

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

Jaan Lehtaru

Paberi omadused ja analüüsimeetodid

$$\ln(k) = \ln(A) - E_a/R(1/T)$$



Jaan Lehtaru

Paberi omadused ja analüüsimeetodid



Toetab Euroopa Liit

Autor: Jaan Lehtaru, Rahvusarhiiv © 2007

Väljaandja: Ennistuskoda Kanut © 2007

Esikaas ja makett: Andres Uueni © 2007

Toetajad: Kutsevalifikatsiooni Sihtasutus, Eesti Riiklik Arengukava, Euroopa Liit, Ennistuskoda Kanut

Sisukord

1. Paberi mehhaanilised omadused	7
1.1. Murdetugevus	7
1.2. Rebimistugevus	7
1.3. Tõmbetugevus	7
1.4. Survetugevus	8
1.5. Vastupidavus kulumisele	8
1.6. Absorptsioonivõime	8
2. Paberi optilised omadused	9
2.1. Paberi värvus	9
2.1.1. Heledus	10
2.1.2. Valgedus	10
2.1.3. Fluorestsents	11
3. Paberi keemilised omadused	11
3.1. Happelisus/aluselisus (pH) ja selle mõõtmine	11
3.1.1. pH mõõtmine indikaatorpaberiga	12
3.1.2. pH mõõtmine indikaatorpliiatsiga	12
3.1.3. Mõõtmine pH-meetriga pabermassis (ekstraktimeetod)	12
3.1.4. Mõõtmine pH-meetriga paberi pinnalt	13
3.2. Raua- ja vaseioonide määramine indikaatorpaberiga	14
3.3. Kampoli kvalitatiivne analüüs Raspail' testi abil	15
3.4. Tärklise määramine	15
3.5. Ligniini kvalitatiivne määramine	15
3.6. Polümerisatsiooniate ehk keskmine molekulaarmass	16
3.7. Kappa number	16
3.8. Aluselisuse reserv	16
4. Kunstlik vanandamine	17
5. Kasulik kirjandus	20

Õppematerjal annab põgusa ülevaate autori valikul tehtud paberi omaduste uurimismeetoditest, mida saab kasutada paberi kvaliteedi ja säilivuse määramisel ning konserveerimismeetodite valimisel. Analüüsimeetodite valiku ja rõhuasetuse määrasid eesti keeles ilmunud materjali leiduvus ja erialastel koolitustel käsitatud temaatika. Paberi analüüsimeetodite ülevaate koostamise eesmärgiks on aidata paberikonservaatoril paremini orienteeruda erialaste teadusartiklite ja ettekannete sisus ning pakkuda abistavat materjali kutseksamiks valmistumisel. Lisaks konservaatoritele on sihtrühmaks arhiivides, raamatukogudes ja muuseumides töötavaid säilitajaid.

Oma olemuselt võib paberi analüüsimeetodeid jagada **destruktiivseteks** ja **mitte-destruktiivseteks** (mikro-destruktiivsed). Piiri tõmbamine võib osutada sageli küllaltki tinglikuks, sest peaaegu kõik meetodid on teatud määral paberit kahjustava toimega. Määravaks faktoriks meetodi valikul on analüüsiks vajamineva ja olemasoleva paberi kogus.

Mitte-destruktiivseteks (mikro-destruktiivseteks) meetoditeks võib pidada meetodeid, kus analüüsi on võimalik teostada tselluloosikiu tasandil (nt fluoroglutsiini test ligniini määramiseks, Raspail'i test kampoli määramiseks, IP-spekroskoopia, Raman-spekroskoopia, jt.) või kasutades meetodeid, mille juures jääb paber praktiliselt kahjustamata (nt spektrofotomeetria, pH määramine kontaktmeetodil).

Tänapäeval on teaduse kiire areng võimaldanud üha rohkem arendada ja kasutada just neid meetodeid, kuid klassikaliste destruktiivset toimet omavate uurimismeetodite (nt polümerisatsiooniastme, α -, β -, γ -tselluloosisalduse, vasearvu määramine, aatomabsorptsioon spekroskoopia, röntgenspekroskoopia, jne) kasutamine on pabermaterjalide analüüsimisel endiselt laialt levinud.

Õppematerjal koosneb viiest peatükist. Esimeses peatükis antakse ülevaade paberi peamistest mehhaanilistest omadustest ja mõõtmise meetoditest. Teine peatükk käsitleb põhjalikumalt paberi värvuse temaatikat ning optiliste omaduste määramist. Keemilised analüüsimeetodid on kirjeldatud kolmandas peatükis. Valikukriteeriumi otsustamisel on lähtutud siin lihtsamate meetodite lahti seletamisel, mida igal konservaatoril on võimalik kohapeal oma vahenditega teostada. Lisaks on ära toodud arhiivipüsivatele paberitele esitatavate nõuete olemus ja lühikirjeldus. Omaette peatüki moodustab kunstliku vanandamise meetod, kuna see on üks enim kasutatavaid meetodeid paberi säilivuse hindamisel. Õppematerjali lõpus antakse ülevaade soovituslikust kirjandusest ning Eestis kaitstud bakalaureuse, magistri- ja doktoritöödest pabermaterjalide uurimise alal.

Käesoleva õppematerjali avaldamise idee sündis Kultuuri Kutsenõukogu juurde kuuluva Ennistuskoda Kanut kutsekomisjoni algatusel ja Euroopa Sotsiaalfondi (ESF) toetusel. ESF rahastab arendusprojekti „Kutse kvalifikatsiooni süsteemi väljaarendamine”, mille eesmärgiks on toimiv kutsete süsteem Eestis veelgi kvaliteetsemalt ning jõulisemalt tööle panna. Autor tänab asjakohaste märkuste ja ettepanekute eest Heige Peetsi, Mari Siinerit ja Kriste Sibulat.

1. Paberi mehhaanilised omadused

Paberi mehhaaniliste omaduste määramise meetodid on oma olemuselt destruktiivsed ning seetõttu on nende rakendamine originaalmaterjalide testimisel piiratud. Peamiselt on need meetodid levinud paberi kunstlikul vanandamisel, hindamaks konserveerimismeetodite ja säilituskeskkonna mõju pabermaterjalidele. Samuti sobivad need meetodid uute paberisortide (nt ümbrismaterjalid) kvaliteedi kontrollimiseks.

1.1. Murdetugevus (*folding endurance*)

Murdetugevus on üks peamisi ja enimkasutatud paberi mehhaanilisi omadusi iseloomustavaid suurusi, mida väljendatakse kaksikmurrete arvu kaudu. Paberriba ($10 \times 1,5$ cm) murtakse vastava seadme abil pingul olekus 180° nurga all (1 kaksikmurre), seni kuni paber murtub. Paberi pingulolek tagatakse raskuste lisamisega (foto 1). Lisainformatsiooni määramismeetodi kohta leiab aadressilt: <http://www.cslib.org/permpap.html>.

Enamasti leiab meetod kasutamist paberi omaduste muutuste uurimisel erinevate konserveerimismeetodite rakendamisel ja võrdlemisel, kasutades kunstliku vanandamise meetodit.

Samuti kasutatakse seda meetodit arhiivipüsivate materjalide kvaliteedi hindamisel.

Kaksikmurde testi kasutatakse ka seisundiuringute teostamisel. Paberist valmistatud kolmnurga abil murtakse paberilehe nurka, iseloomustamaks paberi füüsilist seisundit. Näiteks UPAA (*Universal Procedure for Archive Assessment*) metoodikal põhineva testi alusel klassifitseeritakse paberi seisundit kolme kategooriasse (kaksikmurre < 6 ; $6 - 20$; > 20).

1.2. Rebimistugevus (*tear resistance*)

Rebimistugevus iseloomustab paberi vastupanu rebimisele. Mõõtmisel kasutatakse peamiselt Elmendorfi masinat (foto 2). Paberiproov (6×5 cm) kinnitatakse pendli külge, tehakse serva väike sisselõige ning pendli vabastamisel paber rebeneb. Rebimistugevuse määramisel lähtutakse erinevatest standarditest, mille kohta leiab lisateavet kodulehel http://www.astm.org/cgi-bin/SoftCart.exe/DATABASE.CART/REDLINE_PAGES/D689.htm?E+mystore.

Kasutatakse nii paberi kunstliku vanandamise katsetel kui ka arhiivipüsivate materjalide kvaliteedi hindamisel. Arhiivipüsivatel materjalidel peab paberi vastupidavus rebimisele olema kiudude piki- ja risti suunas vähemalt 350 mN (või > 70 g/m²).

1.3. Tõmbetugevus (*tensile strenght*)

Tõmbetugevuse mõõtmisel mõõdetakse vastava seadmega paberi vastupanu tõmbele (foto 3). Pingulolek tagatakse koormuse järkjärgulisel suurendamisel kuni paberikiud katkevad. Mõõdetakse paberi kiu piki- ja risti suunas. Ristisuunas venib paber palju rohkem kui piki kiu suunda.



Foto 1. Seade murdetugevuse mõõtmiseks.



Foto 2. Seade rebimistugevuse mõõtmiseks.



Foto 3. Seade tõmbetugevuse mõõtmiseks.

Kasutatakse paberi mehhaanilise tugevuse hindamisel peamiselt kunstliku vanandamise uuringutes. Samuti leiab see test kasutamist paberi kiu suuna määramisel.

1.4. Survetugevus (*bursting strength*)

Survetugevuse mõõtmisel asetatakse paberi proov spetsiaalsesse seadmesse erineva diameetriga plaatide vahele (foto 4). Rõhu abil rakendatakse ülemisele plaadile survet kuni paber puruneb

Lisaks tavapärastele paberi uuringutele kasutatakse seda meetodit tindikorrosiooni uurimisel.



Foto 4. Seade survetugevuse mõõtmiseks.

1.5. Vastupidavus kulumisele (*abrasion strength*)

Möödetakse kuiva paberi pinna vastupidavust kulumisele, hõõrdumisele (foto 5). Mõõtmistulemustest selgub, milline on paberi pinna tundlikkus kuivpuhastamisele kustutuskummi või puhastuskäsna (vt <http://www.ugra.ch/index.php?session=3889215&show=97>).



Foto 5. Abrasiooni tester.

1.6. Absorptsioonivõime (*water micro-absorption test*)

Mikropipetiga tilgutatakse paberi pinnale tilk destilleeritud vett (1-2,5 µl) ja jälgitakse kui kaua läheb aega kuni kogu vesi on paberisse imbunud (foto 6). Mõõtmistulemuste järgi jaotatakse paberid 3 kategooriasse: 0-1 sek; 1-5 min ja rohkem kui 5 min.

Kasutatakse ka nn **Cobb'i ühe minuti testi**. Testimisel mõõdetakse, mitu grammi vett absorbeerub ühe minuti jooksul 1 m² paberi pinna kohta. Praktikas kasutatakse enamasti pinnauhikuna cm². Cobb'i testi kasutatakse hindamiseks, kui kiiresti imendub tint või liimaine paberisse.

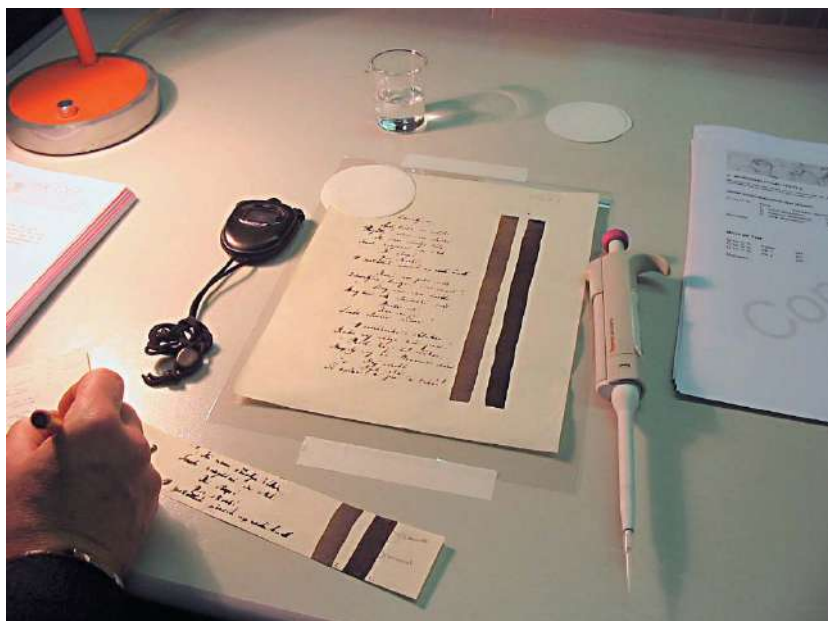


Foto 6. Absorptsioonivõime testimine InkCor projekti korraldatud workshop'il Ljublanas (Durability of Paper and Writing, 16.-19. november 2004, foto: J. Lehtaru).

2. Paberi optilised omadused

Üheks keerulisemaks ja vaidlusi tekitavamaks teemaks on paberi värvus ja selle mõõtmisega seotud teemaatika. Seetõttu on antud peatükis pikemalt peatud värvuse olemusel, tekkimisel ja mõõtmismeetoditel. Optiliste omaduste määramismeetodid on mittedestruktiivsed ning seetõttu laialdaselt rakendatavad ka originaalmaterjalide uurimisel.

2.1. Paberi värvus

Oluliseks karakteristikuks, mille järgi iseloomustatakse visuaalselt paberi füüsilist seisundit ja vananemisastet, on paberi värvus. On teada, et paber, eriti puidumassipaber, muutub vananedes kollasemaks. Paberi värvuse muutused on tingitud peamiselt tselluloosi happelisest hüdrolüüsist ja foto-keemilisest lagunemisest.

Kaltsupaberi kollasemaks muutumine on tingitud peamiselt paberi liimistamisel kasutatud želatiini vananemisest (*M. Missori*). Tselluloosi vananemisel tekkivad karbonüülrühmad mängivad paberi värvuse muutumisel teisejärgulist rolli. Puidumassipaberi kollasemaks muutumine on tingitud eelkõige ligniini- ja kampoli sisaldusest paberis. See põhjustab UV-kiirguse neeldumist paberis, mille tagajärjel kiirenevad tselluloosi foto-keemilised lagunemisprotsessid.

Paberi värvus muutub ka konserveerimisel (nt puhastamine, pesemine, neutraliseerimine ja valgendamine) ja kunstlikul vanandamisel. Selleks, et neid muutusi fikseerida ja võrrelda, on vajalik teostada mõõtmisi. Mõõtmistulemuste hindamisel on vajalik omada põhilisi teadmisi värvuseõpetusest ja mõõtmise metoodika põhimõtetest.

Mida me mõtleme värvuse all? Mis on nähtav valgus?

Nähtav valgus on lainepikkusega 380-780 nm piirkonda jäävate valgusspektrite segu. Maa atmosfääri kihid käituvad filtrina ning takistavad lühema või pikema lainepikkusega kiirguse jõudmist Maale. Meid ümbritsevate esemete ja materjalide värvus sõltub nende neeldumis- ja peegeldumisomadustest. Näiteks meri näib meile sinisena, kuna see neelab kõik nähtava spektri värvid (vikerkaare värvid), välja arvatud sinine, mis peegeldub meile tagasi.

CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage* ehk inglise keeles *the International Commission on Light*) – rahvusvaheline valguse komisjon on loonud mitmesuguseid mudelsüsteeme, mis võimaldavad paremini mõista valguse iseloomu ning teostada võrreldavaid mõõtmisi (foto 7). Värvusteooria põhineb kolmel põhivärvusel (RGB – punane, roheline ja sinine).

Põhivärvuste kattumisel tekivad kollane, tsüaan ja *magenta* valgus. Valguse värvus sõltub samuti põhivärvide proportsioonist. Nt tuleb punakaslilla tooni saamiseks arvutis valida põhivärvuste sisalduseks 56% punast, 5% rohelist ja 61% sinist. Valge valgus tekib kolme põhivärvuse (RGB) proportsionaalselt võrdsel kattumisel. Kolme põhivärvuse puudumisel on tulemuseks must.

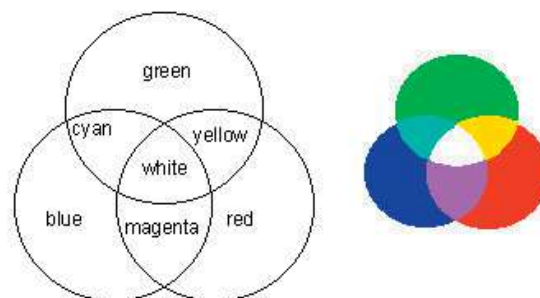


Foto 7. CIE värvusteooria põhinemine kolmel põhivärvusel (<http://www.colourware.co.uk/cpfaq/q3-1.htm>).

Värvinägemine baseerub RGB tundlikkusel, kuid juba silmas toimub signaalide töötlemine Y, YB ning RG, tasandil ehk telgedel *blue-yellow* ja *red-green*. Samale põhimõttele on rajatud ka värvitelevisiooni värviülekanne ja Lab värvisüsteem. CIE Lab värvisüsteem loodi 1976 aastal (foto 8). Tegemist on kolme-mõõtmelise mudelsüsteemiga, kus L – telg iseloomustab tagasi peegeldunud valguse hulka skaalas 0-100; a ja b on värvuskoordinaadid, mis iseloomustavad värvust telgedel punane-roheline ja kollane-sinine.

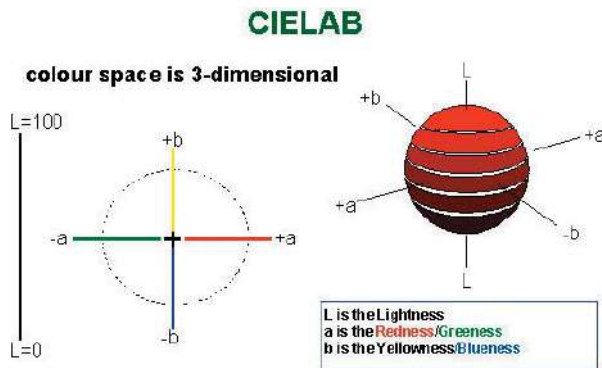


Foto 8. CIE Lab värvisüsteem (<http://www.colourware.co.uk/cpfaq/q3-21.htm>).

Kui värvuskoordinaadid a ja b võrduvad nulliga, siis võime süsteemi vaadelda kui mustvalget hallskaalat (*gray scale*). Kui L=0, siis paberi värvus on must; mida valgem on paber, seda suurem on koordinaadi L väärtus (koo-piapaberil on L koordinaadi levinumaks väärtuseks 93). Kui a=0, siis ei ole meil tegu ei punase ega rohelise värvusega. Mida positiivsem on koordinaadi a väärtus, seda domineerivam on punane värvus; mida negatiivsem on selle koordinaadi väärtus, seda enam domineerib roheline värvus. Samasugune loogika kehtib värvusteljel kollane-sinine.

Paberi värvuse mõõtmisel kasutatakse fotospektromeetrit. Tuntumad parameetrid objekti värvuse iseloomustamisel on heledus ja valgedus.

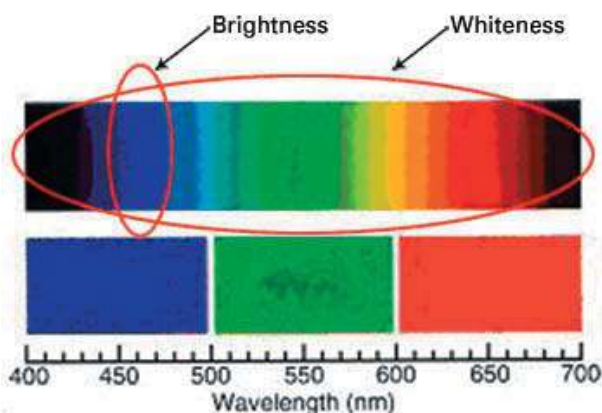
2.1.1. Heledus (*brightness, yellowness*)

Heledus on valguse hulk (%-des), mis peegeldub tagasi paberi pinnalt kui paberit valgustatakse teatud kindla nurga all (enamasti 45° nurga all) spektri kiirgusega 457 nm (sinine valgus). Peegeldunud kiirguse hulka mõõdetakse %-des võrdlusetaloni magneesiumkarbonaadi suhtes, mille tagasipeegeldumise protsent võrdub sajaga (TAPPI Standard, *Brightness of Pulp, Paper, and Paperboard, Test Method T 452 om-02*). Näiteks vanematel ajalehepaberitel on see näitaja ligi 60, käsikirjadel ja dokumentidel enamasti vahemikus 70-80. Kaasaegsetel fluorestseerivaid tädisaineid sisaldavatel paberitel on see näitaja 100 lähedal. Viimasel ajal on hakatud rohkem kasutama paberi värvuse iseloomustamisel valgedust, mis on lähedsem visuaalsele värvuse hindamisele.

2.1.2. Valgedus (*whiteness*)

Valgedus on valguse hulk (%-des), mis peegeldub tagasi paberi pinnalt kui paberit valgustatakse teatud kindla nurga all (enamasti 45° nurga all) spektri kiirgusega vahemikus 380-780 nm (päevavalgus).

Mõõtmismetoodika on kirjeldatud ISO Standardiga 11475:2004, *Paper and board - Determination of CIE whiteness, D65/10 degrees (outdoor daylight)*. Valgeduse mõõtmisel saadud tulemused arvutatakse ümber kasutades mudelsüsteeme, milledest levinum on CIE Lab värvisüsteem.



- Brightness measures a narrow band of color
- Whiteness measures the total color spectrum

Foto 9. Paberi heleduse ja valgeduse erinevus spektraalsest aspektist.

Lisainformatsiooni paberi heleduse ja valgeduse kohta leiab kodulehelt (<http://www.papersites.com/blog2/2005/11/defining-brightness-and-whiteness-in.html>) ning vaata samuti foto 9.

2.1.3. Fluorestsents (*fluorescence*)

Fluorestsents on luminesentsi liik - ainete omadus helenduda objekti ergastamisel (nt valgustamisel). Kemoluminesentsi puhul toimub helendumine keemiliste reaktsioonide tagajärjel.

Paberi puhul võivad olla selle nähtuse põhjustajateks mitmesugused lagunemisprotsessid nagu tselluloosi oksüdatsioon ja lagunemine hallitusseente tagajärjel. UV-lambiga on võimalik jälgida selliseid paberil esinevaid kahjustusi nagu *foxing* plekkide esinemine ja tindikorrusioon. Papyrus projekti (<http://papyrus.uni-lj.si>) töörühma poolt töötati välja kemoluminesentsmeeter, mis võimaldab mõõta helenduvat kiirgust. Meetod on mitte-destruktiivne ja selle abil on võimalik hinnata lagunemisprotsesside ulatust. Kaasaegsed paberid sisaldavad tädisainetena enamasti optilisi valgendajaid, mis omavad samuti fluorestseerivat efekti.



Foto 10. Papyrus projektis kasutamist leidnud kemoluminesentsmeeter (<http://www.science4heritage.org/papyrus/lumipol.htm>).

3. Paberi keemilised omadused

Keemilised omadused ja analüüsimeetodid moodustavad kahtlemata kõige olulisema osa paberi uurin-gutes. Antud peatükis on keskendatud eelkõige lihtsamatele meetoditele, mida kasutavad konservaatorid igapäevases töös. Peatüki lõpus kirjeldatakse lühidalt mõningaid olulisemaid paberi omadusi kajastavaid suurusi, mida kasutatakse kunstliku vanandamise meetodil või arhiivipüsivate ümbrismaterjalide testi-misel.

3.1. Happelisus/aluselisus (pH) ja selle mõõtmine

Vesi dissotsieerub väga vähesel määral vesinik- ja hüdroksiidioonideks. Mõlemaid ioone tekib võrdsel hulgal: $H_2O = H^+ + OH^-$.

Puhta vee ionkorrutus ehk H^+ ja OH^- ionide kontsentratsioonide korrutus vees on:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Seega on 1 liitris vees 10^{-7} mooli vesinikioone ja 10^{-7} mooli hüdroksiidioone. Tegelikud ionide kontsentratsioonid on üsna ebamugavad arvud ja selle asemel kasutatakse negatiivset kümnendlogaritmi vesinikioonide kontsentratsioonist ehk vesinikeksponenti (**pH**).

$$pH = -\log [H^+]$$

Happelisust/aluselisust mõõdetakse skaala vahemikus 1 – 14 (foto 11).

Puhta vee pH = 7, sel juhul on $[H^+] = [OH^-]$ ja keskkond on neutraalne.

Kui pH > 7, siis on vesinikioone vähem kui hüdroksiidioone ja lahus on aluseline.

Kui pH < 7, siis on vesinikioone rohkem kui hüdroksiidioone ja lahus on happeline.

Vesinikioonide kontsentratsioon muutub ühe pH ühiku kasvamisel/kahanemisel 10 korda, kahe pH ühiku muutumisel 100 korda.



Foto 11. Happelisuse/aluselisuse mõõtmise skaala (<http://www.crjg.vil.ee/materjalid/oppematerjalid/keemia/ph.html>).

Veeioonkorutus on suurus, mis sõltub temperatuurist. Mõõtmised teostatakse üldjuhul 25°C juures. Pabermaterjalid muutuvad aja jooksul happelisemaks tselluloosi lagunemise (hüdrolüüs, oksüdatsioon) tagajärjel. Mõõtes pH saame seega informatsiooni paberi lagunemisprotsesside ulatusest. Kunstliku vanandamise meetodi rakendamisel teadusuuringutes kasutatakse pH-d kui ühte olulisemat suurus. Uuringutest on selgunud, et happelises keskkonnas paberi pH väärtuse 4 juures, toimuvad lagunemise protsessid 3 korda kiiremini kui neutraalses keskkonnas paberi pH väärtuse 7 juures (M. Strlič).

Konservaatoritel võimaldab happelisuse/aluselisuse mõõtmine võrrelda ja hinnata erinevate konserveerimismeetodite (nt pesemine, neutraliseerimine) otstarbekust ja efektiivsust. Selle meetodi abil saab samuti määratleda ümbrismaterjalide sobivust originaalide pikaajaliseks säilitamiseks.

3.1.1. pH mõõtmine indikaatorpaberiga

Whatman paberist indikaatorpaberile on kantud 4 segmenti, mis on immutatud erinevate indikaatoritega. Vastavalt keskkonnale muudavad indikaatorid värvust ning võrreldes saadud tulemusi võrdlusskaalaga on võimalik määrata pH (foto 12).

Uuritava paberi pH määramisel surutakse destilleeritud veega märjaks tehtud indikaatorpaber ligikaudu 1 minutiks paberi pinna vastu ja seejärel võrreldakse saadud tulemust võrdlusskaalaga.

Meetod on ebatäpne ja võib põhjustada objektile vahelisel määral värviplekke.

Sobilikum on seda meetodit kasutada konserveerimiseks kasutatavate vesilahuste pH ligikaudsel mõõtmisel. Lahuse pH määramisel kastetakse indikaatorpaber lahusesse.

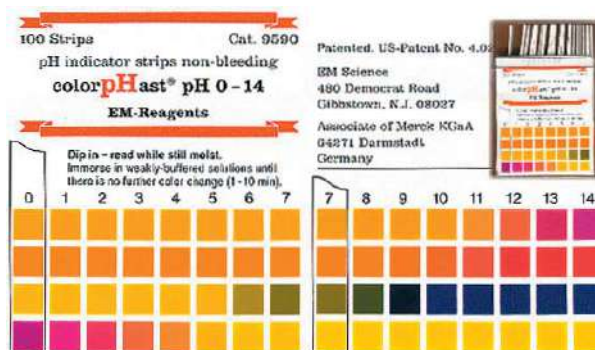


Foto 12. Indikaatorpaberid pH määramiseks (<http://www.altcancer.com/phstrips.htm>).

3.1.2. pH mõõtmine indikaatorpliatsiga

Indikaatorpliatsiga mõõtmisel määrab pH mõõtmispiirkonna kasutatav indikaator. Fotol 13 kujutatud pliats on täidetud klorofenoolpunase indikaatoriga, mis muudab värvust pH 6,8 juures. Paberkiud värvuvad kollaseks kui paberi pH on väiksem kui 6,8 ning violetseks kui pH on suurem kui 6,8. Meetod ei anna informatsiooni materjali tegelikust pH-st, vaid määrab vahemiku, millise pH väärtusest on see suurem või väiksem.

Indikaatorpliatsit on mugav ja lihtne kasutada. pH-indikaatorpliatsit kasutatakse peamiselt uute paberite, kartongide ja pappide testimisel, aga ka paberobjektide seisundiuringute läbi viimisel. Originaalilt eemaldatakse paberikiud ja jälgitakse värvuse muutusi mikroskoobi all. Juhul kui pliatsit kasutatakse otse originaali peal, siis peab arvestama, et originaalil jääb visuaalselt määramise koht nähtavaks. Tekitatud „pliatsijälg“ tuleb neutraliseerida, kandes mõõtmise kohale peenikese pintsliga neutraliseeriva toimega lahust (nt *Bookkeeper*).



Foto 13. pH pliats (http://www.pictureline.com/products/12881/Lineco_pH_Testing_Pen/#).

3.1.3. Mõõtmine pH-meetriga pabermassis (ekstraktimeetod)

Pabermassi saamiseks võetakse 1 g paberit, jahvatatakse 70 ml puhtas vees ning jäetakse 1 tunniks seisma (foto 14). Seejärel mõõdetakse pH meetriga saadud lahuse (ekstrakti) pH. Tuntakse nn külma ja sooja vee ekstrakti meetodit. Külma vee ekstrakti meetodi kasutamisel jahvatatakse pabermass ja mõõdetakse selle pH temperatuuril 20-30°C (TAPPI T 435 Standard). Sooja vee ekstrakti meetodi kasutamise korral hoitakse pabermassi pärast jahvatamist 1 tunni jooksul vees, mille temperatuur 95-100°C juures. Seejärel lastakse pabermassil jahtuda temperatuurini 20-30°C ning mõõdetakse ekstrakti pH.

Nimetatud meetod on küll kõige täpsem, kuid samas destruktiivne, seetõttu ei saa seda konserveeritavate objektide puhul kasutada.

Arhiivipüsisvatel ümbrismaterjalidel peab paberi külma vee ekstrakti pH olema vahemikus 7,5-10.



Foto 14. Ettevalmistatud pabermass pH mõõtmiseks ekstrakti-meetodil, foto: J. Lehtaru.

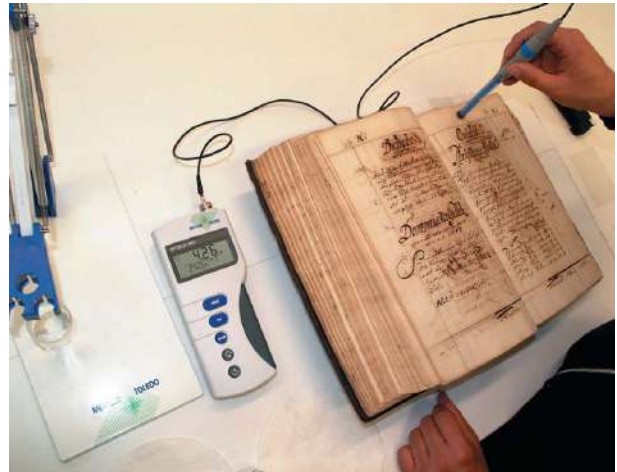


Foto 15. pH mõõtmine paberi pinnalt, foto: B. Haavasalu.

3.1.4. Mõõtmine pH-meetriga paberi pinnalt

Konserveerimises kõige enam kasutamist leidnud mõõtmise meetod. Paberi pinnale kantakse tilk (~ 0,1 ml) destilleeritud vett ning mõõtmine teostatakse alates kolmekümne sekundi möödumisest spetsiaalse lamapinnalise elektroodiga (foto 15).

Vee hulka, mis oleks vajalik tilgutada paberi pinnale, on raske täpselt määrata, sest see sõltub enamasti paberi absorptsioonivõimest. Mida väiksemat vee kogust kasutatakse mõõtmisel, seda parem, kuid sageli on paber vähese liimistusega ja vesi absorbeerub kiiresti paberisse. Poolkuivalt paberilt mõõtes saame ebatäpse tulemuse, seetõttu tuleb vett pisut lisada. Üldjuhul tuleks mõõtmist alustada 30-60 sekundi möödumisel veetilga kokkupuutest paberiga. Paberi liimistus ja täidisainete sisaldus võib seda aega pikendada.

Üldjuhul saadakse happelise želatiinliimistusega paberi pH mõõtmisel pinnaelektroodiga tulemuseks madalam pH väärtus (ligi 1 pH ühikut) kui külma vee ekstrakti meetodi kasutamisel mõõtes pH-d pabermassis (M. Strlič).

Paberi pinna pH mõõtmisel aluselises keskkonnas saame 1-2 pH ühiku võrra kõrgemad tulemused. Põhjuseks on õhus sisalduva CO₂ efekt. Süsihappegaas reageerib paberi pinnal oleva veega ja tekivad vesinikkarbonaadi anioonid ja vesiniku katioonid. Reaktsioonil tekivad Ca- ja Mg- vesinikkarbonaadid, mille lahustuvus on tunduvalt suurem kui karbonaatidel (*What is the pH of alkaline paper?*e-PS. 2004, 1. 35-47, <http://www.e-PreservationScience.org>).

Võrreldes erinevate meetodite mõõtmistäpsusi, siis konservaatoril on kõige otstarbekam paberi happelisuse/aluselise määramisel kasutada pindelektroodiga varustatud pH-meetrit. Mõõtetäpsus jääb pH-meetritel enamasti vahemikku 0,01 - 0,03 pH ühikut.

Kuigi meetod on tunduvalt täpsem kui indikaatorpaberi ja indikaatorpliiatsi kasutamine, peab silmas pidama, et ka selle meetodiga ei saa väga täpseid tulemusi. Mõõtmist mõjutavad süsihappegaasi neeldumine vees, liimistuse koostis ja paberi täidisainete ja laguproduktide lahustuvus. Samuti ei ole paber homogeenne materjal, mille tõttu võib pH väärtus kõikuda ühe lehe piires rohkem kui 2 pH ühikut (<http://palimpsest.stanford.edu/byorg/abbey/an/an14/an14-8/an14-808.html>). Seepärast kasutatakse pH mõõtmist paberi pinnalt eelkõige erinevate konserveerimismeetodite võrdlemisel ja nende tulemuslikkuse hindamisel. Objektiivsemate tulemuste saamiseks tuleb mõõtmised teostada enne ja pärast töötlemist ühest ja samast piirkonnast.

Fotol 15 kujutatud mõõtmist suuremapinnalise pindelektroodiga loetakse tänapäeval juba mikrodestruktiivseks (elektroodi vajutusjalg paberil). Käesoleval ajal on katsetamisjärgus uued mikropinnaga elektroodid, mis on veelgi täpsemad ja paberit vähem kahjustavad.

3.2. Raua- ja vaseioonide määramine indikaatorpaberiga

Meetodit kasutatakse peamiselt raudgallustintide kindlaks tegemisel.

Keemiliselt sidumata ja veelahustuvate Fe^{2+} ja Cu^{2+} ionide määramiseks kasutatakse Hollandi teadusinstituudis ICN (*The Instituut Collectie Nederlandi*) välja töötatud ja *Preservation Equipment Ltd* poolt turustatavaid indikaatorpabereid.

Raua määramiseks valmistatud indikaatorpaber on immutatud kemikaaliga (*bathophenanthroline*), mis annab Fe^{2+} ionidega reageerides punase värvusega ühendi.

Määramisel tuleb kasutada roostevaba või plastikust kääre ja pintsette. Sobiva suurusega indikaatorpaber tehakse märjaks destilleeritud või deioniseeritud veega. Vee liig kuivatatakse filterpaberiga ning indikaatorpaber asetatakse tindikirja peale (foto 16). Kasutades inertset kilet (Mylar, Melinex) surutakse indikaatorpaber 30 sekundiks vastu tindikirja (foto 17). Seejärel lastakse indikaatorpaberil õhu käes kuivada 2-5 minutit. Positiivse reaktsiooni korral värvub indikaatorpaber punaseks (foto 18).



Foto 16. Indikaatorpaberi asetamine tindikirjale, foto: B. Haavasalu.



Foto 17. Indikaatorpaberi surumine vastu tindikirja läbi inertse kile, foto: B. Haavasalu.

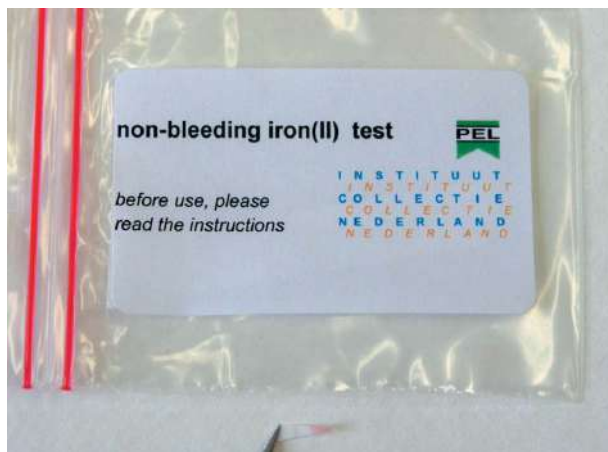


Foto 18. Indikaatorpaberi värvumine punaseks näitab Fe^{2+} ioonide olemasolu tindis, foto: B. Haavasalu.



Foto 19. Katseks kasutatud indikaatorpaber ei värvunud siniseks, mis näitab, et antud tint ei sisalda Cu^{2+} ioone, foto: B. Haavasalu.

Negatiivse reaktsiooni korral tuleb teha kontrollkatse, sest rauaühendid võivad olla tindis Fe^{3+} ionidena. Kontrollkatsel tuleb raua määramisel kasutatud indikaatorpaberile peale tilgutada 1% -list (mahuprotsent) L (+) askorbiinhapet, mis muudab $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ionideks. Seejärel tuleb oodata, kuni indikaatorpaber kuivab (2-5 minutit). Fe^{3+} ühendid on veelahustumatud ja seetõttu ei saa neid selle meetodiga määrata.

Veealahustuva ja keemiliselt sidumata Cu^{2+} ionide määramiseks valmistatud indikaatorpaber on immu-

tatud punase asovärvainega 2-(5-nitro-2-pyridylazo)-1-naphthol (5N- α -PAN), mis moodustab Cu²⁺ ioonidega sinise värvusega ühendi (foto 19). Cu²⁺ ühendid (soolad) on vees enamasti parema lahustuvusega kui Cu⁺ soolad. Seetõttu ongi indikaatorpaber välja töötatud Cu²⁺ ionide määramiseks.

Tsingi (Zn) esinemine paberis kutsub esile samasuguse värvusreaktsiooni. Tsingi ionide määramisel asetatakse indikaatorpaber happelisse puhverlahusesse (pH=3) ja kui sinine värvus kaob, siis on tegemist tsingi ionide esinemisega paberis.

3.3. Kampoli kvalitatiivne analüüs Raspail' testi abil

Kampol on helekollane kuni mustjas, klaasjas tahke ja veeslahustumatu vaikaine. Värske kampol sisaldab kuni 95% vaikaineid, milledest levinum on abietiinhape. Aastal 1817 tegi Moritz Friedrich Illig ettepaneku liimistada paber kampoliga otse pabermassis. Kampolit saadi põhiliselt männipuuvaigust ning see oli tunduvalt odavam kui varem kasutatud taimsed ja loomsed liimained. Kampoli sisaldus paberis põhjustab ultraviolettkiirguse neeldumist ja fotokeemiliste lagunemisprotsesside kiirenemist. 19. sajandi teisel poolel alumiiniumsulfaatmenetluse rakendamine kampoli paremaks kinnistamiseks tselluloosikiududele muutis toodetud paberi happelisemaks ja ajale vähem vastupidavaks.

Kampoliimistuse määramisel kasutatakse Raspail' testi (TAPPI Standard, *Rosin in Paper and Paperboard, Test Method T 408 cm-97*). Paberikiududele kantakse pipetiga 1 tilk küllastatud sahharoosilahust. Umbes 10 sekundi möödumisel kuivatatakse lahuse liig filterpaberiga ning lisatakse 1 tilk kontsentreeritud väävelhapet. Paberikiudude värvuse muutusi jälgitakse mikroskoobi all. Kiudude värvumine vaarikapunaseks mõne sekundi jooksul näitab kampoli olemasolu paberis. Soovitav on läbi viia kontrollkatse kampoliga. Meetodi puuduseks võib nimetada seda, et reaktsioonil tekkinud värvusreaktsioon on erinevatel paberitel raskesti jälgitav ning segavat toimet omab siin ka väävelhappe mõju paberikiududele. Kindlate tulemuste saamisel on soovituslik kasutada ka teisi meetodeid (nt pürolüüs- ja gaaskromatograafia).

3.4. Tärklise määramine

Tärklis on taimne polüsahhariid, mis koosneb amüloosist ja amülopektiinist. Tärklise vees kuumutamisel saadakse klišter, mida kasutatakse paberi liimistamisel või liimainena restaureerimis-konserveerimistöodel. Tärklise kuumutamisel tekib dekstriin. Erinevalt tärklisest on dekstriin ka külmas vees lahustuv ja sellest saab head paberiliimi.

Tärklise kvalitatiivsel määramisel kasutatakse joodi ja kaaliumjodiidi vesilahust (2,5 g I₂ + 1,7 g KI + H₂O 100 ml). Esemeklaasile kogutud proovile tilgutakse peale joodi ja kaaliumjodiidi vesilahust. Värvuse muutusi jälgitakse mikroskoobi all. Tärklis annab sinise ja dekstriin punase värvusreaktsiooni.

3.5. Ligniini kvalitatiivne määramine

Ligniin on keerulise struktuuriga looduslik aroomaatne polümeer, mis esineb koos tselluloosiga mitmesugustes taimedes (okaspuudes 26-34%, lehtpuudes 16-24%, kanepis kuni 3,3% ja linas kuni 2,0%). Ligniini sisaldus põhjustab paberi lagunemist valguse toimetel (fotokeemiline destruktsioon), sest ligniin neelab UV-kiirgust. Ligniin käitub teatud juhtudel (nt tindikorrosioon) antioksidandina, pidurdades destruktsiooniprotsesse.

Ligniini määramisel kasutatakse erinevaid meetodeid:

a) fluoroglutsiini meetod (TAPPI Standard T 401)

1 g fluoroglutsiini lahustatakse 50 ml metanoolis (etanoolis), lahusele lisatakse 50 ml destilleeritud vett. Pintsetiga eraldatud paberkiud asetatakse preparaadiklaasile, tilgutatakse 1 tilk fluoroglutsiini lahust (1 g fluoroglutsiini, 50 ml k HCL, 50 ml destilleeritud vett ja 50 ml metanooli) ning jälgitakse kiudude värvuse muutumist mikroskoobi all. Purpurpunase värvuse tekkimine näitab ligniini ole-

masolu. Fluoroglutsiini lahus vananeb valguse toimel, muutudes kollaseks. Seetõttu on vajalik lahust hoida pimedas ja soovitatavalt jahedas.

b) Brauni meetod - aniliinsulfaat ja dimetüül-p-fenüüldiamiin annavad ligniiniga reageerides kollase värvuse.

c) määramine ligniinipliiatsi abil. Vastavalt ligniini sisaldusele paberis värvuvad paberikiud helekollasest tumeoranžiks (foto 20).

Arhiivipüsivatel materjalidel on soovitatav, et need ei sisaldaks üldse ligniini või ligniini sisaldus oleks alla 1 %.

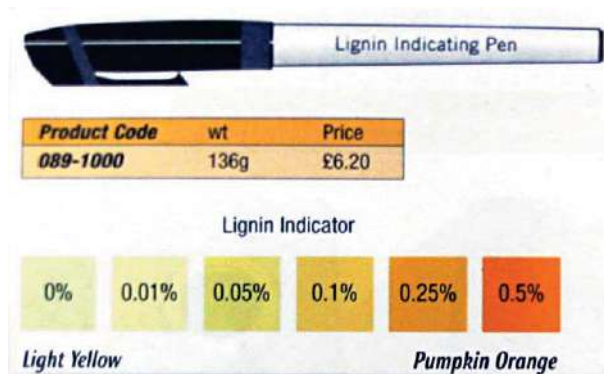


Foto 20. Ligniinipliats (Preservation Equipment Ltd.), foto J. Lehtaru.

3.6. Polümerisatsiooniate ehk keskmine molekularmass (*degree of polymerisation*)

Polümerisatsiooniate on tselluloosi kui polümeerset ainet iseloomustav suurus, mis näitab polümeeri moodustavate elementaarlülide (β -D-glükoosijääkide) arvu tselluloosis. Vananemise käigus toimuv polümerisatsiooniate vähenemine näitab lagunemise kiirust ja ulatust. Kaltsupaberil on polümerisatsiooniate algsest üle 1000, vananenud ning hapraks muutunud paberil on see näitaja alla 400.

Polümerisatsiooniate määramisel lahustatakse tselluloos etüleendiamiini ja vask (II) hüdrosiidi lahuste segus. Seejärel mõõdetakse saadud lahuse ja lahusti viskoossus ning arvutatakse vastava standardi järgi tselluloosi omaviskoossus (vt ISO Standard 5351:2004, *Pulps - Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine solution*). Proovi minimaalne kogus ühe analüüsi läbiviimiseks on vähemalt 1 g paberit. Meetod on destruktiivne ning seda ei saa kasutada originaalide uurimisel.

3.7. Kappa number

Kappa number iseloomustab paberi vastupanuvõimet oksüdeerimisele. Mida väiksem on Kappa number, seda suuremat vastupanuvõimet paber omab ning seda paremad on võimalused pikaajaliseks säilimiseks.

Arhiivipüsivatel paberitel peab Kappa number olema väiksem kui 5 (vt ISO Standard 9706:1994, *Information and documentation - Paper for documents - Requirements for permanence*).

3.8. Aluselisuse reserv (*alkaline reserve*)

Aluselisuse reserv on aluseliste ainete, peamiselt kaltsiumkarbonaadi sisaldus paberis, mis kindlustab paberile teatud ajaperioodil neutraalse või nõrgalt aluselise keskkonna (pH). Väljendatakse %-des 1 g kuiva paberi kohta. Aluselised ained (nt CaCO_3 , MgCO_3 , MgO jt) neutraliseerivad paberis lagunemisprotsesside ja väliskeskkonna mõjul tekkivad happelised ühendid.

Aluselisuse reservi mõõtmisel tiitritakse 1 g uuritavat paberit esmalt 0,1N HCl lahusega lisades paar tilka metüülpunase indikaatorit ning seejärel teostatakse nn tagasitiitrimine 0,1N NaOH lahusega. Aluselisuse reservi väärtus saadakse arvutamise teel, kasutades vastavat valemit (TAPPI Standard, *Alkalinity of Paper as Calcium Carbonate (Alkaline Reserve of Paper), Test Method T 553 om-00*).

Arhiivipüsivatel materjalidel peab aluselisuse reservi tagamiseks olema CaCO_3 sisaldus vähemalt 2%.

4. Kunstlik vanandamine

Selles peatükis selgitatakse paberi vanandamise protsessi olemust, meetodi arengu dünaamikat ning kasutamise aspekte tänapäeval. Kunstliku vanandamise meetod on kõige olulisem meetod paberi säilivuse hindamisel. Juba eelmise sajandi kahekümnendatel aastatel kasutusele võetud meetod on enim kajastamist leidnud uurimisvaldkond säilituskeskkonna ja konserveerimismeetodite mõju hindamisel paberi omadustele.

Temperatuuri ja reaktsiooni kiiruskonstandi vahelise seose avastas Rootsi keemik Svante Arrhenius 1889 aastal. Arrheniuse võrrand:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

k - reaktsiooni kiiruse konstant

A - Arrheniuse konstant (muutumatu suurus)

R - universaalne gaasikonstant 8,31441 J/Kmol

T - absoluutne temperatuur K ($K = ^\circ\text{C} + 273$)

E_a - Aktivatsioonienergia (KJ/mol - aineosakeste väikseim energia, mis on vajalik keemilise reaktsiooni toimumiseks)

Kohandatud Arrheniuse võrrand, mida kasutatakse kiiruskonstandi logaritmilise väärtuse ja temperatuuri vahelise seose graafiliseks kujutamiseks:

$$\ln(k) = \ln(A) - E_a/R (1/T)$$

Arrheniuse võrrandi järgi on reaktsiooni kiiruskonstandi logaritmiline väärtus lineaarses sõltuvuses temperatuuri pöördväärtusest (foto 21).

Arrheniuse võrrandil põhinev vanandamise meetod on tänapäeval kasutusel väga erinevates valdkondades. Näiteks farmaatsiatööstuses teostatakse uute ravimite kunstlikku vanandamist, et teha kindlaks ravimite säilimise ja kasutamise aega.

Kuigi meetod võeti paberiuuringutes kasutusele juba eelmise sajandi kahekümnendate teisest poolest, siis ikka veel jätkuvad arutelud Arrheniuse võrrandi paikapidavusest tselluloosi vanandamisel. On selgunud, et vananemisreaktsioonide kiiruse sõltuvus temperatuurist ja suhtelisest õhuniiskuse (RH) sisaldusest ei ole sirgjooneline ning tulemuste teisendamine toatemperatuurile pole objektiivne.

Viimastel aastatel on hakatud katseid taas läbi viima kõrgematel temperatuuridel kuiva õhu käes (70-105°C, RH = 0%), mis vastab täpsemini Arrheniuse võrrandile.

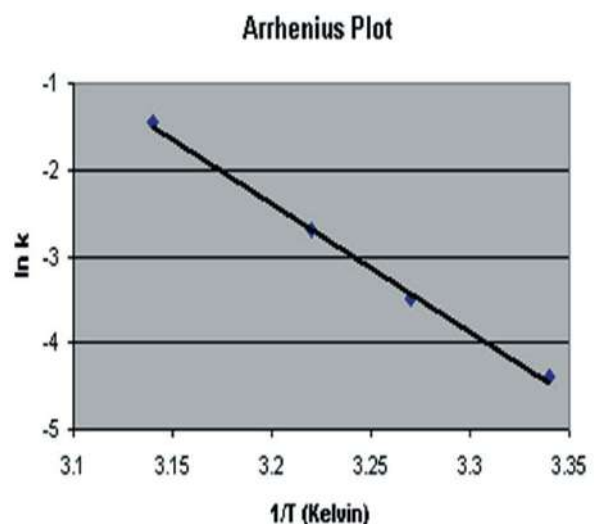


Foto 21. Reaktsiooni kiiruskonstandi logaritmilise väärtuse ja temperatuuri pöördväärtuse vastastikune seos (http://www.virusys.com/DryCoat_Assay_Stabilizer/Stability_Testing/a_Stability_3.gif).

Samuti on jõutud seisukohale, et niiskust ja vee sisaldust paberis on küllalt raske konstantsena hoida ja see põhjustab määramisel ebatäpsusi. Vananemise protsessi toimumisel on oluline niiskuse sisalduse stabiilsus paberis mitte ümbritsevas keskkonnas (C. J. Shanani). Vananemine on kõige intensiivsem kui RH=60% (A. Baranski, M. Strlič, J. Kolar, B. Pihlar).

Paberi vananemisel ei ole tegemist ainult ühe või kahe vananemisprotsessiga. Samaaegselt toimuvad erinevad protsessid nagu happeline hüdroolüüs ja oksüdatsioon (arvatakse, et madalamatel temperatuuridel ja niiskes keskkonnas domineerib pisut rohkem hüdroolüüs ja kõrgematel temperatuuridel ning kuivas õhus hüdroolüüs ja oksüdatsioon).

Vananemine (vanandamine) ei ole ainult teatud füüsiliste ja keemiliste parameetrite sõltuvus temperatuurist, niiskusest, valgusest ja saasteainetest, vaid on oma olemuselt keerulisem. Näiteks tuleb arvestada sellise protsessiga nagu difusioon (aineosakeste soojusliikumise tulenev keemiliste komponentide jaotumine gaasilises, vedelas või tahkes faasis). Näiteks raamatuploki puhul on täheldatud, et difusioon raamatuploki sees on kiirem kui esi- ja taga lehtedel.

Vanandamiskatseid viiakse läbi väga erinevatel tingimustel. Näiteks ISO Standardi 9706 koostamisel võeti vanandamise tingimustena aluseks temperatuur 80°C ja suhteline õhuniiskus 65%. Lisaks temperatuuri ja niiskuse parameetritele kasutatakse vanandamist valguse ja saasteainete toime (päevavalgus 300-600 nm; gammakiirgus; SO₂, NO₂, NO_x, inertgaas jne).

Toatemperatuuril on temperatuuri mõju paberi lagunemisprotsessidele raskesti mõõdetav ja jälgitav. Kõrgematel temperatuuridel kulgevad lagunemisprotsessid tunduvalt kiiremini ning seetõttu on need ka paremini mõõdetavad.

Van't Hoffi empiirilise reegli kohaselt suureneb temperatuuri tõstmisel 10°C võrra keemiliste reaktsioonide kiirus 2-4 korda. Lihtsa kalkuleerimise tulemusel võrreldes 3 päeva 105°C juures kunstlikku vanandamist 25 aastase vananemisega toatemperatuuril (20°C).

Tegelikkuses on olukord keerulisem, sest kõrgematel temperatuuridel toimuvad protsessid erinevad märkimisväärselt toatemperatuuril toimuvatest protsessidest. Erinevusi on võimalik vähendada nn modelleeritud vanandamissüsteemi kasutades, kus katsetused viiakse läbi erinevatel temperatuuridel (nt 105°, 90°, 80°, 70°, 60°C) ja suhtelise õhuniiskuse sisalduse juures vahemikus 60-30%.

Näitena võib tuua murdetugevuse muutumise vanandamisel erinevatel temperatuuridel juures. Lisaks murdetugevuse väärtuse märgatavale langusele, selgus katsete tulemustest, et pakis olevad paberid vananesid kiiremini kui üksikud lehed (foto 22).

Vanandamise efekti on teadlased täheldanud ka kilestatud pabermaterjalide säilitamisel. Paberi vananemisel tekkivad laguproduktid ei saa eralduda ümbritsevasse keskkonda, luues selliselt saasteainete ja happeliste ühendite poolest rikka mikrokeskkonna, mis põhjustab paberi kiirendatud vananemist.

Hollandi Rahvusarhiivis tehti 1994 aastal eksperiment, mille käigus kahte sorti paberid paigutati 50 lehe kaupa vaakumkile pakendisse (*Archipress* toode, pakendi sees madal hapniku sisaldus). Kasutati pleegitatud puidumassi paberit (pH külma veekstrakti meetodil 6,3) ja mehaanilist puidumassipaberit (pH 5,3). Võrdlusmaterjalina kasutati samu pabereid, mis jäeti kilestatamatult nende kõrvale arhiiviriivulitele seisma. Arhiivihoidlas hoiti stabiilset kliimat (temp 17±1°C, suhteline õhuniiskus 52±3%, pidevalt töötav õhu-

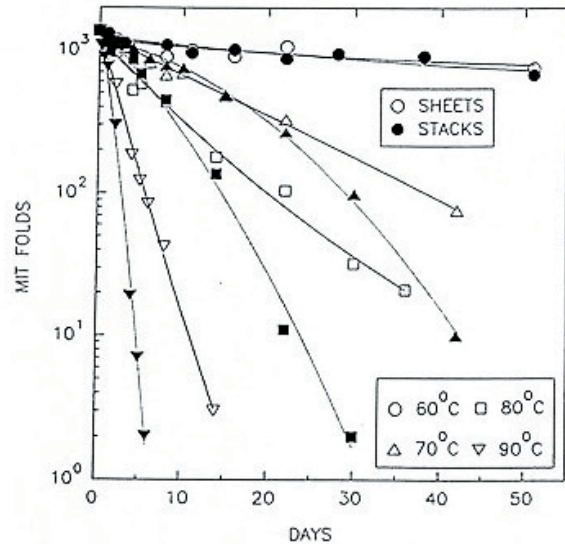


Foto 22. Temperatuuri efekt paberi mehaanilise tugevuse muutusele vanandamise käigus (http://www.loc.gov/preserv/rt/age/age_f1.html).

puhastussüsteem). Üheksa aasta pärast mõõdeti kilepakendis olevaid gaasilisi ühendeid, seejärel avati kilepakendid ja võrreldi mõlemaid pabereid. Peamise ühendina leiti kilepakendist äädikhapet, mis tekib peamiselt ligniini hüdrolüüsil. Võrreldes kilestatamata paberitega olid kilestatud paberid happelisemad 0,5-1 pH ühiku võrra. Samuti olid kilestatud paberid kollasemad, eriti servad. Katsed näitasid, et isegi hapnikuvaes või hapnikuvabas keskkonnas toimus paberi lagunemine kiiremini kui arhiivihoidlas säilitavatel materjalidel (J. Havermans). Samadele tulemustele on jõutud ka Kongressi Raamatukogus läbiviidud uuringutes (http://www.loc.gov/preserv/rt/age/age_f2.html). Põhjus, miks lagunemisprotsessid toimusid kiiremini isegi hapnikuvabas keskkonnas, pole päris veel selge.

Kindlasti peaks silmas pidama, et kilestada ei ole otstarbekas happelisi pabereid ja puidumassi baasil toodetud pabereid (vähemasti tuleks paberid neutraliseerida eelnevalt). Ka fotosid pole õige hoida polüesterkilede vahel, otstarbekas on paigutada need paberümbrikutesse.

Kokkuvõtvalt võib öelda, et kunstlikul vanandamisel ei ole võimalik luua identseid tingimusi, mis vastaksid originaalmaterjali säilitustingimustele. Samuti on probleemseks valdkonnaks olnud siiani katseks valitud paberite sarnasus originaaliga. Seni on katseteks kasutatud peamiselt Whatman paberit. Viimasel ajal on kaltsupaberite uurimiseks hakatud kasutama pabereid, mis on valmistatud vanade meetodite ja tehnoloogiate abil. Kaasaegsema puidumassipaberi uurimisel on selline lähenemine palju komplitseeritum.

Paberi kunstlik vanandamine on eelkõige suhteline meetod, mille abil saab võrrelda erinevate konserveerimismeetodite ja materjalide mõju paberi omadustele ja tema säilivusele. Meetod on hindamatu ka uute paberisortide (nt arhiivipüsiv paber) väljatöötamisel.

5. Kasulik kirjandus

1. Ruuben, Tannar. Analüütiline fotograafia ja materjaliuuringud abiks konserveerimisel-restaureerimisel. (Loengumaterjalid)
2. Kallavus, Urve. Paberi struktuuriuuringud// Eesti raamatu seisund. Projekt Thule: artiklite kogumik. Tallinn, Eesti rahvusraamatukogu, 2000. Lk. 53-62.
3. Lehtaru, Jaan. Paberi analüüsi ja vananemisastme määramise meetodid// Eesti raamatu seisund. Projekt Thule: artiklite kogumik. Tallinn, Eesti rahvusraamatukogu, 2000. Lk. 51-52.
4. Browning, B., L. Analyses of paper. Marcel Dekker Inc. New York, 1969, 342 p
5. ICCROM Paper Conservation Course. Lab notes. 1993, 64 p
6. Schramm, Hans-Peter. Historische Malmaterialen und ihre Identifizierung. Berlin, 1989, 206 p
7. Ferretti, Marco. Scientific Investigations of Works of Arts. ICCROM, Rome, 1993, 81 p
8. Odegaard, Nancy. Material characterization tests for objects of art and archaeology. Archetype Publications, London, 2000, 230 p

Kaitstud bakalaureuse, magistri- ja doktoritööd pabermaterjalide uurimise alal

Bakalaureusetööd:

- Bender, Maie. Tintide elektroforeetiline ja kromatograafiline iseloomustamine. Tartu Riiklik Ülikool, 1967
- Kaseoru, Sigrid. Tintide ja värvainete kromatograafiline uurimine. Tartu Riiklik Ülikool, 1970
- Paas, Raivo. Tänapäeva paber ja selle konserveerimise probleeme. Tallinna Pedagoogiline Instituut, 1989
- Lehtaru, Jaan. Erinevate paberisortide võrdlev keemiline analüüs. Tartu Ülikool, 1990
- Liivet, Marielle. Graafika konserveerimise ja restaureerimise probleemidest. Tallinna Pedagoogiline Instituut, 1990
- Vestenberg, Kersti. Paber ja selle säilimise tagamisest. Tallinna Pedagoogiline Instituut, 1990
- Ventsel, Vilja. Paberi restaureerimine valamismeetodil. Tallinna Pedagoogiline Instituut, 1991
- Maksing, Peeter. Must-valgete fotonegatiivide ja fotode restaureerimine. Tartu Ülikool, 1991
- Sibul, Kriste. Paberil ja teistel materjalidel kasutatavate looduslike palsamite ja vaikude analüüs. Tartu Ülikool, 1991
- Tiidor, Ruth. 19. sajandi esimese poole paberi omaduste uurimine. Tartu Ülikool, 1992
- Kippasto, Lilian. Vesinikperoksiidi toime paberile uurimine
- Nurmeots, Ingrid. Looduslike liimainete kromatograafiline identifitseerimine. Tartu Ülikool, 1994
- Vinter, Kati. Vesimärk ja käsitsipaber. Tallinna Pedagoogikaülikool, 2002
- Kriiska, Kairi. Paberiliikide struktuuri uurimine. Tallinna Tehnikaülikool, 1999

Magistritööd:

- Konsa, Kurmo. Säilikutelise seisund Tartu Ülikooli Raamatukogus. Tallinna Pedagoogikaülikool, 1996
- Lehtaru, Jaan. Paberi struktuuri muutuste uurimine oksüdeerijate ja redutseerijate toimel paberi pleegitamise protsessis. Tartu Ülikool, 1997
- Kriiska, Kairi. Erinevatest ajalooperioodidest pärinevate paberite omaduste uurimine, Tallinna Tehnikaülikool, 2002.
- Virro, Kristina. SEM/EDS-i sobivuse hindamine ajaloolist väärtust omavate objektide uurimisel üldraua hulga määramise näitel raudgallustindis vanadel käsikirjadel. Tartu Ülikool, 2005
- Joa, Kelly. Enamkasutatavate paberi konserveerimismeetodite võrdlus ja nende sobivus tugevalt vananenud paberi konserveerimiseks raamatukogudes. Tallinna Tehnikaülikool, 2006

Doktoritööd:

- Konsa, Kurmo. Eestikeelsete trükiste seisundi uuring. Tallinna Pedagoogikaülikool, 2003

