή Fourdiner), ενώ το 1820 εισάγεται το στέγνωμα των ρολών του χαρτιού με κυλίνδρους θερμαινόμενους με ατμό, καθώς και διάφοροι αυτοματισμοί. [3,4].



*Εικόνα 1.1-2: “Hollander” από τον Red 81 (Wikimedia Commons). Άδεια Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International, 3.0 Unported.*

Το 1765 αρχίζει παράλληλα η έρευνα για πιο φθηνές πρώτες ύλες. Δοκιμές γίνονται με ξυλοπολτό από κωνοφόρα, αμπέλια και άχυρα και το 1774 χρησιμοποιείται άχρηστο χαρτί. Το 1780 στη Γαλλία κατασκευάζεται χαρτί από άχυρο. Γύρω στο 1840-1845 αρχίζει να χρησιμοποιείται ο ξυλοπολτός ως πρώτη ύλη και το 1846 καθιερώνεται με την επικράτηση της μηχανής πολτοποίησης του ξύλου. Έτσι ξεκινά η ιστορία της σύγχρονης χαρτοποιίας.

Το 1851 παράγεται χαρτί με επεξεργασία του ξυλοπολτού με καυστικό νάτριο (soda process – Hugh Burgess & Charles Watt) και το 1857 επινοείται η όξινη μέθοδος πολτοποίησης (sulfite process – Benjamin & Richard Tilgham). Το 1884 χρησιμοποιούνται θειικά άλατα για επεξεργασία του πολτού (sulfate pulp – Kraft process – Carl Dahl). Από τότε η βιομηχανία χαρτιού ακολουθεί τις σύγχρονες εξελίξεις της τεχνολογίας, αυτοματοποιείται και αναπτύσσει μεθόδους συνεχούς και μαζικής παραγωγής χαρτιού. [1,2,3,4].

## 1.2 Παραγωγή του σύγχρονου χαρτιού

Η βασική αρχή πάνω στην οποία στηρίζεται η κατασκευή του χαρτιού έχει παραμείνει αναλλοίωτη από την αρχική σύλληψή της. Σχεδόν όλες οι τεχνολογικές εξελίξεις στον τομέα της παραγωγής του χαρτιού είχαν και έχουν ως στόχο την αύξηση της παραγωγής, τη μείωση του κόστους και την

εξεύρεση φτηνών και εύχρηστων πρώτων υλών, με όχι πάντα θετικό αποτέλεσμα στην ποιότητα του χαρτιού.



*Εικόνα 1.2-3 : Κύλινδροι ξήρανσης χαρτιού σε χαρτοποιητική μηχανή (περ. 1970). Wikimedia Commons, .Public Domain.*

Οι σύγχρονες μέθοδοι παραγωγής χρησιμοποιούν μηχανές και ως πρώτη ύλη το ξύλο, το οποίο πολτοποιείται με διάφορες τεχνικές. Ο ξυλοπολτός, ανάλογα με την επιθυμητή ποιότητα του τελικού προϊόντος υφίσταται διάφορες μηχανικές ή και χημικές επεξεργασίες. Οι μέθοδοι πολτοποίησης καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του παραγόμενου χαρτιού.

Τα κύρια είδη πολτών είναι τα εξής [5]:

- **Μηχανικός Πολτός** (Mechanical Pulp, MP):

Ο διαχωρισμός των ινών του ξύλου επιτυγχάνεται με μηχανική επεξεργασία. Οι μηχανικοί πολτοί περιέχουν σημαντικές ποσότητες λιγνίνης, και έτσι έχουν μεγαλύτερη απόδοση σε τελικό προϊόν από τους χημικούς πολτούς. Για τον ίδιο λόγο, όμως, παράγουν χαμηλότερης ποιότητας χαρτί που κιτρινίζει γρήγορα κατά την έκθεσή του στο φως.

- **Ξυλοπολτοί** (Groundwood Pulp, GP):

Πολτοί που παρασκευάζονται από καθαρισμένους και αποφλοιωμένους κορμούς δέντρων, οι οποίοι πιέζονται πάνω σε μια ταχέως περιστρεφόμενη μυλόπετρα που αποσπά τις ίνες του ξύλου από τη θέση τους. Η αντοχή των ινών μπορεί να ρυθμιστεί χρησιμοποιώντας πέτρες διαφορετικών επιφανειών. Τέτοιοι ξυλοπολτοί είναι:

- **Ξυλοπολτοί Λίθου** (Stone Groundwood Pulp, SG): Ξυλοπολτοί που παρασκευάζονται με παραδοσιακό τρόπο.
- **Ξυλοπολτοί Πίεσης** (Pressure Groundwood Pulp, PG): Νεότερη μέθοδος κατά την οποία χρησιμοποιείται πολύ μεγαλύτερη πίεση και θερμοκρασία από την παραδοσιακή. Έτσι, παρασκευάζονται πολτοί μεγαλύτερης αντοχής.

- **Διυλισμένοι Ξυλοπολτοί** (Refiner Wood Pulp):

Παρασκευάζονται με λειοτρίβηση κομματιών ξύλου, πριονιδιών ή υπολειμμάτων άλλων επεξεργασιών ξύλου ανάμεσα από δύο περιστρεφόμενες μεταλλικές πλάκες. Η απλούστερη μέθοδος της κατηγορίας είναι ο **Διυλισμένος Μηχανικός Πολτός** (Refiner Mechanical Pulp, RMP), κατά την οποία η πρώτη ύλη προθερμαίνεται πριν από την επεξεργασία, χωρίς άλλη προσφορά ενέργειας, πλην της μηχανικής.

- **Χημικός Πολτός** (Chemical Pulp, CP):

Πολτός που παρασκευάζεται από την επεξεργασία του ξύλου με διάφορα χημικά. Η χημική επεξεργασία αφαιρεί μεγάλα ποσοστά της μη ινώδους λιγνίνης και μειώνει την απόδοση. Το χαρτί που παρασκευάζεται από χημικούς πολτούς έχει γενικά καλύτερες μηχανικές αντοχές και οπτικές ιδιότητες απ' αυτό από μηχανικούς πολτούς. Οι πιο κλασικές μέθοδοι παραγωγής χημικών πολτών είναι οι εξής: Μέθοδος Θειωδών, Μέθοδος Σόδας, Μέθοδος Θεικών.

- **Ημιχημικοί πολτοί** (Semicheical pulps):

Χημικοί πολτοί των οποίων η επεξεργασία σταματά σε υψηλότερες αποδόσεις και περιεκτικότητες λιγνίνης από τους καθαρά χημικά πολτούς. Οι πολτοί αυτοί συνήθως χρησιμοποιούνται αλεύκαστοι στα χαρτοκιβώτια συσκευασίας.

### 1.3 Σύσταση Χαρτιού

Ανάλογα με την πρώτη ύλη που έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή του, τη μέθοδο και την εποχή παραγωγής, καθώς και τη χρήση για την οποία προορίζεται, το χαρτί μπορεί να περιέχει διάφορα συστατικά. Ιστορικό χαρτί που έχει παραχθεί πριν το 1850 περίπου, έχει πιθανότατα παραχθεί από κουρέλια (κυτταρινικής προέλευσης, κυρίως λινά, καννάβινα ή βαμβακερά, με τα τελευταία να χρησιμοποιούνται περισσότερο μετά το 1800), έχει υποστεί υδροφοβίωση (κολλάρισμα) με ζωική κόλλα (μια ακατέργαστη μορφή ζελατίνης), μπορεί να περιέχει στύψη (διπλό θεικό αλάτι καλίου-αργιλίου) σε μικρές ποσότητες και συνήθως περιέχει αρκετή ποσότητα αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου, που το καθιστούν αλκαλικό, ουδέτερο ή ελαφρά όξινο. Το λινό, το καννάβι και το βαμβάκι αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, και περιέχουν μικρές ποσότητες ημικυτταρινών και λιγνίνης, οι οποίες είναι ακόμα μικρότερες στο τελικό προϊόν. Έτσι, λόγω της πρώτης ύλης κατασκευής του, το ιστορικό χαρτί αυτής της περιόδου ονομάζεται συχνά χαρτί από κουρέλια (rag paper) και περιέχει σχεδόν αποκλειστικά κυτταρίνη και πολύ μικρές ποσότητες ημικυτταρινών και λιγνίνης. Ειδικά τα χαρτιά από βαμβάκι αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από πολύ καλής ποιότητας κυτταρίνη. Το χαρτί από κουρέλια, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε κυτταρίνη καλής ποιότητας, του pH και της ζελατίνης που περιέχει, έχει συνήθως καλή αντοχή στη γήρανση [2,4].

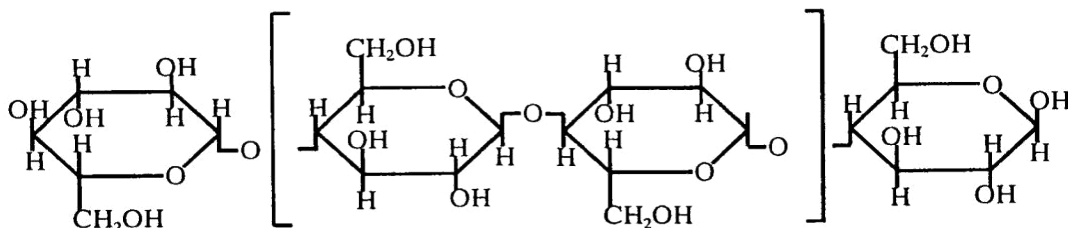
Χαρτί που έχει παραχθεί μετά το 1850 περίπου, έχει πιθανότατα παραχθεί από ξυλοπολτό. Το ξύλο, εκτός από κυτταρίνη και ημικυτταρίνες, περιέχει μεγάλες ποσότητες λιγνίνης. Έτσι, το χαρτί αυτό, ανάλογα με τη μέθοδο πολτοποίησης, μπορεί να περιέχει από ίχνη (λευκασμένος χημικός πολτός υψηλής ποιότητας) μέχρι και σημαντικές ποσότητες λιγνίνης (μηχανικός πολτός). Ταυτόχρονα, συνήθως περιέχει κολοφώνιο και θειικό αργίλιο, ένα συνδυασμό χημικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για την υδροφοβίωση του χαρτιού και ο οποίος το καθιστά όξινο. Το χαμηλό του pH καθώς και η συνήθως υποβαθμισμένη κυτταρίνη που περιέχει, το καθιστούν χημικά ασταθές και με χαμηλή αντοχή στη γήρανση [2,4].

Τα τελευταία χρόνια (μετά το 1980), η βιομηχανία χαρτιού στράφηκε στην παραγωγή αλκαλικού χαρτιού. Το χαρτί αυτό κατασκευάζεται από ξυλοπολτό, αλλά χρησιμοποιείται ένα νέο σύστημα υδροφοβίωσης που δεν είναι όξινο. Αντιθέτως, στα σύγχρονα αλκαλικά χαρτιά προστίθεται σημαντική ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου, η οποία καθιστά το χαρτί αλκαλικό και του προσδίδει αυξημένη αντοχή στη γήρανση.

Τα κύρια συστατικά του χαρτιού είναι η **κυτταρίνη**, οι **ημικυτταρίνες** και η **λιγνίνη**, καθώς μπορεί να εμπεριέχονται και διάφορα πρόσθετα και προσμίξεις.

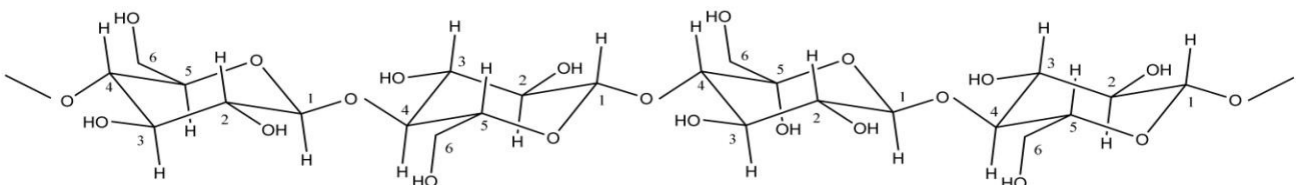
### 1.3.1. Η κυτταρίνη

Η φυσική κυτταρίνη [6] είναι μια οργανική ένωση με χημικό τύπο  $[C_6H_{10}O_5]_n$  και ανήκει στην κατηγορία των μη σακχαροειδών ομοπολυσακχαριτών.



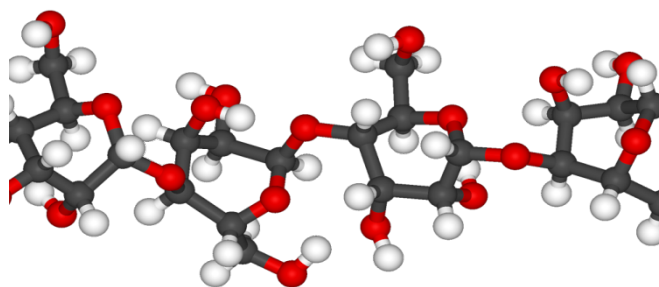
*Εικόνα 1.3-4: Μακρομόριο κυτταρίνης (.*

Η κυτταρίνη θεωρείται ότι προκύπτει από  $n$  μόρια  $\beta$ -D-γλυκόζης  $C_6H_{12}O_6$  που συνδέονται μεταξύ τους με  $1 \rightarrow 4$   $\beta$  γλυκοζιτικούς δεσμούς με ταυτόχρονη απόσπαση  $n-1$  μορίων νερού [7]. Στην κατεύθυνση της αλυσίδας, η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι ένα μόριο κελλοβιόζης (2 μόρια γλυκόζης, μήκος 1,03 nm).



*Εικόνα 1.3-4: Μακρομόριο κυτταρίνης. Η κυτταρίνη θεωρείται ότι προκύπτει από  $n$  μόρια  $\beta$ -γλυκόζης  $C_6H_{12}O_6$  που συνδέονται μεταξύ τους με  $1 \rightarrow 4$   $\beta$  γλυκοζιτικούς δεσμούς με ταυτόχρονη απόσπαση  $n-1$  μορίων νερού. (.*

Τα μόρια της γλυκόζης στην αλυσίδα της κυτταρίνης, όπως έχει καταδειχθεί 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 [8].



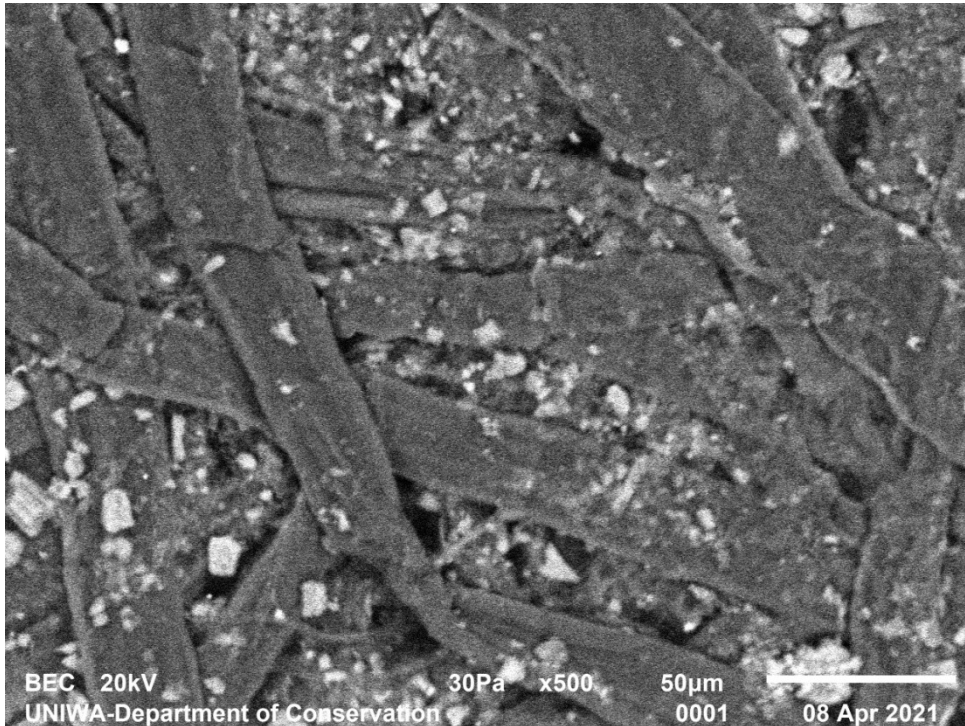
**Εικόνα 1.3-6:** Τρισδιάστατη απεικόνιση κυτταρίνης (μαύρο: άνθρακας, κόκκινο: οξυγόνο, λευκό: υδρογόνο) (Cellulose - 3D- balls.png).

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<sub>2</sub>OH) θεωρείται σήμερα ότι είναι t – g (trans-gauche) [9].

Η ύπαρξη ενδομοριακών δεσμών Η μεταξύ των O-3-H και O-5 και μεταξύ των O-6 και O-2-H δύο διαδοχικών μονάδων ανυδρογλυκοκυττανόζης στο μακρομόριο της φυσικής κρυσταλλικής κυτταρίνης έχει διαπιστωθεί από δεδομένα XRD (X-Ray Diffraction *Spectroscopy*, Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων Χ), NMR (Nuclear Magnetic Resonance, Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού) και IR (Infra Red *Spectroscopy*, Φασματοσκοπία Υπερύθρου) και θεωρείται καθοριστική για την διαμόρφωση της αλυσίδας της, που μπορεί προσεγγιστικά να παρασταθεί με μια 1,2 έλικα. 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 [10].

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. Δεν υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου στην φυσική κυτταρίνη ανάμεσα στα επίπεδα, μόνο ασθενείς δυνάμεις Van der Waals στην κατεύθυνση του c-άξονα [11,12].

Η κυτταρίνη βρίσκεται τόσο σε κρυσταλλική όσο και σε μη κρυσταλλική μορφή. Η συνένωση πολλών πολυμερικών αλυσίδων οδηγεί στο σχηματισμό μικροϊνιδίων (microfibrils), τα οποία με τη σειρά τους ενώνονται για να σχηματίσουν ίνες και με αυτόν τον τρόπο η κυτταρίνη μπορεί να αποκτήσει κρυσταλλική δομή. Τα ινίδια (fibrils) της κυτταρίνης δεν έχουν ομοιόμορφη σύσταση και αποτελούνται από περιοχές χαμηλής τάξης που εναλλάσσονται με περιοχές πολύ υψηλής κρυσταλλικής τάξης. Η κάθε ίνα (fibre) του χαρτιού προκύπτει από ινίδια και αυτά από μικροϊνίδια που αποτελούνται από πολλά παράλληλα τοποθετημένα μακρομόρια συνδεδεμένα μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. [11,12].



*Εικόνα 1.3-7: Ίνες κυτταρίνης σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).*

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, μια αλυσίδα κυτταρίνης ελίσσεται μεταξύ περιοχών υψηλής κρυσταλλικότητας (μικροκρυσταλλίτες) περνώντας ενδιάμεσα από περιοχές χαμηλής κρυσταλλικότητας (άμορφες περιοχές) [8,13]. 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  $^{13}\text{C}$  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. Οι άμορφες περιοχές είναι πιο ευάλωτες στη χημική προσβολή, επειδή οι κρυσταλλικές δεν επιτρέπουν την είσοδο των μορίων των αντιδραστηρίων σε αυτές. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του φυσικού βαμβακιού είναι περίπου 60% και του σουλφιτικού ξυλοπολτού 50% [14,15].



**Εικόνα 1.3-8:** Μοντέλο θυσανωτού ινιδίου (Πηγή: Klemm et al., 1998, σελ. 15, σχ. 2.1.6).

Το μοριακό βάρος της κυτταρίνης δεν είναι σαφώς καθορισμένο και κυμαίνεται μεταξύ 100.000 - 1.000.000. Η ποιότητα του χαρτιού συνδέεται άμεσα με το βαθμό πολυμερισμού της κυτταρίνης που περιέχεται σε αυτό [7,10]. Ως **Βαθμός Πολυμερισμού** (Degree of Polymerization, DP) της κυτταρίνης ορίζεται ο μέσος αριθμός μορίων γλυκόζης σε κάθε μακρομόριο κυτταρίνης ενός συγκεκριμένου δείγματος. Όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός πολυμερισμού, τόσο πιο μεγάλο είναι το μήκος του μακρομορίου της κυτταρίνης. Ο βαθμός πολυμερισμού για το βαμβάκι κυμαίνεται γύρω στο 7.700, για την κυτταρίνη από ξύλο γύρω στο 3.000, ενώ για τον επεξεργασμένο ξυλοπολτό από 600 έως 1.600. Η ποιότητα του χαρτιού συνδέεται άμεσα με τον βαθμό πολυμερισμού της κυτταρίνης που περιέχεται σε αυτό. Κατά την πολτοποίηση του ξύλου και τη λεύκανση του χαρτοπολτού, καθώς και ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται, η κυτταρίνη μπορεί να υποστεί τη δράση βάσεων, οξέων και οξειδωτικών παραγόντων. Οι κατεργασίες αυτές έχουν ως συνέπεια την υποβάθμιση της ποιότητας της κυτταρίνης: είτε ελαττώνουν άμεσα τον βαθμό πολυμερισμού, είτε προκαλούν οξείδωση της κυτταρίνης, η οποία αυξάνει την ευαισθησία της έναντι της υδρόλυσης.

### 1.3.2. Ημικυτταρίνες

Ο όρος «ημικυτταρίνες» με την τεχνολογική του έννοια, περιλαμβάνει πολυσακχαρίτες (πολυμερή σακχάρων) πολλές φορές διακλαδισμένους με πολύ μικρότερα μοριακά βάρη από την κυτταρίνη που διαλύονται εν ψυχρώ σε 17,5% διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) [5,6,16,17].

Από χημική άποψη, οι ημικυτταρίνες χωρίζονται σε δύο υποομάδες:

- **Πολυουρονικές ημικυτταρίνες:**

Άμορφοι πολυσακχαρίτες μικρού σχετικά μοριακού βάρους που αποτελούνται από μεθοξουρονικά 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, μανόζη). Συμμετέχουν μαζί με την κυτταρίνη στον σχηματισμό των ινών.

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

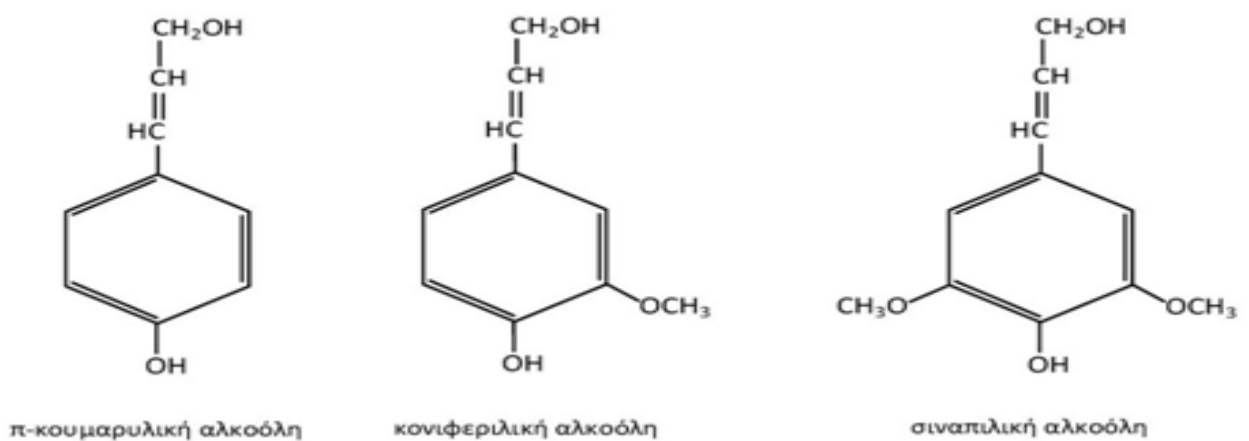
Οι ημικυτταρίνες έχουν διπλάσια υγροσκοπικότητα στις άμορφες περιοχές σε σύγκριση με την κυτταρίνη. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη υδροξυλίων, ακετυλομάδων και καρβοξυλικών ομάδων στο σκελετό τους.



## 1.3.3. Λιγνίνη

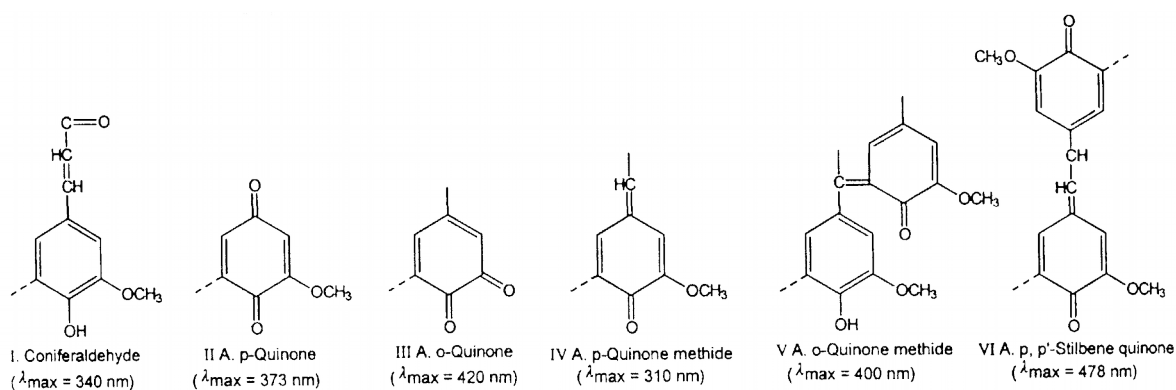
Η λιγνίνη είναι ένα άμορφο τρισδιάστατο, σφαιρικό, αδιάλυτο, υψηλού μοριακού βάρους (> 10.000) πολυμερές, με βασική δομική μονάδα το φαινυλοπροπάνιο, χωρίς αλυσίδες κανονικά επαναλαμβανόμενων μονάδων ή κάποιους δεσμούς που υδρολύονται εύκολα, είτε χημικά, είτε ενζυμικά [5,6].

Η φυσική λιγνίνη είναι ένα πολυμερές που σχηματίζεται από τον πολυμερισμό κονιφεριλικής αλκοόλης (coniferyl alcohol – στα μαλακά ξύλα), και κονιφεριλικής αλκοόλης και σιναπιλικής αλκοόλης (coniferyl alcohol, sinapyl alcohol – στα σκληρά ξύλα) με μικρή συμμετοχή της π-κουμαριλικής αλκοόλης (p-coumaryl alcohol). 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 [6,18].



**Εικόνα 1.3-9:** Οι τρεις αρωματικές αλκοόλες που αποτελούν τις βασικές δομικές μονάδες της λιγνίνης (Gellerstedt 1996 σελ.. 93, εικ.1).

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 1.3-10:** Χρωμοφόρες ομάδες που είτε υπάρχουν στη φυσική ή μετασχηματισμένη από την πολυποίηση λιγνίνη είτε σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της γήρανσης του χαρτιού (Dence 1996 σελ. 164, εικ. 2).

Οι πολτοί υψηλών αποδόσεων περιέχουν αυξημένα ποσά λιγνίνης και ημικυτταρινών. 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 όξινες ή αλκαλικές συνθήκες οδηγεί στο σχηματισμό στιλβενίων (1,2, διφαινυλαιθυλενίου, με τύπο  $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ ), ενώσεων με χρωμοφόρες ομάδες [5,19,20]

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 αφαίρεσή 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 number 2) μικρότερο του 5 (Το k number είναι ένα μέτρο της περιεκτικότητας του χαρτιού σε λιγνίνη, βλ. ISO 302 και ISO 9706).

Η κατακράτηση της λιγνίνης είναι σημαντικό χαρακτηριστικό των σύγχρονων υψηλής απόδοσης μεθόδων πολτοποίησης. 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 διάγκωσή 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 διάγκωσή τους.

Φαίνεται πάντως ότι η λιγνίνη δεν επηρεάζει αρνητικά την ανθεκτικότητα στο χρόνο των μηχανικών πολτών. Αντίθετα, δρα σαν αντιοξειδωτικό, προστατεύοντας έτσι την κυτταρίνη. Γενικά, η λιγνίνη μπορεί να θεωρηθεί ότι λειτουργεί ως υλικό συγκόλλησης στις ίνες της κυτταρίνης προσφέροντας σταθερότητα και ακαμψία στο φυτό. Αν παρομοιάσουμε το φυτικό ιστό με το σπλισμένο σκυρόδεμα, τότε οι ίνες κυτταρίνης αντιστοιχούν στα σίδερα και η λιγνίνη στο τσιμέντο [21].

#### 1.3.4. Άλλα συστατικά

Στο χαρτί μπορεί να περιέχονται διάφορα πρόσθετα όπως [22,23,24,25]:

- **Υλικά επιβάρυνσης και επικάλυψης:** Χρησιμοποιούνται για να μειωθεί το πορώδες του χαρτιού ώστε να βελτιώνεται η απόθεση μελανιών εκτύπωσης.
- **Υλικά υδροφοβίωσης:** Ελαττώνουν την απορρόφηση των μελανιών και αδιαβροχοποιούν μερικά το χαρτί.
- **Στυπτηρία K-Al, κοινώς στύψη:** Χρησιμοποιούνται κυρίως για τη καθίζηση των ρητινών. Στη χρήση τους οφείλεται κυρίως η υψηλή οξύτητα και η μικρή διάρκεια ζωής πολλών ιστορικών χαρτιών.
- **Διάφορες χρωστικές.**
- **Ενισχυτικά λαμπρότητας:** Αν και δεν επιταχύνουν τη γήρανση του χαρτιού, συνίσταται να μην χρησιμοποιούνται σε χαρτιά υψηλής ποιότητας.

Ως προσμίξεις και ακαθαρσίες μπορεί να περιέχονται [2,25]:

- **Ιόντα βαρέων μετάλλων:** πολύ βλαπτικά καθώς καταλύουν την οξείδωση της κυτταρίνης.

- **Ανθρακικό ασβέστιο και ανθρακικό μαγνήσιο:** Στην παρουσία τους οφείλεται η αντοχή πολλών ιστορικών χαρτιών.

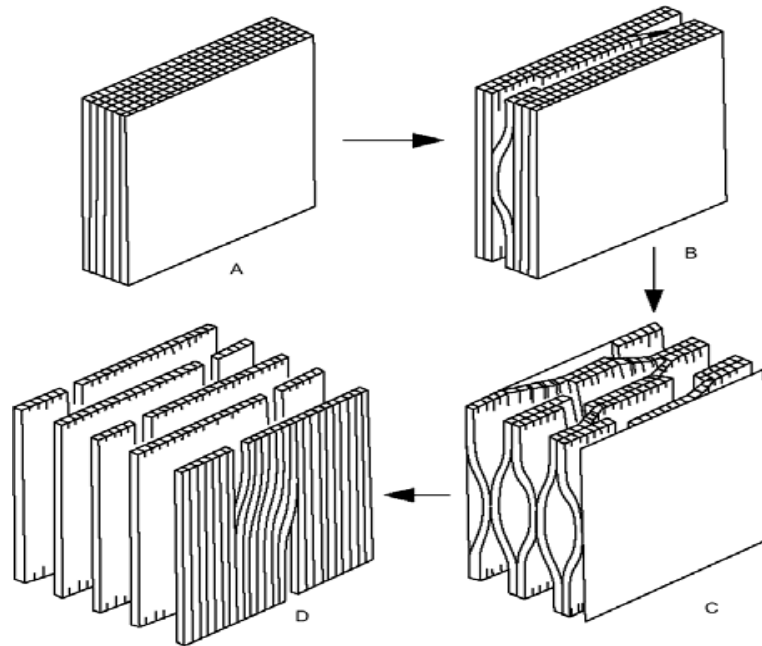
#### 1.4 Δομή του χαρτιού

Η μικρότερη μορφολογική μονάδα του χαρτιού θεωρείται ότι είναι το μικροϊνίδιο (microfibril) της κυτταρίνης. Μελέτες έχουν δείξει ότι η διάμετρος του κυμαίνεται μεταξύ 3-20 nm, ανάλογα με την προέλευση της κυτταρίνης.

Τα μικροϊνίδια συνδυάζονται σε μακροϊνίδια (fibrils) και αποτελούν τις δομικές μονάδες του κυτταρικού τοιχώματος της ίνας (fiber) της κυτταρίνης. Το κυτταρικό τοίχωμα χαρακτηρίζεται από στρώματα ινιδίων διαφορετικής υφής και δόμησης. Το τελικό σχήμα και οι διαστάσεις των ινών της κυτταρίνης στο χαρτί καθορίζονται από το βαθμό και τον τρόπο της επεξεργασίας τους. Οι ίνες της κυτταρίνης συμπλέκονται μεταξύ τους και συγκρατούνται με δεσμούς υδρογόνου. Επειδή το μήκος των δεσμών αυτών είναι της τάξεως μερικών νανομέτρων, οι δύο επιφάνειες θα πρέπει να πλησιάσουν πολύ προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο δεσμός. Η προσέγγιση αυτή επιτυγχάνεται με τη δράση των δυνάμεων επιφανειακής τάσης [8,11,12].

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. Έτσι, ένα φύλλο χαρτιού αποτελείται από ίνες κυτταρίνης συνδεδεμένες μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, που ανάλογα με τον βαθμό που έχουν χτυπηθεί 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. λινίνη, 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 [11,12].



**Εικόνα 1.4-11:** Σχηματική παράσταση του κυτταρικού τοιχώματος ίνας κυτταρίνης. Τα μικροϊνίδια τοποθετούνται παράλληλα και σχηματίζουν επίπεδα που συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου ( Kato et al., 1999, σελ. 32, σχ. 4).

Χαρακτηριστικό στοιχείο της μικροδομής της κυτταρίνης και του χαρτιού είναι και το σύστημα των πόρων, τριχοειδών, διακένων και ρωγμών που παρουσιάζει. Ο συνολικός όγκος των πόρων και η κατανομή τους εξαρτώνται πολύ από τη διόγκωση και την ξήρανση της κυτταρίνης. Λόγω του συστήματος των πόρων και διάκενων, η συνολική επιφάνεια της κυτταρίνης ξεπερνά κατά πολύ τη γεωμετρική εξωτερική της επιφάνεια.

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 ως ελάττωση της δυνατότητας κατακράτησης νερού.

## 2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΧΑΡΤΙΟΥ – ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΦΘΟΡΑΣ

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 προσμίξεων και των προσθέτων που απαντούν στο χαρτί.

Οι ιδιότητες του χαρτιού από, σχεδόν αλλά ποτέ απόλυτα, καθαρή κυτταρίνη ταυτίζονται με τις ιδιότητες της κυτταρίνης, όπως αυτές επηρεάζονται από την παρουσία διαφόρων προσμίξεων και ακαθαρσιών (ιχνών ημικυτταρινών και λιγνίνης, χημικών και ιόντων μετάλλων από την επεξεργασία του χαρτοπολτού, διάφορα πρόσθετα) και τις διαδικασίες παραγωγής.

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 κυτταρίνης. Έτσι, η χημική σύσταση δεν αρκεί να χαρακτηριστεί ένας τύπος χαρτιού.

Χαρτιά με σημαντικές ποσότητες λιγνίνης, ημικυτταρινών και πρόσθετων έχουν τις βασικές ιδιότητες της κυτταρίνης, οι οποίες όμως είναι δυνατό να επηρεάζονται σημαντικά από τις υπάρχουσες ξένες ύλες.

Διεργασίες αποικοδόμησης που θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να συμβαίνουν και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με πολύ αργούς ρυθμούς με αποτέλεσμα να συμμετέχουν σημαντικά στη φθορά όλων των τύπων ιστορικού χαρτιού για μεγάλα χρονικά διαστήματα φύλαξης.

Οι πιθανές χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη γήρανση του χαρτιού και η επίδρασή τους στις ιδιότητές του προκαλούνται κυρίως από τους εξής μηχανισμούς και αίτια:

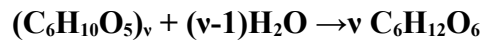
- **Υδρόλυση** [όξινη (όξινο χαρτί), αλκαλική, ενζυματική (μύκητες, βακτήρια)]
- **Οξειδωση** (φως, οξυγόνο, λεύκανση)
- **Επίδραση της θερμότητας**
- **Επίδραση του φωτός**
- **Επίδραση νερού και σχετικής υγρασίας**

### 2.1 Υδρόλυση της κυτταρίνης

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

### 2.1.1 Οξίνη Υδρόλυση - Επίδραση οξέων

Τα ισχυρά ανόργανα οξέα όπως το υδροχλωρικό (HCl) και το θεικό (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) προσβάλλουν την κυτταρίνη, και αν αυτά είναι πυκνά και θερμά, η προσβολή μπορεί να φτάσει μέχρι την πλήρη υδρόλυση (όξίνη υδρόλυση):



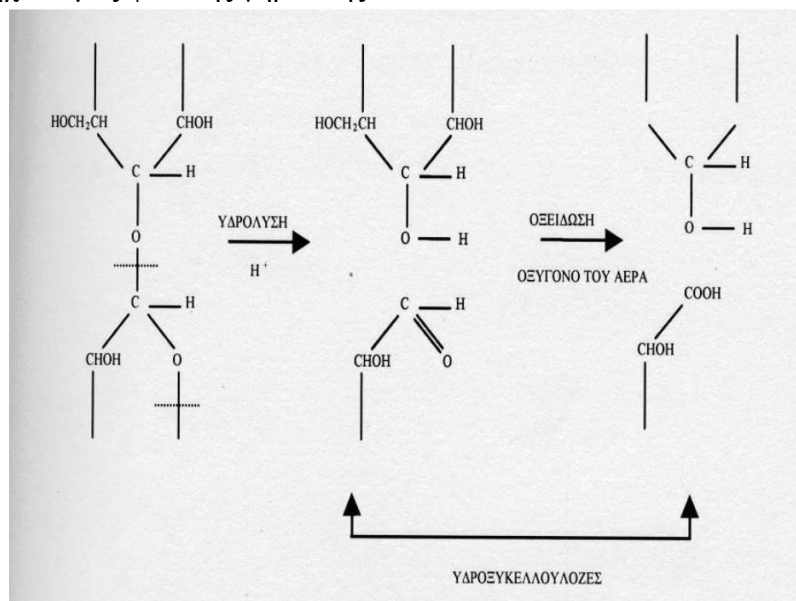
Αραιά ή ασθενή οξέα, ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας, την ισχύ του οξέος και με την βοήθεια του οξυγόνου του αέρα μπορούν να υδρολύσουν μερικά την κυτταρίνη και έτσι να μειώσουν το μήκος των μακρομορίων της μειώνοντας παράλληλα την αντοχή και την ελαστικότητα του χαρτιού, αυξάνοντας την ψαθυρότητα του [26].

Τα προϊόντα μερικής υδρόλυσης ονομάζονται υδροκυτταρίνες και αποτελούνται από μόρια κυτταρίνης με μικρότερο βαθμό πολυμερισμού από την αρχική. Κάθε σχάση του γλυκοζιτικού δεσμού παράγει ένα νέο ανάγον άκρο (ομάδα καρβονυλίου ή ημιακεταλική ομάδα) [27,28].

Πιστεύεται ότι η υδρόλυση της κυτταρίνης μπορεί να προκαλέσει αύξηση του ποσοστού των κρυσταλλικών περιοχών, ελαττώνοντας την ελαστικότητα του χαρτιού, λόγω ότι κατά τα αρχικά στάδια της υδρόλυσης της κυτταρίνης, η θραύση των αλυσίδων συμβαίνει στις άμορφες περιοχές.

Μελέτες για την επίδραση του pH στην ταχύτητα υδρόλυσης έδειξαν ότι στα όξινα χαρτιά η ταχύτητα της υδρόλυσης είναι σημαντικά μεγαλύτερη από ότι σε ουδέτερα ή αλκαλικά χαρτιά. Αύξηση της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας επιταχύνουν την υδρόλυση της κυτταρίνης. Η επίδραση της αύξησης της υγρασίας οφείλεται στο γεγονός ότι το νερό αποτελεί ένα από τα αντιδρώντα της αντίδρασης υδρόλυσης [29].

Η υδρόλυση της κυτταρίνης λόγω αυξημένης οξύτητας του χαρτιού (όξίνη υδρόλυση) είναι ο σημαντικότερος μηχανισμός φυσικής γήρανσής του.



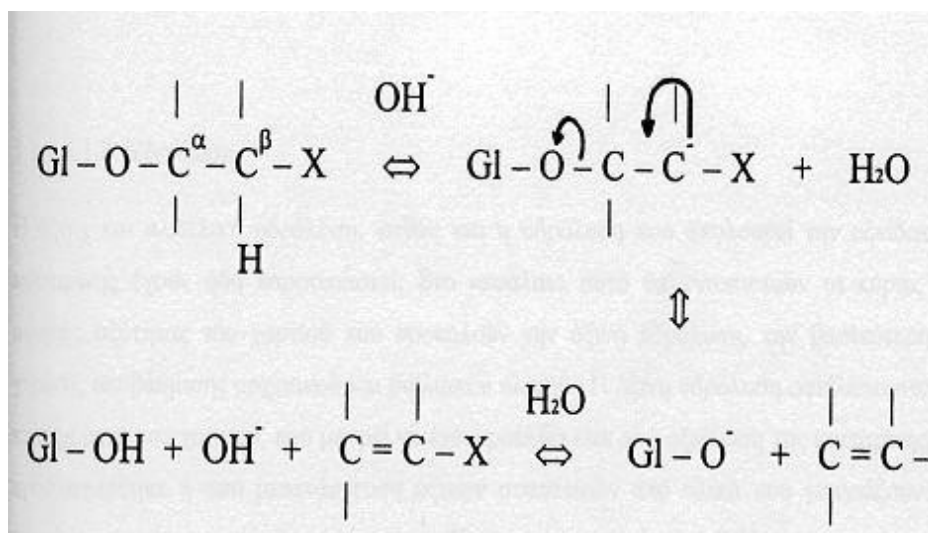
**Εικόνα 2.1-12:** Μηχανισμός όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης.

### 2.1.2 Επίδραση αλκαλίων – αλκαλικού pH

Κυτταρίνη με βαθμό πολυμερισμού μεγαλύτερο από 350 επηρεάζεται ελάχιστα 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 [16]. Η επίδραση αλκαλίων, κυρίως του καυστικού νατρίου (NaOH), διογκώνει την κυτταρίνη και προκαλεί αύξηση του ποσοστού των άμορφων περιοχών και μεταβάλλει το κρυσταλλικό της πλέγμα.

Για πολλά χρόνια χρησιμοποιείται σαν μέθοδος αποξίνισης η απόθεση αλάτων των αλκαλικών γαιών ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ), οξειδίου του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ , μέθοδος DEZ) ή υδροξειδίου του Ca ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) από διαλύματα ή αιωρήματα σε νερό ή οργανικούς διαλύτες. Το αποτέλεσμα είναι ότι το pH του χαρτιού που υφίσταται τέτοια επεξεργασία ανεβαίνει στην αλκαλική περιοχή (7 – 9).

Μετά από πολύχρονη έρευνα αποδείχτηκε ότι σε ελαφρά αλκαλικό pH επικρατεί ένας άλλος μηχανισμός γήρανσης, αυτός της αυτοοξειδωσης της κυτταρίνης σε αλκαλικό περιβάλλον. Η ανακάλυψη αυτή προκαλεί προβληματισμό όσον αφορά το βέλτιστο τελικό pH που πρέπει να αποκτά το χαρτί μετά την διαδικασία της αποξίνισης [28].



**Εικόνα 2.1-13:** Μηχανισμός β-αλκοξυ-απόσπασης Το H στη θέση β του αλκοξειδίου, λόγω του ισχυρού (αρνητικού επαγωγικού φαινομένου) της ηλεκτραρνητικής ομάδας X (που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι καρβονύλιο,  $>\text{C}=\text{O}$ ) είναι ελαφρά όξινο και μπορεί να αποσπαστεί σαν  $\text{H}^+$  κατά την επίδραση μιας βάσης (Αλεξάνδρου 1981, σελ. 153).

### 2.1.3 Ενζυματική υδρόλυση

Η ενζυματική υδρόλυση της κυτταρίνης είναι αποτέλεσμα της δράσης των ενζύμων που κατά τη φυσική γήρανση του χαρτιού εκκρίνονται συνήθως από μικροοργανισμούς.

Τα ένζυμα είναι πρωτεΐνες περίπλοκης δομής και χημικής σύστασης που εξειδικεύονται στην καταλυτική διάσπαση μιας συγκεκριμένης οργανικής χημικής ουσίας. Η ενζυματική διάσπαση της κυτταρινικής αλυσίδας μπορεί να πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο 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 [8].

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 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 επιταχύνουν την αντίδραση υδρόλυσης [8,11].

## 2.2 Οξείδωση

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

- **αλδεϋδομάδες (-CH=O) και κετονομάδες (>C=O)** (και οι δύο περιέχουν την ομάδα καρβονύλιο, 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 (δημιουργούν ασθενείς δεσμούς, weak links, βλ. όξινη υδρόλυση) αλλά και αλκαλικά περιβάλλοντα (βλ. αλκαλική υδρόλυση).
- **καρβοξυλομάδες (-COOH, η χαρακτηριστική ομάδα των οργανικών οξέων, όξινες οξυκυτταρίνες)**. Οι καρβοξυλομάδες που παράγονται καταλύουν την όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης και επιταχύνουν παραπέρα την υποβάθμιση του χαρτιού.

Η οξείδωση από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (αυτοοξείδωση) ευνοείται από την έκθεση στο φως (φωτοοξείδωση), το αλκαλικό περιβάλλον και την παρουσία ιόντων Fe, Cu ή άλλων μετάλλων μετάπτωσης. Σε αλκαλικό περιβάλλον, η αυτοοξείδωση και η αλκαλική αποικοδόμηση της κυτταρίνης εξελίσσονται παράλληλα με αποτέλεσμα την ελάττωση του μέσου βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης. Η λιγνίνη και οι ημικυτταρίνες αποτελούν και αυτές οξειδώσιμα συστατικά του χαρτιού που συνεισφέρουν στο κιτρίνισμά του [30,31,32].

## 2.3 Επίδραση θερμοκρασίας

Η έκθεση του χαρτιού σε υψηλές θερμοκρασίες έχει μελετηθεί με τη μέθοδο της τεχνητής θερμικής γήρανσης σε κλιματικούς θαλάμους και με διάφορες μεθόδους θερμικής ανάλυσης.

Το αποτέλεσμα της έκθεσης έχει βρεθεί ότι εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, ενδογενείς και εξωγενείς. Η υψηλή σχετική υγρασία επιταχύνει το ρυθμό της γήρανσης, αλλά το χαμηλό pH του χαρτιού θεωρείται ο σημαντικότερος παράγοντας που επιταχύνει τη θερμική γήρανσή του, ενώ η ύπαρξη λιγνίνης σε αλκαλικό χαρτί επηρεάζει μόνο τις οπτικές ιδιότητες (επιτείνει και επιταχύνει το κιτρίνισμα) [33].

Η θερμική γήρανση του χαρτιού προκαλεί υδρόλυση (ειδικά στα όξινα χαρτιά) και οξείδωση της κυτταρίνης με συνέπεια τη μείωση του βαθμού πολυμερισμού, την ελάττωση των μηχανικών αντοχών, την αύξηση του pH και την υποβάθμιση των οπτικών ιδιοτήτων (κιτρίνισμα) [34].



Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες εξαρτήσεις του ρυθμού γήρανσης από τη θερμοκρασία [35,36]:

- αύξηση της θερμοκρασίας κατά 15°C πολλαπλασιάζει την ταχύτητα γήρανσης επί 4,8 (ενέργεια ενεργοποίησης 25,3 Kcal/mol).
- αύξηση της θερμοκρασίας κατά 5°C διπλασιάζει την ταχύτητα γήρανσης.
- αύξηση της θερμοκρασίας από 80 (65% RH) σε 90°C (50% RH) πολλαπλασιάζει την ταχύτητα θραύσης της αλυσίδας της κυτταρίνης επί 2,5 και δίνει την τιμή των 25 Kcal/mol σαν ενέργεια ενεργοποίησης της υδρόλυσης της κυτταρίνης.
- Παρατεταμένη θέρμανση του χαρτιού στους 120°C προκαλεί κιτρίνισμα, ενώ σε μεγαλύτερη θερμοκρασία διάσπαση λόγω οξειδώσεων και τελικά καύση. Η θέρμανση του χαρτιού σε θερμοκρασίες άνω των 50 βαθμών κατά τις διεργασίες συντήρησης πρέπει να αποφεύγεται γιατί επιταχύνει την γήρανση του. Όλα τα παραπάνω επιβάλλουν την αυστηρή παρακολούθηση των συνθηκών συντήρησης (T-RH%) σε ένα αρχείο.

## 2.4 Επίδραση του φωτός και των ιονίζουσών ακτινοβολιών

Χαρτί που εκτίθεται στο φως κιτρινίζει. Η αλλοίωση εξαρτάται από την ποιότητά 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 [37]:

- Την υδρόλυση της κυτταρίνης, με συνέπεια την ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού της και την υποβάθμιση των μηχανικών αντοχών.
- Την οξείδωση των υδροξυλομάδων (-OH) σε καρβονυλομάδες (-CH=O) που δίνουν κίτρινο χρωματισμό, και σε μικρότερο βαθμό σε καρβοξυλομάδες (-COOH) που αυξάνουν την οξύτητα του χαρτιού.

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. 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.

Εκτός από ανεπιθύμητες αλλαγές στον χρωματισμό του χαρτιού, η έκθεσή του στο φως μπορεί να προκαλέσει και λεύκανση. Η λεύκανση προκαλείται από μήκη κύματος μεγαλύτερα από 400 nm (στο ορατό φάσμα), η οποία 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 υπάρχοντων καρβονυλίων σε καρβοξύλια.

Η κυτταρίνη υφίσταται σοβαρή βλάβη, αν ακτινοβοληθεί με σημαντικές δόσεις οποιουδήποτε είδους ιονίζουσας ακτινοβολίας.



*Εικόνα 2.4-14: Χαρακτηριστική περίπτωση καταστροφής χαρτιού κάτω από την επίδραση του φωτός (Αρχείο ΚΚΕ).*

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 χωρίς υπεριώδη συνιστώσα [19,36,38].

## 2.5 Επίδραση του νερού και της σχετικής υγρασίας

Το χαρτί είναι υγροσκοπικό υλικό (απορροφά ή αποβάλλει υγρασία ανάλογα με τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος). Σε συνήθεις συνθήκες (θερμοκρασία 20-25°C και σχετική υγρασία 50-60%) απορροφά περίπου 5-10% του βάρους του σε υγρασία, ποσοστό που μπορεί να φτάσει το 25-27% όταν η σχετική υγρασία γίνει 100%. Με την απορρόφηση υγρασίας, το χαρτί διογκώνεται.

Σε υγρασία 100% η ίνα διογκώνεται περίπου κατά 25% και κατά τη βύθιση σε νερό κατά 25% ακόμη. Η διόγκωση συμβαίνει με αύξηση της διαμέτρου της ίνας ενώ το μήκος της παραμένει σχετικά ανεπηρέαστο [39]. Η απορρόφηση του νερού γίνεται κυρίως στην άμορφη περιοχή της ίνας, το δε νερό συνδέεται με την ίνα 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.

### 3 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΙΤΙΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΦΥΣΙΚΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΦΘΟΡΑΣ ΧΑΡΤΙΟΥ- ΕΙΔΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΦΘΟΡΑΣ

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη φθορά του χαρτιού μπορούν να χωριστούν σε ενδογενείς και εξωγενείς.

Οι ενδογενείς παράγοντες αφορούν:

- **Την ποιότητα και προέλευση ινών.** Από το είδος του φυτού και την ποιότητα της πρώτης ύλης εξαρτώνται ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης, ο βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης ενώ οι διαστάσεις των ινών καθορίζουν σε μεγάλο ποσοστό τις μηχανικές αντοχές του χαρτιού.
- **Την διαδικασία παραγωγής.** Η μέθοδος πολτοποίησης (μηχανικός ή χημικός πολτός) επηρεάζει τις αντοχές του χαρτιού. Παράγοντες που επιδρούν ακόμα είναι η μέθοδος λεύκανσης, ο βαθμός «χτυπήματος» του χαρτοπολτού, οι συνθήκες κατασκευής, το ποσοστό πρόσθετων-προσμιξέων, ενώ ο σημαντικότερος παράγοντας που προκαλεί χημική φθορά είναι η οξύτητα.

Οι εξωγενείς παράγοντες αφορούν τις συνθήκες φύλαξης (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, φωτισμός), τη ρύπανση του περιβάλλοντος, τη χρήση.

#### 3.1 Χημική φθορά

##### 3.1.1 *Όξινη υδρόλυση*

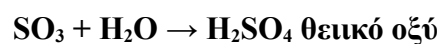
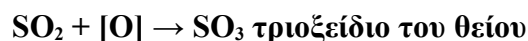
Η όξινη υδρόλυση λαμβάνει χώρα στις άμορφες (προσιτές) περιοχές των ινών της κυτταρίνης. Πιστεύεται ότι οι αλυσίδες στις άμορφες περιοχές, όταν κοπούν σε μικρότερα κομμάτια, αρχίζουν να κρυσταλλώνονται [29].

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 σχισίματος εμφανίζονται ίνες. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι οι ίνες έχουν μεγαλύτερη αντοχή από τις διασυνδέσεις μεταξύ των ινών, και ότι η αστοχία του χαρτιού οφείλεται στη θραύση των δεσμών μεταξύ των ινών. Οι ίνες έχουν μεγαλύτερη αντοχή από τους δεσμούς.

Το γερασμένο χαρτί δεν εμφανίζει ίνες. Οι δεσμοί είναι ισχυρότεροι από τις ίνες. 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) [40].

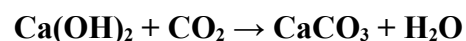
Η όξινη υδρόλυση οφείλεται στο όξινο περιεχόμενο του χαρτιού, το οποίο μπορεί να προέρχεται από διάφορες πηγές:

- Από την υδρόλυση των ιόντων  $Al^{+3}$  της στυπτηρίας K-Al (διπλό ένυδρο θεικό άλας καλίου-αργιλίου:  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ , alum) ή του θεικού αργιλίου (papermaker's alum), που χρησιμοποιήθηκαν κατά το παρελθόν σαν πρόσθετα, κυρίως για την καθίζηση της ρητίνης υδροφοβίωσης [17].
- 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.
- Από την υδρόλυση των ιόντων  $Fe^{+3}$  (που προέρχονται από οξείδωση των ιόντων  $Fe^{2+}$  από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο) του θεικού σιδήρου  $FeSO_4$  ή από ελεύθερο θεικό οξύ που περιεχόταν στη μελάνη.
- Αρχαιακό υλικό ή βιβλία που αποθηκεύονται σε ατμοσφαιρικά μολυσμένες περιοχές μπορεί να παρουσιάσουν αυξημένη οξύτητα λόγω απορρόφησης χημικών ρύπων από την ατμόσφαιρα [41]. 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:

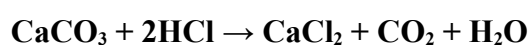


Έχει αποδειχθεί επίσης ότι τα  $NO_x$  και το  $O_3$  δρουν ως καταλύτες ή και ως οξειδωτικοί παράγοντες στην οξείδωση του  $SO_2$  σε  $SO_3$

Είναι γνωστό ότι η μέθοδος κατασκευής χαρτιού κατά το μεσαίωνα περιελάμβανε ένα στάδιο επεξεργασίας του υφάσματος με ασβέστη. Ένα μέρος του ασβέστη ( $Ca(OH)_2$ ) παρέμενε στο ύφασμα και με την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα του αέρα μετατρέποταν 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 χρησιμοποιούταν 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 [42]. 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 19ου αιώνα,) 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. Γι' αυτό το λόγο και το θέμα της μαζικής και αποτελεσματικής αποξίνισης συγκεντρώνει τις ερευνητικές προσπάθειες πολλών επιστημόνων παγκοσμίως [43].

### 3.1.2 Χρωματικές μεταβολές

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

- Φωτοοξειδωση και αυτοοξειδωση (δηλ. οξείδωση από το οξυγόνο του αέρα) της κυτταρίνης και πολύ περισσότερο της λιγνίνης (σε χαρτί από μηχανικό πολτό) [44]. 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.
- Αλλαγή του χρώματος των μελανιών και των χρωστικών λόγω έκθεσης στο φως, υγρασίας κ.λπ. Χρωματικές αλλαγές στη μελάνη σιδήρου.
- Σκούρες γραμμές λόγω μερικής διαβροχής (νερολεκέδες). 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.
- Βιολογική δραστηριότητα
- Αλωπεκίαση (foxing)
- Λεύκανση. Η έκθεση χαρτιού χωρίς λιγνίνη στο φως μπορεί να προκαλέσει τη λεύκανσή του.

### 3.1.3 Αλωπεκίαση

Η αλωπεκίαση (foxing) συνίσταται στην εμφάνιση κυκλικών στιγμάτων ή κηλίδων, χρώματος από υποκίτρινου έως σκούρου καφέ. Τα αίτια του φαινομένου αυτού δεν έχουν σαφώς διευκρινιστεί και προκαλούν ακόμα διαφωνίες μεταξύ των επιστημόνων. Δύο είναι οι κύριες θεωρίες που έχουν υποστηριχθεί [45]:

- Η αλωπεκίαση είναι αποτέλεσμα βιολογικής δραστηριότητας. Οι κηλίδες οφείλονται στη διάχυση μεταβολιτών μυκήτων και βακτηριδίων.
- Η αλωπεκίαση οφείλεται στην οξειδωτική δράση ιόντων μετάλλων μετάπτωσης, κύρια του Fe και του Cu.

Αρκετοί επιστήμονες θεωρούν ότι η αλωπεκίαση προκαλείται από τον 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.



**Εικόνα 3.1-15:** Εμφανή σημάδια αλωπεκίασης περιμετρικά του χαρτιού – χειροποίητη κάρτα εζόριστων του Άη Στράτη το 1957 – κάλεσμα σε εκδήλωση για τα 38 χρόνια του ΚΚΕ (Αρχείο ΚΚΕ).

### 3.1.4 Το πρόβλημα της διάβρωσης της μελάνης του σιδήρου

Μερικές συνθέσεις της μελάνης σιδήρου (μεταλλογαλλικής μελάνης) έχουν προκαλέσει ανεπανόρθωτη καταστροφή σε αρχαικό και άλλο υλικό, με τους λόγους που συμβαίνει αυτό να μην έχουν εξακριβωθεί απόλυτα από την επιστημονική κοινότητα μέχρι σήμερα.

Το πρόβλημα που περιγράφεται με τον όρο «διάβρωση της μελάνης σιδήρου» (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 τη δημιουργία άλω. Ακολουθεί η ψαθυροποίηση του χαρτιού πάνω στα γράμματα με συνέπεια το τρίψιμο του χαρτιού και την απώλεια κομματιών.

Από μελέτες που έχουν γίνει για 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, 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 [46,47].

Δύο είναι τα αίτια της διάβρωσης που προκαλεί η μελάνη σιδήρου:

- Η αυξημένη οξύτητα του μελανιού (pH 2 - 3,7) που προκαλεί όξινη υδρόλυση του χαρτιού.
- Η ιδιότητα των ιόντων  $Fe^{2+}$  (που βρίσκονταν σε περίσσεια στην αρχική σύνθεση του μελανιού και δεν έχουν δεσμευθεί από την τανίνη) να επιταχύνουν την οξειδωτική υποβάθμιση της κυτταρίνης.

## 3.2 Επίδραση των ακραίων τιμών και των μεταβολών της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας

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 και τη δραστηριότητα εντόμων [48].

Έχει καταδειχθεί ότι η αντοχή στις αναδιπλώσεις εξαρτάται έντονα από τη σχετική υγρασία και ελαττώνεται θεαματικά με τη μείωσή της. Έτσι, πολύ χαμηλή σχετική υγρασία που μπορεί να προκληθεί τον χειμώνα σε κεντρικά θερμαινόμενα κτίρια μπορεί να οδηγήσει στην ξήρανση και ψαθυροποίηση των υλικών. Η υψηλή σχετική υγρασία αυξάνει την απορρόφηση  $SO_2$  σε περιοχές ατμοσφαιρικά ρυπασμένες και μετατρέπει τα αέρια όξινα οξείδια σε οξέα. Η υψηλή σχετική υγρασία επιταχύνει τη μετανάστευση όξινων συστατικών από όξινα εξώφυλλα και άλλα όξινα υλικά που γειτνιάζουν με το αποθηκευμένο χαρτί [49].

Η ταχύτητα της υδρόλυσης αυξάνεται με την αύξηση του περιεχόμενου νερού του χαρτιού. Η σπουδαιότητα της περιεχόμενης υγρασίας του χαρτιού στην ταχύτητα της όξινης υδρόλυσης εξηγείται από τον μηχανισμό της όξινης υδρόλυσης, όπου το νερό παίζει ρόλο αντιδραστηρίου. Υψηλότερες τιμές υγρασίας και θερμοκρασίας οδηγούν σε μεγαλύτερες ταχύτητες γήρανσης.

Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας μπορεί να είναι ακόμα πιο βλαπτικές από τις ακραίες τιμές τους. 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 της σχετικής υγρασίας με τη διαστολή ή τη 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 κ.ά.

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας είναι παράγοντας μεγάλης σημασίας στη διατήρηση αρχειακών ή βιβλιακών συλλογών. Οι ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας σε αρχειακά ιδρύματα ή βιβλιοθήκες καθορίζονται από διεθνή ή εθνικά πρότυπα και κυμαίνονται για τη θερμοκρασία μεταξύ 16 και 21°C και για τη σχετική υγρασία μεταξύ 45-55 % [50,51].

**Πίνακας 3.2-1:** Σχετικές ταχύτητες γήρανσης του χαρτιού σε διαφορετικές υγρασίες και σχετικές υγρασίες (Wilson, 1995).

Θερμοκρ ( οC)	Σχετική Υγρασία (RH%)				
	25	30	40	50	75
60	28	33	44	55	83
55	17	21	28	35	52
50	11	13	17	22	33
45	6.6	8	11	13	20
40	4	4.8	6.4	8	12
35	2.4	2.9	3.8	4.8	7.1
30	1.4	1.7	2.2	2.8	4.2
25	0.8	0.9	1.3	1.6	2.4
21	0.5	0.6	0.8	1	1.5
20	0.45	0.53	0.71	0.89	1.3
18.3	0.37	0.44	0.58	0.73	1.1
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				-0.05	

### 3.3 Μηχανική φθορά

Μηχανική φθορά θεωρείται αυτή που μπορεί να δημιουργηθεί από κακό χειρισμό (σχισίματα, τσαλακώματα, τρύπες κ.λπ.). Η φύλαξη και ο χειρισμός αρχειακού και βιβλιακού υλικού πρέπει να εξασφαλίζουν προστασία από τέτοιου είδους βλάβες.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα μηχανικών φθορών που έχουν προκληθεί από κακό χειρισμό αποτελούν η χρήση σελοτέιπ, ταινιών συσκευασίας, αυτοκόλλητων ή ακόμα και διάφορων ειδών κόλλας . Όλα τα υλικά αυτά είναι εντελώς ακατάλληλα για χρήση στη συντήρηση και μπορούν να προκαλέσουν εκτεταμένες και αναντίστρεπτες καταστροφές.



### 3.4 Βιολογική φθορά

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

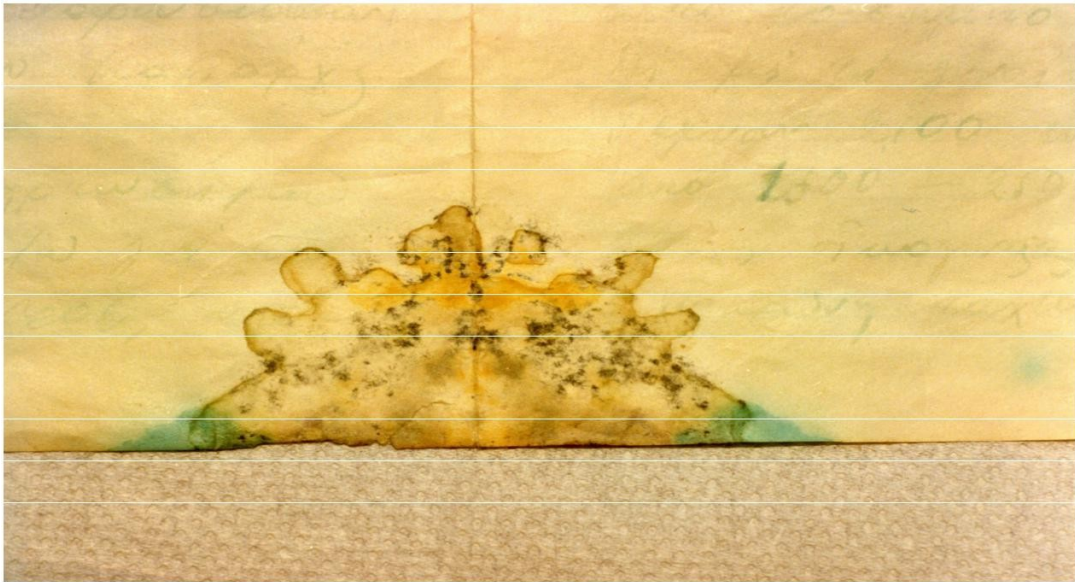
Οι μύκητες προκαλούν στο χαρτί έγχρωμες κηλίδες (συνήθως μαύρες, κίτρινες, πράσινες ή μωβ), ενώ τα βακτηρίδια στίγματα. Οι μικροοργανισμοί αυτοί τρέφονται με το χαρτί και τα άλλα οργανικά υλικά που το συνοδεύουν και παράγουν ως μεταβολικά προϊόντα οργανικά και ανόργανα οξέα, βάσεις, ένζυμα και χρωστικές. Οι κυτταρινάσες, πρωτεάσες, τανάσες, β-γλυκοσιδάσες και πολλά οργανικά και ανόργανα οξέα που παράγονται από τα κύτταρα των μικροοργανισμών παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην υδρόλυση της κυτταρίνης και των πρωτεϊνικών υλικών (δέρμα, περγαμινή, ζωική κόλλα) [48].

Οι πιο συνηθισμένοι μύκητες που αναπτύσσονται στο χαρτί περιλαμβάνουν τους εξής: *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*, *Ericocum* και *Scopulariopsis* συναντώνται συχνά σε μολυσμένα βιβλία και αρχεία [52].

Η ανάπτυξη των μυκήτων και των βακτηριδίων ευνοείται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (>28° C) και μεγάλη σχετική υγρασία (>80-90%). Έχει δειχτεί 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 [48].

Στους χώρους αποθήκευσης πρέπει να παρακολουθούνται συνεχώς οι συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας και να ρυθμίζονται σε σταθερά επίπεδα όπως συνιστάται, για τη θερμοκρασία μεταξύ 14 και 21°C και για τη σχετική υγρασία μεταξύ 30-55%. Στις συνθήκες αυτές οι μικροοργανισμοί δεν νεκρώνονται αλλά αδρανοποιούνται.

Πολλά έντομα 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 αρχειακό και βιβλιακό υλικό είναι το σαράκι, το ψαράκι, η ψείρα των βιβλίων, ο σκόρος. Φθορές σε αρχειακό υλικό μπορεί να προκαλέσουν επίσης οι κατσαρίδες και τα ποντίκια. Γι' αυτό το λόγο σε χώρους φύλαξης αρχειακού υλικού είναι αναγκαίο να τοποθετούνται παγίδες για έντομα και τρωκτικά, να γίνονται απολυμάνσεις και απεντομώσεις. Όμως, η βασική προστασία παραμένει η διατήρηση των σωστών συνθηκών φύλαξης που μπορεί να αποτρέψει σε μεγάλο βαθμό την ανάπτυξη τέτοιων οργανισμών [53].



*Εικόνα 3.4-16: Χαρακτηριστική περίπτωση ανάπτυξης μυκήτων σε χαρτί (Αρχείο ΚΚΕ).*

## 4 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΗΣ ΑΛΛΑΓΗΣ ΤΗΣ ΥΦΗΣ, ΦΥΣΗΣ, ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΧΑΡΤΙΟΥ

### 4.1 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 όπως και το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί ως φωτεινή πηγή λευκό φως που προέρχεται από λάμπα αλογόνου. Το λευκό φως χαρακτηρίζεται από μήκη κύματος από 400 nm έως 760 nm περίπου. Επειδή τα χαρακτηριστικά μεγέθη του πλέγματος των κρυστάλλων κυμαίνονται από 0,15 μέχρι 2 nm, είναι δηλαδή 3 τάξεις μεγέθους μικρότερα, οι κρύσταλλοι φαίνονται σαν συνεχές μέσο όταν φωτίζονται από λευκό φως. Οι οπτικές ιδιότητες των άμορφων και των κρυσταλλικών σωμάτων οφείλονται στην αλληλεπίδρασή τους με το προσπίπτον φως. Τα κύρια φαινόμενα που καθορίζουν αυτή την αλληλεπίδραση είναι η ανάκλαση, η διάθλαση και η απορρόφηση. Τα φαινόμενα αυτά αντιμετωπίζονται στην οπτική μικροσκοπία με βάση τις εξισώσεις του Maxwell για τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Στη μικροσκοπία οπτικών ινών χρησιμοποιείται όμως λευκό φως που δεν είναι ούτε πολωμένο ούτε μονοχρωματικό. Το γεγονός αυτό κάνει αδύνατη την ποσοτικοποίηση των συμπερασμάτων που εξάγονται με την μικροσκοπία οπτικών ινών. Αυτό φυσικά δεν αναιρεί τη σημασία των ποιοτικών παρατηρήσεων.

Τα κυριότερα τμήματα της συσκευής είναι:

- Λάμπα αλογόνου 100 W.
- Έλεγχος έντασης φωτός.

Η ποσότητα φωτός που ανακλάται από το αντικείμενο εξαρτάται από το χρώμα και το υλικό του αντικειμένου. Το μικροσκόπιο προσαρμόζει αυτόματα την ένταση του φωτός της λάμπας έτσι ώστε να υπάρχει ένα σταθερό επίπεδο φωτεινότητας στην λαμβανόμενη εικόνα.

- Σύστημα εστίασης
- Αντικειμενικοί φακοί.

Υπάρχει η δυνατότητα αλλαγής των φακών ώστε να λαμβάνονται εικόνες διαφορετικών μεγεθύνσεων. Οι φακοί συνδέονται με το σύστημα μετάδοσης εικόνας μέσω οπτικών ινών [54,55,56,57].

### 4.2 Οπτική Μικροσκοπία (OM)

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 στη παρατήρηση με μικροσκόπιο κατάλληλα προετοιμασμένων ινών δείγματος χαρτιού (0,25 gr περίπου) μετά την επίδραση διαφόρων αντιδραστηρίων που βάφουν επιλεκτικά τις ίνες. Υπάρχει δυνατότητα σε περίπτωση μίγματος ινών διαφόρων ειδών να γίνει και ποσοτικός προσδιορισμός της αναλογίας του μίγματος με μικροσκοπική καταμέτρηση. Συνηθίζεται σε παρόμοιες έρευνες να χαρακτηρίζεται ο τύπος του χαρτιού από την αναλογία των διαφόρων ειδών πολτών που έχουν χρησιμοποιηθεί (π.χ. 30% χημικός πολτός, 40% ξυλοπολτός και το υπόλοιπο πολτός από λινά κουρέλια), γιατί κάποιες μέθοδοι συντήρησης είναι αποτελεσματικότερες σε χαρτιά συγκεκριμένων τύπων.

Μπορεί επίσης να γίνει εκτίμηση της υφής του χαρτιού και πώς αυτή αλλοιώνεται από διαδικασίες όπως υπερβολικό πρεσάρισμα και να προσδιοριστεί ο τρόπος απόθεσης του μέσου αποξίνισης.

Με την οπτική μικροσκοπία μπορούν να αναγνωριστούν αποικίες μυκήτων και να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης του υλικού με μικροσκοπική παρατήρηση του χαρτιού αλλά και καλλιιεργειών ξύσματος 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 διαφόρων τύπων τους).

### **4.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier σε συνδυασμό με Μικροσκοπία (micro-FTIR)**

Η υπέρυθη φασματοσκοπία έχει χρησιμοποιηθεί για την αναγνώριση των προϊόντων διάβρωσης του χαρτιού (θραύσματα της κυτταρινικής αλυσίδας και τελικά προϊόντα οξειδωσης αυτών) μετά από εκχύλιση δειγμάτων χαρτιού. Σε συνδυασμό με την μικροσκοπία, αποτελεί μια ιδανική μέθοδο για την εξέταση της χημικής σύστασης του χαρτιού, γιατί απαιτεί πολύ μικρό δείγμα. Δίνεται έτσι, η δυνατότητα εξέτασης συγκεκριμένων περιοχών που μπορεί να έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

### **4.4 Προσδιορισμός Υδατοδιαλυτών Χρωριόντων**

Η ύπαρξη χλωριόντων στο χαρτί είναι μια από τις αιτίες που προκαλούν την πρόωρη γήρανσή του, κυρίως λόγω οξειδωσης. Ο προσδιορισμός των χλωριόντων που πιθανόν παρέμειναν στο χαρτί μετά την διαδικασία της έκπλυσης με το νερό της βρύσης συνεκτιμάται με τα υπόλοιπα αποτελέσματα του ποιοτικού ελέγχου.

Ο προσδιορισμός εκτελείται με ποτενσιομετρική ογκομέτρηση του εν θερμώ εκχυλίσματος 4 gr τουλάχιστον χαρτιού με νιτρικό άργυρο παρουσία ακετόνης και οξικού χαλκού, όπως περιγράφεται στο ISO 9197-1.

### **4.5 Μέτρηση Βαθμού Πολυμερισμού (ΒΠ) της Κυτταρίνης**

Ο βαθμός πολυμερισμού (ΒΠ) της κυτταρίνης μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό δείκτη της κατάστασης του χαρτιού, γιατί συνδέεται με το μήκος των μορίων της κυτταρίνης. Η μέθοδος αυτή, για να έχει μετρήσιμο αποτέλεσμα θα πρέπει να εφαρμοστεί μετά την τεχνητή γήρανση ασυντήρητου και συντηρημένου δείγματος, γιατί ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης

ελαττώνεται με την γήρανση. Αν το συντηρημένο δείγμα έχει μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού από το ασυντήρητο, τότε η συντήρηση είχε καλό αποτέλεσμα. Υπολογίζεται από το ιξώδες διαλύματος χαρτιού (συνήθως σε χαλκοαιθυλενοδιαμίνη, CED) με χρήση ιξωδομέτρου με τη βοήθεια τύπων που συνδέουν το ιξώδες με το ΒΠ.

#### 4.6 Υπολογισμός αντοχής στις αναδιπλώσεις (Folding Endurance)

Μετράται ο αριθμός των πλήρων αναδιπλώσεων μέχρι τη θραύση του δείγματος και υπολογίζεται ο δεκαδικός λογάριθμός του, ο οποίος ονομάζεται folding endurance. Η μέθοδος παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση αλλά είναι πολύ ευαίσθητη στην επίδραση της φυσικής και τεχνητής γήρανσης του χαρτιού, γιατί η αντοχή στο δίπλωμα είναι ανάλογη της 8ης δύναμης της αντοχής των ινών. Είναι η μόνη μέθοδος μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων που συμπεριλαμβάνεται στο πρότυπο “ISO 11108: Archival paper” που αφορά αρχειακό χαρτί, δηλαδή χαρτί που προορίζεται για διατήρηση στο διηνεκές. Η ποσότητα των δειγμάτων που χρειάζεται για τη μείωση του σφάλματος μπορεί να είναι απαγορευτική για ένα ιστορικό αρχείο.

#### 4.7 Υπολογισμός εφελκυστικών ιδιοτήτων

Μετρώνται οι εφελκυστικές ιδιότητες των δειγμάτων χαρτιού:

- Εφελκυστική αντοχή (Tensile strength): Η μέγιστη εφελκυστική δύναμη ανά μονάδα εμβαδού πριν την θραύση του δείγματος.
- Μέγιστη επιμήκυνση (Stretch at break): Η μέγιστη επιμήκυνση πριν την θραύση του δείγματος.
- Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό (Tensile Energy Absorption, TEA): Το συνολικό έργο που απορροφάται μέχρι τη θραύση.

Οι εφελκυστικές ιδιότητες είναι εύκολο να υπολογιστούν, αλλά οι τιμές τους δίνουν ελάχιστες πληροφορίες όσον αφορά στη χρησιμότητα του χαρτιού σαν φορέα πληροφορίας. Ακόμα και το πιο ψαθυρό χαρτί μπορεί να έχει υψηλή τιμή εφελκυστικής αντοχής, υψηλότερη ίσως από ένα εύκαμπτο χαρτί που μπορεί να χρησιμοποιηθεί άφοβα. Οι ιδιότητες αυτές του χαρτιού θεωρείται ότι δεν περιγράφουν ικανοποιητικά την «χρηστικότητα» του, γι' αυτό και συνήθως δεν υπολογίζονται σε ιστορικά χαρτιά.

Υπάρχουν δύο τρόποι υπολογισμού, με σταθερό ρυθμό αύξησης φορτίου ή με σταθερό ρυθμό επιμήκυνσης. Η μέθοδος περιγράφεται στο ISO 1924 – 1 (Constant load), 1924 – 2 .

#### 4.8 Υπολογισμός αντίστασης στη διάρρηξη (ρήξη) των ινών (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 διασυνδέσεών τους. Για χαρτιά με καλή διασύνδεση ινών είναι ανάλογη του τετραγώνου της αντοχής των ινών. Η μέτρηση γίνεται με την μέθοδο Elmendorf, με το ομώνυμο όργανο, όπως περιγράφεται στο ISO 1974.

## 4.9 Μέτρηση υδατοαπορρόφησης

Υπολογισμός της επί τοις % αύξησης της μάζας δείγματος χαρτιού μετά από ολοκληρωτική βύθιση σε νερό για ορισμένο χρόνο, όπως περιγράφεται στο ISO 5637. Το χαρτί σε συνθήκες συνθήκες (θερμοκρασία 20-25°C και σχετική υγρασία 50-60%) απορροφά περίπου 5-10% του βάρους του σε υγρασία, ποσοστό που μπορεί να φτάσει το 25-27% όταν η σχετική υγρασία γίνει 100%. Με την απορρόφηση υγρασίας, το χαρτί διογκώνεται.

Σε υγρασία 100% η ίνα διογκώνεται περίπου κατά 25% και κατά τη βύθιση σε νερό κατά 25% ακόμη. Η διόγκωση συμβαίνει με αύξηση της διαμέτρου της ίνας, ενώ το μήκος της παραμένει σχετικά ανεπηρέαστο.

Η απορρόφηση του νερού γίνεται κυρίως στην άμορφη περιοχή της ίνας, το δε νερό συνδέεται με την ίνα με δεσμούς υδρογόνου. Στην 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. Η δυνατότητα απορρόφησης νερού των ινών του χαρτιού ελαττώνεται μετά από επανειλημμένες διαβροχές και ξηράνσεις.

## 4.10 Τεχνητή Γήρανση

Για να γίνει δυνατή η εκτίμηση των αποτελεσμάτων της συντήρησης θα πρέπει μέρος των δειγμάτων να υποβληθούν σε δοκιμή τεχνητής γήρανσης πριν από την συντήρηση και άλλο μέρος παρόμοιων δειγμάτων μετά την συντήρηση. Από τα 4 πρότυπα που υπάρχουν για τη τεχνητή γήρανση, συνήθως προτιμάται το ISO 5630-3 (γήρανση στους 80°C και 65% RH), γιατί προσομοιάζει καλύτερα στην φυσική γήρανση του χαρτιού ή το ISO 5630-1 για την ευκολία εφαρμογής του.

Μετρήσεις με τις παραπάνω μεθόδους μπορεί να ληφθούν πριν και κατά τη διάρκεια της γήρανσης σε τακτά διαστήματα (π.χ. την 7η, 14η, 21η και 28η ημέρα, όπως συναντάται συχνά στη βιβλιογραφία για γήρανση στους 80°C και 65% RH).

Η τεχνητή γήρανση, παρ'όλα τα προβλήματα που παρουσιάζει, αποτελεί αναντικατάστατο εργαλείο στην εκτίμηση της καταλληλότητας μεθόδων που εφαρμόζονται στο χαρτί και έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον σε παρόμοιες μελέτες. 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 τεχνητή γήρανση είναι το μέσο που μπορεί να δείξει ποια θα είναι τα αποτελέσματα της παρόδου πολλών ετών.

Η μελέτη των ιδιοτήτων του χαρτιού στο τέλος αυτής θα δείξει την καταλληλότητα ή όχι των διαδικασιών συντήρησης που εφαρμόστηκαν.

Η θερμική τεχνητή 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

## 4.11 Ξήρανση υγρών βιβλίων και αρχείων

Δεδομένου ότι η παρούσα εργασία αφορά τη συντήρηση του Ιστορικού Αρχείου του ΚΚΕ, της οποίας το σημαντικότερο και πιο επείγον στάδιο ήταν η ξήρανση του υλικού το οποίο είχε βραχεί από την πλημμύρα του 1994, παρακάτω γίνεται μια αναφορά στις μεθόδους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ξήρανση αρχειακού και βιβλιακού υλικού.

Πρέπει να αναφερθεί ότι καμία μέθοδος στεγνώματος δεν αποκαθιστά το υλικό στην αρχική του κατάσταση. Οι βλάβες που αυτό έχει υποστεί από την διαβροχή και αυτές που θα υποστεί από την ξήρανση είναι αναντίστρεπτες. Πρέπει επίσης να τονιστεί ότι σε περίπτωση που χρειάζεται χρόνος για να ληφθούν αποφάσεις και να προγραμματιστούν ενέργειες, το υλικό πρέπει άμεσα να καταψυχθεί προσωρινά για να εμποδιστεί η παραμόρφωσή του και η ανάπτυξη μυκήτων.

- Ξήρανση σε ρεύμα αέρα:

Είναι κατάλληλη κυρίως για μικρή ποσότητα υλικού που είναι ελαφρώς υγρό. Επειδή δεν απαιτεί ειδικό εξοπλισμό φαίνεται να είναι η οικονομικότερη μέθοδος. Είναι όμως και η πιο απαιτητική σε ό, τι αφορά στο χρόνο, μπορεί να καταλάβει πολύ μεγάλο χώρο και πολλές φορές έχει σαν αποτέλεσμα παραμορφωμένες βιβλιοδεσίες και έγγραφα. Σπανίως είναι αποτελεσματική σε δεμένο επικαλυμμένο (ή γυαλιστερό) χαρτί.

Η χρήση εκβιασμένης κυκλοφορίας αέρα (ανεμιστήρων κ.λ.π.) βοηθάει στη γρήγορη ξήρανση και την αποφυγή ανάπτυξης μυκήτων. Τα χειρόγραφα πρέπει να τοποθετούνται μεμονωμένα πάνω σε ξηρά υπόβαθρα (πολυεστερικά φιλμ κ.λπ.) για να μην κολλάνε μεταξύ τους ενώ στα βιβλία πρέπει να τοποθετούνται στυπόχαρτα ανά μερικές σελίδες. Οι συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας του χώρου ξήρανσης πρέπει να είναι κάτω από 21°C και 50%.

- Χρήση αφυγραντήρων:

Μεγάλης ισχύος αφυγραντήρες του εμπορίου τοποθετούνται στο χώρο που φυλάσσεται η συλλογή, χωρίς αυτή ή τα έπιπλα να μετακινηθούν. Η θερμοκρασία και η υγρασία ρυθμίζονται σε χαμηλά επίπεδα, χαμηλότερα από αυτά που προβλέπονται για την διατήρηση. Μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι το υλικό δεν χρειάζεται να μετακινηθεί.

## 5 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΘΕΜΑΤΑ ΔΕΟΝΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΗΘΙΚΗΣ, ΔΙΑΧΕΤΡΙΣΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΩΝ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΕΙΑΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

### 5.1 Γενικές αρχές

Η συντήρηση διέπεται από αρκετές γενικές αρχές, από τις οποίες οι πιο βασικές είναι [58,59,60] :

- **Αρχή της ελάχιστης επέμβασης:**

Από όλες τις πιθανές επεμβάσεις συντήρησης προτιμώνται οι λιγότερο παρεμβατικές και εκείνες που εκτελούνται στη μικρότερη δυνατή έκταση και βαθμό.

- **Αρχή της αναστρεψιμότητας:**

Οι επεμβάσεις πρέπει να είναι κατά το δυνατόν αναστρέψιμες, δηλαδή να μπορούν να αφαιρεθούν τα νέα υλικά που έχουν εισαχθεί και το αντικείμενο να επιστρέψει στην προηγούμενη του κατάσταση. Αυτό πρακτικά δεν είναι σχεδόν ποτέ δυνατόν, και γι' αυτό η αρχή της αναστρεψιμότητας (reversibility) αντικαταστάθηκε από την αρχή της επανακατεργασίας (retreatability). Η αρχή της επανακατεργασίας σημαίνει ότι μία επέμβαση να μην αποκλείει επόμενες επεμβάσεις.

- **Αρχή των διακριτών επεμβάσεων και νέων υλικών:**

Οι επεμβάσεις και τα νέα υλικά πρέπει να είναι διακριτά ακόμα και από μη ειδικούς

- **Αρχή της συμβατότητας:**

Τα νέα υλικά και οι τεχνικές που εφαρμόζονται στη συντήρηση πρέπει να είναι κατά το δυνατόν συμβατά με τα αρχικά υλικά και με την εποχή του πρωτότυπου.

### 5.2 Δεοντολογία και ηθική

Μια επέμβαση συντήρησης δεν πρέπει να αλλοιώνει την εμφάνιση, τα υλικά και την ερμηνεία του αντικειμένου. Εκτός από την εμφανή πληροφορία, ακόμα και τα υλικά και η δομή ενός αντικειμένου περιέχουν πληροφορίες που μερικές φορές είναι απαραίτητες για την ερμηνεία του. Έτσι, μια επέμβαση συντήρησης πρέπει να ενισχύει, να αποκαλύπτει και να προβάλλει την πρόθεση του καλλιτέχνη /κατασκευαστή του αντικειμένου, να αποκαλύπτει πληροφορίες για το ιστορικό πλαίσιο μέσα στο οποίο κατασκευάστηκε κ.α., καθώς και να διευκολύνει την ερμηνεία του. Η αισθητική αναβάθμιση δεν πρέπει να είναι ο στόχος της συντήρησης αρχειακών εγγράφων.

Η διατήρηση της πληροφορίας είναι ο σημαντικότερος και ο πιο φανερός λόγος των επεμβάσεων της συντήρησης σε αρχειακό υλικό. Όμως το ιστορικό ντοκουμέντο μεταφέρει πολύ περισσότερες πληροφορίες από αυτές που υπάρχουν στο κείμενο ή τα γραφικά του. Στην πραγματικότητα δεν υπάρχει όριο στον πλούτο των πληροφοριών που θα μπορούσε να φέρει ένα ιστορικό ντοκουμέντο [61,62].

Σε όλες τις επεμβάσεις συντήρησης, ο πρώτος στόχος παραμένει η διατήρηση της γραπτής πληροφορίας. Πρέπει όμως ο στόχος αυτός να μην επιτυγχάνεται εις βάρος των άλλων, ενδογενών



πληροφοριών που φέρει το αντικείμενο. Στην περίπτωση του Ιστορικού Αρχείου του ΚΚΕ είναι χαρακτηριστικό ότι σε πολλά ντοκουμέντα που διασώζονται υπάρχουν κηλίδες αίματος που σε καμιά περίπτωση δεν πρέπει να καθαριστούν διότι μειώνουν την ιστορική αξία του ντοκουμέντου. Αντίστοιχα, σε διάφορα αρχειακά υλικά μπορεί να υπάρχουν διάφορα άλλα στοιχεία όπως δακτυλικά αποτυπώματα, ίχνος κεριού ή σε βιβλία να αποτυπώνονται αντίστοιχα ίχνη έντονης χρήσης σε συγκεκριμένες σελίδες. Όλα αυτά είναι σημαντικά στοιχεία που πρέπει να διατηρούνται.

Μια επέμβαση συντήρησης δεν είναι απλό να σχεδιαστεί. Ενώ μπορεί να υπάρχουν διάφορες τεχνικές δυνατότητες, ο στόχος και η έκταση της συγκεκριμένης επέμβασης και συνεπώς και η επιλογή της μεθόδου συντήρησης που θα εφαρμοστεί πρέπει να είναι αποτέλεσμα λήψης σωστών αποφάσεων σχετικά με τις πληροφορίες που πρέπει να διατηρηθούν.

Η επιλογή των μεθόδων μιας επέμβασης συντήρησης είναι ένα πολυπαραγοντικό ζήτημα και καθορίζονται τελικά από τους στόχους που αποτυπώνονται σχετικά με τη συντήρηση ή και τη διάσωση ενός αρχειακού υλικού. Ο καθορισμός των στόχων και των προτεραιοτήτων της συντήρησης στο περιβάλλον ενός οργανισμού δεν είναι κάτι απλό.

Η εμπειρία μπορεί να βοηθήσει, αλλά μπορεί και να οδηγήσει σε απλή εφαρμογή συνταγών και μηχανιστικό τρόπο σκέψης. Μια καλή αρχή για την επιλογή της ή των επεμβάσεων συντήρησης είναι η απάντηση στο ερώτημα «γιατί πρέπει να συντηρηθεί ένα αντικείμενο; Για ποιο σκοπό;». Εφόσον δεν υπάρχει δυνατότητα συντήρησης ολόκληρου του υλικού μιας βιβλιοθήκης ή ενός αρχείου για πρακτικούς λόγους (π.χ. ο όγκος του υλικού ή το κόστος είναι τεράστιο), κατ' ανάγκη πρέπει να γίνει μια επιλογή.

## 5.3 Μέθοδοι συντήρησης αρχειακού υλικού

### 5.3.1 Προληπτική Συντήρηση

Το πρώτιστο καθήκον ενός αρχειακού ιδρύματος, μιας βιβλιοθήκης ή ενός μουσείου είναι η μέγιστη δυνατή επιμήκυνση του χρόνου ζωής των συλλογών του. Είναι σημαντικό να αναγνωριστεί ότι ο αποτελεσματικότερος και οικονομικότερος τρόπος επίτευξης του παραπάνω στόχου είναι το να παρεμποδιστεί η υποβάθμιση του υλικού στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό, δηλαδή η προληπτική συντήρηση.

Οι περισσότερες δραστηριότητες που αυτή περιλαμβάνει αφορούν καθημερινές ενέργειες που εκτελούνται στο ίδρυμα, δηλαδή αγορές υλικού, πρακτικές φύλαξης σε φακέλους, κουτιά, ράφια ή συρταριές, καταλογογράφηση, δανεισμό, διακίνηση, καθαρισμό του υλικού και των χώρων, φωτοτύπηση και αναπαραγωγή, μικροεπισκευές, βιβλιοδεσία ή τέλος απόσυρση αν η κατάσταση του υλικού δεν επιτρέπει τη χρήση του.

Επίσης περιλαμβάνει εργασίες συντήρησης, επισκευών και βελτιώσεων του κτιρίου. Οι δραστηριότητες αυτές πρέπει να εκτελούνται σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα και οδηγίες και με την συνείδηση της σπουδαιότητάς τους μέσα στο γενικό σχέδιο διατήρησης. Ένα σύστημα κλιματικού ελέγχου που θα παρέχει τις βέλτιστες συνθήκες διατηρώντας σταθερές μέσα σε στενά όρια τη θερμοκρασία και την σχετική υγρασία και παρέχοντας τον κατάλληλο αερισμό σε σταθερή βάση, μέρα και νύχτα όλο το χρόνο, είναι ο σημαντικότερος παράγοντας προληπτικής συντήρησης. Οποιοδήποτε άλλο μέτρο δεν θα έχει την επιδιωκόμενη αποτελεσματικότητα αν οι

συλλογές φυλάσσονται σε ακατάλληλο περιβάλλον, γι' αυτό η εγκατάσταση ενός συστήματος κλιματισμού ή η βελτίωση του υπάρχοντος ώστε να εξασφαλίζονται οι συνθήκες που προβλέπονται από τα διεθνή πρότυπα θεωρείται ζήτημα προτεραιότητας.

### 5.3.2 Παρεμβατική Συντήρηση

Επί του παρόντος, υπάρχουν περιορισμένες επιλογές που μπορούν να επιμηκύνουν τον χρόνο ζωής του συνόλου των συλλογών ενός ιδρύματος, και αρκετές από αυτές αφορούν μεθόδους που βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο.

Το μεγάλο πρόβλημα του όξινου χαρτιού μπορεί να αντιμετωπιστεί με αποξίνιση του υλικού, είτε σε μεμονωμένα αντικείμενα των συλλογών είτε μαζικά, με την εγκατάσταση ενός συστήματος μαζικής αποξίνισης. Τα προβλήματα όμως των συστημάτων αυτών και το υψηλό κόστος τους, καθώς και η πολυπλοκότητα των εγκαταστάσεων που απαιτούν και η υψηλή εκπαίδευση και τεχνογνωσία που χρειάζονται για να λειτουργήσουν δεν επιτρέπουν την ευρεία χρήση τους. Τα ίδια ισχύουν και για τις μεθόδους μαζικής ενίσχυσης ψαθυρού χαρτιού.

Η συντήρηση είναι δαπανηρή και χρονοβόρα διαδικασία και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο σύνολο των συλλογών. Η επιλογή του προς συντήρηση υλικού, η διάγνωση της βλάβης του και η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου συντήρησης είναι μερικά από τα θέματα που πρέπει να απασχολούν ένα ίδρυμα που επιθυμεί να προβεί σε συντήρηση μέρους του υλικού του. Η λήψη των σχετικών αποφάσεων απαιτεί ειδικές γνώσεις και πρέπει να γίνεται από εξειδικευμένο προσωπικό, ώστε να μην υπάρξουν αρνητικά αποτελέσματα.

Στην παρεμβατική συντήρηση υπάγεται και η μεταφορά της πληροφορίας σε άλλο υπόστρωμα (reformatting) με την ταυτόχρονη απόσυρση του πρωτοτύπου από την καθημερινή χρήση. Η δημιουργία αρχειακών φωτοαντιγράφων σε αρχειακών προδιαγραφών χαρτί είναι παλιά και τυποποιημένη μέθοδος. Το ίδιο ισχύει για την μικροφωτογράφιση, παρόλο που απαιτείται μεγαλύτερη εξειδίκευση του προσωπικού και ειδικές συνθήκες φύλαξης των αρχειακών μικροφίλμ.

Η ψηφιοποίηση της πληροφορίας είναι σχετικά καινούργια μέθοδος που δεν έχει προτυποποιηθεί απόλυτα, αλλά μπορεί να είναι η καλύτερη μέθοδος όσον αφορά την επεξεργασία και διανομή της πληροφορίας. Σε κάθε περίπτωση, εξειδικευμένο προσωπικό πρέπει να κρίνει την καταλληλότητα της μεθόδου.

Εδώ σημειώνεται ότι το πρωτότυπο είναι αναντικατάστατο, ειδικά όταν πρόκειται για πληροφορίες μεγάλης σημασίας και πρέπει πάντα να γίνεται προσπάθεια διατήρησής του. Αυτή ακριβώς την έννοια έχει και η απόσυρση του από την καθημερινή χρήση.

## 5.4 Διαχείριση και περιορισμοί στη συντήρηση

Η συντήρηση, ως δραστηριότητα ενός οργανισμού, πρέπει να εντάσσεται στο συνολικό σύστημα διαχείρισης του οργανισμού. Ένα ολοκληρωμένο σχέδιο συντήρησης αρχειακού υλικού, πρέπει να ενσωματώνει και το στόχο της αξιοποίησης του αρχειακού υλικού για τις ανάγκες μελέτης του, έκθεσης του σε κοινό και άλλες επιβεβλημένες δραστηριότητες ανάλογα με το σκοπό ύπαρξής του.

Η συντήρηση αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές δραστηριότητες που σχετίζονται με τη διατήρηση. Μερικοί γενικοί κανόνες που μπορούν να βοηθήσουν στη λήψη αποφάσεων σχετικά με την επιλογή του προς συντήρηση υλικού και στη διαχείριση της συντήρησης [61,62]:

- Υλικό με σημαντικές φθορές που το θέτουν σε κίνδυνο πρέπει να αξιολογείται πρώτο. Αρχικά, θα πρέπει να τεθεί εκτός κυκλοφορίας. Συνήθως πρακτική που ακολουθείται περιλαμβάνει την πιθανή συντήρηση μέρους ή του συνόλου του υλικού και την ψηφιοποίησή του. Τα πρωτότυπα φυλάσσονται σε όσο το δυνατόν καλύτερες συνθήκες, κατά προτίμηση σε αρχειακά κουτιά. Στο παρελθόν, συνήθως πρακτική ήταν η μικροφωτογράφιση, η οποία όμως σταδιακά φθίνει, αφού η ψηφιοποίηση έχει σημαντικά πλεονεκτήματα.
- Μοναδικά αντικείμενα σημαντικής αξίας πρέπει να έχουν ειδική αντιμετώπιση. Συχνά είναι καλύτερο να αποφεύγονται εκτεταμένες και παρεμβατικές επεμβάσεις, οι οποίες συνήθως μειώνουν την αξία τους και αλλοιώνουν ή καταστρέφουν τις πληροφορίες που μεταφέρουν. Συνιστάται η ψηφιακή αποτύπωση σε υψηλή ανάλυση και η φύλαξή τους σε όσο το δυνατόν καλύτερες συνθήκες μέσα σε αρχειακά κουτιά.
- Σε πρόγραμμα συντήρησης μπορούν να ενταχθούν αντικείμενα που προορίζονται για έκθεση, ψηφιοποίηση και διεπιστημονική μελέτη. Επίσης, επιλεγμένα αντιπροσωπευτικά αντικείμενα συλλογών.
- Τα κριτήρια επιλογής του προς συντήρηση υλικού επηρεάζονται σημαντικά από τις υπάρχουσες τεχνικές δυνατότητες.
- Η ψηφιοποίηση αποτελεί σε μερικές περιπτώσεις μια οικονομικά ελκυστική εναλλακτική λύση αντί της συντήρησης, ειδικά για χρηστικό υλικό χωρίς ιδιαίτερη αξία. Φυσικά, τίποτα δεν μπορεί να υποκαταστήσει το πρωτότυπο, και πρέπει να είναι σαφές ότι η ψηφιοποίηση δεν είναι μέθοδος συντήρησης.

Ορισμένοι από τους περιορισμούς στη συντήρηση αρχειακού υλικού είναι:

- Το κόστος της συντήρησης είναι συνήθως πολύ υψηλό, κυρίως λόγω του υψηλού κόστους της εργασίας.
- Η τεκμηρίωση των υλικών και του τύπου της φθοράς, παρόλο που προβλέπεται και θεωρείται απαραίτητη, δεν είναι δυνατή σε πολλές περιπτώσεις.
- Νέα υλικά που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση δεν έχουν δοκιμαστεί στον χρόνο.
- Δεν μπορεί να διασωθεί το πολύ ψαθυρό χαρτί.
- Οι επεμβάσεις συντήρησης αναπόφευκτα προκαλούν αλλαγές και εισάγουν κιβδηλεία στο υπό συντήρηση αντικείμενο.

## 6 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ΕΠΕΜΒΑΣΕΩΝ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΧΑΡΤΙΟΥ

### 6.1 Μεθοδολογία εκτίμησης καταλληλότητας επεμβάσεων συντήρησης

Η μεθοδολογία αποτίμησης της καταλληλότητας επεμβάσεων συντήρησης 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:

- Τα δείγματα πρέπει να αποτελούνται από ιστορικό χαρτί που να μοιάζει όσο το δυνατόν περισσότερο με το χαρτί στο οποίο θα εφαρμοστεί η υπό έλεγχο επέμβαση. Για τον σχηματισμό πληρέστερης εικόνας, συνιστάται η χρήση ιστορικών δειγμάτων από κουρέλια, χημικό και μηχανικό πολύ διαφορετικών ιστορικών περιόδων. Συνιστάται επίσης και η συμπερίληψη ενός πρότυπου χαρτιού από καθαρή κυτταρίνη.
- Τα δείγματα υφίστανται την κατεργασία συντήρησης
- Μέρος των δειγμάτων υποβάλλονται σε τεχνητή θερμική γήρανση για κατάλληλα χρονικά διαστήματα. Η τεχνητή γήρανση πρέπει να γίνει σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (80-90°C) και παρουσία υγρασίας (60 – 70%), σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και τα σχετικά πρότυπα, ώστε να προσομοιάζει κατά το δυνατόν στη φυσική γήρανση.
- 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 της επέμβασης συντήρησης. Τριών ειδών συγκρίσεις μπορούν να βοηθήσουν στην εξαγωγή συμπερασμάτων: α. Σύγκριση τιμών πριν από και μετά την επέμβαση. Δείχνει τις άμεσες συνέπειες της επέμβασης β. Σύγκριση του ρυθμού υποβάθμισης συντηρημένων και ασυντήρητων δειγμάτων με την τεχνητή γήρανση γ. Σύγκριση της τιμής της μετρούμενης ιδιότητας του συντηρημένου και ασυντήρητου δείγματος μετά την τεχνητή γήρανση [61,62].

### 6.2 Επιτυχής και ανεπιτυχής συντήρηση χαρτιού ή αρχειακού υλικού

Μια επέμβαση συντήρησης βιβλίων ή αρχειακού υλικού μπορεί να θεωρηθεί επιτυχής όταν έχει ως αποτέλεσμα:

- **Την άμεση βελτίωση ιδιοτήτων:**
  - Αύξηση μηχανικών αντοχών (στερέωση)
  - Αύξηση pH του χαρτιού (έως 9,5, έχει ως αποτέλεσμα τη χημική σταθεροποίηση)

- **Την επιβράδυνση της γήρανσης (χημική σταθεροποίηση).** Εκτιμάται με σύγκριση του βαθμού της υποβάθμισης διάφορων ιδιοτήτων συντηρημένου και ασυντήρητου χαρτιού μετά από τεχνητή γήρανση. Το συντηρημένο χαρτί πρέπει, μετά τη γήρανση, να έχει μεγαλύτερες μηχανικές αντοχές, υψηλότερο βαθμό πολυμερισμού και pH και λιγότερες οξειδωμένες ομάδες από το ασυντήρητο.
- **Την αποκατάσταση της λειτουργικότητας (π.χ. βιβλιοδεσιών).**
- **Την αισθητική αναβάθμιση:**
  - Μικρή (έως σημαντική για υψηλής αισθητικής ή συμβολικής αξίας αντικείμενα) αισθητική αναβάθμιση είναι επιθυμητή, δεν μπορεί όμως να αποτελεί κύριο στόχο μιας επέμβασης σε αρχαιακό υλικό
  - Καθαρισμός του χαρτιού, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίθεσης κειμένου – υποστρώματος, αυξάνει την αναγνωσιμότητα

Αντίστοιχα, μια επέμβαση συντήρησης βιβλίων ή αρχαιακού υλικού μπορεί να θεωρηθεί ανεπιτυχής, όταν έχει ως αποτέλεσμα:

- **Την άμεση χειροτέρευση ιδιοτήτων:**
  - Απώλεια μηχανικών αντοχών
  - Ελάττωση βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης, αύξηση ποσοστού οξειδωμένων ομάδων (χημικές ιδιότητες)
- **Την επιτάχυνση της γήρανσης**
- **Την αλλοίωση της ερμηνείας (interpretation) του αντικειμένου,** μεταβολή ή και καταστροφή στοιχείων της δομής και των υλικών που το αποτελούν.
- **Την 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)
  - 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 αφ' ενός είναι δύσκολο να ποσοτικοποιηθούν, αφ' ετέρου η ελάχιστη μεταβολή που γίνεται αντιληπτή διαφέρει σημαντικά από τον έναν άνθρωπο στον άλλον.

Στην υποθετική περίπτωση που μια επέμβαση συντήρησης δεν έχει ούτε θετικά ούτε αρνητικά αποτελέσματα, θεωρείται αδικαιολόγητη και τελικά 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. Η συνεισφορά της χρωματομετρίας στην αντικειμενική αποτίμηση των αισθητικών αποτελεσμάτων της συντήρησης είναι ανεκτίμητη. Κατά κανόνα, μια επέμβαση συντήρησης έχει και θετικά και αρνητικά αποτελέσματα. Έτσι, η τελική αποτίμηση απαιτεί μια ιεράρχηση των κριτηρίων, στην οποία υπεισέρχεται αναπόφευκτα ο υποκειμενικός παράγοντας [61,62].

### 6.3 Τεκμηρίωση της συντήρησης

Η τεκμηρίωση της συντήρησης πρέπει να περιλαμβάνει [61,62]:

- Καταγραφή της ταυτότητας του αντικειμένου, της ημερομηνίας της επέμβασης, των ονομάτων και των ιδιοτήτων των συντελεστών και άλλων απαραίτητων δεδομένων.
- Αναλυτική καταγραφή της δομής, των υλικών, της φθοράς, της κατάστασης και της ιστορίας του αντικειμένου.
- Περιγραφή του αντικειμένου πριν, κατά τη διάρκεια και μετά το τέλος της επέμβασης, με τη μορφή κειμένου, σκίτσων, φωτογραφικού υλικού, βίντεο κ.λπ.
- Το σχεδιασμό της επέμβασης. Μετά την εξέταση και πριν από την επέμβαση, ο συντηρητής πρέπει να καταγράψει το σχέδιο της επέμβασης.
- Λεπτομερή χρονολογημένη καταγραφή των διαδικασιών, των χημικών, των υλικών, των οργάνων και των συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν.
- Αποτελέσματα αναλύσεων, γνωματεύσεις και γενικά υλικό τεκμηρίωσης που έχει προέλθει από άλλα εργαστήρια ή ειδικούς των οποίων ζητήθηκε η συνδρομή, τα οποία διατηρούνται στην πρωτότυπη μορφή τους (φάσματα, πίνακες, διαγράμματα, εκθέσεις κ.λπ.).

Η τεκμηρίωση της συντήρησης είναι απαραίτητη για μια σειρά λόγους [61,62]:

- Κατοχυρώνει την παρούσα κατάσταση του αντικειμένου.
- Περιγράφει τη «σύγχρονη» ιστορία του αντικειμένου, ώστε να είναι γνωστό ποια στοιχεία του είναι αυθεντικά και ποια αποτέλεσμα μεταγενέστερων επεμβάσεων συντήρησης (προστασία από απάτη, κιβδηλεία).
- Επιτρέπει τη σύγκριση της κατάστασης του αντικειμένου μετά από πάροδο πολλών χρόνων με αυτήν αμέσως μετά την επέμβαση, καταδεικνύοντας έτσι την αποτελεσματικότητα και την ασφάλεια των υλικών και των μεθόδων συντήρησης που έχουν χρησιμοποιηθεί.
- Καταγράφει την ιστορία της συντήρησης, αποτελώντας υλικό έρευνας για τους ερευνητές επιστήμονες της συντήρησης.
- Προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για τη φυσική γήρανση των υλικών, συντηρημένων ή μη

## 7 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΧΑΡΤΙΟΥ

Η συντήρηση του χαρτιού περιλαμβάνει τα εξής κύρια στάδια τα οποία μπορούν να θεωρηθούν ότι αντιπροσωπεύουν τις μεθόδους και τα γενικά βήματα μιας επέμβασης συντήρησης χαρτιού [63,64,65,66]:

1. Προετοιμασία της επέμβασης ( χαρακτηρισμός του υλικού και της φθοράς, σχεδιασμός και τεκμηρίωση της επέμβασης, απομόνωση του αντικειμένου)
2. Απεντόμωση, απολύμανση
3. Επιφανειακός/ στεγνός καθαρισμός (μηχανικός καθαρισμός, καθαρισμός με laser)
4. Υγρός καθαρισμός (πλύσιμο με νερό ή/και με οργανικούς διαλύτες, καθαρισμός με χρήση ενζύμων, λεύκανση)
5. Χημική σταθεροποίηση (αποξίνιση, άλλες μέθοδοι)
6. Αποκατάσταση μηχανικών φθορών – συμπλήρωση (με γιαπωνέζικο χαρτί, τραπέζι κενού, leafcasting)
7. Στερέωση/ενίσχυση (lamination, εμποτισμός, paper splitting, μαζικές μέθοδοι)
8. Τεκμηρίωση της επέμβασης

Η συντήρηση ενός αντικειμένου μπορεί να περιλαμβάνει μερικά ή όλα από τα παραπάνω στάδια. Αυτό εξαρτάται από την κατάστασή του, αλλά και από τον στόχο της επέμβασης. Γενικά, προτιμώνται οι ήπιες και μικρής έκτασης επεμβάσεις έναντι των εκτεταμένων και πολύ παρεμβατικών. Προτιμώνται οι ουσιαστικές επεμβάσεις που σταθεροποιούν χημικά το αντικείμενο από τις αισθητικές φύσεως παρεμβάσεις.

### 7.1 Προεργασία

Στο πρώτο αυτό αρχικό στάδιο πραγματοποιείται χαρακτηρισμός των υλικών και εκτίμηση της φθοράς, αποφασίζεται η διαδικασία συντήρησης που θα ακολουθηθεί. Η τεκμηρίωση και φωτογραφική αποτύπωση είναι απαραίτητη σε αυτό το στάδιο, αλλά και σε όλα τα υπόλοιπα, ώστε να μη χαθούν πολύτιμες πληροφορίες για την αρχική κατάσταση και για την πορεία συντήρησης που ακολουθήθηκε. Οι μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν περιλαμβάνουν απλές και εύκολα εφαρμόσιμες αλλά και περίπλοκες καταστρεπτικές και μη καταστρεπτικές μεθόδους ανάλυσης. Στη συντήρηση χαρτιού εκτελείται συνήθως μέτρηση του pH του χαρτιού (μη καταστρεπτικά με ηλεκτρόδιο επαφής) και μερικές προκαταρκτικές δοκιμές (σταθερότητα μελανιού, χρωμάτων, σφραγίδων στο νερό ή σε άλλους διαλύτες κ.λπ.).

### 7.2 Απολύμανση, απεντόμωση

Η απολύμανση νεκρώνει το μικροβιακό φορτίο ενός αντικειμένου, ενώ η απεντόμωση εξολοθρεύει τα έντομα. Αποτελεί σημαντική μέθοδος για τη συντήρηση αρχαιακού υλικού, ιδιαίτερα σε περίπτωση πλημμύρας, αν το νερό είναι μολυσμένο ή το υλικό αναπτύσσει μούχλα. Παραμένει

βέβαια, ότι η πιο αξιόπιστη και αποτελεσματική σε βάθος χρόνου στρατηγική που μπορεί να αντιμετωπίσει το πρόβλημα των μυκήτων και των μικροοργανισμών είναι οι σταθερές συνθήκες φύλαξης και ο κλιματικός έλεγχος.

Οι κύριες μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί έως σήμερα είναι:

- **Θυμόλη:**

Δεν αποτελεί μυκητοκτόνο αλλά μυκητοανασταλτικό. Κατά τη χρήση της απορροφάται από το χαρτί υφιστάμενη φωτοοξειδωση, με συνέπεια το κιτρίνισμα του χαρτιού. Οι υψηλές θερμοκρασίες (> 73°C) και τα διαστήματα έκθεσης (>72 hr) του χαρτιού σε αυτά αντιστοιχούν σε καταστάσεις τεχνητής γήρανσης και πρέπει να αποφεύγονται [67,68].

- **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) [69].

- **Βρωμιούχο μεθύλιο:**

Χρησιμοποιείται ως μυκητοκτόνο, πολλές φορές σε συνδυασμό με οξείδιο του αιθυλενίου.

- **Παραδιγλωροβενζόλιο:**

Χρησιμοποιείται ως εντομοαπωθητικό αλλά και εντομοκτόνο [70].

- **Οξείδιο του αιθυλενίου:**

Πολύ αποτελεσματικό για τη μαζική αποστείρωση αρχειακού και βιβλιακού υλικού, είναι όμως τοξικό, καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις με μέτρια υπολειμματικότητα. Όπου χρησιμοποιείται, απαιτούνται πολύ αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες και πολλαπλά μέτρα ασφάλειας [68].

- **Φορμαλδεΐδη:**

Χρησιμοποιείται για την απολύμανση των χώρων και του υλικού.

- **Αιθανόλη:**

Λειτουργεί ως μυκητοστατικό και μπορεί να εμποδίσει την νέα ανάπτυξη μυκήτων για 14 ημέρες.

- **Ακτινοβολία γ:**

Δεν νεκρώνει του μύκητες σε μολυσμένο χαρτί, παρ' όλο που μειώνει σημαντικά το μικροβιακό του φορτίο. Πολύ μικρές δόσεις ακτινοβολίας προκαλούν στειρότητα στα έντομα με αποτέλεσμα την τελική εξόντωση τους [72].



Στη μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί για την απολύμανση παίζει πολύ μεγάλο ρόλο η εμπειρία του συντηρητή.

### 7.3 Επιφανειακός/ στεγνός καθαρισμός

Κατά τον στεγνό καθαρισμό αφαιρούνται η σκόνη και τα ξένα σώματα. Μπορεί να πραγματοποιηθεί με ένα σκληρό και φαρδύ πινέλο, ενώ με ένα χειρουργικό νυστέρι και μια λαβίδα μπορούν να αποκολληθούν τυχόν κολλημένα αντικείμενα. Με μια λευκή γόμα σβησίματος μπορεί να καθαριστεί πιο επίμονη βρωμιά. Μερικά από τα ίχνη που μπορεί να φέρει ένα έγγραφο ή βιβλίο (π.χ. δακτυλικά αποτυπώματα, σταγόνες κεριού) πιθανόν να αποτελούν 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. Γενικά, ο στεγνός καθαρισμός πρέπει να γίνεται προσεκτικά χωρίς να προκαλεί απόξεση της επιφάνειας του χαρτιού, και αν χρησιμοποιηθεί γόμα, τα τρίμματά της να απομακρύνονται επιμελώς [73].

### 7.4 Υγρός Καθαρισμός

Η απλή εμβάπτιση στο νερό αφαιρεί υδατοδιαλυτές έγχρωμες ουσίες, που μπορεί να προέρχονται από μεταβολικές διεργασίες μικροοργανισμών, υδρόλυση ή και οξείδωση 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.

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 από το λουτρό (30 – 50 % αλκοόλη). 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, εάν το αντικείμενο το επιτρέπει (π.χ. σε εκτυπωμένο χαρτί, όπου το μελάνι είναι συνήθως πολύ σταθερό), αλλά καλό είναι να διακόπτεται, όταν το νερό πάψει να χρωματίζεται κίτρινο.

Πριν εφαρμοστεί υγρή διεργασία, πρέπει να ελεγχθεί αν τα μελάνια και τα χρώματα είναι διαλυτά στο νερό ή στον οργανικό διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί. Αν υπάρχουν υδατοδιαλυτά χρώματα ή μελάνια, πρέπει να γίνει στερέωση (fixing) πριν από το λουτρό. Στο τέλος των υδατικών διεργασιών, και αφού το μεγαλύτερο μέρος του νερού έχει εξατμιστεί, το χαρτί τοποθετείται ανάμεσα από λεία καθαρά ξύλινα πλακίδια, πολυεστερικό φιλμ, χαρτόνια, στυπόχαρτα και τελικά μη υφασμένο πολυεστέρα και στεγνώνει υπό ελαφρά πίεση (σε πρέσα), για να αποφευχθούν παραμορφώσεις [66,74].

Στις υγρές τεχνικές καθαρισμού ανήκουν και οι εξής:

- **Με χρήση οργανικών διαλυτών:**

Η χρήση έχει διερευνηθεί ελάχιστα ως προς τις βλαπτικές συνέπειες στο χαρτί. Ορισμένοι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι: N-μεθυλ-2-πυρρολιδόνη, τετραχλωράνθρακας, μεθανόλη, εξάνιο και τολουένιο, 1,1,1, τριχλωροαιθάνιο, οξικός αιθυλεστέρας.

- **Με χρήση ενζύμων:**

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 τον διαχωρισμό κολλημένων μεταξύ τους χαρτιών (ή και άλλων υλικών όπως μουσαμά, χαρτονιού κ.λπ.) χωρίς να προκληθούν φθορές.

- **Λεύκανση:**

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές λεύκανσης, αλλά όσες βασίζονται σε οξειδωτικά αντιδραστήρια τείνουν να εγκαταλειφθούν και η χρήση τους δεν συνιστάται, γιατί προκαλούν εκτεταμένη οξείδωση της κυτταρίνης και καταστροφή του χαρτιού.

## 7.5 Χημική σταθεροποίηση

### 7.5.1 Αποξίνιση

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.

Η βασική ιδέα πίσω από την αποξίνιση είναι ότι εφόσον ο σημαντικότερος μηχανισμός που προκαλεί τη χημική αποσύνθεση και γήρανση του χαρτιού είναι η όξινη υδρόλυση, η εξουδετέρωση του όξινου περιεχόμενου του χαρτιού είναι η λύση χημικής σταθεροποίησής του.

Σκοπός επομένως, της αποξίνισης είναι όχι μόνο η άμεση εξουδετέρωση της οξύτητας του χαρτιού, αλλά και η απόθεση μιας ουσίας που θα μπορέσει να εξουδετερώσει την οξύτητα του χαρτιού που μπορεί να αναπτυχθεί στο μέλλον (αλκαλικό απόθεμα). Η επάρκεια του αλκαλικού αποθέματος θεωρείται σημαντικό κριτήριο επιτυχίας μιας μεθόδου αποξίνισης. Το τελικό pH του χαρτιού πρέπει να είναι στην ουδέτερη ή ελαφρά αλκαλική περιοχή (7 – 9,5). Μεγαλύτερες τιμές pH ευνοούν άλλους μηχανισμούς υποβάθμισης, όπως την αλκαλική υδρόλυση και την αυτοοξείδωση. Σε καμία περίπτωση όμως η αποξίνιση δεν μπορεί να αποκαταστήσει τη χαμένη αντοχή του γερασμένου χαρτιού [75,76].

### 7.5.2 Γενικές προδιαγραφές μεθόδων αποξίνισης

Η ιδανική μέθοδος αποξίνισης πρέπει να εξασφαλίζει [63,65,75,76]:

- 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 – 9,5 (αλκαλικό απόθεμα) 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 στα υλικά πάνω στα οποία εφαρμόζεται (χαρτί, δέρμα, μελάνι, χρωστικές κ.λπ.) και πρέπει αποδεδειγμένα να μην επηρεάζει αρνητικά τη διάρκεια της γήρανσής 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 αρχειακό υλικό, χωρίς να απαιτείται προεπιλογή και ειδική προετοιμασία. Η αποξίνιση πραγματοποιείται κυρίως με εμβάπτιση του χαρτιού στο λουτρό αποξίνισης, στο οποίο μπορεί να χρησιμοποιείται ως διαλύτης το νερό ή διάφορες οργανικές ουσίες.

### 7.5.3 Αποξίνιση με υδατικά διαλύματα

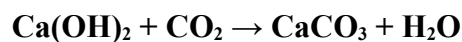
Μερική αποξίνιση πραγματοποιείται με απλό πλύσιμο με νερό για 1 έως 2 ώρες, λόγω της απομάκρυνσης των όξινων υδατοδιαλυτών συστατικών. Για τον λόγο αυτό, αλλά και γιατί η διόγκωση του χαρτιού που επιτυγχάνεται με τη διαβροχή του επιτρέπει καλύτερη εισχώρηση του παράγοντα αποξίνισης, το στάδιο της πρόπλυσης θεωρείται απαραίτητο πριν από την κυρίως αποξίνιση. Έτσι, το αλκαλικό απόθεμα είναι περισσότερο, εφόσον προηγηθεί πρόπλυση. Η συνήθης πρακτική είναι να προστίθεται στο τελευταίο λουτρό πλύσης ποσότητα του παράγοντα αποξίνισης, που θα εξουδετερώσει τις όξινες ομάδες που έχουν σχηματιστεί στα μόρια της κυτταρίνης από τη συνδυασμένη δράση της υδρόλυσης και της οξειδωσης, καθώς 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 [75,76].

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα και προτείνονται περιλαμβάνουν:

- **Υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)<sub>2</sub>:**

Είναι η ευκολότερη, οικονομικότερη και η πιο διαδεδομένη μέθοδος. Επιπλέον, έχει ίσως και τα καλύτερα αποτελέσματα [66,75,76]. Μειονέκτημα της αποτελεί το υψηλό pH του λουτρού πλύσης που μπορεί να προκαλέσει χρωματική αλλαγή (κιτρίνισμα) σε χαρτιά που περιέχουν λιγνίνη και να αλλοιώσει το χρώμα της μελάνης σιδήρου (από μαύρο σε καφέ).

Σύμφωνα με τη Hey (1979), η προετοιμασία του λουτρού αποξίνισης είναι απλή: προστίθενται περίπου 2 g Ca(OH)<sub>2</sub> ανά λίτρο νερού και το αιώρημα παραμένει ώστε να κατακαθίσει το αδιάλυτο ανθρακικό ασβέστιο (διαλυτότητα Ca(OH)<sub>2</sub>: 1,63g/l). Το υπερκείμενο διαυγές διάλυμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως είναι, αλλά συνήθως αραιώνεται 1:1 με νερό (το διάλυμα που προκύπτει έχει περιεκτικότητα περίπου 0,8g/l ή 0,01 M, δηλ. τη μισή του κορεσμένου διαλύματος και αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως ημικορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου), ώστε να καθυστερήσει η δημιουργία ιζήματος CaCO<sub>3</sub> από απορρόφηση CO<sub>2</sub> 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(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:**

Αποτελεί τη δεύτερη πιο διαδεδομένη μέθοδο. Δίνει πολύ καλά αποτελέσματα μηχανικών αντοχών μετά από υγρή τεχνητή γήρανση, αλλά όχι τόσο καλά μετά από ξηρή τεχνητή γήρανση [76,78]. Ως 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 δημιουργία επικαθίσεων του παράγοντα αποξίνισης.

Η απλούστερη και ασφαλέστερη μέθοδος αποτελεί η προσθήκη ποσότητας 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<sub>3</sub>)<sub>2</sub> καθορίζεται από την αρχική προσθήκη Mg(OH)<sub>2</sub>. Για να επιτευχθεί η προτεινόμενη συγκέντρωση 0,04 M, απαιτούνται 2,33 g Mg(OH)<sub>2</sub>/l διαλύματος.

Το όξινο ανθρακικό μαγνήσιο που παραμένει στο χαρτί μετατρέπεται σε ανθρακικό μαγνήσιο ή σύμφωνα με κάποιους ερευνητές σε οξείδιο του μαγνησίου, το οποίο αποτελεί το αλκαλικό απόθεμα [78]. Το ανθρακικό μαγνήσιο ή το οξείδιο του μαγνησίου μπορούν να αντιδράσουν με οξέα και να τα εξουδετερώσουν





- **Όξινο ανθρακικό ασβέστιο  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ :**

Η μέθοδος δίνει καλά αποτελέσματα. Δεν συνιστάται όμως, γιατί προκαλεί κιτρίνισμα του χαρτιού αμέσως μετά την αποξίνιση και παράγει το χαμηλότερο pH από τις άλλες μεθόδους. 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 (αναλογία 5/1)**
- **Βόρακας ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ):**

Δεν συνιστάται σε χαρτιά με ξυλοπολτό.

#### 7.5.4 Μέθοδοι μαζικής αποξίνισης

Οι μέθοδοι μαζικής αποξίνισης έχουν ως 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. Χρησιμοποιούν εξελιγμένες τεχνολογικές υποδομές βιομηχανικής κλίμακας και μπορούν να αποξινίσουν μεγάλες ποσότητες βιβλίων και χαρτιού (της τάξης των 100.000 τόμων τον χρόνο) [79].

Χαρτί που προορίζεται για μαζική αποξίνιση πρέπει να διαθέτει μια ελάχιστη μηχανική αντοχή, ώστε να αντέχει στη χρήση, γιατί η μαζική αποξίνιση από μόνη της δεν μπορεί να αποκαταστήσει τη χαμένη αντοχή του. Υπάρχουν μερικές μέθοδοι μαζικής αποξίνισης που συνδυάζουν αποξίνιση και στερέωση.

Τα συστήματα μαζικής αποξίνισης μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες: υγρά διαλύματα, υγρά αιωρήματα και μέθοδοι σε αέρια φάση. Οι τελευταίες θεωρούνται ότι πλεονεκτούν όσον αφορά τις επιδράσεις τους σε ευαίσθητα μελάνια και χρωστικές.

Καμία μέθοδος μαζικής αποξίνισης δεν είναι κατάλληλη για όλους τους τύπους υλικού, έτσι στις περισσότερες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η προεπιλογή του υλικού. Μερικές μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες σε κάποιους τύπους υλικού, όπως άμεση ελάττωση των μηχανικών αντοχών του χαρτιού, άπλωμα και ξεθώριασμα μελανιών και χρωστικών, παραμόρφωση των βιβλίων, λευκές αποθέσεις και επίμονες παραμένουσες μυρωδιές, ενώ άλλες δεν δημιουργούν πάντα επαρκές αλκαλικό απόθεμα [79,80,81].

## 8 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΦΘΟΡΩΝ

### 8.1 Συμπλήρωση χαρτιού

Η αποκατάσταση των μηχανικών φθορών και η συμπλήρωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους, ανάλογα με τον εξοπλισμό και την έκταση της φθοράς [70]:

- **Με γιαπωνέζικο χαρτί**

Πριν από τη συμπλήρωση (αλλά κυρίως πριν πλυθεί ή υγρανθεί το χαρτί) πρέπει να επιλεγεί το κατάλληλο γιαπωνέζικο χαρτί με το σωστό χρώμα, πάχος, βάρος και τύπο. Τα γιαπωνέζικα χαρτιά κατασκευάζονται παραδοσιακά από ίνες από τον εσωτερικό φλοιό διάφορων γηγενών ιαπωνικών φυτών. Οι ιδιότητές τους είναι τέτοιες (μηχανικές αντοχές σε σχέση με βάρος, pH και ανθεκτικότητα στη γήρανση), που τα καθιστούν ιδανικά για τη συντήρηση χαρτιού.

Στα σχισίματα εφαρμόζεται μια στενή ταινία διαφανούς λεπτού γιαπωνέζικου χαρτιού. 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 το μίγμα τους. Οι διαδικασίες αυτές γίνονται σε φωτοτράπεζα και μπορούν να εφαρμοστούν σε στεγνό ή βρεγμένο χαρτί. Όπου είναι δυνατόν και για εκτεταμένες συμπληρώσεις προτιμάται η υγρή μέθοδος γιατί μετά την ξήρανση (που γίνεται υπό ελαφρά πίεση) δεν υπάρχει κίνδυνος λόγω διαφορεικής συρρίκνωσης των χαρτιών να δημιουργηθούν παραμορφώσεις [82,83,84].

- **Με χαρτοπολτό**

Ο χαρτοπολτός παρασκευάζεται από γιαπωνέζικο χαρτί ή καθαρό λινό ή βαμβακερό ύφασμα (μη λευκασμένο και χωρίς πρόσθετα). Προστίθεται στα κενά είτε με ειδική συσκευή για μαζική παραγωγή είτε σε τράπεζα κενού για μικροεπισκευές [85].

### 8.2 Στερέωση και ενίσχυση

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη στερέωση και την ενίσχυση του χαρτιού είναι:

- Ενίσχυση με γιαπωνέζικο χαρτί
- Εμποτισμός
- Διάσχιση του χαρτιού και στερέωση με παρεμβολή υγιούς χάρτινου πυρήνα
- Με συσκευή ολοκλήρωσης

### 8.3 Κόλλες και στερεωτικά

- **Φυσικά πολυμερή**

Τα φυσικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται σαν κόλλες στη συντήρηση του χαρτιού περιλαμβάνουν διάφορους τύπους αμύλου και ζελατίνας ή άλλα συνθετικά πολυμερή. Η ζωική κόλλα (ψαρόκολλα κόλλα κουνελιού) είναι μια μορφή ακάθαρτης ζελατίνης που παράγεται με βράσιμο δερμάτων, οπλών ή οστών διάφορων ζώων. 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. 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 [70,85,86].

- **Αιθέρες 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 αντιδρά με διάφορους αλκυλιωτικούς παράγοντες. Οι αιθέρες της κυτταρίνης (με τα κοινά εμπορικά τους ονόματα) που συνήθως χρησιμοποιούνται στη συντήρηση χαρτιού είναι: Καρβοξυμεθυλο-κυτταρίνη, μεθυλο-υδροξυαιθυλο-κυτταρίνη υδροξυπροπυλο-κυτταρίνη. Με εξαίρεση την καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη που η χρήση της στη συντήρηση χαρτιού δε συνίσταται, οι άλλες δύο 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 [51,70,77,85,86].

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



## 9 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Η ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΣΤΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ ΤΟΥ ΚΚΕ

### 9.1 Η καταστροφική πλημμύρα του 1994

Η καταστροφική πλημμύρα της 21<sup>ης</sup> Οκτώβρη 1994 στο λεκανοπέδιο της Αττικής, έπληξε την έδρα της Κεντρικής Επιτροπής του ΚΚΕ και με ιδιαίτερη σφοδρότητα το Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ. Μέσα σε λίγο χρόνο, οι 3 πρώτοι όροφοι μετατράπηκαν σε μία λίμνη έκτασης 4.000 τετραγωνικών μέτρων και βάθους 7 μέτρων. Η ποσότητα νερού που, μαζί με λάσπες, βοθρολύματα και καύσιμα, εγκλωβίστηκε στο χώρο ξεπέρασε τα 25.000 κυβικά μέτρα.

Το πιο ισχυρό πλήγμα το δέχθηκε το Αρχείο του ΚΚΕ. Πολύτιμα έγγραφα, βιβλία, φωτογραφίες, φιλμ, έργα τέχνης πνίγηκαν μέσα στα λασπόνερα. Το Αρχείο που μέχρι τότε είχε διασωθεί και φυλαχθεί με απερίγραπτες θυσίες βρέθηκε αντιμέτωπο με τον τεράστιο κίνδυνο να καταστραφεί ολοσχερώς.

Από την πρώτη στιγμή σήμανε συναγερμός για τη διάσωση του. Ήταν συγκινητική η προσφορά χιλιάδων ανθρώπων, μελών του ΚΚΕ και της ΚΝΕ, οπαδών και φίλων, απλών ανθρώπων και επιστημόνων που κατέβαλλαν κάθε δυνατή προσπάθεια.

Από τις πρώτες ώρες, ξεκίνησε μία υπεράνθρωπη μάχη με το χρόνο και τις λάσπες που θα έπαιζε καθοριστικό ρόλο για την ύπαρξη αυτού του Αρχείου. Χρειάστηκαν μέρες για να ανασυρθεί όλο το αρχειακό υλικό μέσα από τα λασπόνερα ώστε να δοθούν οι πρώτες βοήθειες που θα έδιναν στο αρχειακό υλικό μία παράταση ζωής.

Το αρχειακό υλικό σελίδα - σελίδα καθαρίστηκε, στεγνώθηκε, απολυμάνθηκε και έτσι δρομολογήθηκε η διαδικασία της ουσιαστικής συντήρησης και αποκατάστασης του, ψηφιοποίησης και αξιοποίησης του.



*Εικόνα 9.1-17: Μέρος του Ιστορικού Αρχείου του ΚΚΕ μετά την πλημμύρα του 1994.*

Αμέσως μετά τις πλημμύρες άρχισε να οργανώνεται πρότυπο εργαστήριο συντήρησης και αποκατάστασης που λειτουργεί μέχρι και σήμερα.

Το εργαστήριο συντήρησης και αποκατάστασης έχει επεξεργαστεί ένα τεράστιο όγκο αρχειακού υλικού, παρακολουθεί την πορεία των μέχρι τώρα εργασιών συντήρησης, προσφέρει την πολύτιμη εμπειρία του σε όποιον κι αν τη ζητήσει, είναι σε συνεργασία με επιστήμονες.

Η μεγάλη δυσκολία που υπήρχε από τις πρώτες μέρες ήταν από τη μία τα επείγοντα μέτρα που έπρεπε να παρθούν ώστε να διασωθεί και να προφυλαχθεί ένας τεράστιος όγκος υλικού ενάντια στην ταχύτατη ανάπτυξη μυκήτων και μούχλας και από την άλλη η μεγάλη απειρία στην αντιμετώπιση τέτοιου μεγέθους καταστροφών. Η αντιμετώπιση της καταστροφής από την πλημμύρα του 1994 ήταν πρωτόγνωρη για τα ελληνικά και ευρωπαϊκά δεδομένα, αν εξαιρέσουμε την καταστροφή της βιβλιοθήκης της Φλωρεντίας το 1966.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν [και με βάση τη βιβλιογραφία 48,92,93,94] ήταν:

- Τοποθέτηση του «λασποπνιγμένου» υλικού σε ψυγεία με χαμηλή θερμοκρασία για να σταματήσει η ανάπτυξη της μούχλας που είχε τρομερή ταχύτητα ανάπτυξης.
- Σταδιακό καθάρισμα του υλικού από τις λάσπες (και όχι μόνο).
- Στέγνωμα του υλικού.
- Απολύμανση- αποστείρωση σε ειδικούς θαλάμους 25 m<sup>3</sup>
- Διαμόρφωση χώρου με συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία και τοποθέτηση εκεί του στεγνού υλικού.
- Χημική επεξεργασία (Αποξίνιση – ουδετεροποίηση).
- Εργασίες στερεοποίησης και αποκατάστασης με χρήση ιαπωνικών χαρτιών συντήρησης.
- Τοποθέτηση του υλικού σε φακέλους και κουτιά με αντιόξινη – αντιμυκητιακή προστασία και ειδικές συνθήκες περιβάλλοντος.
- Μηχανοργάνωση και ηλεκτρονική αποθήκευση.



*Εικόνα 9.2-18: Στέγνωμα του αρχειακού υλικού μετά την πλημμύρα του 1994.*

## 9.2 Η διαδικασία-τεχνική απολύμανσης του αρχειακού υλικού

Το ΚΚΕ με τη δημιουργία του εργαστηρίου συντήρησης και αποκατάστασης, πήρε μέτρα όχι μόνο για την αποκατάσταση και τη συντήρηση του αρχειακού υλικού αλλά και για την προστασία του από νέα φθορά.

Μετά την πρώτη φάση, το σύνολο του αρχειακού υλικού απολυμάνθηκε όπως προβλέπεται από τη διεθνή βιβλιογραφία. Ήταν η πρώτη εφαρμογή της μεθόδου στην Ελλάδα. Αυτό ήταν μια αναγκαία διαδικασία προκειμένου να αντιμετωπιστούν οι μύκητες.

Οι μύκητες είναι κατώτεροι φυτικοί οργανισμοί (χωρίς χλωροφύλλη) με ικανότητα ραγδαίας ανάπτυξης. Ζουν σε μορφή ινιδίων πάνω στα οργανικά υλικά και σχηματίζουν ολόκληρες αποικίες ποικίλων χρωμάτων. Τα χρώματα που παράγουν βάζουν ανεξίτηλα το χαρτί. Τρέφονται από τους πολυσακχαρίτες (κυτταρίνη χαρτιού) και διασπούν τα μακρομόριά τους με εκκρίσεις ειδικών ουσιών (ενζύμων), αυτές οι ουσίες είναι που βάζουν και δημιουργούν λεκέδες στο χαρτί [41].

Οι μύκητες αναπτύσσονται όταν οι συνθήκες το επιτρέψουν. Απαιτούν σχετική υγρασία από 65-80% και όξινο περιβάλλον, ενώ ευνοούνται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες 20-30°C.

Η απολύμανση του αρχειακού υλικού του Ιστορικού Αρχείου του ΚΚΕ έγινε με τη χρήση αιθυλενοξειδίου (T-gas). Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, το αιθυλενοξείδιο (T-gas) απέκτησε ευρεία αποδοχή στη απολύμανση βιβλιοθηκών και αρχείων [95,96]. Η μεγάλη δυσκολία στη χρήση του συνίσταται στο γεγονός ότι απαιτούνται ειδικές εγκαταστάσεις και αυστηρά εξειδικευμένο προσωπικό. Το αιθυλενοξείδιο (T-gas) ως βιοκτόνο έχει μοναδική αποτελεσματικότητα σε έντομα και μικροοργανισμούς – μύκητες, με ελάχιστες αρνητικές συνέπειες στις αρχειακές καθώς και μουσειακές συλλογές [97,98].

Για παράδειγμα, το αμερικανικό Εθνικό Αρχείο υποβάλλει όλα τα εισερχόμενα αρχεία του σε υποκαπνισμό με οξείδιο του αιθυλενίου ως προληπτικό μέτρο εδώ και αρκετές δεκαετίες.

### 9.2.1 Διαδικασία απολύμανσης

Η διαδικασία της απολύμανσης οργανώθηκε με βάση τα παρακάτω:

1. Σαν υλικό απολύμανσης χρησιμοποιήθηκε το Carboxide (T-gas), 10% σε διοξείδιο του άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα μειώνει σε σημαντικό βαθμό την εκρηκτικότητα του αερίου.
2. Η δόση είναι 200 gr/m<sup>3</sup>.
3. Οι θάλαμοι απολύμανσης είναι 25 m<sup>3</sup> με αντλία δημιουργίας κενού και τυφλό σύστημα διοχέτευσης (εισαγωγής) του αερίου στον θάλαμο. Η δημιουργία κενού στο θάλαμο 40 Torr και η διοχέτευση του αερίου μετά τη δημιουργία κενού από το σύστημα εισαγωγής αυξάνει στο μέγιστο την διεισδυτικότητα του αερίου στο υλικό που απολυμαίνουμε.

4. Σε ένα κιβώτιο είχαν τοποθετηθεί εκτός από το χαρτί και φωτογραφικό φιλμ, ξύλο, σύγχρονο δημοσιογραφικό χαρτί, δέρμα και δίσκο βινυλίου προκειμένου να βγουν συμπεράσματα για το ποσοστό συγκράτησης (υπολειμματικότητα) του αερίου σε διάφορα υλικά.

Συγκεκριμένα: Το δημοσιογραφικό χαρτί έχει pH 4,8. Τα δερμάτινα δείγματα ήταν ένα μίγμα από μη χαρακτηρισμένα διαφορετικά είδη δέρματος από το τμήμα συντήρησης βιβλίων της Βιβλιοθήκης του ΚΚΕ. Ο δίσκος βινυλίου ήταν από τα αρχεία ήχου.

Δύο διαφορετικά φωτογραφικά φιλμ χρησιμοποιήθηκαν σε αυτά τα πειράματα. Το ένα ήταν 35 χιλιοστά ασπρόμαυρη κινηματογραφική ταινία σε υπόστρωμα οξικής κυτταρίνης ενώ το άλλο ήταν 35 χιλιοστά φιλμ έγχρωμης εικόνας σε υπόστρωμα πολυεστέρα.

Για καθένα από τα υλικά που επιλέχθηκαν, ζυγίστηκαν 1,4 Kg. Το μέτρο σύγκρισης για τα υλικά αυτά σε σχέση με το χαρτί γίνεται με βάση την πρώτη και την τελευταία μέτρηση και αυτό γιατί δεν μπορεί να ανοιχθεί ο θάλαμος και να γίνουν μετρήσεις για το κάθε δείγμα ξεχωριστά. Η διαδικασία αυτή διαρκεί συνολικά 23 ώρες.

### 9.2.2 Διαδικασία Υποκαπνισμού

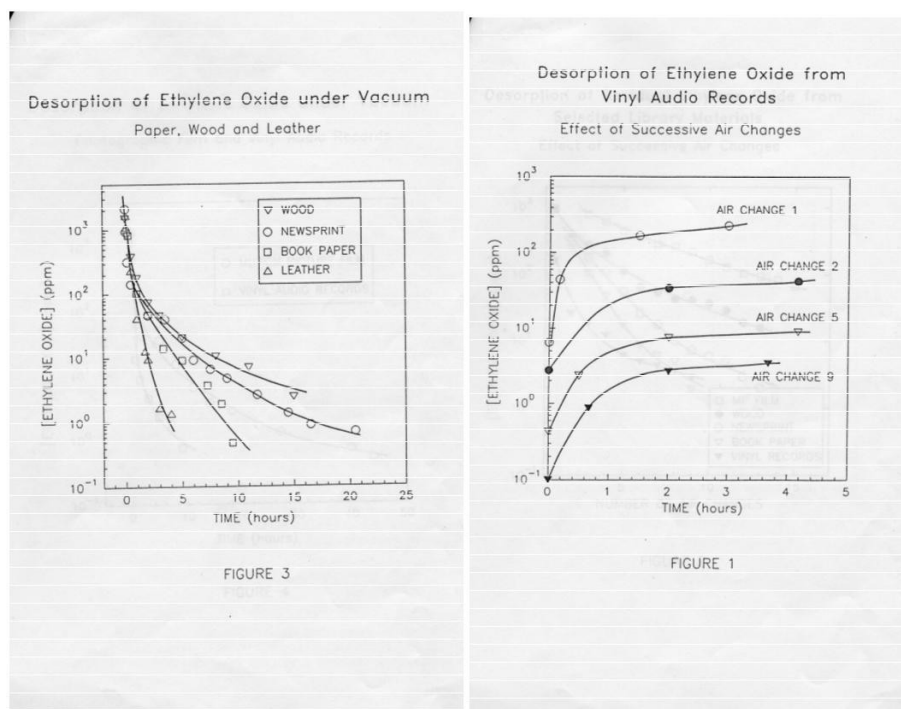
1. Αρχικά γίνεται ένα δοκιμαστικό κενό στο θάλαμο για να διαπιστωθεί αν υπάρχει διαρροή στις σωληνώσεις.
2. Σε περίπτωση διαρροής παρατηρείται απότομη αύξηση της πίεσης στο θάλαμο από το σχεδόν απόλυτο κενό που δημιουργείται. Στη συνέχεια γίνεται τοποθέτηση των υλικών στο θάλαμο.
3. Μετά τη τοποθέτηση των υλικών και την στερέωση τους, αρχίζει να δημιουργείται κενό στο θάλαμο για 30 λεπτά περίπου. Προηγουμένως έχει βιδωθεί η φιάλη στο σύστημα εισαγωγής με τη κεντρική και την δευτερεύουσα βαλβίδα κλειστή.
4. Το αέριο T-gas διοχετεύεται στο θάλαμο με κενό 40 Torr περίπου και με πολύ αργό ρυθμό. Η διοχέτευση διαρκεί για πάνω από 15 min.
5. Το σύστημα αφήνεται σε ηρεμία για 6 ώρες.
6. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται αεροπλύσεις και μετρήσεις των υπολειμμάτων του αερίου.

Οι αεροπλύσεις είναι το σημαντικότερο κομμάτι της απολύμανσης. Η πρώτη αερόπλυση γίνεται με διοχέτευση αέρα στο θάλαμο («σπάσιμο κενού», πίεση θαλάμου 300 Torr), παύση 5 min, δημιουργία κενού (40 Torr), διοχέτευση αέρα, παύση 5min, δημιουργία κενού και συνέχιση της κυκλικής διαδικασίας περίπου δέκα φορές έως ότου γίνει η πρώτη μέτρηση.

Οι μετρήσεις γίνονται με κλειστή την πόρτα του θαλάμου, από ειδική υποδοχή που υπάρχει στην πόρτα. Μετά τις αεροπλύσεις οι οποίες διαρκούν για όσο διάστημα υπάρχουν υπολείμματα πάνω από 2 ppm ακολουθεί φυσικός αερισμός για 24 ώρες περίπου στο χώρο της απολύμανσης και μετά από αυτό ακολουθεί φυσικός αερισμός σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο του αρχείου για περίπου 60 ημέρες.

Σε όλο το παραπάνω διάστημα τα όρια των υπολειμμάτων του αερίου παρακολουθούνται διαρκώς.

Τα παρακάτω διαγράμματα της **Εικόνας 9.2-2** δείχνουν πως μειώνεται η ποσότητα του T-gas με τις αεροπλύσεις για το χαρτί (που κυρίως ενδιαφέρει) αλλά και για τα άλλα υλικά που είχαν τοποθετηθεί στο θάλαμο (αρχική και τελική τιμή). Είναι φανερό ότι το χαρτί αποβάλλει το αέριο ευκολότερα σε σχέση με τα άλλα υλικά.



**Εικόνα 9.2-19:** Εκρόφηση T-gas από χαρτί, φωτογραφικό φιλμ, ξύλο, δέρμα και δίσκο βινυλίου (Frank H. Hengemile, desorption of ethylene oxide from fumigated library materials).

### 9.3 Σχόλια και παρατηρήσεις

Η απολύμανση του αρχειακού υλικού του ΚΚΕ με οξείδιο του αιθυλενίου ήταν η πρώτη εφαρμογή της μεθόδου σε αρχειακό υλικό στην Ελλάδα.

Απολυμάνθηκε το σύνολο του αρχειακού υλικού σε 15 αποστολές και ταυτόχρονα έχει αποκτηθεί και εγκατασταθεί θάλαμος απολύμανσης χωρητικότητας ενός κυβικού για να αντιμετωπισθούν στο μέλλον περιπτώσεις μόλυνσης αρχειακού υλικού ή προληπτικής απολύμανσης.

Ήταν μια πολύ δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία που είχε σαν στόχο πρωτίστως να εξουδετερώσει και να σταματήσει την ανάπτυξη τη μούχλας εξασφαλίζοντας την παραπέρα ασφαλή χρήση του αρχειακού υλικού.

Το χαρτί στις απολυμάνσεις με T-gas συμπεριφέρθηκε πολύ καλύτερα από τα άλλα υλικά. Η εκρόφηση του αερίου είναι ταχύτερη από άλλα υλικά. Στην πράξη αποδείχθηκε ότι οι αεροπλύσεις δεν ήταν δυνατό να πετύχουν τιμές κάτω από τα 2 ppm.

Σημαντικό ρόλο στην εκρόφηση του αερίου έπαιξε ο φυσικός αερισμός (και ειδικά κατά την μεταφορά πάνω στο φορτηγό).

Από τα διαγράμματα φαίνεται καθαρά αυτό που αναφέρεται και στην βιβλιογραφία ότι το πορώδες του χάρτινου υλικού συμβάλλει συγκριτικά με άλλα υλικά ώστε να εκροφηθεί πλήρως το αέριο. Για την μέτρηση του αερίου χρησιμοποιούνται ειδικά αντιδραστήρια και ειδικό όργανο.

Στο Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ οι τελικές μετρήσεις σε αέριο πριν την τοποθέτηση του υλικού στον κυρίως αρχειακό χώρο δείχνουν μηδενικές τιμές. Το αρχειακό υλικό παρέμενε για πάνω από τρεις μήνες σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο όπου υπήρχε κυκλοφορία αέρα σε 24ωρη βάση.

## 10 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ, ΟΙ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΦΥΛΑΞΗΣ ΚΑΙ ΤΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ ΤΟΥ ΚΚΕ

Οι παράγοντες που πρέπει να ελεγχθούν στην κατασκευή ενός αρχειακού χώρου είναι [87]:

- Θερμοκρασία και υγρασία
- Φως
- Ποιότητα αέρα

### 10.1 Θερμοκρασία και υγρασία

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας είναι κρίσιμης σημασίας για τη διατήρηση του αρχειακού υλικού, διότι υψηλές ή χαμηλές τιμές συμβάλλουν σημαντικά στην καταστροφή των υλικών.

Η θερμοκρασία επιταχύνει τις περισσότερες χημικές αντιδράσεις – αλλοιώσεις, περίπου διπλασιάζονται με κάθε αύξηση της θερμοκρασίας της τάξης των 10° C. Η υψηλή σχετική υγρασία σε συνδυασμό με υψηλές θερμοκρασίες, ενθαρρύνει την ανάπτυξη μούχλας και των εντόμων.

Εξαιρετικά χαμηλή σχετική υγρασία, η οποία μπορεί να συμβεί το χειμώνα στην κεντρική θέρμανση κτιρίων, μπορεί να οδηγήσει σε αφυδάτωση και ευθραυστότητα ορισμένων υλικών.

Οι διακυμάνσεις στη θερμοκρασία και σχετική υγρασία είναι επίσης επιζήμια. Τα αρχειακά υλικά είναι υγροσκοπικά, εύκολα απορροφούν και απελευθερώνουν την υγρασία.

Αυτό έχει σαν συνέπεια την μεταβολή των διαστάσεων με αποτέλεσμα να επιταχύνονται δράσεις που έχουν να κάνουν με τη διαστολή και συστολή του μορίου της κυτταρίνης γεγονός που οδηγεί συνολικά στην καταστροφή του αρχειακού υλικού.

Ο χώρος του αρχείου του ΚΚΕ είναι εσωτερικά πολύ καλά θερμομονωμένος περιορίζοντας στο ελάχιστο τις απώλειες.

Το κεντρικό κλιματιστικό μηχάνημα είναι αποκλειστικά μόνο για να παρέχει ψύξη στο χώρο του αρχείου, ενώ υπάρχει και ένα δεύτερο εφεδρικό το οποίο αντικαθιστά την λειτουργία του πρώτου κλιματιστικού σε περίπτωση βλάβης. Ένας πίνακας ελέγχου συνδέει τις δύο μονάδες με ένα αφυγραντήρα.

Ο αφυγραντήρας συνδέεται με 10 αισθητήρες οι οποίοι παρακολουθούν την πορεία της θερμοκρασίας και της υγρασίας στο χώρο του αρχείου και δίνουν μέσω του πίνακα ελέγχου τις ανάλογες εντολές για αφύγρανση ή ύγρανση του χώρου.

Ο στόχος είναι η υγρασία και η θερμοκρασία να μην υπερβαίνουν τις τιμές που προβλέπει η διεθνής βιβλιογραφία (RH 50±5% και T=18±2%) αλλά και ταυτόχρονα να μην σημειώνονται έντονες διακυμάνσεις στις τιμές αυτές.

## 10.2 Φως

Ένας σημαντικός παράγοντας που επιταχύνει (επιδεινώνει) τη διάβρωση του χαρτιού σε βιβλιοθήκες και αρχεία είναι το φως. Οδηγεί στην αποδυνάμωση και ευθραυστότητα των ινών κυτταρίνης και χαρτιού και προκαλεί εξασθένιση στο χρώμα και την εμφάνιση των εγγράφων, φωτογραφιών και έργων τέχνης. Κάθε έκθεση στο φως, ακόμα και για ένα σύντομο χρονικό διάστημα, είναι επιζήμια, και η βλάβη είναι μη αναστρέψιμη.

Παρά το γεγονός ότι όλα τα μήκη κύματος του φωτός είναι επιζήμια, η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) είναι ιδιαίτερα επιβλαβής για βιβλιοθήκη και αρχεία, λόγω του υψηλού επιπέδου της ενέργειας που περιέχει. Το κανονικό όριο για την υπεριώδη ακτινοβολία είναι 75  $\mu\text{W/l}$ .

Οι λαμπτήρες φθορισμού είναι από τις πιο βλαβερές πηγές του φωτός, λόγω των υψηλών ποσών της υπεριώδους ενέργειας που εκπέμπουν. Επειδή η συνολική ζημία είναι συνάρτηση τόσο της έντασης όσο και της διάρκειας της έκθεσης, ο φωτισμός θα πρέπει να διατηρείται όσο το δυνατόν χαμηλότερα [88].

Ιδανικά, τα υλικά θα πρέπει να εκτίθεται στο φως μόνο κατά τη χρήση τους. Στο αρχείο του ΚΚΕ δεν υπάρχει μόνιμη έκθεση των υλικών σε πηγές φωτός, ο αρχειακός χώρος παραμένει διαρκώς σκοτεινός.

## 10.3 Ποιότητα αέρα

Οι ρύποι συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στην επιδείνωση της κατάστασης των βιβλιοθηκών και των αρχείων. Οι δύο κύριοι τύποι των ρύπων είναι τα αέρια και τα σωματίδια.

Σε ό, τι αφορά τους αέριους ρύπους κυρίως το διοξείδιο του θείου, οξείδια του αζώτου, υπεροξείδια, και το όζον καταλύουν επιβλαβείς χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό των οξέων στα υλικά.

Ο έλεγχος της ποιότητας του αέρα είναι δύσκολη και περίπλοκη διαδικασία και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Πολλά πρότυπα για την ποιότητα του αέρα έχουν προταθεί. Ωστόσο, η εμπειρία που έχει αποκτηθεί δίνει σήμερα τη δυνατότητα να βελτιώνεται ελεγχόμενα η ποιότητα του αέρα που υπάρχει σε ένα αρχείο.

Οι αέριοι ρύποι μπορούν να κατακρατηθούν με χημικά φίλτρα συνήθως ενεργού άνθρακα. Τα σωματίδια μπορούν να φιλτράρονται με τα συνήθη φίλτρα ανάλογων διαστάσεων.

Ο αφυγραντήρας που υπάρχει στο σύστημα ρυθμίζει την υγρασία, τη θερμοκρασία και την ποιότητα του αέρα. Επίσης διαθέτει τέτοιου είδους μηχανισμό που βελτιώνει, σε πολύ μεγάλο βαθμό την ποιότητα του αέρα του αρχειακού χώρου. Ηλεκτροστατικά φίλτρα δεν χρησιμοποιούνται επειδή παράγουν όζον [89,90].

Κατά τον αερισμό του αρχείου πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη σημασία στις κλιματολογικές συνθήκες και τους αέριους ρύπους που επικρατούν εξωτερικά. Για παράδειγμα, δεν θα ήταν η καλύτερη ποιότητα του αέρα για αερισμό του αρχείου μία μέρα βροχερή με μεγάλη κυκλοφοριακή κίνηση στον εξωτερικό περιβάλλοντα χώρο του αρχείου.



## 10.4 Η κτιριακή υποδομή του Ιστορικού Αρχείου του ΚΚΕ

Αρκετά προβλήματα που αφορούν την διατήρηση του υλικού ξεκινούν από και καταλήγουν στο κτιριακό [87,91]. Το σημαντικότερο ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί αρχικά είναι το αν το υπάρχον κτίριο πληροί τις γενικές και ειδικές προδιαγραφές φύλαξης αρχειακού και βιβλιακού υλικού. Αυτές είναι:

- Στατική επάρκεια, αντισεισμική κατασκευή
- Στεγανότητα και μόνωση
- Καθαρό περιβάλλον με καλής ποιότητας αέρα, μακριά από την θάλασσα για την αποφυγή της αλατονέφωσης
- Επάρκεια και καταλληλότητα χώρων
- Σωστή διαρρύθμιση για την προβλεπόμενη χρήση
- Κατάλληλα υλικά κατασκευής
- Εγκατεστημένο σύστημα κλιματισμού ή δυνατότητα παρέμβασης στο κτίριο για την εγκατάστασή του

Το σύστημα ρυθμίζει τις κλιματολογικές τις συνθήκες στο αρχείο του ΚΚΕ και λειτουργεί από τους πρώτους μήνες μετά το στέγνωμα και την απολύμανση του αρχειακού υλικού.

Οι συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα. Αυτό φαίνεται και από τους θερμοδωρογράφους που καταγράφουν τις τιμές σε 24ωρη βάση, 365 μέρες το χρόνο. Αυτό είναι πολύ σημαντικό για την αειφορία του αρχειακού υλικού διότι:

1. Το χάρτινο αρχειακό υλικό στις συνθήκες αυτές αποκτά 3-5% υγρασία επί του βάρους του, ουσιαστικά δηλαδή μειώνονται στο ελάχιστο οι συγκρούσεις λόγω συστολής, αλλά και οι τάσεις στους ενδομοριακούς δεσμούς λόγω διαστολής των μορίων της κυτταρίνης με αποτέλεσμα να έχουμε «μοριακή» σταθερότητα συνολικά στην κυτταρινική αλυσίδα.
2. Η ανάπτυξη μυκήτων δεν ευνοείται στις συνθήκες αυτές.
3. Εκμηδενίζεται η δραστηριότητα των εντόμων (και σε συνδυασμό με τη χρήση εντομοκτόνων).
4. Το αλκαλικό απόθεμα που δημιουργείται με την χημική επεξεργασία του χαρτιού, ουσιαστικά δεν χρειάζεται να ενεργοποιηθεί προκειμένου να εξουδετερώσει εξωγενείς αέριους ρύπους. Δηλαδή, με το αλκαλικό απόθεμα αυξάνεται η διάρκεια ζωής και το pH του χαρτιού εμφανίζει σταθερότητα.
5. Οι αντιόξινοι φάκελοι και τα αντιόξινα κουτιά δεν χρησιμοποιούν το αλκαλικό τους απόθεμα.

6. Το φως δεν επιδρά ουσιαστικά στην αλλοίωση των φυσικοχημικών αλλά και αισθητικών χαρακτηριστικών του χαρτιού.

Οι συνθήκες συντήρησης του χώρου του αρχείου έχουν τη μεγαλύτερη σημασία για την εξασφάλιση της μεγαλύτερης αειφορίας του χαρτιού, για αυτό και πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη σημασία σε αυτές.

Κανένα άλλο αρχείο στην Ελλάδα, πλην του ΚΚΕ δεν έχει κατορθώσει μέχρι στιγμής να εξασφαλίσει τέτοιες συνθήκες.



***Εικόνα 10.4-20:** Το αρχειοστάσιο του ΚΚΕ όπου διατηρούνται σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Ένα σημαντικό μέρος έχει ήδη ψηφιοποιηθεί.*

## 11 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΑΡΧΕΙΑΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Στο εργαστήριο συντήρησης και αποκατάστασης μέσα σε αυτά τα σχεδόν 27 χρόνια λειτουργίας του δρομολογήθηκε η χημική επεξεργασία που εξασφαλίζει αλκαλικό απόθεμα και υψηλό pH στο αρχειακό υλικό και δημιουργεί μικροπεριβάλλον μη ανάπτυξης μυκήτων και δράσης των ενδογενών και εξωγενών παραγόντων αποδόμησης της κυτταρινικής αλυσίδας. Η διαδικασία της αποξίνισης του χαρτιού συμβάλλει στη μακροζωία του υλικού.

### 11.1 Η διαδικασία αποξίνισης του χαρτιού

Η συντήρηση και η αποκατάσταση όλου του αρχειακού υλικού είναι αναγκαία όσο ποτέ άλλοτε, καθώς αντιμετωπίζει σήμερα μια επιταχυνόμενη φθορά, εξαιτίας της κακής ποιότητας του χαρτιού.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, το χαρτί που χρησιμοποιήθηκε κυρίως μετά το δεύτερο μισό του 19<sup>ου</sup> αιώνα, κατασκευάστηκε από χημικό ή μηχανικό ξυλοπολτό και περιέχει διάφορα συστατικά, τα οποία το κάνουν πιο ευάλωτο στη φθορά.

Επίσης, η φθορά του σύγχρονου χαρτιού οφείλεται στα διάφορα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για τη λεύκανση, το κολλάρισμα, τη σταθεροποίηση του χαρτιού, τη βελτίωση της ποιότητας του, τη μεγαλύτερη απορροφητικότητα της μελάνης και των χρωμάτων και κυρίως στην λιγνίνη στην οποία οφείλεται η οξύτητα του χαρτιού.

Πολλά κράτη, σε όλο τον κόσμο, έκαναν και συνεχίζουν να κάνουν έρευνες και μελέτες καταρτίζοντας στατιστικούς πίνακες των φθορών του βιβλιακού και αρχειακού υλικού.

Τα ποσοστά δεν είναι πολύ ενθαρρυντικά [97]:

- Στα Γενικά Αρχεία της Ολλανδίας, έρευνες σε συλλογές με χαρτί της περιόδου 1800-1990, έδειξαν ότι το 1,5% του χαρτιού είναι εύθρυπτο και το 6,3% εξασθενημένο.
- Στο Royal Library του Λονδίνου το 2,2% είναι εύθρυπτο και το 4,4% έχει απωλέσει τις αρχικές του ιδιότητες.
- Στη Γερμανία το 12 - 16% των βιβλιακών συλλογών έχουν όξινο και εύθρυπτο χαρτί.
- Το 30 - 40% του χαρτιού των 100 εκατομμυρίων βιβλίων περίπου που φυλάσσονται στις Ιταλικές βιβλιοθήκες είναι φθαρμένο.
- Το 20% περίπου των βιβλίων στην Γαλλία έχουν φθαρμένο χαρτί.
- Το 25 - 50% των βιβλιακών και αρχειακών συλλογών σε όλο τον κόσμο, δηλ. περίπου 4 δισεκατομμύρια βιβλία, είναι φθαρμένο σύμφωνα με συνάντηση ειδικών στη Χάγη το 1991.

Στην περίπτωση της Ελλάδας δεν υπάρχει εθνικός στατιστικός πίνακας φθορών του βιβλιακού και αρχειακού υλικού. Επιβάλλεται όμως να γίνει για λόγους δεοντολογίας και ανάγκης. Πάντως το 30-35% των βιβλίων μόνο της Εθνικής Βιβλιοθήκης είναι φθαρμένο και όξινο. [97]

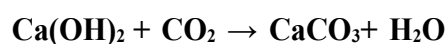
Λαμβάνοντας υπόψη και όλα τα παραπάνω στο Ιστορικό αρχείο του ΚΚΕ αποφασίστηκε να γίνει χημική επεξεργασία στο σύνολο του αρχειακού υλικού εφαρμόζοντας την υγρή μέθοδο BARROW WILLIAM με  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [98].

Πρόκειται για πολύ τολμηρή απόφαση δεδομένου ότι ο όγκος του αρχειακού υλικού είναι τεράστιος, με πολύ μεγάλη ανομοιογένεια ως προς το είδος του χαρτιού και με φθορές λόγω της πλημμύρας σε πολύ μεγαλύτερα ποσοστά από τον συνήθη μέσο όρο.

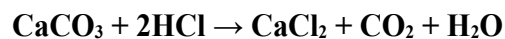
Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

- Σταδιακή εξαγωγή του υλικού από τον ειδικό χώρο εγκατάστασης με ελεγχόμενες συνθήκες (υγρασίας και θερμοκρασίας).
- Τοποθέτηση των υλικών σε ειδικές μεμβράνες (HOLITEX) υποστρώματα. Πολλές μεμβράνες μαζί τοποθετημένες η μια πάνω στην άλλη και έχοντας ανάμεσα τους χάρτινα ντοκουμέντα, δημιουργούν τα «πακέτα» για την διαδικασία της αποξίνισης.
- Εμβάπτιση του υλικού σε νερό θερμοκρασίας  $40^\circ\text{C}$  για περίπου 30 λεπτά και έως ότου αποβληθεί η υδατοδιαλυτή οξύτητα.
- Εμβάπτιση του πακέτου σε λουτρό  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  4% κ.β. Το pH του λουτρού στη αρχή της διαδικασίας είναι 12 ενώ στο τέλος 9. (Χρησιμοποιείται το διαυγές διάλυμα και όχι το αιώρημα)
- Άπλωμα του υλικού σε ειδικά στεγνωτήρια προκειμένου να σχηματισθεί το ανθρακικό ασβέστιο  $\text{CaCO}_3$  στο μακρομόριο της κυτταρίνης, υλικό το οποίο θα αποτελέσει και την μελλοντική προστασία του χαρτιού από ενδογενείς και εξωγενείς καταστρεπτικούς παράγοντες.

Συνολικά η χημική διαδικασία της αποξίνισης περιγράφεται από τη χημική αντίδραση:



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



σχηματίζοντας ουδέτερα άλατα του ασβεστίου και ελευθερώνοντας διοξείδιο του άνθρακα.

## 11.2 Περιγραφή δειγμάτων της παρούσας εργασίας

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας διαχωρίστηκαν και αριθμήθηκαν τέσσερα δείγματα. Για κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκαν δύο ντοκουμέντα της ίδιας ιστορικής περιόδου και ίδιας ποιότητας χαρτιού. Το ένα παρέμεινε ανεπεξέργαστο και το άλλο υποβλήθηκε στη διαδικασία της αποξίνισης όπως αυτή περιγράφηκε στο κεφάλαιο 11.1.

Συγκεκριμένα, τα δείγματα ήταν:

**1° Δείγμα:**

**Ριζόχαρτο της περιόδου 1940-1050****2° Δείγμα:****Χαρτί της περιόδου 1950-1960****3° Δείγμα:****Χαρτί της περιόδου 1940-1950 (όχι ριζόχαρτο)****4° Δείγμα:****Χαρτί της περιόδου 1960-1970***Πίνακας 11.2-2: Τα δείγματα της εργασίας.*

Δείγμα	Ντοκουμέντο	Κωδική Ονομασία
1°	Ριζόχαρτο της περιόδου 1940-1050	1 (ανεπεξεργαστο) 1E (επεξεργασμένο)
2°	Χαρτί της περιόδου 1950-1960	2 2E
3°	Χαρτί της περιόδου 1940-1950 (όχι ριζόχαρτο)	3 3E
4°	Χαρτί της περιόδου 1960-1970	4 4E

Για τα δείγματα 1E, 2E, 3E και 4E που υποβλήθηκαν στη διαδικασία της αποξίνισης, υπήρξε η αναγκαία προεργασία η οποία περιλάμβανε το καθαρισμό των ντοκουμέντων από λάσπες ή άλλα υπολείμματα που σχετίζονται ενδεχόμενα με την πλημμύρα του 1994. Η προεργασία αυτή είναι απαραίτητη προκειμένου να μην επηρεαστεί η χημική επεξεργασία.



*Εικόνα 11.2-21: Εμποτισμός και στέγνωμα των δειγμάτων στο εργαστήριο συντήρησης και αποκατάστασης.*

### 11.3 Αποτελέσματα- μετρήσεις pH σε δείγματα 20ετίας του Αρχείου του ΚΚΕ

Στο εργαστήριο συντήρησης και αποκατάστασης ελέγχονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στο αρχειακό υλικό. Παρουσιάζονται οι μετρήσεις της 20ετίας 1994-2014 που έγιναν στο pH δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε χημική επεξεργασία και τα αντίστοιχα ανεπεξέργαστα [99].

Με την έναρξη των εργασιών συντήρησης και αποκατάστασης του ιστορικού αρχείου δημιουργήθηκαν:

Α) Έξι επεξεργασμένα σταθερά δείγματα (από τρία ντοκουμέντα το κάθε δείγμα) για την παρακολούθηση της εξέλιξης του pH τα οποία φυλάσσονται στο χώρο όπου υπάρχουν σταθερές συνθήκες συντήρησης αρχειακού υλικού (**Πίνακας 11.3-2**) ( $T= 18 \pm 2$  °C και  $RH= 50 \pm 5\%$ ).

Για την επεξεργασία των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε καθαρό αιώρημα διαλύματος  $Ca(OH)_2$  4% κ.β. Ο τρόπος χημικής επεξεργασίας για όλα τα δείγματα ήταν ο ίδιος όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 11.1. Ενώ σε όλα τα δείγματα είχε προηγηθεί απολύμανση με T-gas.

Β) Δύο σειρές δειγμάτων αποτελούμενες από τρία ντοκουμέντα στην κάθε σειρά (**Πίνακας 11.3-3**), τα οποία δεν έχουν επεξεργασθεί χημικά. Τα δείγματα αυτά βρίσκονται σε συνθήκες συντήρησης και το pH τους παρακολουθείται για να βγαίνουν συνολικότερα συμπεράσματα σε σχέση με τον χώρο του Αρχείου και το αρχειακό υλικό (συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας, τρόπος αερισμού κλπ) αφού σε αυτόν υπάρχει το σύνολο του αρχειακού υλικού δηλαδή χημικά επεξεργασμένο και μη.

Γ) Στην επιλογή των δειγμάτων έγινε προσπάθεια να υπάρξουν αντιπροσωπευτικά δείγματα από το σύνολο του αρχειακού υλικού κάτι που ήταν πολύ δύσκολο λόγω του τεράστιου όγκου και των πολλών ειδών του χαρτιού.

**Τα δείγματα είναι:**

**Δείγμα 1:**

Εφημερίδα « Ριζοσπάστης» περιόδου 1917 – 1918.

Κατάσταση ντοκουμέντων πολύ όξινη.

**Δείγμα 2:**

Προκηρύξεις ΚΚΕ περιόδου 1920 – 1930.

Κατάσταση ντοκουμέντων όξινη.

**Δείγμα 3:**

Κομματικά ντοκουμέντα περιόδου 1930 – 1945. Έντυπα του ΕΑΜ – ΕΛΑΣ.

Κατάσταση ντοκουμέντων πολύ όξινη.

**Δείγμα 4:**

Κομματικά ντοκουμέντα και ντοκουμέντα – εφημερίδες περιόδου 1945 – 1955 (Εμφύλιος, Δημοκρατικός Στρατός Ελλάδας, Πολιτική Προσφυγιά Κομμουνιστών στις Σοσιαλιστικές – Λαϊκές Δημοκρατίες).

Κατάσταση ντοκουμέντων όξινη.

**Δείγμα 5:**

Ντοκουμέντα περιόδου 1955 – 1967, κυρίως Ριζόχαρτα.

Κατάσταση ντοκουμέντων όξινη.

**Δείγμα 6:**

Ντοκουμέντα περιόδου 1967-1974. Παράνομες χειρόγραφες εφημερίδες από τόπους εξορίας και φυλακής κομμουνιστών.

Κατάσταση ντοκουμέντων μετρίως όξινη.

Όλες οι μετρήσεις του pH έχουν πραγματοποιηθεί με πεχάμετρο WTW pH 320 εφοδιασμένο με ηλεκτρόδιο επιφάνειας.

Πίνακας 11.3-3: Πορεία του pH σε επεξεργασμένα δείγματα ντοκουμέντα του ιστορικού αρχείου.

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4	Δείγμα 5	Δείγμα 6
<b>Αρχική μέτρηση pH</b>	5.1	5.4	5.0	5.4	5.4	6.0
	5.1	5.4	5.1	5.6	5.3	6.0
	5.2	5.3	5.0	5.5	5.3	5.9
<b>1995 Δεκέμβρης</b>	8.4	8.9	8.3	9.0	8.9	9.3
	8.5	8.8	8.2	9.0	8.8	9.2
	8.4	8.9	8.4	8.9	8.9	9.3
<b>1996</b>	8.3	8.9	8.4	8.9	8.8	9.3
	8.2	8.8	8.3	9.0	8.9	9.3
	8.4	8.8	8.2	9.0	8.8	9.2
<b>1997</b>	8.4	8.9	8.3	9.0	8.8	9.2
	8.3	8.8	8.3	8.9	8.9	9.3
	8.2	8.9	8.4	9.0	8.8	9.3
<b>1998</b>	8.4	8.8	8.3	9.0	8.7	9.1
	8.3	8.9	8.3	9.0	8.8	9.2
	8.2	8.8	8.3	8.9	8.9	9.2
<b>1999</b>	8.3	8.8	8.3	8.9	8.7	9.1
	8.3	8.9	8.3	8.8	8.8	9.2
	8.4	8.8	8.2	8.9	8.9	9.2
<b>2000</b>	8.3	8.7	8.3	8.9	8.8	9.1
	8.3	8.8	8.3	8.8	8.8	9.2
	8.3	8.8	8.2	8.9	8.7	9.2
<b>2001</b>	8.4	8.7	8.3	8.9	8.8	9.2
	8.3	8.8	8.3	8.8	8.7	9.1
	8.3	8.9	8.2	8.9	8.7	9.1
<b>2002</b>	8.3	8.8	8.2	8.8	8.7	9.0
	8.3	8.7	8.3	8.9	8.8	9.0
	8.2	8.7	8.3	8.9	8.8	8.9
<b>2003</b>	8.4	8.8	8.3	8.8	8.8	8.9



	8.3	8.8	8.3	8.9	8.7	9.0
	8.2	8.7	8.2	8.9	8.7	9.0
<b>2004</b>	8.3	8.7	8.3	8.9	8.7	9.0
	8.3	8.8	8.3	8.8	8.8	8.9
	8.3	8.8	8.2	8.9	8.7	9.0
<b>2005</b>	8.3	8.8	8.2	8.8	8.8	9.0
	8.3	8.7	8.3	8.8	8.7	9.0
	8.2	8.7	8.3	8.8	8.7	8.9
<b>2006</b>	8.3	8.7	8.2	8.8	8.8	8.9
	8.2	8.7	8.2	8.8	8.7	8.8
	8.1	8.8	8.2	8.8	8.7	8.9
<b>2007</b>	8.2	8.7	8.2	8.8	8.7	8.8
	8.3	8.8	8.2	8.7	8.7	8.8
	8.3	8.7	8.2	8.8	8.7	8.8
<b>2008</b>	8.3	8.7	8.2	8.8	8.7	8.8
	8.3	8.7	8.2	8.7	8.7	8.8
	8.3	8.8	8.2	8.7	8.7	8.8
<b>2009</b>	8.2	8.8	8.1	8.8	8.7	8.8
	8.2	8.7	8.2	8.8	8.7	8.7
	8.2	8.7	8.2	8.7	8.7	8.8
<b>2010</b>	8.2	8.7	8.2	8.7	8.7	8.8
	8.3	8.7	8.2	8.8	8.7	8.8
	8.2	8.7	8.1	8.6	8.7	8.7
<b>2011</b>	8.3	8.7	8.1	8.7	8.6	8.8
	8.2	8.7	8.1	8.8	8.7	8.7
	8.1	8.6	8.2	8.6	8.7	8.8
<b>2012</b>	8.1	8.7	8.1	8.7	8.7	8.8
	8.2	8.7	8.2	8.7	8.7	8.6
	8.2	8.6	8.1	8.6	8.6	8.7

Με βάση λοιπόν τις μετρήσεις όπως αποτυπώνονται στον παραπάνω πίνακα φαίνεται καθαρά η συμβολή της χημικής επεξεργασίας στην αποσάθρωση της κυτταρινικής αλυσίδας.

Το ανθρακικό ασβέστιο που δημιουργείται με την αποξίνιση είναι ένα ισχυρό αλκαλικό απόθεμα το οποίο στην ουσία προστατεύει την ανθρακική αλυσίδα από την διαρκή όξινη δράση των ενδογενών και εξωγενών παραγόντων που οδηγούν τελικά στο σπάσιμο των δεσμών της κυτταρινικής αλυσίδας.

Η αρχική οξύτητα του χαρτιού επηρεάζει αρκετά την τελική τιμή του pH και όχι τόσο την μετέπειτα πορεία του στον χρόνο. Αυτό βέβαια πρέπει να συνδυαστεί και με τους εξωγενείς παράγοντες που επιδρούν στο χαρτί. Παρατηρούμε δηλαδή ότι τα δείγματα 1 και 3 που ήταν περισσότερο όξινα σε σχέση με τα δείγματα 2, 4, 5 και 6 είχαν μικρότερη άνοδο στην τιμή του pH.

Η πορεία της οξύτητας όλων των δειγμάτων στον χρόνο είναι πάρα πολύ καλή γεγονός που επιβεβαιώνει και τις βιβλιογραφικές εκτιμήσεις για την αποτελεσματικότητα του ανθρακικού ασβεστίου σαν αλκαλικό απόθεμα στο χαρτί.

Αυτό βέβαια δεν είναι ανεξάρτητο από τις σταθερές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας που έχουν εξασφαλισθεί στο σύνολο του αρχειακού υλικού. Καθώς και το γεγονός ότι λαμβάνονται σοβαρά υπόψη κατά τον ελεγχόμενο αερισμό του αρχείου οι εξωτερικές κλιματολογικές συνθήκες (αυξημένοι ρύποι κυρίως), πέραν βέβαια των φίλτρων που έχουν τοποθετηθεί και περιορίζουν στο ελάχιστο στον μονωμένο χώρο του αρχείου την είσοδο αέριων οξειδίων του αζώτου, του θείου, του άνθρακα κλπ.

Έτσι, το αλκαλικό απόθεμα έχει να αντιμετωπίσει κυρίως του ενδογενείς παράγοντες αποδόμησης της κυτταρινικής αλυσίδας και σε πολύ μικρότερο βαθμό εξωτερικούς παράγοντες που είναι και οι σπουδαιότεροι από πλευράς δράσης και αποτελεσμάτων πάνω στο χαρτί.

Πίνακας 11.3-4: Εξέλιξη του pH μη επεξεργασμένων χημικά ντοκουμέντων εντός συνθηκών συντήρησης.

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4	Δείγμα 5	Δείγμα 6
<b>Αρχική μέτρηση pH</b>	5.1	5.4	5.0	5.4	5.4	6.0
	5.1	5.4	5.1	5.6	5.3	6.0
	5.2	5.3	5.0	5.5	5.3	5.9
<b>1995 Γενάρης</b>	5.1		5.0			
	5.1		5.1			
	5.2		5.0			
<b>1996</b>	5.1		5.1			
	5.1		5.0			
	5.2		5.0			
<b>1997</b>	5.2		5.0			
	5.1		5.0			
	5.1		5.0			
<b>1998</b>	5.1		4.9			
	5.1		5.0			
	5.2		5.0			
<b>1999</b>	5.1		5.0			
	5.1		4.9			
	5.2		5.0			
<b>2000</b>	5.1		5.0			
	5.0		5.0			
	5.0		4.9			
<b>2001</b>	5.0		5.0			
	5.0		4.8			
	5.1		5.0			
<b>2002</b>	5.0		5.0			
	5.0		4.8			
	5.1		5.0			
<b>2003</b>	5.0		4.8			
	5.1		4.9			

	5.0		5.0			
<b>2004</b>	5.1		5.0			
	5.0		4.9			
	5.0		4.8			
<b>2005</b>	5.0		4.9			
	5.0		4.8			
	5.0		5.0			
<b>2006</b>	4.9		4.9			
	5.0		4.8			
	5.0		5.0			
<b>2007</b>	5.0		4.9			
	4.9		4.8			
	5.0		5.0			
<b>2008</b>	5.0		4.9			
	5.0		4.8			
	4.9		5.0			
<b>2009</b>	5.0		4.9			
	4.8		4.8			
	5.0		4.7			
<b>2010</b>	5.0		4.8			
	4.8		4.7			
	5.0		4.8			
<b>2011</b>	4.8		4.8			
	4.9		4.8			
	5.0		4.7			
<b>2012</b>	5.0		4.7			
	4.9		4.8			
	4.8		4.8			

Η καταγραφή του pH στον **Πίνακα 11.3-4** (μη επεξεργασμένων χημικά ντοκουμέντων, εντός συνθηκών συντήρησης), μας οδηγεί στα εξής συμπεράσματα:

Τα δύο πιο όξινα δείγματα σε συνθήκες συντήρησης συμπεριφέρονται αρκετά καλά από την πλευρά της πορείας της οξύτητας τους και ως μην διαθέτουν αλκαλικό απόθεμα αφού δεν έχουν υποστεί χημική επεξεργασία.

Αυτό δεν είναι ανεξάρτητο των συνθηκών συντήρησης στις οποίες βρίσκονται και οι οποίες περιορίζουν στο ελάχιστο την δράση των εξωτερικών παραγόντων.

Ταυτόχρονα η σταθερότητα των συνθηκών δεν ευνοεί τις διαστολές και συστολές των μορίων της κυτταρίνης γεγονός που περιορίζει στο ελάχιστο της ενδομοριακές τάσεις, που είναι παράγοντας διάσπασης της κυτταρίνης.

Όλα τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα για την πορεία του pH για το δείγμα 6 (που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 11.3-5** το οποίο (επεξεργασμένο χημικά και μη επεξεργασμένο χημικά) εκτίθεται σε ακραίες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας, όχι σταθερές και εκτός συνθηκών συντήρησης (συνθήκες παντός καιρού). Η πορεία της τιμής του pH για τα δείγματα αυτά είναι πραγματικά πολύ διαφορετική από την πορεία που είχαν όλα τα προηγούμενα δείγματα.

Η πτώση της τιμής του pH σε συνάρτηση με το χρόνο είναι εμφανώς μεγαλύτερη. Δηλαδή ειδικά στα μη επεξεργασμένα δείγματα το χαρτί (η κυτταρίνη) οδηγείται σε πλήρη αποσύνθεση ενώ επιβεβαιώνεται και πάλι το πόσο ανθεκτικό είναι το ανθρακικό ασβέστιο σαν αλκαλικό απόθεμα στο χαρτί.

Είναι επομένως, μεγάλη η σημασία των σταθερών συνθηκών υγρασίας και θερμοκρασίας στην διατήρηση του αρχειακού υλικού. Στο αρχείο του ΚΚΕ έχουν εξασφαλισθεί τέτοιες συνθήκες, δεκάδες όμως αρχεία και βιβλιοθήκες αυτή την στιγμή στην Ελλάδα κινδυνεύουν στην κυριολεξία.

**Πίνακας 11.3-5:** Πορεία της τιμής του pH για επεξεργασμένο και μη επεξεργασμένο χημικά δείγμα (Δείγμα 6), το οποίο βρίσκεται σε «συνθήκες παντός καιρού».

	Δείγμα 6 μη επεξεργασμένο χημικά	Δείγμα 6 Επεξεργασμένο χημικά
<b>Αρχική μέτρηση pH</b>	6.0	6.0
	6.0	6.0
	5.9	5.9
<b>1995 Δεκέμβρης</b>	5.4	9.3
	5.6	9.2
	5.5	9.3
<b>1996</b>	5.3	9.0
	5.3	9.0
	5.2	9.1
<b>1997</b>	5.1	9.0
	5.1	8.9
	5.2	8.9
<b>1998</b>	5.1	8.9
	5.0	9.9
	5.0	8.8
<b>1999</b>	5.2	8.7
	5.1	8.6
	5.1	8.5
<b>2000</b>	5.1	8.1
	5.1	8.2
	5.2	8.2
<b>2001</b>	5.0	8.1
	4.8	8.1
	5.0	8.1
<b>2002</b>	5.0	8.0
	4.8	8.0
	5.0	8.0
<b>2003</b>	4.8	7.8
	4.9	7.9
	5.0	7.8
<b>2004</b>	4.9	7.7
	4.7	7.6
	4.6	7.7
<b>2005</b>	4.8	7.6
	4.6	7.5
	4.5	7.6
<b>2006</b>	4.7	7.6
	4.5	7.5
	4.6	7.6
<b>2007</b>	4.6	7.5
	4.5	7.4
	4.4	7.4
<b>2008</b>	4.3	7.3

	Δείγμα 6 μη επεξεργασμένο χημικά	Δείγμα 6 Επεξεργασμένο χημικά
	4.2	7.3
	4.1	7.3
<b>2009</b>	4.0	7.2
	4.0	7.2
	4.0	7.2
<b>2010</b>	4.0	7.2
	3.9	7.1
	3.8	7.1
<b>2011</b>	3.9	6.9

## 11.4 Σχόλια και παρατηρήσεις

Η αποξίνιση αποτελεί σημαντικό παράγοντα προληπτικής και ουσιαστικής συντήρησης του αρχαιακού υλικού.

Δυστυχώς δε μπορεί να προγραμματιστεί για όλα τα αρχαία χημική επεξεργασία για το σύνολο του αρχαιακού τους υλικού και αυτό γιατί το κόστος είναι μεγάλο και δεν υπάρχει κεντρικός σχεδιασμός και οργάνωση από την μεριά της πολιτείας που να ενθαρρύνει κάτι τέτοιο. «Αργοπεθαίνουν» λοιπόν αυτή την στιγμή αρχαία και βιβλιοθήκες και το κεντρικό ενδιαφέρον για την διάσωσή τους είναι από ελάχιστο έως ανύπαρκτο.

Χαμηλό pH σημαίνει κυτταρινική ανθρακική αλυσίδα με μεγάλο βαθμό αποδόμησης. Η αποξίνιση σταματάει τη φυσικοχημική φθορά. Αδρανοποιεί τους ενδογενείς παράγοντες αποσάθρωσης της αλυσίδας ουσιαστικά δηλαδή σταματάει το φαινόμενο στο σημείο που το βρίσκει. Το pH μετά τη χημική επεξεργασία ανεβαίνει προς ελαφρά αλκαλική περιοχή (8.5-9.5).

Όσο πιο όξινο είναι το χαρτί τόσο λιγότερο ανεβαίνει το pH. Το αρχικό pH του λουτρού πρέπει να είναι 11.5 -12 ώστε να μην έχουμε μεγάλη άνοδο του pH του χαρτιού τελικά, πάνω από 10, κάτι που δεν είναι επιθυμητό.

Το ανθρακικό ασβέστιο θεωρείται από τα πιο συμβατά υλικά για το χαρτί γι' αυτό ακόμη και μέχρι σήμερα βρίσκεται στη πρώτη επιλογή για τη χημική επεξεργασία. Πολύ μεγάλη σημασία έχει η δημιουργία του αλκαλικού αποθέματος ανθρακικού ασβεστίου καθώς το χαρτί στεγνώνει πάνω στα στεγνωτήρια. Σε καμιά περίπτωση δεν πρέπει να εκβιάζεται το στέγνωμα του χαρτιού με ανεμιστήρες, αφυγραντήρες, κλπ. Όσο πιο αργά δημιουργείται το αλκαλικό απόθεμα τόσο πιο ομοιόμορφα κατακάθεται στις διάφορες περιοχές των δεσμών της κυτταρίνης ενώ ταυτόχρονα η ποσότητα σχηματισμού του γίνεται μέγιστη.

Σε καμιά περίπτωση η χημική επεξεργασία δεν βελτιώνει, δεν αναζωογονεί, δεν επανασυνδέει την κυτταρινική αλυσίδα. Ελάχιστα βελτιώνονται οι μηχανικές ιδιότητες του χαρτιού. Αυτό όμως δεν είναι το ζητούμενο δεδομένου ότι η καθημερινή χρήση και έκθεση ενός ιστορικού ντοκουμέντου πρέπει να είναι ελάχιστη έως ανύπαρκτη. Γι' αυτό το λόγο εξάλλου επιβάλλεται ψηφιοποίηση του.



## 12 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

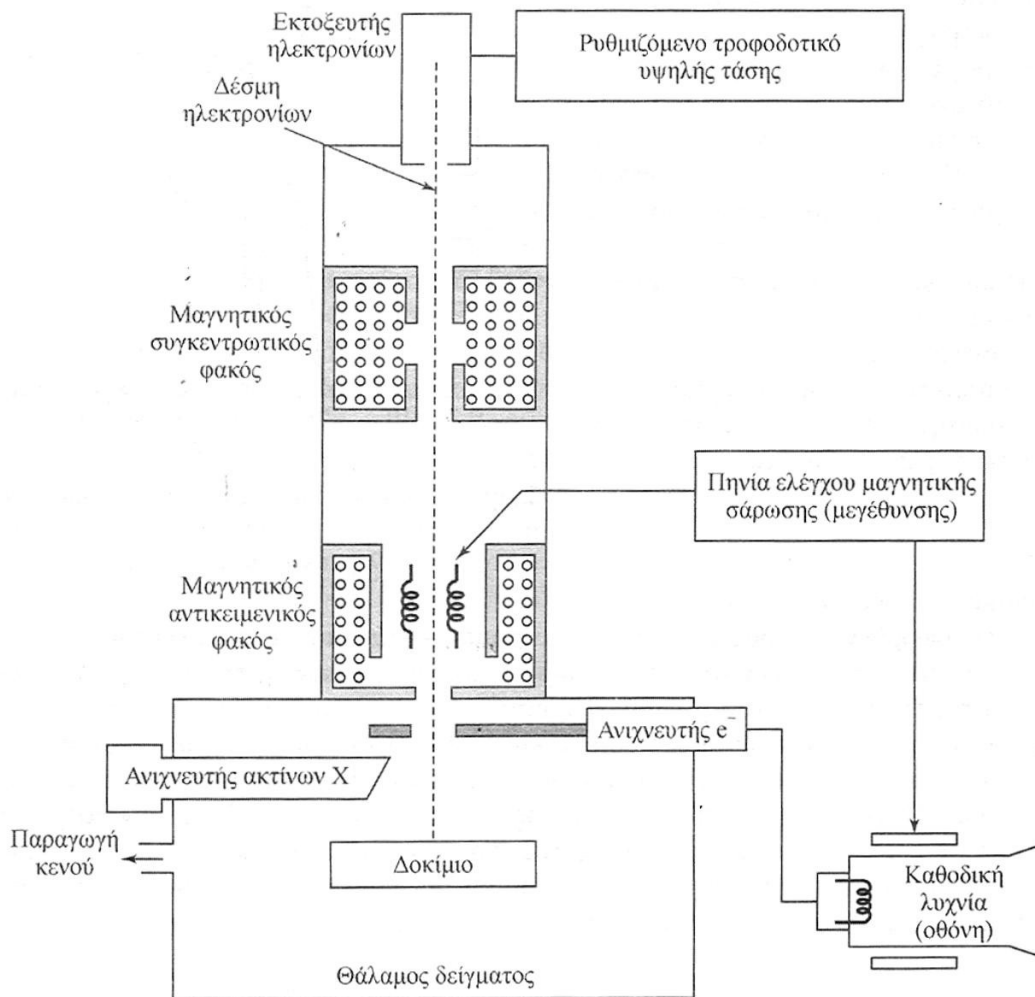
### 12.1 Αρχή της μεθόδου

Σε πολλά πεδία της χημείας, της επιστήμης υλικών, της γεωλογίας και της βιολογίας έχει ιδιαίτερη σημασία η λεπτομερειακή γνώση της φυσικής κατάστασης των επιφανειών στερεών. Η κλασική τεχνική λήψης τέτοιων πληροφοριών ήταν η οπτική μικροσκοπία, η οποία εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρύτατα για το σκοπό αυτό. Ωστόσο, η διακριτική ικανότητα της οπτικής μικροσκοπίας περιορίζεται λόγω περίθλασης σε διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος του φωτός. Σήμερα λαμβάνονται πληροφορίες με πολύ καλύτερη διακριτική ικανότητα μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) [100].

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Όλα αυτά τα σήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για μελέτες επιφανειών, όμως τα πιο συνηθισμένα είναι:

- (1) Τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) και τα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής SEM
- (2) Η εκπομπή ακτίνων X, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροδευγματολήπτη.

Στο *Σχήμα 12.1- 1* παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός οργάνου, που συνδυάζει ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και ένα μικροσκόπιο σάρωσης μικροδευγματολήπτη. Χρησιμοποιείται η ίδια πηγή ηλεκτρονίων και το ίδιο σύστημα εστίασης ηλεκτρονίων, αλλά για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, χρησιμοποιείται ανιχνευτής ηλεκτρονίων, ενώ για το μικροδευγματολήπτη χρησιμοποιείται ανιχνευτής ακτίνων X [100].



**Σχήμα 12.1-1:** Σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) (Skoog, Holler, Nieman, 2002)

Το μαγνητικό σύστημα εστίασης με τον συγκεντρωτικό και τον αντικειμενικό φακό (**Σχήμα 12.1-1**), χρησιμεύει για την σμίκρυνση του ειδώλου σε τελικό μέγεθος κουκίδας από 5 έως 200nm επάνω στο δείγμα. Το σύστημα του συγκεντρωτικού φακού, το οποίο μπορεί να αποτελείται από ένα ή περισσότερους φακούς, είναι υπεύθυνο για τη διάδοση της ηλεκτρονιακής δέσμης που φτάνει στον αντικειμενικό φακό. Στον αντικειμενικό φακό ρυθμίζεται το εύρος της ηλεκτρονιακής δέσμης που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος. Κάθε φακός έχει σχήμα κυλίνδρου ύψους 10 έως 15cm [100].

Η σάρωση στο SEM επιτυγχάνεται με δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό (**Σχήμα 12.1-1**). Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος στη διεύθυνση  $x$  και το άλλο στη διεύθυνση  $y$ . Η σάρωση επιτυγχάνεται με εφαρμογή ηλεκτρικού σήματος στο ένα ζεύγος των πηνίων σάρωσης έτσι ώστε η ηλεκτρονιακή δέσμη χτυπάει το δείγμα στο ένα άκρο του κεντρικού άξονα του συστήματος των φακών. Με χρονική μεταβολή του σήματος σε αυτό το ζεύγος των πηνίων (πηνία  $x$ ), η ηλεκτρονιακή δέσμη κινείται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του δείγματος και στη συνέχεια επιστρέφει στην αρχική της θέση. Μετά την συμπλήρωση της γραμμής σάρωσης η άλλη σειρά πηνίων (πηνία  $y$ ) εκτρέπει ελαφρά τη δέσμη και επαναλαμβάνεται η κίνηση της δέσμης με τα πηνία  $x$ . Με τον τρόπο αυτό ακτινοβολείται με την δέσμη ηλεκτρονίων όλη η επιφάνεια του δείγματος. Τα σήματα στα πηνία σάρωσης μπορεί να ελέγχονται

αναλογικά ή ψηφιακά. Το σήμα (z) από το κάθε σημείο του δείγματος κωδικοποιείται και αποθηκεύεται σε ψηφιακή μορφή παράλληλα με την ψηφιακά κωδικοποιημένη θέση (x,y) της δέσμης [100].

Η απεικόνιση του δείγματος παράγεται χρησιμοποιώντας την έξοδο ενός ανιχνευτή (σήμα z) για ρύθμιση της έντασης φωτισμού της κουκκίδας στο σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Επομένως η σάρωση παράγει ένα χάρτη του δείγματος όπου υπάρχει συσχέτιση ένα - προς - ένα μεταξύ του σήματος που παράγεται σε μία συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του δείγματος και του αντίστοιχου σημείου της οθόνης του σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Η μεγέθυνση (M) που μπορεί να επιτευχθεί στην απεικόνιση του μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση:

$$M = W/w$$

Όπου:

**W** είναι το εύρος του ίχνους στην οθόνη του σωλήνα καθοδικών ακτίνων και

**w** το εύρος μίας απλής γραμμής σάρωσης κατά μήκος του δείγματος.

Επειδή το **W** είναι σταθερό, αυξημένη μεγέθυνση επιτυγχάνεται με μείωση του **w**. Η αντίστροφη σχέση μεταξύ μεγέθυνσης και εύρους σάρωσης κατά μήκος του δείγματος υποδηλώνει ότι μία δέσμη ηλεκτρονίων εστιασμένη σε ένα απείρως μικρό σημείο, παρέχει άπειρη μεγέθυνση. Ωστόσο μία ποικιλία παραγόντων περιορίζει τη μεγέθυνση, που μπορεί να επιτευχθεί, στην περιοχή 10x έως 100.000x .

### **Δείγμα και υποδοχέας δείγματος**

Οι θάλαμοι δείγματος έχουν σχεδιασθεί έτσι ώστε να επιτρέπουν την ταχεία αλλαγή των δειγμάτων. Χρησιμοποιούνται αντλίες κενού μεγάλης απόδοσης για να επιτευχθεί η μείωση της πίεσης στα  $10^{-3}$  Pa ή και χαμηλότερα. Ο υποδοχέας ή έδρανο, στα περισσότερα όργανα μπορεί να συγκρατήσει δείγματα αρκετών εκατοστών. Το έδρανο μπορεί να μετακινείται στις διευθύνσεις x, y και z και να περιστρέφεται γύρω από κάθε άξονα. Κατά συνέπεια, οι επιφάνειες των περισσότερων δειγμάτων μπορούν να παρατηρούνται σχεδόν από όλες τις γωνίες.

### **Σύστημα κενού**

Τα ηλεκτρόνια σάρωσης λειτουργούν με κενό στον θάλαμο δείγματος της τάξης των  $10^{-3}$  Pa, αν και ορισμένα τμήματα του μικροσκοπίου πρέπει να βρίσκονται σε διαφορετικό «κενό». Συγκεκριμένα, η πίεση στο σύστημα παραγωγής δέσμης πρέπει να είναι χαμηλότερη των  $10^{-3}$  Pa για χρήση των συμβατικών νημάτων βολφραμίου, ή μικρότερη από  $10^{-3}$  Pa για χρήση πηγής LaB<sub>6</sub>. Συνήθως, το σύστημα παραγωγής δέσμης βρίσκεται σε ξεχωριστό κενό σε σχέση με την στήλη επιτρέποντας την μεταβολή της πίεσης στον θάλαμο δείγματος. Η σχεδίαση του συστήματος κενού είναι σημαντική παράμετρος για την βέλτιστη λειτουργία του μικροσκοπίου. Γενικά, είναι επιθυμητή η λειτουργία του μικροσκοπίου σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες πιέσεις στον θάλαμο δείγματος, ώστε να μειώνεται ο αριθμός των συγκρούσεων των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα μόρια του αέρα που έχει σαν επακόλουθο την σκέδαση της δέσμης και μείωση της διακριτικότητας της [100].

## Αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με στερεά σώματα

Η πολλαπλή χρησιμότητα των ηλεκτρονικών μικροσκοπιών σάρωσης και του μικροδειγματολήπτη για την μελέτη των στερεών οφείλεται στα πολλά είδη σημάτων που παράγονται κατά την αλληλεπίδραση μίας δέσμης ηλεκτρονίων με το στερεό. Οι αλληλεπιδράσεις ενός στερεού με μία δέσμη ηλεκτρονίων μπορούν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες: τις **ελαστικές αλληλεπιδράσεις**, οι οποίες επηρεάζουν τις τροχιές των ηλεκτρονίων της δέσμης, χωρίς να μεταβάλλουν σημαντικά τις ενέργειες τους και τις **ανελαστικές αλληλεπιδράσεις** που έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά μέρους ή όλης της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο στερεό. Στη συνέχεια το διεγερμένο στερεό εκπέμπει δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες X και μερικές φορές φωτόνια μεγαλύτερου μήκους.

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στο **Σχήμα 12.1-3** και περιλαμβάνουν:

1. Φόρτιση (Charging) – συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα. Για να μη συμβαίνει αυτό, το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωσης ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης.
2. Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων
3. Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων
4. Θέρμανση του δείγματος

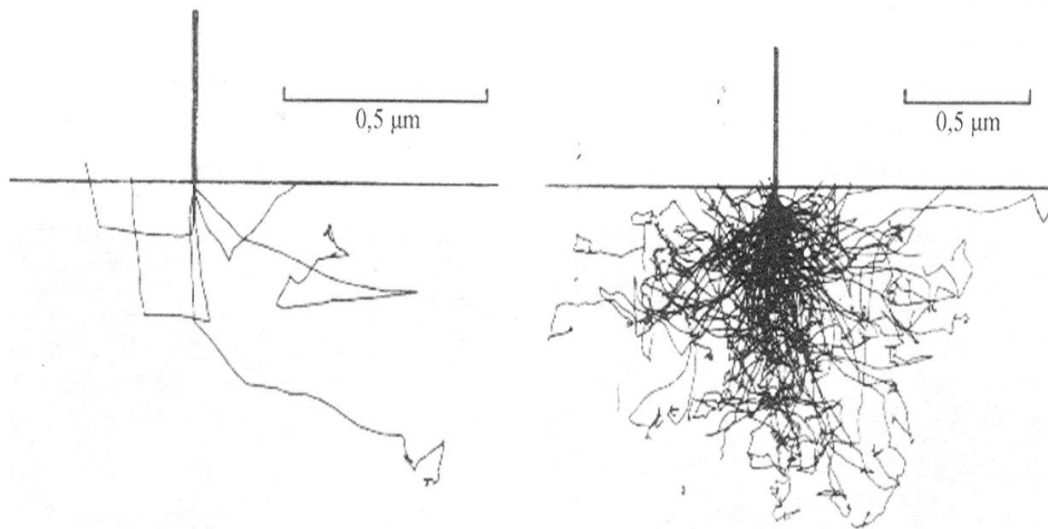
Η διείδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω τέσσερις παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες:

1. Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στη δέσμη (emission current)
2. Διάμετρο της δέσμης (spot size)
3. Ταχύτητα/ Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
4. Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

### Ελαστική σκέδαση

Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται ελαστικά με ένα άτομο, η κατεύθυνση του ηλεκτρονίου αλλάζει, αλλά η ταχύτητα του δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου και έτσι η κινητική ενέργεια του παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη. Η γωνία εκτροπής για μία δεδομένη σύγκρουση είναι τυχαία και μπορεί να ποικίλει από 0° έως 180°. Στο **Σχήμα 12.1-2** παρουσιάζεται προσομοίωση της τυχαίας συμπεριφοράς 5 και 100 ηλεκτρονίων, όταν αυτά εισέρχονται σε ένα στερεό κάθετα στην επιφάνεια. Η ενέργεια της ακτίνας θεωρείται ότι είναι 20keV, η οποία αποτελεί μία τυπική τιμή. Να σημειωθεί ότι μία τέτοια δέσμη διεισδύει σε βάθος 1,5 μm ή περισσότερο. Μερικά από τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια από ανελαστικές συγκρούσεις με αποτέλεσμα να εξέρχονται από την επιφάνεια ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (**Σχήμα 12.1-3**). Έχει σημασία και πρέπει να τονισθεί ότι η δέσμη των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων έχει πολύ μεγαλύτερη διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Η

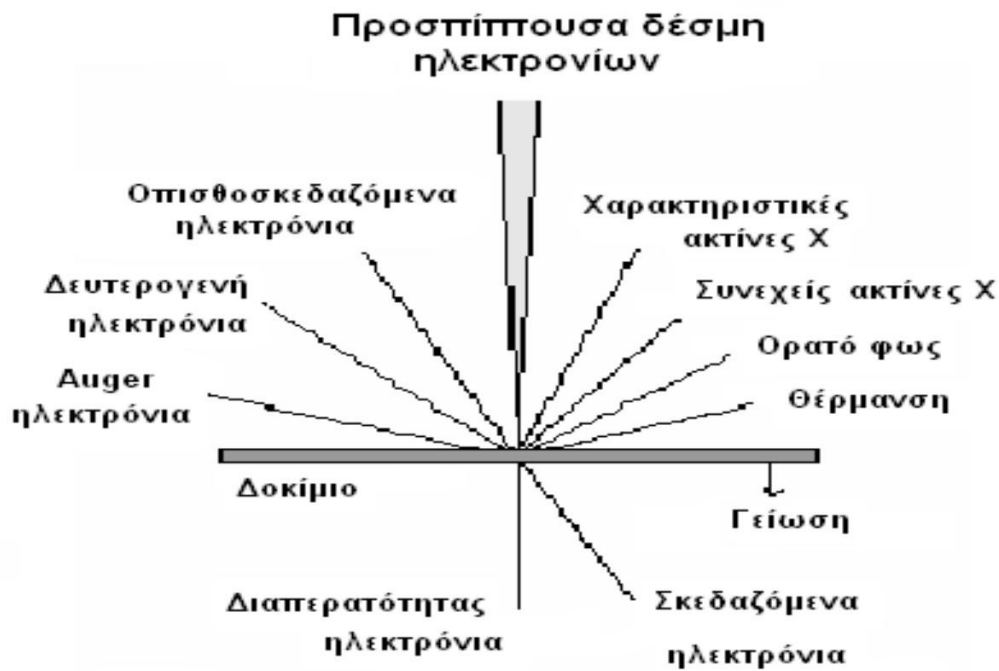
διάμετρος της οπισθοσκεδαζόμενης δέσμης είναι ένας από τους παράγοντες που περιορίζουν την διακριτή ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.



**Σχήμα 12.1 -2:** Προσομοίωση τροχιών ηλεκτρονίων που δείχνουν τον όγκο σκέδασης ηλεκτρονίων 20keV σε δείγμα σιδήρου (αριστερά) 5 ηλεκτρόνια, (δεξιά) 100 ηλεκτρόνια (Skoog, Holler, Nieman, 2002).

### Παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων

Έχει παρατηρηθεί ότι όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων με δέσμη ενέργειας αρκετών keV, εκπέμπονται ηλεκτρόνια ενέργειας 50 keV ή μικρότερης, από την επιφάνεια μαζί με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Ο αριθμός αυτών των δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι γενικά ο μισός έως το ένα πέμπτο ή ακόμα λιγότερο του αριθμού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (**Σχήμα 12.1-**). Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και των ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων μέσα στο στερεό, το οποίο οδηγεί στην εκτόξευση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας με ενέργεια μερικών eV. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται σε βάθος από 50 έως 100 Å και εξέρχονται σε δέσμη, η οποία είναι ελαφρά μεγαλύτερη σε διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορεί να εμποδιστούν να φθάσουν στον μεταλλάκτη με εφαρμογή μικρής αρνητικής πόλωσης στο περίβλημα του.



*Σχήμα 12.1-3: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης – δείγματος (Skoog, Holler, Nieman, 2002).*

## 12.2 Πειραματική διαδικασία

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το μοντέλο JSM 6510-LV της εταιρείας JEOL το οποίο είναι συνδεδεμένο με φασματόμετρο ενεργειακή διασποράς (EDS) (*Εικόνα 12.2-22*) και η επεξεργασία έγινε με το πρόγραμμα INCA. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JSM 6510-LV έχει μέγιστη διακριτική ικανότητα 3nm, τάση επιτάχυνσης από 0,5 έως 30kV, διαθέτει ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και στοιχειακό αναλυτή ακτίνων X (EDS), δίνοντας τη δυνατότητα πραγματοποίησης στοιχειακής ανάλυσης σημείου, γραμμής, χαρτογράφησης (mapping) κ.α. Το συγκεκριμένο μοντέλο πληροί όλα όσα απαιτούνται σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, σύμφωνα με αυτά που περιγράφηκαν παραπάνω.



*Εικόνα 12.2-22: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM), μοντέλο JSM 6510-LV της εταιρείας JEOL.*

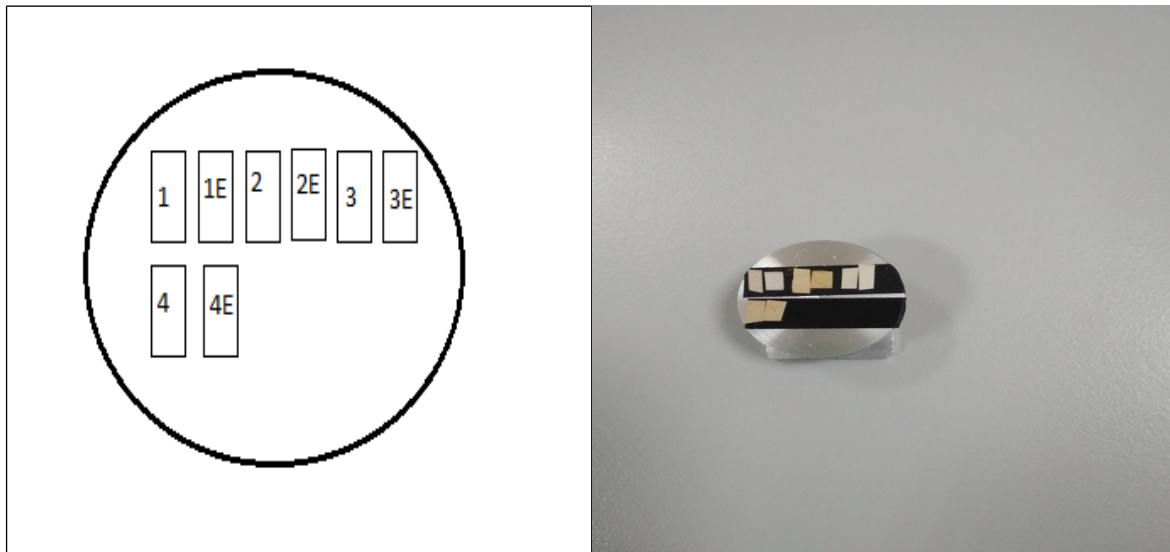
Τα δείγματα που χαρακτηρίστηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αναφέρονται στον Πίνακα 11.2-2 στην Ενότητα 11.2 και είναι τα παρακάτω: **Πίνακας 11.2-2: Τα δείγματα της εργασίας**

*Πίνακας 11.2-2: Τα δείγματα της εργασίας*

Δείγμα	Ντοκουμέντο	Κωδική Ονομασία
1 <sup>ο</sup>	Ριζόχαρτο της περιόδου 1940-1050	1 (ανεπεξεργαστο) 1E (επεξεργασμένο)
2 <sup>ο</sup>	Χαρτί της περιόδου 1950-1960	2 2E
3 <sup>ο</sup>	Χαρτί της περιόδου 1940-1950 (όχι ριζόχαρτο)	3 3E
4 <sup>ο</sup>	Χαρτί της περιόδου 1960-1970	4 4E

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Τα δείγματα, αφού τεμαχίστηκαν σε μικρότερα κομμάτια, τοποθετήθηκαν σε ειδικό δειγματοφορέα (*Εικόνα 12.2-23*), ο οποίος με τη σειρά του τοποθετήθηκε στο μικροσκόπιο (*Εικόνα 12.2-24*).



*Εικόνα 12.2-23: Τοποθέτηση δειγμάτων στον δειγματοφορέα (δεξιά), σχεδιάγραμμα με τον αριθμό και τη θέση των δειγμάτων (αριστερά).*



*Εικόνα 12.2-24: Τοποθέτηση δειγματοφορέα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.*

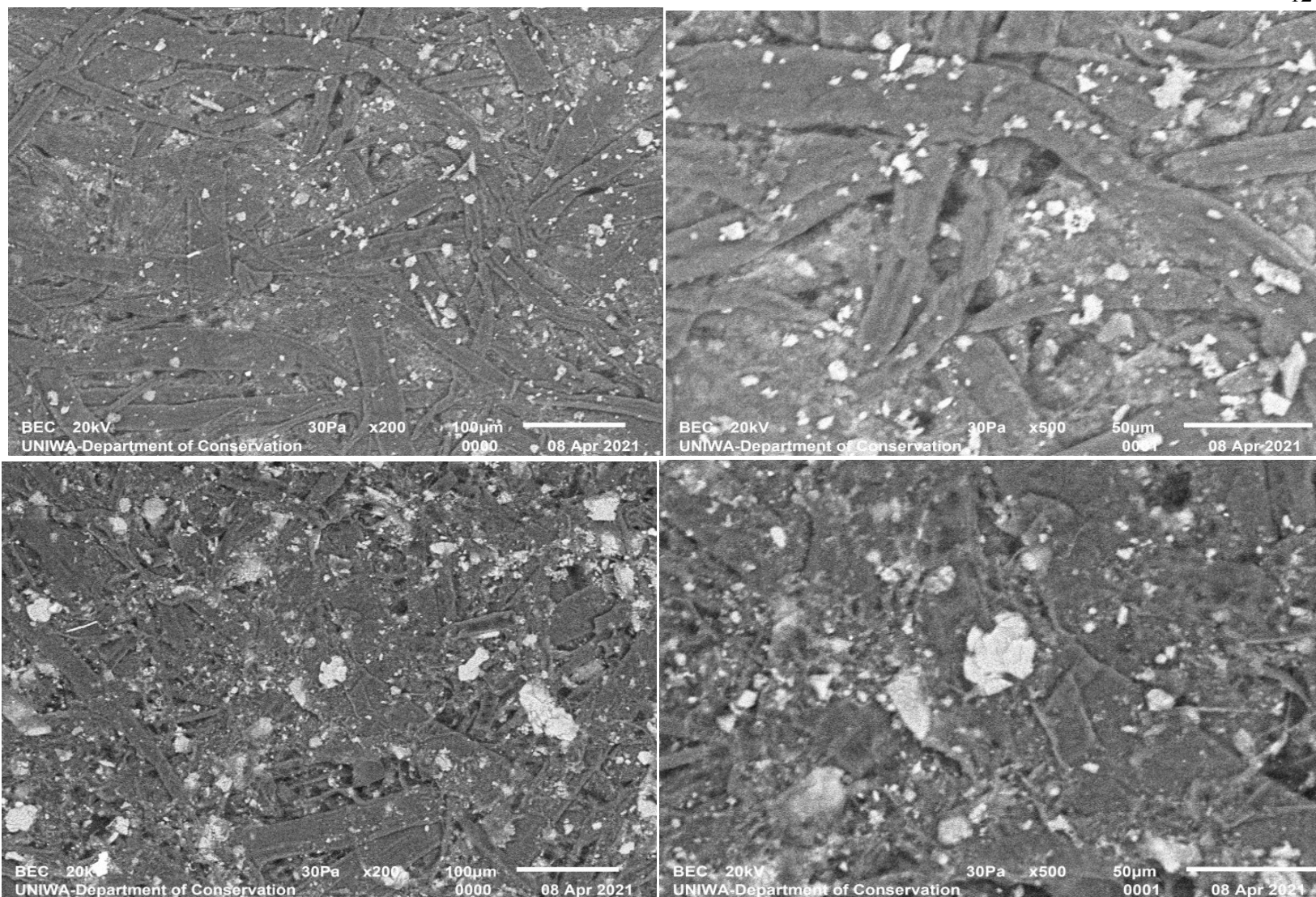
Μετά την τοποθέτηση του δειγματοφορέα στο όργανο σε κατάλληλη θέση ακτινοβολίας, έγινε η έναρξη της λειτουργίας τους οργάνου.

Η ανάλυση της μικροδομής των δειγμάτων έγινε σε μεγεθύνσεις X200 και X500, ενώ πραγματοποιήθηκε και ανάλυση κατανομής ενέργειας (EDS), για ποιοτική και ποσοστιαία στοιχειακή ανάλυση, των στοιχείων εκείνων του δείγματος που εκλύουν ακτινοβολία X μετά από τον βομβαρδισμό του δείγματος από τα ενεργητικά ηλεκτρόνια της δέσμης. Σε κάθε χαρακτηρισμό εφαρμόστηκε χαμηλή πίεση 30Pa (σχεδόν συνθήκες κενού) σε τάση 20kV.

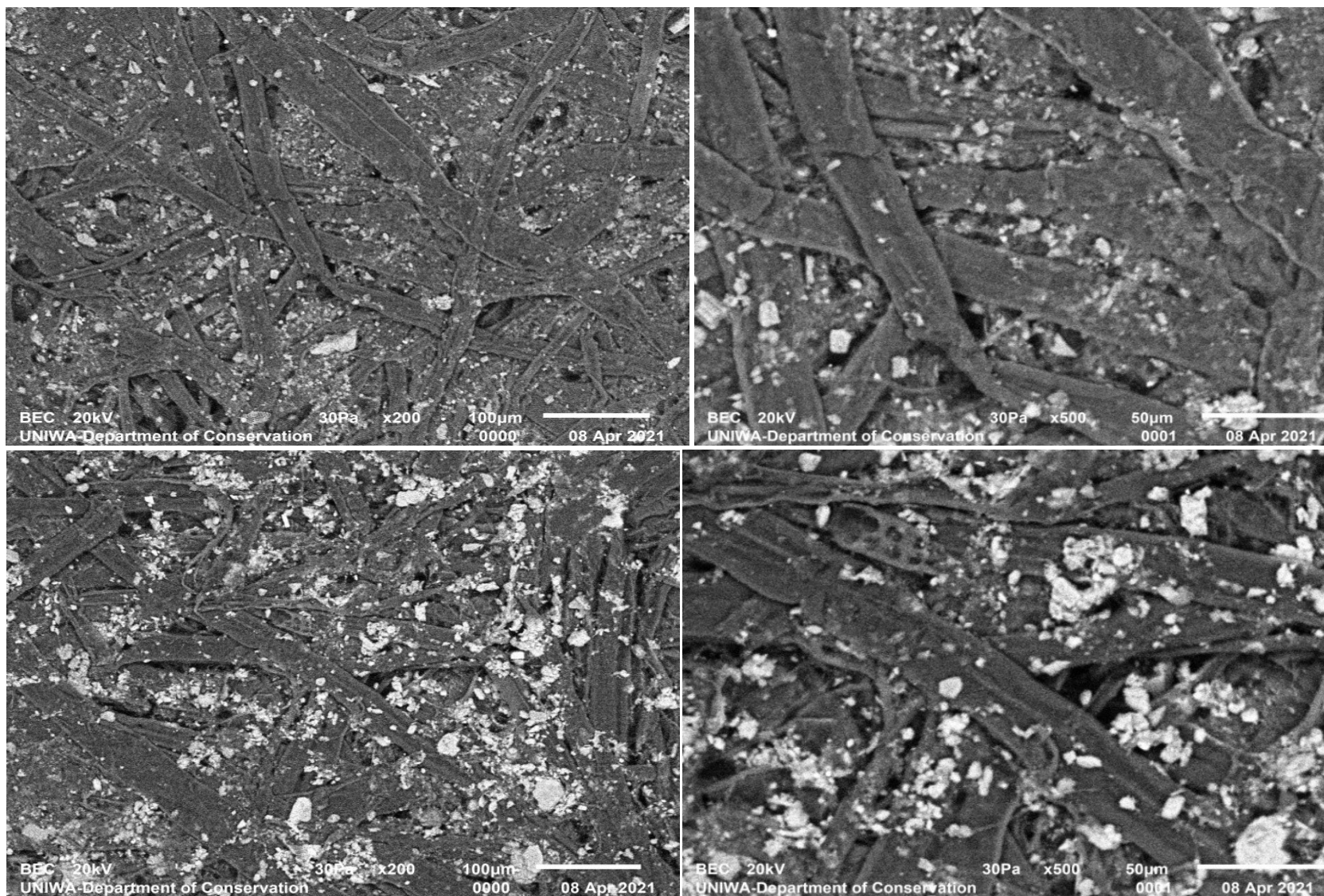


### 12.3 Αποτελέσματα

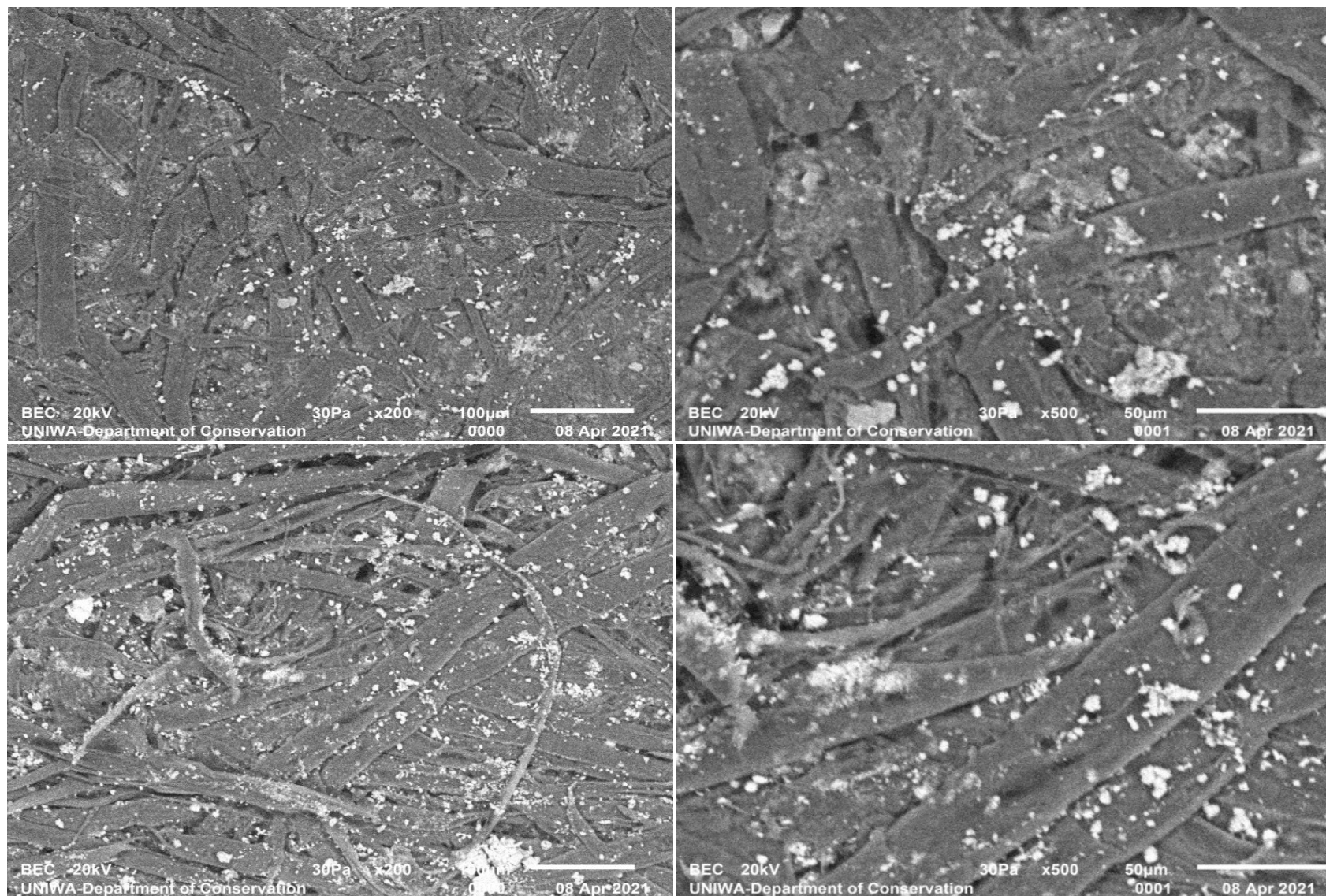
Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται επιλεγμένες φωτογραφίες που ελήφθησαν από τα δείγματα του χαρτιού που εξετάστηκαν, η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM/EDS), τα διαγράμματα φασματομετρικής στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων καθώς και οι εικόνες της διασποράς των στοιχείων που ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



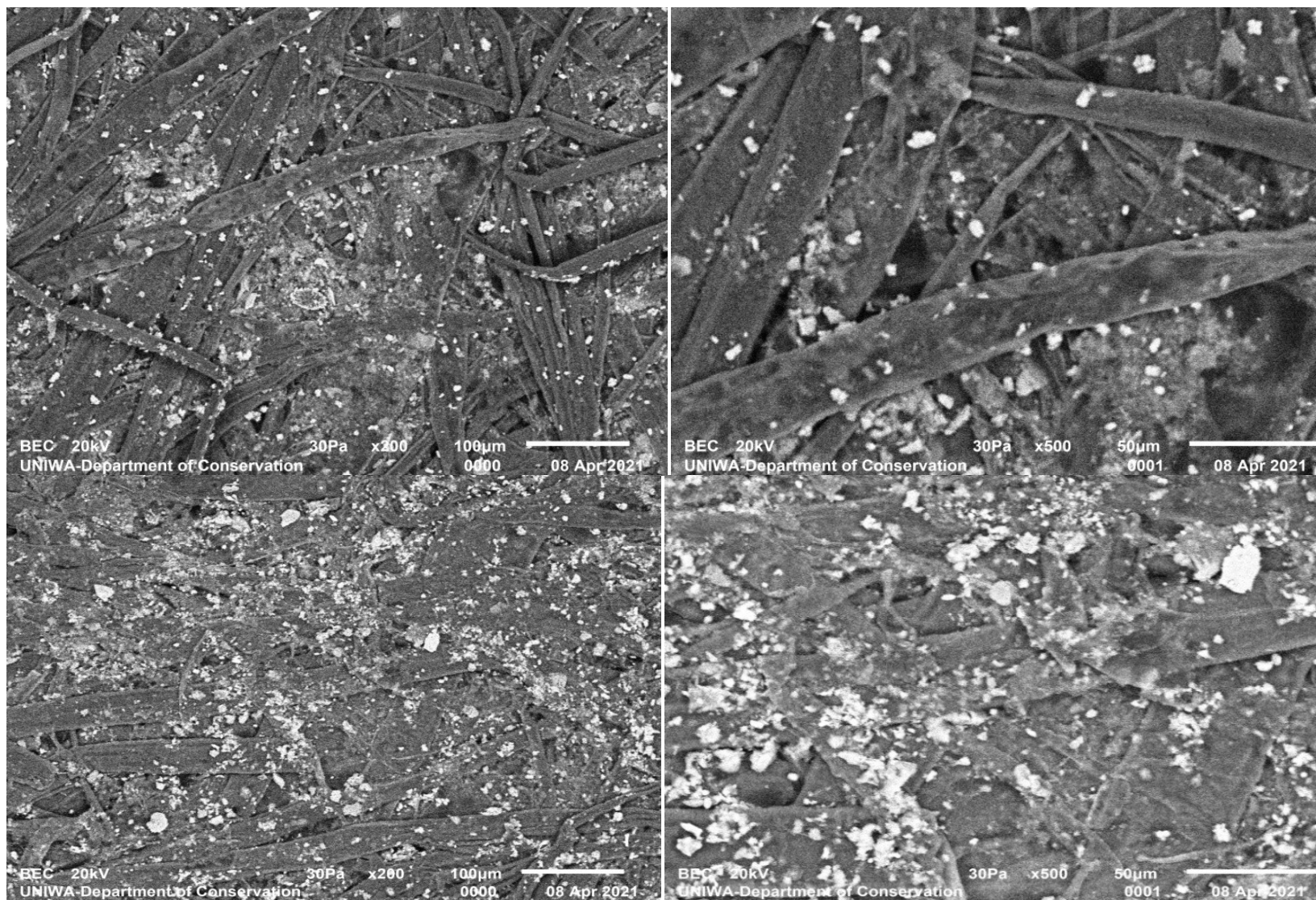
*Εικόνα 12.3-25α: Φωτογραφίες των ανεπεξέργαστων δειγμάτων 1,2 (από πάνω προς τα κάτω) σε μεγεθύνσεις X200 (αριστερά) και X500 (δεξιά).*



*Εικόνα 12.3-25β: Φωτογραφίες των ανεπεξέργαστων δειγμάτων 3, 4 (από πάνω προς τα κάτω) σε μεγεθύνσεις X200 (αριστερά) και X500 (δεξιά).*



*Εικόνα 12.3-26α: Φωτογραφίες των επεξεργασμένων δειγμάτων 1E, 2E (από πάνω προς τα κάτω) σε μεγεθύνσεις X200 (αριστερά) και X500 (δεξιά).*



**Εικόνα 12.3 -26β:** Φωτογραφίες των επεξεργασμένων δειγμάτων 3E, 4E (από πάνω προς τα κάτω) σε μεγεθύνσεις X200 (αριστερά) και X500 (δεξιά).

Στις *Εικόνες 12.3-25α, β και 12.3- 26α, β* φαίνονται οι φωτογραφίες σε μεγέθυνση X200 και X500 των ανεπεξέργαστων και των επεξεργασμένων δειγμάτων αντίστοιχα. Διακρίνονται οι ίνες της κυτταρίνης και λευκά εγκλείσματα διάφορων μεγεθών κατανεμημένα ανομοιόμορφα ανάμεσα σε αυτές. Τα λευκά εγκλείσματα προΐδεάζουν για την ύπαρξη στοιχείων που αποτυπώνονται παρακάτω στη στοιχειακή ανάλυση που ελήφθη από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

*Πίνακας 12.3-6: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 1 σε τάση 20kV*

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	135.68	0.8560	40.91	0.18	49.10
O K	134.75	0.6497	53.53	0.17	48.24
Mg K	0.24	0.7045	0.09	0.01	0.05
Al K	5.67	0.8109	1.80	0.01	0.96
Si K	7.38	0.8700	2.19	0.02	1.12
S K	0.48	0.9225	0.14	0.01	0.06
Cl K	0.34	0.8057	0.11	0.01	0.04
K K	0.66	1.0377	0.16	0.01	0.06
<b>Ca K</b>	<b>3.00</b>	<b>0.9743</b>	<b>0.79</b>	<b>0.01</b>	<b>0.29</b>
Fe K	0.50	0.7887	0.16	0.01	0.04
Cu K	0.33	0.7499	0.11	0.02	0.03
Totals			100.00		

*Πίνακας 12.3 - 7: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 1E σε τάση 20kV*

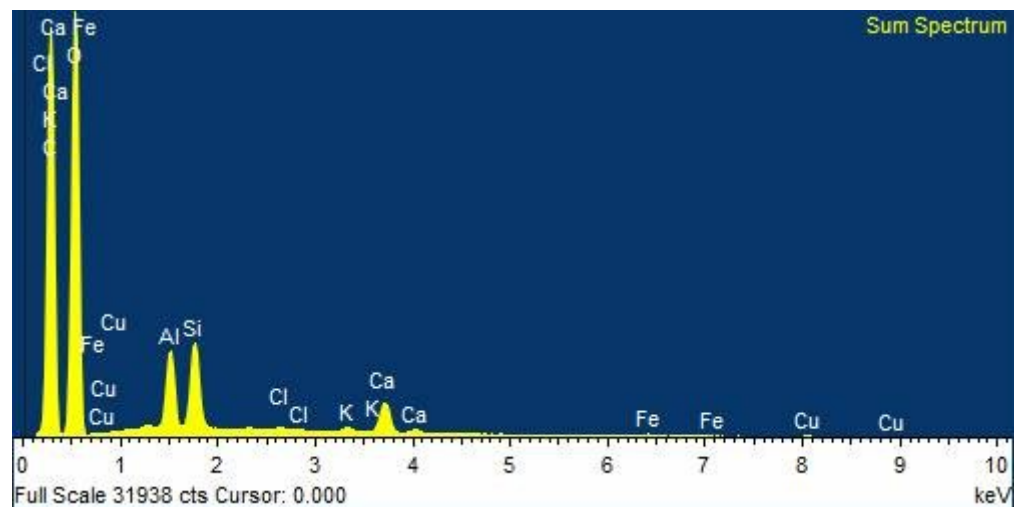
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	130.67	0.8787	40.30	0.23	48.47
O K	130.81	0.6539	54.22	0.22	48.96
Al K	5.32	0.8084	1.78	0.02	0.95
Si K	6.44	0.8685	2.01	0.02	1.03
Cl K	0.22	0.8078	0.08	0.01	0.03
K K	0.60	1.0406	0.15	0.01	0.06
<b>Ca K</b>	<b>4.11</b>	<b>0.9757</b>	<b>1.14</b>	<b>0.02</b>	<b>0.41</b>
Fe K	0.48	0.7891	0.17	0.02	0.04
Cu K	0.42	0.7501	0.15	0.02	0.03
Totals			100.00		

Παρατηρώντας τους *Πίνακες 12.3-6* και *12.3-7* που αφορούν στα δείγματα 1 και 1E αντίστοιχα, δηλαδή το ανεπεξέργαστο και το επεξεργασμένο ριζόχαρτο της δεκαετίας 1940-1950 προκύπτουν τα εξής:

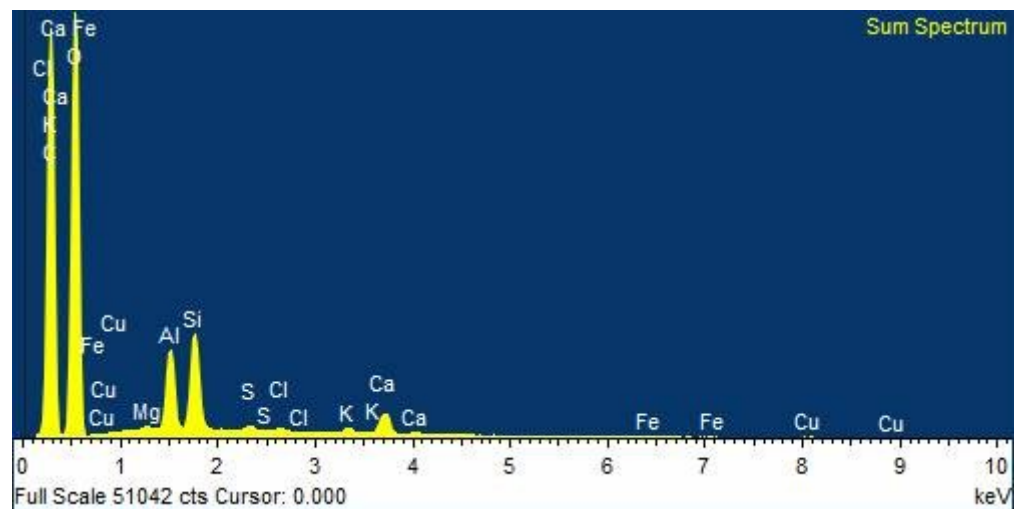
Η στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας (map) πάνω στα δείγματα δείχνει την ύπαρξη διαφόρων χημικών στοιχείων όπως Al, Si, Ca, Cl, Fe, Cu κ.α. σε ποσοστά από 0,08 έως 2,19 %. Τα στοιχεία αυτά αποδίδονται σε (1) άλατα από επιμολύνσεις του χαρτιού κυρίως εξαιτίας της καταστροφικής πλημμύρας του 1994 καθώς και (2) σε άλατα της σύστασης του χαρτιού της συγκεκριμένης περιόδου. Τα μεγάλα ποσοστά άνθρακα και οξυγόνου που κυμαίνονται από 40,30 έως 54,22% αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην κυτταρίνη.



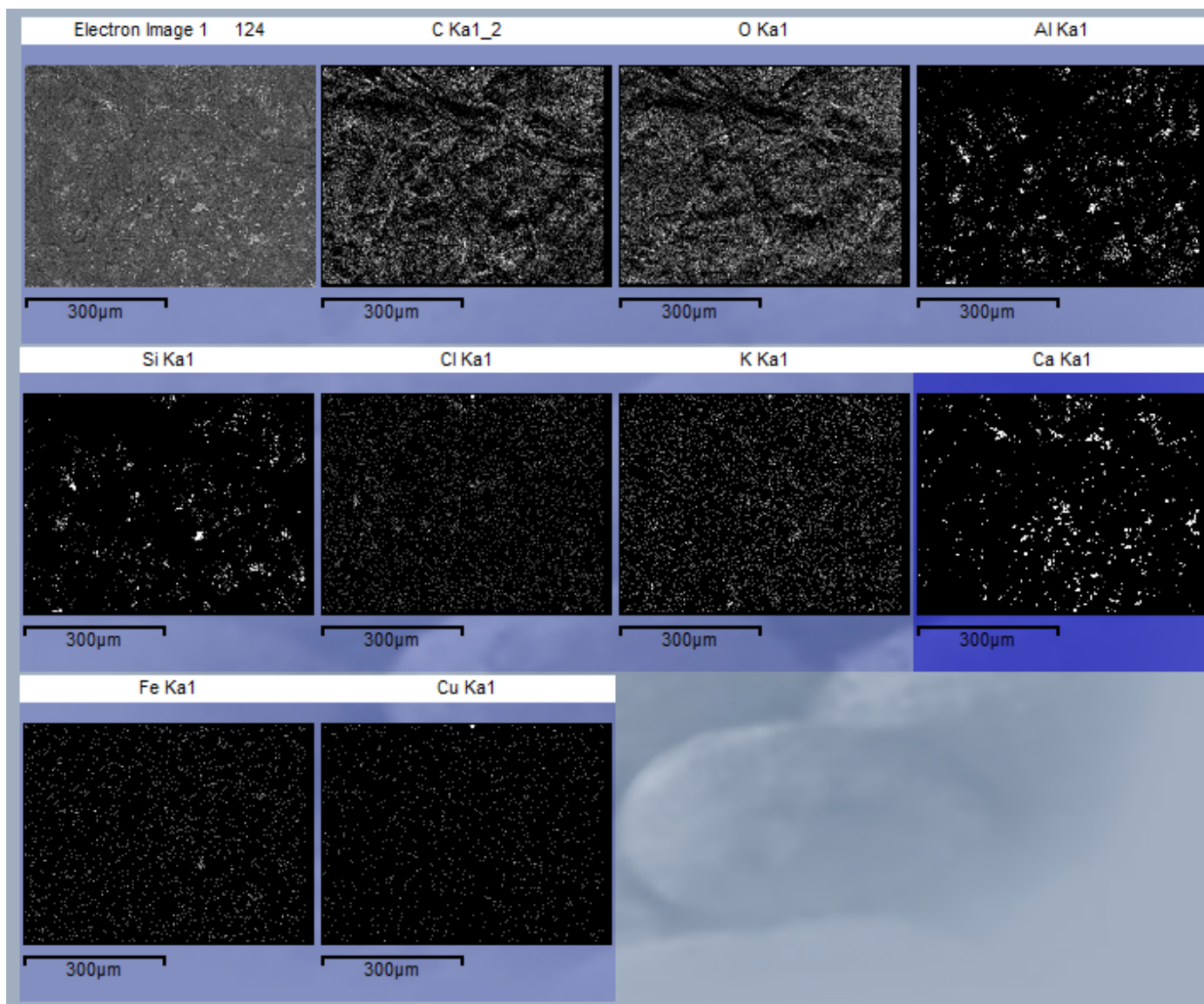




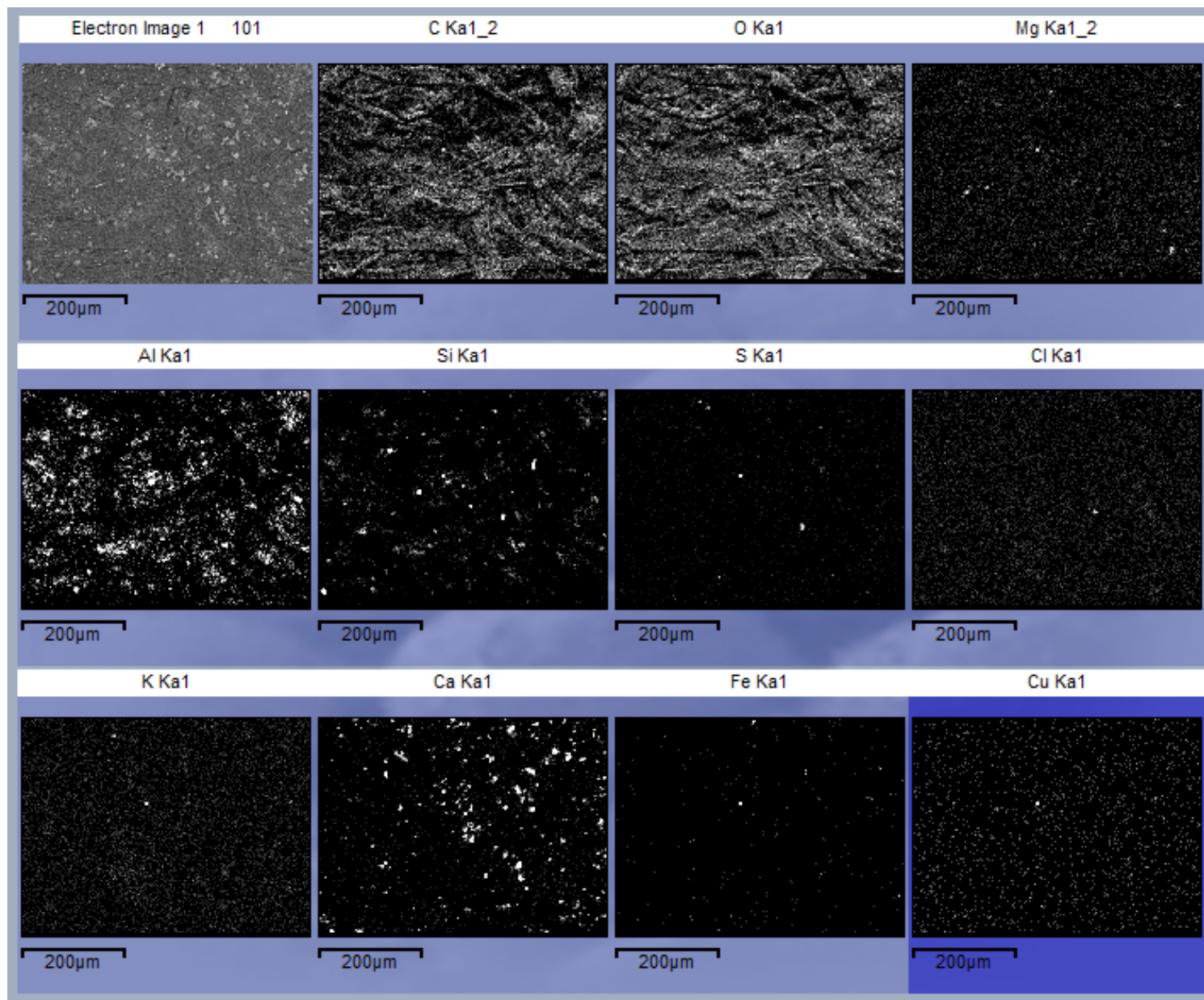
*Διάγραμμα 12.3-1: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 1 σε τάση 20kV.*



*Διάγραμμα 12.3-2: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 1E σε τάση 20kV.*



*Εικόνα 12.3 -27: Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 1 από το SEM*



*Εικόνα 12.3-28: Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 1E από το SEM*

Στα *Διαγράμματα 12.3–1* και *12.3–2* παρατηρούμε τη φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων 1 και 1E αντίστοιχα που αφορούν στο ριζόχαρτο της δεκαετίας 1940-1950. Ενώ ακόμα, στις *Εικόνες 12.3 – 27* και *12.3 - 28* παρατηρούμε τη διασπορά των στοιχείων για τα δείγματα 1 και 1E αντίστοιχα όπως ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Συνολικά, για το δείγμα του ριζόχαρτου της δεκαετίας 1940 - 1950 που δεν έχει υποστεί χημική επεξεργασία (1) και το δείγμα του ριζόχαρτου της δεκαετίας 1940 – 1950 που έχει υποστεί χημική αποξίνιση (1E) παρατηρούμε το εξής:

Η στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας (map) δείχνει αύξηση της συμμετοχής του Ca + 0,35 % ( από 0,79 % σε 1,14 %). Αυτό αποδίδεται στην επεξεργασία με CaCO<sub>3</sub> που υπέστη το χαρτί για τη συντήρηση και αποκατάσταση του όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 11. Το CaCO<sub>3</sub> εισάγεται στη δομή της κυτταρίνης και αυτόν τον τρόπο αποτελεί «ασπίδα» για το υλικό απέναντι σε παράγοντες που εκτίθεται.

**Πίνακας 12.3-8:** Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 2 σε τάση 20kV.

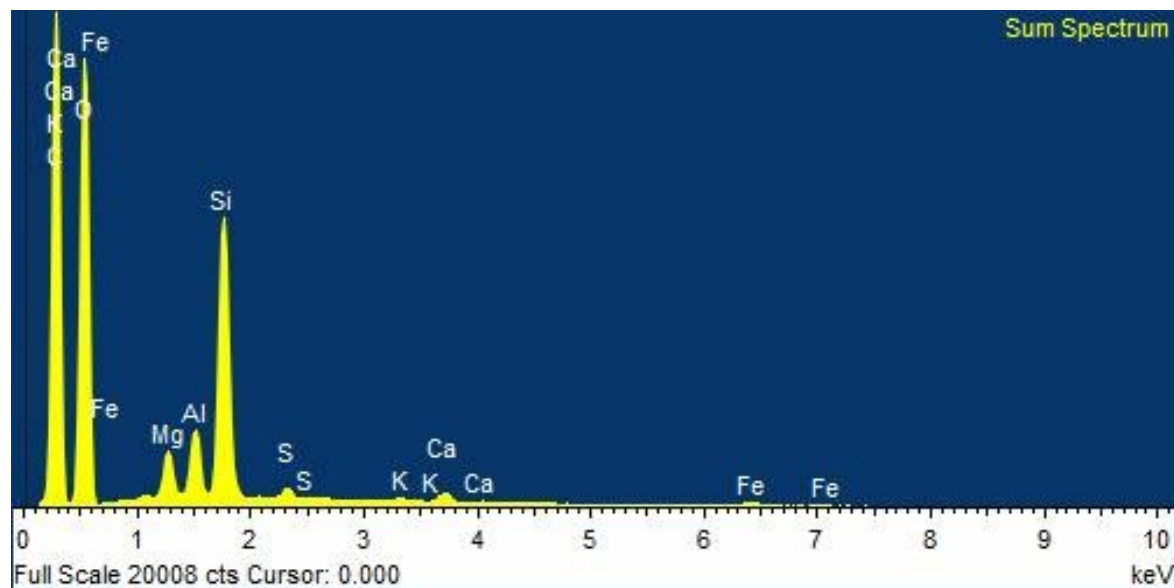
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	149.72	0.7595	44.73	0.27	53.43
O K	124.66	0.5946	47.57	0.24	42.67
Mg K	2.97	0.7332	0.92	0.02	0.54
Al K	4.07	0.8241	1.12	0.02	0.60
Si K	18.97	0.8876	4.85	0.04	2.48
S K	0.88	0.9081	0.22	0.01	0.10
K K	0.24	1.0289	0.05	0.01	0.02
<b>Ca K</b>	<b>1.23</b>	<b>0.9697</b>	<b>0.29</b>	<b>0.01</b>	<b>0.10</b>
Fe K	0.88	0.7872	0.25	0.02	0.06
Totals			100.00		

**Πίνακας 12.3-9:** Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 2E σε τάση 20kV.

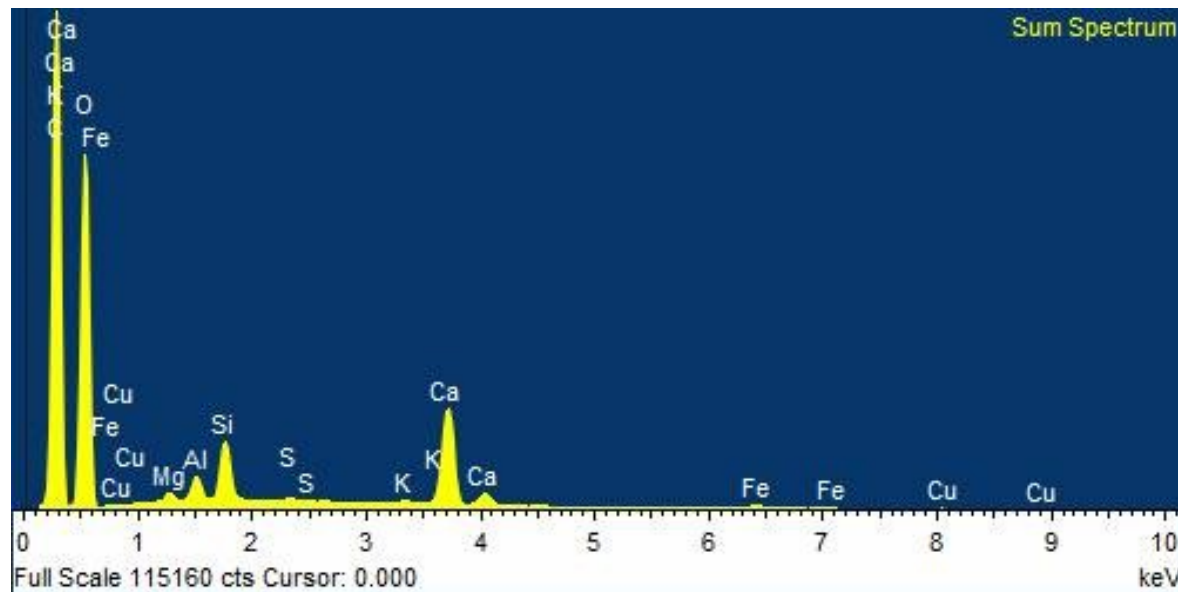
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	179.35	0.9963	43.68	0.11	52.36
O K	117.49	0.5688	50.12	0.11	45.10
Mg K	0.60	0.7032	0.21	0.01	0.12
Al K	1.76	0.8083	0.53	0.01	0.28
Si K	4.81	0.8846	1.32	0.01	0.68
S K	0.37	0.9400	0.10	0.01	0.04
K K	0.42	1.0560	0.10	0.01	0.04
<b>Ca K</b>	<b>14.42</b>	<b>0.9806</b>	<b>3.57</b>	<b>0.01</b>	<b>1.28</b>
Fe K	0.89	0.7867	0.28	0.01	0.07
Cu K	0.36	0.7491	0.12	0.01	0.03
Totals			100.00		

Παρατηρώντας τους **Πίνακες 12.3- 8** και **12.3- 9** που αφορούν στα δείγματα 2 και 2E αντίστοιχα, δηλαδή το ανεπεξέργαστο και το επεξεργασμένο χαρτί της δεκαετίας 1950-1960 προκύπτουν τα εξής:

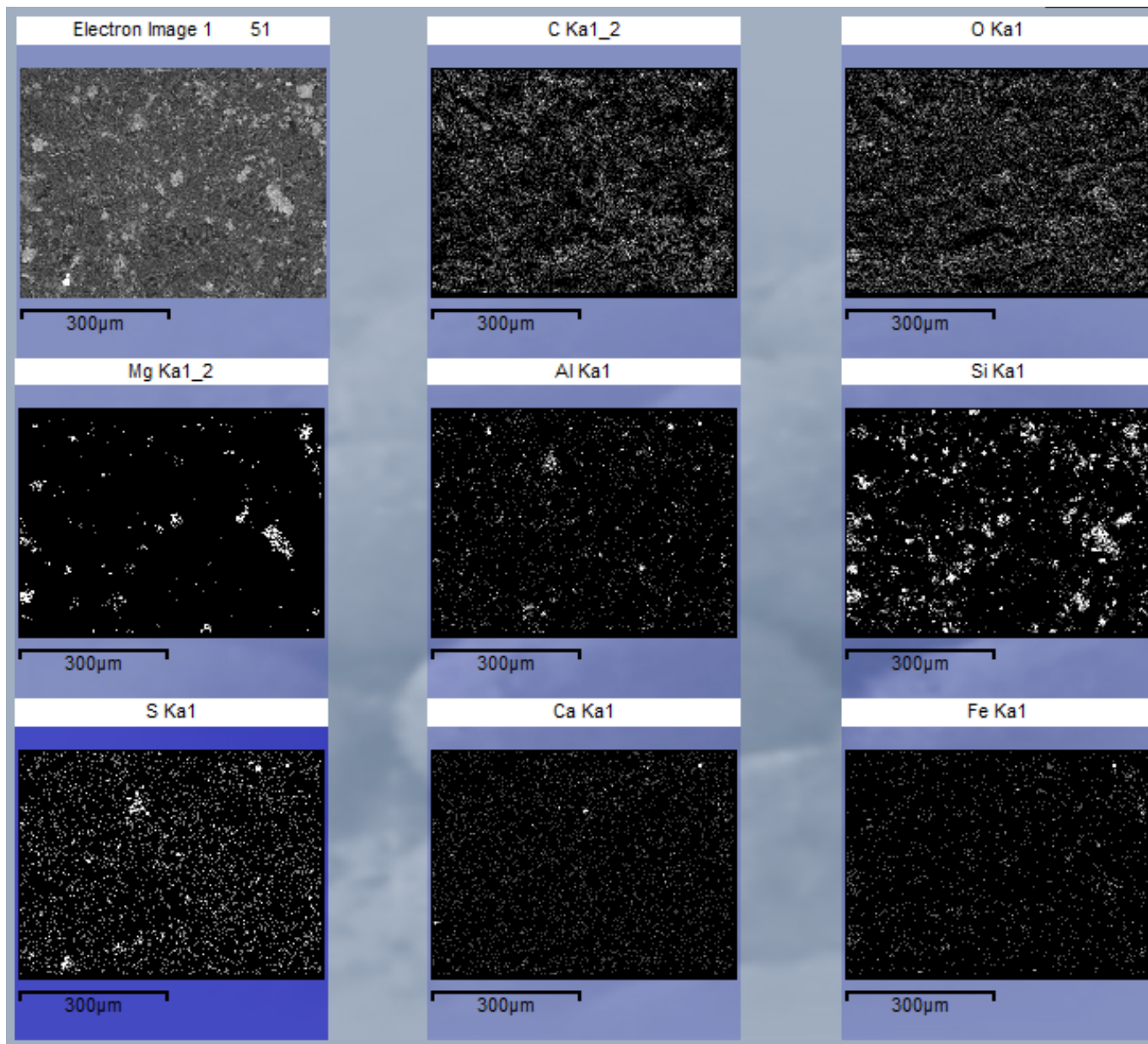
Η στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας (map) πάνω στα δείγματα δείχνει την ύπαρξη διαφόρων χημικών στοιχείων όπως Al, Si, Ca, Fe, Mg κ.α. σε ποσοστά από 0,21 έως 4,85 %. Τα στοιχεία αυτά αποδίδονται σε (1) άλατα από επιμολύνσεις του χαρτιού κυρίως εξαιτίας της καταστροφικής πλημμύρας του 1994 καθώς και (2) σε άλατα της σύστασης του χαρτιού της συγκεκριμένης περιόδου. Τα μεγάλα ποσοστά άνθρακα και οξυγόνου που κυμαίνονται από 43,86 έως 50,12 % αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην κυτταρίνη.



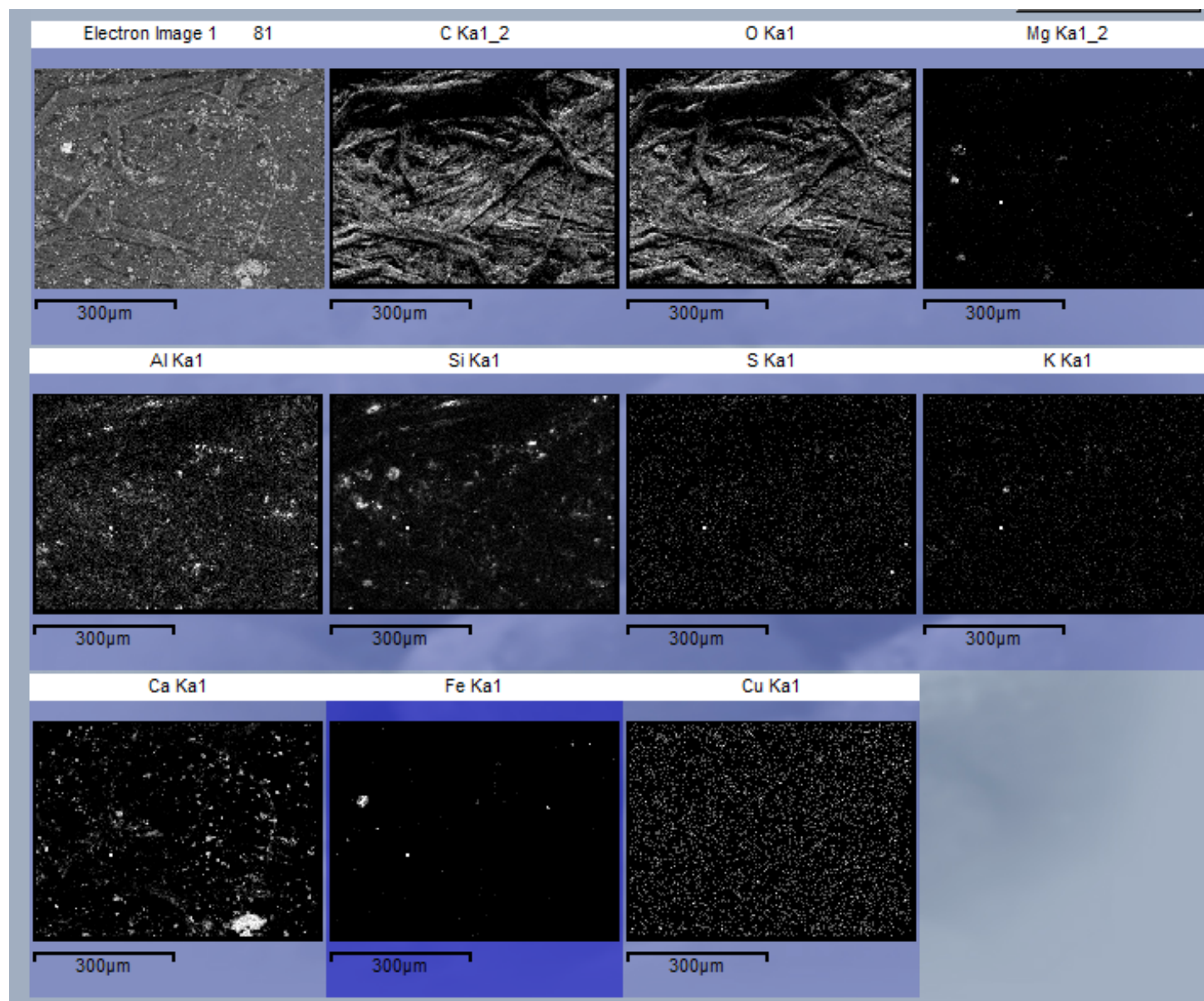
Διάγραμμα 12.3 -3: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 2 σε τάση 20kV.



Διάγραμμα 12.3 -4: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 2E σε τάση 20kV.



*Εικόνα 12.3-29: Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 2 από το SEM.*



*Εικόνα 12.3 -30: Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 2E από το SEM.*



Στα *Διαγράμματα 12.3-3* και *12.3-4* παρατηρούμε τη φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων 2 και 2E αντίστοιχα που αφορούν στο χαρτί της δεκαετίας 1950 - 1960. Ενώ ακόμα, στις *Εικόνες 12.3- 29* και *12.3- 30* παρατηρούμε τη διασπορά των στοιχείων για τα δείγματα 2 και 2E αντίστοιχα όπως ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Συνολικά, για το δείγμα του χαρτιού της δεκαετίας 1950 - 1960 που δεν έχει υποστεί χημική επεξεργασία (2) και το δείγμα του χαρτιού της δεκαετίας 1950 – 1960 που έχει υποστεί χημική αποξίνιση (2E) παρατηρούμε το εξής:

Η στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας (map) δείχνει αύξηση της συμμετοχής του Ca + 3,28 % ( από 0,29 % σε 3,57 %). Αυτό αποδίδεται στην επεξεργασία με CaCO<sub>3</sub> που υπέστη το χαρτί για τη συντήρηση και αποκατάσταση του όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 11. Το CaCO<sub>3</sub> εισάγεται στη δομή της κυτταρίνης και αυτόν τον τρόπο αποτελεί «ασπίδα» για το υλικό απέναντι σε παράγοντες που εκτίθεται.

Παρατηρούμε ότι στο δείγμα του επεξεργασμένου χαρτιού της περιόδου 1950 – 1960 (2E) υπάρχει μεγαλύτερη αύξηση του ποσοστού του Ca (+ 3,28%) συγκριτικά με την ποσοστιαία αύξηση του Ca (+0,35%) στο επεξεργασμένο ριζόχαρτο της δεκαετίας του 1940 – 1950 (1E) και εντοπίζεται χαρακτηριστικά τόσο στα διαγράμματα φασματομετρικής ανάλυσης όσο και στις εικόνες διασποράς των στοιχείων.

*Πίνακας 12.3-10: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 3 σε τάση 20kV.*

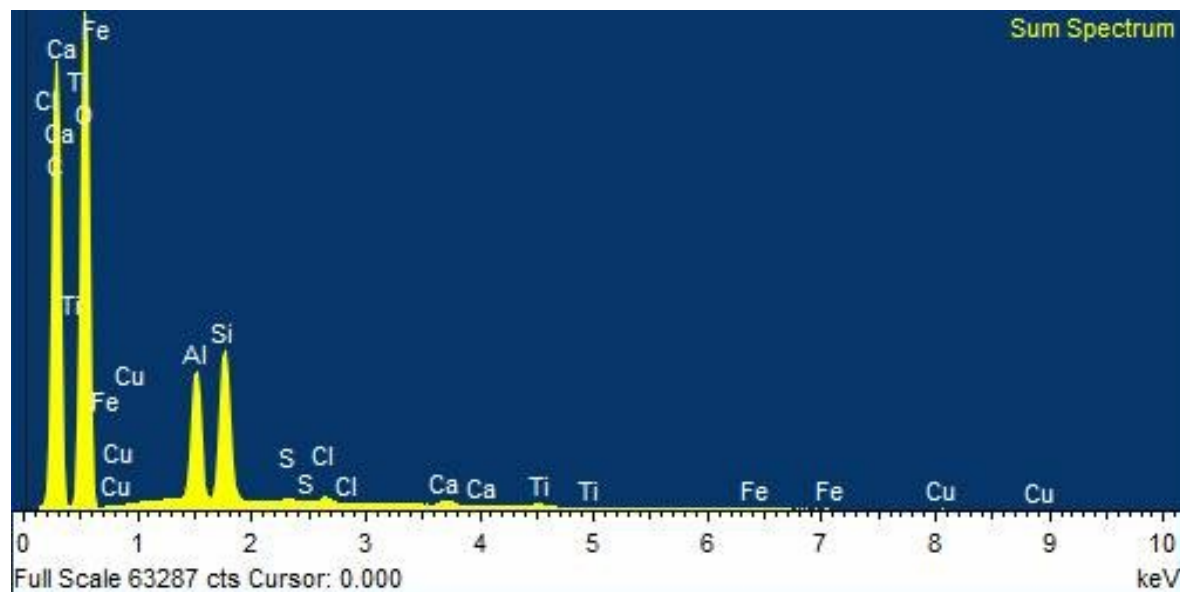
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	273.16	0.8253	42.88	0.10	51.14
O K	250.63	0.6319	51.39	0.10	46.01
Al K	14.64	0.8217	2.31	0.01	1.23
Si K	18.44	0.8713	2.74	0.01	1.40
S K	0.45	0.9174	0.06	0.01	0.03
Cl K	0.91	0.8022	0.15	0.01	0.06
<b>Ca K</b>	<b>1.17</b>	<b>0.9731</b>	<b>0.16</b>	<b>0.01</b>	<b>0.06</b>
Ti K	0.73	0.8007	0.12	0.01	0.04
Fe K	0.49	0.7883	0.08	0.01	0.02
Cu K	0.65	0.7493	0.11	0.01	0.03
Totals			100.00		

*Πίνακας 12.3-11: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 3E σε τάση 20kV.*

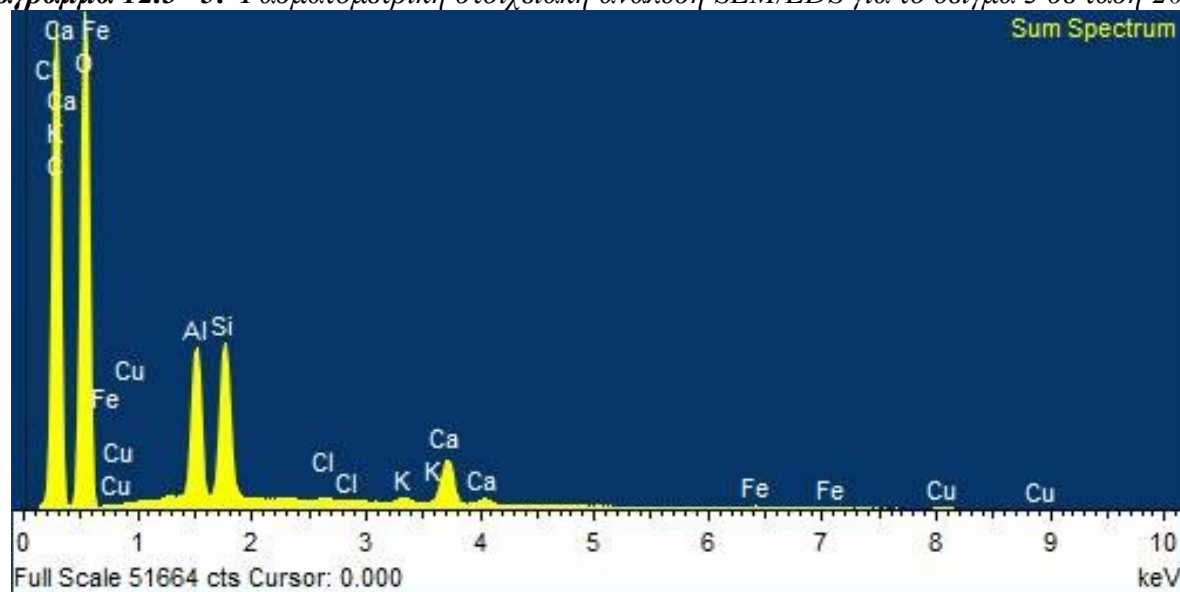
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	252.67	0.8102	41.11	0.18	49.70
O K	244.18	0.6253	51.48	0.16	46.72
Al K	16.86	0.8205	2.71	0.02	1.46
Si K	18.73	0.8663	2.85	0.02	1.47
Cl K	0.41	0.8028	0.07	0.01	0.03
K K	1.26	1.0380	0.16	0.01	0.06
<b>Ca K</b>	<b>9.97</b>	<b>0.9739</b>	<b>1.35</b>	<b>0.01</b>	<b>0.49</b>
Fe K	0.88	0.7893	0.15	0.01	0.04
Cu K	0.69	0.7510	0.12	0.02	0.03
Totals			100.00		

Παρατηρώντας τους *Πίνακες 12.3-10* και *12.3- 11* που αφορούν στα δείγματα 3 και 3E αντίστοιχα, δηλαδή το ανεπεξέργαστο και το επεξεργασμένο χαρτί της δεκαετίας 1940 - 1950 προκύπτουν τα εξής:

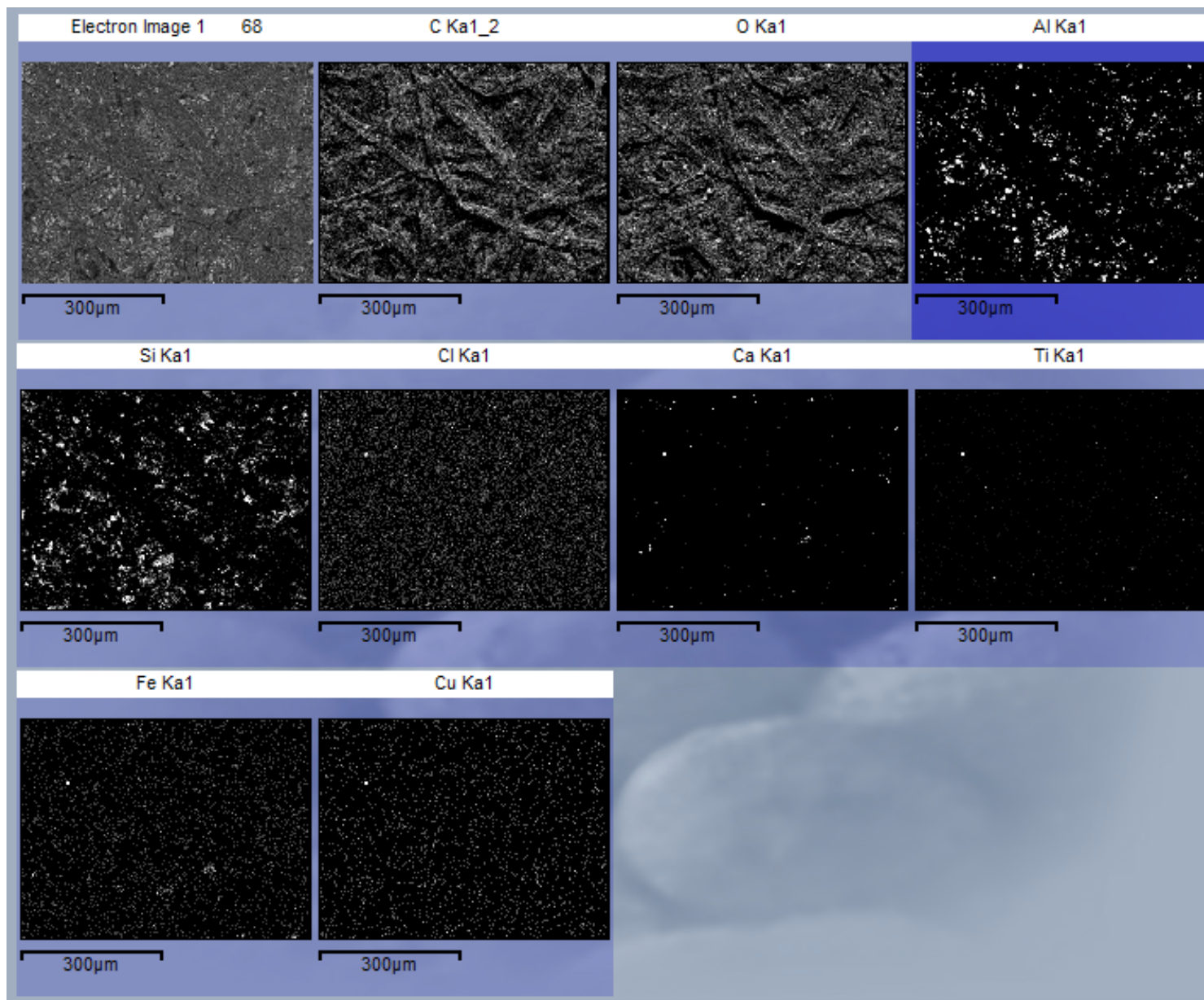
Η στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας (map) πάνω στα δείγματα δείχνει την ύπαρξη διαφόρων χημικών στοιχείων όπως Al, Si, Ca, Fe κ.α. σε ποσοστά από 0,08 έως 2,85 %. Τα στοιχεία αυτά αποδίδονται σε (1) άλατα από επιμολύνσεις του χαρτιού κυρίως εξαιτίας της καταστροφικής πλημμύρας του 1994 καθώς και (2) σε άλατα της σύστασης του χαρτιού της συγκεκριμένης περιόδου. Τα μεγάλα ποσοστά άνθρακα και οξυγόνου που κυμαίνονται από 41,11 έως 51,48 % αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην κυτταρίνη.



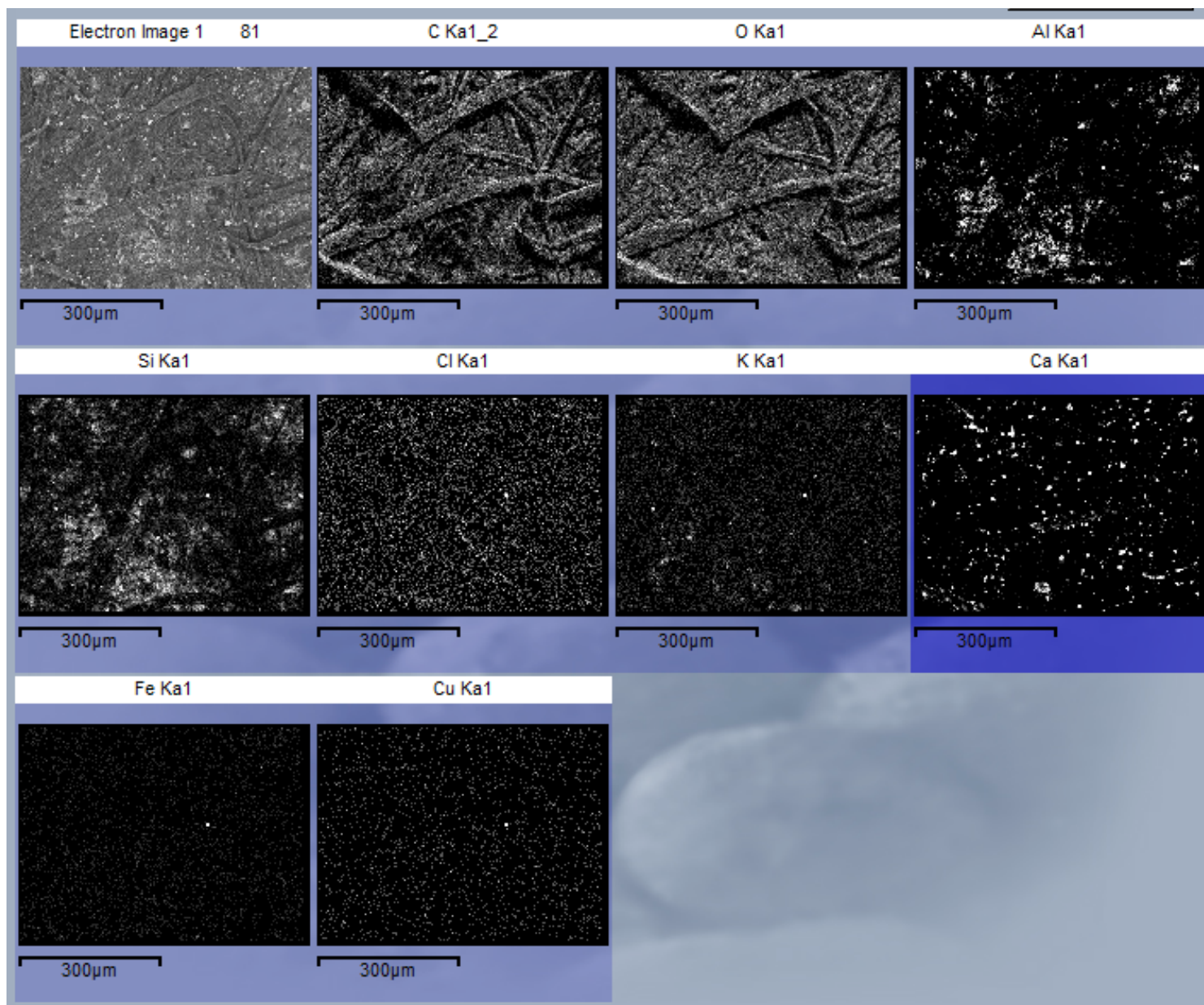
*Διάγραμμα 12.3-5: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 3 σε τάση 20kV.*



*Διάγραμμα 12.3-6: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 3E σε τάση 20kV.*



*Εικόνα 12.3-31: Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 3 από το SEM.*



*Εικόνα 12.3-32: Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 3E από το SEM.*

Στα *Διαγράμματα 12.3- 5* και *12.3- 6* παρατηρούμε τη φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων 3 και 3E αντίστοιχα που αφορούν στο χαρτί της δεκαετίας 1940 - 1950. Ενώ ακόμα, στις **Εικόνες 12.3- 31** και **12.3- 32** παρατηρούμε τη διασπορά των στοιχείων για τα δείγματα 3 και 3E αντίστοιχα όπως ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Συνολικά, για το δείγμα του χαρτιού της δεκαετίας 1940 - 1950 που δεν έχει υποστεί χημική επεξεργασία (3) και το δείγμα του χαρτιού της δεκαετίας 1940 – 1950 που έχει υποστεί χημική αποξίνιση (3E) παρατηρούμε το εξής:

Η στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας (map) δείχνει αύξηση της συμμετοχής του Ca + 1,19 % ( από 0,16 % σε 1,35 %). Αυτό αποδίδεται στην επεξεργασία με CaCO<sub>3</sub> που υπέστη το χαρτί για τη συντήρηση και αποκατάσταση του όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 11. Το CaCO<sub>3</sub> εισάγεται στη δομή της κυτταρίνης και αυτόν τον τρόπο αποτελεί «ασπίδα» για το υλικό απέναντι σε παράγοντες που εκτίθεται.

Παρατηρούμε ότι στο δείγμα του επεξεργασμένου χαρτιού της δεκαετίας του 1940 – 1950 (3E) υπάρχει μεγαλύτερη αύξηση του ποσοστού του Ca (+1,19%) συγκριτικά με την ποσοστιαία αύξηση του Ca (+0,35%) στο επεξεργασμένο ριζόχαρτο της δεκαετίας του 1940 – 1950 (1E), ενώ είναι μικρότερη συγκριτικά με την ποσοστιαία αύξηση του Ca (+ 3,28%) στο επεξεργασμένο χαρτί της περιόδου 1950 – 1960 (2E).

*Πίνακας 12.3-12: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 4 σε τάση 20kV.*

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	239.34	0.7621	40.20	0.15	49.10
O K	249.74	0.6296	50.77	0.14	46.55
Na K	0.51	0.7493	0.09	0.01	0.06
Mg K	1.29	0.7137	0.23	0.01	0.14
Al K	17.79	0.8174	2.79	0.01	1.51
Si K	23.63	0.8633	3.50	0.02	1.83
S K	0.65	0.9091	0.09	0.01	0.04
K K	2.09	1.0365	0.26	0.01	0.10
<b>Ca K</b>	<b>9.51</b>	<b>0.9736</b>	<b>1.25</b>	<b>0.01</b>	<b>0.46</b>
Ti K	0.35	0.8007	0.06	0.01	0.02
Fe K	3.99	0.7909	0.65	0.01	0.17
Cu K	0.69	0.7525	0.12	0.01	0.03
Totals			100.00		

*Πίνακας 12.3-13: Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 4E σε τάση 20kV.*

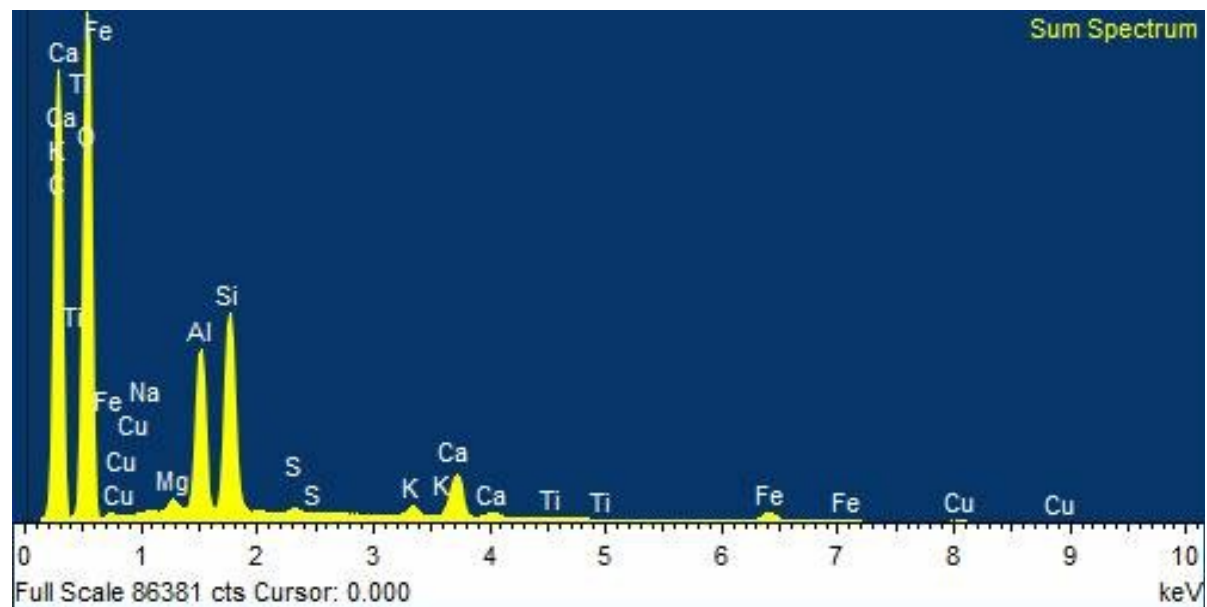
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	237.40	0.8296	39.88	0.13	48.84
O K	222.28	0.6042	51.27	0.12	47.14
Mg K	0.68	0.7066	0.13	0.01	0.08
Al K	12.05	0.8129	2.07	0.01	1.13
Si K	16.88	0.8693	2.71	0.01	1.42
S K	0.52	0.9206	0.08	0.01	0.04
K K	0.96	1.0477	0.13	0.01	0.05
<b>Ca K</b>	<b>22.26</b>	<b>0.9778</b>	<b>3.17</b>	<b>0.01</b>	<b>1.16</b>
Fe K	2.46	0.7898	0.43	0.01	0.11
Cu K	0.67	0.7524	0.12	0.01	0.03
Totals			100.00		

Παρατηρώντας τους *Πίνακες 12.3- 12* και *12.3- 13* που αφορούν στα δείγματα 4 και 4E αντίστοιχα, δηλαδή το ανεπεξέργαστο και το επεξεργασμένο χαρτί της δεκαετίας 1960 - 1970 προκύπτουν τα εξής:

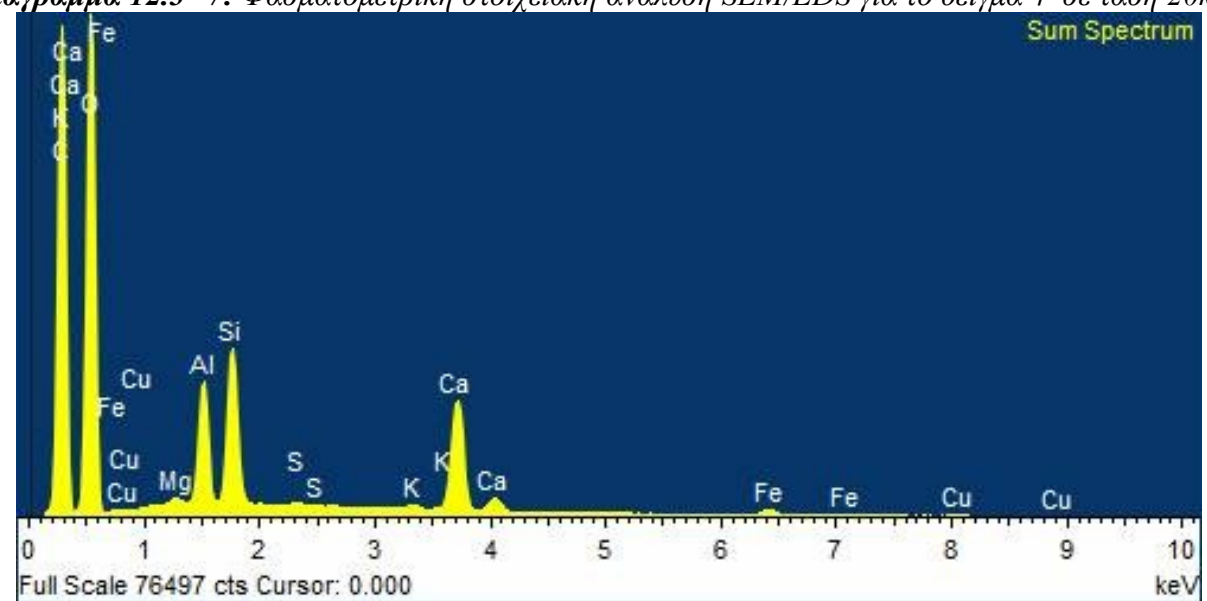
Η στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας (map) πάνω στα δείγματα δείχνει την ύπαρξη διαφόρων χημικών στοιχείων όπως Al, Si, Ca, Fe, Mg, K κ.α. σε ποσοστά από 0,13 έως 23,50 %. Τα στοιχεία αυτά αποδίδονται σε (1) άλατα από επιμολύνσεις του χαρτιού κυρίως εξαιτίας της καταστροφικής πλημμύρας του 1994 καθώς και (2) σε άλατα της σύστασης του χαρτιού της συγκεκριμένης περιόδου.

Τα μεγάλα ποσοστά άνθρακα και οξυγόνου που κυμαίνονται από 39,88 έως 51,27 % αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην κυτταρίνη.

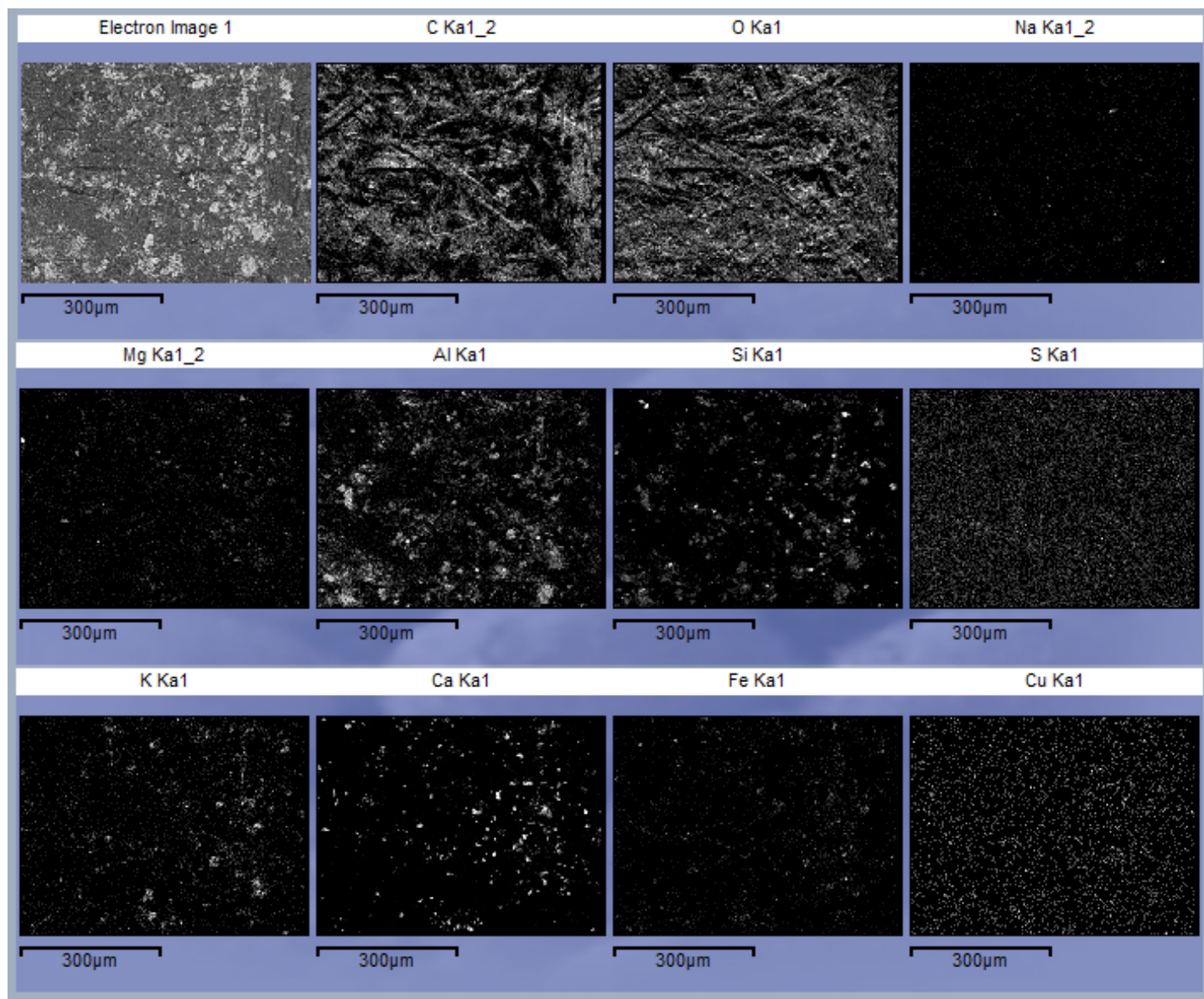




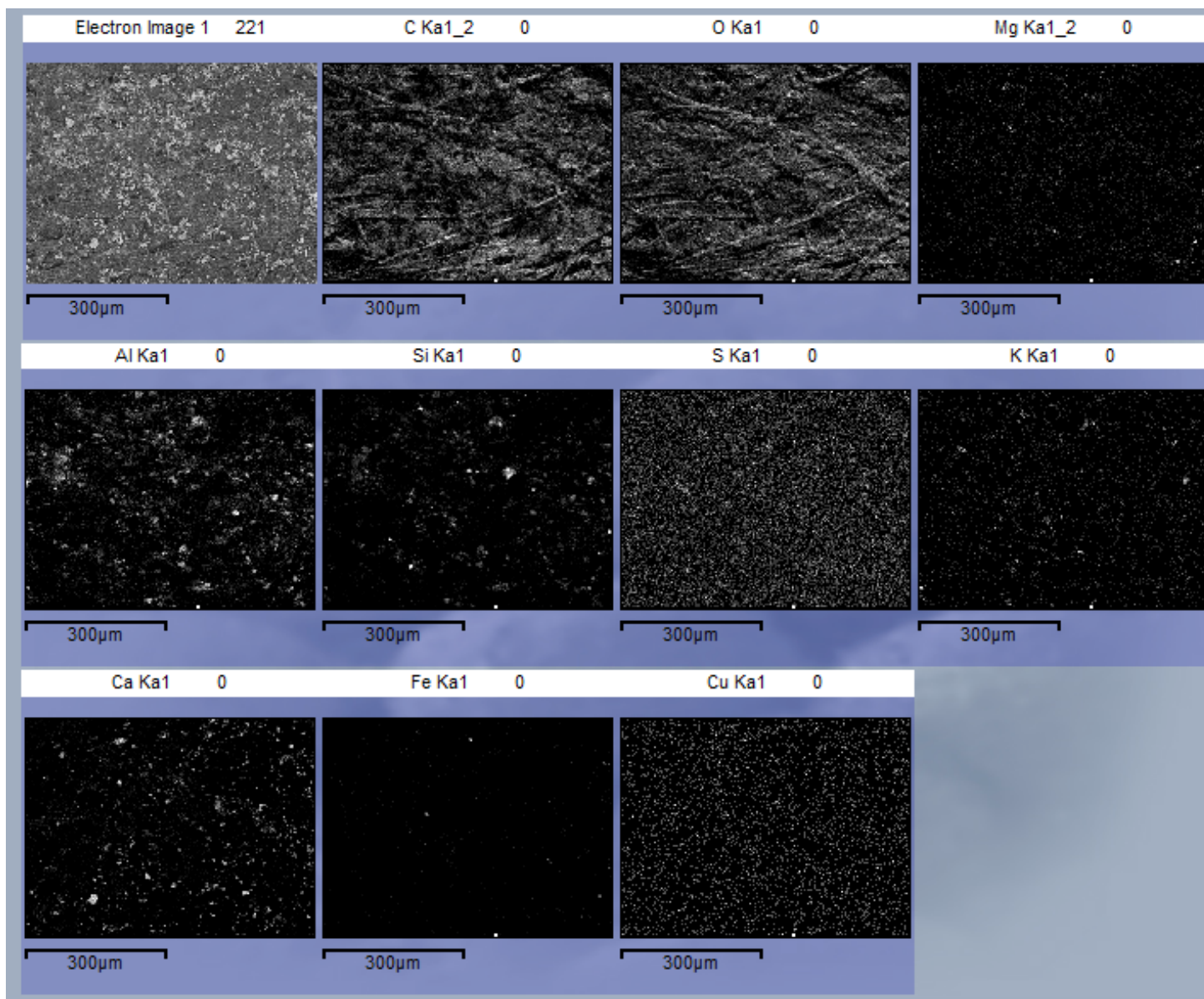
*Διάγραμμα 12.3-7: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 4 σε τάση 20kV.*



*Διάγραμμα 12.3-8: Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 4E σε τάση 20kV.*



*Εικόνα 12.3 -33: Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 4 από το SEM.*



*Εικόνα 12.3 -34: Εικόνα διασποράς των στοιχείων για το δείγμα 4E από το SEM.*

Στα *Διαγράμματα 12.3- 7* και *12.3- 8* παρατηρούμε τη φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων 4 και 4E αντίστοιχα που αφορούν στο χαρτί της δεκαετίας 1960 - 1970. Ενώ ακόμα, στις *Εικόνες 12.3- 33* και *12.3- 34* παρατηρούμε τη διασπορά των στοιχείων για τα δείγματα 4 και 4E αντίστοιχα όπως ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Συνολικά, για το δείγμα του χαρτιού της δεκαετίας 1960 - 1970 που δεν έχει υποστεί χημική επεξεργασία (4) και το δείγμα του χαρτιού της δεκαετίας 1960 - 1970 που έχει υποστεί χημική αποξίνιση (4E) παρατηρούμε το εξής:

Η στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας (map) δείχνει αύξηση της συμμετοχής του Ca + 2,52% (από 1,25% σε 3,77%). Αυτό αποδίδεται στην επεξεργασία με CaCO<sub>3</sub> που υπέστη το χαρτί για τη συντήρηση και αποκατάσταση του όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 11. Το CaCO<sub>3</sub> εισάγεται στη δομή της κυτταρίνης και αυτόν τον τρόπο αποτελεί «ασπίδα» για το υλικό απέναντι σε παράγοντες που εκτίθεται.

Παρατηρούμε ότι στο δείγμα του επεξεργασμένου χαρτιού της δεκαετίας του 1960 1970 (4E) υπάρχει μεγαλύτερη αύξηση του ποσοστού του Ca (+2,52%) συγκριτικά με την ποσοστιαία αύξηση του Ca (+0,35%) στο επεξεργασμένο ριζόχαρτο της δεκαετίας του 1940 - 1950 (1E) και την ποσοστιαία αύξηση του Ca (+1,19%) στο επεξεργασμένο χαρτί της δεκαετίας του 1940 - 1950 (3E), ενώ είναι μικρότερη συγκριτικά με την ποσοστιαία αύξηση του Ca (+ 3,28%) στο επεξεργασμένο χαρτί της περιόδου 1950 - 1960 (2E).

## 12.4 Σχολιασμός των αποτελεσμάτων

Από τη μελέτη των φωτογραφιών του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), της στοιχειακής ανάλυσης SEM/EDS όλων των δειγμάτων, των διαγραμμάτων φασματομετρικής στοιχειακής ανάλυσης, καθώς και των εικόνων της διασποράς των στοιχείων στα υλικά, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα και σχόλια:

- Παρατηρούνται διαφορετικές ποσότητες εγκλεισμάτων ανάλογα με την χρονολογία του χαρτιού, την ποιότητα αλλά και τη σύσταση.
- Παρατηρείται διαφορετική σύσταση εγκλεισμάτων ανάλογα με την χρονολογία του χαρτιού, την ποιότητα αλλά και τη σύσταση.
- Σε όλα τα δείγματα που υπέστησαν χημική αποξίνιση (1E, 2E, 3E, 4E) για τη συντήρηση και αποκατάσταση του υλικού παρατηρείται ποσοστιαία αύξηση του ασβεστίου Ca (%) συγκριτικά με τα αντίστοιχα δείγματα που δεν υπέστησαν επεξεργασία (1, 2, 3, 4).
- Η ποσοστιαία αύξηση των επεξεργασμένων δειγμάτων συγκριτικά με τα ανεπεξέργαστα διαφέρει ανάλογα με χρονολογία του χαρτιού, την ποιότητα αλλά και τη σύσταση και αυτή φαίνεται στον συγκριτικό **Πίνακα 12.4-14** :

**Πίνακας 12.4-14:** Ποσοστιαία αύξηση του ασβεστίου Ca (%) των επεξεργασμένων δειγμάτων συγκριτικά με τα ανεπεξέργαστα.

ΔΕΙΓΜΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	% Ca
1	Ριζόχαρτο δεκ. 1940-1950	0,79
1E	Επεξεργ. Ριζόχαρτο δεκ. 1940 -1950	1,14
<b>Αύξηση Ca</b>		<b>+ 0,35</b>
2	Χαρτί δεκ. 1950 1960	0,29
2E	Επεξεργ. Χαρτί δεκ. 1950 1960	3,57
<b>Αύξηση Ca</b>		<b>+ 3,28</b>
3	Χαρτί δεκ. 1940 - 1950	0,16
3E	Επεξεργ. Χαρτί δεκ. 1940 - 1950	1,35
<b>Αύξηση Ca</b>		<b>+ 1,19</b>
4	Χαρτί δεκ. 1960 - 1970	1,25
4E	Επεξεργ. Χαρτί δεκ. 1960 - 1970	3, 17
<b>Αύξηση Ca</b>		<b>+ 2,52</b>

Από τον **Πίνακα 12.4-14** παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση του ασβεστίου Ca (%) υπάρχει στο χαρτί της δεκαετίας του 1950 – 1960 (δείγματα 2 και 2E) και είναι + 3,28% ενώ ακολουθεί το χαρτί της δεκαετίας του 1960 -1970 (δείγματα 4 και 4E) με αύξηση + 2,52%. Τρίτο σε αύξηση είναι το χαρτί της δεκαετίας 1940 - 1950 ενώ τελευταίο το ριζόχαρτο της δεκαετίας του 1940 – 1950 (δείγματα 1 και 1E) με +0,35%.

- Η παρουσία των λοιπών χημικών στοιχείων ( Al, Si κ.α.) εξηγείται εξαιτίας της ύπαρξης αλάτων που υπάρχουν στο χαρτί καθώς και σε διάφορες επιμολύνσεις του χαρτιού που σχετίζονται και με την πλημμύρα του 1994 που έπληξε το Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ.

- Τέλος, στις εικόνες της διασποράς των στοιχείων παρατηρείται μια ιδιαίτερα ομοιόμορφη κατανομή στο στοιχείο του χαλκού Cu παρά το γεγονός ότι εμφανίζεται σε σχετικά χαμηλά ποσοστά συγκριτικά με άλλα στοιχεία. Παρά το γεγονός ότι δεν αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας οπότε δεν σχολιάζεται εκτενώς, ενδεχομένως να είχε ενδιαφέρον για μια μελλοντική επιστημονική μελέτη σχετικά με το ποιο τρόπο αυτό μπορεί να επηρεάζει ή ενδεχομένως να προστατεύει το υλικό από την ανάπτυξη μικροοργανισμών.

## 13 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 13.1 Γενικά συμπεράσματα

Η συντήρηση και αποκατάσταση αρχειακού υλικού είναι μια υπόθεση στην οποία πρέπει να παρθούν υπόψη πολλοί παράγοντες. Δεν αρκεί πολλές φορές η εφαρμογή μιας μεθόδου με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία, της οποίας η γνώση είναι φυσικά απαραίτητη, καθώς ο εκάστοτε συντηρητής πρέπει να σταθμίσει πολλούς παράγοντες προτού προβεί σε ενέργειες επέμβασης στο χαρτί, αντίστοιχα σε οποιοδήποτε υλικό.

Σε κάθε περίπτωση, οι βασικοί στόχοι πρέπει να είναι οποιαδήποτε επέμβαση να έχει αντιστρεπτό χαρακτήρα (όταν αυτό είναι εφικτό), να διαφυλάσσει το χαρτί από πολυποίκιλους παράγοντες φθοράς, τόσο ενδογενείς, όσο και εξωγενείς, να αδρανοποιεί παράγοντες φθοράς (π.χ. συνθήκες ανάπτυξης μικροοργανισμών, μούχλας κλπ), να εξασφαλίζει τη μακροζωία του υλικού.

Οποσδήποτε κάθε επέμβαση που γίνεται σε ένα αρχειακό υλικό πρέπει να διαφυλάσσει την πληροφορία που αυτό μεταφέρει αλλά ιδιαίτερα στη περίπτωση του Ιστορικού Αρχείου του ΚΚΕ, «πληροφορία» σε πολλές περιπτώσεις αποτελεί το ίδιο το υλικό-ντοκουμέντο. Πολλά από τα ντοκουμέντα που υπάρχουν στο Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ πέρασαν από «φωτιά και σίδηρο» για να περάσουν από χέρι σε χέρι στα χρόνια της παράνομης δράσης του ΚΚΕ, για να μεταφερθεί η παραμικρή πληροφορία.

Η ψηφιοποίηση ενός αρχειακού υλικού είναι πράγματι απαραίτητη, συμβάλλει σημαντικά στην καθημερινή του μελέτη και αξιοποίηση. Όμως, πέρα από το ζήτημα της παραχάραξης, της αμφισβήτησης και αλλοίωσης που επιδέχεται η ηλεκτρονική μορφή ενός αρχείου, αξίζει να αναλογιστούμε αν το τελευταίο γράμμα ενός μελλοθάνατου λίγα λεπτά πριν την εκτέλεση του, μια ευχετήρια κάρτα ενός εξόριστου στην οικογένεια του και πολλά άλλα, έχουν την ίδια αξία όντας αποκλειστικά σε ηλεκτρονική μορφή.

Με βάση όλα τα παραπάνω, το ΚΚΕ όντας σταθερά προσηλωμένο στην μελέτη της ιστορίας των αγώνων του λαού στη χώρα μας, της ίδιας της Ιστορίας, προκειμένου να βγαίνουν σύγχρονα συμπεράσματα αντιμετωπίζει με πολύ μεγάλο σεβασμό το Ιστορικό του Αρχείο. Δεν είναι υπερβολή να πούμε ότι όλο το αρχειακό υλικό που πέρασε με τεράστιες θυσίες από χέρι σε χέρι, το Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ εξασφαλίζει την ύπαρξη του για να περνάει από γενιά σε γενιά.

Με την πλημμύρα του 1994 το Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ αντιμετώπισε ένα τεράστιο πλήγμα που απαιτούσε επείγοντα μέτρα για τη διάσωση του, τα οποία πάρθηκαν με την συμβολή χιλιάδων μελών και φίλων του ΚΚΕ, φίλων, οπαδών, απλών ανθρώπων αλλά και επιστημόνων. Μαζί με τα πρώτα επείγοντα μέτρα άρχισε να οργανώνεται πρότυπο εργαστήριο συντήρησης και αποκατάστασης, το οποίο παρακολουθεί μέχρι σήμερα την πορεία του υλικού.

Με βάση την διεθνή εμπειρία σε θέματα συντήρησης κρίθηκε απαραίτητη η εξασφάλιση σταθερών συνθηκών συντήρησης υγρασίας και θερμοκρασίας για την μελλοντική φυσικοχημική πορεία του υλικού, καθώς χωρίς αυτές η οποιαδήποτε επέμβαση για τη συντήρηση του υλικού είναι «προσωρινή». Οι ιδανικές συνθήκες είναι συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας είναι  $T = 18 \pm 2$  C

και  $RH = 50 \pm 5\%$  αντίστοιχα, ελάχιστος φωτισμός και ύπαρξη φίλτρων για την απομάκρυνση αερίων ρύπων και αιωρούμενων σωματιδίων. Αυτές οι συνθήκες διασφαλίζονται στο Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ.

Οι συνθήκες αυτές από πολλές πλευρές συμβάλλουν στην μη αποδόμηση της κυτταρίνης. Εξασφαλίζουν στο υλικό το 2-3% υγρασίας επί του βάρους του, δεν επιτρέπουν τις διαστολές και συστολές της κυτταρινικής αλυσίδας και έτσι περιορισμένες τάσεις στο μακρομόριο της κυτταρίνης άρα και σε μικρότερο βαθμό «σπάσιμο»– αποδόμηση της κυτταρινικής αλυσίδας και δεν ευνοούν την ανάπτυξη μυκήτων – μούχλας.

Η απολύμανση –αποστείρωση του αρχειακού υλικού από την αρχή και πριν την τελική τοποθέτηση των χαρτιών στον διαμορφωμένο κατάλληλα αρχειακό χώρο, στην ουσία εκμηδενίζει την πιθανότητα εμφάνισης μούχλας στα ήδη προσβεβλημένα χαρτιά αφού το T-GAS (οξείδιο του αιθυλενίου) ήταν και είναι το πλέον μυκητοκτόνο.

Η χημική επεξεργασία στο σύνολο του αρχειακού υλικού με την υγρή μέθοδο BARROW WILLIAM με  $Ca(OH)_2$  εξασφαλίζει αλκαλικό απόθεμα στο χαρτί. Αυτό συμβάλλει στην αδρανοποίηση της δράσης ενδογενών και εξωγενών παραγόντων αποδόμησης της κυτταρινικής αλυσίδας.

Όμως η χημική επεξεργασία από μόνη της δεν βελτιώνει, δεν επανασυνδέει την κυτταρινική αλυσίδα. Δεν είναι επαρκής μέθοδος χωρίς την ταυτόχρονη ύπαρξη σταθερών συνθηκών. Το αλκαλικό απόθεμα (υψηλό PH στο οποίο δεν ευνοούνται οι μύκητες) δημιουργεί μικροπεριβάλλον μη ανάπτυξης μυκήτων στο χαρτί και σε συνδυασμό με την χαμηλή υγρασία και θερμοκρασία που εξασφαλίζεται στο Ιστορικό Αρχείο εκμηδενίζεται η περίπτωση ανάπτυξης τους.

Το όλο σύστημα προστασίας του αρχείου του ΚΚΕ υποστηρίζεται από συναγερούς σε περίπτωση ανόδου της θερμοκρασίας και της υγρασίας για οποιονδήποτε λόγο καθώς και γεννήτρια ηλεκτρικού ρεύματος υποστήριξης των λειτουργιών σε περίπτωση διακοπών.

Δύο κεντρικές κλιματιστικές μονάδες (μια σε σταθερή λειτουργία και μια εφεδρική) ανεξάρτητες του κλιματισμού του κτιρίου, μαζί με ένα τεράστιο αφυγραντήρα ο οποίος ρυθμίζει την υγρασία και την θερμοκρασία στον χώρο εξασφαλίζουν τα επιθυμητά σταθερά όρια υγρασίας και θερμοκρασίας.

Για την εξασφάλιση των συνθηκών αυτών το ΚΚΕ έχει μέχρι σήμερα κάνει τεράστια βήματα στο χώρο της συντήρησης, είναι το μοναδικό αρχείο στην Ελλάδα που έχει προχωρήσει σε κάτι τέτοιο και από τα μοναδικά στον κόσμο.

Έχουν παρθεί όλα τα μέτρα που προβλέπει η σύγχρονη βιβλιογραφία και ταυτόχρονα η αποθήκευση του αρχείου σε ηλεκτρονική μορφή και ο περιορισμός στο ελάχιστο απολύτως αναγκαίο της χρήσης του πρωτοτύπου δίνουν σήμερα τις καλύτερες προϋποθέσεις για την μελλοντική φυσικοχημική πορεία του.



### 13.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας δεν εξαντλείται, και δε θα μπορούσε να συμβεί, η μελέτη για τα θέματα συντήρησης και αποκατάστασης αρχαιακού υλικού. Ως εκ τούτου, προκύπτουν μία σειρά πλευρές που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για μελλοντική ερευνητική εργασία.

Ενδεχομένως τέτοια θέματα είναι:

- Η μελέτη της φυσικοχημικής πορείας και των μεθόδων συντήρησης και αποκατάστασης άλλων υλικών όπως το δέρμα, η βιβλιοδεσία, φωτογραφικά φιλμ, μπομπίνες και άλλα υλικά.
- Η μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων της φυσικοχημικής φθοράς της φυσικής κυτταρίνης σε συνάρτηση με τους ενδογενείς και εξωγενείς παράγοντες που επιδρούν.
- Η μελέτη με θερμικές μεθόδους ανάλυσης της επίδρασης σε αρχαιακό υλικό των μεταβολών στη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία.
- Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων αρχαιακού υλικού (αντοχή σε αναδιπλώσεις, εφελκυστικές ιδιότητες κλπ).
- Η μελέτη της επίδρασης της απόθεσης στο χαρτί άλλων χημικών στοιχείων εκτός από το ασβέστιο (Ca) που εμφανίζονται στις εικόνες διασποράς των στοιχείων από το SEM στα πειράματα της παρούσας εργασίας. Ένα τέτοιο στοιχείο αποτελεί ο χαλκός (Cu), ο οποίος παρά το γεγονός ότι εμφανίζεται σε σχετικά χαμηλά ποσοστά, παρουσιάζει ιδιαίτερα ομοιόμορφη κατανομή στα δείγματα.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Dard Hunter, *Papermaking, the history and technique of an ancient craft*, New York, 1974.
2. T. Barrett, *Early European Papers / Contemporary Conservation Papers - A Report On Research Undertaken From Fall 1984 Trough Fall 1987*, *The Paper Conservator*, 13, 1989, σελ. 1-108.
3. Thomas Collings, Derek Milner, *A New Chronology of Papermaking Technology*, *The Paper Conservator*, 14, 1990, σελ. 58-62.
4. *The Oxford Papers, Proceedings of the British Association of Paper Historians Fourth Annual Conference held at St. Edmund Hall, Oxford, 17 – 19 September 1993*, *Studies in British Paper History*, 1, 1996.
5. Dence, D. Reeve, *Pulp Bleaching, Principles and Practice*, Atlanta, Georgia, 1996, σελ. 27-52.
6. Μ. Κούκιος, *Η Παραγωγή Χαρτοπολτού σε συνδυασμό με την Παραλαβή Ζυμώσιμων Σακχάρων από τα Ελληνικά Άχυρα*, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1975, σελ. 15-20.
7. Ν. Αλεξάνδρου, Γ. Βάρβογλη, *Μαθήματα Οργανικής Χημείας*, Θεσσαλονίκη 1981, (251 – 252)
8. Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., & Wagenknecht, W. (1998). *Comprehensive cellulose chemistry. Fundamentals and analytical methods* (Vol. 1). Weinheim: Wiley - VCH.
9. Horie, C.V. (1987) *Materials for Cosversation*, Butterworths, London, Horii F., Hirai A., Kitamaru, R. (1987), “Cross-Polarization-Magic Angle”
10. Atalla, R. H. (1987). Structures of cellulose. In R. H. Atalla (Ed.), *The structures of cellulose* (pp. 1-14).
11. Blackwell, J., Kurz, D., Su, M.-Y., & Lee, D. M. (1987). X-ray studies of the structure of cellulose complexes.
12. French, A. D., Roughead, W. A., & Miller, D. P. (1987). X-ray diffraction studies of ramie cellulose
13. Σιμιτζής Ι. (2002), «Πολυμερή Υλικά», Σημειώσεις για το μάθημα του 7<sup>ου</sup> εξαμήνου.
14. Daniels, V. D. (1996). The chemistry of paper conservation. [10.1039/CS9962500179]. *Chemical Society Reviews*
15. Whitmore, P. M., & Bogaard, J. (1994). Determination of the cellulose scission route in the hydrolytic and oxidative degradation of paper. *Restaurator*
16. H. Bansa, R. Ishii, *What Fiber for Paper Strengthening?*, *Restaurator*, 20:3+4, 1999 σελ 199.
17. H. El-Saied, A. Basta, M. Afdou, *Permanence of Paper 1: Problems and Permanency of Alum-Rosin Sized Paper Sheets from Wood Pulp*, *Restaurator* 19:3, 1998 σελ. 158.
18. Roberts, J. C. (1996). *The chemistry of paper*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.
19. Bukovsky, V. (1997). Yellowing of newspaper after deacidification with methyl magnesium carbonate.
20. Havermans, J. B. G. A., & Dufour, J. (1997). Photo oxidation of paper documents - A literature review.
21. Begin, P., Deschatelets, S., Grattan, D., Gurnagul, N., Iraci, J., Kaminska, E., . . . Zou, X. (1998). The impact of lignin on paper permanence: A comprehensive study of the aging behaviour of handsheets and commercial paper samples.

22. Crouse, B. W., & Wimer, D. G. (1991). Alkaline papermaking: an overview. *TAPPI Journal*,
23. DeCew, J. A., Cobb, R. M., Spencer, H. S., Joachim, H. L., & Lafontaine, G. H. (1951). Sizing of paper.
24. Laughlin, E. R., & Soderberg, F. A. (1951). Paper coloring. In J. N. Stephenson (Ed.), *Preparation of stock for paper making vol.2*
25. Shahani, C. J., & Hengemihle, F. H. (1986). The influence of copper and iron on the permanence of paper. In H. L. Needles & S. H. Zeronian (Eds.), *Historic textile and paper materials. Conservation and characterization*
26. Sistach, A. M. C. (1996). Structure of paper fibres in ancient manuscripts: Acidic decomposition and deacidification.
27. Saeman, J. F., & Millett, M. A. (1963). Hydrocellulose. In R. L. Whistler (Ed.), *Methods in carbohydrate chemistry vol. 3*
28. Whitmore, P. M., & Bogaard, J. (1995). The effect of oxidation on the subsequent oven aging of filter paper.
29. Graminski, E. L. (1970). The stress-strain behavior of accelerated and naturally aged papers. *TAPPI Journal*
30. Marina Bicchieri, Sabrina Pepa, *The degradation of Cellulose with Ferric and Cupric Ions in a Low-acid Medium*, Restaurator, 17:3, 1996 σελ 166
31. A., L. Dupont, *Degradation of Cellulose at the Wet/dry Interface, II. An Approach to the Identification of the Oxidation Compounds*. Restaurator, 17:3, 1996 σελ. 160.
32. Jana Kolar, *Mechanism of Autoxidative Degradation of Cellulose*, Restaurator 18:4, 1997 σελ. 167.
33. P. Begin., S. Deschatelets, D. Grattan, N. Gurnagul, J. Iraci, E. Kaminska, D. Woods, X. Zou, *The impact of Lignin on Paper Permanence*, Restaurator, 19:3, 1998 σελ. 135-154
34. J. Havermans, J Dufour, *Photo Oxidation of Paper Documents - A Literature Review*, Restaurator, 18:3, 1997 σελ. 103-114
35. D. Robertson, *Permanence/Durability and Preservation. Research at the Barrow Laboratory, Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II*, Advances in Chemistry Series 193, 1981, σελ 48, 51.
36. Preservation of Library & Archival Materials, *A Manual*, Northeast Document Conservation Center, Andover, Massachusetts, 1992 σελ. 1 monitoring.
37. 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* (pp. 119-164). Washington, DC: ICOM Committee for Museum Laboratories.
38. Hon, N.-S. (1975). Formation of free radicals in photoirradiated cellulose. I. Effect of wavelength. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 13, 1347-1361.
39. Guerra, R., Vives, J., Monmany, J., & Carrido, J. (1998). The effect of aqueous solutions of alkoxy polyethyleneglycols (ALKPG) on the mechanical properties of paper. *Restaurator*, 19(4), 187-211.
40. Williams, J.C., *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value II*, Advances in Chemistry Series, 193, sel. 87-108
41. MOROPOULOU, S. ZERVOS, P. MAVRANTONIS, Quality Control and Optimization of the conservation Treatments Applied to the Material of the Archives of the Greek Communist Party, Restaurator 2001.

42. Waterhouse, J. F., & Barrett, T. D. (1991). The aging characteristics of European handmade papers: 1400-1800. *TAPPI Journal*, 74(10), 207-212.
43. 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.
44. Havermans, John B. G. A., Dufour, Javier (1997), "Photo Oxidation of Paper Documents – A Literature Review", *Restaurator*, 18, 3, 103-114
45. Rebrikova, N. L., & Manturovskaya, N. V. (2000). Foxing - a new approach to an old problem. *Restaurator*, 21(2), 85-100.
46. Sistach, M. C., Gilbert, J. M., & Areal, R. (1999). Ageing of laboratory iron-gall inks studied by reflectance spectrometry. *Restaurator*, 20(3+4), 151-166
47. Neevel, J. G., & Reissland, B. (1997). The ink corrosion project at the Netherlands Institute for Cultural Heritage - a review. *Iron-gall ink corrosion. Proceedings of European workshop on iron-gall Ink corrosion*, 37-46.
48. Valentin, N. (1986). Biodeterioration of library materials: disinfection methods and new alternatives. *The Paper Conservator*, 10, 40-45, 85-88
49. Johansson, A., Kolseth, P., & Lindqvist, O. (2000). Uptake of air pollutants by paper. *Restaurator*, 21(3), 117-137.
50. Wilson, W. K. (1995). Environmental guidelines for the storage of paper records. Bethesda, MD: National Information Standards Organization.
51. Πελλάκογλου Β., Σκεπαστιανού Μ., Τζιαμτζή Χ., Χατζιγεωργίου Β., Χούλης Κ., 2000, Διατήρηση και συντήρηση των βιβλιακών και αρχειακών συλλόγων, Παπαχαράλαμπος δημόσια κεντρική βιβλιοθήκη Ναυπάκτου, Ναύπακτος
52. J. Nyuksha, V. Leonov, *Preservation of Collections at the Russian Academy of Sciences Library, A Retrospective Overview, Problems and solutions*, *Restaurator*, 18:4, 1997, σελ 204.
53. Richard D. Smith, *Fumigation Quandary: More Overkill or Common Sense?*, *The Paper Conservator*, vol. 10, 1986 σελ. 46-47.
54. Κουή, Μ., Μοροπούλου, Α., Αναστασοπούλου, Ι., Μπατής, Γ., Καραγιάννη, Χ., Σμιτζής, Ι., Υφαντής, ., Δημοτικάλη, ., Ζουμπουλάκης Α. (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.
55. 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) β' έκδοση.
56. Μοροπούλου Α., (2003α) "Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών. Μεθοδολογία ενόργανων και μη καταστρεπτικών τεχνικών"
57. Μ. Κουή, "Μέθοδοι και Τεχνικές Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού των Υλικών" Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2005.
58. Angus, A., Kite, M., & Sturge, T. (2006). General principles of care, storage and display. In M. Kite & R. Thomson (Eds.), *Conservation of Leather and Related Materials* (Vol. 115). London: Butterworth-Heinemann.
59. Muñoz Viñas, S. (2005). *Contemporary theory of conservation*. Amsterdam: Elsevier

60. Ogden, S. (1999). Considerations for Prioritizing. *Preservation of Library and Archival Materials: A Manual, Northeast Document Conservation Center, Third Edition, Section 1: Planning and Prioritizing, Leaflet 4*. Retrieved from [www.nedcc.org](http://www.nedcc.org)
61. Zervos, S., & Moropoulou, A. (2006). Methodology and criteria for the evaluation of paper conservation interventions. Literature review. *Restaurator*, 27(4), 219-274.
62. Ζερβός, Σ. (2004). Κριτήρια και μεθοδολογία αποτίμησης καταλληλότητας επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού *Διδακτορική διατριβή*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
63. Στεφανής Ε., “Φυσικοχημικός προσδιορισμός, συντήρηση και αποκατάσταση έργων τέχνης σε χαρτί”, Μεταπτυχιακή εργασία, Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα “Προστασία, Συντήρηση και Αποκατάσταση Έργων Τέχνης και Μηχανισμών”, Πολυτεχνική Σχολή Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, 2002.
64. Zervos, S., & Alexopoulou, I. (2015). Paper conservation methods: a literature review. *Cellulose*, 22(5), 2859-2897. doi: 10.1007/s10570-015-0699-7.
65. Lienardy A., Van Damme P., “Practical deacidification”, *Restaurator*, τεύχος 11, 1990, 21.
66. Hey, Margaret. "The Washing and Aqueous Deacidification of Paper."
67. Daniels, V., & Boyd, B. (1986). The yellowing of thymol in the display of prints. *Studies in Conservation*, 31(4), 156-158.
68. Craig, R. (1986). Alternative approaches to the treatment of mould - biodeterioration - an international problem. *The Paper Conservator*, 10, 27-30.
69. Strzelczyk, A. B., & Rozanski, J. (1986). The effect of disinfection with quaternary ammonium salt solution on paper. *Restaurator*, 7(1), 3-13.
70. Johnson, W. A. (1988). *Book repair and conservation*. London: Thames and Hudson.
71. Nitterus, M. (2000a). Ethanol as fungal sanitizer in paper conservation. *Restaurator*, 21(2), 101-115.
72. Magaouda, 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.
73. Nordstrand, O. K. (1987). The conservation treatment of paper. *Restaurator*, 8(2-3), 133-139.
74. Bansa, H. (1998). Aqueous deacidification - with calcium or with magnesium. *Restaurator*, 19(1), 1-40.
75. Lienardy, A., & Van Damme, P. (1988). Bibliographical survey of the bleaching of paper. *Restaurator*, 9, 178-198.
76. Lienardy, A., & Van Damme, P. (1990b). Practical deacidification. *Restaurator*, 11(1), 1-21.
77. Μοροπούλου Α, Ζερβός, Σ., Χριστοδουλάκης, ., Μαυραντώνης, Π., (2000), Συντήρηση Χαρτιού – Διατήρηση Αρχείων, Σημειώσεις Μαθήματος.
78. Salvini, P., Grosso, V., Hey, M., Rossi, L., & Santucci, L. (1988). Deacidification of paper – a more fundamental approach. *The Paper Conservator*, 12, 35-39.
79. Porck, H. J. (1996). Mass Deacidification. An Update on Possibilities and Limitations. Washington, DC.: European Commission on Preservation and Access, Amsterdam; Commission on Preservation and Access.
80. 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.

81. Smith, R. D. (1977). Design of a liquified gas mass deacidification system for paper and books. In J. C. Williams (Ed.), *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value* (pp. 149-158).
82. Wills, B. (2002). Toning paper as a repair material: its application to three-dimensional organic objects. *The Paper Conservator*, 26, 27-36.
83. Grantham, S., & Webber, P. (2002). Mellow yellow: Toning papers with traditional Far Eastern colourants. *The Paper Conservator*, 26, 49-58.
84. Norton, R. E. (2002). Dyeing cellulose-fibre papers with fibre-reactive dyes. *The Paper Conservator*, 26, 37-48.
85. Jones, M. (1978). Traditional repair of archival documents. *The Paper Conservator*, 3, 9-17.
86. 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.
87. Buchmann, W. (1997), "Preservation: buildings and equipment", *Janus*, 1997, 3, 49-62. Child, M. (1999), "Preservation Assessment and Planning", In: *Preservation of Library and Archival Materials: A Manual*, Northeast Document Conservation Center, Third Edition, Section 1: Planning
88. Glaser, M. T. (1999). Conservation Treatments for Works of Art and Unbound Artifacts on paper. *Preservation of Library and Archival Materials: A Manual, Northeast Document Conservation Center, Third Edition, Section 6: Conservation Procedures, Leaflet 7*. Retrieved from [www.nedcc.org](http://www.nedcc.org)
89. Zervos, S. (2007). Accelerated ageing kinetics of pure cellulose paper after washing, alkalization and impregnation with methylcellulose. *Restaurator*, 28(1), 55-69.
90. Zervos, S., & Moropoulou, A. (2005). Cotton cellulose ageing in sealed vessels. Kinetic model of autocatalytic depolymerization. *Cellulose*, 12(5), 485-496.
91. Baynes-Cope, A. D. (1996). Creating buildings for rare books and archival documents. *Restaurator*, 17(1), 22-24.
92. Kolar, J. (1997), "Mechanism of Autoxidative Degradation of Cellulose", *Restaurator* 18, 4, 163-176.
93. Arney, J.S., Chapdelaine, A.H., (1981) "A Kinetic Study of the Influence of Acidity on the Accelerated Aging of Paper".
94. Stillings, R.A., & R.J. Van Nostrand "The action of ultraviolet light upon cellulose.", 753-760
95. Ballard, M., Baer, N. (1986), "Ethylene Oxide Fumigation: Results and Risk Assessment", 7, 4, 143-168.
96. Hengemihle, F.H., Weberg, N. Shahani, C.J (1995), "Desorption of residual Ethylene Oxide from Fumigated Library Material", *Preservation Research and Testing Series*, No 9502
97. Πελτίκογλου Βασίλης, Αρχαιικά Νέα 11. Απρίλιος 1995 «Σκέψεις και υποδείξεις επέμβασης σε περιπτώσεις καταστροφών που οφείλονται σε πλημμύρες»
98. Barrow W., Research Laboratory Publications, Richmond, 1974 "chemical properties of the book papers" Washington, DC: American Chemical Society.
99. Μαυραντώνης Π, Μεταπτυχιακή εργασία «Διερεύνηση και Εφαρμογή Τεχνικών για τη Συντήρηση και Αποκατάσταση Έντυπου Αρχαιικού Υλικού μετά από τη δράση Ενδογενών και Εξωγενών Παραγόντων στην Φυσική Κυτταρίνη (Χαρτί)» σ. 95-103.
100. Skoog, Holler, Nieman, «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη 2002, σ. 331-332, 350-352, 633-638.