

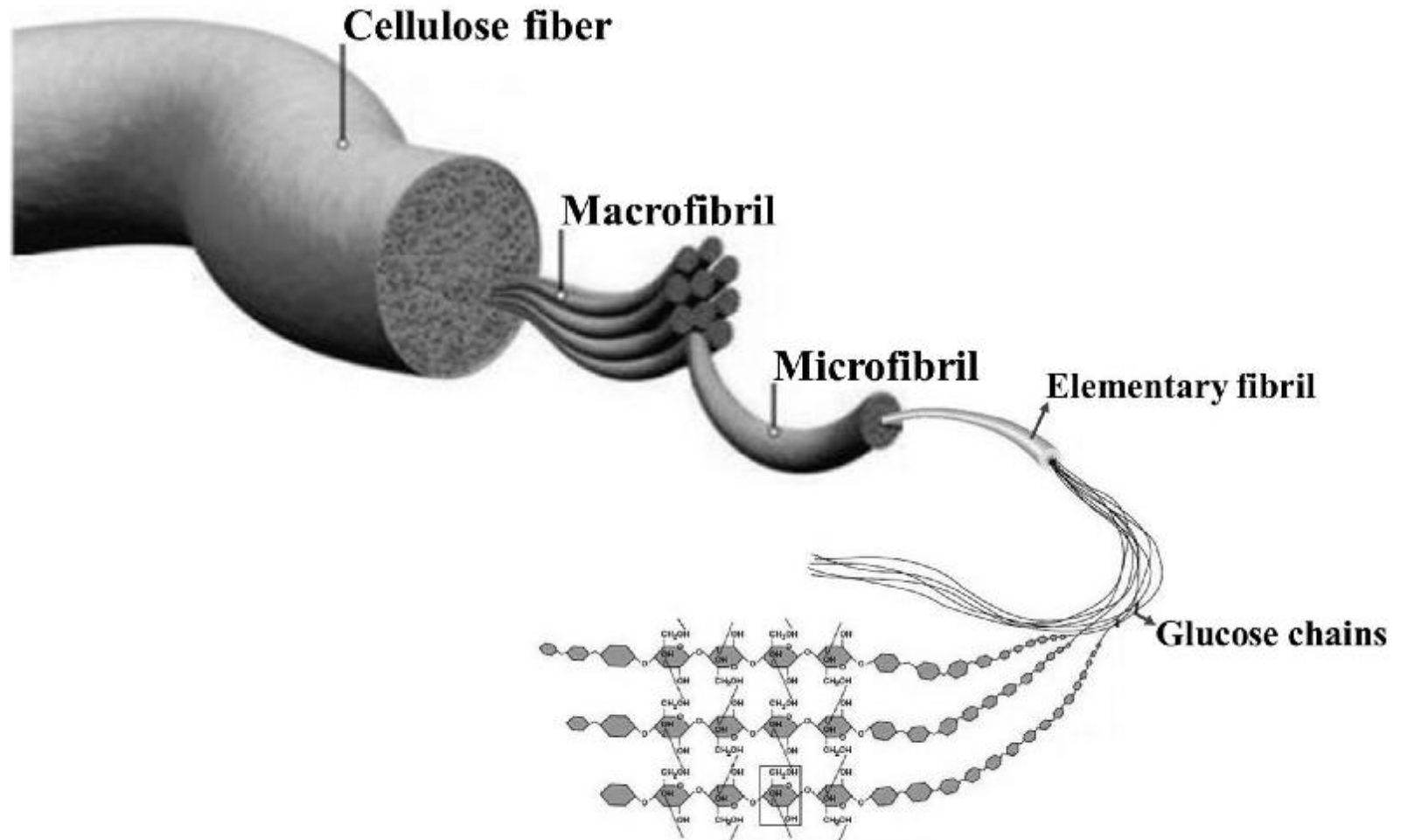
Το χαρτί: Δομή και Παθολογία

Δομή του χαρτιού & μηχανισμοί φθοράς

Δομή του Χαρτιού

- Βασική δομική μονάδα του χαρτιού είναι τα μικρο-ινίδια κυτταρίνης. Αυτά αποτελούνται από αλυσίδες κυτταρίνης που διατάσσονται με διαφορετικούς τρόπους σχηματίζοντας άμορφες ή κρυσταλλικές περιοχές.
- Κρυσταλλική δομή: Καθορισμένη γεωμετρική διάταξη δομικών μονάδων της ύλης με σταθερές σχετικές αποστάσεις και προσανατολισμούς στο χώρο σε ένα επαναλαμβανόμενο μοτίβο. Με άξονες και επίπεδα συμμετρίας.
- Άμορφη δομή: Η τυχαία διάταξη των δομικών μονάδων σε ποικίλους προσανατολισμούς και σχετικές αποστάσεις.

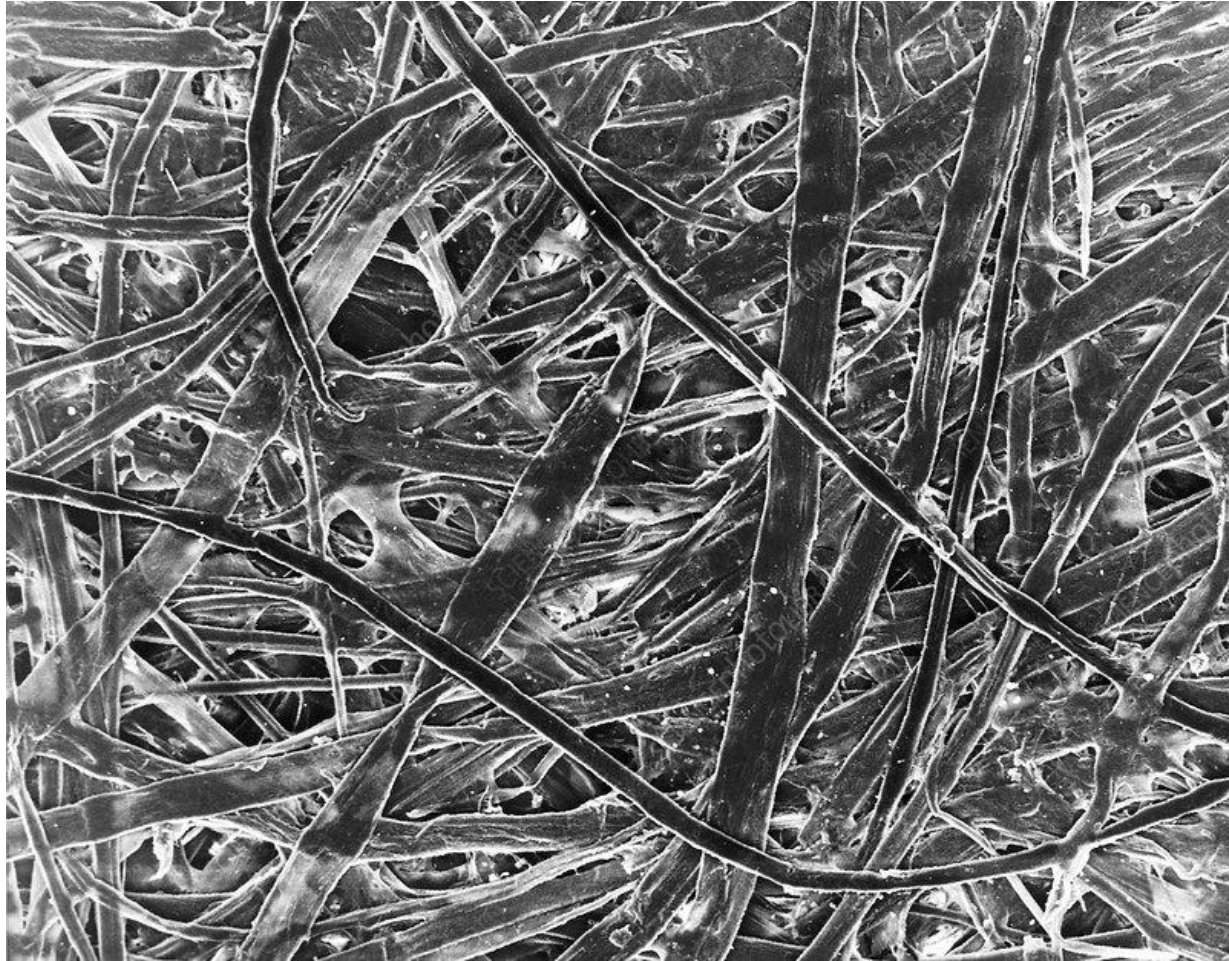
Δομή του Χαρτιού



Δομή του Χαρτιού

- Τα μικρο-ινίδια συνενώνονται κατά μήκος δημιουργώντας μακρο-ινίδια τα οποία σε συσσωματώσεις παράλληλης διάταξης αποτελούν τις ίνες της κυτταρίνης.
- Οι ίνες κυτταρίνης συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου.
- Κάθε ίνα μπορεί να έχει διαφορετική μορφολογία και διαστάσεις, που εξαρτώνται από την πρώτη ύλη προέλευσης και τον τρόπο επεξεργασίας της.
- Η διαδικασία «χτυπήματος» παίζει πολύ σημαντικό ρόλο αφού καθορίζει τόσο τις διαστάσεις, όσο και την ποιότητα διασύνδεσης των ινών, αμφότερες σημαντικές παράμετροι για την αντοχή του χαρτιού.

Δομή του Χαρτιού



Σύσταση του Χαρτιού

Εκτός από τις ίνες της κυτταρίνης, το χαρτί περιέχει:

- Ημικυτταρίνες (πολυσακχαρίτες σημαντικά μικρότερου βαθμού πολυμερισμού).
- Στην περίπτωση ξυλώδους πρώτης ύλης, λιγνίνες (ενώσεις που προκύπτουν από πολυμερισμό αρωματικών αλκοολών).

Σε μικρό ποσοστό, η παρουσία ημικυτταρινών είναι επιθυμητή διότι ενισχύει τη διασύνδεση των ινών της κυτταρίνης. Λόγω, της φωτοευαισθησίας τους όμως, λειτουργούν επιβαρυντικά σε σημαντικές ψότητες. Αντιστοίχως, η παρουσία λιγνίνης έχει ως συνέπεια το έντονο κιτρίνισμα του χαρτιού και τη μείωση της ελαστικότητάς του.

Σύσταση του Χαρτιού

Άλλες προσμίξεις και χημικά πρόσθετα:

- Άλατα προερχόμενα από το νερό κατά τη διαδικασία παραγωγής.
- Υλικά υδροφοβίωσης (ζελατίνη, άμυλο, φυσικές ή συνθετικές ρητίνες).
- Στυπτηρία ή θειικό Αργίλιο (υπόλειμμα της κατεργασίας της πρώτης ύλης κατά την παραγωγή χαρτιού στο παρελθόν)
- Λευκαντικά και ενισχυτικά λαμπρότητας ή υλικά επικάλυψης (για τη βελτίωση της εμφάνισης ή/και της πρόσφυσης μελανιών).

Μηχανισμοί Φθοράς

Όλοι σχεδόν οι παράγοντες φθοράς του χαρτιού καταλήγουν (άμεσα ή έμμεσα) στον βασικό μηχανισμό αποικοδόμησης που είναι η **υδρόλυση της κυτταρίνης**.

Κατά τη συνένωση των μορίων γλυκόζης προς το σχηματισμό των μεγαλομορίων της κυτταρίνης, αποβάλλονται μόρια νερού. Η διαδικασία υδρόλυσης είναι η αντίστροφη αντίδραση κατά την οποία, τα μεγαλομόρια κυτταρίνης διασπούν τους γλυκοζιτικούς δεσμούς διασύνδεσης των απλών μορίων γλυκόζης, προσλαμβάνοντας μόρια νερού.

Μηχανισμοί Φθοράς

Η υδρόλυση της κυτταρίνης ανάλογα με τον παράγοντα που την προκαλεί/ενισχύει διακρίνεται σε:

- Όξινη υδρόλυση
- Αλκαλική υδρόλυση
- Ενζυματική υδρόλυση

Μηχανισμοί Φθοράς

- Όξινη υδρόλυση
- Βασική αιτία φθοράς του χαρτιού.
- Προκαλείται κυρίως από τη δράση ανόργανων οξέων και ευνοείται από την υψηλή υγρασία και υψηλή θερμοκρασία.
- Πολλές φορές οφείλεται σε ενδογενείς παράγοντες. (Π.χ., η χρήση της φυσικής ρητίνης κολοφώνιο ως μέσο υδροφοβίωσης κατά το παρελθόν, είχε ως αποτέλεσμα τη μαζική παραγωγή ιδιαίτερα όξινου χαρτιού).

Μηχανισμοί Φθοράς

- Επιδρά πρωτίστως στις άμορφες περιοχές των ινών κυτταρίνης.
- Όταν έχει προχωρήσει σημαντικά, μειώνει τις μηχανικές αντοχές και την ελαστικότητα του χαρτιού. Ένα χαρτί που έχει υποστεί εκτεταμένη όξινη υδρόλυση είναι ψαθυρό και συνήθως χρωματικά αλοιωμένο.
- Είναι συχνό φαινόμενο σε χαρτί παραγωγής μεταξύ του 1850 και του 1980.

Μηχανισμοί Φθοράς

Αλκαλική υδρόλυση

- Λιγότερο έντονο φαινόμενο σε σχέση με την όξινη υδρόλυση.
- Επιδρά κυρίως σε ήδη αποδυναμωμένο χαρτί (π.χ., οξειδωμένο).
- Η κυτταρίνη είναι αρκετά ανθεκτική σε αλκαλικό περιβάλλον και υδρολύεται μόνο με πυκνά και θερμά αλκάλια.
- Οι ημικυτταρίνες είναι πιο ευαίσθητες σε αυτήν.

Μηχανισμοί Φθοράς

Ενζυματική υδρόλυση

- Τα ένζυμα είναι βιολογικοί καταλύτες με εξειδικευμένη δράση.
- Η ενζυματική υδρόλυση προκαλείται από τη δράση ενζύμων που εκκρίνονται από μικροοργανισμούς κατά τη φυσική γήρανση του χαρτιού.
- Ευνοείται σε ελαφρά όξινο περιβάλλον ($\text{pH} = 5$).
- Είναι συνάρτηση διαφόρων παραγόντων (βαθμός κρυσταλλικότητας κυτταρίνης, περιβαλλοντικές συνθήκες, κλπ).

Μηχανισμοί Φθοράς

Οξειδωση

- Προκαλείται από την επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου ή άλλων οξειδωτικών μέσων (λευκαντικές ουσίες, κλπ).
- Συνίσταται στην οξείδωση των ομάδων υδροξυλίου ($-OH$) της κυτταρίνης σε αλδεϋδομάδες ($-CH=O$) και κετονομάδες ($>C=O$) ή καρβοξυλομάδες ($-COOH$)

Συνοδεύεται πολλές φορές από διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας και απόσπαση μικρότερων μορίων.

Μηχανισμοί Φθοράς

- Η οξείδωση της κυτταρίνης ευνοείται από την έκθεση στο φως, το αλκαλικό περιβάλλον και την παρουσία ιόντων μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Cu) που δρουν ως καταλύτες.
- Η οξείδωση επηρεάζει επίσης σημαντικά τις ημικυτταρίνες και τη λιγνίνη.

Μηχανισμοί Φθοράς

Επίδραση του φωτός και ακτινοβολιών

- Η επίδραση του φωτός προκαλεί αλλοιώσεις η σοβαρότητα των οποίων εξαρτώνται από την ποιότητα του χαρτιού, το χρόνο έκθεσης, τις περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία, υγρασία), και την περιεκτικότητά του σε λιγνίνες.

Μηχανισμοί Φθοράς

- Στην περιοχή του ορατού φωτός, επηρεάζονται κυρίως οι φωτοευαίσθητες λιγνίνες.
- Όλα τα συστατικά του χαρτιού (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, λιγνίνες) απορροφούν ισχυρά στο υπεριώδες και οξειδώνονται.
- Ανάλογα με τη σύσταση του χαρτιού και το μηχανισμό δράσης της φωτοοξείδωσης, μπορεί να προκληθεί κιτρίνισμα ή και λεύκανσή του.

Μηχανισμοί Φθοράς

- Κάθε είδος ιονίζουσας ακτινοβολίας (ακτίνες X, ακτίνες γ) προκαλεί σοβαρές βλάβες στην κυτταρίνη (διάσπαση αλυσίδας, οξειδωση).
- Για το λόγο αυτό, η χρήση ακτίνων γ ως μεθόδου απολύμανσης του χαρτιού πρέπει να αποφεύγεται.
- Επίσης, ο καθαρισμός με laser είναι μια μέθοδος που ενδείκνυται να εφαρμόζεται μόνο σε ειδικές περιπτώσεις και σε περιορισμένη έκταση.
- Για την προστασία του χαρτιού, επιβάλλεται η χρήση μόνο τεχνητού φωτισμού, χωρίς υπεριώδη συνιστώσα και χαμηλής έντασης, έως 50 lux.

Μηχανισμοί Φθοράς

Θερμότητα

- Η επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών συνίσταται κυρίως στην επιτάχυνση των αντιδράσεων υδρόλυσης και οξείδωσης του χαρτιού και τον επακόλουθο αποπολυμερισμό της κυτταρίνης.
- Η μεγάλη οξύτητα και οι υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας καθιστούν το χαρτί πιο ευάλωτο στη θερμική γήρανση.

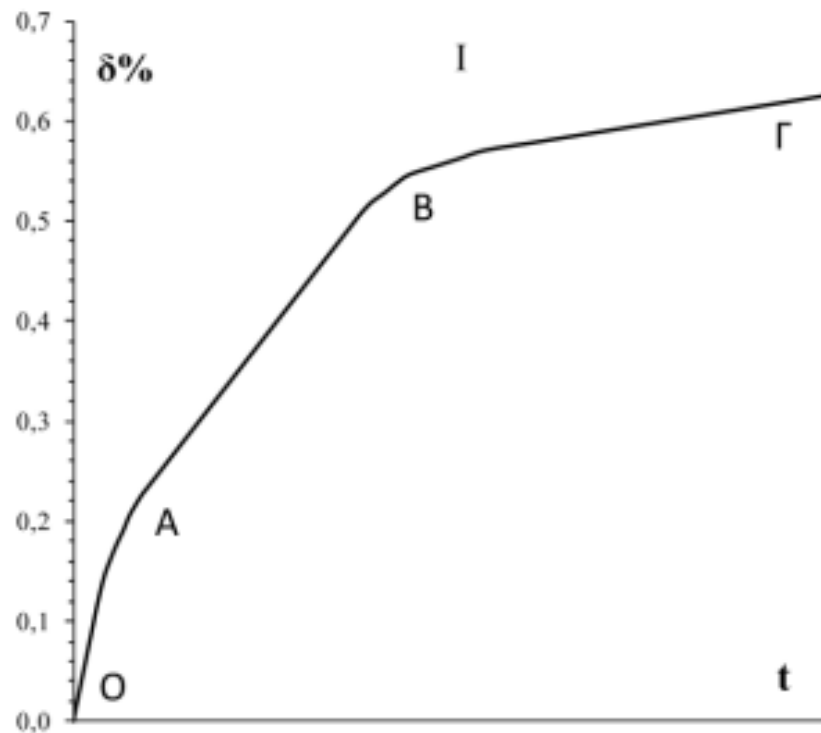
Μηχανισμοί Φθοράς

Υγρασία

- Οι υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας γενικά δρουν επιβαρυντικά για το χαρτί, ευνοώντας ένα πλήθος παραγόντων και μηχανισμών φθοράς, είτε άμεσα όπως στην υδρόλυση, είτε έμμεσα όπως στην δημιουργία συνθηκών ανάπτυξης μικροοργανισμών.
- Εκτός αυτών, επανειλημμένες διαδικασίες ύγρυνσης-ξήρανσης του χαρτιού και οι διαδοχικές διογκώσεις-συρρικνώσεις που τις συνοδεύουν, επηρεάζουν τις μηχανικές του ιδιότητες. Συγκεκριμένα μειώνουν την ελαστικότητα και τελικά αλλοιώνουν τις διαστάσεις του.

Μελέτη μηχανισμών Φθοράς

- Η μελέτη των μηχανισμών φθοράς του χαρτιού γίνεται με εργαστηριακές μελέτες τεχνητής γήρανσης. Σε αυτές, δημιουργούνται ακραίες επιβαρυντικές συνθήκες με τη ρύθμιση των τιμών ενός παράγοντα φθοράς ή συνδυασμού αυτών, και διενεργούνται μετρήσεις των μεταβολών που υφίστανται οι ποικίλες χημικές και φυσικές ιδιότητες του χαρτιού.



Εικόνα 1.22 Ποσοστό γλυκοζιτικών δεσμών που έχουν υδρολυθεί ως συνάρτηση του χρόνου όξινης υδρόλυσης. OA: αρχικό γρήγορο στάδιο, BA: δεύτερο στάδιο, υδρόλυση άμορφων περιοχών και BC: αργό τρίτο στάδιο. Προσαρμογή από Zervos (2010), fig. 4a.

Πηγές

Ζερβός, Σ. (2015). *Συντήρηση και Διατήρηση Χαρτιού, Βιβλίων και Αρχειακού Υλικού*, Αθήνα, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.

www.kallipos.gr