



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ

«Συντήρηση της Πολιτιστικής Κληρονομιάς»

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

«Συντήρηση ένυδρου ανασκαφικού ξύλου με μελαμίνη-φορμαλδεΰδη: Μελέτη επιπτώσεων της μεθόδου στις ιδιότητες του ξύλου»

Μαρία Βλατά

AM: mscsaet_18013

Επιβλέπουσα:

Αναστασία Πούρνου

Αθήνα, Ιούλιος 2022



UNIVERSITY OF WEST ATTICA

SCHOOL OF APPLIED ARTS & CULTURE

DEPARTMENT OF CONSERVATION OF ANTIQUITIES AND WORKS OF ART

«Conservation of Cultural Heritage»

DIPLOMA THESIS

***«Conservation of waterlogged wood with melamine –
formaldehyde: Investigating the impact of the method on wood properties»***

Maria Vlata

RN: mscsaet_18013

Supervisor

Anastasia Pournou

Athens, July 2022

**«Συντήρηση ένυδρου ανασκαφικού ξύλου με μελαμίνη-φορμαλδεΐδη:
Μελέτη επιπτώσεων της μεθόδου στις ιδιότητες του ξύλου»**

"Μαρία Βλατά"

Επιβλέπουσα / Πρόεδρος της τριμελούς επιτροπής

Αναστασία Πούρνου

Καθηγήτρια Πα.Δ.Α.

Μέλη Επιτροπής

Αναστασία Πούρνου

Μαρία Πέτρου

Σταυρούλα Ράπτη

Η μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

A/α	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
	Αναστασία Πούρνου	Καθηγήτρια στο Τμήμα Σ.Α.Ε.Τ. του Πα.Δ.Α.	
	Μαρία Πέτρου	Επιστημονικός Συνεργάτης στο Τμήμα Σ.Α.Ε.Τ. του Πα.Δ.Α.	
	Σταυρούλα Ράπτη	Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό στο Τμήμα Σ.Α.Ε.Τ. του Πα.Δ.Α.	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο/η κάτωθι υπογεγραμμένος/η Μαρία Βλατά του Γεωργίου, με αριθμό μητρώου mscsaet_18013 φοιτητής/τρια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Συντήρηση της Πολιτιστικής Κληρονομιάς» του Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης της Σχολής Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, δηλώνω ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της, είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

**Επιθυμώ την απαγόρευση πρόσβασης στο πλήρες κείμενο της εργασίας μου μέχρι 12 μήνες και έπειτα από αίτηση μου στη Βιβλιοθήκη και έγκριση του επιβλέποντα καθηγητή.*

Ο/Η Δηλών/ούσα

*** Ονοματεπώνυμο /Ιδιότητα**

Μαρία Βλατά

Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα
(Υπογραφή)



**** Εάν κάποιος επιθυμεί απαγόρευση πρόσβασης στην εργασία για χρονικό διάστημα 6-12 μηνών (embargo), θα πρέπει να υπογράψει ψηφιακά ο/η επιβλέπων/ουσα καθηγητής/τρια, για να γνωστοποιεί ότι είναι ενημερωμένος/η και συναινεί. Οι λόγοι χρονικού αποκλεισμού πρόσβασης περιγράφονται αναλυτικά στις πολιτικές του Ι.Α. (σελ. 6):***

https://www.uniwa.gr/wp-content/uploads/2021/01/%CE%A0%CE%BF%CE%BB%CE%B9%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%B5%CC%81%CF%82_%CE%99%CE%B4%CF%81%CF%85%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CF%85%CC%81_%CE%91%CF%80%CE%BF%CE%B8%CE%B5%CF%84%CE%B7%CF%81%CE%B9%CC%81%CE%BF%CF%85_final.pdf

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ – ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ	7
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	8
ABSTRACT	9
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
1.1 Ένυδρο αρχαιολογικό ξύλο	10
1.1.1 Ενεργητική συντήρηση ένυδρου αρχαιολογικού ξύλου	11
1.1.1.1 Μέθοδοι πλήρωσης με μη ενεργά υλικά.....	12
1.1.1.2 Μέθοδοι πλήρωσης με ενεργά υλικά.....	13
1.1.1.2.1 Μελαμίνη – φορμαλδεΰδη	14
1.1.1.3 Μέθοδοι ξήρανσης	16
1.1.1.3.1 Λυοφιλίωση/λυοφιλοποίηση	16
1.1.1.4 Μέθοδος «πλήρωσης-ξήρανσης» με PEG και λυοφιλίωση	17
1.2 Σκοποί και στόχοι της εργασίας	18
2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ	19
2.1 Προετοιμασία δοκιμών	19
2.1.1 Κοπή δοκιμών.....	19
2.1.2 Κατηγοριοποίηση – Ομαδοποίηση δοκιμών.....	21
2.2 Προσδιορισμός κατάστασης διατήρησης.....	21
2.2.1 Αναγνώριση δασοπονικού είδους	21
2.2.2 Τεκμηρίωση μικρομορφολογίας και κυτταρικών αλλοιώσεων.....	22
2.2.3 Προσδιορισμός φυσικών ιδιοτήτων και αντίστασης στη διάτρηση	25
2.2.3.1 % Περιεχόμενη υγρασία (U).....	26
2.2.3.2 Βασική πυκνότητα (R).....	26
2.2.3.2.1 Μέθοδος με ζύγιση στο νερό και στον αέρα.....	27
2.2.3.2.2 Βαρυμετρική – ογκομετρική μέθοδος με ξήρανση στους 102±3 °C	28
2.2.3.3 % Ρίκνωση (β).....	28
2.2.3.4 Προσδιορισμός αντίστασης στη διάτρηση	30
2.2.4 Προσδιορισμός χημικής σύστασης.....	31
2.2.4.1 Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (EDS).....	31
2.2.4.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier – FTIR.....	32
2.3 Μέθοδοι συντήρησης.....	33
2.3.1 Παραμετροποίηση της μεθόδου “μελαμίνης – φορμαλδεΰδης”.....	33
2.3.1.1 Ρύθμιση του pH	34
2.3.1.2 Αλληλεπιδράσεις ξύλου – pH διαλύματος.....	34
2.3.1.3 Δοκιμές θολερότητας	35

2.3.1.4	Περιτύλιξη	36
2.3.1.5	Θερμοκρασία και χρόνος σκλήρυνσης	37
2.3.2	Πρωτόκολλο εφαρμογής μεθόδου μελαμίνης – φορμαλδεΐδης	38
2.3.3	Μέθοδοι συντήρησης.....	39
2.3.3.1	Προετοιμασία δοκιμών πριν τη συντήρηση.....	40
2.3.3.1.1	Δοκίμια για φυσικοχημικές αναλύσεις.....	40
2.3.3.2	Μελαμίνη – φορμαλδεΐδη (Kauramin 800).....	43
2.3.3.3	Εμποτισμός με πολυαιθυλενική γλυκόλη και λυοφιλίωση	48
2.3.4	Αξιολόγηση μεθόδων συντήρησης	51
2.3.4.1	Συντελεστής αντιρίκνωσης (Σ.Α.).....	51
2.3.4.2	Μεταβολή χρώματος.....	51
2.3.4.3	Μεταβολή στιλπνότητας.....	55
2.3.4.4	Χημική σύσταση και μικρομορφολογία.....	56
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	57
3.1 Κατάσταση διατήρησης	57
3.1.1	Αναγνώριση δασπονικού είδους	57
3.1.2	Τεκμηρίωση μικρομορφολογίας και κυτταρικών αλλοιώσεων.....	58
3.1.3	Προσδιορισμός φυσικών ιδιοτήτων.....	62
3.1.3.1	Προσδιορισμός αντίστασης στη διάτρηση	63
3.1.4	Προσδιορισμός χημικής σύστασης.....	64
3.1.4.1	Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS).....	64
3.1.4.2	Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier – FTIR.....	65
3.2 Μέθοδοι συντήρησης	68
3.2.1	Μακροσκοπική εικόνα των συντηρημένων δοκιμών	68
3.2.1.1	Συντήρηση με διαλύματα πολυαιθυλενικής γλυκόλης και λυοφιλίωση	68
3.2.1.2	Συντήρηση με μελαμίνη – φορμαλδεΐδη (Kauramin 800).....	69
3.2.2	Αξιολόγηση μεθόδων συντήρησης	71
3.2.2.1	Συντελεστής αντιρίκνωσης (Σ.Α.).....	71
3.2.2.2	Χρώμα και μακροσκοπική εικόνα δοκιμών μετά τις μεθόδους συντήρησης.....	72
3.2.2.2.1	Εμποτισμός με πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG) και λυοφιλίωση	73
3.2.2.2.2	Εμποτισμός με μελαμίνη – φορμαλδεΐδη (Kauramin 800).....	75
3.2.2.3	Στιλπνότητα δοκιμών μετά τις μεθόδους συντήρησης.....	77
3.2.2.3.1	Εμποτισμός με πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG) και λυοφιλίωση	77
3.2.2.3.2	Εμποτισμός με μελαμίνη – φορμαλδεΐδη (Kauramin 800).....	79
3.2.2.4	Μορφολογικές αλλοιώσεις	80
3.2.2.4.1	Εμποτισμός με πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG) και λυοφιλίωση	80
3.2.2.4.2	Εμποτισμός με μελαμίνη – φορμαλδεΐδη (Kauramin 800).....	82

3.2.2.5	<i>Μεταβολές στη χημική σύσταση</i>	85
3.2.2.5.1	<i>Εμποτισμός με πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG) και λυοφιλίωση</i>	85
3.2.2.5.2	<i>Εμποτισμός με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη (Kauramin 800)</i>	87
4.	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	89
4.1	Αξιολόγηση κατάστασης διατήρησης του υπό μελέτη υλικού	89
4.1.1	Μακροσκοπικές και μορφολογικές ιδιότητες	89
4.1.2	Αντίσταση στη διάτρηση – Φυσικές ιδιότητες	89
4.1.3	Χημική σύσταση	90
4.2	Αξιολόγηση των μεθόδων συντήρησης	90
4.2.1	Διαστασιακή σταθεροποίηση και Συντελεστής Αντιρίκνωσης	90
4.2.2	Μεταβολές στο χρώμα των συντηρημένων δοκιμίων	91
4.2.3	Μεταβολές στη στιλπνότητα των συντηρημένων δοκιμίων	91
4.2.4	Μορφολογικές αλλοιώσεις.....	92
4.2.4.1	<i>Εμποτισμός με πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG) και λυοφιλίωση</i>	92
4.2.4.2	<i>Εμποτισμός με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη (Kauramin 800)</i>	92
4.2.5	Αλλαγές στη χημική σύσταση	94
4.3	Γενικά συμπεράσματα	95
4.4	Μελλοντική έρευνα	96
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	97
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	105
	ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΗ ΣΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟΥ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΡΙΤΩΝ	111

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ – ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ

Για την εκπόνηση της παρούσας Διπλωματικής εργασίας θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον κ. Αθ. Καραμπότσο, Συντηρητή Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, Ε.ΤΕ.Π. του Τμήματος Σ.Α.Ε.Τ., για την πολύτιμη βοήθειά του κατά την προετοιμασία και την εξέταση των δειγμάτων ξύλου με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), αλλά και για την βοήθεια του για την λειτουργία του συστήματος λυοφιλίωσης. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά την κα Σ. Ράπτη, Συντηρήτρια Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, Ε.ΔΙ.Π. του Τμήματος Σ.Α.Ε.Τ., για την στήριξη, την καθοδήγηση, και την πολύτιμη βοήθειά της κατά την προετοιμασία και την εξέταση των δειγμάτων με φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR). Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρία BASF Hellas S.A. και την υπεύθυνη τμήματος πωλήσεων κα. Χ. Τσολάκη για την ευγενική παραχώρηση δείγματος 5L της ρητίνης «Kauramin® 800». Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον κ. Α. Σαμπατάκο Συντηρητή Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης για την στήριξη, την διάθεση μικροεξοπλισμού και την πολύτιμη βοήθειά του για την δημιουργία δοκιμίων, όπως επίσης και την κα. Μ. Γιαννουλάκη, Συντηρήτρια Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης Ακαδημαϊκό Υπότροφο του Τμήματος Σ.Α.Ε.Τ., για την στήριξη, την καθοδήγηση και την βοήθειά της στην προμήθεια αναλώσιμων υλικών. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, την επιβλέπουσα καθηγήτρια της εργασίας κα. Α. Πούρνου, Συντηρήτρια Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης και Καθηγήτρια του Τμήματος Σ.Α.Ε.Τ., για την καθοδήγησή της, την στήριξη και την αφιέρωση πολύτιμου χρόνου, την υπομονή της, την εμπύχωσή της και την συνολική βοήθεια της από τη σύλληψη έως και την ολοκλήρωση του θέματος της παρούσας εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διπλωματική εργασία πραγματεύεται την μελέτη των επιπτώσεων της μεθόδου "μελαμίνης – φορμαλδεΰδης" (ΜΦ) στις ιδιότητες του αρχαιολογικού ξύλου. Η εν λόγω μέθοδος έχει εφαρμοσθεί στο παρελθόν στη συντήρηση ένυδρου ανασκαφικού ξύλου με αξιοσημείωτα προβλήματα. Παρά ταύτα, τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναβιώσει σε διάφορες χώρες, χωρίς όμως να έχουν περεταίρω μελετηθεί οι αρνητικές συνέπειές της στο ξύλο. Στόχος της εργασίας ήταν η εκ νέου αξιολόγηση της μεθόδου με βάση τις φυσικοχημικές και μορφολογικές ιδιότητες του ξύλου μετά την εφαρμογή της ΜΦ.

Χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια από ένυδρο ανασκαφικό ξύλο Ελάτης Κεφαλληνιακής (*Abies cephalonica*, Loud.). Η κατάσταση διατήρησής του αξιολογήθηκε με βάση τις φυσικές του ιδιότητες, βαρυμετρικά και ογκομετρικά, τις χημικές με FT-IR και EDS, και τις μορφολογικές με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Στη συνέχεια, τα δοκίμια συντηρήθηκαν με τη μέθοδο ΜΦ, όπου εμποτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα 25%v/v ρητίνης Kauramin 800®, 10%v/v τριαιθυλενικής γλυκόλης, 5%w/v ουρίας και 0,5%v/v τριαιθανολαμίνης. Για συγκριτικούς λόγους εφαρμόστηκε σε δοκίμια και η μέθοδος της λυοφιλίωσης με προεμποτισμούς σε υδατικά διαλύματα πολυαιθυλενικής γλυκόλης (PEG) σε μοριακά βάρη 400/4000, η οποία θεωρείται ως η πλέον επιτυχημένη και καθιερωμένη μέθοδος συντήρησης. Οι δυο μέθοδοι αξιολογήθηκαν με βάση την διαστασιακή σταθερότητα που παρείχαν στο ανασκαφικό ξύλο, τις αλλαγές στην χημική σύστασή του, την μικρομορφολογία του και τις οπτικές ιδιότητες της επιφάνειάς του, όπως το χρώμα και η στιλπνότητα.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν έδειξαν ότι και οι δύο μέθοδοι συντήρησης παρείχαν διαστασιακή σταθερότητα στο υλικό. Παρά ταύτα, το ξύλο που συντηρήθηκε με ΜΦ εμφάνισε ευθρυπτότητα σε κυτταρικό επίπεδο η οποία παρατηρήθηκε στο SEM ως παρουσία υπολειμμάτων θραύσης των κυτταρικών στρώσεων. Επίσης, τα δοκίμια με ΜΦ παρουσίασαν σημαντική αλλαγή του χρώματός τους (ΔE^*), η οποία στο σύστημα CIELab εμφανίστηκε ως μετατόπιση σε πιο κίτρινους τόνους (b^*) και ως αύξηση της φωτεινότητας (L^*) σε σχέση με τα λυοφιλιωμένα δοκίμια. Παρόμοιες τιμές στιλπνότητας καταγράφηκαν και για τις δύο μεθόδους.

Τα πιο σημαντικά ευρήματα της μελέτης αυτής θεωρούνται ότι είναι τα αποτελέσματα που αφορούν τόσο την υπερδομή όσο και την χημική σύσταση του συντηρημένου ξύλου με ΜΦ, τα οποία υπέδειξαν ότι η μέθοδος ΜΦ έχει προκαλέσει σοβαρή αλλοίωση στο υλικό. Η χημική αλλοίωση παρουσιάστηκε ειδικότερα στη λιγνίνη, και πιθανότατα συντελέσθη κατά τη διάρκεια των εμποτισμών λόγω του αλκαλικού pH των διαλυμάτων ή/και κατά τον πολυμερισμό της ρητίνης που πιθανότατα τροποποίησε χημικά το αυθεντικό υλικό δημιουργώντας αναντίστρεπτους νέους χημικούς δεσμούς μεταξύ ξύλου και ΜΦ. Περεταίρω έρευνα θεωρείται αναγκαία ώστε να κατανοηθεί ο μηχανισμός αυτής της χημικής αλλοίωσης και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μεθόδου μελαμίνης – φορμαλδεΰδης και ένυδρου ξύλου.

Λέξεις κλειδιά: Συντήρηση, ένυδρο ξύλο, μελαμίνη – φορμαλδεΰδη, Kauramin® 800, λυοφιλίωση

ABSTRACT

The present dissertation is a study on the effects of the "melamine-formaldehyde" (MF) method on the properties of archaeological wood. Although this method has been used in the past in the conservation of waterlogged excavated wood with significant drawbacks, in recent decades it has been revived in various countries, nonetheless it hasn't been further studied for its negative effects on wood. The aim of this study was to reevaluate the method based on the physicochemical and morphological properties of wood after the MF application. For comparative reasons the method was evaluated in relation to the most common and successful conservation method, which is the impregnation with polyethylene glycol (PEG) and freeze-drying.

Waterlogged samples of Greek fir (*Abies cephalonica*, Loud.) were used in this study. The state of preservation of the material was evaluated based on its physical properties gravimetrically and volumetrically, its chemistry with FT-IR and EDS analysis and its morphological properties with Scanning Electron Microscopy (SEM). Samples were conserved with the MF method using an aqueous solution of 25% v/v Kauramin® 800 resin, 10%v/v triethylene glycol, 5%w/v urea and 0.5%v/v triethanolamine. For comparative reasons the freeze-drying method was applied on samples that have been pre-impregnated in a PEG aqueous solution of 400 and 4000 molecular weights. Both methods were evaluated based on the dimensional stability of the conserved wood, its chemical composition, its micro-morphology and its surface optical properties, such as color and gloss.

Results obtained showed that both methods provided dimensional stability to the material. Nevertheless, the MF-treated wood exhibited brittleness at the cellular level, which was shown in SEM as fractured layers' debris. Furthermore, MF-treated samples presented a significant change in their (ΔE^*), which in the CIELab color space appeared as a shift to more yellow tones (b^*) and as an increase in brightness (L^*) compared to the freeze-dried samples. Similar values of gloss were recorded for both methods.

The most important findings of this study are considered to be the results concerning both the ultrastructure and the chemical composition of the MF-treated wood, which indicated that MF has seriously altered the original material. Chemical alteration was mostly evident in lignin and it is assumed that was caused either during impregnation due to the alkaline pH of the solutions and/or due to the polymerization of the resin which chemically modified the original material by the creation of irreversible bonds between wood and MF.

Further research is considered necessary to understand the mechanism of this chemical modification and the interactions between the MF resin and waterlogged archaeological wood.

Keywords: Conservation, waterlogged wood, melamine – formaldehyde, Kauramin® 800, freeze drying

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ένυδρο αρχαιολογικό ξύλο

Το ξύλο ως λιγνοκυτταρινικό οργανικό υλικό, όταν παραμείνει για μεγάλα χρονικά διαστήματα, που κυμαίνονται από δεκαετίες έως και χιλιάδες χρόνια, σε υδατοκορεσμένα περιβάλλοντα υδάτινων οικοσυστημάτων όπως λίμνες, ποτάμια, υγρότοποι, θάλασσα αλλοιώνεται από διάφορους βιοτικούς και αβιοτικούς παράγοντες φθοράς (Pournou 2020). Η αλλοίωση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της χημικής σύστασης του ξύλου όπως και των μορφολογικών και μηχανικών του ιδιοτήτων, που συντελούν σε σημαντική υποβάθμιση του υλικού (Florian 1990, Hedges 1990, Wilson et al. 1993, Πούρνου 2006). Η αλλοίωση συσχετίζεται πάντα με αυξημένη περιεχόμενη υγρασία του ξύλου, που χαρακτηρίζεται ως «ένυδρο» (εν + ύδωρ), και η οποία μπορεί να περιέχεται μερικώς (υγρό ξύλο), ή και να πληροί ολοκληρωτικά το πορώδες του (ξύλο κορεσμένο σε νερό, ή υδατοκορεσμένο ξύλο) (Grattan 1987, Jordan 2001).

Η μορφή και ο ρυθμός αλλοίωσης του ξύλου εξαρτώνται από αρκετούς παράγοντες, όπως το βοτανικό του είδος, τη φυσική του αντοχή, τις συνθήκες χρήσης του πριν την ταφή, την διάρκεια ταφής, και κυρίως το περιβάλλον ταφής και των παραγόντων φθοράς που επικρατούσαν σε αυτό (Βουλγαρίδης 1996, Pournou 2020).

Το ένυδρο ξύλο μετά την αποκάλυψή του αν αφεθεί να στεγνώσει, ρικνώνεται ανισότροπα, με αποτέλεσμα να υφίσταται δραματικές διαστασιακές αλλαγές και να παρουσιάζει φαινόμενα παραμόρφωσης, στρέβλωσης, ρηγμάτωσης, έως και πλήρους κατάρρευσης (Grattan 1987, Florian 1990, Passialis 1997). Η ρίκνωση σε σοβαρά αλλοιωμένο ξύλο προκαλεί ακτινικές, εφαπτομενικές και εγκάρσιες ραγαδώσεις, οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα κυβοειδείς θραύσεις και αποφλοιώσεις. Η κατάρρευση εκφράζεται με διαμήκεις ρηγματώσεις προσανατολισμένες ακτινικά ή εφαπτομενικά, με παραμορφώσεις και στρεβλώσεις (Florian 1990). Οι πιο καταστροφικές επιπτώσεις της ξήρανσης οφείλονται στις διαφορετικές τάσεις που ασκούνται κατά την ξήρανση, ενώ ποικίλουν ακόμα και στο ίδιο κομμάτι ξύλου. Η επιφάνεια του ξύλου συνήθως είναι πιο αλλοιωμένη από το εσωτερικό του, και υφίσταται τις πιο σοβαρές αλλαγές, με αποτέλεσμα να προκαλούνται και νέες εσωτερικές τάσεις λόγω της ανομοιόμορφης διαστασιακής μεταβολής των διαφορετικά αλλοιωμένων ιστών (Florian 1990). Για τη αποφυγή αυτών των καταστροφικών συνεπειών που προκαλείται από τη μη ελεγχόμενη ξήρανση του ένυδρου ανασκαφικού ξύλου, αναπτύχθηκαν πολλές μέθοδοι ενεργητικής συντήρησης που αποσκοπούν κυρίως στην διατήρηση των ένυδρων διαστάσεων του ξύλου και των μορφολογικών χαρακτηριστικών του (Spriggs 2000, Πούρνου 2006, Χατζητουλούσης 2006, Watkins-Kenney 2020).

1.1.1 Ενεργητική συντήρηση ένυδρου αρχαιολογικού ξύλου

Η ενεργητική συντήρηση του ένυδρου αρχαιολογικού ξύλου περιλαμβάνει μία πληθώρα μεθόδων που επιδιώκουν να εμποδίσουν την καταστροφικές συνέπειες της μη ελεγχόμενης απομάκρυνσης του περιεχόμενου νερού του, καθώς κατά την εξάτμιση δημιουργούνται τάσεις στα τριχοειδή του (capillary tensions), από τους μηνίσκους του νερού. Η εφαρμογή των μεθόδων συντήρησης πραγματοποιείται στηριζόμενη κυρίως στο βαθμό αλλοίωσης του ξύλου (Barbour 1990), και προϋποθέτει την χρήση υλικών και κατάλληλου εξοπλισμού προσαρμοσμένου στις ανάγκες της κάθε περίπτωσης.

Σκοπός των μεθόδων ενεργητικής συντήρησης είναι τα συντηρημένα αντικείμενα να σταθεροποιηθούν διαστασιακά και να προσεγγίζουν όσο το δυνατόν περισσότερο το σχήμα και τις διαστάσεις που είχαν όσο βρίσκονταν στην ένυδρη κατάσταση εύρεσής τους (Grattan & Clarke 1987), αλλά και να διατηρούν κάποιες από τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητές τους (Πούρνου 2006). Έχοντας αυτόν το σκοπό άρχισαν να δοκιμάζονται και να εφαρμόζονται διάφορες τεχνικές και μέθοδοι, με πρώτη την μέθοδο της στυπτηρίας [the alum method (aluminium potassium sulphate) στην Δανία, μία μέθοδο εμποτισμού που εφαρμόστηκε από τον Herbs, στα μέσα του 19ου αιώνα (Grattan & Clarke 1987, Madsen et al. 2001). Στις μέρες μας εφαρμόζονται δεκάδες μέθοδοι συντήρησης ένυδρου ξύλου και παραλλαγές αυτών, οι οποίες επιλέγονται ανάλογα με τις ανάγκες κάθε περίπτωσης (Giachi et al. 2010).

Οι κύριες μέθοδοι ενεργητικής συντήρησης ομαδοποιούνται σύμφωνα με τους Grattan and Clarke 1987, Unger et al. 2001, Gregory et al 2012, Broda and Hill 2021) σε:

α) μεθόδους πλήρωσης, όπου το νερό του ξύλου αντικαθίσταται με χημικές ουσίες εφαρμόζοντας τεχνικές ψεκασμού ή εμποτισμού (Barbour 1990),

β) μεθόδους ξήρανσης, εφαρμόζοντας τεχνικές απομάκρυνσης του περιεχόμενου νερού από το ξύλο,

γ) συνδυασμούς μεθόδων "πλήρωσης" και "ξήρανσης" του ξύλου, οι οποίες χρησιμοποιούνται πιο συχνά, για την διαστασιακή σταθερότητα, την αύξηση μηχανικής αντοχής και την βελτίωση της υφής και του χρώματος του ξύλου. Πρόκειται για τεχνικές πλήρωσης του υλικού με στερεωτικές ουσίες πριν από την εφαρμογή της ξήρανσης, αλλά και συνδυασμούς τεχνικών που διευκολύνουν την εισαγωγή υλικών πλήρωσης μέσα στο ξύλο, που μπορεί να μην είναι πάντα υδατοδιαλυτά.

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται, και οι οποίες σχετίζονται με **i)** μεθόδους πλήρωσης με μη ενεργά υλικά όπως η πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG), **ii)** μεθόδους πλήρωσης με ενεργά υλικά όπως η μελαμίνη-φορμαλδεΰδη, **iii)** τη μέθοδο ξήρανσης με λυοφιλίωση και, **iv)** την συνδυαστική μέθοδο «πλήρωσης-ξήρανσης» με PEG και λυοφιλίωση.

1.1.1.1 Μέθοδοι πλήρωσης με μη ενεργά υλικά

Οι πιο συχνά εφαρμοζόμενες μέθοδοι πλήρωσης με μη ενεργά υλικά είναι οι εμποτισμοί με υδατικά διαλύματα πολυαιθυλενικής γλυκόλης (*Polyethylene glycol, PEG*) και σπανιότερα οι εμποτισμοί με υδατικά διαλύματα σακχάρων.

Η πλήρωση με PEG, είναι ίσως η πιο διαδεδομένη μέθοδος πλήρωσης και εφαρμόζεται συνήθως με εμποτισμούς, όπου αντικαθίσταται σταδιακά το νερό του ξύλου με πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG). Μετά τον εμποτισμό, και εφόσον το ~60-80% του περιεχόμενου νερού έχει αντικατασταθεί με PEG, το ξύλο αφήνεται να στεγνώσει (Grattan & Clarke 1987). Η PEG είναι ένα συνθετικό πολυμερές που αποτελείται από αλυσίδες μορίων αιθυλενικής γλυκόλης, ενώ παράγεται σε διάφορα μοριακά βάρη (MB), τα οποία εμφανίζουν διαφορετική υγροσκοπικότητα και διεισδυτική ικανότητα στην δομή του ξύλου, και επιλέγονται βάσει της κατάστασης διατήρησης του ξύλου (Hoffmann & Jones 1990). Τα μικρότερα MB, συνήθως χρησιμοποιούνται για να ενδυναμώσουν τα κυτταρικά τοιχώματα και τα μεγαλύτερα MB για να πληρώσουν τις κυτταρικές κοιλότητες και τα κενά που έχουν δημιουργηθεί κατά την υποβάθμιση του υλικού, ενώ πολλές φορές συνδυάζονται μικρά και μεγάλα MB, ώστε να ανταποκριθούν σε ανομοιόμορφο βαθμό αλλοίωσης ξύλου (Grattan & Clarke 1987). Η ευρεία χρήση της PEG ως υλικό συντήρησης ένυδρου ξύλου οφείλεται στα πολλαπλά πλεονεκτήματά της καθώς, i) τα αντικείμενα σταθεροποιούνται διαστασιακά, ii) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλά συστήματα εφαρμογής όπως, θερμαινόμενα υδατόλουτρα, συστήματα ψεκασμού, επιφανειακές στερεώσεις, και σε σύστημα λυοφιλίωσης, iii) είναι εύκολη στην εφαρμογή, iv) είναι χαμηλής τοξικότητας, v) είναι παγκοσμίως διαθέσιμη στο εμπόριο, vi) είναι χαμηλού κόστους και, vii) είναι σχετικά αντιστρέψιμη (Πούρνου 2006). Υπάρχουν όμως και αρκετά μειονεκτήματα που δυσχεραίνουν την χρήση της, όπως είναι οι αρκετά μεγάλοι χρόνοι, αλλά και συχνά οι υψηλές θερμοκρασίες που χρειάζεται για να επιτύχουν οι εμποτισμοί, καθώς η διείσδυση της PEG στο ξύλο γίνεται με αργούς ρυθμούς (Florjanc 1990). Επίσης οξειδώνει μέταλλα και είναι ένα βιοαλλοιώσιμο υλικό, με μεγάλη υγροσκοπικότητα, ενώ επιπρόσθετα προβλήματα παρουσιάζονται, καθώς μπορεί να οξειδωθεί και να αποικοδομηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες με παρουσία οξυγόνου. Ακόμα, μετά την συντήρηση συχνά συναντάται αλλαγή στο χρώμα των αντικειμένων (γίνεται αρκετά σκουρότερο) (Cook and Grattan 1984), σημαντική αύξηση του βάρους, καθώς και πιθανή κάλυψη των λεπτομερειών στην επιφάνειά τους. Στην πλήρωση με σάκχαρα, χρησιμοποιούνται δισακχαρίτες όπως η σουκρόζη ή η τρεχαλόζη, τα οποία είναι αδρανή υλικά μηδενικής τοξικότητας και χαμηλού κόστους, αλλά εμφανίζουν και αρκετά μειονεκτήματα, όπως χαμηλή διεισδυτικότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χαμηλή αντοχή στην βιοπροσβολή (Πούρνου 2006).

1.1.1.2 Μέθοδοι πλήρωσης με ενεργά υλικά

Πρόκειται κυρίως για μεθόδους πλήρωσης με συνθετικές ρητίνες που πολυμερίζονται *in situ*, και με έλαια σιλικόνης. Μία μέθοδος εμποτισμού του ξύλου με μια μη υδατοδιαλυτή συνθετική ρητίνη που εφαρμόζεται στο ARC-Nucléart, περιλαμβάνει την αντικατάσταση του νερού με έναν οργανικό διαλύτη (ακετόνη), ο οποίος γίνεται φορέας για την εισαγωγή της ρητίνης (στυρενίου-πολυεστέρα) μέσα στο ξύλο. Στη συνέχεια, η ρητίνη στερεοποιείται όταν το ξύλο υποβληθεί σε ακτινοβολία - γ, από μία πηγή κοβαλτίου 60. Η μέθοδος, ενώ προσδίδει μηχανική αντοχή στο ξύλο, δεν είναι αντιστρεπτή και δεν έχει ικανοποιητικό αισθητικό αποτέλεσμα αφού το ξύλο αποκτά μία πλαστική υφή (Πούρνου 2006).

Σε αυτή την ομάδα μεθόδων ανήκει και η μέθοδος πλήρωσης με έλαια σιλικόνης, κατά την οποία το ξύλο αφυδατώνεται με εναλλαγές διαλυτών, ενώ υπό κενό εμποτίζεται με μίγμα που περιέχει έλαιο σιλικόνης και έπειτα ξηραίνεται με την παρουσία καταλύτη που εξατμίζεται στους 52°C (Unger et al. 2001). Τα αποτελέσματα είναι θετικά ως προς το χρώμα και τις διαστάσεις αν και το ξύλο αποκτά μια "λαστιχένια" υφή. Επιπλέον είναι μια μη αντιστρεπτή μέθοδος, με πιθανή επικινδυνότητα για την υγεία του συντηρητή και την ασφάλεια του εργαστηρίου λόγω της χρήσης τοξικών διαλυτών, εμφανίζει πολυπλοκότητα στην εφαρμογή της, ενώ παράλληλα είναι ακατάλληλη για μεγάλα αντικείμενα (Smith 1999, 2002, Πούρνου 2006).

Τέλος, μία μέθοδος εμποτισμού με ρητίνες είναι η μέθοδος μελαμίνης - φορμαλδεΰδης, η οποία δημιουργεί πλέγμα στην δομή του ξύλου λόγω του πολυμερισμού που πραγματοποιείται στο εσωτερικό του με την βοήθεια θερμότητας και παρουσίας όξινου καταλύτη (Grattan and Clarke 1987). Σταθεροποιεί τις διαστάσεις του, αλλά παράλληλα είναι μη αντιστρεπτή, υψηλού κόστους και μπορεί να κιτρινίσει σε βάθος χρόνου αν αποπολυμεριστεί (Κάββουρας 2000). Επιπλέον η χρήση των τοξικών υλικών που περιέχει, εγκυμονεί κινδύνους για την υγεία του συντηρητή και δεν συνάδει με τους κανόνες ασφαλείας των εργαστηρίων (Πούρνου 2006).

Λόγω του ότι η μέθοδος αυτή είναι αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας, ακολουθούν κάποια αναλυτικότερα βιβλιογραφικά στοιχεία.

1.1.1.2.1 Μελαμίνη – φορμαλδεΰδη

Στις αρχές της δεκαετίας του '60, πρωτοεμφανίζεται η εφαρμογή μελαμίνης – φορμαλδεΰδης για τη συντήρηση ένυδρου αρχαιολογικού ξύλου στη Σοβιετική Ένωση, τη Γερμανία, την Πολωνία και την Ελβετία, με ένα προϊόν παρασκευασμένο από την CIBA, με την ονομασία «Arigal C», (Mühlethaler 1973, Grattan and Clarke 1987). Τη δεκαετία του '70, η παραγωγή της Arigal-C διακόπτεται και η CIBA-GEIGY δημιουργεί ένα αντίστοιχο προϊόν με την ονομασία «Lyofix DML» (Wittkörper 1998). Το 1977, ο Ebert μελετά το υλικό Lyofix ως υποκατάστατο της Arigal C για τη συντήρηση ένυδρου ξύλου (Unger et al 2001), ενώ παράλληλα ο Haas το 1979 αναπτύσσει ένα εναλλακτικό πρωτόκολλο για την αντικατάσταση της Arigal C (Grattan and Clarke 1987).

Η μελαμίνη – φορμαλδεΰδη συνέχισε να χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια όλων αυτών των ετών, καθώς παρουσίαζε ορισμένα **πλεονεκτήματα**, όπως είναι i) η *διαστασιακή σταθερότητα*, ii) η *δυνατότητα εφαρμογής σε σχετικά μεγάλης κλίμακας αντικείμενα*, iii) το *χαμηλό κόστος της ρητίνης*, iv) η *σχετική μικρή χρονική διάρκεια εφαρμογής της μεθόδου*, v) η *αποτελεσματικότητα σε κακής κατάστασης διατήρησης αντικείμενα* και vi) η *αντίσταση στην βιοπροσβολή*, ενώ vii) δεν έχει αναφερθεί να προκαλεί διάβρωση μεταλλικών στοιχείων σε ένυδρα ξύλα μετά την συντήρησή τους (Unger et al 2001, Broda and Hill 2021). Ως εκ τούτου, τα προϊόντα μελαμίνης – φορμαλδεΰδης, συνέχισαν να χρησιμοποιούνται τις δεκαετίες του 1980 και του 1990, ενώ παράλληλα πραγματοποιούνταν ορισμένες μελέτες για την αξιολόγησή τους σε σύγκριση με άλλες μεθόδους συντήρησης ένυδρου ξύλου.

Τα αποτελέσματα των μελετών αυτών όμως δεν ήταν θετικά, καθώς η μέθοδος ΜΦ παρουσίαζε αρκετά **μειονεκτήματα** σε σχέση με άλλες μεθόδους συντήρησης, όπως i) η *αδυναμία διείσδυσης σε βάθος*, ii) η *μικρή αύξηση του όγκου των ξύλων*, iii) η *ανεπιθύμητη λευκή (λευκασμένη) εμφάνιση του συντηρημένου υλικού*, iv) η *πλαστικοποιημένη εμφάνιση του ξύλου* v) η *αύξηση της ογκομετρικής ρίκνωσης*, vi) η *100% αναντιστρεψιμότητα* της ΜΦ και τέλος, vii) οι *επιπτώσεις στην υγεία και την ασφάλεια των συντηρητών όπως και στο περιβάλλον*, που σχετίζονται με τη χρήση της φορμαλδεΰδης (Schweingruber 1982, Grattan and Clarke 1987).

Στην δεκαετία του 1990 καταγράφονται και άλλα **μειονεκτήματα** για την μέθοδο ΜΦ όπως i) το *υψηλό ιξώδες που δεν διευκολύνει τον εμποτισμό και ευνοεί την εναπόθεση της ρητίνης στην επιφάνεια* (Wittkörper 1998) και ii) η *ευθρυπτότητα και ευθραυστότητα του συντηρημένου ξύλου που οφείλεται στην σκλήρυνση των ρητινών ΜΦ και οδηγεί στη ανάπτυξη εγκάρσιων ρωγμών και ραγαδώσεων* (Wittkörper 1998).

Στα τέλη της δεκαετίας του '90, εμφανίζεται ένα προϊόν μελαμίνης – φορμαλδεΰδης με την εμπορική ονομασία "Kauramin". Η ρητίνη αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για τη συντήρηση πλοίων (Wittkörper 1998, Hoffmann and Wittkörper 1999). Οι διαδικασίες εμποτισμού και σκλήρυνσής της ήταν ανάλογες με τις ρητίνες Arigal C και Lyofix (Unger et al 2001). Ωστόσο, η Kauramin συστήνεται ως διαφορετική από τους άλλους δύο τύπους ρητινών μελαμίνης φορμαλδεΰδης, καθώς είναι αιθεροποιημένη με αλκοόλη (Wittkörper 1998, Walsh - Corb and Avérous 2019), με αποτέλεσμα να έχει μειωμένο ιξώδες που

διευκολύνει τον εμποτισμό και αποτρέπει την ανάπτυξη εναποθέσεων ρητίνης στην ξύλινη επιφάνεια (Wittköpper 1998). Επιπλέον, συστήνεται ότι επειδή η ρητίνη είναι αναμεμιγμένη με αιθυλενογλυκόλη που προσφέρει ελαστικότητα, θεωρητικά αποφεύγεται το σύνθηδες μειονέκτημα των ρητινών μελαμίνης να γίνονται εύθραυστες όταν σκληραίνουν, με αποτέλεσμα το συντηρημένο ξύλο να αναπτύσσει λιγότερες εγκάρσιες ρωγμές και ραγαδώσεις (Wittköpper 1998).

Κατά τη διάρκεια των δεκαετιών 2000 και 2010, η «μέθοδος με χρήση Kauramin®», αναβιώνει με ένα νέο προϊόν το «KAURAMIN® Impregnating Resin 800 Liquid» που παράγεται από την εταιρία BASF (Ludwigshafen, Γερμανία). Η μέθοδος γίνεται δημοφιλής και χρησιμοποιείται σε φημισμένα έργα συντήρησης μεγάλης κλίμακας, όπως η συντήρηση των ναυαγίων της Πίζας, που ανακαλύφθηκαν το 2000 στην Ιταλία (Giachi et al 2011, Fiesoli 2013, Calcagno et al 2014) ή τα ναυάγια Yenikari, που ανασκάφηκαν το 2004 στην Τουρκία (Kılıç 2011, Kocabas 2012, Kılıç 2016, 2017, Kılıç and Kılıç 2019).

Ωστόσο, παρά την ευρεία εφαρμογή της, η μέθοδος μελαμίνης φορμαλδεΐδης με Kauramin® εξακολουθούν ακόμα να αναφέρονται τα μειονεκτήματά της, τα οποία δεν έχουν αντιμετωπιστεί και περιλαμβάνουν i) τις *εγκάρσιες και αξονικές ρωγμές στο ξύλο* που απαιτούν αισθητική αποκατάσταση (Unger et al 2001, Kılıç 2011, Pecoraro et al 2019, Walsh-Korb and Avérous 2019), ii) το *λευκό χρώμα του συντηρημένου υλικού* που απαιτεί επιφανειακή επεξεργασία με κάποιο επικαλυπτικό ώστε να προσεγγίζει το χρώμα του ξύλου (Unger et al 2001, Christensen et al 2012, Pecoraro et al 2019), iii) την *πλαστικοποιημένη εμφάνιση* του συντηρημένου ξύλου που είναι μη αναστρέψιμη και δεν αφήνει καμία δυνατότητα για μεταγενέστερη αποκατάσταση (Christensen et al 2012, Collis 2015, Pecoraro et al 2019) και, iv) τους *κινδύνους για την υγεία* λόγω της τοξικότητας της φορμαλδεΐδης (Christensen et al 2012, Collis 2015, Walsh-Korb and Avérous 2019). Τα εν λόγω μειονεκτήματα τα οποία οφείλονται κυρίως στη φύση αυτής της θερμοσκληρυνόμενης ρητίνης, θεωρούνται ότι δεν συνάδουν με τον **κώδικα ηθικής και δεοντολογίας** της συντήρησης και διατήρησης της πολιτιστικής κληρονομιάς (Grattan and Clarke 1987, Florian 1990) και επομένως, η μέθοδος Kauramin δεν θεωρείται αποδεκτή από μεγάλο αριθμό συντηρητών (Christensen et al 2012, Collis 2015, Pecoraro et al 2019).

Οι ανεπιθύμητες επιφανειακές ιδιότητες του συντηρημένου ξύλου με Kauramin δυσχεραίνουν την ερμηνεία των αντικειμένων, μειώνουν την αισθητική, ιστορική και πολιτιστική τους αξία, και κυρίως δημιουργούν σοβαρά **ερωτήματα του κατά πόσο μπορεί να σχετίζονται με τις φυσικοχημικές ιδιότητες** του υλικού, οι οποίες ενδέχεται να μην διασφαλίζουν την ακεραιότητα και τη μακροπρόθεσμη διατήρηση του ξύλου στο μέλλον.

1.1.1.3 Μέθοδοι ξήρανσης

Στις μεθόδους ξήρανσης περιλαμβάνονται:

i) η ελεγχόμενη ξήρανση στον αέρα, που εφαρμόζεται σε ξύλα με πολύ καλή κατάσταση διατήρησης και αναφέρεται στην εξάτμιση του νερού σε ελεγχόμενες συνθήκες σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας (Grattan and Clarke 1987, Barbour 1990),

ii) η αντικατάσταση του νερού με διαλύτες μικρότερης επιφανειακής τάσης, εφόσον το ξύλο βρίσκεται επίσης σε πολύ καλή κατάσταση διατήρησης (Kaye and Cole - Hamilton 1994, Κάββουρας 2000),

iii) η υπερκρίσιμη ξήρανση κατά την οποία αντικαθίσταται το νερό με υπερκρίσιμους διαλύτες (π.χ. CO₂) οι οποίοι σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία μεταβαίνουν στην υπερκρίσιμη φάση και απομακρύνονται μέσω από το ξύλο (Kaye and Cole - Hamilton 1999),

iv) η λυοφιλίωση/λυοφιλοποίηση (freeze drying), η οποία στηρίζεται στο «τριπλό σημείο» του νερού, που επιτρέπει στον πάγο να εξαχνώνεται, όταν βρίσκεται σε συγκεκριμένες συνθήκες υψηλού κενού και χαμηλής θερμοκρασίας.

1.1.1.3.1 Λυοφιλίωση/λυοφιλοποίηση

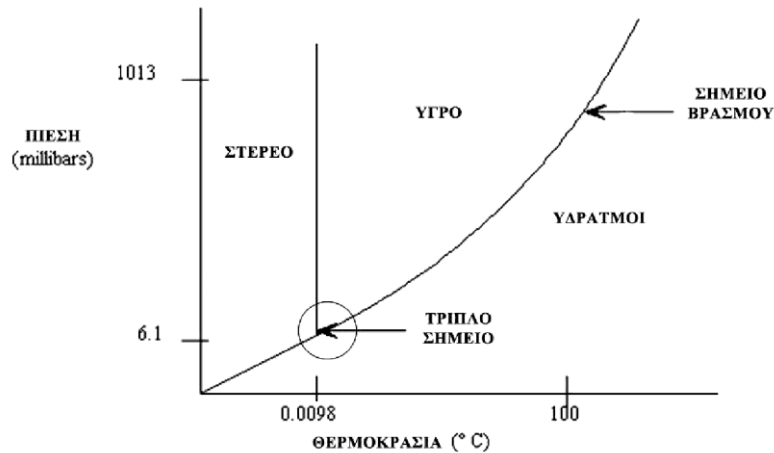
Η μέθοδος της λυοφιλίωσης ή αλλιώς λυοφιλοποίησης, κατηγοριοποιείται σε i) λυοφιλίωση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και, ii) λυοφιλίωση υπό κενό.

Με την μέθοδο λυοφιλίωσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, το υλικό καταψύχεται σε απλούς οικιακούς καταψύκτες ή σε εξωτερικούς χώρους με πολύ χαμηλή θερμοκρασία και αφήνεται για ξήρανση (Grattan and Clarke 1987). Η κυριότερη διαφορά με την λυοφιλίωση υπό κενό, είναι οι μεγαλύτεροι χρόνοι (μήνες), που χρειάζεται για να εξαχνωθεί¹ ο πάγος (McCawley, Grattan and Cook 1982, Πούρνου 2006).

Η λυοφιλίωση υπό κενό, είναι μια διαδικασία ξήρανσης, η οποία βασίζεται στο φαινόμενο της εξάχνωσης και ορίζεται γενικά ως μία μέθοδος ξήρανσης που παρέχει διαστασιακή σταθεροποίηση των υλικών. Κατά την διάρκεια της λυοφιλίωσης, το υλικό που πρόκειται να ξηραθεί, αρχικά καταψύχεται και στην συνέχεια τοποθετείται σε θάλαμο χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας, ώστε το περιεχόμενο νερό που βρίσκεται σε μορφή πάγου να εξαχνωθεί. Η επινόηση του όρου λυοφιλοποίηση, βασίζεται κυρίως στην λυοφιλική φύση του ξηρού προϊόντος, που προκύπτει από την διαδικασία (Rey 1977). Ο όρος λυοφιλοποίηση έχει ουσιαστικά αντικατασταθεί στις μέρες μας από τον αγγλικό όρο "freeze drying", που σημαίνει «ξήρανση υπό κατάψυξη» και έχει επικρατήσει λόγω της εφαρμογής του τόσο σε υδατικά, όσο και σε μη υδατικά συστήματα (Jennings 2008).

¹ Εξάχνωση (sublimation), είναι η απευθείας μετάβαση ενός υλικού από την στερεά κατάσταση στην αέρια, χωρίς να μεσολαβήσει η υγρή φάση (Singh 2011).

Για να επιτελεσθεί επιτυχώς η λυοφιλίωση, όπως φαίνεται και από το σχήμα 1.1, θα πρέπει η απόλυτη πίεση στο θάλαμο ξήρανσης να διατηρείται κάτω από τα 4,58 Torr (610,5 Pa) και η θερμοκρασία κάτω από τους 0 °C.



Σχήμα 1.1 Διάγραμμα φάσης του νερού (Jennings 2008)

Για την απομάκρυνση των υδρατμών από το υλικό, θα πρέπει η πίεση των ατμών στον θάλαμο εξάχνωσης, να είναι χαμηλότερη από την πίεση των ατμών στην επιφάνεια του πάγου, γεγονός που επιτυγχάνεται με την δημιουργία κενού (Rowe 1978, Oetjen 1999, Jennings 2008, Gregory et al 2012). Ο πάγος δεν εξαχνώνεται ταυτόχρονα από όλα τα μέρη του ξύλου, καθώς η εξάχνωση κινείται συνεχώς προς το εσωτερικό του, μέχρι την ολοκλήρωσή της (Rowe 1978, Mascarenhas, Akay and Pikal 1997)

1.1.1.4 Μέθοδος «πλήρωσης-ξήρανσης» με PEG και λυοφιλίωση.

Η πλέον γνωστή συνδυαστική μέθοδος για την συντήρηση ένυδρου ξύλου είναι ο εμποτισμός με πολυαιθυλενικές γλυκόλες και έπειτα η εφαρμογή λυοφιλίωσης (Hoffmann and Fortuin 1991). Αυτός ο συνδυασμός έδωσε λύση στα προβλήματα που σχετίζονταν με την απλή λυοφιλίωση, όπως α) την ρήξη των κυττάρων του ξύλου κατά την πρόψυξη που οφείλεται στις τάσεις που ασκούνται από τους κρυστάλλους του νερού, όταν αυτό αυξάνει τον όγκο του κατά 9% καθώς μετατρέπεται σε πάγο και, β) το φαινόμενο της ρίκνωσης μετά την λυοφιλίωση, που οφείλεται στην εξάτμιση του περιεχόμενου νερού στα τριχοειδή του ξύλου με πολύ μικρή διάμετρο (<10 nm), το οποίο δεν μπόρεσε να παγώσει και κατά συνέπεια να λυοφιλοποιηθεί (Grattan and Clarke 1987, Πούρνου 2006).

1.2 Σκοποί και στόχοι της εργασίας

Με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα που προαναφέρθηκαν για τη μέθοδο συντήρησης ένυδρου ξύλου με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη, προκύπτει ότι τις τελευταίες δύο δεκαετίες η μέθοδος έχει παραδόξως αναβιώσει παρότι έχει αρκετά μειονεκτήματα, αμφίβολα αποτελέσματα, και πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις στην μελλοντική διατήρηση του ξύλου.

Η μέθοδος παρουσιάζει αδυναμία διείσδυσης της ρητίνης στο ξύλο, και αύξηση του όγκου του ένυδρου υλικού, δημιουργεί ρωγματώσεις, λευκές και πλαστικοποιημένες επιφάνειες οι οποίες προσδίδουν στο ξύλο μια μη αποδεκτή εμφάνιση με βάση τον κώδικα ηθικής και δεοντολογίας της συντήρησης της πολιτιστικής κληρονομιάς, αναντιστρεψιμότητα και τέλος υψηλή επικινδυνότητα για την υγεία και την ασφάλεια των συντηρητών, η οποία σχετίζεται με την τοξικότητα της φορμαλδεΰδης.

Παρά τις καταγεγραμμένες από πληθώρα ερευνητών αρνητικές επιπτώσεις της μεθόδου στην εμφάνιση του ξύλου δεν έχει ποτέ μελετηθεί η φύση, οι αιτίες τους, ούτε έχει ποτέ επιχειρηθεί να συσχετιστούν αυτές με πιθανές αλλαγές στις ιδιότητες και στην εναπομένουσα χημική του σύσταση. Επιπλέον, δεν έχουν μέχρι σήμερα διερευνηθεί πιθανές χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μελαμίνης-φορμαλδεΰδης και του ξύλου και επομένως δεν είναι γνωστό κατά πόσο μπορούν να αντιμετωπιστούν, ώστε να μην αποδειχθούν επιζήμιες στο μέλλον για τα συντηρημένα αντικείμενα.

Ως εκ τούτου, η εν λόγω εργασία έχει σκοπό τη μελέτη των φυσικοχημικών και μορφολογικών ιδιοτήτων ξύλου που έχει συντηρηθεί με την μέθοδο μελαμίνης – φορμαλδεΰδης (Kauramin® 800), ώστε να διαπιστωθούν, να καταγραφούν, και να ερμηνευτούν οι επιπτώσεις της μεθόδου ΜΦ στο υλικό.

Η μελέτη θα γίνει σε σύγκριση με την πλέον διαδεδομένη και ενδεδειγμένη μέθοδο συντήρησης ένυδρου ανασκαφικού ξύλου που είναι η λυοφιλίωση (freeze – drying) με προεμποτισμούς σε δύο στάδια με PEG, MB:400/4000.

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

Για την παρούσα μελέτη θα αξιολογηθεί αρχικά η κατάσταση διατήρησης του ένυδρου ανασκαφικού ξύλου, με την τεκμηρίωση της μορφολογίας του σε μακροσκοπικό αλλά και σε επίπεδο υπερδομής, χρησιμοποιώντας οπτική μικροσκοπία και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) αντίστοιχα, με τον προσδιορισμό των φυσικών του ιδιοτήτων με βαρυμετρική και ογκομετρική ανάλυση, και με ανάλυση της χημικής σύστασης του υλικού με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS) και φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR). Η τεκμηρίωση αυτή θα γίνει λαμβάνοντας υπόψη τις αντίστοιχες φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων αναφοράς του ίδιου δασοπονικού είδους. Στη συνέχεια θα αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα και οι επιπτώσεις της μεθόδου μελαμίνης-φορμαλδεΰδης στις ιδιότητες του ξύλου, εξετάζοντας τη διαστασιακή σταθερότητα του υλικού, το χρώμα και τη στιλπνότητα του συντηρημένου ξύλου, την-μορφολογία σε μικροσκοπικό επίπεδο με SEM, όπως επίσης και τις χημικές του ιδιότητες με FT-IR.

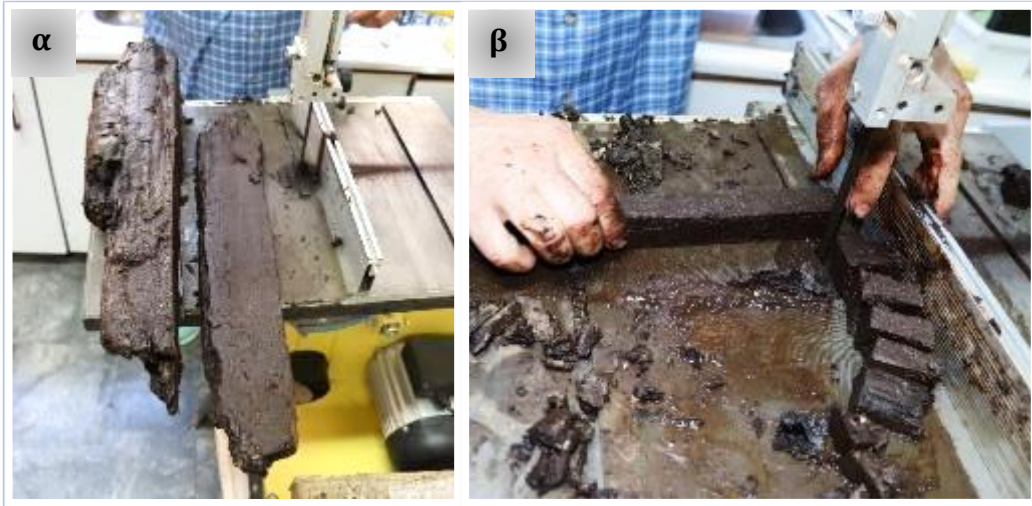
2.1 Προετοιμασία δοκιμών

2.1.1 Κοπή δοκιμών

Για τις ανάγκες της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε τμήμα ενός ένυδρου ξύλινου κορμού ~ 60 x 20 x 10 cm (εικ. 2.1), που προήλθε από την περιοχή της Ηγουμενίτσας. Ο κορμός είχε βρεθεί κατά την διάρκεια σωστικής ανασκαφής που πραγματοποιήθηκε για την θεμελίωση και ανέγερση του Δικαστικού Μεγάρου της πόλης και δεν έχει αρχαιολογική αξία. Για την κοπή του ένυδρου κορμού χρησιμοποιήθηκε πριονοκορδέλα ξύλου (BOSTON machinery – tools, bandsaw wood HBS 350). Ο κορμός κόπηκε αρχικά σε αξονικά τεμάχια, διαστάσεων ~2,5x8x40 cm (εικ. 2.2.α). Στην συνέχεια, κάθε τεμάχιο κόπηκε σε δοκούς τετράγωνης διατομής 2,5x2,5 cm και μήκους ~ 40 cm, και έπειτα σε δοκίμια σχήματος ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου διαστάσεων περίπου 2,5 x 2,5 x 5,0 cm (εικ. 2.2.β). Από το εν λόγω τμήμα κορμού προέκυψαν 88 δοκίμια.

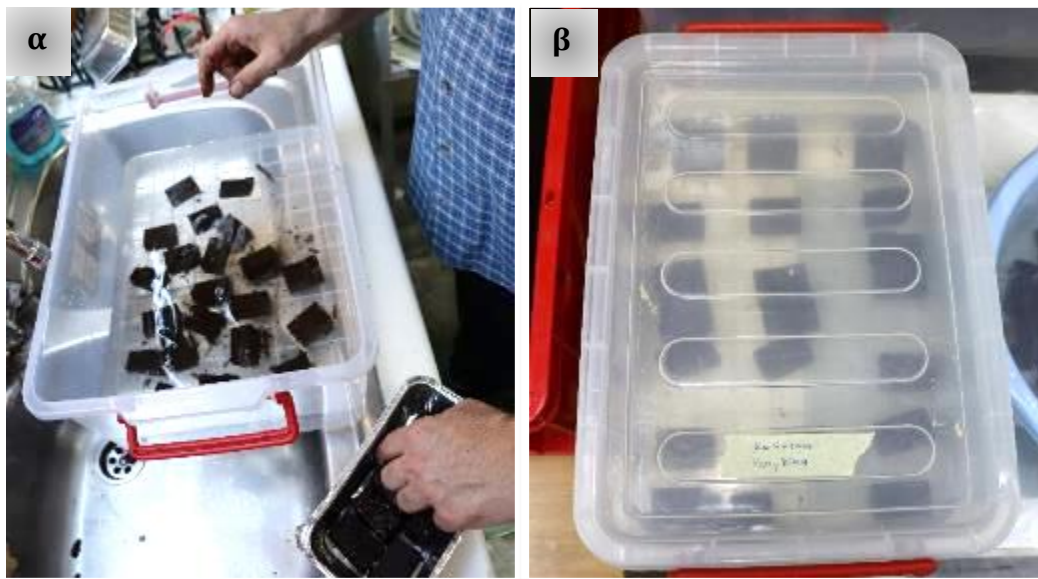


Εικ. 2.1 Ένυδρος ξύλινος κορμός που χρησιμοποιήθηκε για την πειραματική διαδικασία.



Εικ. 2.2 α) Διαδικασία κοπής ένυδρου κορμού σε πριονοκορδέλα ξύλου και, β) δημιουργία δοκιμίων ιδίων διαστάσεων.

Τα δοκίμια κατά την διάρκεια κοπής διατηρούνταν ένυδρα (εικ. 2.3.α) ενώ στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε νερό βρύσης μέσα σε πλαστικά δοχεία που σφράγιζαν ερμητικά με καπάκι (εικ. 2.3.β). Για την αναστολή βιογενούς προσβολής κατά τους καλοκαιρινούς μήνες όπου η θερμοκρασία δωματίου συνήθως αυξάνεται (>30 °C), τα δοκίμια αλλά και τμήματα του κορμού που δεν τεμαχίστηκαν, τοποθετήθηκαν σε πλαστικά δοχεία με νερό βρύσης σε ψυγείο (Frigoglass Eco Cool, CMV1000HC) στους 6 °C.



Εικ. 2.3 α) Τοποθέτηση των δοκιμίων σε νερό βρύσης για την διατήρηση της ένυδρης κατάστασής τους και, β) μεταφορά αυτών σε σφραγισμένα πλαστικά δοχεία.

2.1.2 Κατηγοριοποίηση – Ομαδοποίηση δοκιμών

Ο κορμός που χρησιμοποιήθηκε παρουσίαζε διαφορετικό βαθμό αλλοίωσης στα επιμέρους τμήματά του και κατά συνέπεια τα δοκίμια που προέκυψαν εμφάνιζαν έναν ανομοιογενή στατιστικά πληθυσμό, ο οποίος δεν θα επέτρεπε την αξιόπιστη συγκριτική αξιολόγηση της υπό μελέτη μεθόδου συντήρησης. Ως εκ τούτου, πραγματοποιήθηκε μία αρχική ομαδοποίηση των δοκιμών με βάση ορισμένα φυσικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες, όπως το χρώμα, η υφή, το πορώδες, η συνεκτικότητα και η ψαθυρότητα. Για την ομαδοποίηση αυτή, εκτιμήθηκε επίσης και η αντίσταση στη διάτρηση κάθε δοκιμίου με τη μέθοδο της καρφίτσας «pin-testing», (Christensen 1970). Κατά την εφαρμογή αυτής της μεθόδου, χρησιμοποιείται καρφίτσα ραπτικής, η οποία με την εφαρμογή πίεσης με το χέρι, εισάγεται στις αξονικές επιφάνειες του κάθε δοκιμίου και ανάλογα με την αντίσταση στη διάτρηση εκτιμάται η σκληρότητα και κατά συνέπεια ο βαθμός αλλοίωσης του ξύλου (Grattan 1987, Florian 1990, Macchioni et al 2013). Η εκτίμηση αυτή χαρακτηρίζεται από μεγάλο βαθμό υποκειμενικότητας και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε μόνο συγκριτικά για μια αρχική ομαδοποίηση των δοκιμών, η οποία θα επαληθευόταν στην συνέχεια με τον υπολογισμό των φυσικών ιδιοτήτων αλλά και με πενετρόμετρο φρούτων (βλ. § 2.2.3.4).

Με την αρχική αυτή κατηγοριοποίηση προέκυψαν τρεις ομάδες δοκιμών Α, Β και Γ.

Α : "Καλή" κατάσταση διατήρησης (21 δοκίμια)

Β : "Μέτρια" κατάσταση διατήρησης (46 δοκίμια)

Γ : "Κακή" κατάσταση διατήρησης (21 δοκίμια)

2.2 Προσδιορισμός κατάστασης διατήρησης

2.2.1 Αναγνώριση δασοπονικού είδους

Η αναγνώριση του δασοπονικού είδους του ξύλου που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία, πραγματοποιήθηκε με βάση τα μικροσκοπικά ανατομικά του χαρακτηριστικά. Ελήφθησαν τομές με τη χρήση λεπίδας χειρός διπλής κοπής τύπου "ASTOR" οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε εγκάρσια, εφαπτομενική και ακτινική διεύθυνση (εικ. 2.4). Στην συνέχεια, οι τομές τοποθετήθηκαν σε αντικειμενοφόρες πλάκες, εμποτίστηκαν με υδατικό διάλυμα γλυκερίνης 50% v/v και καλύφθηκαν με καλυπτρίδες (εικ. 2.5). Για την παρατήρηση των τομών χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (Olympus CX41), με αντικειμενικούς φακούς x10, x20 και x40, ενώ για λόγους τεκμηρίωσης ελήφθησαν φωτογραφίες με προσαρτημένη στο μικροσκόπιο, ψηφιακή φωτογραφική μηχανή (Olympus Camedia C-5050). Με την παρατήρηση των μικροσκοπικών ανατομικών χαρακτηριστικών στις τομές του ξύλου, και χρησιμοποιώντας τους οδηγούς αναγνώρισης των Brazier και Franklin (1961), και Schweingruber (1990), τα διαγνωστικά χαρακτηριστικά της IAWA (2004) αλλά και τη διαδραστική κλείδα Intkey (Dallwitz et al. 1995) πραγματοποιήθηκε η αναγνώριση του δασοπονικού είδους.



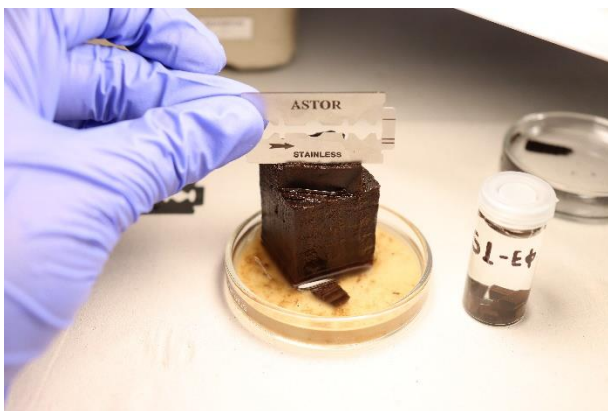
Εικ. 2.4 Λήψη τομών προς αναγνώριση δασοπονικού είδους.



Εικ. 2.5 Τοποθέτηση τομών σε αντικειμενοφόρες πλάκες.

2.2.2 Τεκμηρίωση μικρομορφολογίας και κυτταρικών αλλοιώσεων

Η τεκμηρίωση της μορφολογίας του ένυδρου ξύλου σε κυτταρικό επίπεδο πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας δείγματα και από τις τρεις καταστάσεις διατήρησης Α, Β και Γ. Η διαπίστωση και καταγραφή των μορφολογικών αλλοιώσεων πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 3 ένυδρα δοκίμια (S1, S2 και S3), μεγέθους ~ 2,5 x 2,5 x 5,0 cm, που αντιπροσώπευαν την κάθε κατάσταση διατήρησης. Από τα εν λόγω δοκίμια ελήφθησαν μικρότερα δείγματα κυβικού σχήματος (~ 2x2x3 mm), για την δημιουργία κατάλληλων εγκάρσιων, εφαπτομενικών και ακτινικών επιφανειών προς παρατήρηση. Η κοπή των δοκιμίων με μεγάλη υποβάθμιση απαιτούσε ακρίβεια που επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας στερεοσκόπιο (Leica Wild M3B). Για την κοπή των κυβικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν λεπίδες χειρός διπλής κοπής, τύπου "ASTOR", λαμβάνοντας αρκετά δείγματα από την κάθε επιφάνεια (εικ. 2.6). Κατά την διάρκεια κοπής, τα δείγματα τοποθετούνταν σε νερό βρύσης μέσα σε γυάλινα φιαλίδια που σφράγιζαν με πλαστικό καπάκι (εικ. 2.7).



Εικ. 2.6 Διαδικασία λήψης δειγμάτων με λεπίδα χειρός διπλής κοπής.



Εικ. 2.7 Τοποθέτηση δειγμάτων σε σφραγισμένα φιαλίδια με νερό βρύσης, ώστε να διατηρηθούν ένυδρα.

Για την παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ήταν αναγκαία η αφυδάτωση των ένυδρων δειγμάτων, η οποία έγινε με σειρές αιθανόλης. Χρησιμοποιήθηκαν δέκα υδατικά διαλύματα αιθανόλης (10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%) (εικ. 2.8).



Εικ. 2.8 Προετοιμασία της μεθόδου αφυδάτωσης με σειρές αιθανόλης.

Η αφυδάτωση περιλάμβανε την πλήρη αντικατάσταση του νερού που περιείχαν τα δείγματα, με αιθανόλη 100%. Η διαδικασία ξεκινούσε με την εμβάπτιση των δειγμάτων σε διάλυμα αιθανόλης - νερού με αρχική συγκέντρωση 10% v/v. Κάθε 20 λεπτά πραγματοποιούνταν αλλαγή διαλύματος με την χρήση γυάλινων πιπετών, οι οποίες αφαιρούσαν το διάλυμα χαμηλής συγκέντρωσης και εισήγαγαν νέο αυξημένης συγκέντρωσης κατά 10% v/v (εικ. 2.9). Ο εμποτισμός των δειγμάτων στην συγκέντρωση 100% επαναλήφθηκε τρεις φορές, για να διασφαλιστεί η παντελής απουσία νερού μέσα στα δείγματα. Τέλος, για την εξάτμιση της αιθανόλης από τα δείγματα, τα φιαλίδια με τα δείγματα τοποθετήθηκαν χωρίς καπάκι μέσα σε γυάλινο ξηραντήρα (κώδωνα), που περιείχε silica gel και παρέμειναν εκεί για 24 ώρες (εικ. 2.10).

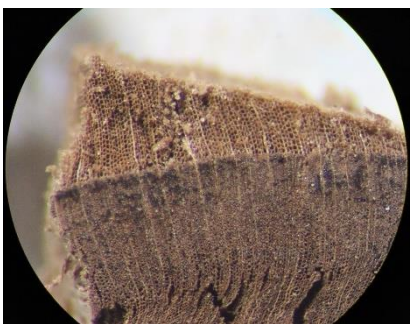


Εικ. 2.9 Αλλαγή του διαλύματος αιθανόλης με την χρήση γυάλινης πιπέτας.



Εικ. 2.10 Παραμονή των δειγμάτων σε γυάλινο ξηραντήρα με silica gel.

Από τα ξηρά πλέον δείγματα επιλέχθηκαν οι καλύτερες επιφάνειες προς παρατήρηση με την βοήθεια στερεοσκοπίου (Leica Wild M3B) (εικ. 2.11), και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν και επικολλήθηκαν σε τρεις δειγματοφορείς (stubs) (S1, S2, S3) αλουμινίου, με ταινίες διπλής όψης που φέρουν αγωγήμη κόλλα άνθρακα (εικ. 2.12). Ο κάθε δειγματοφορέας έφερε δείγματα από την εγκάρσια, εφαπτομενική και ακτινική επιφάνεια των δοκιμίων και αντιστοιχούσε στη κάθε κατάσταση διατήρησης: S1 "καλή" (εικ. 2.13), S2 "μέτρια", και S3 "κακή".



Εικ. 2.11 Παρατήρηση εγκάρσιας τομής δοκιμίου σε στερεοσκόπιο.

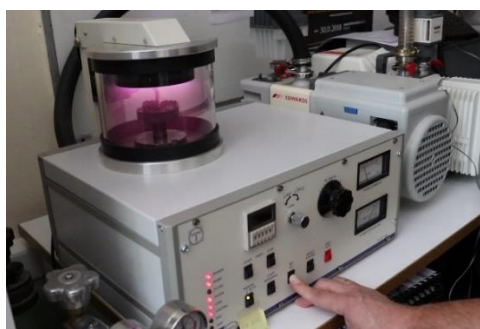


Εικ. 2.12 Επικόλληση τομών σε δειγματοφορέα αλουμινίου.



Εικ. 2.13 Τομές από το δείγμα S1 επικολλημένες σε stub.

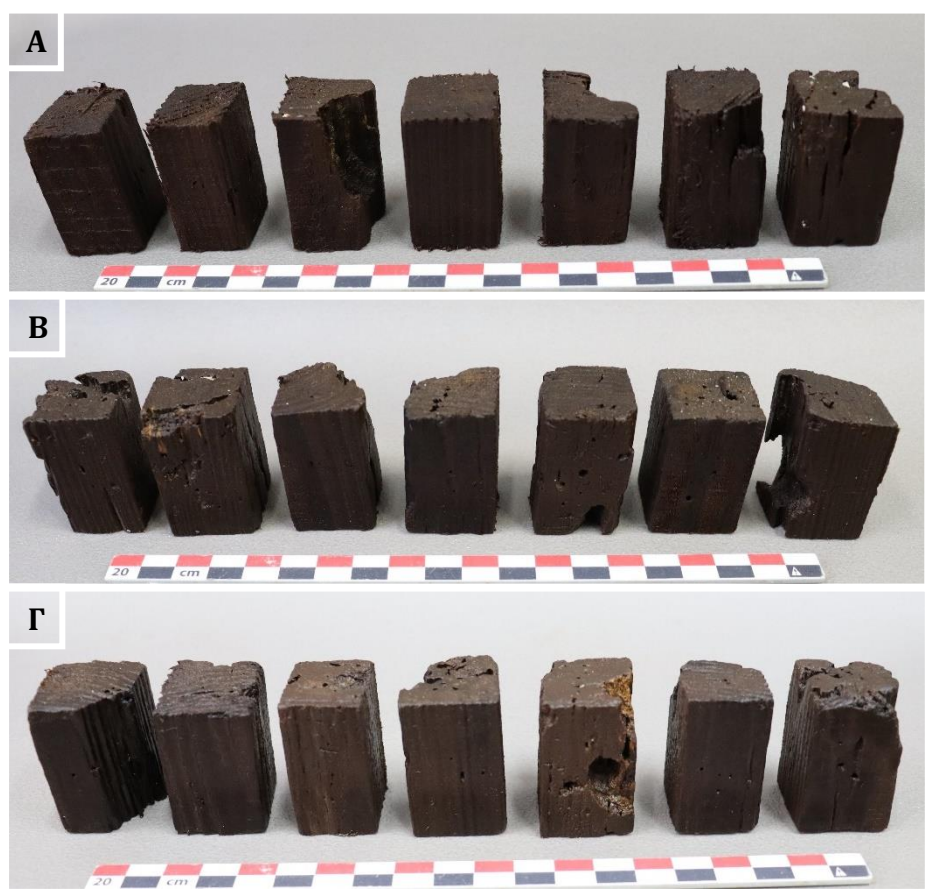
Για την καλύτερη παρατήρηση της μικρομορφολογίας του υλικού και κατ' επέκταση την τεκμηρίωση του βαθμού αλλοίωσης των δειγμάτων, ήταν απαραίτητη η επικάλυψη της επιφάνειάς τους με κάποιο αγωγίμο υλικό όπως ο χρυσός. Αυτό συμβαίνει γιατί το ξύλο ως οργανικό υλικό φυτικής προέλευσης έχει μεγάλο πορώδες και ιδιαίτερα ανομοιογενή δομή, και η επιγραφίτωση δεν δίνει ευκρινείς εικόνες. Επειδή όμως τα ίδια δείγματα στη συνέχεια θα αναλύονταν στοιχειακά με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS) και στα φάσματα θα εμφανίζονταν και οι κορυφές του χρυσού (Au), αποφασίστηκε πρώτα να επιγραφιτωθούν και να εξεταστούν με EDS (βλ. 2.2.4.1) και στη συνέχεια να επιχρυσωθούν ώστε να μελετηθούν μορφολογικά με ηλεκτρονική μικροσκοπία. Ως εκ τούτου, η επιχρύσωση των ήδη επιγραφιτωμένων δειγμάτων έγινε με συσκευή επικάλυψης (sputter coater) (Quorum technologies, Polaron SC7640 (εικ. 2.14) και στην συνέχεια τα δείγματα εξετάστηκαν στα 20 kV σε μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM), τύπου JSM-6510LV JEOL ρυθμιζόμενου κενού, με ανιχνευτή δευτερογενών (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενων (backscattered) ηλεκτρονίων.



Εικ. 2.14 Διαδικασία επιχρύσωσης της επιφανείας των δειγμάτων σε συσκευή επικάλυψης

2.2.3 Προσδιορισμός φυσικών ιδιοτήτων και αντίστασης στη διάτρηση

Για τον προσδιορισμό των φυσικών ιδιοτήτων του ξύλου χρησιμοποιήθηκαν επτά δοκίμια από την κάθε κατηγορία (Α, Β και Γ) (εικ. 2.15), τα οποία λειτούργησαν και ως δείγματα αναφοράς και αποτέλεσαν τους "μάρτυρες" (controls), για τις μεθόδους συντήρησης. Τα δοκίμια αριθμήθηκαν και ονομάστηκαν Μ1-Μ7 για την καλή κατάσταση, Μ8-Μ14 για την μέτρια κατάσταση και Μ15-Μ21 για την κακή κατάσταση διατήρησης. Για την σήμανση των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε φύλλο αλουμίνιου διαστάσεων περίπου 1,0x1,0cm και πάχους 0,02cm, το οποίο τοποθετήθηκε με εντομολογική καρφίτσα (Austerlitz Insect Pins®, size:1), στην εγκάρσια πλευρά κάθε δοκιμίου. Οι φυσικές ιδιότητες που προσδιορίστηκαν ήταν η περιεχόμενη υγρασία (U%), η βασική πυκνότητα (Rg, g/cm³), και η ολική ρίκνωση (β%).



Εικ. 2.15 Ένυδρα δοκίμια "μάρτυρες" της καλής κατάστασης διατήρησης (Α), της μέτριας (Β), και της κακής κατάστασης διατήρησης (Γ).

2.2.3.1 % Περιεχόμενη υγρασία (U)

Για τον υπολογισμό της περιεχόμενης υγρασίας μετρήθηκε αρχικά το ένυδρο βάρος των μαρτύρων σε ζυγό ακριβείας 2 δεκαδικών ψηφίων (Scout Pro SPUZ2, 200 g max, OHAUS). Στην συνέχεια, μετρήθηκε το ξηρό βάρος των δοκιμίων μετά από ξήρανση σε πυριαντήριο (Memmert) στους 102 ± 3 °C για 4 ημέρες (εικ. 2.16), έχοντας προηγουμένως αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος σε ξηραντήρα με silica gel (εικ. 2.17).

Η διαδικασία ξήρανσης επαναλήφθηκε, εωσότου τα δοκίμια αποκτήσουν σταθερό ξηρό βάρος, δηλαδή έως να καταγραφούν τρεις συνεχόμενες ίδιες μετρήσεις.

Για το μαθηματικό υπολογισμό της περιεχόμενης υγρασίας χρησιμοποιήθηκε ο τύπος 2.2 (Kollmann and Côté 1968).

$$U\% = (W_w - W_o) * 100 / W_o$$

Όπου: W_w = ένυδρο βάρος σε g

W_o = ξηρό βάρος σε g (μετά από ξήρανση στο πυριαντήριο)

Τύπος 2.2 Μαθηματικός τύπος υπολογισμού της περιεχόμενης υγρασίας (%)



Εικ. 2.16 Ξήρανση δοκιμίων στο πυριαντήριο.



Εικ. 2.17 Παραμονή δοκιμίων σε ξηραντήρα με silica gel.

2.2.3.2 Βασική πυκνότητα (R)

Για τον υπολογισμό της βασικής πυκνότητας χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι. Η πρώτη μέθοδος είναι μη καταστρεπτική και περιλαμβάνει την ζύγιση των δοκιμίων στο νερό και στον αέρα, ενώ στην δεύτερη μέθοδο τα δοκίμια ξηραίνονται σε πυριαντήριο.

2.2.3.2.1 Μέθοδος με ζύγιση στο νερό και στον αέρα

Σύμφωνα με τους Cook και Grattan (1991), η σχετική πυκνότητα του ξύλου μπορεί να υπολογιστεί με βάση τον τύπο 2.3 εάν είναι γνωστό το βάρος του ξύλου στον αέρα και το βάρος του στο νερό. Έτσι, ζυγίστηκαν όλα τα δοκίμια στον αέρα και στο νερό, με ζυγό ακριβείας 2 δεκαδικών ψηφίων (Scout Pro SPUZ2, 200 g max, OHAUS). Ειδικότερα για την ζύγιση στο νερό, χρησιμοποιήθηκε ζυγός που έφερε πλαστικό άγκιστρο στην κάτω πλευρά του, και ο οποίος τοποθετήθηκε σε ξύλινη βάση που επέτρεπε την αιώρηση του άγκιστρου. Στο άγκιστρο συγκρατούνταν πετονιά προσδεμένη σε βελόνα ραπτικής που εισερχόταν στα δοκίμια και τα συγκρατούσε. Τα δοκίμια στηριζόμενα στην βελόνα βυθίζονταν στο νερό που υπήρχε μέσα σε πλαστικό δοχείο τοποθετημένο κάτω από την ξύλινη βάση (εικ. 2.18), χωρίς να έρχονται σε επαφή με τα τοιχώματα και τον πυθμένα του δοχείου.

$$rRg = 3 * W_{sub} / (W_{air} - W_{sub})$$

Όπου: W_{air} το βάρος του αντικειμένου στον αέρα και,
 W_{sub} το βάρος του αντικειμένου με πλήρη βύθιση στο νερό

Τύπος 2.3 Μαθηματικός τύπος υπολογισμού πυκνότητας rRg (g)



Εικ. 2.18 Υπολογισμός βάρους με βύθιση στο νερό.

2.2.3.2.2 Βαρυμετρική – ογκομετρική μέθοδος με ξήρανση στους 102±3 °C

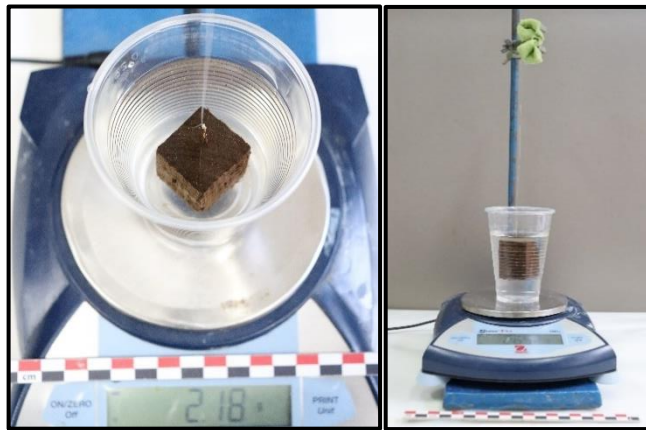
Η βασική πυκνότητα του υλικού υπολογίστηκε επίσης με τον καθιερωμένο βαρυμετρικό-ογκομετρικό τρόπο. Αρχικά υπολογίστηκε ο ένυδρος όγκος των δοκιμίων με εμφύσηση τους σε δοχείο με νερό, το οποίο ήταν τοποθετημένο πάνω σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας, 2 δεκαδικών ψηφίων (Scout Pro SPUZ2, 200 g max, OHAUS). Το δοκίμιο συγκρατούνταν με νήμα το οποίο ήταν δεμένο σε μεταλλικό στατώ στήριξης προχοϊδών (εικ. 2.19). Πριν από την βύθιση του δοκιμίου μηδενίζονταν η ένδειξη του ζυγού και στην συνέχεια, η εμφύσηση γινόταν με προσοχή, έτσι ώστε το δοκίμιο να είναι πλήρως εμφύσημένο και να μην έρχεται σε επαφή με τα τοιχώματα και τον πυθμένα του δοχείου. Η ένδειξη του βάρους του δοκιμίου σε γραμμάρια αντιστοιχεί στον όγκο του σε κυβικά εκατοστά. Στην συνέχεια μετρήθηκε το ξηρό βάρος των δοκιμίων μετά από ξήρανση στους 102±3 °C, όπως περιεγράφηκε στον προσδιορισμό της περιεχόμενης υγρασίας (§ 2.2.3.1).

Για τον μαθηματικό υπολογισμό της βασικής πυκνότητας, χρησιμοποιήθηκε ο μαθηματικός τύπος 2.4 (Kollmann and Côté 1968).

$$Rg = W_o / Vg$$

Όπου: W_o : ξηρό βάρος σε g (μετά από ξήρανση σε πυριαντήριο)
 Vg : χλωρός όγκος σε cm^3

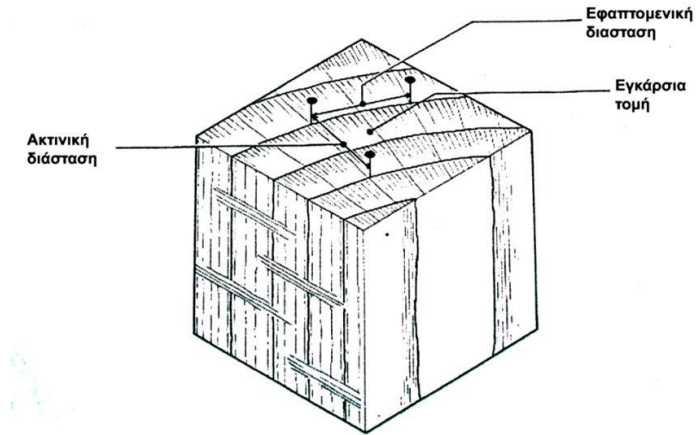
Τύπος 2.4 Μαθηματικός τύπος υπολογισμού της βασικής πυκνότητας Rg (g/cm^3)



Εικ. 2.19 Υπολογισμός ένυδρου όγκου δοκιμίων.

2.2.3.3 % Ρίκνωση (β)

Για τον λόγο ότι η αξονική ρίκνωση είναι αμελητέα στα δοκίμια που έχουν μικρές διαστάσεις, ο προσδιορισμός της ρίκνωσης του υλικού υπολογίστηκε με βάση την εγκάρσια ρίκνωση %, η οποία προκύπτει από την διαστασιακή μείωση του ξύλου σε εφαπτομενική και ακτινική διεύθυνση. Ως εκ τούτου, στην εγκάρσια τομή κάθε δοκιμίου τοποθετήθηκαν τρεις καρφίτσες που όριζαν την εφαπτομενική και την ακτινική διάσταση (σχ. 2.1). Οι αποστάσεις που όριζαν οι καρφίτσες καταγράφηκαν στην ένυδρη κατάσταση με την χρήση παχύμετρου Mitutoyo, ακρίβειας 0,05 mm.



Σχήμα 2.1 Τρόπος τοποθέτησης καρφίτσών στην εγκάρσια επιφάνεια δείγματος (Πούρνου 2006).

Στη συνέχεια, τα δοκίμια αφέθηκαν να στεγνώσουν σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος ~ 25 °C και σχετική υγρασία 55-65% για δύο μήνες, έως ότου έρθουν σε κατάσταση ισορροπίας με το περιβάλλον (εικ. 2.20 και 2.21), δηλαδή εωςότου ληφθούν τρεις συνεχόμενες ίδιες μετρήσεις βάρους.



Εικ. 2.20 Μάρτυρες (M1-M21) στην ένυδρη κατάσταση.



Εικ. 2.21 Μάρτυρες (M1-M21) μετά από ξήρανση στον αέρα.

Για τον υπολογισμό της ρίκνωσης σε κάθε διεύθυνση (βεφ, βακ), μετρήθηκαν οι διαστάσεις πριν και μετά την ξήρανση στον αέρα των δοκιμίων σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, και στην συνέχεια υπολογίστηκαν με βάση το τύπο 2.5, οι τιμές % ρίκνωσης. Τέλος, υπολογίστηκε η εγκάρσια ρίκνωση ($B_{εγκ.}$) με την χρήση του τύπου 2.6.

$$\beta\% = (\lambda_1 - \lambda_2) * 100 / \lambda_1$$

Όπου: λ_1 = ένυδρη διάσταση, λ_2 = ξηρή διάσταση

Τύπος 2.5 Μαθηματικός τύπος υπολογισμού της ρίκνωσης (%) (Τσουμής 1983)

$$\beta_{\text{εγκ}} = \beta_{\text{εφ}} + \beta_{\text{ακ}}$$

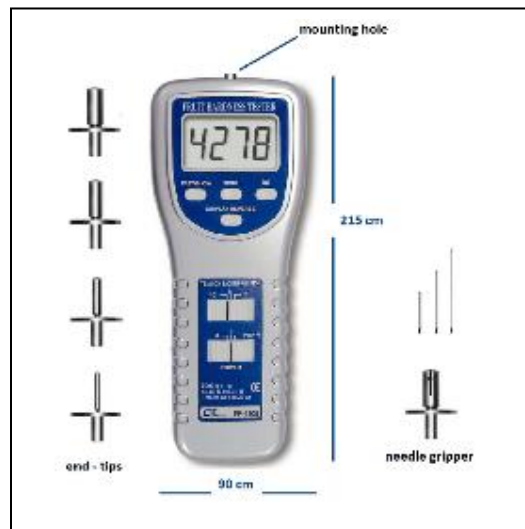
Όπου: $\beta_{\text{εφ}}$ = % εφαπτομενική ρίκνωση

$\beta_{\text{ακ}}$ = % ακτινική ρίκνωση

Τύπος 2.6 Μαθηματικός τύπος υπολογισμού της εγκάρσια ρίκνωσης (%) (Panshin & De Zeeuw 1980)

2.2.3.4 Προσδιορισμός αντίστασης στη διάτρηση

Η μέτρηση της αντίστασης στην διάτρηση έγινε με την χρήση “πενετρόμετρου φρούτων” (Petrou and Pournou, 2018). Στόχος της μέτρησης αυτής της ήταν η αξιολόγηση της κατάστασης διατήρησης, αλλά και η επαλήθευση της αρχικής ομαδοποίησης των δοκιμίων που έγινε με «pin-testing» κατά Christensen (1970). Για τον προσδιορισμό της αντίστασης στη διάτρηση με πενετρόμετρο, χρησιμοποιήθηκε όργανο Fruit Hardness Tester, Model: FR-5105, Lutron Electronic), το οποίο είχε μέγιστο μέτρο φόρτισης τα 5000g, ανάλυση 1g, και ακρίβεια $\pm 0,4$). Το πενετρόμετρο φέρει ακροφύσιο στο οποίο γίνεται προσάρτηση βελόνας ραπτικής με διάμετρο 0,75mm και μήκος 3cm (εικ. 2.22). Η αντίσταση που φέρει η βελόνα κατά την εισχώρησή της στο εσωτερικό του ξύλου μεταφράζεται σε γραμμάρια (εικ. 2.23).



Εικ. 2.22 Προσάρτηση βελόνας ραπτικής στο ακροφύσιο του πενετρόμετρου φρούτων.



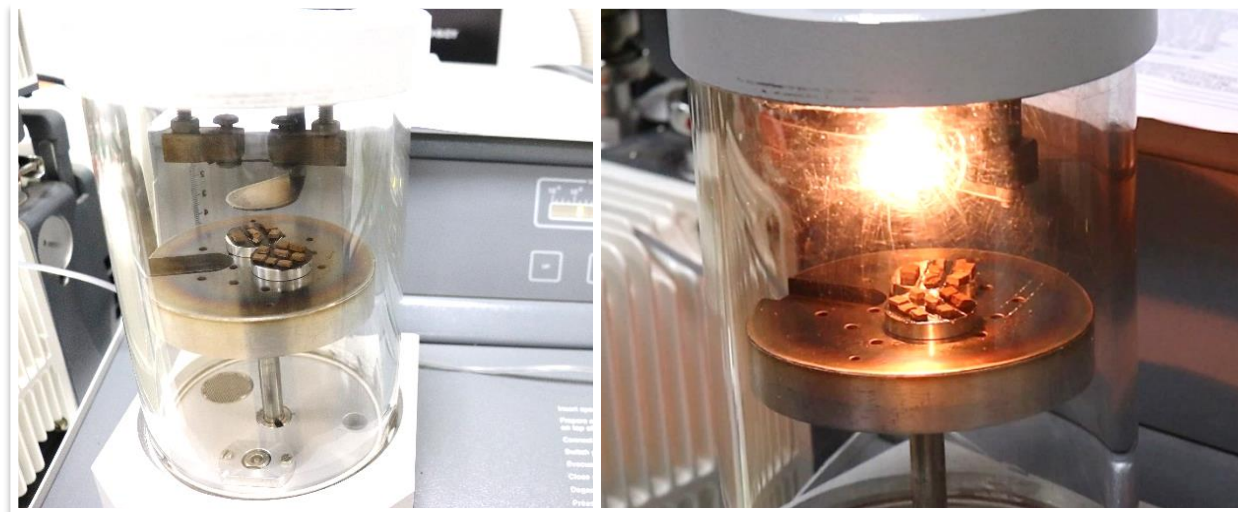
Εικ. 2.23 Εφαρμογή πενετρομέτρησης στα δοκίμια.

2.2.4 Προσδιορισμός χημικής σύστασης

2.2.4.1 Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (EDS)

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης του ανόργανου μέρους του υλικού χρησιμοποιήθηκε Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς - EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Αρχικά πραγματοποιήθηκε επιγραφίτωση των δειγμάτων σε θάλαμο επιγραφίτωσης (Carbon thread evaporator), Bal-Tec, CED 030 (εικ. 2.24), ώστε να γίνουν αγωγά και να αποφευχθεί "φόρτιση" (charging) της επιφάνειας και μείωση της ποιότητας της εικόνας λόγω ανάκλασης της εκπεμπόμενης ακτίνας. Παρά το γεγονός ότι στα χαμηλού κενού ηλεκτρονικά μικροσκόπια δεν είναι απαραίτητο τα δείγματα να είναι αγωγά, παρατηρήθηκε "φόρτιση" (charging) της επιφανείας ακόμα και μετά την επιγραφίτωση στα δείγματα S2 και S3 και έτσι πραγματοποιήθηκε μία επιπλέον επιγραφίτωση.

Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων με ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων - X (Oxford Instruments, 10mm² Silicon Drift Detector, x-act), και τα φάσματα επεξεργάστηκαν με το λογισμικό INCA.



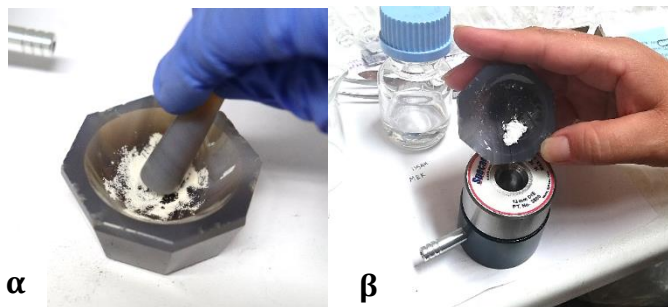
Εικ. 2.24 Στάδια επιγραφίτωσης στα δείγματα πριν από τη στοιχειακή ανάλυση

2.2.4.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier – FTIR

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης του οργανικού μέρους του υλικού χρησιμοποιήθηκε Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier – FTIR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy). Για την ανάλυση με FTIR χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από τα δοκίμια (S1, S2 και S3) ώστε να αναλυθούν όλες οι καταστάσεις διατήρησης, αλλά και δείγμα από υγιές ξύλο του ίδιου δασοπονικού είδους για συγκριτικούς λόγους. Ειδικότερα, μικρά τμήματα από τα δοκίμια που αφυδατώθηκαν για παρατήρηση στο SEM, κονιορτοποιήθηκαν σε γουδί αχάτη (εικ. 2.25 α). Στην συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε περίπου 1 mg από το κονιορτοποιημένο δοκίμιο ξύλου και αναμίχθηκε με ~100 – 300 mg ξηρού βρωμιούχου κάλιου– KBr (Potassium bromide for IR spectroscopy Uvasol®, Merck KGaA). Το μίγμα σκόνης KBr και ξύλου ομογενοποιήθηκε με εκ νέου κονιορτοποίηση για την επίτευξη της μικρότερης δυνατής κοκκομετρίας. Έπειτα, το μίγμα εισήχθη σε ειδική μήτρα (Specac Atlas 13mm evacuable pellet die, Max load 10.0 Tons) (εικ. 2.25 β), η οποία τοποθετήθηκε σε υδραυλική πρέσα (Specac Atlas Manual Hydraulic Press, 15 tons), για την δημιουργία λεπτού δισκίου (~10 μm, Ø 13 mm).

Κάθε δισκίο εξετάστηκε σε φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer Spectrum GX I FTIR system (Perkin-Elmer, Waltham, MA USA), εξοπλισμένο με ανιχνευτή DTGS. Κατά την διαδικασία καταγραφής φασμάτων, τα δείγματα ξύλου συγκρίνονταν με ένα δισκίο αναφοράς το οποίο αποτελούνταν μόνο από σκόνη KBr, για την αποφυγή σφαλμάτων που μπορεί να οφείλονται σε παράγοντες όπως η υγρασία, αλλά και για την ανάδειξη κορυφών που αφορούν αποκλειστικά το ξύλο.

Για την εκτίμηση των πιθανών επιπτώσεων στη χημική σύσταση του ξύλου υπολογίστηκε ο λόγος του ύψους της κορυφής της λιγνίνης με το ύψος των κορυφών των υδατανθράκων, σύμφωνα με τους Pandey & Pitman (2003). Μια από τις κορυφές που σχετίζεται με τη λιγνίνη είναι στα 1510cm^{-1} , ενώ δύο κορυφές που αποδίδονται στους υδατάνθρακες είναι στα 1370cm^{-1} (ολοκυτταρίνη) και στα 896cm^{-1} (κυτταρίνη) (Petrou et al. 2012). Επομένως, οι λόγοι που υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία ήταν $1510/1370$ και $1510/896$. Οι μετρήσεις του ύψους των κορυφών, ελήφθησαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό Spectrum v.5.3.1 με μια κατακόρυφη γραμμή από το υψηλότερο σημείο της κορυφής έως τα καθορισμένα όρια στη βάση της κάθε κορυφής, σύμφωνα με τους Pandey και Pitman (2003).



Εικ. 2.25 α) Κονιορτοποίηση δείγματος και β) μεταφορά αυτού σε ειδική μήτρα για την δημιουργία δισκίου για ανάλυση με FTIR.

2.3 Μέθοδοι συντήρησης

2.3.1 Παραμετροποίηση της μεθόδου "μελαμίνης – φορμαλδεΐδης"

Η εφαρμογή της μεθόδου "μελαμίνης – φορμαλδεΐδης" εμφανίζεται στην βιβλιογραφία με αρκετές παραλλαγές, οι οποίες διαφοροποιούνται όχι μόνο στο εμπορικό προϊόν, αλλά και στα συστατικά των μιγμάτων εμποτισμού, στις περιεκτικότητες αυτών, στους χρόνους εμποτισμού, στην θερμοκρασία σκλήρυνσης κλπ (Unger et al 2001). Ειδικότερα ο χρόνος εμποτισμού εμφανίζεται να κυμαίνεται από μία εβδομάδα έως κάποιους μήνες (Haas 1979, Hoffmann and Wittkörper 1999, Kocabaş 2012, Fiesoli 2013, Calcagno et al 2014, Kılıç 2016, 2017, Moll-Dau et al 2019, Broda and Hill 2021), χωρίς να γίνεται σαφές από ποιες παραμέτρους εξαρτάται.

Ως εκ τούτου, στη παρούσα εργασία κρίθηκε απαραίτητο να πραγματοποιηθούν αρχικά κάποια προκαταρκτικά πειράματα, ώστε να ελεγχθούν κατά πόσο α) τα πρόσθετα τριαιθυλενικής γλυκόλης, ουρίας και τριαιθανολαμίνης που εμπεριέχονται συχνά στα διαλύματα μελαμίνης-φορμαλδεΐδης και, β) η περιεχόμενη υγρασία του ξύλου, ή η σχέση όγκου ξύλου/διαλύματος, επηρεάζουν τον χρόνο εμποτισμού. Ακόμα, εξετάστηκε το κατά πόσο οι ιδιότητες των διαλυμάτων όπως το ιξώδες, το pH και η θολερότητα είναι χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την διαδικασία, τον χρόνο σκλήρυνσης της ρητίνης και κατά συνέπεια το χρόνο εμποτισμού.

Επίσης, λόγω του ότι η σκλήρυνση πραγματοποιείται μόνο όταν το pH του διαλύματος είναι κοντά στο 7, ελέγχθηκε κατά πόσο στις περιπτώσεις που το pH δεν μειώνεται με το χρόνο, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, μπορεί να ρυθμιστεί με τη προσθήκη οξικού οξέος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Λόγω του ότι στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η ολοκλήρωση του εμποτισμού εξαρτάται από το μέγεθος του αντικειμένου, την περιεχόμενη υγρασία του και την κατάσταση διατήρησής του (Broda and Hill 2021), ελέγχθηκε επίσης, για το μέγεθος των δοκιμών της εργασίας, ο χρόνος εμποτισμού του ξύλου που ουσιαστικά ταυτίζεται με το χρόνο που απαιτείται για την ενδογενή «φυσική» μείωση του pH κοντά στο 7, και την έναρξη της σκλήρυνσης.

Τέλος ελέγχθηκε, κατά πόσο η μεθοδολογία και τα υλικά τυλίγματος, τόσο των δοχείων που περιέχουν τα διαλύματα για την αποφυγή εξάτμισης, όσο και των τμημάτων ξύλου μετά την εμφύσηση, αλλά και η θερμοκρασία του κλιβάνου που τοποθετείται το ξύλο μετά τον εμποτισμό, επηρεάζουν την σκλήρυνση της μελαμίνης – φορμαλδεΐδης.

Ως εκ τούτου, βάσει βιβλιογραφίας αρχικά παρασκευάστηκε ένα διάλυμα αναφοράς με ρητίνη μελαμίνης φορμαλδεΐδης της εταιρίας BASF, με την εμπορική ονομασία “Kauramin impregnating resin 800”, συγκέντρωσης 25 % v/v σε απιονισμένο νερό, στο οποίο προστέθηκαν:

- Τριαιθυλενική γλυκόλη 10 % v/v,
- Ουρία 5% w/v και,
- Τριαιθανολαμίνη 0,5% v/v με βάση την ρητίνη Kauramin 800 (εικ. 2.26).



Εικ. 2.26 Δημιουργία διαλύματος για την μέθοδο μελαμίνης – φορμαλδεΐδης

Σε αυτό το διάλυμα εξετάστηκαν τα παρακάτω:

2.3.1.1 Ρύθμιση του pH

Το αρχικό διάλυμα αναφοράς ήταν αλκαλικό (pH: 9.3), και για να αποκτήσει τιμή κοντά στο 7, ώστε να πραγματοποιηθεί ο πολυμερισμός της ρητίνης (σκλήρυνση) μέσα στο ξύλο ελέγχθηκε η χρήση οξικού οξέος. Ως εκ τούτου, παρασκευάστηκαν πέντε διαλύματα μελαμίνης – φορμαλδεΐδης που περιείχαν οξικό οξύ σε συγκεντρώσεις 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1% και 1.5% v/v της μάζας της Kauramin 800, για να διαπιστωθεί πόσο, και σε πόσο χρόνο μπορεί να μειωθεί το pH. Όλα τα διαλύματα τοποθετήθηκαν είτε σε γυάλινα δοχεία με σμυρισμένο πώμα, είτε σε δοχεία ζέσεως που καλύφθηκαν με parafilm για την αποφυγή της εξάτμισης.

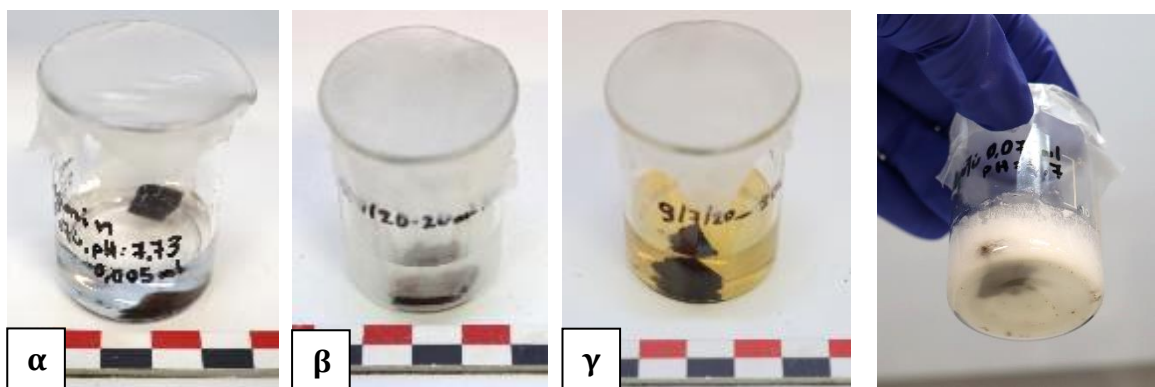
Κατά την διάρκεια δέκα ημερών πραγματοποιούνταν καθημερινός έλεγχος του pH σε όλα τα διαλύματα και παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη του οξέος το pH μειωνόταν όπως ήταν αναμενόμενο, ενώ μετά από μικρές αυξομειώσεις κατέληγε σταθερό. Συγκεκριμένα, για την συγκέντρωση 0.1% οξικού οξέος το pH του διαλύματος μειώθηκε στο 7.73, ενώ δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στο χρώμα ή την διαύγεια του διαλύματος. Για την συγκέντρωση 0.2% το pH έπεσε στα 6.88, ενώ επίσης δεν παρατηρήθηκε κάποια άλλη αλλαγή. Σε αντίθεση, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις οξικού οξέος στο 1% και 1.5%, μείωσαν το pH κοντά στο 4.8, και το διάλυμα δεν ήταν πλέον διαυγές, αλλά ήταν θολό και υπόλευκο χρώματος.

2.3.1.2 Αλληλεπιδράσεις ξύλου – pH διαλύματος

Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι ο χρόνος σκλήρυνσης της ρητίνης μπορεί να εξαρτάται και από την κατάσταση διατήρησης του ξύλου.

Για να ελεγχθεί αυτό, σε διάλυμα μελαμίνης – φορμαλδεΐδης των 20ml χωρίς οξικό οξύ, τοποθετήθηκε ένα τεμάχιο ξύλου (~1x1x0.3cm) μέτριας κατάστασης διατήρησης. Το pH του εν λόγω διαλύματος ελέγχονταν καθημερινά και συγκρίνονταν με το pH ιδίου διαλύματος που δεν περιείχε ξύλο. Μετά το πέρας εννέα ημερών, στο διάλυμα ΜΦ που

περιείχε ξύλο παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση του pH κατά 1.3 μονάδες, φτάνοντας στο 7.63 από 8,93, ενώ το χρώμα του διαλύματος έγινε καφέ (εικ. 2.27 γ), Σε αντίθεση, το διάλυμα που δεν περιείχε ξύλο, το pH παρέμεινε σταθερό στο 8,93. Αυτό πιθανόν οφειλόταν στο γεγονός ότι το ξύλο και ειδικότερα το περιεχόμενο σε αυτό νερό, είχε πιο όξινο pH από 8.93, το οποίο μέσω διάχυσης μείωσε το αρχικό pH. Στη συνέχεια, ελέγχθηκε κατά πόσο η προσθήκη ξύλου ιδίων διαστάσεων και κατάστασης διατήρησης μπορεί να μειώσει περαιτέρω ένα λιγότερο αλκαλικό διάλυμα ή και να αυξήσει ένα όξινο. Δημιουργήθηκαν δύο διαλύματα ΜΦ (20ml έκαστο), που περιείχαν οξικό οξύ σε συγκέντρωση 0.1% v/v (pH: 7,73) και 1.5% v/v (pH: 4,7) (εικ. 2.27 α, β). Παρατηρήθηκε ότι μετά το πέρασμα εννέα επίσης ημερών, το pH του διαλύματος με 0.1% v/v οξικού οξέος μειώθηκε περαιτέρω κατά 0.06 μονάδες, από το 7,73 στο 7.67 και απέκτησε ένα έντονο καφέ χρώμα. Το pH του διαλύματος με 1.5 % v/v οξικό οξύ δεν αυξήθηκε από την προσθήκη ξύλου και διατηρήθηκε στο 4,7, αλλά καθώς είχε ήδη ξεκινήσει ο πολυμερισμός της ρητίνης, παρατηρήθηκε σταδιακά η δημιουργία λευκού ιζήματος, το οποίο ενσωμάτωσε το τεμάχιο ξύλου (εικ. 2.28) και σχημάτισε στην επιφάνειά του μία λευκή στρώση.



Εικ. 2.27 Μικρά τεμάχια ξύλου τοποθετημένα σε διάλυμα μελαμίνης - φορμαλδεΐδης με συγκέντρωση οξικού οξέος α) 0.1% v/v, β) 1.5% v/v, και γ) σε διάλυμα ΜΦ χωρίς οξικό οξύ.



Εικ. 2.28 Ενσωμάτωση ξύλου στο λευκό ίζημα του διαλύματος με οξικό οξύ 1.5% v/v.

2.3.1.3 Δοκιμές θολερότητας

Οι δοκιμές “θολερότητας” (turbidity test, cloud test) με βάση τη βιβλιογραφία, εφαρμόζονται για να διαπιστωθεί το πότε αρχίζει ο πολυμερισμός της ρητίνης. Συνήθως πραγματοποιούνται προσθέτοντας ποσότητα του υπό εξέταση διαλύματος με μία γυάλινη πιπέτα (εικ. 2.29) μέσα σε απιονισμένο νερό (εικ. 2.30). Στην περίπτωση που το νερό θολώσει σημαίνει ότι η ρητίνη αρχίζει να σκληραίνει και χρειάζεται το διάλυμα να αντικατασταθεί με νέο, ώστε να δοθεί χρόνος για επαρκή εμποτισμό, ή αν έχει ολοκληρωθεί επαρκής χρόνος εμποτισμού, τότε να απομακρυνθούν τα αντικείμενα από αυτό.

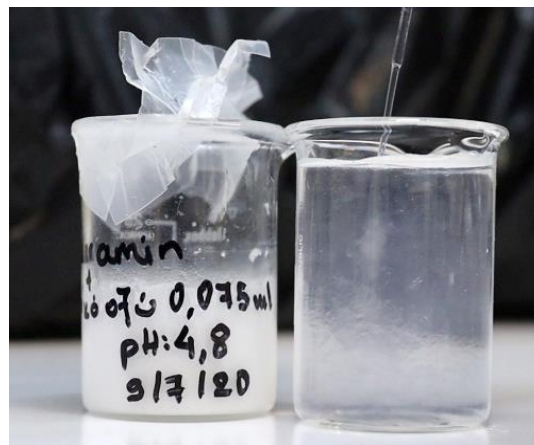
Για τον λόγο ότι η δοκιμή ενέχει σε μεγάλο βαθμό υποκειμενική ερμηνεία και δεν είναι προτυποποιημένη, ελέγχθηκε πόση ποσότητα διαλύματος απαιτείται για να προκύψει θολερότητα, σε πόσο χρόνο εμφανίζεται, εάν η ποσότητα και ο χρόνος αλλάζει ανάλογα με

το εάν έχει χρησιμοποιηθεί ένα όξινο μέσον και εάν όντως η δοκιμή αυτή σηματοδοτούσε τη αρχή της σκλήρυνσης.

Παρατηρήθηκε ότι στα διαλύματα όπου το pH έγινε όξινο με την προσθήκη του οξικού οξέος και ιδιαίτερα σε αυτά με το υπόλευκο χρώμα, η δοκιμή θολερότητας ήταν πάντα θετική, ενώ μερικές σταγόνες διαλύματος (~4-5) αρκούσαν για να θολώσει το νερό μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα. Στα διαλύματα όπου μειώθηκε το pH με φυσικό τρόπο (~μετά το πέρας 10 ημερών χωρίς την προσθήκη οξέος), η δοκιμή ήταν θετική, αλλά απαιτούσε περισσότερες σταγόνες διαλύματος και δεν ήταν τόσο ξεκάθαρη όσο αυτή των όξινων διαλυμάτων. Παρατηρήθηκε ότι στα όξινα διαλύματα η έναρξη της σκλήρυνσης της ρητίνης ήταν ιδιαίτερα εμφανής καθώς το χρώμα τους γινόταν έντονα υπόλευκο, οπότε η δοκιμή θολερότητας θα μπορούσε να μην θεωρηθεί απαραίτητη. Αντίθετα, στα υπόλοιπα διαλύματα όπου το pH ήταν κοντά στο 7, αλλά δεν είχε σχηματιστεί ακόμα ίζημα, και ιδιαίτερα σε αυτά που ήταν καφέ χρώματος λόγω της προσθήκης ξύλου, η δοκιμή θεωρήθηκε σχετικά βοηθητική για την σηματοδότηση της έναρξης σκλήρυνσης της ρητίνης.



Εικ. 2.29 Διαδικασία λήψης ποσότητας διαλύματος με γυάλινη πιπέτα για την δοκιμή θολερότητας.



Εικ. 2.30 Θετική δοκιμή θολερότητας, ρίχνοντας στάγδην ποσότητα διαλύματος σε απιονισμένο νερό.

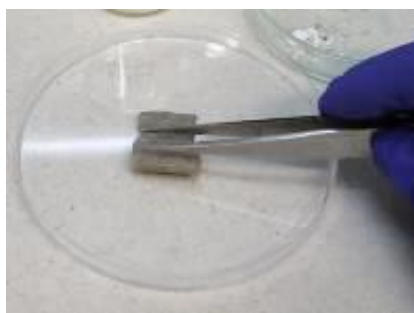
2.3.1.4 Περιτύλιξη

Με βάση την μεθοδολογία που αναφέρεται στην βιβλιογραφία, πριν από την μεταφορά του ξύλου στο πυριαντήριο (~50°C) είναι αναγκαία η περιτύλιξή του μετά τον εμποτισμό, ώστε να μην εξατμιστεί απότομα η υγρασία από το εσωτερικό του. Ωστόσο, ο τρόπος και τα υλικά περιτύλιξης εμφανίζονται διαφορετικά σε κάθε περίπτωση, όπως για παράδειγμα η χρήση κάποιου απορροφητικού χαρτιού, πολυαιθυλενικό ρολό ή πλαστικό ρολό περιτύλιξης. Ως εκ τούτου, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με χαρτοβάμβακα και μεμβράνη για να αξιολογηθούν τα αποτελέσματά τους.

Τα δοκίμια αρχικά περιτυλίχθηκαν με χαρτοβάμβακα εμποτισμένο με απιονισμένο νερό, ώστε να απορροφηθεί τυχόν περίσσεια ρητίνης από τις επιφάνειές του όπως αναφέρεται βιβλιογραφικά (εικ. 2.31), έπειτα καλύφθηκαν με μεμβράνη (εικ. 2.32) και μεταφέρθηκαν

στο πυριαντήριο (Memmert) στους 50°C. Η υγρασία του χαρτοβάμβακα θα μπορούσε να φανεί χρήσιμη και στην αποφυγή προσκόλλησής του στο ξύλο κατά την εφαρμογή θερμότητας.

Παρατηρήθηκε ότι αρχικά ήταν εξαιρετικά δύσκολη η απομάκρυνση του ξύλου από το όξινο διάλυμα που περιείχε οξικό οξύ 1.5% v/v, καθώς είχε ενσωματωθεί στο λευκό ίζημα, όπως επίσης και ο καθαρισμός του από την περίσσεια ρητίνης. Ο χαρτοβάμβακας επίσης, δεν ήταν το πιο ιδανικό υλικό για περιτύλιξη, καθώς άφηνε μικρά υπολείμματα στο χέρι και πιθανότατα στο ξύλο. Ακόμα, η περιτύλιξη με μεμβράνη δεν στάθηκε αρκετή για την συγκράτηση της υγρασίας, καθώς άνοιγε πολύ εύκολα.



Εικ. 2.31 Περιτύλιξη δοκιμίου με χαρτοβάμβακα εμποτισμένο σε απιονισμένο νερό.



Εικ. 2.32 Κάλυψη του περιτυλιγμένου δοκιμίου με μεμβράνη για την αποφυγή εξάτμισης της υγρασίας.

2.3.1.5 Θερμοκρασία και χρόνος σκλήρυνσης

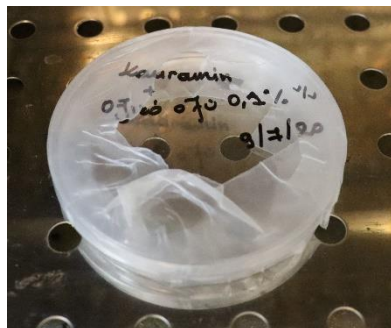
Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι σε επόμενο στάδιο τα περιτυλιγμένα αντικείμενα θα πρέπει να θερμανθούν στους 50 °C για τον πολυμερισμό της ρητίνης (Hoffmann and Wittkörper 1999). Η συμπεριφορά της ρητίνης όμως μέσα στο ξύλο είναι αδύνατον να παρατηρηθεί μακροσκοπικά, και έτσι τοποθετείται στο πυριαντήριο ποτήρι ζέσεως που περιέχει ποσότητα από το διάλυμα εμποτισμού (5-20ml), το οποίο λειτουργεί σαν αντιπροσωπευτικός δείκτης (proxy), της διαδικασίας σκλήρυνσης.

Στην βιβλιογραφία επίσης δεν αναφέρεται με σαφήνεια, η συμπεριφορά της ρητίνης στους 50 °C, όπως ο χρόνος που απαιτείται για την τελική σκλήρυνση, ή οποιαδήποτε άλλη αλλαγή στα χαρακτηριστικά του proxy διαλύματος της ρητίνης όπως το χρώμα, το ιξώδες του κ.α. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν κάποιες δοκιμές σε διαφορετικά διαλύματα ΜΦ και οξικού οξέος σε θερμοκρασία 50±2°C.

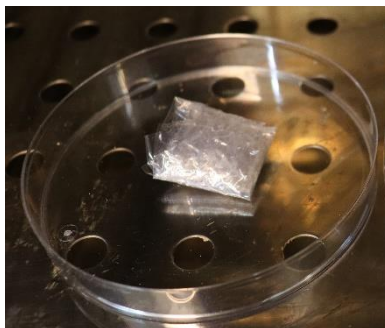
Διαλύματα των 10ml, χωρίς και με οξικό οξύ (0.1% v/v), στα οποία είχαν εμποτιστεί για εννέα ημέρες δοκίμια ξύλου μέτριας κατάστασης διατήρησης (proxy), όπως επίσης και αντίστοιχα διαλύματα στα οποία δεν είχε εμποτιστεί ξύλο, τοποθετήθηκαν σε πλαστικά τρυβλία Petri που σφράγισαν με parafilm (εικ. 2.33). Στη συνέχεια, τα τρυβλία με τα διαλύματα και τρυβλία με περιτυλιγμένα εμποτισμένα δοκίμια (εικ. 2.34), μεταφέρθηκαν σε πυριαντήριο (Memmert) και θερμάνθηκαν στους 50±2°C για 8 ημέρες. Κατά την διάρκεια

της παραμονής όλων των τρυβλίων στο πυριαντήριο, δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή στα διαλύματα, οπότε αποφασίσθηκε να αφαιρεθεί η σφράγιση με parafilm για να διευκολυνθεί η εξάτμιση και αφέθηκαν για περισσότερο χρόνο μέσα στο πυριαντήριο όπως και τα περιτυλιγμένα δοκίμια. Μετά το πέρας τριών εβδομάδων παρατηρήθηκε ο σχηματισμός λευκού ιζήματος στα τρυβλία με τα διαλύματα, με και χωρίς οξικό οξύ. Ο σχηματισμός ιζήματος στα διαλύματα θεωρήθηκε ενδεικτικός για τον πολυμερισμό της ρητίνης και ως εκ τούτου ελέγχθηκαν και τα δοκίμια στα οποία επίσης διαπιστώθηκε η σκλήρυνση της ρητίνης.

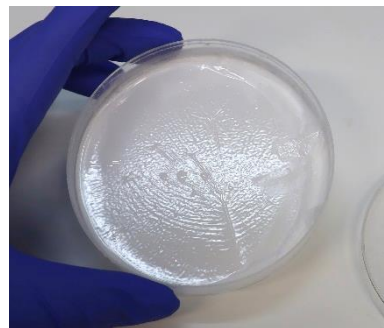
Στα αντίστοιχα διαλύματα στα οποία δεν είχε εμποτιστεί ξύλο, μετά το πέρας τριών εβδομάδων παρατηρήθηκε διαχωρισμός φάσης του διαλύματος σε αυτό που περιείχε οξικό οξύ και σχηματισμός λευκού ιζήματος (εικ. 2.35). Σε αντίθεση, το διάλυμα που δεν περιείχε οξικό οξύ, δεν παρουσίασε καμία απολύτως αλλαγή ούτε στο ιξώδες του, ούτε στη διαύγεια και το χρώμα του, υποδηλώνοντας ότι για την σκλήρυνση της «καθαρής» ρητίνης απαιτείται ή μεγαλύτερη θερμοκρασία ή/και περισσότερος χρόνος.



Εικ. 2.33 Περιτύλιξη τρυβλίου με parafilm και τοποθέτηση σε πυριαντήριο



Εικ. 2.34 Τοποθέτηση περιτυλιγμένου δοκιμίου ξύλου σε πυριαντήριο στους 50°C



Εικ. 2.35 Σχηματισμός λευκού ιζήματος από τον πολυμερισμό της ρητίνης.

2.3.2 Πρωτόκολλο εφαρμογής μεθόδου μελαμίνης – φορμαλδεΰδης

Με βάση τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων, η μέθοδος μελαμίνης – φορμαλδεΰδης που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία, υιοθέτησε την παρακάτω μεθοδολογία:

1. Το διάλυμα εμποτισμού που χρησιμοποιήθηκε, περιείχε 25 % v/v Kauramin 800, 10% v/v τριαιθυλενική γλυκόλη, 5% w/v ουρία και 0,5%v/v τριαιθανολαμίνη.
2. Στο διάλυμα δεν χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστής pH, καθώς παρατηρήθηκε ότι μπορεί να γίνει σταδιακή αυθόρμητη μείωση, όταν περιέχεται σε αυτό ξύλο. Ωστόσο, σε περίπτωση που χρειαζόταν στην μέθοδο, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μια χαμηλή συγκέντρωση ρυθμιστή οξικού οξέος (0.5%v/v) κατά την διάρκεια του εμποτισμού.

3. Οι δοκιμές θολερότητας κρίθηκαν χρήσιμες για την ολοκλήρωση του εμποτισμού, καθώς παρατηρήθηκε ότι έγιναν θετικές λίγο πριν, ή σχεδόν παράλληλα με την δημιουργία ιζήματος στο διάλυμα, το οποίο θεωρείται επιζήμιο για την επιφάνεια του ξύλου. Ωστόσο, οι εν λόγω δοκιμές περιέχουν μεγάλο βαθμό υποκειμενικότητας.
4. Τα υλικά περιτύλιξης επιλέχθηκαν να είναι απορροφητικό χαρτί για να μην υπάρχουν υπολείμματα στις επιφάνειες του ξύλου και αυτόκλειστες σακούλες πολυαιθυλενίου για να μην υπάρχει ο κίνδυνος της εξάτμισης.
5. Το δοχείο petri απορρίφθηκε, καθώς ενδέχεται να μην σφράγιζε ερμητικά με το parafilm. Στην θέση του χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα δοχεία ζέσεως (25ml) που θα τοποθετούνταν σε αυτόκλειστη σακούλα, όπως επίσης και μικρότερο γυάλινο δοχείο (5ml) που σφράγιζε με καπάκι, ενώ μαζί με τα δοκίμια θα τοποθετούνταν στο πυριαντήριο. Η ολοκλήρωση της σκλήρυνσης της ρητίνης με βάση την βιβλιογραφία, θα φαινόταν από την ένδειξη των δοχείων μετά από τακτικό έλεγχο, όπου σαν διαδικασία επίσης διαθέτει μεγάλο βαθμό υποκειμενικότητας.
6. Η θερμοκρασία του πυριαντηρίου αποφασίσθηκε να είναι στους 50 ± 2 °C όπως υποδεικνύεται στη βιβλιογραφία, καθώς επιβεβαιώθηκε ο πολυμερισμός της ρητίνης μετά από 3 εβδομάδες παραμονής σε αυτή την θερμοκρασία για διάλυμα που περιείχε ξύλο ακόμα και χωρίς οξικό οξύ.

2.3.3 Μέθοδοι συντήρησης

Οι μέθοδοι συντήρησης που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία ήταν α) η μέθοδος της μελαμίνης - φορμαλδεΐδης (Kauramin 800) και, β) για συγκριτικούς λόγους η καθιερωμένη και πιο επιτυχημένη μέθοδος συντήρησης ένυδρου ξύλου που περιλαμβάνει εμποτισμό με πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG) και λυοφιλίωση.

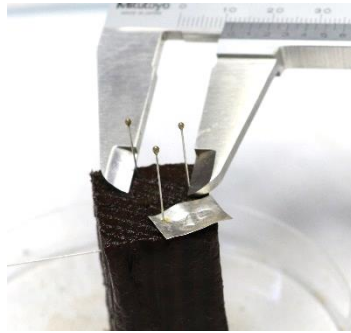
Οι μέθοδοι πραγματοποιήθηκαν σε δοκίμια δύο καταστάσεων διατήρησης όπως αυτές προέκυψαν από την μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων. Ειδικότερα αποδείχθηκε ότι η μέτρια κατάσταση όπως είχε αρχικά καταγραφεί (Ομάδα δοκιμών Β), είχε μικρές διαφορές από την κακή κατάσταση διατήρησης (Ομάδα δοκιμών Γ), και ως εκ τούτου δεν υπήρχε λόγος να χρησιμοποιηθούν ξεχωριστά δοκίμια δύο ομοειδών κατηγοριών, οπότε η μέτρια ενσωματώθηκε στην κακή κατάσταση διατήρησης.

Συνεπώς, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 24 δοκίμια και συγκεκριμένα 12 από την κάθε κατάσταση διατήρησης (καλή και κακή), εκ των οποίων 6 συντηρήθηκαν με τη μέθοδο μελαμίνης - φορμαλδεΐδης (Kauramin 800), και 6 με τη μέθοδο εμποτισμού με πολυαιθυλενική γλυκόλη - PEG και λυοφιλίωση.

Οι μέθοδοι συντήρησης εφαρμόστηκαν επίσης και σε δύο επιπλέον δοκίμια (S1 και S3), καλής και κακής κατάστασης αντίστοιχα, τα οποία θα χρησιμοποιούνταν στη συνέχεια για αναλύσεις με SEM-EDS και FTIR (§ 2.2.2 και 2.2.4).

2.3.3.1 Προετοιμασία δοκιμίων πριν τη συντήρηση

Τα δοκίμια που προορίζονταν για συντήρηση αρχικά φωτογραφήθηκαν υπό κλίμακα, έπειτα ζυγίστηκαν στον αέρα σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας 2 δεκαδικών ψηφίων (Highland® portable precision balance HCB 602H, max: 600g x 0.01g), αλλά και ογκομετρήθηκαν με πλήρη βύθιση στο νερό με ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας 2 δεκαδικών ψηφίων (Scout Pro SPUZ2, 200 g max, OHAUS), ώστε να υπολογιστεί η πυκνότητά τους (§ 2.2.3.2). Στην συνέχεια, τοποθετήθηκαν στην εγκάρσια πλευρά κάθε δοκιμίου τρεις καρφίτσες και μετρήθηκαν οι εφαπτομενικές και ακτινικές τους διαστάσεις (εικ. 2.36) (§ 2.2.3.3 σχ 2.1), με εξαίρεση τα δοκίμια της μελαμίνης – φορμαλδεΐδης, όπου τοποθετήθηκαν επιπλέον δύο καρφίτσες στην αξονική πλευρά τους για την λήψη μετρήσεων και σε αυτή την διεύθυνση.

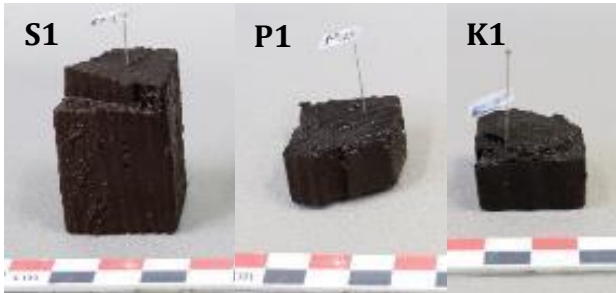


2.36 Τοποθέτηση καρφίτσών στην εγκάρσια πλευρά του δοκιμίου και λήψη διαστάσεων

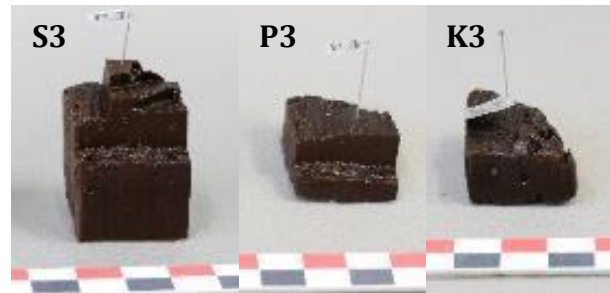
2.3.3.1.1 Δοκίμια για φυσικοχημικές αναλύσεις

Δύο δοκίμια (S1 και S3) από την καλή και κακή κατάσταση αντίστοιχα, κόπηκαν κατά μήκος της εγκάρσιας πλευράς (κάθετα στην αξονική διεύθυνση), με ξυραφάκι τύπου "ASTOR", δημιουργώντας έτσι τρία τεμάχια, για την κάθε κατάσταση, που ένα παρέμενε ως δείγμα αναφοράς (control) και διατηρούσε την ονομασία του S1 και S3, και δυο που προορίζονταν για συντήρηση με τις δύο μεθόδους και ανάλυση με SEM και FTIR.

Τα επιμέρους τμήματα του δοκιμίου S1 που προορίζονταν για συντήρηση και ανάλυση ονομάστηκαν P1 για την πολυαιθυλενική γλυκόλη και K1 για την Kauramin 800 (μελαμίνη – φορμαλδεΐδη)(εικ. 2.37), ενώ για το S3 ονομάστηκαν ως P3 και K3 αντίστοιχα για κάθε μέθοδο (εικ. 2.38). Στην συνέχεια, τα νέα πλέον δοκίμια εντάχθηκαν στην πειραματική διαδικασία με τις μεθόδους συντήρησης όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.1.



Εικ. 2.37 Δοκίμιο S1 καλής κατάστασης που κόπηκε στα επιμέρους τμήματα P1 και K1.



Εικ. 2.38 Δοκίμιο S3 κακής κατάστασης που κόπηκε στα επιμέρους τμήματα P3 και K3.

Κατάσταση διατήρησης	Πειραματικά δοκίμια	
	Μελαμίνη - φορμαλδεΐδη (Kauramin 800)	PEG 2 σταδίων και Λυοφιλίωση
Καλή κατάσταση	K1	P1
	G2	G3
	G5	G6
	G11	G12
	G14	G15
	G17	G18
	G20	G21
Κακή κατάσταση	K3	P3
	B2	B3
	B6	B8
	B9	B11
	B12	B14
	B15	B18
	B20	B21

Πίνακας 2.1 Δοκίμια και από τις δύο καταστάσεις διατήρησης που τοποθετήθηκαν για συντήρηση σε διαλύματα πολυαιθυλενικής γλυκόλης και μελαμίνης - φορμαλδεΐδης (Kauramin 800).

Για να εκτιμηθούν καλύτερα οι επιπτώσεις της μεθόδου μελαμίνης - φορμαλδεΐδης στο ξύλο εκτός από δοκίμια χρησιμοποιήθηκε και ένα μεγάλο τμήμα από τον κορμό (§ 2.1.1) με διαστάσεις ~10x20x5cm (εικ. 2.39). Με αυτό το τρόπο θα ελέγχονταν μακροσκοπικά τα αποτελέσματα της μεθόδου σε ξύλο που είναι αντιπροσωπευτικό ενός ανασκαφικού αντικειμένου αφού είχε ακανόνιστο σχήμα, μεγάλες διαστάσεις και κυρίως ανομοιογενή κατάσταση διατήρησης. Ειδικότερα, το εν λόγω τμήμα με βάση το «pin-testing» (εικ. 2.40), παρουσίαζε σύνθετο βαθμό αλλοίωσης εμφανίζοντας περιοχές με καλή και κακή κατάσταση διατήρησης.



Εικ. 2.39 Δοκίμιο σύνθετης κατάστασης διατήρησης.

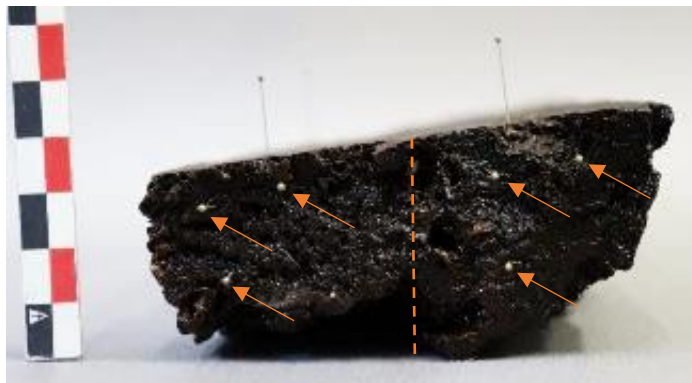


Εικ. 2.40 Εφαρμογή του «pin-testing»

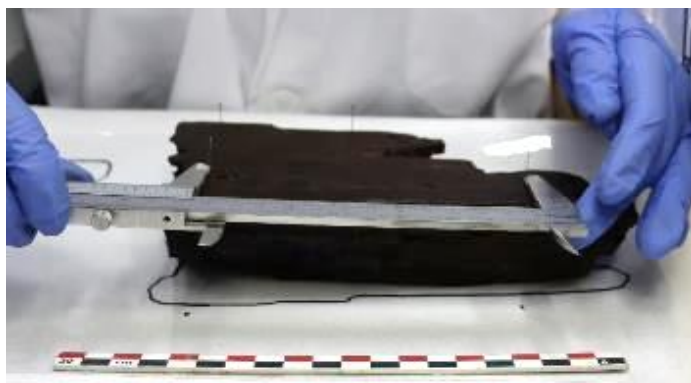
Επιπροσθέτως, για να διαπιστωθούν οι διαστασιακές μεταβολές που μπορεί να επιφέρει η μέθοδος, το τμήμα αυτό τοποθετήθηκε πάνω σε φύλλο melinex και σχεδιάστηκαν όλες οι πλευρές του (εικ. 2.41). Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν 6 εντομολογικές καρφίτσες στην εγκάρσια διεύθυνση του ξύλου, 3 σε κάθε κατάσταση διατήρησης (εικ. 2.42), και 4 καρφίτσες κατά μήκος της αξονικής διεύθυνσης του ξύλου. Οι οριζόμενες διαστάσεις μεταξύ των καρφιτσών καταγράφηκαν με παχύμετρο (Mitutoyo, ακριβείας 0,05 mm) (εικ. 2.43), ώστε να διαπιστωθεί εάν υπάρχει ανισοτροπία σε ενδεχόμενη διαστασιακή μεταβολή. Στη συνέχεια, το δοκίμιο πενετρομετρήθηκε για την επιβεβαίωση του διαφορετικού βαθμού αλλοίωσης με πενετρόμετρο φρούτων (Fruit Hardness Tester, Model: FR-5105) (§ 2.2.3.4) (εικ. 2.44).



Εικ. 2.41 Σχεδιασμός όλων των πλευρών του ξύλινου τμήματος πάνω σε melinex.



Εικ. 2.42 Τοποθέτηση καρφιτσών σε κάθε κατάσταση διατήρησης.



Εικ. 2.43 Καταγραφή διαστάσεων με παχύμετρο που ορίστηκαν με καρφίτσες



Εικ. 2.44 Πενετρομέτρηση δοκιμίου.

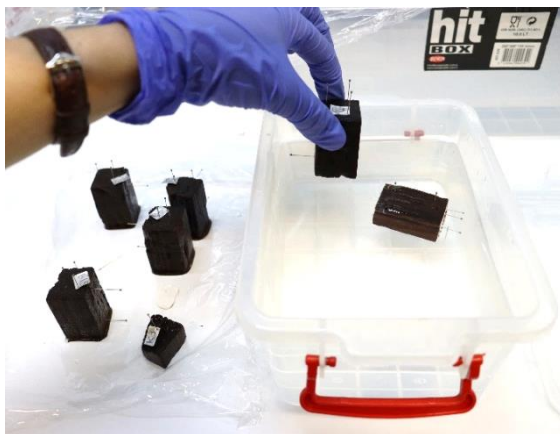
2.3.3.2 Μελαμίνη – φορμαλδεΰδη (Kauramin 800)

Η μέθοδος συντήρησης με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη εφαρμόστηκε σε 6 δοκίμια από την κάθε κατάσταση διατήρησης (καλής και κακής) (πίνακας 2.1), και στα δοκίμια K1 και K3 που προορίζονταν για φυσικοχημικές αναλύσεις. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε η μέθοδος εφαρμόστηκε και σε ένα μεγαλύτερο τμήμα ξύλου με σύνθετη κατάσταση διατήρησης (§ 2.3.2.1).

Παρασκευάστηκε μίγμα με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη 5L, της εταιρίας BASF και εμπορική ονομασία “**Kauramin® impregnating resin 800**” συγκέντρωσης 25% v/v σε απιονισμένο νερό. Σύμφωνα όμως με τον Wittköpper (1998), το προϊόν της Kauramin 800, της εταιρίας BASF (stock solution), περιέχει 90% στερεή ουσία, και κατά συνέπεια η πραγματική συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε ήταν 22,5% v/v ρητίνης σε νερό.

Τα υπόλοιπα συστατικά του μίγματος ήταν 10% v/v τριαιθυλενική γλυκόλη (TEG) για να βελτιωθεί η ελαστικότητα της ρητίνης, καθώς έχει αναφερθεί ακαμψία και ευθρυπτότητα όταν πολυμερίζεται (Wittköpper 1998), όπως επίσης και 5% w/v ουρία για την μείωση της τοξικότητας του διαλύματος (Wittköpper 1998), αφού η ουρία δεσμεύει τα ελεύθερα τοξικά μόρια φορμαλδεΰδης που είναι επιβλαβή για τον άνθρωπο και το περιβάλλον (Unger et al. 2001). Τέλος, προστέθηκε τριαιθανολαμίνη (TEA) σε συγκέντρωση 0,5% v/v με βάση την Kauramin 800, ως ρυθμιστής του διαλύματος που εξουδετερώνει τα οξέα που μπορεί να σχηματιστούν στο διάλυμα. Με αυτόν τον τρόπο ο εμποτισμός μπορεί να έχει μεγαλύτερη διάρκεια, εάν απαιτηθεί, καθώς καθυστερεί ο πολυμερισμός της ρητίνης (Hoffmann and Wittköpper 1999, Wittköpper 1998).

Ανάλογα με την κατάσταση διατήρησης τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε δύο πλαστικά δοχεία PP (1.8Lt) που περιείχαν έκαστο 1250ml διαλύματος (εικ. 2.45), ενώ σε ένα τρίτο δοχείο (4.5Lt), που περιείχε 2500ml διαλύματος, τοποθετήθηκε το μεγαλύτερο τμήμα ξύλου (εικ. 2.46).



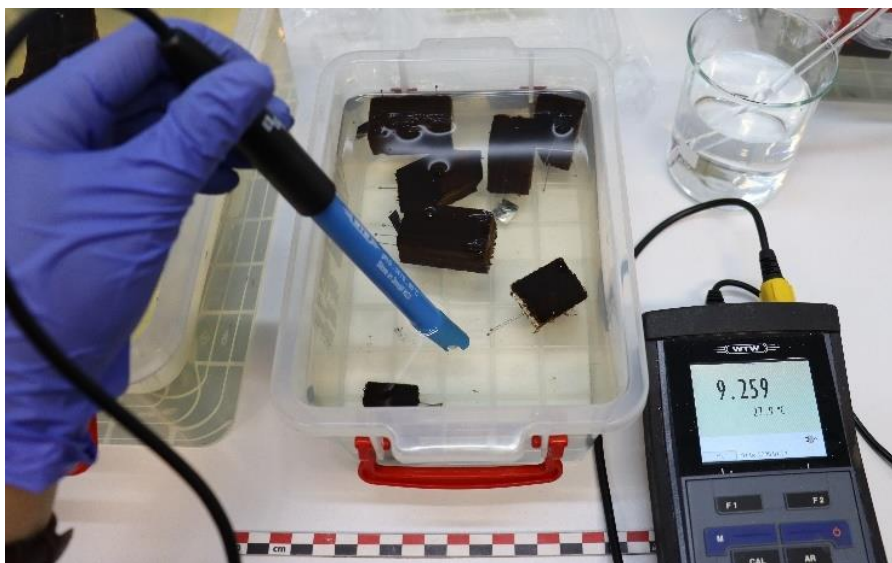
Εικ. 2.45 Τοποθέτηση δοκιμίων στο διάλυμα μελαμίνης – φορμαλδεΰδης.



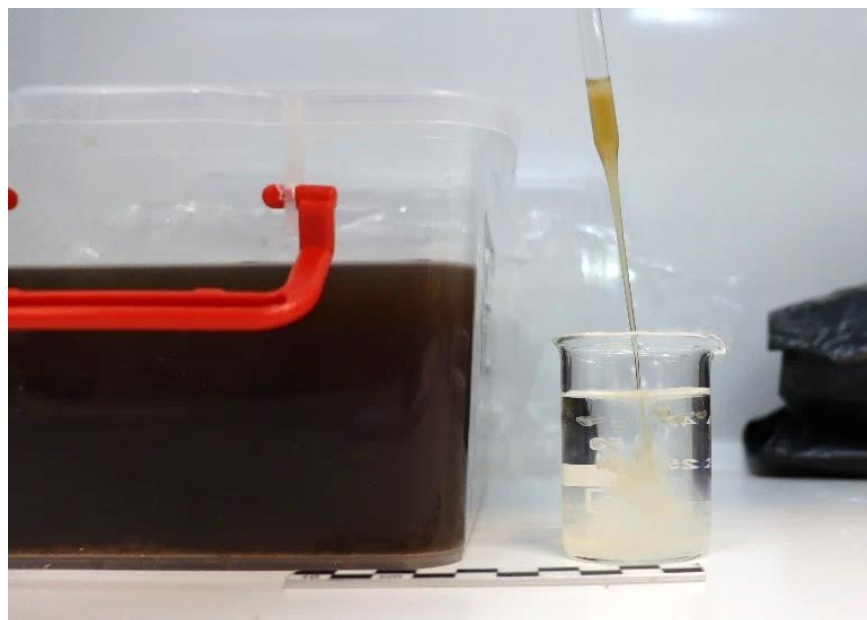
Εικ. 2.46 Τοποθέτηση τμήματος ξύλου σύνθετης κατάστασης διατήρησης στο διάλυμα μελαμίνης – φορμαλδεΰδης.

Στην συνέχεια, τα δοχεία καλύφθηκαν με μεμβράνη και σφράγισαν με καπάκι για να αποφευχθεί η εξάτμιση του διαλύματος, αλλά και για να υπάρχει μικρότερη αλληλεπίδραση με το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Η φορμαλδεΐδη μπορεί να αντιδράσει με το οξυγόνο και να παράξει μυρμηκικό οξύ (CH_2O_2), το οποίο λειτουργεί σαν καταλύτης της σκλήρυνσής της, μειώνοντας έτσι την διάρκεια ζωής του διαλύματος (Hoffmann and Wittköpper 1999).

Τα διαλύματα ελέγχονταν περιοδικά για το pH τους (εικ. 2.47), το οποίο ξεκίνησε από τιμή 9.3 και έφτασε στο ~ 7.3 (πίνακας 2.2), ενώ παράλληλα πραγματοποιούνταν σε αυτά δοκιμές “θολερότητας” (turbidity test – cloud test) (εικ. 2.48), καθώς με αυτό τον τρόπο ελεγχόταν η χρονική στιγμή που αρχίζει ο πολυμερισμός της ρητίνης (§ 2.3.1).

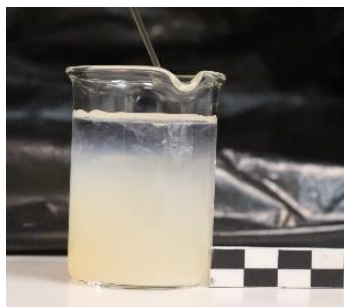


Εικ. 2.47 Μέτρηση του pH στο διάλυμα μελαμίνης – φορμαλδεΐδης.



Εικ. 2.48 Θετική δοκιμή θολερότητας της μεθόδου μελαμίνης – φορμαλδεΐδης.

Το δοκίμιο με τις μεγαλύτερες διαστάσεις αφαιρέθηκε από το διάλυμα μελαμίνης – φορμαλδεΐδης μετά από εμποτισμό 6 εβδομάδων όταν το pH του διαλύματος είχε τιμή 7.2. και η δοκιμή “θολερότητας” ήταν θετική (εικ. 2.49), ενώ παράλληλα, είχε σχηματιστεί μία λεπτή λευκή στρώση στην επιφάνεια του ξύλου που υποδήλωνε την αρχή της σκλήρυνσης της ρητίνης. Το δοκίμιο στη συνέχεια καθαρίστηκε από τη περίσσεια διαλύματος με απορροφητικό χαρτί εμποτισμένο σε απιονισμένο νερό (εικ. 2.50), τυλίχθηκε με διαβρεγμένο χαρτί (εικ. 2.51), και τοποθετήθηκε σε πολυαιθυλενική διάφανη αυτόκλειστη σακούλα. Έπειτα το δοκίμιο μεταφέρθηκε σε πυριαντήριο (Memmert) και παρέμεινε για 4 εβδομάδες στους 50°C, μέχρι τη σκλήρυνση της ρητίνης.



Εικ. 2.49 Θετική δοκιμή θολερότητας.



Εικ. 2.50 Απομάκρυνση της περίσσειας ρητίνης από τις επιφάνειες του ξύλου.

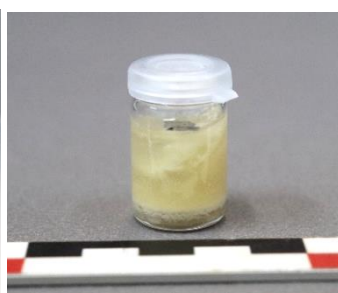


Εικ. 2.51 Περιτύλιξη του δοκιμίου με διαβρεγμένο απορροφητικό οικιακό χαρτί.

Για την διαπίστωση της σκλήρυνσης της ρητίνης είχαν τοποθετηθεί στο πυριαντήριο δύο γυάλινα σφραγισμένα δοχεία που περιείχαν 25ml και 5ml αντίστοιχα, του διαλύματος εμποτισμού (εικ. 2.52). Μετά από 4 εβδομάδες, παρατηρήθηκε λευκό ίζημα στον πυθμένα και στα τοιχώματα των εν λόγω δοχείων (εικ. 2.53), και σηματοδοτήθηκε η λήξη της διαδικασίας σκλήρυνσης της ρητίνης. Το δοκίμιο παρέμεινε σε σβηστό πυριαντήριο για 24 ώρες (εικ. 2.54), ώστε να αποκτήσει σταδιακά θερμοκρασία δωματίου (~25°C).



Εικ. 2.52 Γυάλινα δοχεία που περιείχαν το διάλυμα εμποτισμού.



Εικ. 2.53 Σχηματισμός λευκού ιζήματος της ρητίνης.



Εικ. 2.54 Παραμονή σφραγισμένου δοκιμίου και γυάλινων δοχείων στο πυριαντήριο.

Όταν το δοκίμιο απομακρύνθηκε από το πυριαντήριο, περιείχε ακόμα υγρασία, καθώς ήταν τυλιγμένο και κλειστό μέσα στην σακούλα, μην επιτρέποντας εύκολα την εξάτμιση του νερού (εικ. 2.55). Η υγρασία αυτή με βάση την βιβλιογραφία έπρεπε να απομακρυνθεί αργά και ελεγχόμενα για να μην προκληθεί απότομη ρίκνωση, ραγαδώσεις, παραμορφώσεις κ.λπ. Έτσι, αφού αφαιρέθηκε προσεκτικά το χαρτί που ήταν τυλιγμένο (εικ. 2.56), το δοκίμιο τοποθετήθηκε εκ νέου σε αυτόκλειστη σακούλα πολυαιθυλενίου η οποία άνοιγε περιοδικά (3 φορές ημερησίως για 2 ώρες) για την ελεγχόμενη απομάκρυνση των παγιδευμένων υδρατμών και υγρασίας (εικ. 2.57). Η διαδικασία ολοκληρώθηκε μετά από 5 εβδομάδες όταν το βάρος του δοκιμίου σταθεροποιήθηκε μετά την λήψη τριών ίδιων μετρήσεων. Συνολικά, η μέθοδος μελαμίνης – φορμαλδεΐδης για το συγκεκριμένο δοκίμιο διήρκεσε 3.5 μήνες.



Εικ. 2.55 Υγρασία παγιδευμένη στην αυτόκλειστη σακούλα με μορφή υδρατμών.



Εικ. 2.56 Αφαίρεση του χαρτιού στο δοκίμιο σύνθετης κατάστασης διατήρησης μετά το πυριαντήριο.



Εικ. 2.57 Ελεγχόμενη απομάκρυνση της υγρασίας με περιοδικό άνοιγμα της σακούλας πολυαιθυλενίου.

Η ίδια μεθοδολογία ακολουθήθηκε και για τα υπόλοιπα δοκίμια της καλής (εικ. 2.58) και της κακής κατάστασης διατήρησης (εικ. 2.59), με μικρές διαφοροποιήσεις στους χρόνους και στις τιμές pH που οφείλονταν στο μέγεθος και στον διαφορετικό βαθμό αλλοίωσης, οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 2.2.



Εικ. 2.58 Δοκίμια καλής κατάστασης διατήρησης κατά την εφαρμογή της μεθόδου μελαμίνης - φορμαλδεΐδης.



Εικ. 2.59 Δοκίμια κακής κατάστασης διατήρησης κατά την εφαρμογή της μεθόδου μελαμίνης - φορμαλδεΐδης.

		Κατάσταση διατήρησης		
		Σύνθετη	Καλή	Κακή
Τελικές τιμές διαλύματος	pH	7.2	7.4	7.3
	Θερμοκρασία (°C)	24,6	20.0	21
Χρόνος σε εβδομάδες	Εμποτισμός	5.5	9.5	7.5
	Σκλήρυνση	4	2	2.5
	Στέγνωμα	5	3	4

Πίνακας 2.2 Πληροφορίες που σχετίζονται με τους χρόνους κάθε σταδίου της μεθόδου μελαμίνης - φορμαλδεΐδης, και τις τελικές τιμές pH και θερμοκρασίας διαλύματος.

2.3.3.3 Εμποτισμός με πολυαιθυλενική γλυκόλη και λυοφιλίωση

Η δεύτερη μέθοδος συντήρησης που εξετάστηκε για συγκριτικούς λόγους, περιλάμβανε εμποτισμούς των δοκιμίων με υδατικά διαλύματα πολυαιθυλενικής γλυκόλης σε δύο στάδια που ακολουθήθηκαν από λυοφιλίωση. Συγκεκριμένα, για τον εμποτισμό των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά μοριακά βάρη (MB) πολυαιθυλενικής γλυκόλης: α) 400 και, β) 4000.

Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων PEG υπολογίστηκαν με την βοήθεια του λογισμικού PEGcon (Cook and Grattan 1991) το οποίο χρησιμοποιείται στο Ινστιτούτο Συντήρησης του Καναδά (Canadian Conservation Institute CCI). Το λογισμικό με βάση τη μέγιστη περιεχόμενη υγρασία, τη βασική πυκνότητα και το δασοπονικό είδος του ένυδρου ξύλου, υπολογίζει τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων υψηλού και χαμηλού μοριακού βάρους PEG και για τις δύο καταστάσεις διατήρησης που παρουσιάζονται στο πίνακα 2.3.

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν 14 δοκίμια όπως αναφέρθηκαν στον πίνακα 2.1.

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στα διαλύματα που περιέχονταν σε πλαστικά δοχεία πολυαιθυλενίου που σφράγιζαν με μεμβράνη και καπάκι (εικ. 2.60). Ο εμποτισμός των δοκιμίων στο αρχικό διάλυμα για το πρώτο στάδιο διήρκεσε 1 εβδομάδα και στη συνέχεια για το δεύτερο στάδιο, προστέθηκε PEG 4000 στο διάλυμα, αυξάνοντας την συγκέντρωση ανά 5% w/v κάθε δύο εβδομάδες μέχρι να επιτευχθεί η τελική συγκέντρωση (πίνακας 2.3).



Εικ. 2.60 Τοποθέτηση δοκιμίων στα διαλύματα πολυαιθυλενικής γλυκόλης.

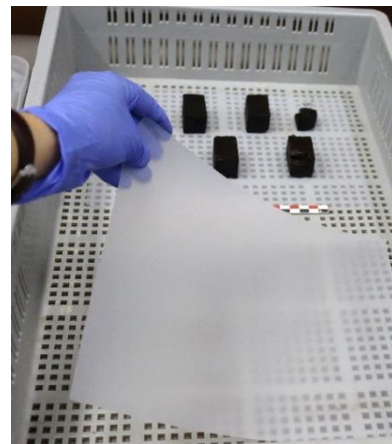
Κατάσταση διατήρησης	PEG 400 v/v	PEG 4000 w/v
Καλή	6%	20%
Κακή	5%	25%

Πίνακας 2.3 Συγκεντρώσεις διαλυμάτων εμποτισμού με PEG σε δύο στάδια, με βάση το λογισμικό PEGcon και στις δύο καταστάσεις διατήρησης.

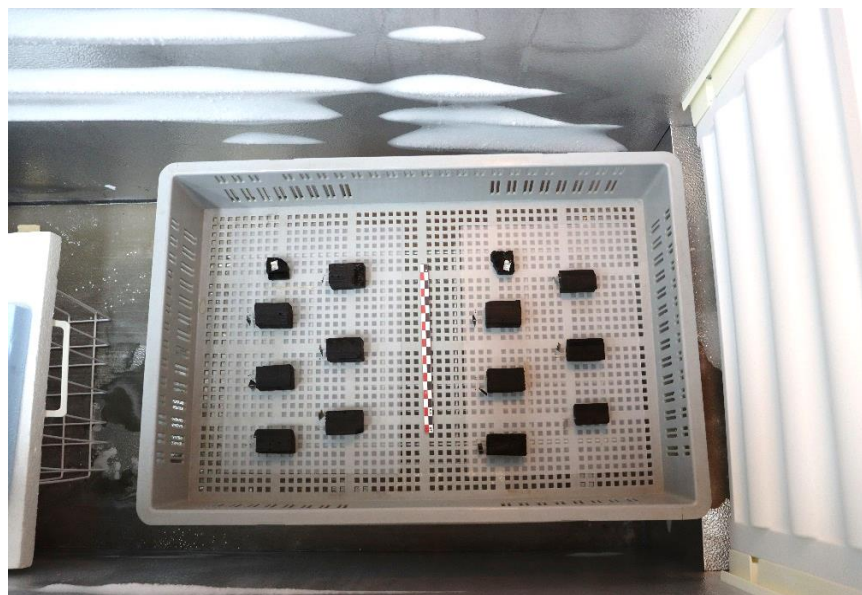
Μετά από την διαδικασία εμποτισμών που διήρκεσε συνολικά 12 εβδομάδες, τα δοκίμια απομακρύνθηκαν από τα διαλύματα, καθαρίστηκαν προσεκτικά οι επιφάνειές τους με χαρτοβάμβακα για την απομάκρυνση τυχόν περίσσειας διαλύματος (εικ. 2.61), και φωτογραφήθηκαν. Στην συνέχεια, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν μέσα σε διάτρητο πλαστικό τελάρο, πάνω σε δύο διαφανείς βάσεις PVC πάχους 1 mm ώστε να μην αποκτήσουν επιφανειακά σημάδια λόγω της διάτρησης του κιβωτίου (εικ. 2.62). Το τελάρο με τα δοκίμια μεταφέρθηκε σε καταψύκτη (Ficold, EL, 61), στους -20°C , όπου και παρέμεινε για 7 ημέρες μέχρι την πλήρη κατάψυξή τους (εικ. 2.63).



Εικ. 2.61 Καθαρισμός επιφάνειας δοκιμίων από τυχόν περίσσεια διαλύματος PEG.



Εικ. 2.62 Τοποθέτηση δοκιμίων σε διάτρητο πλαστικό τελάρο πάνω σε διαφανή βάση PVC.



Εικ. 2.63 Μεταφορά του τελάρου που έφερε τα δοκίμια σε καταψύκτη.

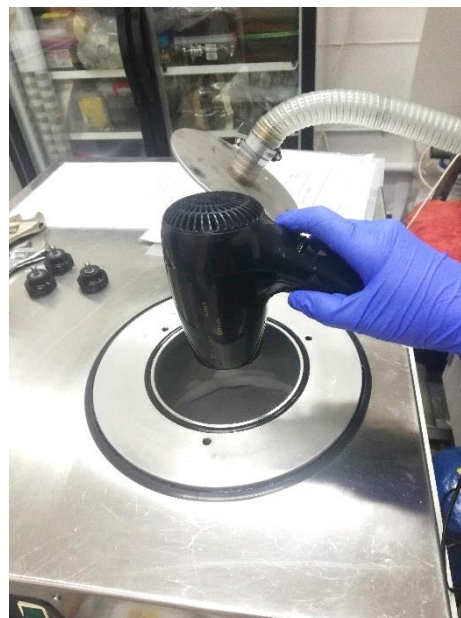
Στην συνέχεια, το τελάρο μεταφέρθηκε στον θάλαμο του συστήματος λυοφιλίωσης, ο οποίος είχε ήδη προψυχθεί στους -20°C (εικ. 2.64). Μετά την τοποθέτηση των δοκιμίων στον θάλαμο η θύρα σφραγίστηκε αφού είχε προηγηθεί καθαρισμός με αιθανόλη και λίπανση με λίπος (DOW CORNING High Vacuum Grease) όλων των λάστιχων και O-rings του οργάνου, προκειμένου να διατηρηθούν σταθερά τα επίπεδα υποπίεσης μέσα στο θάλαμο κατά την διάρκεια της λυοφιλίωσης.

Η λυοφιλίωση πραγματοποιήθηκε με θερμοκρασία θαλάμου -20°C και πίεση χαμηλότερη από 4×10^{-2} mbar. Για τον έλεγχο της πορείας της λυοφιλίωσης ήταν απαραίτητο, κάθε πέντε περίπου ημέρες, να ελέγχεται ο θάλαμος του συμπυκνωτή για την διαπίστωση παρουσίας πάγου στα τοιχώματά του και την απομάκρυνσή του με εφαρμογή θερμότητας (εικ. 2.65). Η ολοκλήρωση της λυοφιλίωσης σηματοδοτείται από την απουσία πάγου για δύο συνεχόμενες ημέρες.

Η διαδικασία της λυοφιλίωσης των δοκιμίων διήρκησε 2.5 εβδομάδες. Τα ξηρά πλέον δοκίμια αφαιρέθηκαν από τον θάλαμο, φωτογραφήθηκαν και αφέθηκαν να κλιματιστούν σε 55-65% RH και σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C . Μετρήσεις βάρους των δοκιμίων λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα, έως ότου σταθεροποιηθούν οι τιμές τους. Μετά τον κλιματισμό μετρήθηκαν οι διαστάσεις των δοκιμίων (εφαπτομενικές και ακτινικές), με την χρήση παχύμετρου ακρίβειας 0,05 mm (Mitutoyo).



Εικ. 2.64 Τοποθέτηση του τελάρου με τα δοκίμια στον προ-ψυγμένο θάλαμο λυοφιλίωσης.



Εικ. 2.65 Απομάκρυνση του πάγου από τα τοιχώματα του θαλάμου του συμπυκνωτή με εφαρμογή θερμότητας.

2.3.4 Αξιολόγηση μεθόδων συντήρησης

2.3.4.1 Συντελεστής αντιρίκνωσης (Σ.Α.)

Ο % συντελεστής αντιρίκνωσης (Σ.Α.), (% Antishrink Efficiency, A.S.E.), χρησιμοποιείται κατά κόρον στην αξιολόγηση μεθόδων συντήρησης ένυδρου ξύλου και εκφράζει την % διαστασιακή μεταβολή συντηρημένων δοκιμίων σε σχέση με δοκίμια που δεν έχουν υποβληθεί σε καμία μέθοδο συντήρησης (μάρτυρες). Ο συντελεστής αντιρίκνωσης υπολογίστηκε με βάση το μαθηματικό τύπο 2.6.

Όταν ο Σ.Α. είναι 100%, σημαίνει ότι τα συντηρημένα δοκίμια διατήρησαν τις ένυδρες αρχικές διαστάσεις τους, όταν είναι πάνω από 100% ότι διογκώθηκαν και όταν είναι κάτω από 100% ότι ρικνώθηκαν σε σχέση με τους μάρτυρες. Τέλος, μια μέθοδος συντήρησης θεωρείται ότι έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σχέση με τη διαστασιακή σταθεροποίηση του ξύλου, όταν ο συντελεστής αντιρίκνωσης είναι πάνω από 75% (Grattan et al. 1980).

$$\% \text{ Σ.Α.} = (P_0 - P) * 100 / P_0 ,$$

Όπου: P_0 = ο μέσος όρος της εγκάρσιας ρίκνωσης των μαρτύρων (KB1-KB5) και,
 P = ο μέσος όρος της εγκάρσιας ρίκνωσης των συντηρημένων δοκιμίων.

Τύπος 2.6 Μαθηματικός τύπος του συντελεστή αντιρίκνωσης % (Grattan et al. 1980)

2.3.4.2 Μεταβολή χρώματος

Η μεταβολή του χρώματος (ΔE^*) των δοκιμίων μετά την εφαρμογή των μεθόδων συντήρησης υπολογίστηκε σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 15886 που βασίζεται στο χρωματικό σύστημα της Διεθνούς Επιτροπής Φωτισμού CIE (*COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE*) (σχήμα 2.2). Η λήψη των μετρήσεων έγινε με χρωματόμετρο (Sphere spectrophotometer, SP60 series, X-Rite, Lovibond - RT series, Reflectance Tintometer) σε όλα τα συντηρημένα δοκίμια. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνταν σε αξονική διεύθυνση, δηλαδή είτε σε εφαπτομενική, είτε σε ακτινική πλευρά σε κάθε δοκίμιο. Η καταλληλότερη πλευρά επιλέγονταν κυρίως με βάση τις λιγότερες επιφανειακές ανομοιομορφίες και φθορές που θα μπορούσε να φέρει (π.χ. σπές, απώλειες υλικού, ραγαδώσεις κ.α.), προκειμένου να λαμβάνονται ορθότερες μετρήσεις. Στη συνέχεια υπολογίστηκε η μεταβολή του χρώματος ΔE^* σύμφωνα με τον τύπο 2.7.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*{}^2 + \Delta a^*{}^2 + \Delta b^*{}^2)}$$

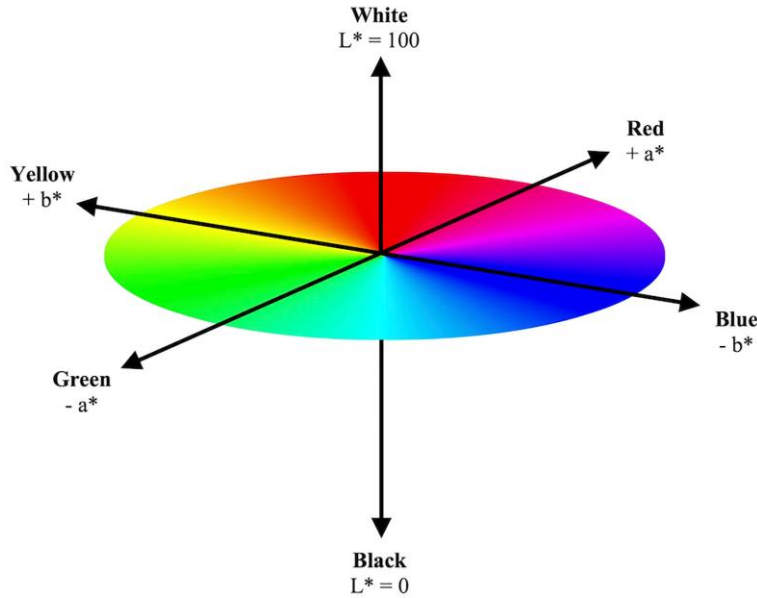
Όπου: $\Delta L = L_2^* - L_1^*$ η διαφορά της φωτεινότητας

$\Delta a = a_2^* - a_1^*$ διαφορά των αποχρώσεων του κόκκινου/πράσινου

$\Delta b = b_2^* - b_1^*$ η διαφορά των αποχρώσεων του κίτρινου/μπλε

Οι συντεταγμένες L_1^* , a_1^* , b_1^* αντιστοιχούν στον μέσο όρο για τους μάρτυρες, ενώ οι L_2^* , a_2^* , b_2^* στον μέσο όρο της εκάστοτε μεθόδου.

Τύπος 2.7 Μαθηματικός τύπος υπολογισμού ΔE^*



Σχήμα 2.2 Τριαξονικό σύστημα χρωματικών συντεταγμένων $L^*a^*b^*$ κατά CIE (Belasco et al. 2020).

Ωστόσο, στην παρούσα εργασία, κρίθηκε σημαντική και η παρουσίαση των μετρήσεων σε ραβδογράμματα, χωριστά για κάθε χρωματική συντεταγμένη L^* , a^* και b^* , του μοντέλου CIELab (§ 2.3.3.2). Πρόκειται για μία απόπειρα οπτικοποίησης των δεδομένων (data visualization) υπό τη μορφή διαγραμμάτων. Με την οπτικοποίηση αποδίδεται με πιο κατανοητό τρόπο ο μεγάλος αριθμός των πολυδιάστατων δεδομένων για το ΔL^* , Δa^* και Δb^* και όχι μόνο η απλή παράθεση των τιμών ΔE για τη κάθε μέτρηση.

Για τον υπολογισμό του ΔE^* θα έπρεπε να μετρηθεί το χρώμα της αρχικής κατάστασης των δοκιμίων πριν την συντήρηση. Ωστόσο, στα ένυδρα δοκίμια δεν θα μπορούσε να είναι ενδεικτική τέτοια μέτρηση, καθώς η υγρασία επηρεάζει κατά πολύ το χρώμα τους. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιήθηκαν αρχικά οι μάρτυρες M(1-7 και 15-21), που στέγνωσαν με φυσικό τρόπο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (§ 2.2.3.3) και το χρώμα τους θεωρείται σαν χρώμα αναφοράς για δοκίμια με τον ίδιο βαθμό αλλοίωσης.

Ωστόσο, φαινόμενα όπως η ρίκνωση, η στρέβλωση και γενικότερα η ανομοιογένεια που παρατηρείται στους μάρτυρες που στέγνωσαν, επηρεάζουν την μέτρηση, καθώς με την ρίκνωση και μείωση του όγκου τους αυξήθηκε η πυκνότητά τους². Με βάση τον “μαζικό συντελεστή εξασθένησης³” η πυκνότητα ενός υλικού επηρεάζει την απορρόφηση της

² Μεγάλη πυκνότητα σημαίνει περισσότερη μάζα ξυλώδους ύλης ανά μονάδα όγκου (Βουλγαρίδης 2006).

³ Μαζικός συντελεστής εξασθένησης καλείται ο γραμμικός συντελεστής εξασθένησης κανονικοποιημένος στην μονάδα πυκνότητας του υλικού (μ/ρ), κατά τον οποίο όσο αυξάνεται η πυκνότητα του υλικού τόσο εξασθενεί

ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και κατ' επέκταση το χρώμα του. Επομένως, τέθηκε ο προβληματισμός για το ποιο θα έπρεπε να είναι το χρώμα που αντιπροσώπευε καλύτερα ένα στεγνωμένο αλλοιωμένο ξύλο και πώς το χρώμα αυτό δεν θα επηρεαστεί από την διαδικασία αφυδάτωσης. Ως εκ τούτου, αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν ένυδρα δοκίμια και από τις δύο καταστάσεις διατήρησης, τα οποία θα ξηραίνονταν με δύο τρόπους α) στον αέρα και β) με λυοφιλίωση, ώστε να έχουν όσο το δυνατόν μικρότερες διαστασιακές και μορφολογικές μεταβολές. Τα δοκίμια αυτά αποτέλεσαν μαζί με τους μάρτυρες δύο βάσεις σύγκρισης (reference samples) για την μέτρηση του χρώματος και το υπολογισμό της διαφοράς χρώματος (ΔE^*) μετά την συντήρηση.

Η λυοφιλίωση πραγματοποιήθηκε στα δοκίμια F1-F3 και F4-F6, καλής και κακής κατάστασης διατήρησης αντίστοιχα, με τον ίδιο τρόπο που περιεγράφηκε στην § 2.3.2.3, (εικ. 2.66).

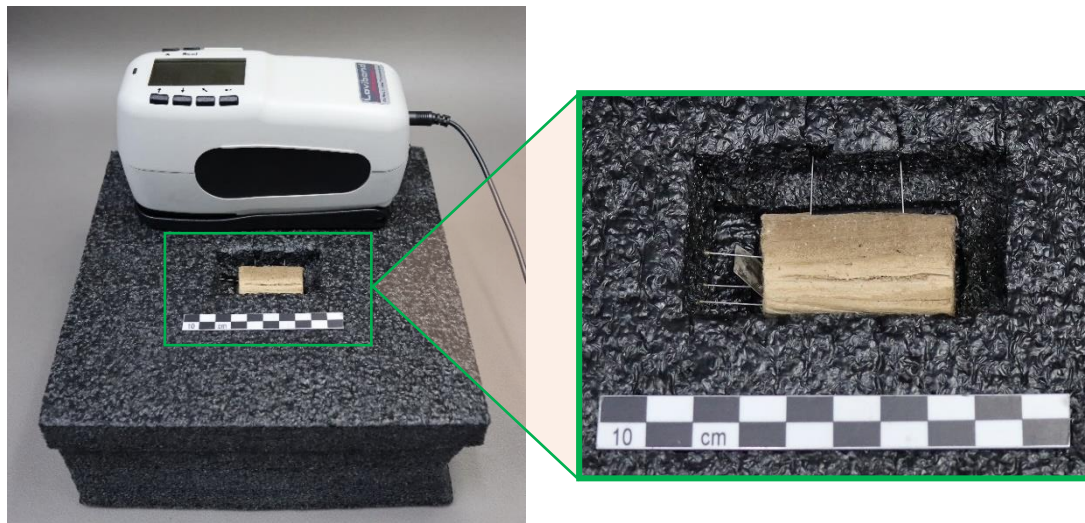


Εικ. 2.66 α) Τοποθέτηση δοκιμίων στο κιβώτιο, β) μεταφορά του κιβωτίου στον καταψύκτη και, γ) τοποθέτηση του κιβωτίου στον θάλαμο λυοφιλίωσης.

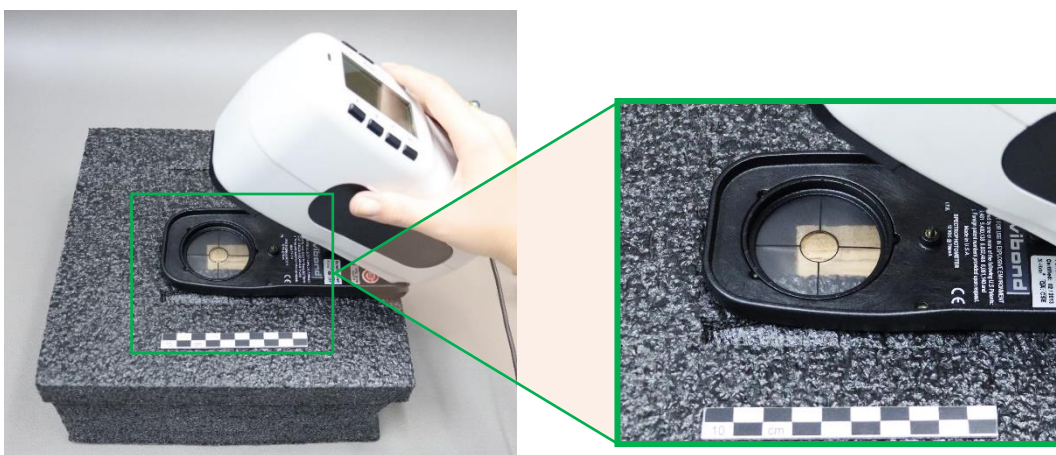
μία δέσμη φωτονίων που προσπίπτει στην επιφάνεια του υλικού, με τους μηχανισμούς της απορρόφησης και της σκέδασης (Νικολόπουλος et al. 2015).

Για την χρωματομέτρηση όλων των δοκιμίων, λόγω του μικρού τους μεγέθους και του κυβοειδούς σχήματός τους κατασκευάστηκε μία βάση στήριξης των δοκιμίων από αφρώδες υλικό μαύρου χρώματος (εικ. 2.67).

Για όλες τις μετρήσεις καταγράφηκε ο μέσος όρος τριών επαναλήψεων για κάθε δοκίμιο/μάρτυρα, μετακινώντας το όργανο πάνω στην επιλεγμένη πλευρά, ώστε το εύρος των τιμών να είναι μεγαλύτερο και στατιστικά ορθότερο, καθώς η μέτρηση λαμβάνονταν σημειακά (εικ. 2.68).



Εικ. 2.67 Βάση στήριξης των δοκιμίων από μαύρο αφρώδες υλικό και δημιουργία οπής για την τοποθέτησή τους.



Εικ. 2.68 Σημειακή λήψη μετρήσεων σε αξονική επιφάνεια δοκιμίου με το χρωτόμετρο.

2.3.4.3 Μεταβολή στιλπνότητας

Η μεταβολή της στιλπνότητας των δοκιμίων μετά την εφαρμογή των μεθόδων συντήρησης υπολογίστηκε σύμφωνα με το ASTM D523. Χρησιμοποιήθηκε στιλπνόμετρο Novo-Gloss Trio της εταιρίας Rhooint μετά την εφαρμογή των μεθόδων συντήρησης το οποίο έχει διαθέσιμες τρεις γωνίες μέτρησης⁴, α) 20°, β) 60°, γ) 75°. Για το ξύλο καταγράφηκε η μέτρηση με γωνία 60°, η οποία χρησιμοποιείται για τις περισσότερες επιφάνειες που εμφανίζουν μέτρια στιλπνότητα.

Για την εφαρμογή της στιλπομέτρησης εφόσον χρησιμοποιήθηκε μόνο η γωνία μέτρησης 60° αποφασίστηκε να αποκοπούν οι υπόλοιπες δύο ακτινοβολίες με την τοποθέτηση δυο τμημάτων χαρτοταινίας που όριζαν την περιοχή εφαρμογής του οργάνου. Η μέτρηση λαμβάνονταν σε αξονικές επιφάνειες καθώς θα έπρεπε α) να εφάπτεται η επιλεγμένη πλευρά με την εσοχή του οργάνου και, β) να τοποθετείται το όργανο σε επίπεδη επιφάνεια, παραμένοντας ακίνητο, με εκτεθειμένη την εσοχή από όπου λαμβάνεται η μέτρηση, ενώ το δοκίμιο, επίσης τοποθετημένο στο επίπεδο, θα έπρεπε να μένει σταθερό κατά την διάρκεια της λήψης (εικ. 2.69). Αντίστοιχα με την χρωματομέτρηση, η λήψη επαναλήφθηκε τρεις φορές μετακινώντας το εκάστοτε δοκίμιο/μάρτυρα (εικ. 2.70) και καταγράφηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων.



Εικ. 2.69 Διατήρηση του δοκιμίου σε σταθερή θέση καθώς εφάπτεται στο όργανο μέτρησης της στιλπνότητας.



Εικ. 2.70 Μετακίνηση του δοκιμίου για την λήψη τριών μετρήσεων στιλπνότητας.

⁴ Η γωνία μέτρησης (measurement angle), αναφέρεται στην γωνία που σχηματίζεται ανάμεσα στο προσπίπτον και στο ανακλώμενο φως.

2.3.4.4 Χημική σύσταση και μικρομορφολογία

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για την χημική σύσταση και μικρομορφολογία ήταν τα K1 και K3 για την μέθοδο της μελαμίνης φορμαλδεΐδης, και τα P1 και P3 για την μέθοδο της λυοφιλίωσης με προεμποτισμούς σε διαλύματα PEG. Μετά την εφαρμογή των μεθόδων συντήρησης ελέγχθηκε η χημική τους σύσταση με FT-IR, με τον ίδιο τρόπο που αναφέρθηκε στην § 2.2.4.2. Για τις ανάγκες της ανάλυσης με FT-IR χρειάστηκε να χρησιμοποιηθεί εκτός από τα δοκίμια ξύλου και δείγμα από τα διαλύματα εμποτισμού PEG και Kauramin 800. Για την δημιουργία του δείγματος της PEG χρησιμοποιήθηκε ~1ml διαλύματος, το οποίο τοποθετήθηκε σε τρυβλίο και αφέθηκε να στεγνώσει σε συνθήκες δωματίου (25°C, RH~55%). Αντίστοιχα για την Kauramin 800 χρησιμοποιήθηκαν 5ml διαλύματος εμποτισμού σε τρυβλίο, το οποίο τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο (Memmert), στους 160°C εωσότου πραγματοποιηθεί η σκλήρυνση της ρητίνης. Στην συνέχεια ελήφθη ξύσμα από τα αφυδατωμένα διαλύματα και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία προετοιμασίας με KBr που περιεγράφηκε στην § 2.2.4.2.

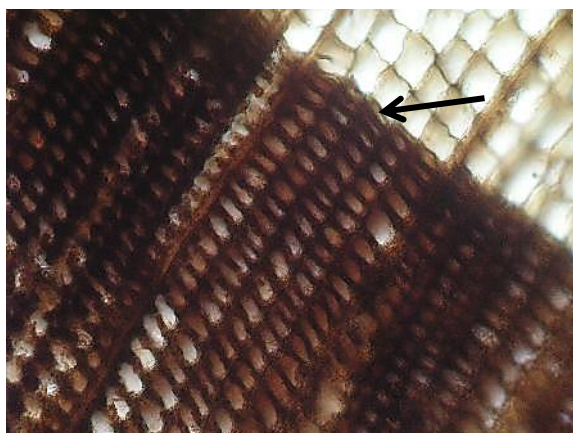
Τέλος για την μικρομορφολογία των δοκιμίων μετά την συντήρηση έγινε παρατήρηση στο SEM, με την διαδικασία που ακολουθήθηκε στο κεφάλαιο 2.2.2, με την διαφορά ότι τα δείγματα που ελήφθησαν από τα συντηρημένα δοκίμια, δεν επιγραφιώθηκαν αλλά μόνο επιχρυσώθηκαν. Οι τομές για την λήψη δειγμάτων (~4x4x2mm) προς κάθε διεύθυνση πραγματοποιήθηκαν στις επιφάνειες των δοκιμίων.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

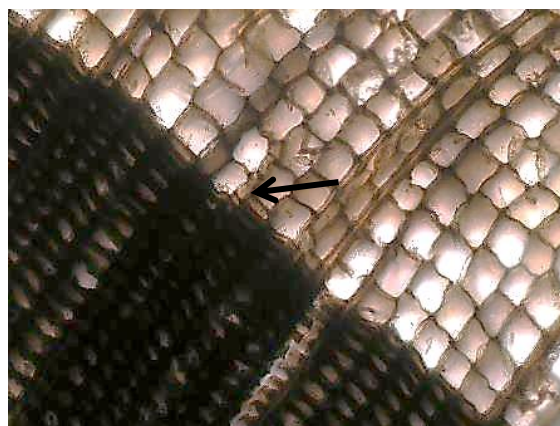
3.1 Κατάσταση διατήρησης

3.1.1 Αναγνώριση δασοπονικού είδους

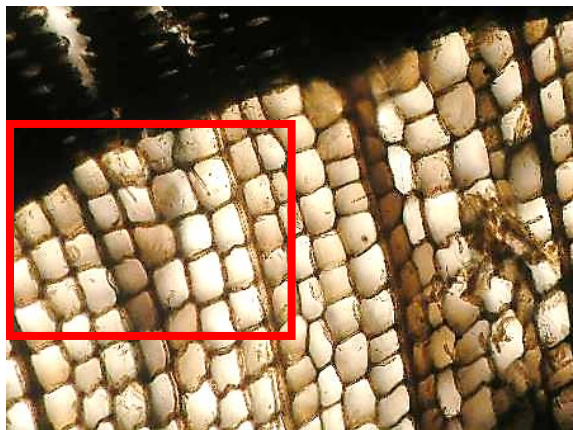
Στις **εγκάρσιες** τομές διαπιστώθηκε ομαλή μετάβαση μεταξύ του όψιμου και πρώιμου ξύλου (εικ. 3.1 και 3.2), ενώ παρατηρήθηκαν τραχεΐδες που εμφάνιζαν κυρίως τετραγωνισμένη διατομή (εικ. 3.3 και 3.4). Στις **ακτινικές** τομές, λόγω της εκτενούς αλλοίωσης από την βιοπροσβολή τα ημιαλωφώρα βοθρία ήταν δυσδιάκριτα. Παρόλα αυτά, το σχήμα τους παραπέμπει σε ταξοδιοειδή βοθρία (εικ. 3.5). Ακόμα, παρατηρήθηκαν κονδυλώδη κάθετα τοιχώματα του ακτινικού παρεγχύματος (εικ. 3.6), ενώ εντοπίστηκε μονόσειρη βοθρίωση στις τραχεΐδες (εικ. 3.7). Στις **εφαπτομενικές** τομές ο μέσος όρος των κυττάρων στις ακτίνες είναι 4-15 (εικ. 3.8).



Εικ. 3.1 Ομαλή μετάβαση μεταξύ όψιμου και πρώιμου ξύλου σε εγκάρσια τομή.



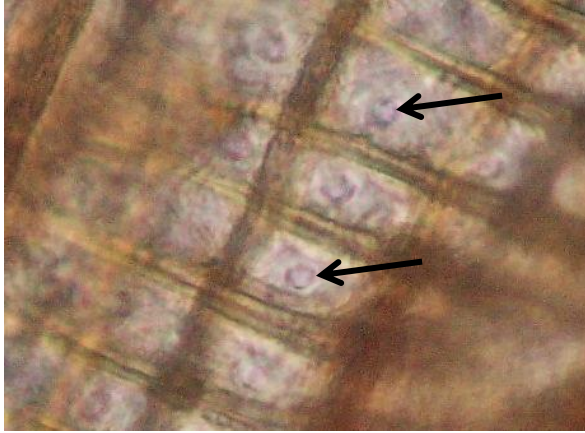
Εικ. 3.2 Ομαλή μετάβαση μεταξύ όψιμου και πρώιμου ξύλου σε εγκάρσια τομή.



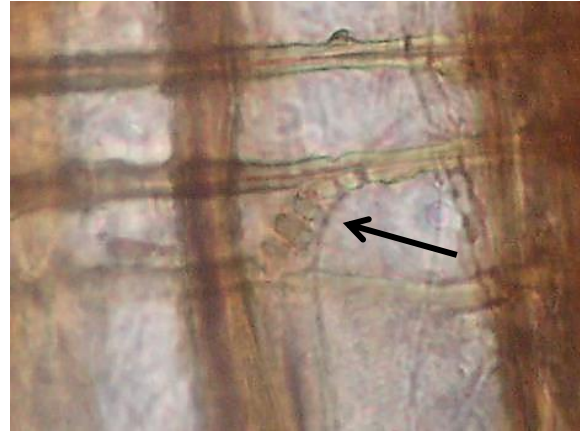
Εικ. 3.3 Τετραγωνισμένη διατομή τραχεΐδων σε εγκάρσια τομή.



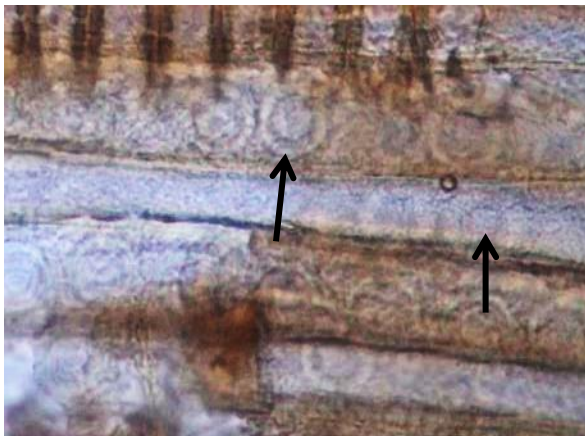
Εικ. 3.4 Λεπτομέρεια τετραγωνισμένης διατομής τραχεΐδων σε εγκάρσια τομή.



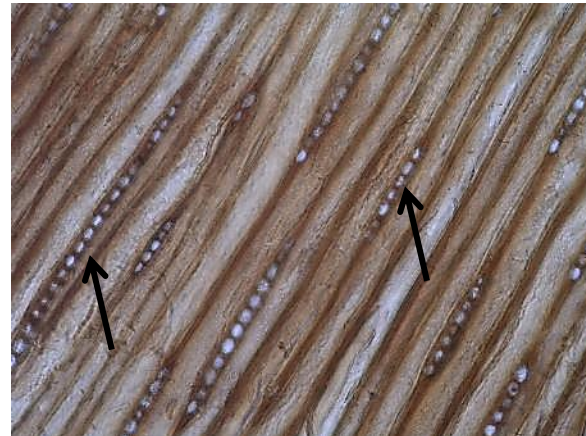
Εικ. 3.5 Ταξοδιοειδή βοθρία σε ακτινική τομή.



Εικ. 3.6 Κονδυλώδη κάθετα τοιχώματα του ακτινικού παρεγχύματος σε ακτινική τομή.



Εικ. 3.7 Μονόσειρη βοθρίωση στις τραχειίδες του ξύλου σε ακτινική τομή.



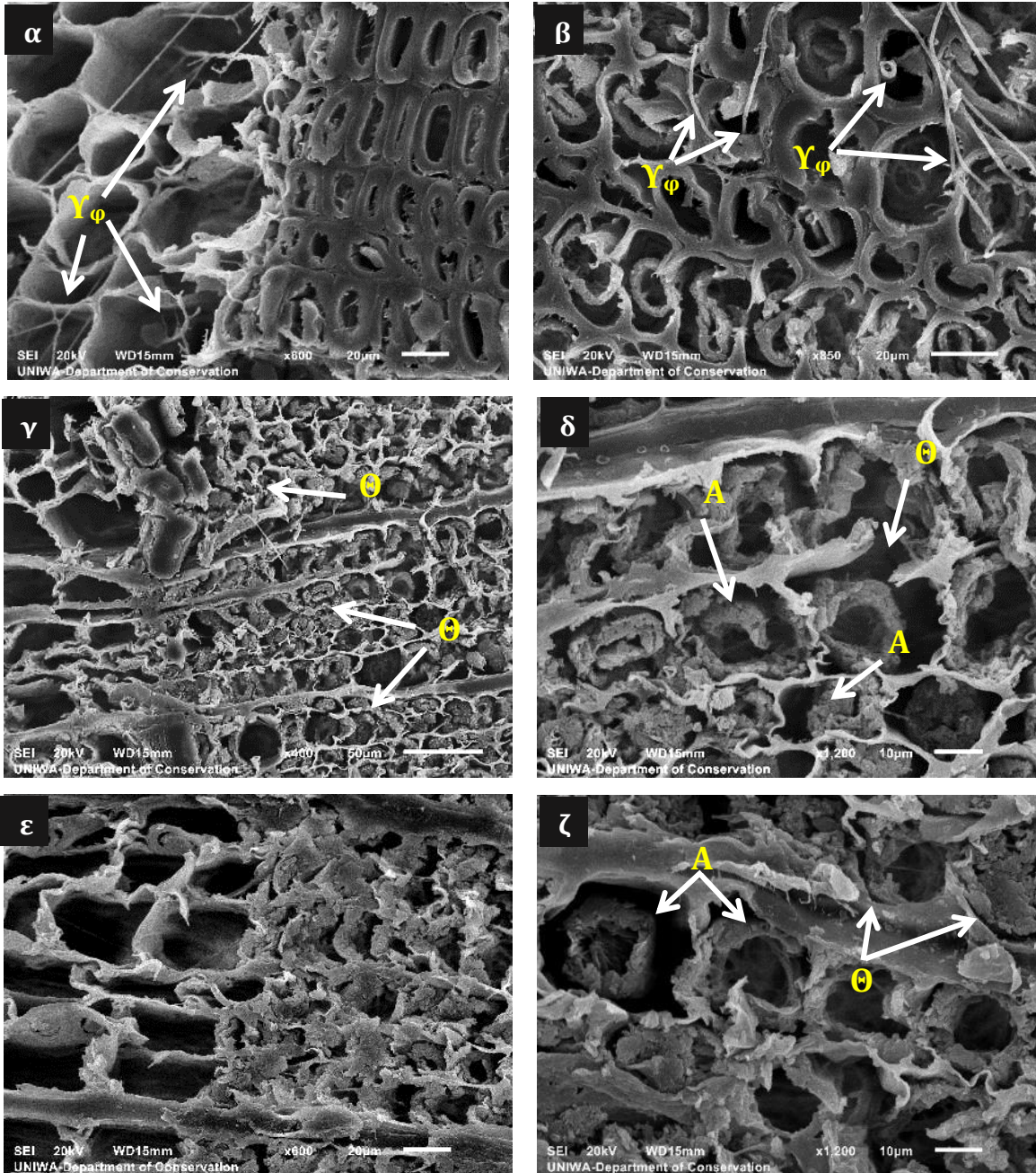
Εικ. 3.8 Μέσος όρος των κυττάρων στις ακτίνες του ξύλου, σε εφαπτομενική τομή.

3.1.2 Τεκμηρίωση μικρομορφολογίας και κυτταρικών αλλοιώσεων

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), παρατηρήθηκε η προσβολή από μύκητες και βακτήρια, όπως επίσης και η αλλοίωση των κυτταρικών τοιχωμάτων από τις επιδράσεις κυρίως βιογενών παραγόντων φθοράς. Ωστόσο, η βιοπροσβολή στο ξύλο παρουσιάζει διαφορές που εντοπίζονται ανάμεσα στις καταστάσεις διατήρησης.

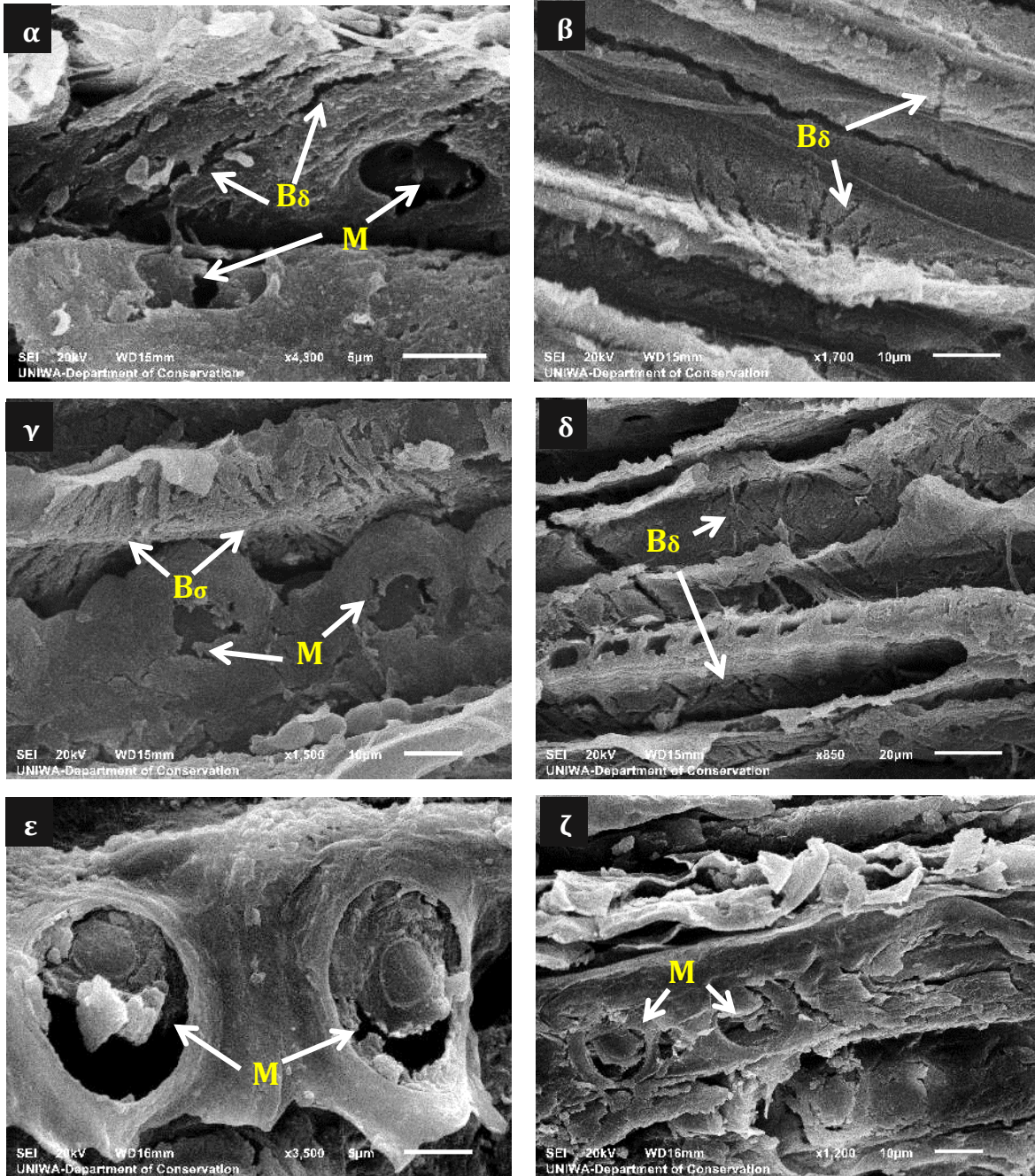
Πιο συγκεκριμένα, στις μικροφωτογραφίες **εγκάρσιας** τομής (εικ. 3.9), γίνεται σαφής η διαφορά της καλής κατάστασης διατήρησης (εικ. 3.9 α, β) σε σχέση με τη μέτρια (εικ. 3.9 γ, δ) και την κακή (εικ. 3.9 ε, ζ), οι οποίες παρουσιάζουν έντονη παραμόρφωση και αποδόμηση των κυττάρων.

Σε όλες τις καταστάσεις παρατηρούνται υφές μυκήτων ($\Upsilon\phi$) που διακλαδίζονται μέσα στις κυτταρικές κοιλότητες και αποδομούν τα κυτταρικά τοιχώματα "ενεργή διείσδυση" (εικ. 3.9 α, β), ενώ στη μέτρια και την κακή κατάσταση παρατηρείται επίσης θραύση (Θ) των κυτταρικών τοιχωμάτων (εικ. 3.9γ) και αποκόλληση (A) του δευτερογενούς τοιχώματος από την μεσοκυττάρια στρώση (εικ. δ).



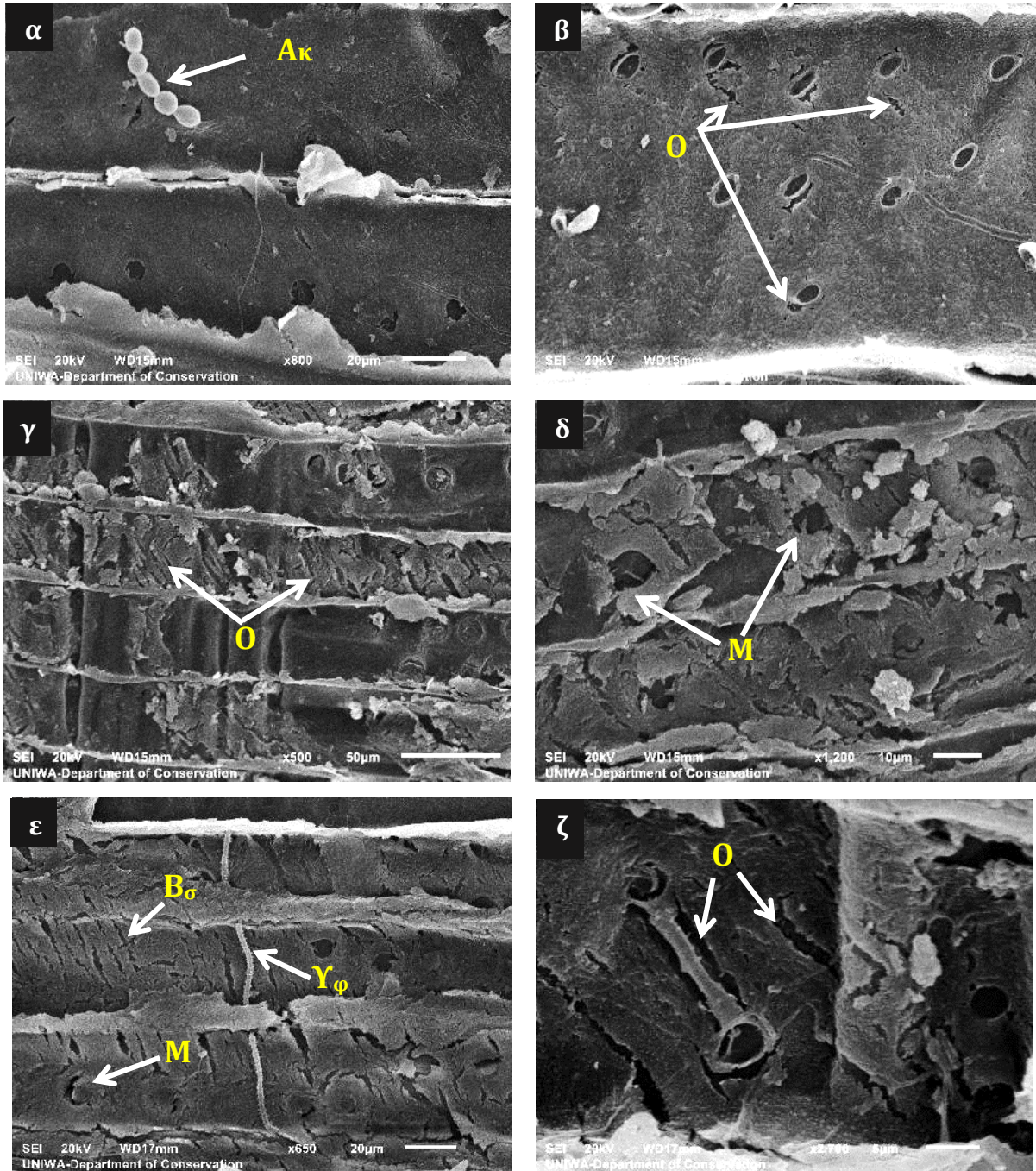
Εικ. 3.9 Μικροφωτογραφίες καλής (α,β), μέτριας (γ,δ), και κακής κατάστασης διατήρησης (ε,ζ) εγκάρσιων τομών. Παρουσιάζονται Υ: υφές μυκήτων, Θ: θραύση των στρώσεων του κυτταρικού τοιχώματος και, A: αποκόλληση του δευτερογενούς τοιχώματος.

Στις **εφαπτομενικές** τομές των δοκιμίων παρατηρήθηκαν οι συνέπειες από την λυτική δράση βακτηρίων (κόκκων και ράβδων). Στις μικροφωτογραφίες της εικ. 3.10, παρουσιάζεται η βακτηριακή αλλοίωση στις μεμβράνες των βοθρίων (M) όπως επίσης και οι μικρο-οπές στα τοιχώματα των τραχειίδων, που άλλοτε δημιουργούνται από βακτήρια σηράγγων (Bσ), και άλλοτε από βακτήρια διάβρωσης (Bδ). Η διαφοροποίηση του βαθμού αλλοίωσης μεταξύ των καταστάσεων διατήρησης, γίνεται εμφανής και σε αυτές τις τομές.



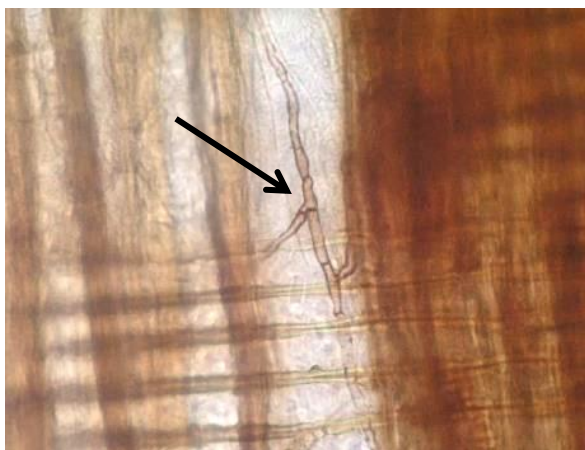
Εικ. 3.10 Μικροφωτογραφίες καλής (α,β), μέτριας (γ,δ), και κακής κατάστασης διατήρησης (ε,ζ) εφαπτομενικών τομών. Παρουσιάζονται M: βακτηριακή αλλοίωση στις μεμβράνες των βοθρίων, Bσ: βακτήρια σηράγγων και, Bδ: βακτήρια διάβρωσης.

Στις **ακτινικές** τομές, μικροφωτογραφίες της εικ. 3.11, απεικονίζονται τα αποτελέσματα της συνδυαστικής δράσης μυκήτων και βακτηρίων. Επίσης, καταγράφηκε η παρουσία ακτινομυκήτων, (Ακ) και οι οπές (Ο) που δημιουργήσαν τα βακτήρια, οι οποίες συνήθως ακολουθούν την κατεύθυνση των μικροϊνιδίων της κυτταρίνης στα τοιχώματα των τραχειδών.

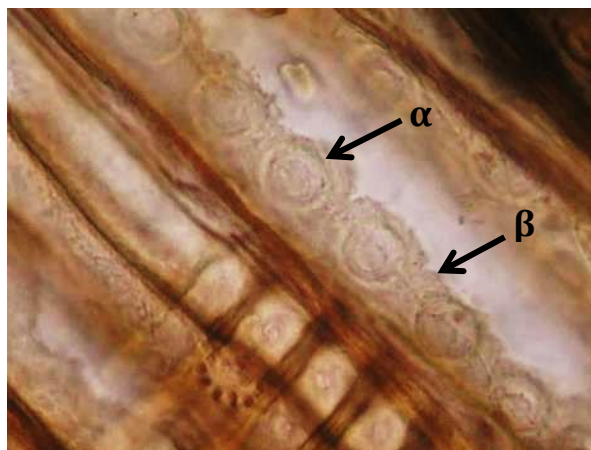


Εικ. 3.11 Μικροφωτογραφίες καλής (α,β), μέτριας (γ,δ), και κακής κατάστασης διατήρησης (ε,ζ) εφαπτομενικών τομών. Παρουσιάζονται Ο: οπές από την λυτική δράση βακτηρίων, Υφ: Υφές μυκήτων, Μ: βακτηριακή αλλοίωση στις μεμβράνες των βοθρίων και Βσ: βακτήρια σηράγγων.

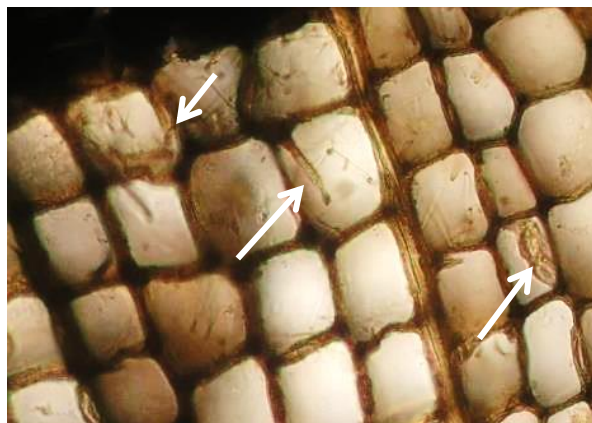
Η παρουσία μυκήτων (εικ. 3.12) και βακτηρίων (εικ. 3.13), αλλά και η φθορά που προκάλεσαν στα κύτταρα του ξύλου (εικ. 3.14), παρατηρήθηκαν επίσης και στο οπτικό μικροσκόπιο.



Εικ. 3.12 Υφή μύκητα μέσα σε τραχεΐδη.



Εικ. 3.13 Βακτηριακή προσβολή βοθρίων (α) και των τοιχωμάτων των τραχεΐδων (β) σε ακτινική τομή.



Εικ. 3.14 Αποκόλληση κυτταρικών στρώσεων σε εγκάρσια τομή.

3.1.3 Προσδιορισμός φυσικών ιδιοτήτων

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού των φυσικών ιδιοτήτων των τριών καταστάσεων διατήρησης (Α, Β και Γ), στις οποίες είχαν ομαδοποιηθεί αρχικά τα δοκίμια βάσει της μακροσκοπικής τους εικόνας και της εξέτασης με την καρφίδα, παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.

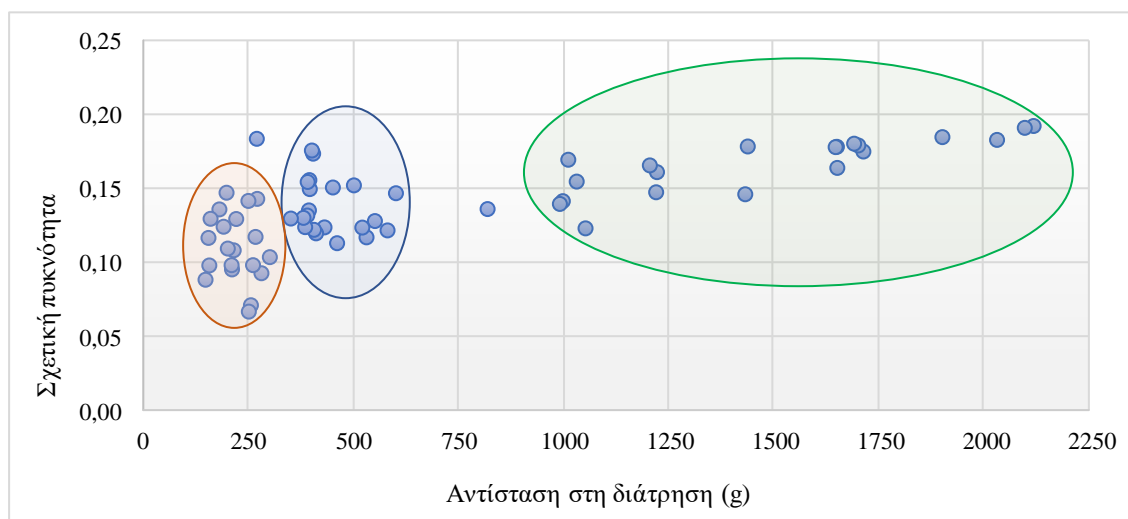
<u>Φυσικές Ιδιότητες</u>	Ομάδα δοκιμών Α	Ομάδα δοκιμών Β	Ομάδα δοκιμών Γ	<i>Abies cephalonica</i>
Περιεχόμενη Υγρασία (U) %	611.26	763.52	807.47	29.61
Βασική πυκνότητα (Rg), (g/cm ³)	0.15	0.12	0.11	0.40*
Εγκάρσια Ρίκνωση (B _{εγκ}), %	32.54	68.62	48.65	10.89*

Πίνακας 3.1 Φυσικές ιδιότητες των τριών ομάδων δοκιμών κάθε κατάστασης διατήρησης (Α, Β και Γ) και του υγιούς ξύλου (*Abies cephalonica*). Όλες οι τιμές είναι μέσοι όροι επτά επαναλήψεων.

*(Rousodimos 1997)

3.1.3.1 Προσδιορισμός αντίστασης στη διάτρηση

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις αντίστασης στη διάτρηση σε σχέση με την σχετική πυκνότητα των δοκιμών (Cook and Grattan 1991), παρουσιάζονται στο γράφημα διασποράς 3.1 στο οποίο παρατηρούνται τρεις πληθυσμοί δοκιμών. Ο πρώτος για την καλή κατάσταση διατήρησης παρουσιάζει τιμές αντίστασης που κυμαίνονται μεταξύ ~820 – 2120g, ο δεύτερος για την μέτρια κατάσταση τιμές από ~600 – 350g και ο τελευταίος για την κακή κατάσταση τιμές από ~300 – 150g.



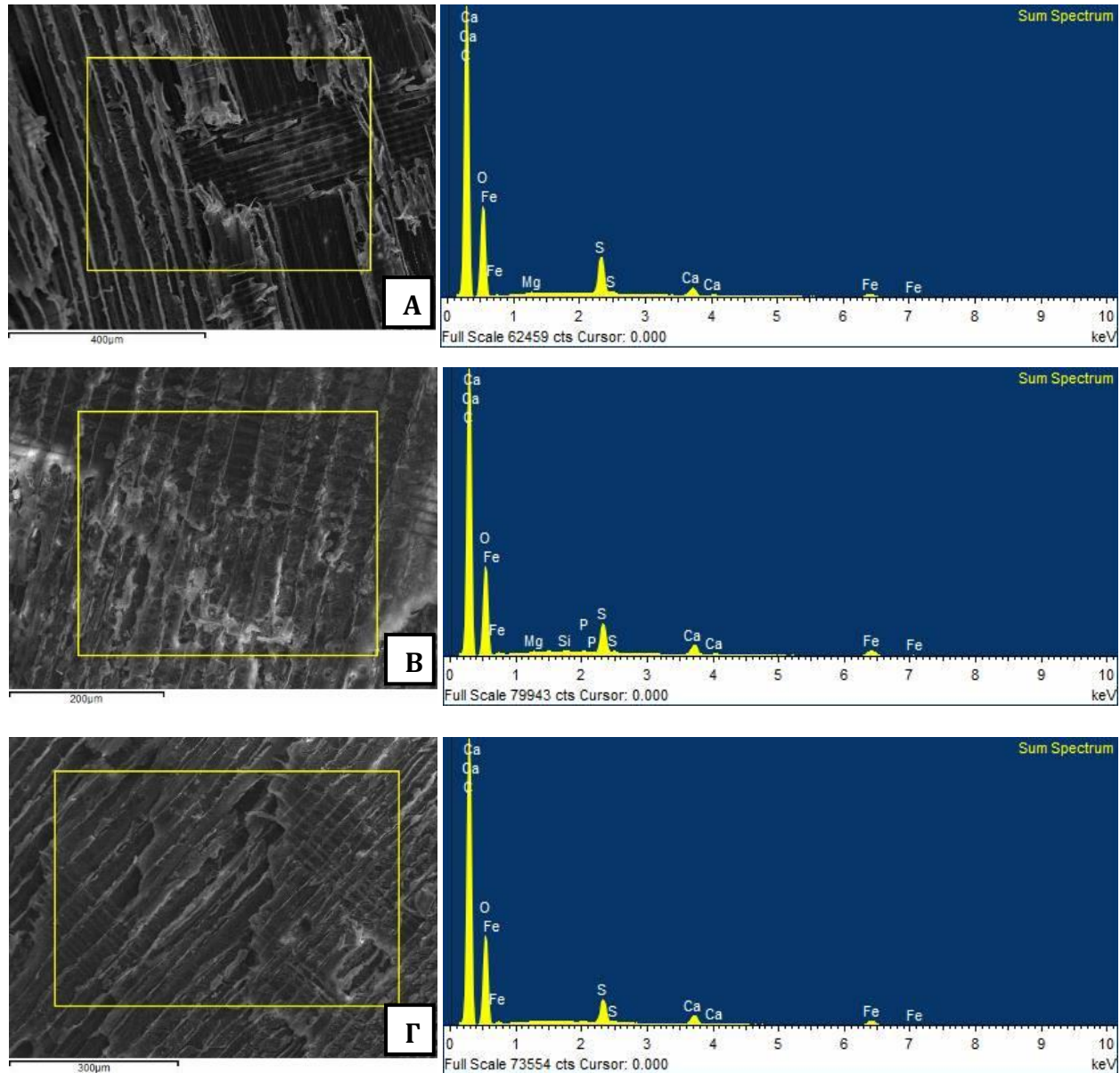
Γράφημα 3.1 Τιμές σχετικής πυκνότητας και αντίστασης στη διάτρηση των ένυδρων ανασκαφικών δοκιμών.

Ωστόσο, οι τιμές των φυσικών ιδιοτήτων και της αντίστασης στην διάτρηση των δοκιμών της μέτριας και της κακής κατάστασης διατήρησης ήταν πολύ παραπλήσιες, με αποτέλεσμα να οδηγήσουν σε συγχώνευση των δύο αυτών ομάδων σε μία ομάδα «κακής» κατάστασης για τις ανάγκες της εν λόγω εργασίας. Συνεπώς για τα πειράματα συντήρησης, χρησιμοποιήθηκαν δύο ομάδες δοκιμών, «καλής» και «κακής» κατάστασης διατήρησης.

3.1.4 Προσδιορισμός χημικής σύστασης

3.1.4.1 Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS)

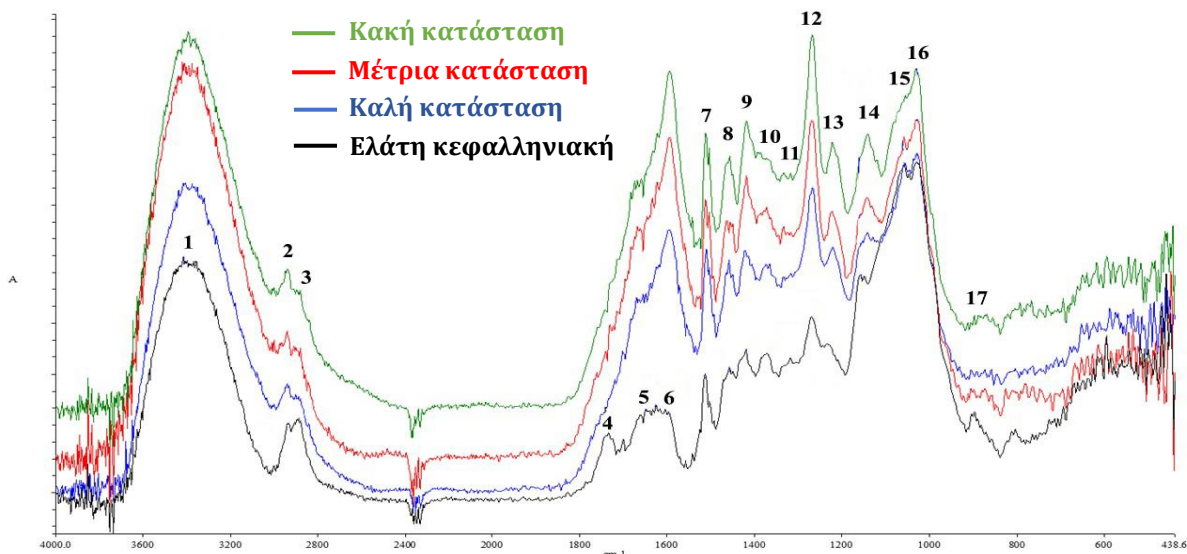
Με βάση την στοιχειακή ανάλυση που διενεργήθηκε με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς σε τομές εγκάρσιας, εφαπτομενικής και ακτινικής διεύθυνσης (εικ. 3.15) των δοκιμίων S1, S2, και S3 που αντιστοιχούν σε κάθε κατάσταση διατήρησης, παρατηρήθηκε η παρουσία σιδήρου (Fe) και θείου (S) σε σχετικά υψηλά επίπεδα. Επίσης, κυρίως στην μέτρια κατάσταση διατήρησης παρατηρήθηκε επίσης και η παρουσία μαγνησίου (Mg), φωσφόρου (P) και πυριτίου (Si), σε χαμηλά επίπεδα.



Εικ. 3.15 Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς σε ακτινικές τομές καλής (Α), μέτριας (Β) και κακής (Γ) κατάστασης διατήρησης. Παρατηρείται η παρουσία σιδήρου (Fe) και θείου (S).

3.1.4.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier – FTIR

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης με FT-IR σε ανασκαφικά δείγματα που αντιστοιχούν στην καλή, μέτρια και κακή κατάσταση διατήρησης (S1, S2 και S3 αντίστοιχα), σε σύγκριση με υγιές δείγμα Ελάτης κεφαλληνιακής παρουσιάζονται στο γράφημα 3.2. Η απόδοση των κυματαριθμών και ο χαρακτηρισμός τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2. Τα εν λόγω φάσματα εμφανίζουν σοβαρή χημική αλλοίωση του υδατοκορεσμένου ξύλου, καθώς οι κορυφές της λιγνίνης “6” (1598 cm^{-1}), “7” (1510 cm^{-1}), “8” (1456 cm^{-1}), “9” (1420 cm^{-1}) και, “12” (1270 cm^{-1}) (Pandey and Pitman 2003), παρουσιάζουν αύξηση σε σχέση με το δείγμα αναφοράς (Ελάτη κεφαλληνιακή) και ταυτόχρονα εμφανίζεται σημαντική απώλεια των υδατανθράκων. Συγκεκριμένα, η απώλεια υδατανθράκων υποδεικνύεται από τη μεγάλη μείωση της κορυφής “3” (2887 cm^{-1}) που αποδίδεται στις ημικυτταρίνες και από τη μείωση στις κορυφές “10” (1371 cm^{-1}) (ειδικότερα στην κακή κατάσταση διατήρησης S3), “14” (1155 cm^{-1}) και, “15” (1056 cm^{-1}) που σχετίζονται με την ολοκυτταρίνη. Η κορυφή “4” (1734 cm^{-1}) που αποδίδεται σε ξυλάνια των ημικυτταρινών επικαλύπτεται εν μέρη από τη σημαντικά υψηλή κορυφή “6” (1598 cm^{-1}) που αποδίδεται στην λιγνίνη και τον ώμο “5” (1669 cm^{-1}) που αποδίδεται σε απορροφημένο νερό. Επίσης η κορυφή “14” (1155 cm^{-1}) που σχετίζεται με την ολοκυτταρίνη μειώνεται στο δείγμα S1 και στην περίπτωση του S3 απουσιάζει ολοκληρωτικά. Η ελαφρά μείωση της κορυφής “15” (1056 cm^{-1}) που σχετίζεται με την ολοκυτταρίνη, συνοδεύεται από αύξηση της κορυφής στα 1032 cm^{-1} και τη δημιουργία δύο κορυφών στα 1220 cm^{-1} και 1143 cm^{-1} που εμφανίστηκαν και στις δύο καταστάσεις διατήρησης (S1, S3), και οι οποίες αποδίδονται σύμφωνα με τους Pandey and Pitman (2003) σε αύξηση της γουαϊακυλικής λιγνίνης σε σχέση με τους υδατάνθρακες, γεγονός που μπορεί να εξηγήσει και την αύξηση των κύριων κορυφών της λιγνίνης. Οι κύριες κορυφές της κυτταρίνης έχουν επίσης αλλοιωθεί και στα τρία δείγματα, όπως η δόνηση “11” (1317 cm^{-1}) και η κορυφή “17” (896 cm^{-1}), η οποία διευρύνθηκε και στην περίπτωση του S3 μετατοπίστηκε στα 892 cm^{-1} , πιθανά λόγω αύξησης της άμορφης κυτταρίνης.



Γράφημα 3.2 Φάσματα FT-IR σε ανασκαφικά δείγματα καλής (S1) μέτριας (S2) και κακής κατάστασης διατήρησης (S3), σε σύγκριση με υγιές δείγμα Ελάτης κεφαλληνιακής (E).

	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Απόδοση	Χαρακτηρισμός χημικού συστατικού
1:	3408	(O-H) δόνηση τάσης (stretching vibration) ($\nu(O-H)$)	Δεσμευμένο νερό (Bonded water)
2:	2935	(C-H) ασύμμετρη δόνηση τάσης (asymmetric stretching vibration) ($\nu_a(C-H)$)	Ημικυτταρίνες (Hemicelluloses)
3:	2887	(C-H) συμμετρική δόνηση τάσης στις μεθυλενικές ομάδες (symmetrical stretching vibration in methylene groups) (ν_s-CH_2)	Ημικυτταρίνες (Hemicelluloses)
4:	1734	(C=O) Δόνηση τάσης του ασύζευκτου καρβονυλίου (stretching vibration of unconjugated carbonyl) ($\nu(C=O)$), κυρίως στις εστερικές ομάδες (mainly in esters groups)	Ξυλάνια των ημικυτταρινών (Xylans of hemicelluloses)
5:	1645	(O-H) Δόνηση τάσης (stretching vibration) ($\nu(O-H)$)	Απορροφημένο νερό (absorbed water)
6:	1598	(C=C) αρωματικών δακτυλίων aromatic ring breathing vibration (aromatic skeletal vibration) ($\nu(C=C)$)	Λιγνίνη (Lignin)
7:	1510	(C=C) ασύμμετρη δόνηση αναπνοής ($\nu_a(C=C)$) (aromatic asymmetric stretch breathing vibration)	Λιγνίνη (Lignin)
8:	1455	$\delta(C-H)$ δόνηση κάμψης (deformation)	Λιγνίνη (Lignin)/ Υδατάνθρακες (Carbohydrates)
9:	1419	$\delta(C-H)$ δόνηση κάμψης (deformation)	Λιγνίνη (Lignin)/ Υδατάνθρακες (Carbohydrates)
10:	1370	(C-H) δόνηση συστροφής (εντός του επιπέδου ισορροπίας) (twisting (in plane deformation)) ($\delta(C-H)$)	Υδατάνθρακες (Carbohydrates) /Ολοκυτταρίνη (holocellulose)
11:	1317	(C-H) δόνηση (vibration)	Κυτταρίνη (Cellulose)
12:	1267	C-O δόνηση τάσης των δακτυλίων της γουαϊακυλικής λιγνίνης & C-O δεσμός των αρωματικών μεθόξυλικών δακτυλίων της γουαϊακυλικής λιγνίνης (stretching vibrations of guaiacyl rings & C-O linkage in guaiacyl aromatic methoxyl groups)	Λιγνίνη (Lignin)
13:	1233 (shoulder)	C-O δόνηση τάσης της λιγνίνης (γουαϊακυλική) και ξυλανίων/ (C-OH) ($\delta(C-OH)$) (εντός του επιπέδου ισορροπίας) / (C-O stretching in lignin (guaiacyl) and xylan/ (C-OH) ($\delta(C-OH)$ in plane)	Λιγνίνη (Lignin (1220cm ⁻¹))/ Ημικυτταρίνες (Hemicelluloses)
14:	1155	(C-O-C) δόνηση τάσης (stretch vibration)	Υδατάνθρακες (Carbohydrates) / ολοκυτταρίνη (holocellulose)
15:	1056	C-O δόνηση τάσης (stretch vibration)	Υδατάνθρακες (Carbohydrates)/ ολοκυτταρίνη (holocellulose)
16:	1028	$\nu(C-O)$ δόνηση τάσης / $\nu(C-OH)$ δόνηση τάσης της αρχικής αλκοόλης/γουαϊακυλική λιγνίνη COH ($\nu(C-O)$ stretching / $\nu(C-OH)$ stretching of primary alcohol/guaiacyl COH)	Υδατάνθρακες (Carbohydrates)/ ολοκυτταρίνη (holocellulose)/ Λιγνίνη -(lignin)
17:	896	$\nu(C-O-C)$ γλυκοζιτικός δεσμός ($\nu(C-O-C)$ of glycosidic bond)	Κυτταρίνη (Cellulose)

Πίνακας 3.2 Αντιστοιχίσεις των κορυφών του δείγματος αναφοράς (ref – Ελάτη Κεφαλληνιακή), και ο χαρακτηρισμός του χημικού συστατικού με βάση την απόδοση στο φάσμα του δείγματος (Pandey and Pitman 2003, High and Penkman 2020).

Τέλος, διαπιστώθηκε ότι μεταξύ των δύο καταστάσεων (κακής και καλής) που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία, δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στη χημική σύσταση. Παρά ταύτα, με βάση τους λόγους της λιγνίνης (1510cm^{-1}) προς την ολοκυτταρίνη (1370cm^{-1}), ή προς κυτταρίνη (896cm^{-1}) (Πίνακας 3.3), παρουσιάστηκε μεγαλύτερη η αποδόμηση της κυτταρίνης στην κακή κατάσταση διατήρησης σε σχέση με την καλή.

<i>Δείγματα</i>	<i>Λιγνίνη/Ολοκυτταρίνη 1510/1370</i>	<i>Λιγνίνη/Κυτταρίνη 1510/896</i>
<i>Abies cephalonica</i>	0,96	1,43
<i>Καλή κατάσταση</i>	1,12	5,79
<i>Κακή κατάσταση</i>	1,06	9,05

Πίνακας 3.3 Λόγοι της κορυφής της λιγνίνης προς την ολοκυτταρίνη ($1510/1370\text{ cm}^{-1}$), και προς την κυτταρίνη ($1510/896\text{ cm}^{-1}$) για το υγιές δείγμα Ελάτης Κεφαλληνιακής (Ref), το δείγμα καλής (S1), και κακής κατάστασης διατήρησης (S3).

3.2 Μέθοδοι συντήρησης

3.2.1 Μακροσκοπική εικόνα των συντηρημένων δοκιμίων

3.2.1.1 Συντήρηση με διαλύματα πολυαιθυλενικής γλυκόλης και λυοφιλίωση

Τα δοκίμια που συντηρήθηκαν με εμποτισμούς σε διαλύματα PEG, MB:400 και MB:4000 σε δύο στάδια, και λυοφιλίωση, παρουσίασαν διαστασιακή σταθεροποίηση και στις δύο καταστάσεις διατήρησης (καλή και κακή), ενώ δεν υπήρξε περαιτέρω φθορά σε προϋπάρχουσες μικρορωγμές ή απώλειες υλικού (εικ. 3.16 και 3.17).



Εικ. 3.16 Δοκίμια καλής κατάστασης διατήρησης ένυδρα (A), και μετά την λυοφιλίωση (B).



Εικ. 3.17 Δοκίμια κακής κατάστασης διατήρησης ένυδρα (A), και μετά την λυοφιλίωση (B).

Το χρώμα τους ήταν ανοιχτότερο σε σχέση με τα ένυδρα δοκίμια και ήταν εφικτό να εντοπιστούν κάποια από τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του ξύλου στις επιφάνειες των δοκιμίων, όπως οι αυξητικοί δακτύλιοι και οι ακτίνες. Τέλος, δεν δημιουργήθηκαν οι παραμορφώσεις ή οι στρεβλώσεις που παρουσίασαν οι μάρτυρες που είχαν αφεθεί να στεγνώσουν ανεξέλεγκτα στον αέρα (εικ. 3.18).



Εικ. 3.18 Μάρτυρες στην ένυδρη κατάσταση (A, B) και μετά από μη ελεγχόμενη ξήρανση στον αέρα (Γ, Δ), καλής και κακής διατήρησης αντίστοιχα.

3.2.1.2 Συντήρηση με μελαμίνη - φορμαλδεΐδη (Kauramin 800)

Τα δοκίμια που συντηρήθηκαν με την μέθοδο της μελαμίνης - φορμαλδεΐδης, παρουσίασαν διαστασιακή σταθεροποίηση και στις δύο καταστάσεις διατήρησης. Ωστόσο, προϋπάρχουσες φθορές σε ορισμένα δοκίμια, όπως μικρορωγμές διευθύνθηκαν και φάνηκαν εντονότερες, ενώ στα ίδια σημεία εμφανίστηκαν επιπλέον επιφανειακές ρηγματώσεις και απώλειες (εικ. 3.19 και 3.20).



Εικ. 3.19 Δοκίμια καλής κατάστασης διατήρησης πριν (A), και μετά την συντήρηση με μελαμίνη - φορμαλδεΐδη (B).



Εικ. 3.20 Δοκίμια κακής κατάστασης διατήρησης πριν (A), και μετά την συντήρηση μελαμίνη - φορμαλδεΐδη (B).

Επίσης, σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκαν παραμορφώσεις και επιφανειακές ανομοιογένειες, όπως επίσης και απώλεια της οξύτητας των ακμών και τις γωνιών των δοκιμίων που φαίνονταν πιο ομαλές (στρογγυλεμένες), (εικ. 3.21 και 3.22). Ακόμα, παρατηρήθηκε μεγάλη μεταβολή στο χρώμα τους (ανοιχτότερο), και αλλοίωση των μακροσκοπικών χαρακτηριστικών του ξύλου (δακτύλιοι, ακτίνες κλπ), στα σημεία με τους ανοιχτότερους τόνους. Τέλος, το υλικό εμφάνιζε ψαθυρότητα και ευθρυπτότητα, ιδιαίτερα κατά τον χειρισμό, αφήνοντας μικρά υπολείμματα ξύλου σε μορφή πούδρας στο χέρι.



Εικ. 3.21 Δοκίμιο καλής κατάστασης διατήρησης μετά την μελαμίνη - φορμαλδεΐδη.

Το δοκίμιο με τις μεγαλύτερες διαστάσεις και τον σύνθετο βαθμό αλλοίωσης που συντηρήθηκε με μελαμίνη φορμαλδεΐδη, παρουσίασε παρόμοια αποτελέσματα με τα υπόλοιπα δοκίμια. Παρατηρήθηκε διαστασιακή σταθερότητα προς όλες τις διευθύνσεις ανεξάρτητα τον βαθμό αλλοίωσης, εμφάνισε επίσης μεγάλη μεταβολή χρώματος το οποίο έγινε ανοιχτότερο (εικ. 3.22), ενώ παρουσίασε επιφανειακές ρωγμές και παραμορφώσεις κυρίως στις ακμές του, που μπορεί να οφείλονται και στον τρόπο περιτύλιξης με διαβρεγμένο απορροφητικό χαρτί πριν την εισαγωγή του στο πυριαντήριο. Τέλος, η ακαμψία και η ευθρυπτότητα που εμφανίζουν τα υπόλοιπα δοκίμια, παρατηρείται στον ίδιο βαθμό και σε αυτό το δοκίμιο σύνθετου βαθμού αλλοίωσης.



Εικ. 3.22 Δοκίμιο σύνθετου βαθμού αλλοίωσης μετά την συντήρηση με μελαμίνη - φορμαλδεΐδη.

3.2.2 Αξιολόγηση μεθόδων συντήρησης

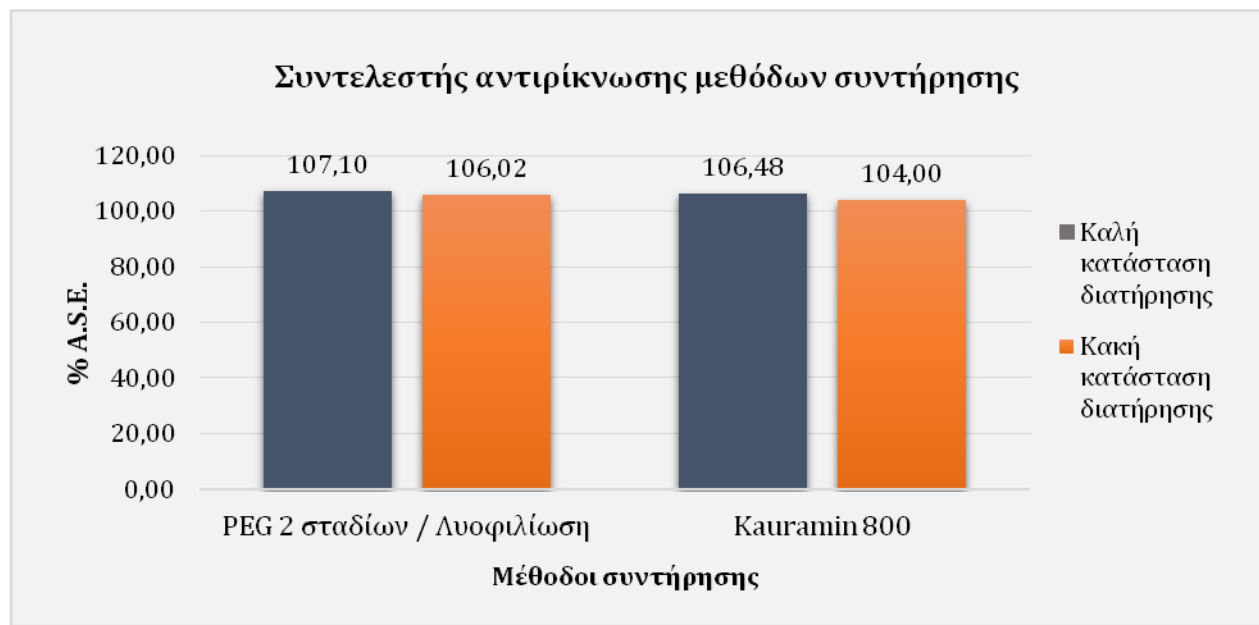
Οι μέθοδοι συντήρησης αξιολογήθηκαν με βάση i) τον συντελεστή αντιρίκνωσης που αποτυπώνει την διαστασιακή σταθεροποίηση των συντηρημένων δοκιμών, ii) τα φυσικά χαρακτηριστικά τους όπως το χρώμα και η στιλπνότητα μετά την συντήρηση, όπως και iii) την μικρομορφολογία του ξύλου. Τέλος, μελετήθηκαν και αξιολογήθηκαν τυχόν αλλαγές στην χημική σύσταση των δοκιμών μετά τη συντήρηση με FTIR.

3.2.2.1 Συντελεστής αντιρίκνωσης (Σ.Α.)

Ο επί τοις εκατό συντελεστής αντιρίκνωσης (% antishrink efficiency, A.S.E.) που υπολογίστηκε για όλες τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν, παρουσιάζεται στον πίνακα 3.4 και στο ραβδόγραμμα 3.1.

Μέθοδοι συντήρησης	% Σ.Α.	
	Καλή κατάσταση διατήρησης	Κακή κατάσταση διατήρησης
PEG 2 σταδίων & Λυοφιλίωση	107,10	106,02
Kauramin 800	106,48	104,00

Πίνακας 3.4 Τιμές του % Σ.Α. για τις μεθόδους συντήρησης που εφαρμόστηκαν. Όλες οι τιμές είναι μέσοι όροι επτά επαναλήψεων.

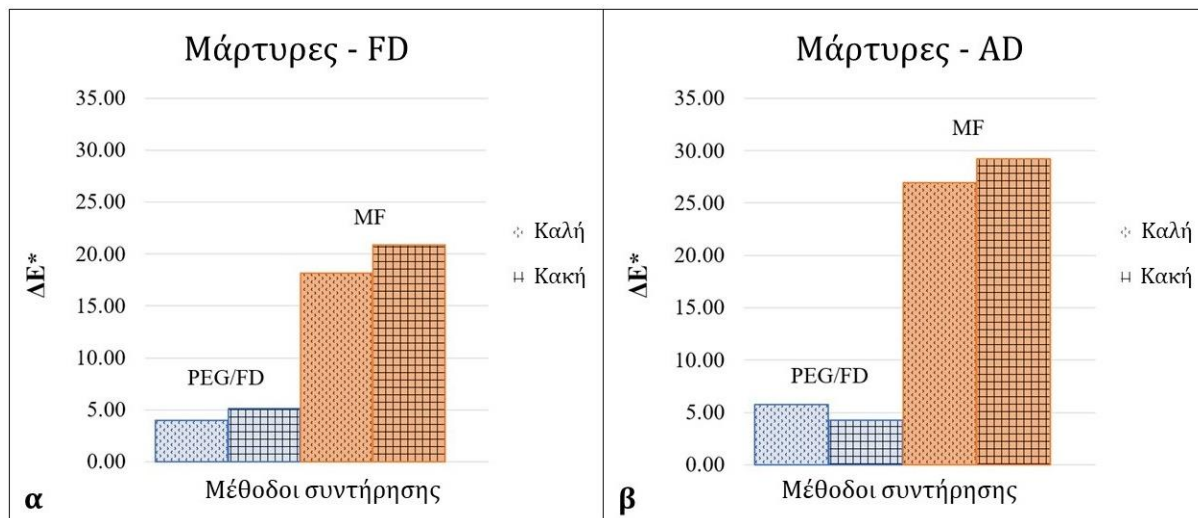


Ραβδόγραμμα 3.1 Συντελεστής αντιρίκνωσης μεθόδων συντήρησης.

3.2.2.2 Χρώμα και μακροσκοπική εικόνα δοκιμίων μετά τις μεθόδους συντήρησης

Τα αποτελέσματα της χρωματομέτρησης για κάθε μέθοδο συντήρησης που εφαρμόστηκε στα δοκίμια και των δύο καταστάσεων διατήρησης, παρουσιάζονται παρακάτω σε μορφή ραβδόγραμμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η διαφορά του χρώματος (ΔE^*) μεταξύ των συντηρημένων δοκιμίων και i) των δοκιμίων που αφέθηκαν να στεγνώσουν στον αέρα (Μάρτυρες - AD), αλλά και ii) των δοκιμίων που λυοφιλώθηκαν χωρίς PEG, (Μάρτυρες - FD) (§ 2.3.3.2).

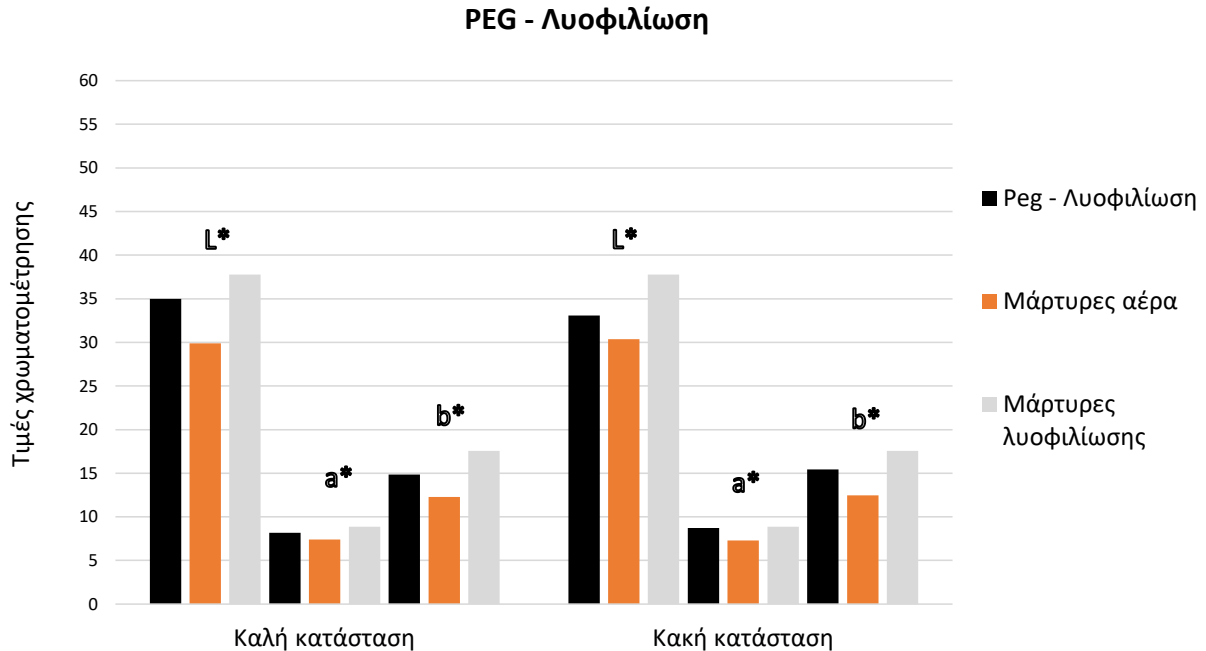


Ραβδόγραμμα 3.2 Τιμές ΔE^* των δοκιμίων της λυοφιλίωσης με προεμποτισμούς σε 2 στάδια με διαλύματα PEG MB:400/4000 (PEG/FD), και των συντηρημένων δοκιμίων με μελαμίνη - φορμαλδεΰδη (MF), σε σχέση με τους μάρτυρες λυοφιλίωσης - FD (α), και τους μάρτυρες αέρα - AD (β).

Στην μέθοδο λυοφιλίωσης με προεμποτισμούς σε διαλύματα PEG, (PEG/FD) η διαφορά χρώματος ΔE^* , με βάση το ραβδόγραμμα 3.2 είναι χαμηλή και στις δύο καταστάσεις διατήρησης σε σχέση και με τους δύο μάρτυρες, καθώς κυμαίνεται μεταξύ του 3,98 και 5,75 υποδηλώνοντας πολύ μικρή αλλαγή στο χρώμα. Αντίθετα, με την εφαρμογή της μελαμίνης - φορμαλδεΰδης (MF), σημειώθηκε σημαντική διαφορά χρώματος στο ξύλο, ιδιαίτερα σε σχέση με τους μάρτυρες του αέρα, παρουσιάζοντας την μέγιστη τιμή ($\Delta E^*=29,25$) στην κακή κατάσταση διατήρησης (ραβδ. 3.2 β).

3.2.2.2.1 Εμποτισμός με πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG) και λυοφιλίωση

Εξετάζοντας, τις χρωματικές συντεταγμένες $L^*a^*b^*$ που καταγράφηκαν, διαπιστώθηκαν επιπλέον ποιοτικά χαρακτηριστικά της διαφοράς χρώματος που προκάλεσαν οι μέθοδοι συντήρησης (ραβδόγραμμα 3.3).



C Τιμές χρωματικών συντεταγμένων $L^*a^*b^*$ των δοκιμίων καλής και κακής κατάστασης συντηρημένα με PEG MB:400/4000 και λυοφιλίωση, σε σχέση με τους δύο τύπους μαρτύρων. Οι τιμές για την μέθοδο συντήρησης και για τους μάρτυρες είναι μέσοι όροι 6 δοκιμίων.

Ειδικότερα, για την μέθοδο της λυοφιλίωσης με προεμποτισμούς σε δύο στάδια με διαλύματα PEG MB:400/4000 (ραβδόγραμμα 3.3), παρατηρήθηκε ότι οι τιμές φωτεινότητας L^* , μετά την εφαρμογή της μεθόδου κυμαίνονταν στο 33-35 και για τις δύο καταστάσεις διατήρησης, ενώ οι τιμές του L^* για τους μάρτυρες που αφέθηκαν να στεγνώσουν στον αέρα ήταν κοντά στο 30 και των μαρτύρων λυοφιλίωσης κοντά στο 37.

Οι συντεταγμένες a^* και b^* εμφάνισαν τιμές με θετικό πρόσημο, δηλαδή με βάση το τριαξονικό σύστημα κατά CIE (βλ. σχήμα 2.2), μετά την συντήρηση ήταν στην περιοχή του κόκκινου και του κίτρινου αντίστοιχα, αποκτώντας αποχρώσεις του πορτοκαλί/καφέ. Ωστόσο, δεν παρατηρείται ιδιαίτερη διαφορά μεταξύ των τιμών a^* στα συντηρημένα και μη δοκίμια ($\Delta a^* \approx 1$), όπως επίσης και στις τιμές b^* ($\Delta b^* \approx 2,5$). Αυτό σημαίνει ότι η εν λόγω μέθοδος συντήρησης δεν έχει αλλάξει σημαντικά το χρώμα των δοκιμίων.

Οι τιμές της χρωματομέτρησης επιβεβαιώνονται και από την μακροσκοπική εικόνα των δοκιμίων, καθώς δεν εντοπίζονται σημαντικές διαφορές μεταξύ της μεθόδου και των μαρτύρων, στην καλή κατάσταση διατήρησης (εικ. 3.23), και την κακή κατάσταση αντίστοιχα (εικ. 3.24).



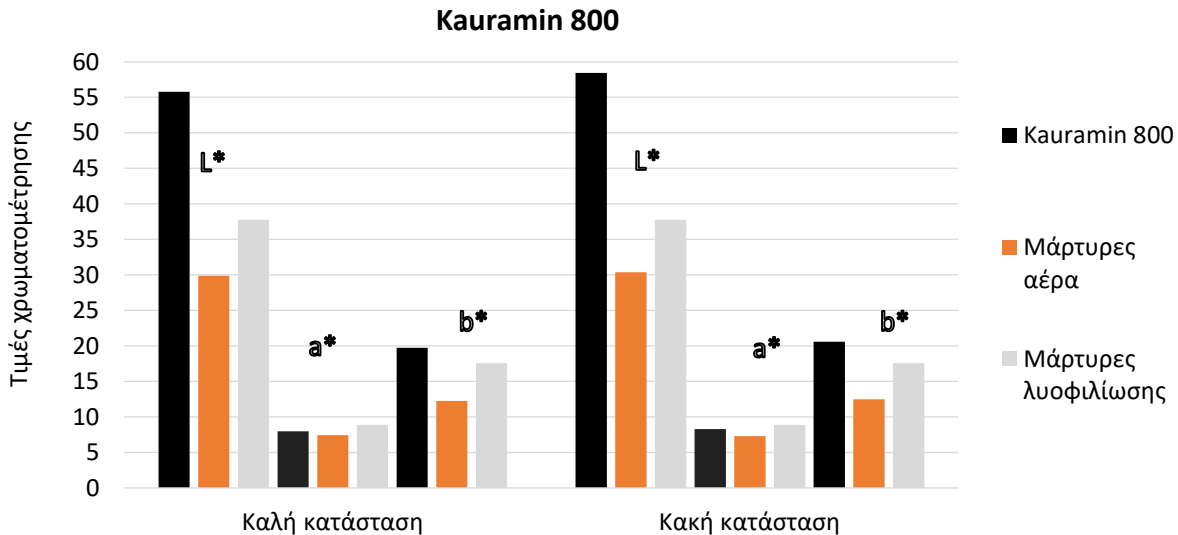
Εικ. 3.23 Χρωματικές διαφορές στην καλή κατάσταση διατήρησης, μεταξύ των συντηρημένων δοκιμίων με PEG και λυοφιλίωση (α), των ήπια αφυδατωμένων δοκιμίων - μάρτυρες λυοφιλίωσης (β), και των μαρτύρων αέρα (γ).



Εικ. 3.24 Χρωματικές διαφορές στην κακή κατάσταση διατήρησης, μεταξύ των συντηρημένων δοκιμίων με PEG και λυοφιλίωση (α), των ήπια αφυδατωμένων δοκιμίων - μάρτυρες λυοφιλίωσης (β), και των μαρτύρων αέρα (γ).

3.2.2.2.2 Εμποτισμός με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη (Kauramin 800)

Για τη μέθοδο της μελαμίνης – φορμαλδεΰδης (Kauramin 800), η διαφορά των χρωματικών συντεταγμένων $L^*a^*b^*$ μεταξύ της μεθόδου και των δύο μαρτύρων παρουσιάζεται για κάθε κατάσταση διατήρησης στο ραβδόγραμμα 3.4.



Ραβδόγραμμα 3.4 Τιμές χρωματικών συντεταγμένων $L^*a^*b^*$ των δοκιμίων της μελαμίνης – φορμαλδεΰδης (Kauramin 800) και στις δύο καταστάσεις διατήρησης, σε σχέση με τους δύο μάρτυρες. Οι τιμές για την μέθοδο συντήρησης και για τους μάρτυρες είναι μέσοι όροι 6 δοκιμίων.

Σχετικά με την φωτεινότητα L^* , οι τιμές μετά την εφαρμογή της μελαμίνης – φορμαλδεΰδης, είναι αρκετά υψηλές στο 55-60 και για τις δύο καταστάσεις διατήρησης. Οι μάρτυρες που αφέθηκαν να στεγνώσουν στον αέρα με φυσικό τρόπο είχαν χαμηλότερες τιμές κοντά στο 30. Ενώ τα δοκίμια στην ήπια αφυδάτωση με λυοφιλίωσης εμφάνισε τις υψηλότερες τιμές, κοντά στο 37.

Σχετικά με τις συντεταγμένες a^* και b^* οι τιμές εμφάνισαν θετικό πρόσημο, δηλαδή το χρώμα μετά την συντήρηση, ήταν στην περιοχή του κόκκινου και του κίτρινου αντίστοιχα, που σημαίνει ότι έχει αποχρώσεις του πορτοκαλί/καφέ. Ωστόσο, δεν παρατηρείται ιδιαίτερη διαφορά μεταξύ των τιμών a^* στα συντηρημένα δοκίμια και των δύο μαρτύρων ($\Delta a^* \approx 1$). Αντίθετα, οι τιμές b^* εμφανίζουν αισθητή διαφορά από τους μάρτυρες που αφέθηκαν να στεγνώσουν στον αέρα ($\Delta b^* \approx 8$), όπως επίσης και από τους μάρτυρες με λυοφιλίωση ($\Delta b^* \approx 3$). Αυτό σημαίνει ότι το χρώμα των δοκιμίων με την ΜΦ είναι περισσότερο κίτρινο και από τους δύο μάρτυρες.

Οι τιμές της χρωματομέτρησης επιβεβαιώνονται και από την μακροσκοπική εικόνα των δοκιμίων, όπου εντοπίζονται σημαντικές διαφορές μεταξύ των συντηρημένων δοκιμίων με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη και των μαρτύρων, καθώς τα δοκίμια με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη είναι πιο κίτρινα και “ανοιχτόχρωμα” τόσο στην καλή κατάσταση διατήρησης (εικ. 3.25), όσο και στην κακή κατάσταση (εικ. 3.26).



Εικ. 3.25 Χρωματικές διαφορές στην καλή κατάσταση διατήρησης, μεταξύ των συντηρημένων δοκιμίων με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη (α), των ήπια αφυδατωμένων δοκιμίων / μάρτυρες λυοφιλίωσης (β), και των μαρτύρων αέρα (γ).



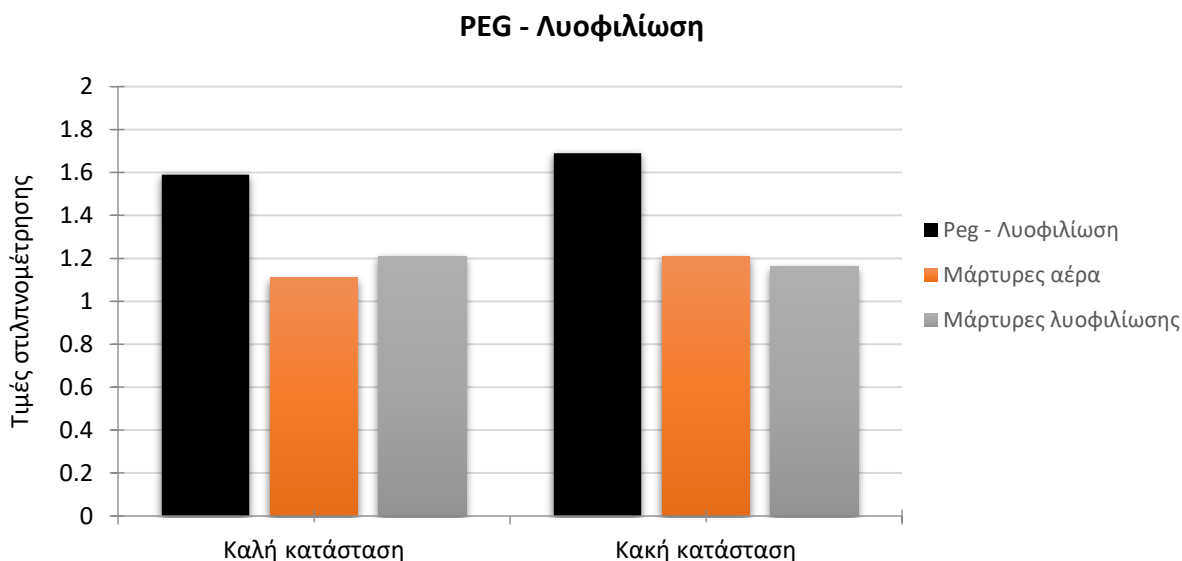
Εικ. 3.26 Χρωματικές διαφορές στην κακή κατάσταση διατήρησης, μεταξύ των συντηρημένων δοκιμίων με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη (α), των ήπια αφυδατωμένων δοκιμίων / μάρτυρες λυοφιλίωσης (β), και των μαρτύρων αέρα (γ).

3.2.2.3 Στιλπνότητα δοκιμίων μετά τις μεθόδους συντήρησης

Τα αποτελέσματα της μέτρησης στιλπνότητας παρουσιάζονται στα ραβδόγραμματα 3.5 και 3.6. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι τιμές της στιλπνομέτρησης που πραγματοποιήθηκε υπό γωνία μέτρησης 60°, για τα συντηρημένα δοκίμια σε σχέση με τους "μάρτυρες αέρα" και τους "μάρτυρες λυοφιλίωσης". Ομοίως με την χρωματομέτρηση, σε κάθε ραβδόγραμμα υπάρχουν οι μετρήσεις που αντιστοιχούν σε κάθε κατάσταση διατήρησης ανά μέθοδο συντήρησης.

3.2.2.3.1 Εμποτισμός με πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG) και λυοφιλίωση

Στην μέθοδο της λυοφιλίωσης με προεμποτισμούς σε διαλύματα PEG MB:400/4000, οι τιμές της στιλπνότητας μεταξύ της μεθόδου και των δύο "μαρτύρων" παρουσιάζεται για κάθε κατάσταση διατήρησης στο ραβδόγραμμα 3.5.



Ραβδόγραμμα 3.5 Τιμές στιλπνομέτρησης των δοκιμίων της λυοφιλίωσης με προεμποτισμούς σε 2 στάδια με διαλύματα PEG MB:400/4000, σε σχέση με τους δύο μάρτυρες και στις δύο καταστάσεις διατήρησης. Οι τιμές για την μέθοδο συντήρησης και για τους μάρτυρες είναι μέσοι όροι 6 δοκιμίων.

Οι τιμές της στιλπνομέτρησης κυμαίνονται συνολικά σε αρκετά χαμηλά επίπεδα. Συγκεκριμένα οι μάρτυρες βρίσκονται κοντά στο 1 χωρίς ιδιαίτερη διαφορά μεταξύ τους, ενώ τα συντηρημένα δοκίμια εμφανίζουν λίγο μεγαλύτερη στιλπνότητα κατά ~0,5 μονάδες και στις δύο καταστάσεις διατήρησης.

Σε συμφωνία με τις μετρήσεις χαμηλής στιλπνότητας, η μακροσκοπική εικόνα των δοκιμίων δείχνει μία τραχύτητα στις επιφάνειες και ιδιαίτερα στους μάρτυρες που στέγνωσαν στον αέρα, οι οποίοι υπέστησαν στρέβλωση, έντονη ρίκνωση που οδήγησε σε έντονη επιφανειακή ανομοιομορφία (εικ. 3.27). Οι επιφάνειες των μαρτύρων λυοφιλίωσης

(εικ. 3.28), αλλά και των συντηρημένων δοκιμίων με PEG και λυοφιλίωση (εικ. 3.29 και 3.30) φαίνεται επίσης να εμφανίζουν τραχύτητα.



Εικ. 3.27 Επιφανειακές ανομοιομορφίες στους μάρτυρες (air drying) της κακής κατάστασης διατήρησης.



Εικ. 3.28 Επιφάνειες των μαρτύρων (freeze drying) που εμφανίζουν ανομοιογένεια (τραχύτητα).



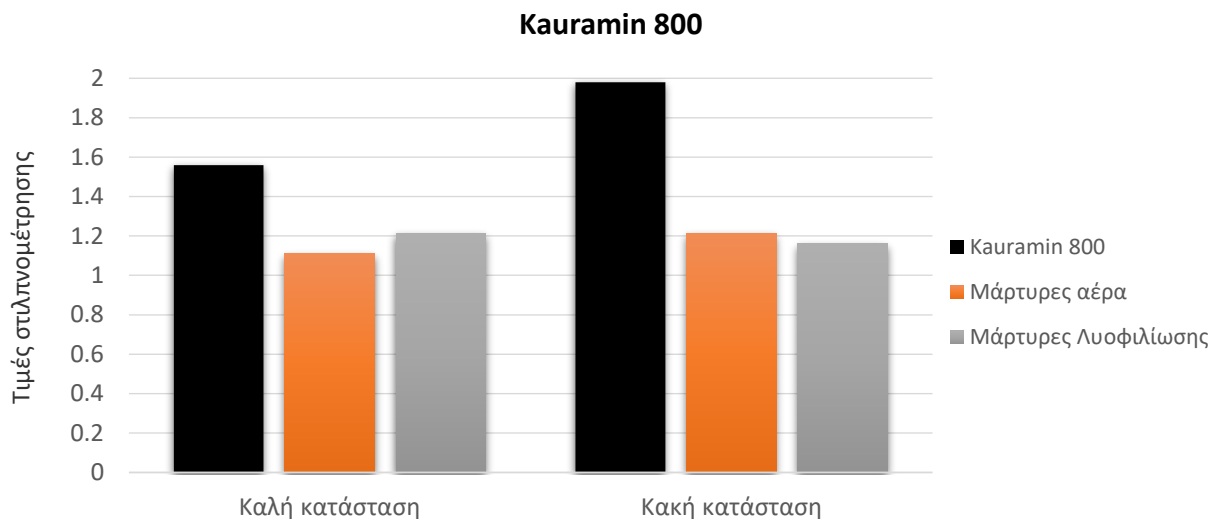
Εικ. 3.29 Επιφανειακές ανομοιογένειες στα συντηρημένα δοκίμια με PEG και λυοφιλίωση της κακής κατάστασης διατήρησης.



Εικ. 3.30 Λεπτομέρεια εικόνας 3.29 όπου φαίνεται η τραχύτητα των επιφανειών των δοκιμίων.

3.2.2.3.2 Εμποτισμός με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη (Kauramin 800)

Στην μέθοδο της μελαμίνης – φορμαλδεΰδης, οι τιμές της στιλπνότητας μεταξύ της μεθόδου και των δύο ομάδων “μαρτύρων” παρουσιάζεται για κάθε κατάσταση διατήρησης στο ραβδόγραμμα 3.6.



Ραβδόγραμμα 3.6 Τιμές στιλπνομέτρησης των δοκιμίων της μελαμίνης – φορμαλδεΰδης (Kauramin 800), σε σχέση με τους δύο μάρτυρες και στις δύο καταστάσεις διατήρησης. Οι τιμές για την μέθοδο συντήρησης και για τους μάρτυρες είναι μέσοι όροι 6 δοκιμίων.

Τα δοκίμια και στην περίπτωση της μεθόδου μελαμίνης – φορμαλδεΰδης εμφανίζουν χαμηλές τιμές στιλπνότητας. Οι μάρτυρες δίνουν τιμές κοντά στο 1.0, ενώ τα συντηρημένα δοκίμια στην καλή κατάσταση είναι κοντά στο 1.6, δηλαδή λιγότερο στιλπνά από τα δοκίμια της κακής κατάστασης που εμφανίζουν τιμές κοντά στο 2.0.

Η διαφορά στην στιλπνότητα μεταξύ των συντηρημένων δοκιμίων και των μαρτύρων παρατηρείται και μακροσκοπικά, καθώς υπάρχουν σημεία στο ξύλο όπως κάποιες εσοχές που είναι εμφανώς πιο στιλπνές (εικ. 3.31 , εικ. 3.32).



Εικ. 3.31 Επιφάνεια δοκιμίου έπειτα από συντήρηση με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη με σημεία με υψηλή στιλπνότητα.



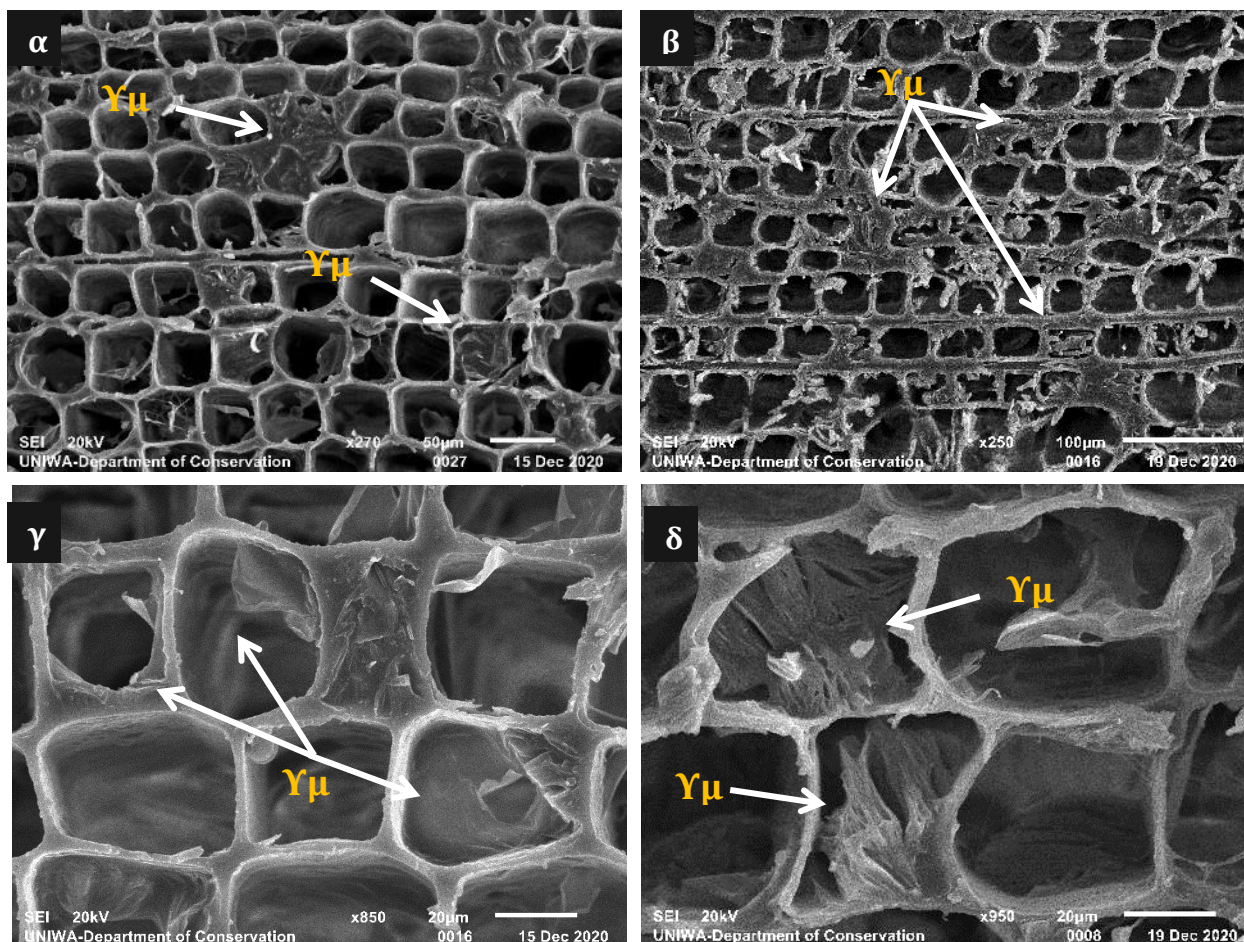
Εικ. 3.32 Λεπτομέρεια εικ. 3.31 όπου φαίνονται τα σημεία με υψηλή στιλπνότητα.

3.2.2.4 Μορφολογικές αλλοιώσεις

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρατηρήθηκε η οποιαδήποτε αλλαγή θα μπορούσε να έχει προκληθεί στην μικρομορφολογία του ξύλου από τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν.

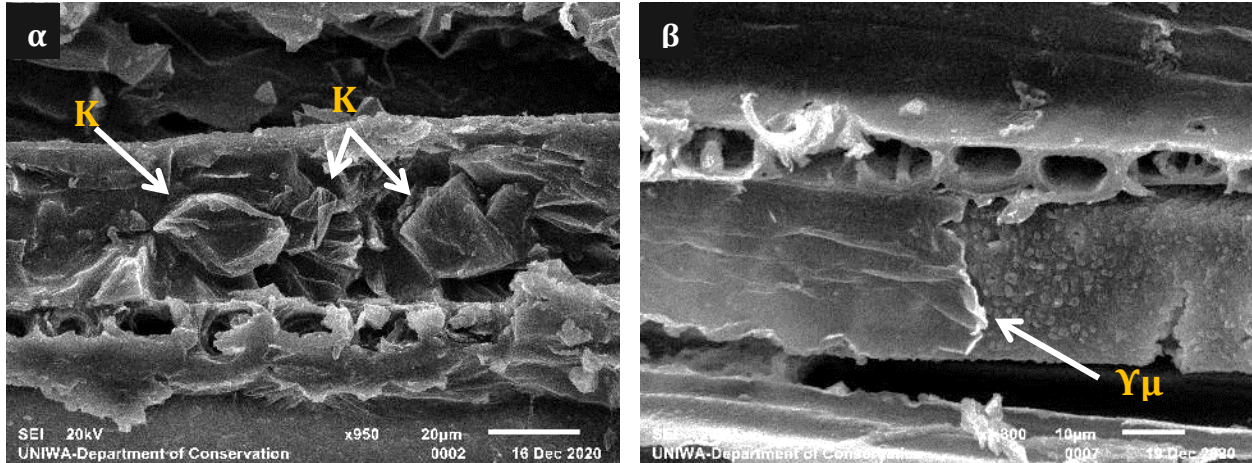
3.2.2.4.1 Εμποτισμός με πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG) και λυοφιλίωση

Η παρατήρηση με SEM των δοκιμίων που συντηρήθηκαν με PEG και λυοφιλίωση δείχνει ότι η PEG έχει στερεώσει τα κυτταρικά τοιχώματα, και έχει εν μέρη πληρώσει τις κυτταρικές κοιλότητες στα δοκίμια και των δύο καταστάσεων διατήρησης (εικ. 3.33, 3.34 και 3.35). Συγκεκριμένα, στις μικροφωτογραφίες της εγκάρσιας τομής, η PEG εμφανίζεται να έχει σχηματίσει υμένα (Υμ), τα οποία καλύπτουν τα κυτταρικά τοιχώματα του ξύλου και φαίνεται να τα σταθεροποιούν (εικ. 3.33 α,β), ή έχουν πληρώσει μερικώς ή πλήρως τις κυτταρικές κοιλότητες, σχηματίζοντας αλλεπάλληλες στρώσεις προς κάθε κατεύθυνση (εικ. 3.33 γ,δ).



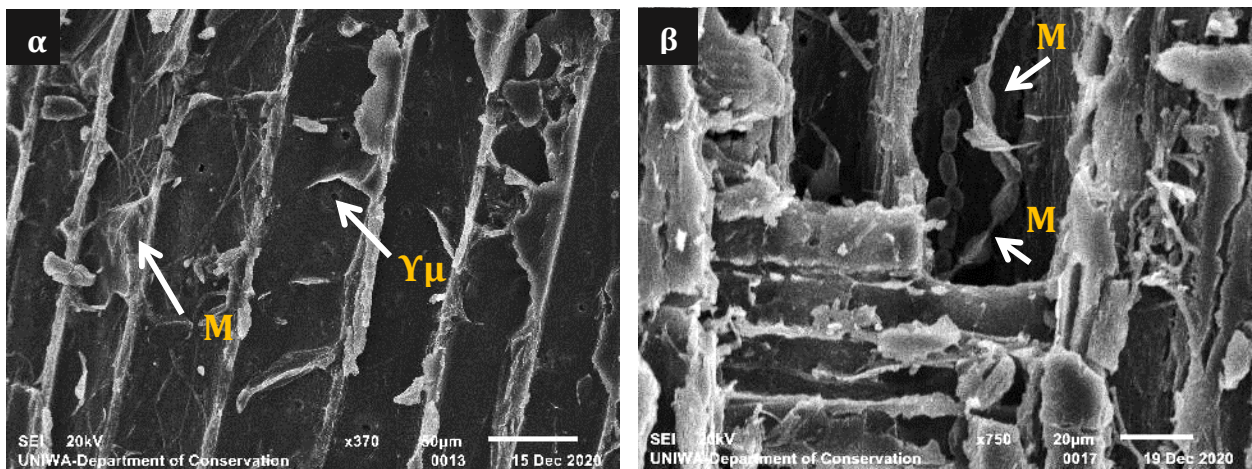
Εικ. 3.33 Μικροφωτογραφίες εγκάρσιων τομών της καλής (α, γ) και της κακής κατάστασης διατήρησης (β, δ). Παρατηρείται η παρουσία της PEG που έχει στερεώσει τα κυτταρικά τοιχώματα και έχει πληρώσει τις κοιλότητες (Υμ).

Στις εφαπτομενικές τομές φαίνεται πιο ξεκάθαρα η παρουσία της PEG μέσα στις κυτταρικές κοιλότητες σχηματίζοντας είτε διάσπαρτους κρυστάλλους (Κ) (εικ. 3.34 α), είτε καλύπτοντας το πρωτογενές κυτταρικό τοίχωμα σε μορφή υμενίων (Υμ), στερεώνοντας έτσι τα κυτταρικά τοιχώματα (εικ. 3.34 β).



Εικ. 3.34 Μικροφωτογραφίες εφαπτομενικών τομών της καλής (α) και της κακής κατάστασης διατήρησης (β). Παρατηρείται η παρουσία της PEG σε στρώσεις διάσπαρτα (Κ) ή ενιαία (Υ) μέσα στις κοιλότητες της κυτταρικής δομής.

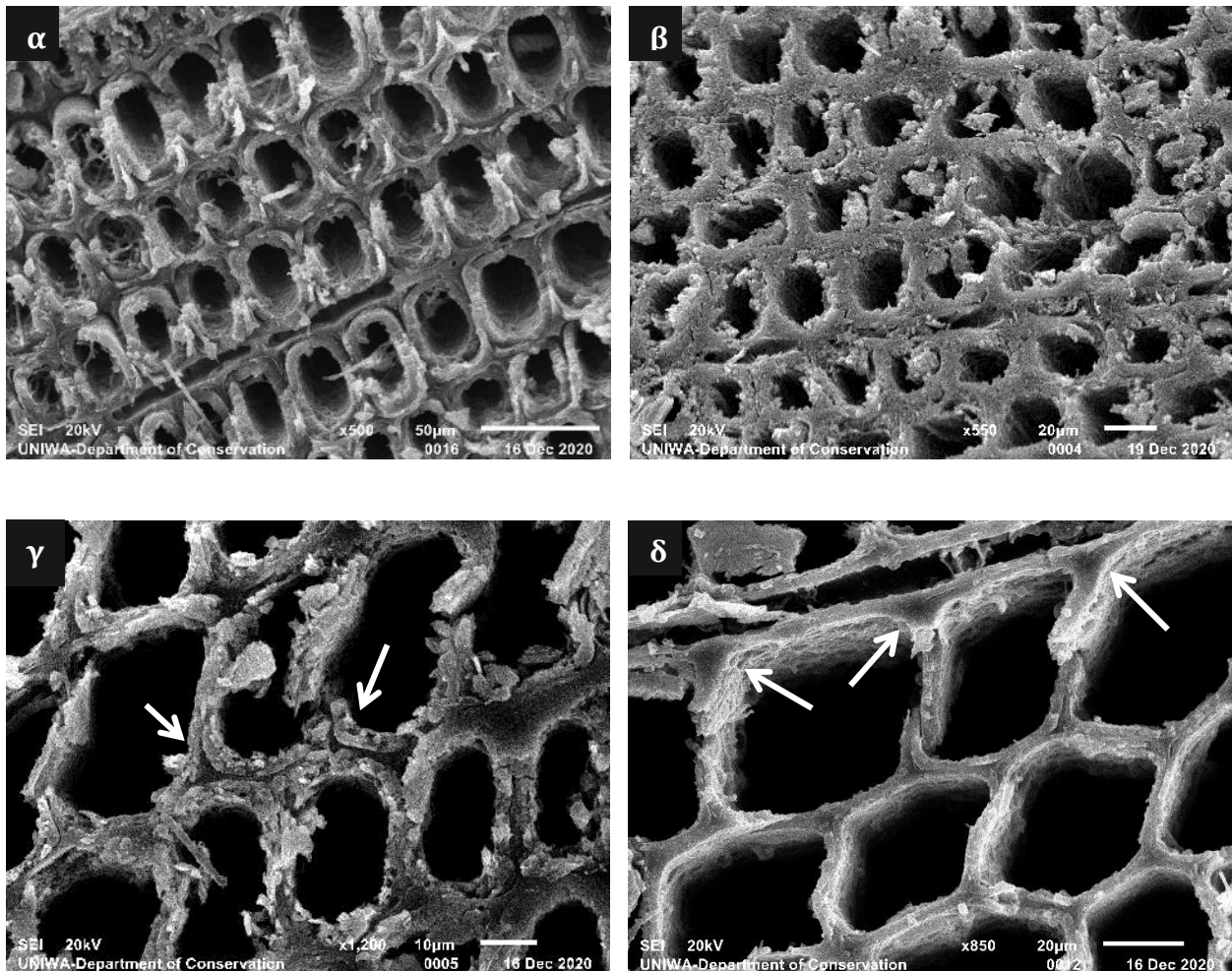
Αντίστοιχα και στις ακτινικές τομές φαίνεται τα "υμένια" (Υμ) της PEG να καλύπτουν τα κυτταρικά τοιχώματα (εικ. 3.35α), ωστόσο σε ορισμένες περιπτώσεις σχηματίζονται με κατεύθυνση παράλληλη με τις υφές που έχουν δημιουργηθεί από μύκητες (Μ) (εικ. 3.35 α,β).



Εικ. 3.35 Μικροφωτογραφίες ακτινικών τομών της καλής (α) και της κακής κατάστασης διατήρησης (β). Παρατηρούνται οι "μεμβράνες" της PEG στα κυτταρικά τοιχώματα (Υμ) και ο σχηματισμός της PEG με κατεύθυνση τις υφές μυκήτων (Μ).

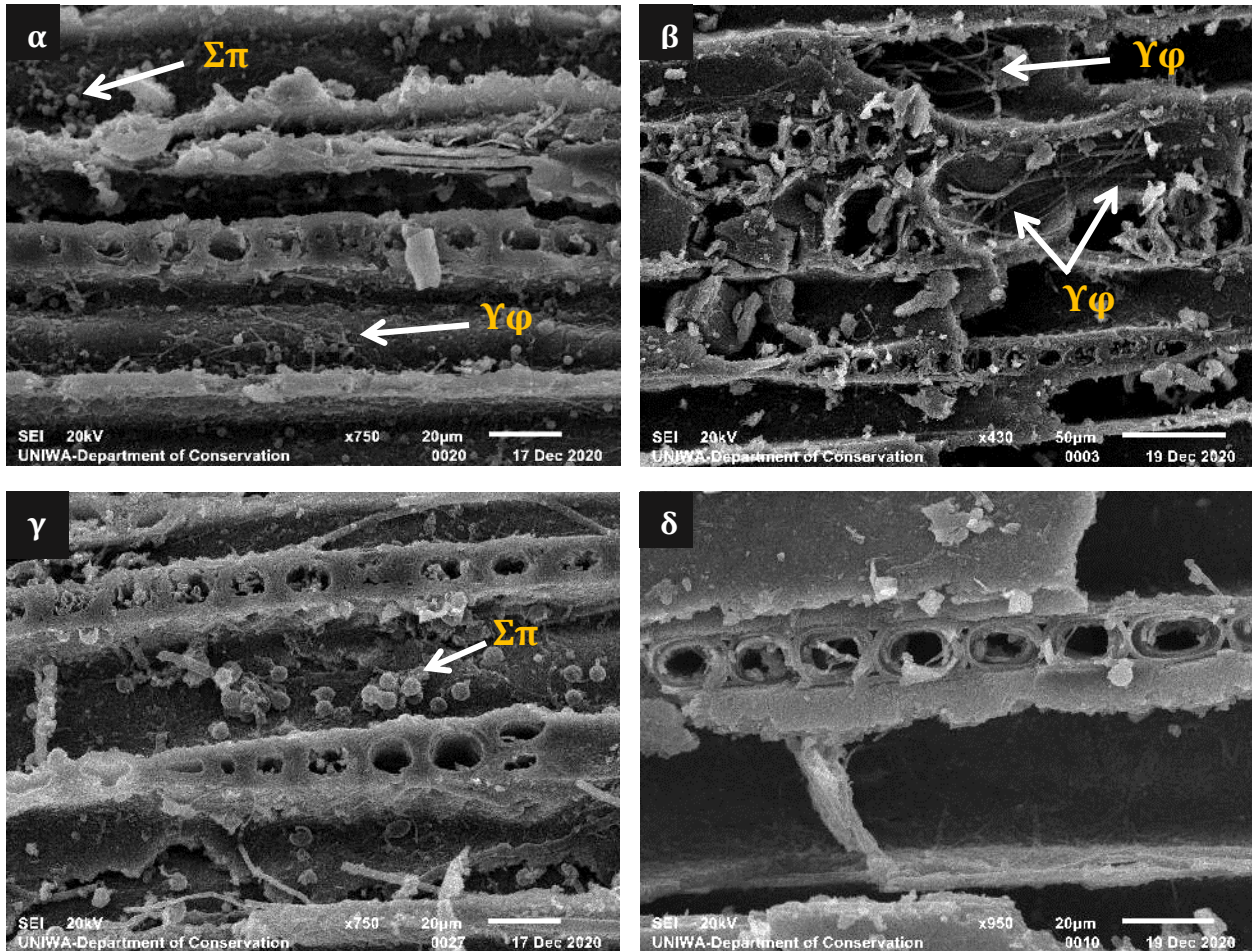
3.2.2.4.2 Εμποτισμός με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη (Kauramin 800)

Η μέθοδος της μελαμίνης – φορμαλδεΰδης φαίνεται να έχει σταθεροποιήσει την κυτταρική δομή των δοκιμίων εφόσον δεν υπάρχει κατάρρευση ή παραμόρφωση και για τις δύο καταστάσεις διατήρησης (εικ. 3.36 α, β). Παρά ταύτα, δεν παρατηρείται με ποιόν τρόπο έχει επιτευχθεί αυτή η σταθεροποίηση, καθώς δεν εντοπίζεται κανένας εμφανής σχηματισμός της στερεωτικής ουσίας, όπως στην περίπτωση της PEG. Ωστόσο, παρατηρείται ταυτόχρονα και μία αποδυνάμωση της συνοχής του υλικού, που είχε εντοπιστεί και μακροσκοπικά και η οποία φαίνεται σε μεγάλη μεγέθυνση σε αρκετά κύτταρα, καθώς εντοπίζονται φολίδες του κυτταρικού τοιχώματος το οποίο μοιάζει να θρυμματίζεται υποδεικνύοντας ψαθυρότητα και ευθρυπτότητα του υλικού (εικ. 3.36 γ). Επίσης, σε κάποια κύτταρα φαίνεται να υπάρχει «συγχώνευση» των στρώσεων του δευτερογενούς τοιχώματος ή/και να απουσιάζει η μεσοκυττάρια στρώση (εικ. 3.36 δ).



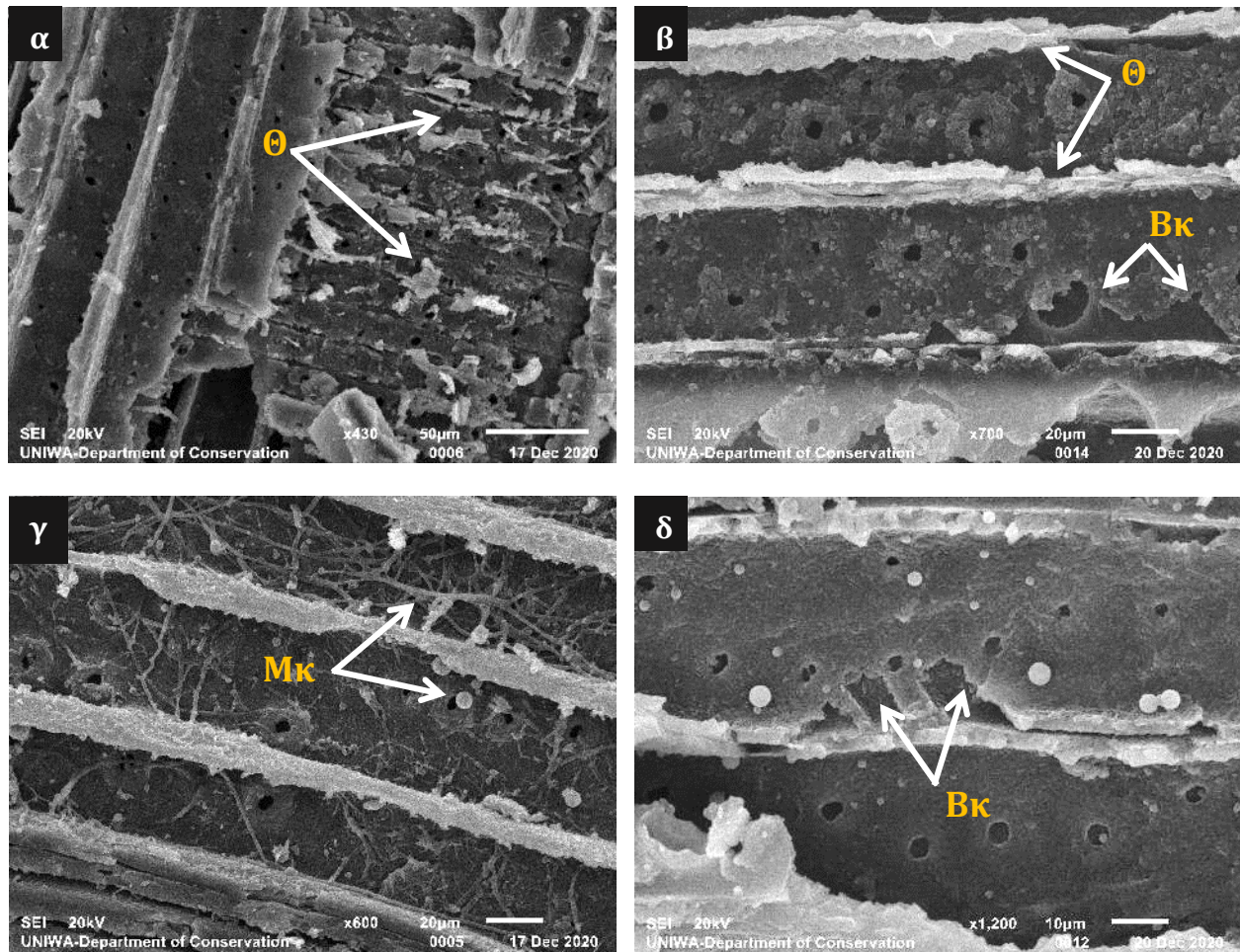
Εικ. 3.36 Μικροφωτογραφίες εγκάρσιων τομών της καλής (α, γ) και της κακής κατάστασης διατήρησης (β, δ). Παρατηρούνται οι απώλειες υλικού με μορφή μικρών φολίδων στα κυτταρικά τοιχώματα και έλλειψη της μεσοκυττάριας στρώσης ή «συγχώνευση» των στρώσεων του δευτερογενούς τοιχώματος.

Στις εφαπτομενικές τομές επίσης φαίνεται η τάση να θρυμματίζεται το κυτταρικό τοίχωμα (εικ. 3.37 β). Ωστόσο, δεν παρατηρούνται παραμορφώσεις καθώς υπάρχει σταθεροποίηση της κυτταρικής δομής (εικ. 3.37 δ), ενώ εντοπίζονται οι υφές (Υφ) και τα σπόρια μυκήτων (Σπ).



Εικ. 3.37 Μικροφωτογραφίες εφαπτομενικών τομών της καλής (α, γ) και της κακής κατάστασης διατήρησης (β, δ). Παρατηρούνται οι απώλειες υλικού με μορφή μικρών φολίδων στα κυτταρικά τοιχώματα (β), οι υφές (Υφ) και τα σπόρια μυκήτων (Σπ).

Αντίστοιχα, στις ακτινικές τομές φαίνεται η μέθοδος μελαμίνης – φορμαλδεΐδης να έχει επίσης σταθεροποιήσει τη δομή του υλικού (εικ. 3.38), ενώ επίσης παρατηρείται θραύση των κυτταρικών τοιχωμάτων (Θ) και οι επιπτώσεις της δράσης των μυκήτων ($Mκ$) και των βακτηρίων ($Bκ$).



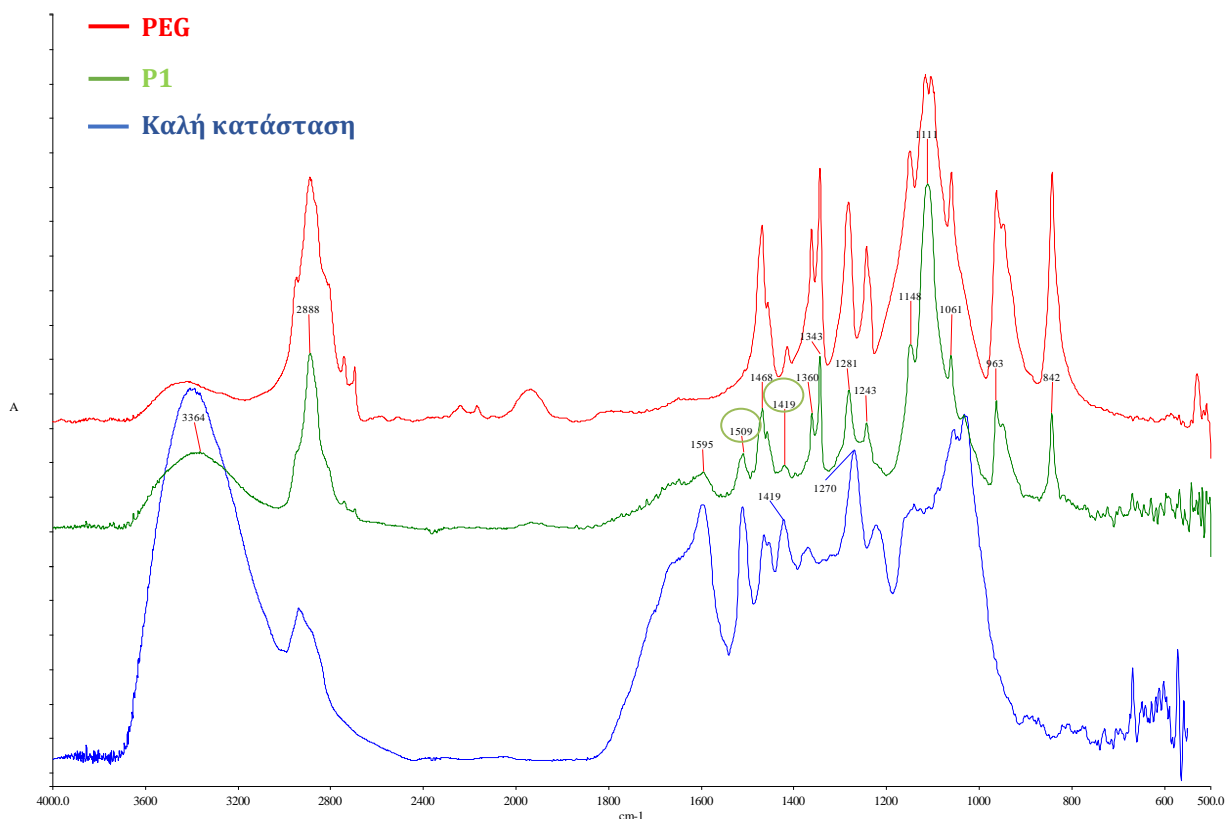
Εικ. 3.38 Μικροφωτογραφίες ακτινικών τομών της καλής (α, γ) και της κακής κατάστασης διατήρησης (β, δ). Παρατηρούνται οι απώλειες υλικού λόγω θραύσης των κυτταρικών τοιχωμάτων (Θ), οι υφές και τα σπόρια μυκήτων ($Mκ$) και η δράση των βακτηρίων ($Bκ$).

3.2.2.5 Μεταβολές στη χημική σύσταση

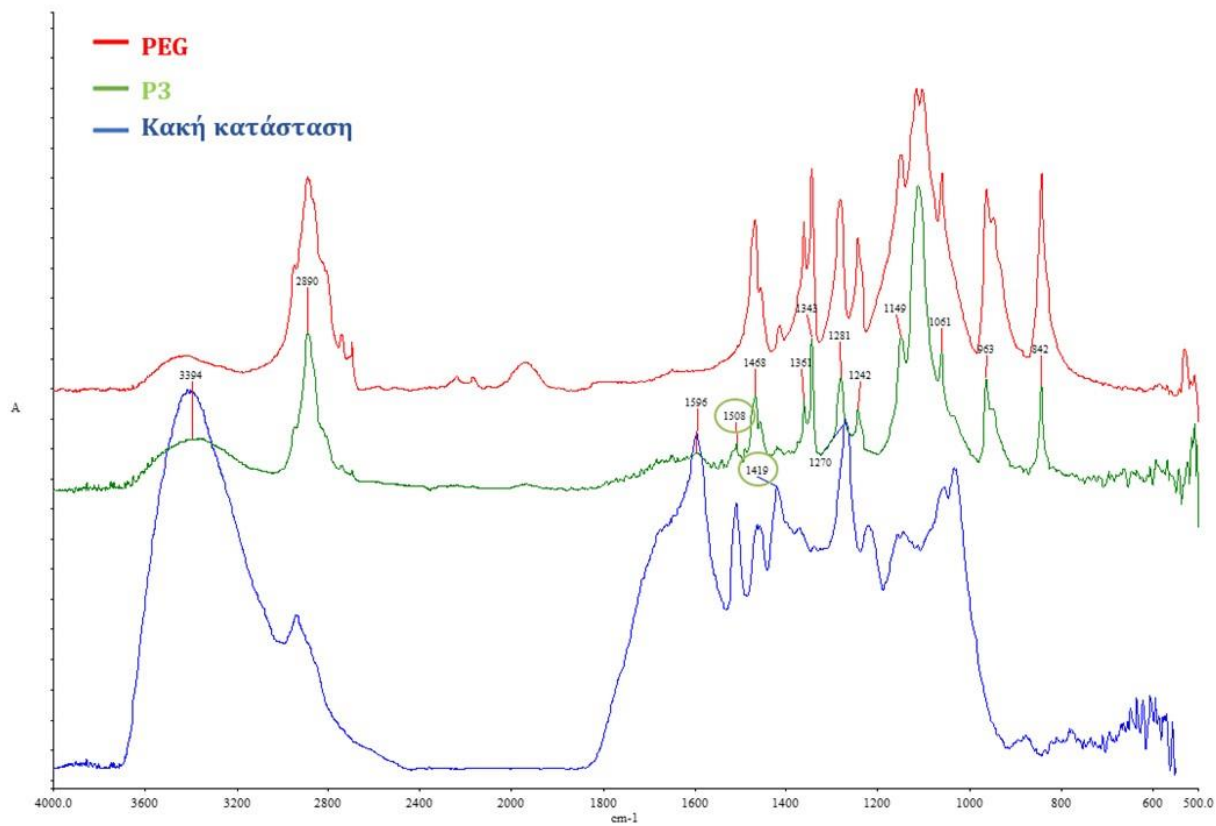
3.2.2.5.1 Εμποτισμός με πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG) και λυοφιλίωση

Τα φάσματα FTIR που ελήφθησαν για το μη συντηρημένο ξύλο καλής (S1) και κακής κατάστασης διατήρησης (S3), συγκρίθηκαν με φάσματα που ελήφθησαν από συντηρημένα δείγματα με PEG και λυοφιλίωση της καλής (P1), και της κακής κατάστασης διατήρησης (P3), όπως και με φάσμα πολυαιθυλενικής γλυκόλης (PEG) (γράφημα 3.3, 3.4).

Από τη σύγκριση των εν λόγω φασμάτων και για τις δύο καταστάσεις διατήρησης διαπιστώνεται ότι στην περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος (fingerprint region) του ξύλου (3364, 2889, 1468, 1361, 1343, 1281, 1243, 1148, 1060, 962, 842 cm^{-1}) (Glastrup et al. 2006, Han et al. 2022), βρίσκονται και οι χαρακτηριστικές κορυφές της PEG, οι οποίες καλύπτουν και υπερिशύουν αυτές του ξύλου. Παρόλα αυτά, όλες οι κορυφές του ξύλου φαίνονται σχεδόν αναλλοιώτες και αξίζει να σημειωθεί ότι αν και εμφανείς δύο κορυφές που αποδίδονται στη λιγνίνη στα 1510 cm^{-1} και 1419 cm^{-1} (Faix 1991, Pandey and Nagveni 2007, Derkacheva and Sukhov 2008, Pedersen et al. 2015) είναι μειωμένες σε ένταση.



Γράφημα 3.3 Φάσματα FT-IR σε ανασκαφικό δείγμα καλής κατάστασης διατήρησης (S1), σε σύγκριση με συντηρημένο δείγμα ίδιας κατάστασης (P1) με την μέθοδο PEG/FD και με δείγμα αναφοράς της πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG).



Γράφημα 3.4 Φάσματα FT-IR σε ανασκαφικό δείγμα κακής κατάστασης διατήρησης (S3), σε σύγκριση με συντηρημένο δείγμα ίδιας κατάστασης (P3) με την μέθοδο PEG/FD και με δείγμα αναφοράς της πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG).

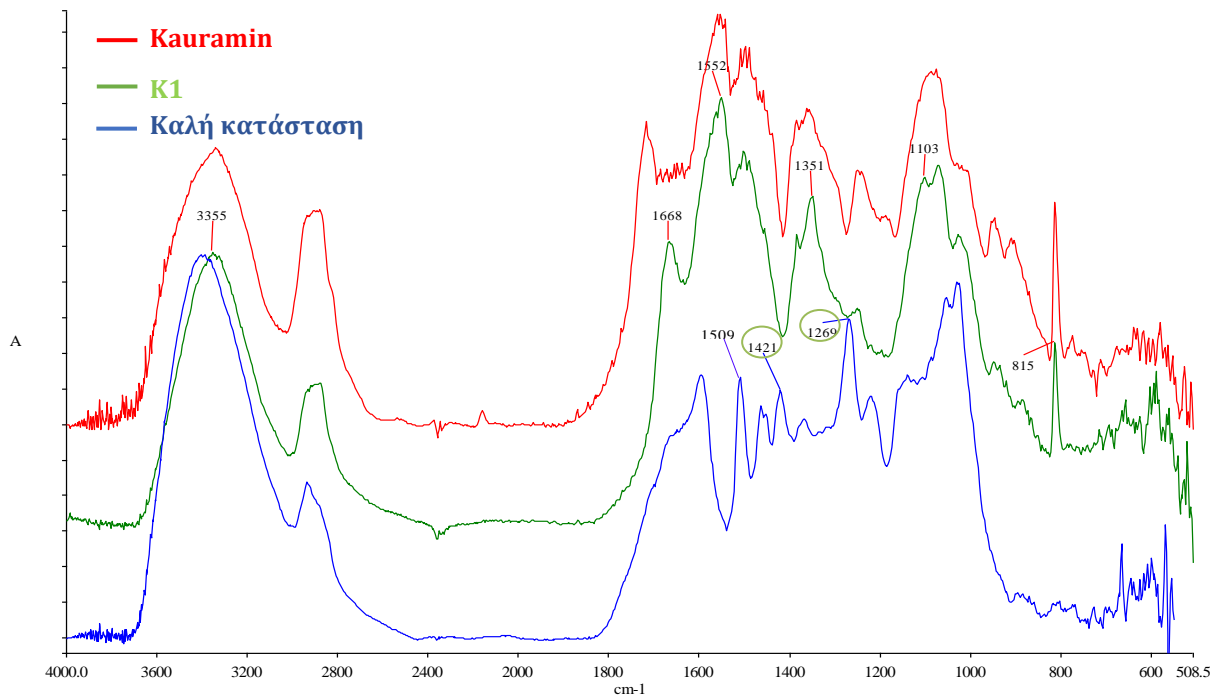
3.2.2.5.2 Εμποτισμός με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη (Kauramin 800)

Όμοια με την μέθοδο εμποτισμού με PEG και λυοφιλίωση, τα φάσματα FTIR που ελήφθησαν για το μη συντηρημένο ξύλο καλής (S1) και κακής κατάστασης διατήρησης (S3), συγκρίθηκαν με φάσματα από συντηρημένα δείγματα με μελαμίνη -φορμαλδεΰδη καλής (K1) και κακής κατάστασης διατήρησης (K3), όπως και με φάσμα ρητίνης μελαμίνης - φορμαλδεΰδης (Kauramin) (γράφημα 3.5, 3.6).

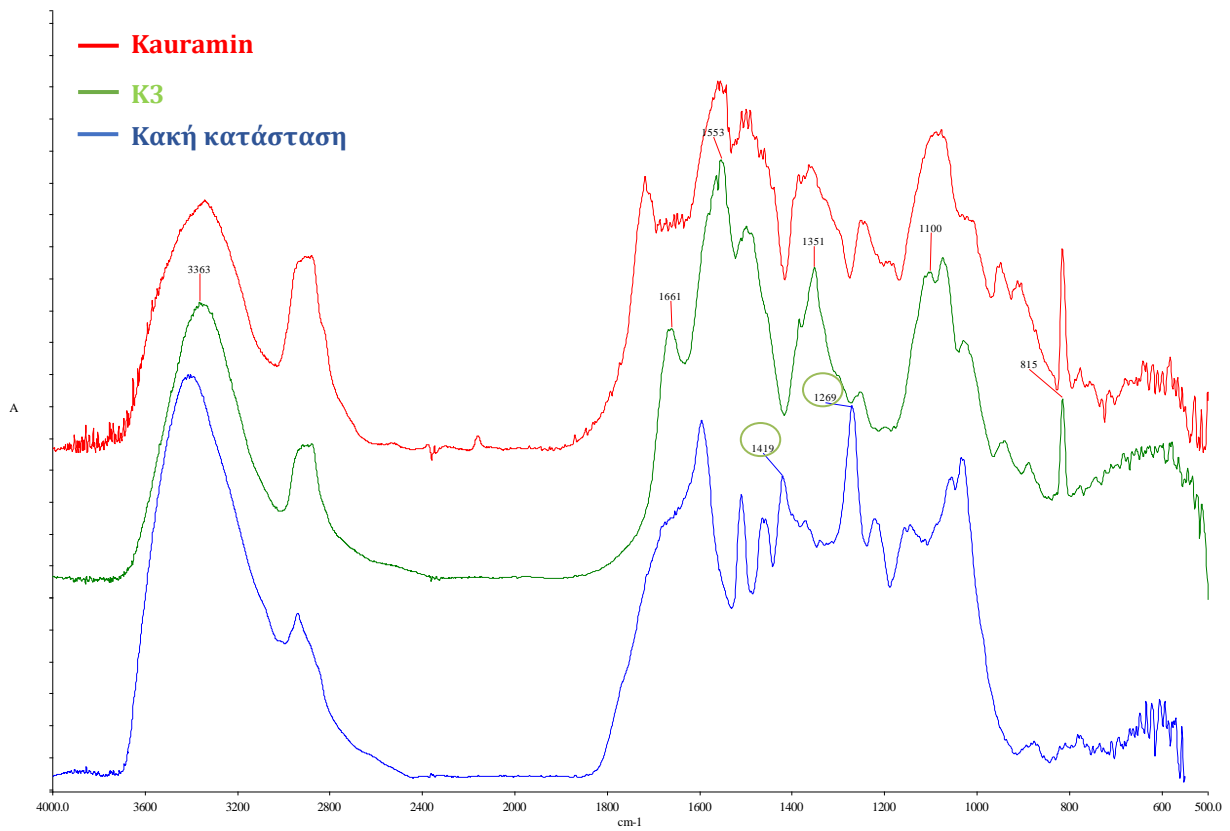
Η σύγκριση των εν λόγω φασμάτων και στις δύο καταστάσεις διατήρησης δεν έδωσε ευδιάκριτα αποτελέσματα για τις συνέπειες της μεθόδου στην χημική σύσταση του ξύλου, εφόσον οι περισσότερες χαρακτηριστικές κορυφές του ξύλου επικαλύπτονται από τις χαρακτηριστικές κορυφές της ρητίνης.

Ωστόσο, και στα δύο φάσματα K1 και K3 των δοκιμών που συντηρήθηκαν με την μέθοδο μελαμίνης φορμαλδεΰδης είναι σημαντική η απουσία κορυφών που αποδίδονται στην λιγνίνη (Faix 1991, Pandey & Pitman 2003), και συγκεκριμένα στα 1421cm^{-1} και 1419cm^{-1} στην καλή και κακή κατάσταση αντίστοιχα, ενώ οι εν λόγω κορυφές είχαν διατηρηθεί με την μέθοδο με PEG και λυοφιλίωση. Επίσης, ξεκάθαρη είναι και η απουσία μίας επίσης κορυφής που αποδίδεται στη λιγνίνη στα 1269cm^{-1} .

Ακόμα, παρουσιάζονται στα φάσματα, κορυφές ($3363, 1661, 1553, 1351, 1100\text{cm}^{-1}$) που αποδίδονται σε δεσμούς μινών (-NH), αμινών (-CN) και του δακτυλίου τριαζίνης (815cm^{-1}), γεγονός που αποδεικνύει τον επιτυχή πολυμερισμό της ρητίνης (Merline et al. 2013, Cesar et al. 2017, Kiliç and Kiliç 2019, Weiss et al. 2019).



Γράφημα 3.5 Φάσματα FT-IR σε ανασκαφικό δείγμα καλής κατάστασης διατήρησης (S1), σε σύγκριση με συντηρημένο δείγμα ίδιας κατάστασης (K1) με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη και με δείγμα αναφοράς της Kauramin 800.



Γράφημα 3.6 Φάσματα FT-IR σε ανασκαφικό δείγμα κακής κατάστασης διατήρησης (S3), σε σύγκριση με συντηρημένο δείγμα ίδιας κατάστασης (K3) με μελαμίνη – φορμαλδεΐδη και με δείγμα αναφοράς της Kauramin 800.

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Αξιολόγηση κατάστασης διατήρησης του υπό μελέτη υλικού

4.1.1 Μακροσκοπικές και μορφολογικές ιδιότητες

Το ένυδρο ανασκαφικό υλικό που μελετήθηκε, με βάση την παρατήρηση των διαγνωστικών ανατομικών χαρακτηριστικών του στο οπτικό μικροσκόπιο σε εγκάρσια, εφαπτομενική και ακτινική διεύθυνση και σύμφωνα με τους οδηγούς και τις σχετικές κλείδες αναγνώρισης δασοπονικού είδους (§ 2.2.1), ταυτοποιήθηκε ως Ελάτη Κεφαλληνιακή (*Abies cephalonica*, Loud.).

Το υλικό παρουσίαζε σύνθετο βαθμό αλλοίωσης με βάση την μακροσκοπική παρατήρηση και την εφαρμογή της μεθόδου του «pin – testing», (Christensen 1970, Grattan 1987, Florian 1990, Macchioni et al 2013), και προέκυψαν τρεις καταστάσεις διατήρησης (καλή, μέτρια και κακή). Κατά την εξέταση της μικρομορφολογίας του υλικού στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), παρατηρήθηκαν σοβαρές κυτταρικές αλλοιώσεις που προέρχονταν από τη δράση κυρίως βιογενών παραγόντων φθοράς. Συγκεκριμένα, εντοπίστηκε προσβολή από μύκητες και βακτήρια, η παρουσία των οποίων είναι περισσότερο εκτενής στην μέτρια και κυρίως στην κακή κατάσταση διατήρησης. Η προσβολή προέρχονταν από μύκητες «μαλακής σήψης» αφού εντοπίστηκαν i) αλυσίδες κοιλοτήτων με κωνικά άκρα που ακολουθούν παράλληλα τον ελικοειδή άξονα των μικροϊνιδίων κυτταρίνης στην S2, ii) διάβρωση των επιφανειών των κυτταρικών κοιλοτήτων και, iii) “ενεργή διείδυση” των κυτταρικών τοιχωμάτων (Ρουρνου 2020). Η βακτηριακή αλλοίωση που παρατηρήθηκε έγκειται κυρίως στους μηχανισμούς «βακτηρίων διάβρωσης» που δημιουργούν οπές και αυλακώσεις στις μεμβράνες των βοθρίων και στα κυτταρικά τοιχώματα (Ρουρνου 2020).

4.1.2 Αντίσταση στη διάτρηση – Φυσικές ιδιότητες

Με βάση τα αποτελέσματα της αντίστασης στην διάτρηση με πενετρόμετρο φρούτων, το ένυδρο ανασκαφικό υλικό παρουσίασε μεγάλη διακύμανση τιμών και υπέδειξε μία επίσης μικτή κατάσταση διατήρησης με αντίστοιχα τρεις κύριες υποκατηγορίες, καλή, μέτρια και κακή (Petrou and Ρουρνου 2018). Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψιν τις φυσικές ιδιότητες και ειδικότερα i) τις τιμές της περιεχόμενης υγρασίας που ξεπέρασαν το 600% (de Jong 1977, McConachie et al 2008), ii) την εναπομείνουσα πυκνότητα που κυμάνθηκε από 27% έως 37% και, iii) την εγκάρσια ρίκνωση που κυμάνθηκε από 32% έως 68%, προκύπτει ότι το υπό εξέταση υλικό ήταν ως επί το πλείστον σε κακή κατάσταση διατήρησης.

Ωστόσο, λόγω του ότι τα δοκίμια της μέτριας κατάστασης είχαν παρόμοιες τιμές φυσικών ιδιοτήτων με τα δοκίμια της κακής, οι δύο αυτές καταστάσεις διατήρησης συγχωνεύθηκαν σε μία ομάδα «κακής» κατάστασης για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας και δημιουργήθηκαν για πρακτικούς λόγους δύο ομάδες δοκιμίων, «καλής» και «κακής» κατάσταση διατήρησης.

4.1.3 Χημική σύσταση

Η ανάλυση με EDS έδειξε την παρουσία σιδήρου (Fe) και θείου (S) και στις δύο κατηγορίες κατάστασης διατήρησης, καλής και κακής, στοιχεία τα οποία συναντώνται συχνά σε ανασκαφικό ξύλο και μπορεί να είναι προκαλέσουν προβλήματα τόσο κατά τη διάρκεια, όσο και μετά τη συντήρηση (Sandström et al 2002, Monachon et al. 2020). Τα προβλήματα αυτά οφείλονται στο γεγονός ότι i) δημιουργούνται θειικά άλατα τα οποία τείνουν να συσσωρεύονται στην επιφάνεια και οδηγούν σε μηχανική φθορά, ii) το θείο παρουσία οξυγόνου δημιουργεί θειικό οξύ που μπορεί να οδηγήσει σε υδρόλυση των πολυσακχαριτών του ξύλου, και iii) οι ενώσεις του σιδήρου καταλύουν διάφορες αντιδράσεις και εκκινούν την οξειδωτική αλλοίωση και τον αποπολυμερισμό του ξύλου δημιουργώντας χαμηλού μοριακού βάρους οργανικά οξέα (μυρμηκικό οξύ, γλυκολικό και οξαλικό οξύ) (Almkvist and Persson 2011).

Με βάση τα αποτελέσματα της εξέτασης με FTIR που έγινε σε ανασκαφικό ξύλο και σε υγιές δείγμα Ελάτης κεφαλληνιακής προκύπτει ότι το ένυδρο υλικό είναι χημικά αλλοιωμένο. Η αλλοίωσή του έγκειται σε έντονη απώλεια των πολυσακχαριτών και ειδικότερα μείωση των ημικυτταρινών αλλά και της ολοκυτταρίνης (κυτταρίνης και ημικυτταρινών) και σχετική αύξηση των κορυφών της λιγνίνης που είναι χαρακτηριστική της αλλοίωσης του ένυδρου αρχαιολογικού ξύλου (Gelbrich et al. 2008; High and Penkman 2020). Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές χημικές διαφορές μεταξύ των καταστάσεων διατήρησης.

4.2 Αξιολόγηση των μεθόδων συντήρησης

4.2.1 Διαστασιακή σταθεροποίηση και Συντελεστής Αντιρίκνωσης

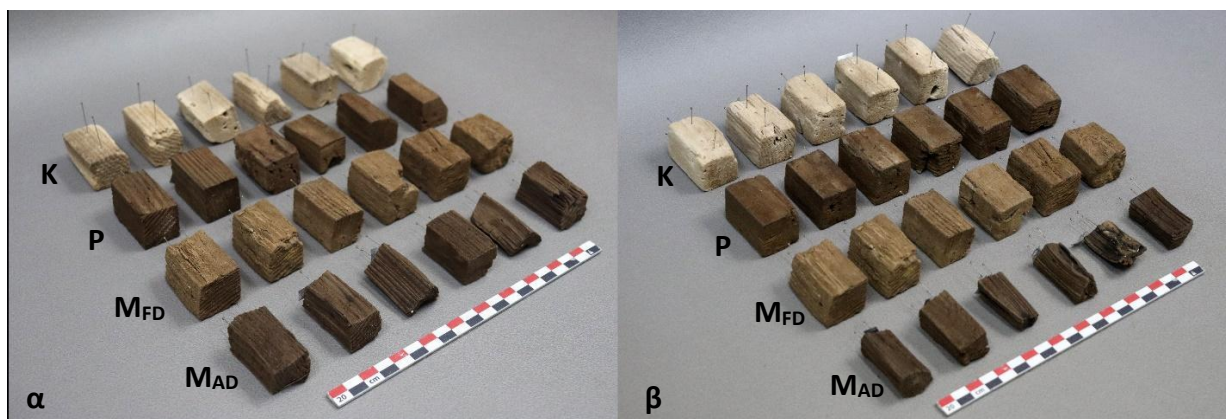
Σχετικά με τη συγκριτική αξιολόγηση των δύο μεθόδων συντήρησης: i) μελαμίνης – φορμαλδεΰδης και ii) PEG/FD, αποδείχθηκε ότι και οι δύο μέθοδοι μπορούν να σταθεροποιήσουν αποτελεσματικά τις διαστάσεις του ξύλου, καθώς παρουσίασαν τιμές ASE ~ 100% που με βάση τους Grattan et al 1980 και Grattan 1982 όταν είναι πάνω από το 75%, θεωρείται ότι έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Η διατήρηση των ένυδρων διαστάσεων των δοκιμίων που παρατηρήθηκαν από τον συντελεστή αντιρίκνωσης, συνάδουν και με την μακροσκοπική εικόνα τους καθώς δεν εντοπίστηκαν σημαντικές μορφολογικές αλλαγές ή παραμορφώσεις. Ωστόσο, στην περίπτωση της μελαμίνης – φορμαλδεΰδης τα δοκίμια με προϋπάρχουσες φθορές όπως μικρορωγμές, αυτές φαίνονται εντονότερες μετά την συντήρηση, ενώ το υλικό είναι αποδυναμωμένο με τάσεις ευθρυπτότητας. Σε αντίθεση, τα λυοφιλιωμένα δοκίμια έχουν περισσότερη συνοχή χωρίς περεταίρω φθορές μετά την συντήρησή τους.

4.2.2 Μεταβολές στο χρώμα των συντηρημένων δοκιμίων

Με βάση την χρωματομέτρηση των δοκιμίων μετά τις μεθόδους συντήρησης, το χρώμα των συντηρημένων δοκιμίων με PEG / FD δεν παρουσίασε μεγάλες διαφορές σε σχέση με τους μάρτυρες και στις δύο καταστάσεις διατήρησης, σε αντίθεση με τα συντηρημένα δοκίμια με τη μέθοδο μελαμίνης – φορμαλδεΰδης (MF), όπου παρουσιάστηκε αρκετά μεγάλη χρωματική διαφορά ιδιαίτερα σε σχέση με τους μάρτυρες που στέγνωσαν στον αέρα.

Η αλλοίωση του χρώματος στα δοκίμια που συντηρήθηκαν με την μέθοδο μελαμίνης – φορμαλδεΰδης (Kauramin 800) φάνηκε κυρίως με την καταγραφή των χρωματικών συντεταγμένων (L^* , a^* , και b^*), καθώς το χρώμα τους έγινε πιο κίτρινο και πιο ανοιχτόχρωμο και στις δύο καταστάσεις διατήρησης, όπως φαίνεται και μακροσκοπικά (§ 3.2.2.2) (εικ. 4.1).



Εικ. 4.1 Χρωματικές διαφορές στην καλή (α) και στην κακή κατάσταση διατήρησης (β), μεταξύ των συντηρημένων δοκιμίων με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη (K), των αφυδατωμένων λυοφιλίωση (M_{FD}), και με ξήρανση στον αέρα (M_{AD}).

4.2.3 Μεταβολές στη στιλπνότητα των συντηρημένων δοκιμίων

Σε ότι αφορά την στιλπνότητα των συντηρημένων δοκιμίων οι επιφάνειες φαίνεται να είναι ανομοιόμορφες με αποτέλεσμα να εμφανίζουν χαμηλή στιλπνότητα και με τις δύο μεθόδους συντήρησης. Ωστόσο, στην περίπτωση της μελαμίνης – φορμαλδεΰδης σε μακροσκοπικό επίπεδο εντοπίζονται σημεία υψηλής στιλπνότητας που ενδεχομένως να αποδίδονται στην περίσσεια ρητίνης η οποία είτε δεν απομακρύνθηκε κατά τον καθαρισμό μετά την διαδικασία εμποτισμού, ή δεν ήταν εφικτό να απορροφηθεί από την περιτύλιξη με το απορροφητικό χαρτί. Ωστόσο, στην υπόλοιπη επιφάνεια του ξύλου υπάρχει ψαθυρότητα και σχετική τραχύτητα με αποτέλεσμα τα συνολικά χαμηλά επίπεδα στιλπνομέτρησης.

4.2.4 Μορφολογικές αλλοιώσεις

4.2.4.1 *Εμποτισμός με πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG) και λυοφιλίωση*

Η υπερδομή των κυττάρων του ξύλου μετά την συντήρηση όπως εμφανίζεται στο SEM, ήταν σημαντικά διαφορετική μεταξύ των δύο μεθόδων. Στα συντηρημένα δοκίμια με PEG/FD παρατηρήθηκε η PEG να γεμίζει όλους τους τύπους κυττάρων (τραχεΐδες και παρεγχυματικά κύτταρα), όπως έχει επισημανθεί και από άλλους ερευνητές για αλλοιωμένο ξύλο που έχει συντηρηθεί με PEG (Hoffmann et al 2004). Η κατανομή της PEG μέσα στο ξύλο ήταν ανομοιόμορφη, και υπήρχαν κυτταρικές κοιλότητες γεμάτες με PEG που γειτνιάζαν με κύτταρα κενά από PEG. Αυτή η κατανομή έχει επίσης καταγραφεί και από άλλους ερευνητές σε ξύλο που έχει συντηρηθεί με PEG/FD (Jensen et al 2001), και πιθανότατα οφείλεται στη χαμηλή συγκέντρωση της PEG υψηλού MB που χρησιμοποιείται κατά την μέθοδο της λυοφιλίωσης και είχε υπολογιστεί με το λογισμικό PEGcon, και η οποία εξ αρχής δεν αποσκοπούσε στην πλήρωση των κυτταρικών κοιλοτήτων. Επιπλέον, η PEG που βρέθηκε μέσα στις κοιλότητες είχε την μορφή υμενίων με μικρά ενδιάμεσα κενά που πιθανότατα οφείλονταν στη συγκέντρωση PEG που ήταν χαμηλότερη από την ευτηκτική συγκέντρωση και έτσι επέτρεψαν το σχηματισμό μικρών κρυστάλλων πάγου που όταν εξαχνώθηκαν δημιούργησαν αυτά τα κενά (Jensen et al 2001).

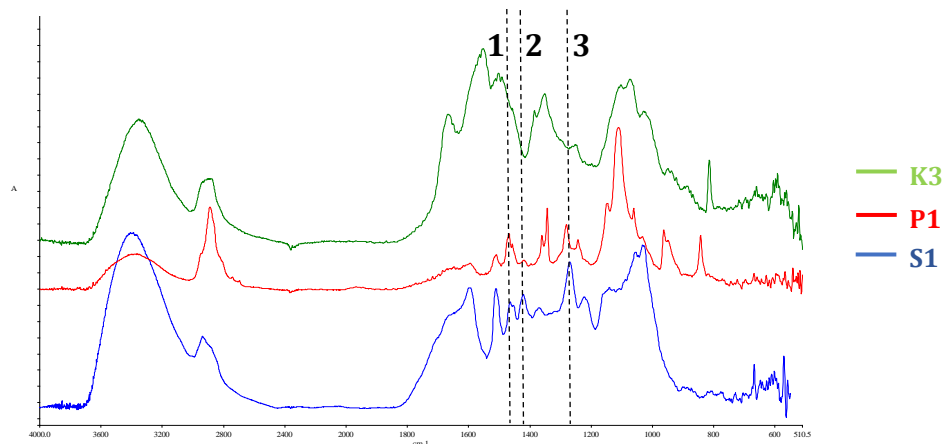
4.2.4.2 *Εμποτισμός με μελαμίνη - φορμαλδεΰδη (Kauramin 800)*

Στο συντηρημένο ξύλο με μελαμίνη - φορμαλδεΰδη δεν παρατηρήθηκαν εμφανείς στερεοί σχηματισμοί της ρητίνης, είτε ως πληρωτικό υλικό μέσα στις κοιλότητες, είτε ως επικάλυψη στα τοιχώματα των κυττάρων. Αναφορές για ξύλο εμποτισμένο με μελαμίνη - φορμαλδεΰδη έχουν δείξει ότι μέρος της ρητίνης μπορεί να εναποτεθεί στις κυτταρικές κοιλότητες (Deca et al 2007, Altgen et al 2020a), σε διάφορα σχήματα, ανάλογα με τις συνθήκες σκλήρυνσης (Altgen et al 2020a, Altgen et al 2020b). Επιπλέον, οι Lin et al 2021 έχουν τεκμηριώσει μικροσκοπικά ότι η μελαμίνη - φορμαλδεΰδη μπορεί να δημιουργήσει μια ομοιογενή ή ανομοιογενή, επίστρωση στις εσωτερικές επιφάνειες των κυτταρικών κοιλοτήτων ή πάνω σε αλωφόρα βοθρία. Ωστόσο, η χημική τροποποίηση του ξύλου με μελαμίνη - φορμαλδεΰδη, βασίζεται κυρίως στην πλήρωση των κυτταρικών τοιχωμάτων, που συνήθως διογκώνονται «cell wall bulking», καθώς η ρητίνη γεμίζει τα κενά μεταξύ των πολυμερών του ξύλου και αλληλοεπιδρά μαζί τους (Altgen et al 2020b). Ωστόσο, το αποτέλεσμα αυτό στην εν λόγω εργασία δεν μπορεί να τεκμηριωθεί με μικροσκοπία. Παρά ταύτα, υπάρχουν ενδείξεις ότι οι μορφολογικές αλλαγές που έχουν παρατηρηθεί σε κυτταρικό επίπεδο σε ξύλα που έχουν τροποποιηθεί με μελαμίνη - φορμαλδεΰδη επηρεάζουν το ξύλο και σε μακροσκοπική κλίμακα. Για το λόγο αυτό αλλαγές που παρατηρήθηκαν στην παρούσα εργασία και περιλαμβάνουν ρωγμές, αλλά και απώλειες υλικού από τα τοιχώματα των κυττάρων, και που πιθανότατα οφείλονται στην άκαμπτη και εύθραυστη φύση που περιγράφεται για τα κύτταρα ξύλου που έχουν επεξεργαστεί με μελαμίνη - φορμαλδεΰδη (Gindl et al 2003), είναι πολύ πιθανό να σχετίζονται με την

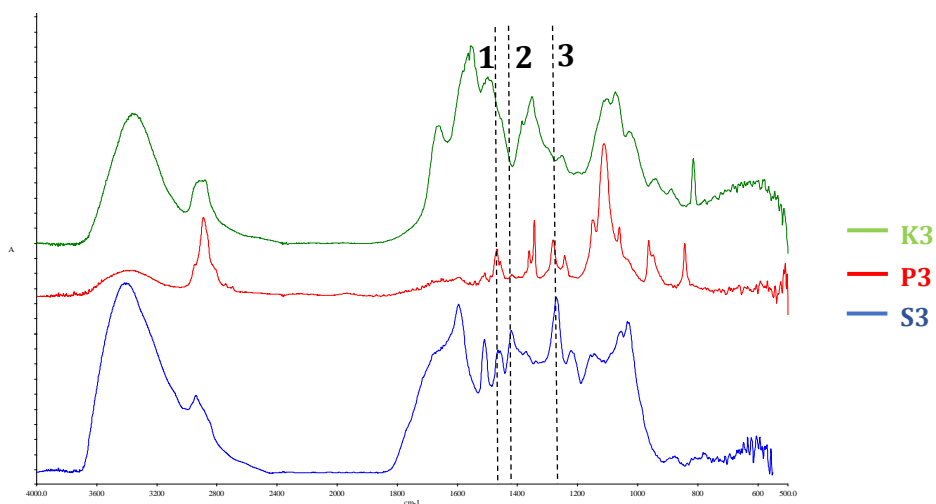
αναφερόμενη αποδυνάμωση ορισμένων μηχανικών ιδιοτήτων του ξύλου (Altun et al 2017). Τέλος, η έλλειψη της μεσοκυττάριας στρώσης που παρατηρήθηκε σε ορισμένα κύτταρα ή και η «συγχώνευση» των στρώσεων του δευτερογενούς τοιχώματος, θα μπορούσε να οφείλεται: i) στην αφαίρεση ορισμένων συστατικών του κυτταρικού τοιχώματος, λόγω του αλκαλικού pH του διαλύματος εμποτισμού (Altgen et al 2020b). Αυτά τα συστατικά θα μπορούσαν να είναι η λιγνίνη και οι ημικυτταρίνες που βρίσκονται κυρίως στη μεσοκυττάρια στρώση, καθώς σε αντίθεση με τη κυτταρίνη, δεν είναι ανεκτικές σε ισχυρά αλκάλια (Rowell et al. 2005, Stevanovic 2016). Ως εκ τούτου, η λιγνίνη και οι ημικυτταρίνες αναμένεται να είναι πιο επιρρεπείς σε αλλοίωση στην αλκαλική υδρόλυση (Altgen et al 2020a), ii) στη χημική τροποποίηση που προκαλείται καθώς η μελαμίνη - φορμαλδεΐδη δημιουργεί δεσμούς με τα δομικά χημικά στοιχεία του ξύλου (Spinella et al 2021). Αυτή η χημική τροποποίηση, ίσως να ευθύνεται και για το ανοιχτότερο χρώμα του ξύλου (bleaching), την πλαστικοποιημένη του εμφάνιση και την αποδυνάμωση της συνοχής του.

4.2.5 Αλλαγές στη χημική σύσταση

Φάσματα FT-IR δοκιμίων που συντηρήθηκαν με τις δύο μεθόδους (PEG/FD και μελαμίνη – φορμαλδεΰδη) σε σχέση με μη συντηρημένο υλικό, παρουσιάζονται και για τις δύο καταστάσεις διατήρησης στα γραφήματα 4.1 και 4.2.



Γράφημα 4.1 Φάσματα FT-IR για την καλή κατάσταση διατήρησης. Σύγκριση μεταξύ των φασμάτων σε ανασκαφικό δείγμα (S1), συντηρημένο δείγμα με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη (K1), και με PEG και λυοφιλίωση (P1).



Γράφημα 4.2 Φάσματα FT-IR για την κακή κατάσταση διατήρησης. Σύγκριση μεταξύ των φασμάτων σε ανασκαφικό δείγμα (S3), συντηρημένο δείγμα με μελαμίνη – φορμαλδεΰδη (K3), και με PEG και λυοφιλίωση (P3).

Οι περισσότερες από τις χαρακτηριστικές κορυφές της PEG υπερισχύουν του ξύλου, γεγονός που σηματοδοτεί με τον επιτυχή εμποτισμό και κατ' επέκταση την στερέωση της ξυλώδους ύλης, αλλά δεν δίνει την δυνατότητα να διεξαχθούν συμπεράσματα για την επίδραση της μεθόδου PEG/FD στη χημική σύσταση του ξύλου. Παρά ταύτα, δύο κορυφές

που αποδίδονται στη λιγνίνη "1" (1510cm^{-1}) και "2" (1419cm^{-1}) (Faix 1991, Pandey and Nagveni 2007, Derkacheva and Sukhov 2008, Pedersen et al. 2015) (γραφ. 4.1, 4.2), φαίνονται ελαφρώς μειωμένες στα φάσματα του ξύλου (P1, P3) που συντηρήθηκαν με PEG/FD.

Σε αντίθεση, στα φάσματα των συντηρημένων δειγμάτων με μελαμίνη - φορμαλδεΰδη, (K1, K3) οι κορυφές "2" (1419cm^{-1}) και "3" (1269cm^{-1}) που αποδίδονται στη λιγνίνη είναι παντελώς απύσες (γραφ. 4.1, 4.2), και αυτό ενδεχομένως να οφείλεται ή **i)** σε πιθανή αλκαλική αποδόμηση της λιγνίνης (Rowell et al. 2005, Stevanovic 2016, Altgen et al 2020a,) που έλαβε χώρα κατά την διάρκεια των εμποτισμών ή **ii)** στη χημική τροποποίηση του ξύλου που προέκυψε μέσω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δακτυλίων τριαζίνης της ΜΦ, και των αρωματικών δακτυλίων της λιγνίνης, και μέσω του εκτενούς δικτύου δεσμών υδρογόνου που δημιουργήθηκε μεταξύ ΜΦ και χημικών συστατικών του ξύλου όπως η κυτταρίνη και η λιγνίνη (Spinella et al 2021).

4.3 Γενικά συμπεράσματα

Η μέθοδος μελαμίνης - φορμαλδεΰδης μπορεί να παρέχει διαστασιακή σταθερότητα όπως και η μέθοδος της λυοφιλίωσης με προεμποτισμούς σε υδατικά διαλύματα PEG MB:400/4000, όμως αλλοιώνει κάποιες από τις οπτικές ιδιότητες της επιφάνειας του ξύλου και κάποια μακροσκοπικά του χαρακτηριστικά όπως είναι **i)** το χρώμα το οποίο γίνεται ανοιχτότερο και αποκτά κίτρινους τόνους, **ii)** η υψηλή στιλπνότητα που εμφανίζεται κυρίως σε σημεία με περίσσεια ρητίνης, **iii)** η πλαστικοποιημένη όψη του και **iv)** η ψαθυρότητα/ευθρυπτότητα, του ξύλου που αφήνει υπολείμματα σε μορφή πούδρας.

Παράλληλα αποδείχθηκε βάσει της χημικής ανάλυσης με FT-IR και της μικροσκοπικής εξέτασης με SEM ότι η μέθοδος προκαλεί αναντίστροφη χημική τροποποίηση του ξύλου η οποία εγείρει σημαντικά ζητήματα ηθικής, αφού το αυθεντικό αρχαιολογικό υλικό χάνεται.

Επίσης, παράλληλα την προσπάθεια παραμετροποίησης της μεθόδου, δεν κατέστη εφικτό να βρεθεί ένας ακριβής, αντικειμενικός και μετρήσιμος τρόπος προσδιορισμού της ολοκλήρωσης τόσο του εμποτισμού, όσο και της ακριβούς χρονικής στιγμής σκλήρυνσης της ρητίνης.

Τέλος κρίνεται εξαιρετικά σημαντική η επικινδυνότητα της μεθόδου που απαιτεί ειδικές συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, καθώς οι ατμοί της φορμαλδεΰδης και τα απόβλητά της έχουν υψηλή τοξικότητα που απειλούν την υγεία του συντηρητή και το περιβάλλον.

4.4 Μελλοντική έρευνα

Με βάση τα αποτελέσματα που ελήφθησαν κρίνεται απαραίτητο να γίνει περαιτέρω έρευνα προκειμένου να βελτιωθεί η μέθοδος ώστε να μην αντιτίθεται στην ηθική και τον κώδικα δεοντολογίας της συντήρησης. Η έρευνα αυτή θα μπορούσε να στοχεύσει αφενός στην απομάκρυνση ή τον έλεγχο οποιουδήποτε παράγοντα μπορεί να φέρει τοξικότητα, ώστε να μηδενιστεί η επικινδυνότητα για την υγεία και να αποφευχθεί το αρνητικό δακτυλικό αποτύπωμα στο περιβάλλον, και αφετέρου, να προτυποποιηθεί η μέθοδος ώστε να περιοριστεί η υποκειμενικότητα στον τρόπο και τους χρόνους εφαρμογής της.

Επίσης, έρευνα θα μπορούσε να προσανατολιστεί και σε μία πιο λεπτομερή εξέταση του συντηρημένου ξύλου με μελαμίνη – φορμαλδεΐδη, για την μελέτη του βαθμού απορρόφησης της ρητίνης στο εσωτερικό του και την κατανόηση του μηχανισμού της χημικής τροποποίησης και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ της μεθόδου και του ένυδρου ανασκαφικού ξύλου, εφαρμόζοντας:

i) Περισσότερες χημικές αναλυτικές μεθόδους, όπως είναι η Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) και η Αέρια Χρωματογραφία /Φασματοσκοπία μάζας (Gas Chromatography - Mass Spectrometry, GC-MS), οι οποίες έχουν ήδη προγραμματιστεί να εφαρμοσθούν.

ii) Κύκλους γήρανσης υγρασίας-θερμοκρασίας, αλλά και φωτογήρανσης με UV στο συντηρημένο υλικό ώστε να διαπιστωθεί η συμπεριφορά της ρητίνης στο χρόνο.

iii) Περεταίρω μελέτη των φυσικο-χημικών, αλλά και των μηχανικών ιδιοτήτων του συντηρημένου υλικού όπως σκληρότητα, πορώδες, αντοχή στη θλίψη κλπ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Almkvist, G. and Persson, I., (2011), Distribution of iron and sulfur and their speciation in relation to degradation processes in wood from the Swedish warship Vasa. *New Journal of Chemistry*, 35(7), pp.1491-1502.

Altgen, M., Altgen, D., Klüppel, A., & Rautkari, L. (2020) a. Effect of curing conditions on the water vapor sorption behavior of melamine formaldehyde resin and resin-modified wood. *Journal of Materials Science*, 55(25), 11253-11266.

Altgen, M., Awais, M., Altgen, D., Klüppel, A., Mäkelä, M., & Rautkari, L. (2020) b. Distribution and curing reactions of melamine formaldehyde resin in cells of impregnation-modified wood. *Scientific reports*, 10(1), 1-10.

Altun, S., & Tokdemir, V. (2017), Modification with melamine formaldehyde and melamine-urea formaldehyde resin to improve the physical and mechanical properties of wood. *BioResources* 12(1): 586-596.

ASTM D523-08, Standard Test Method for Specular Gloss.

Barbour J.R., (1990), Treatments for Waterlogged and Dry Archaeological Wood, In: Archaeological wood. Properties, chemistry and preservation. Advances in chemistry Series 225, (Eds: R. M. Rowell and R.J. Barbour), American Chemical Society, Washington D.C., 177-192

Belasco R., Edwards T., Munoz A.J., Rayo V. and Buono M.J. (2020), The Effect of Hydration on Urine Color Objectively Evaluated in CIE L*a*b* Color Space. *Front. Nutr.* 7:576974. doi: 10.3389/fnut.2020.576974

Βουλγαρίδης Η., (1996), Συντήρηση και βελτίωση ξύλου (Πανεπιστημιακές Παραδόσεις), Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 1, 16

Brassel, J., (1959, 1960), Das Flirben von Arigal C konservierten Feuchtholzern, *Jahrbuch Bernisches Historisches Museum*, 433-440.

Brazier J. D., Franklin G. L., (1961), Identification of hardwoods. A microscopic key. Department of Scientific and Industrial Research. Forest Products Research. Bulletin N 46, London.

Broda, M. and Hill, C.A.S. (2021), "Conservation of Waterlogged Wood—Past, Present and Future Perspectives" *Forests* 12, no. 9: 1193.

BS EN 15886:2010 Conservation of cultural property. Test methods. Colour measurement of surfaces.

Calcagno C., Camilli A., Fiesoli F., Gennai F., (2014), Attività di restauro sulla nave "I" nel Cantiere delle Navi Antiche di Pisa, *Gradus Rivista di Archaeologia dell'acqua e di resrauro*, 9.1, 25-29.

Cesar T., Danevcic T., Kavkler, K., Stopar D., (2017), Melamine Polymerization in Organic Solutions and Waterlogged Archaeological Wood Studied by FTIR Spectroscopy. *J. Cult. Herit.* 2017, 23, 106-110

Christensen B.B., (1970), The conservation of waterlogged wood in the National Museum of Denmark, *Museumsterkniske Studier*, 1, The National Museum of Denmark, Copenhagen, 98 pp.

Christensen, M., Kutzke, H., & Hansen, F. K. (2012). New materials used for the consolidation of archaeological wood—past attempts, present struggles, and future requirements. *Journal of Cultural Heritage*, 13(3), S183-S190.

Collis, S. (2015). Revisiting Conservation Treatment Methodologies for Waterlogged Archaeological Wood: An Australian Study. *AICCM Bulletin*, 36(2), 88-96.

Cook C. and Grattan D.W., (1984), A practical comparative study of treatments for waterlogged wood; Part III, Pre-treatment solutions for freeze drying, In: *Proceedings of the 2nd ICOM waterlogged wood working group meeting*, Grenoble, 219-240

Cook C. and Grattan D.W., (1991), A Method of Calculating the Concentration of PEG for freeze drying waterlogged wood, In: *Proceedings of the 4th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*, Bremerhaven 1990, Eds P. Hoffmann T. 168

Dallwitz M.J., Paine T.A., Zurcher E.J., (1995), User's guide to intkey: a program for interactive identification and information retrieval, 1st ed. < <http://biodiversity.uno.edu/delta/> >

Deka, M., Gindl, W., Wimmer, R., & Christian, H., (2007), Chemical modification of Norway spruce (*Picea abies* (L) Karst) wood with melamine formaldehyde resin.

Derkacheva, O., & Sukhov, D. (2008), Investigation of Lignins by FTIR Spectroscopy. *Macromolecular Symposia*, 265(1), 61–68. doi:10.1002/masy.200850507

De Jong J., (1977), Conservation techniques for old archaeological wood from shipwrecks found in the Netherlands. In: *Biodeterioration investigation techniques*, (Ed: A.H. Walters) Applied science, London, 295-238

Diem, H., Matthias, G., & Wagner, R. A. (2010). Amino Resins. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, New York. https://doi.org/10.1002/14356_7_a02_115.

Ebert, H., (1977), Zur Feuchtholzkonserverung. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, (1), Gruppe 8, pp 78-80

Faix, O. (1991). Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR Spectroscopy. *Holzforschung* 34, 21-27.

Fiesoli, F., (2013) Pisa, cantiere delle navi antique. Recupero e metodi di conservazione della 'Nave D', *Gradus: Rivista di Archaeologia dell acqua e di resrauro*, 8.1, 14-21.

Florian M-L. E. (1990), Scope and history of archaeological wood, In: *Archaeological wood. Properties, chemistry and preservation*, *Advances in Chemistry Series 225*, (Eds: R.M. Rowell and R.J. Barbour), American Chemical Society, Washington D.C., 3-32

Gelbrich, J., Mai, C. and Militz, H., (2008), Chemical changes in wood degraded by bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61(1), 24-32.

Giachi G., Macchioni N., Pizzo B., Capretti C. (2011), The waterlogged wood of the shipwrecks found in Pisa (Italy). Diagnosis and conservation, In *Shipwrecks 2011. Chemistry and preservation of waterlogged wooden shipwrecks*, pp. 78-84, Stockholm, Sweden, 18-21 October 2011

Gindl, W., Müller, U., & Teischinger, A. (2003), Transverse compression strength and fracture of spruce wood modified by melamine-formaldehyde impregnation of cell walls. *Wood and Fiber Science*: 239-246.

Glastrup J., Shashoua Y., Egsgaard H., Mortensen M.N., (2006), Degradation of PEG in the warship Vasa. *Macromolecular Symposia*. 238(1), 22-29. <https://doi.org/10.1002/masy.200650604>

Grattan D.W., (1982), In: *Proceedings of the ICOM Waterlogged Wood Working Group Conference*, (Ed: Grattan D.W.), ICOM Committee for Conservation, Waterlogged Working Group, Ottawa 1982, 243-252

Grattan D.W., (1987), Waterlogged wood. In: *Conservation of marine archaeological objects*, (Ed C. Pearson), Butterworths, London, 55, 64

Grattan D.W., and Clarke R.W., (1987), Conservation of waterlogged wood, In: *Conservation of marine archaeological objects*, (Pearson C.), Butterworths, London, 164-206

Grattan D.W., McCawley J.C., and Cook C., (1980), The potential of the Canadian winter climate for the freeze-drying of degraded waterlogged wood: part II, *Studies in conservation*, 25: 118-136

Gregory D., Jensen P., and Straetkvem K., (2012), Conservation and in situ preservation of wooden shipwrecks from marine environments, In: *Journal of Cultural Heritage*, Elsevier Masson SAS, September 2012, 13: 3, S139-S148 pp.

Giachi G., Carpetti, C., Macchioni, N., Pizzo, B., and Donato, I. D., (2010), A methodological approach in the evaluation of the efficacy of treatments for the dimensional stabilisation of waterlogged archaeological wood. *Journal of Cultural Heritage* 11: 91-101.

Han L., Guo J., Tian X., Jiang X., Yin Y. (2022), Evaluation of PEG and sugars consolidated fragile waterlogged archaeological wood using nanoindentation and ATR-FTIR imaging. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 170 <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2022.105390>

Haas A., (1979). Die Methode Lyofix DML. In: *Zum derzeitigen Stand der Nassholzkonservierung* (Eds O. U. Braker and J. Bill), *Journal für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte*, 36: 2, 121-124.

Haas, A. (1985). Neue Entwicklungen bei der Nassholz-Konservierung mit Melamin-Formaldehyd-Kondensaten. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, 18(1), 122-127.

Haas, A., Müller-Beck, H. and Schweingruber, F., (1961/1962), Erfahrungen bei der Konservierung von Feuchtholzen mit Arigal C (CIBA), *Jahrbuch des Bernischen Historischen Museums in Bern* 41/42, 509-537

Hedges I.J., (1990), The chemistry of archaeological wood, In: Archaeological wood. Properties chemistry and preservation, Advances in Chemistry Series 225, (Eds: R.M. Rowell and R.J. Barbour), American Chemical Society, Washington D.C., 111-140

Hentrich, W., Köhler, R. 1936 Improvements in or relating to the manufacture of condensation products. United Kingdom Patent GB455008A (October 12, 1936). Filed by Henkel AG and Co KGaA in April 10, 1935.

Hentrich, W., Köhler, R. 1937, Process for the production of resinous condensation products. German Patent DE647303C, (July 6, 1937). Filed by Henkel AG and Co KGaA in February 25, 1935.

High, K.E., and Penkman, K.E.H., (2020), A review of analytical methods for assessing preservation in waterlogged archaeological wood and their application in practice. *Herit Sci* 8, 83. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00422-y>

Hoffmann P, Barthez J, Bernard-Maugiron H. Koefoed IB, Jensen P, Watson J, Jones AM (1999) WOAM 98 comparative study on the stabilization of wet wood lacquerware. In: BonnotDieonne C, Hiron X, Tran QK, Hoffmann P (eds) Proceedings of the 7th ICOM-CC Working Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Grenoble France 1998, ARC·Nucléart, Grenoble, pp 163-166.

Hoffmann, P., and Fortuin, G., (1991), An evaluation study on the freeze-drying of waterlogged wood, In: Proceedings of the 4th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Bremerhaven 1990, (Ed : Hoffmann P.), ICOM, 331-357

Hoffmann, P., and Jones, M.A., (1990), Structure and Degradation process for waterlogged archaeological wood, In : Archaeological wood. Properties, chemistry and preservation, Advances in Chemistry Series 225, (Eds : R.M. Rowell and R.J. Barbour), American Chemical Society, Washington D.C., 35-65.

Hoffmann, P., Singh, A., Kim, Y.S., Wi, S., Kim, I.-J., Schmitt, U. (2004) The Bremen Cog of 1380 – An electron microscopic study of its degraded wood before and after stabilization with PEG. *Holzforschung* 58:211–218.

Hoffmann, P, and Wittköpper, M. (1999), The Kauramin method for stabilizing waterlogged wood. In *Proceedings of the 7th ICOM-CC Working Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*, ARC·Nucléart, Grenoble France 1998, Eds. Bonnot-Diconne C, Hiron X, Tran QK, Hoffmann P, pp 299-309, ICOM CC WOAM.

International Association of Wood Anatomists (IAWA), (2004), List of microscopic features for softwood identification, (Eds. Richter, Grosser, Heinz and Gasson), IAWA Committee

Jennings, T.A., (2008), *Lyophilization: Introduction and Basic Principles*, Informa healthcare U.S.A. (CRC Press 1999), New York, London, 4

Jensen, P., Jørgensen, G., & Schnell, U. (2001), Dynamic LV-SEM analyses of freeze drying processes for waterlogged wood. In Proceedings of the 8th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Stockholm (pp. 319-331).

Jordan, B.A., (2001), Site characteristics impacting the survival of historic waterlogged wood: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 47(1): 47–54

Κάββουρας, Π.Κ., (2000), Οργανικά Υλικά ΙΙ. Συντήρηση Αρχαιολογικού Ξύλου (Πανεπιστημιακές παραδόσεις), 6, 15, 18, 32

Kaye, B. and Cole-Hamilton, J.D., (1994), Novel approaches to the conservation of wet wood, In: A Celebration of Wood, Proceedings of the York archaeological wood centre conference, June 1993, (Ed: J.A. Spriggs), York: WARP Occasional paper 8: 35-47

Kaye, B. and Cole-Hamilton, J.D., (1999) Supercritical drying. In: *Proceedings of the 7th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*, Grenoble 1998, (Eds C. Bonnot-Diconne, X. Hiron, Q. Khoi Tran, P. Hoffman), ICOM, 323

Kılıç, N., (2011), Kauramin tests for Yenikapi 12 shipwreck hull, In *Shipwrecks 2011. Chemistry and preservation of waterlogged wooden shipwrecks*, Stockholm, Sweden, 18-21 October 2011, pp. 186

Kılıç, N., (2016). Conservation of a group of frames from YK 16 shipwreck (Yenikapi 16 batığına ait bir grup eğrinin konservasyonu). *Art-Sanat*, (6), 85-97.

Kılıç, N., (2017), Conservation of a group of highly degraded waterlogged wood from YK 3 shipwreck, (YK 3 batığına ait ileri derecede bozulmuş bir grup suya doymuş ahşabın konservasyonu) *Art-Sanat*, 8, 139-151

Kılıç, N., & Kılıç, A. G., (2019). An attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopic study of waterlogged woods treated with melamine formaldehyde. *Vibrational Spectroscopy*, 105, 102985.

Kocabaş, U. (2012). The Latest Link in the Long Tradition of Maritime Archaeology in Turkey: The Yenikapi Shipwrecks. *European Journal of Archaeology*, 15(2), 309-323.

Kremer, A. (1984), Holzkonservierung mit der Lyofix-Methode. *Der Präparator*, 30(4), 389-395.

Lin, C. F., Karlsson, O., Martinka, J., Rantuch, P., Garskaite, E., Mantanis, G. I., Jones, D., & Sandberg, D. 2021. Approaching highly leaching-resistant fire-retardant wood by in situ polymerization with melamine formaldehyde resin. *ACS omega*, 6(19), 12733-12745.

Madsen, H. B., Meyer I. and Jakobsen T.B., (2001), Conservation of waterlogged wood: an obsolete method, In: *Past practice – future prospects* (British Museum Occasional Paper 145), A. Oddy & S. Smith (ed.) London: British Museum, 33-38

Macchioni, N., Capretti, C., Sozzi, L., & Pizzo, B. (2013). Grading the decay of waterlogged archaeological wood according to anatomical characterisation. The case of the Fivé site (NE Italy). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 84, 54-64.

Mascarenhas W.J., Akay H.U., M.J. Pikal M.J., (1997), A computational model for finite element analysis of the freeze-drying process, In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, August 1997, 148: 1-2, 105-124 pp.

McCawley J.C., Grattan D.W., and Cook C., (1982), Some experiments in freeze-drying : Designing and testing non-vacuum freeze dryer. In: *Proceedings of the ICOM Group on Wet Organic*

Archaeological Materials Conference, Ottawa 1981, (Eds: D.W. Grattan and J.C. MacCawley), ICOM, 253-262

McConnachie G., Eaton R., and Jones M., (2008), A re-evaluation of the use of maximum moisture content data for assessing the condition of archaeological wood,

Merline, D. J., Vukusic, S., & Abdala, A. A. (2013). Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. *Polymer journal*, 45(4), 413-419.

Moll-Dau, F., Klüg, J., Wittköpper, M., (2019), The Oldest Log Boat of Switzerland is Back to the Lake – The Realization of an Open-Air Display next to its Find Spot. In *Proceedings of the 14th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*, Portsmouth, pg. 315-321

Monachon, M., Albelda-Berenguer, M., Pelé, C., Cornet, E., Guilminot, E., Rémazeilles, C., & Joseph, E. (2020). Characterization of model samples simulating degradation processes induced by iron and sulfur species on waterlogged wood. *Microchemical Journal*, 155, 104756.

Mühlethaler, B. (1973). The conservation of water-logged wood and wet leather.

Müller-Beck, H., & Haas, A. (1960). A method for wood preservation using Arigal C. *Studies in Conservation*, 5(4), 150-158.

Oetjen G.W., (1999), *Freeze-drying*, 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pg. 278

Pandey K.K., and Nagveni, H.C. (2007) Rapid characterisation of brown and white rot degraded chir pine and rubberwood by FTIR spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkst.* 65(6), 477-481. <https://doi.org/10.1007/s00107-007-0181-9>

Pandey, K. K., & Pitman, A. J. (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International biodeterioration & biodegradation*, 52(3), 151-160.

Panshin A.J. and De Zeeuw C., (1980), *Textbook of wood technology: Structure, identification, properties and uses of the commercial woods of the United-states and Canada*, McGraw-Hill Book Company, 722 pp.

Passialis N.C., (1997), Physico-chemical characteristics of waterlogged archaeological wood, *Holzforschung*, 51 (2) : 111-113

Pecoraro, E., Pizzo, B., Salvini, A., & Macchioni, N. (2019). Dynamic mechanical analysis (DMA) at room temperature of archaeological wood treated with various consolidants. *Holzforschung*, 73(8), 757-772.

Pedersen, N. B., Gierlinger, N., & Thygesen, L. G. (2015). Bacterial and abiotic decay in 12 waterlogged archaeological *Picea abies* (L.) Karst studied by confocal Raman imaging and ATR-13 FTIR spectroscopy. *Holzforschung*, 69(1), 103-112. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0024>

Petrou, M., & Pournou, A. (2018), Testing the efficiency of a fruit penetrometer to assess the condition of small waterlogged wooden artifacts. In *Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference* (pp. 47-53).

Petrou, M., McConnachie, G., & Pournou, A., (2012), Waterlogged wood from the Miocene forest of Bükkábrány: a preliminary investigation of material morphology and chemistry. In *Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*, Greenville, USA, (pp. 137-145).

Πούρνου Α., (2006), Συντήρηση Οργανικών Υλικών Φυτικής Προέλευσης, (Πανεπιστημιακές παραδόσεις), Τ.Ε.Ι. Αθήνας, 16, 21, 28, 30, 32, 40

Pournou, A. 2020. Biodeterioration of wooden cultural heritage. In *Organisms and Decay Mechanisms. In: Aquatic and Terrestrial Ecosystems*. Springer International Publishing Cham, Switzerland

Rey L. R., (1977), Development Biological Standardization, In: *International Symposium on freeze-drying of biological products*, (Eds S. Karger, A.G. Basel), Washington, 36: 19

Rousodimos, G. 1997. *Physical and mechanical properties of Greek forestry species. Technological properties of Greek species Program*, Unpublished report, Greek Ministry of Agriculture, (in Greek)

Rowe T.W.G., (1978), *Edwards Freeze-drying Handbook*, Edwards High Vacuum, 139

Rowell, R. M., Pettersen, R., Han, J. S., Rowell, J. S., & Tshabalala, M. A. (2005), Cell wall chemistry. In *Handbook of wood chemistry and wood composites*, 2, 35-74.

Sandström, M., Jalilehvand, F., Persson, I., Gelius, U., Frank, P., & Hall-Roth, I. (2002). Deterioration of the seventeenth-century warship Vasa by internal formation of sulphuric acid. *Nature*, 415(6874), 893-897.

Schweingruber, F. H. (1982). Conservation of waterlogged wood in switzerland and savoy. In *Proceedings of the ICOM waterlogged wood working group conference*. Ottawa, 15-18 September 1981 (pp. 99-106).

Schweingruber F.H., (1990), *Anatomy of European woods*, Paul Haupt, Bern, Switzerland, 800

Singh A.K., (2011), Sublimation from Snow and Ice. In: *Earth Sciences Series. Encyclopedia of Snow, Ice and Glaciers*, (Ed. Singh V., Singh P., Haritashya U.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012

Smith C.W., (1999), The re-treatment of two PEG treated sabots. In: *Proceedings of the 7th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*, Grenoble 1998, (Eds C. Bonnot-Diconne, X. Hiron, Q. Khoi Tran, P. Hoffmann), ICOM, 155-162

Smith C.W., (2002), Treatment of waterlogged wood using hydrolysable, multi-functional alkoxysilane polymers. In: *Proceedings of the ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*, Stockholm 2001, (Eds: P. Hoffmann, A.J. Springs, T. Grant, C. Cook, and A. Recht), ICOM, 614-615

Spinella, A., Chillura Martino, D.F., Saladino, M.L., Sammartino F., Caruso F., Caponetti E., (2021), Solid state NMR investigation of the roman Acqualadroni rostrum: tenth year assessment of the consolidation treatment of the wooden part. *Cellulose* **28**, 1025–1038. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03563-2>

Spriggs J.A., (2000), Conservation of the wooden artifacts, In: Craft industry and everyday life. Wood and working in Anglo-Scandinavian and Medieval York. The archaeology of York, (Ed: C.A. Morris), York: Council of British Archaeology, 17 (13): 2095-2100

Stevanovic, T., (2016), Chemical composition and properties of wood. In Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook, Naceur Belgacem and Antonio Pizzi (eds.) (49-106) © 2016 Scrivener Publishing LLC

Τσουμής Γ. Θ., (1983), Επιστήμη και Τεχνολογία του Ξύλου, Τόμος Α'. Δομή και ιδιότητες, Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη. Ελλάς. Ε.Ε., 2-4, 8-9, 11-16, 22-23, 25-34, 97. 175

Unger, A., Schniewind, A., & Unger, W. (2001). Conservation of wood artifacts: a handbook. Springer Science & Business Media

Updegraff, I. H. (1990). Amino resin adhesives. In Handbook of Adhesives (pp. 341-346). Springer, Boston, MA.

Walsh-Korb, Z., & Avérous, L. (2019). Recent developments in the conservation of materials properties of historical wood. *Progress in Materials Science*, 102, 167-221.

Watkins-Kenney, S., (2020), Waterlogged Finds: Conservation. In *Encyclopedia of Global Archaeology* (pp. 11115-11124), Smith C. (eds), Cham: Springer International Publishing.

Weiss, S., Urdl, K., Mayer, H. A., Zikulnig-Rusch, E. M., & Kandelbauer, A. (2019). IR spectroscopy: Suitable method for determination of curing degree and crosslinking type in melamine-formaldehyde resins. *Journal of applied polymer science*, 136(25), 47691.

Williams, L. L. (2002). Amino resins and plastics. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Vol.1 340-371.

Wilson A.M., Godfrey M.I., Hanna V.J., Quezada A.R., and Finnie S.K., (1993), The degradation of wood in old Indian ocean shipwrecks. *Organic Geochemistry*, 20 (5): 599-610

Wittköpper M (1998) Der aktuelle Stand der Konservierung archäologischer Naßhölze mit Melamin/Aminoharzen am Römisch- Germanisches Zentralmuseum. *Archäologisches Korrespondenzblatt*, 28(4):637-645

Χατζητουλούσης Σ., (2006), Το Ξύλο ως Αρχαιολογικό Υλικό στην Προϊστορία. Το παράδειγμα του Νεολιθικού Λιμναίου Οικισμού στο Δισπηλιό Καστοριάς, Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Τμήμα Ιστορίας κι Αρχαιολογίας, Θεσσαλονίκη, 558 (255)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Technical Data Sheet

CARBOWAX™ Polyethylene Glycol (PEG) 400

Product CAS # 25322-68-3
Description CHEMICAL FAMILY – Oxyalkylene Polymer
CFTA NOMENCLATURE – PEG-8

Typical Physical Properties – CARBOWAX™ Polyethylene Glycol □'□

Range of Avg. Molecular Weight	380 - 420
Range of Average Hydroxyl Number, mg KOH/g	264 - 300
Density, g/cm ³ @ 20°C	1.1255
Melting or Freezing Range, °C	4 to 8
Solubility in Water at 20°C, % by wt	Complete
Viscosity at 100°C, cSt	7.3
Average Number of Repeating Oxyethylene Units	8.7
Avg. Liquid Specific Heat, cal/g/°C	0.51
Heat of Fusion, Cal/g	36
pH at 25°C, 5% Aqueous Solution	4.5-7.5
Flash Point, Pensky Martens Closed Cup, °C	227
Flash Point, Cleveland Open Cup, °C	263
Physical Form	Liquid
Weight per gallon, lbs/gal @ 20°C	9.39

1. Typical properties, not to be construed as specifications

Typical Known Applications for Polyethylene Glycols*

- Cosmetics & Personal Care
- Chemical Intermediates
- Food Processing & Packaging
- Pharmaceuticals

*Refer to the CARBOWAX™ Polyethylene Glycols and Methoxypolyethylene Glycols brochure (Form No. 118-01789-1011) for more specific application information

FDA Status CARBOWAX™ Polyethylene Glycols are produced to meet the requirements for use under Food Additive Regulations for indirect use as components of articles intended for use in contact with food. It is the responsibility of the user of CARBOWAX™ PEGs and MPEGs to read and understand all current applicable FDA and EPA regulations, as well as any other applicable regulations.

Product Stewardship Dow encourages its customers and potential users to review their applications from the standpoint of human health and environmental aspects. To help ensure that Dow products are not used in ways for which they are not intended or tested, Dow personnel will assist customers in dealing with environmental and product safety considerations. Dow literature, including material Safety Data Sheets, should be consulted prior to the use.

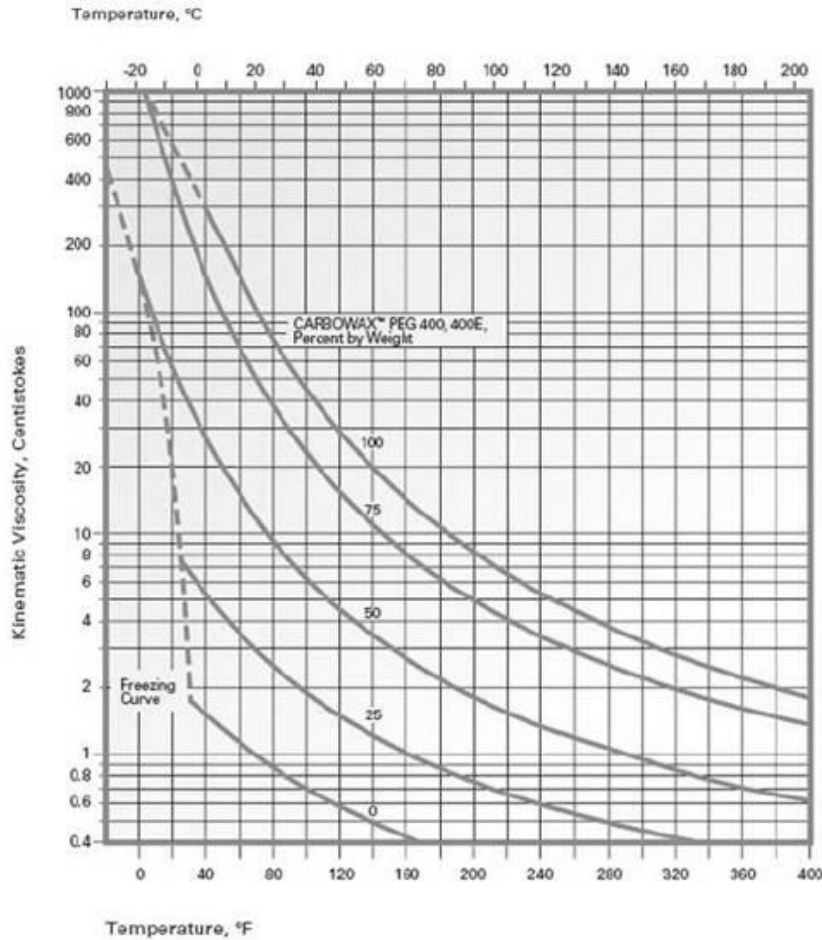


™ Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow

Form No. 118-01798-1211

Technical Data Sheet

Kinematic Viscosity of Aqueous Solutions of CARBOWAX™ Polyethylene Glycol 400



For further information, call...

In the United States and Canada: 1-800-447-4369 • FAX: 1-989-832-1465

In Europe: +800 3 694 6367 • FAX: +31 11567 4704

In the Asia Pacific: +800 7776 7776 • FAX: +800 7779 7779

In Latin America: +55 11 5188 9000 • FAX: +55 11 5184 8790

www.carbowax.com

NOTICE: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.
Published December 2011



Form No. 118-01798-1211

™ Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow

Technical Data Sheet

CARBOWAX™ Polyethylene Glycol (PEG) 4000

Product CAS # 25322-68-3
Description CHEMICAL FAMILY – Oxyalkylene Polymer
 CFTA NOMENCLATURE – PEG-90

Typical Physical Properties – CARBOWAX™ Polyethylene Glycol 4000 □'□

Range of Avg. Molecular Weight	3600 - 4400
Range of Average Hydroxyl Number, mg KOH/g	25 - 32
Density, g/cm ³ @ 60°C	1.0926
Melting or Freezing Range, °C	53 - 59
Solubility in Water at 20°C, % by wt	66
Viscosity at 100°C, cSt	140.4
Average Number of Repeating Oxyethylene Units	90.5
Avg. Liquid Specific Heat, cal/g/°C	0.51
Heat of Fusion, Cal/g	45
pH at 25°C, 5% Aqueous Solution	4.5 - 7.5
Flash Point, Pensky Martens Closed Cup, °C	229
Flash Point, Cleveland Open Cup, °C	291
Physical Form	Granular ² , Flake ² , Molten ²
Weight per gallon, lbs/gal @ 80°C (molten)	8.99

1. Typical properties, not to be construed as specifications
2. Contains BHT, 100 ppm nominal

Typical Known Applications for Polyethylene Glycols*

- Adhesives
- Ceramic Glaze
- Chemical Intermediates
- Dye Carrier
- Food Packaging
- Lubricant
- Mandrel Releases
- Mining
- Mold Release Agent
- Soaps and Detergents

*Refer to the CARBOWAX™ Polyethylene Glycols and Methoxypolyethylene Glycols brochure (Form No. 118-01789-1011) for more specific application information

FDA Status CARBOWAX™ Polyethylene Glycols are produced to meet the requirements for use under Food Additive Regulations for indirect use as components of articles intended for use in contact with food. It is the responsibility of the user of CARBOWAX™ PEGs and MPEGs to read and understand all current applicable FDA and EPA regulations, as well as any other applicable regulations.

Product Stewardship Dow encourages its customers and potential users to review their applications from the standpoint of human health and environmental aspects. To help ensure that Dow products are not used in ways for which they are not intended or tested, Dow personnel will assist customers in dealing with environmental and product safety considerations. Dow literature, including material Safety Data Sheets, should be consulted prior to the use.

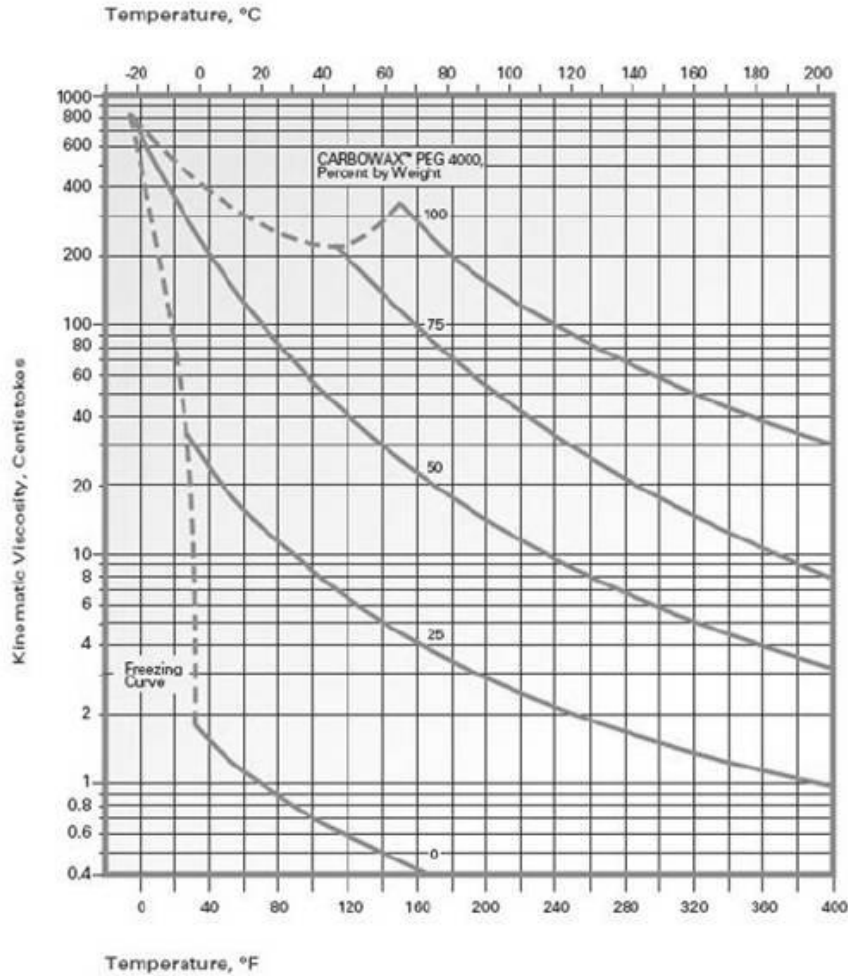


®™ Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow

Form No. 118-01804-1211

Technical Data Sheet

Kinematic Viscosity of Aqueous Solutions of CARBOWAX™ Polyethylene Glycol 4000



For further information, call...
 In the United States and Canada: 1-800-447-4369 • FAX: 1-989-832-1465
 In Europe: +800 3 694 6367 • FAX: +31 11567 4704
 In the Pacific: +800 7776 7776 • FAX: +800 7779 7779
 In Latin America: +55 11 5188 9000 • FAX: +55 11 5184 8790

www.carbowax.com

NOTICE: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.
 Published December 2011



™ Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow

Form No. 118-01804-1211

Technical Leaflet

M 6259 e

February 2008

Page 1 of 2

Supersedes edition dated January 2007

**Glues and Resins for the
Woodworking Industry**
The Chemical Company© - Registered trademark of
BASF SE

KAURAMIN® Impregnating Resin 800 Liquid

Kauramin Impregnating Resin 800 Liquid is used to impregnate decorative paper employed in the production of mainly edge bonding foils.

Chemical nature

Aqueous solution of a melamine-formaldehyde condensation product etherified with methanol

**Classification and labeling
according to EU directives**

None

Properties**Product specification**

Appearance	clear, colourless liquid	
Viscosity ex works, measured at 20 °C	150 – 300 mPa·s	ISO 3219-B
Solids content	68 – 72 %	ISO 3251
pH value at 20° C after adding 10 parts of dest. water	9 ± 1	ISO 978
Density at 20° C	approx 1.18 g/cm ³	ISO 2811-3

Other Properties

Shelf life	at 20 °C	12 months
	at 30 °C	6 months

Storage**Storage of
Impregnated paper**

The decorative paper is palletised or wound into rolls, wrapped in polyethylene film and stored until it is required for further processing. It should be stored in a cool place to ensure that it remains capable of being processed for as long as possible, but care should be taken to prevent moisture from condensing. We recommend storing it in air-conditioned storerooms.

Storage of the impregnating resin

Kauramin Impregnating Resin 800 Liquid should be stored in closed containers at a temperature of 23 °C if possible. It can become unfit for use before the end of its specified shelf life if it is exposed to higher temperatures. It is therefore particularly important to monitor stock levels carefully, especially during warm weather.

Storage tanks should be designed in such a way that they can be emptied completely. It is also very important to ensure that tanks are cleaned carefully with warm water each time before they are refilled.

Safety

A Safety Data Sheet according to Directive 91/155/EEC is available for Kauramin Impregnating Resin 800 Liquid.

Note

The data contained in this publication are based on our current knowledge and experience. In view of the many factors that may affect processing and application of our product, these data do not relieve processors from carrying out their own investigations and tests; neither do these data imply any guarantee of certain properties, nor the suitability of the product for a specific purpose. Any descriptions, drawings, photographs, data, proportions, weights etc. given herein may change without prior information and do not constitute the agreed contractual quality of the product. It is the responsibility of the recipient of our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed.

February 2008

BASF SE
Business Unit Glues and Impregnating Resins
67056 Ludwigshafen, Germany
www.basf.com

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΗ ΣΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟΥ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΡΙΤΩΝ

«ICOM-CC WET ORGANIC ARCHAEOLOGICAL MATERIALS, 2023 MAINZ, GERMANY»

EVALUATIONS AND ASSESSMENTS

Melamine-formaldehyde versus freeze-drying: A comparative evaluation of treatments

Maria Vlata*
Department of Conservation of Antiquities & Works of Art, University of West Attica, Greece
mavia-90@hotmail.com
<https://cons.univwa.gr/en/department/homepage/>

*Corresponding author

Anastasia Pournou
Department of Conservation of Antiquities & Works of Art, University of West Attica, Greece
pournoua@univwa.gr
<https://cons.univwa.gr/en/department/homepage/>

Abstract

The revival of the melamine-formaldehyde treatment over the last decades has raised arguments for and against its use. Disadvantages such as toxicity and irreversibility are often combating the good dimensional stability and the adequate preservation of wood macroscopic features. This study aimed to evaluate melamine-formaldehyde (MF) in comparison to freeze-drying (FD), a widely used successful method in waterlogged wood conservation.

Waterlogged samples of Greek fir (*Abies cephalonica*, L.), presenting two diverse preservation states, were used. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive analysis (EDS), resistance to penetration, and physical properties assessment were implemented to document the condition of the samples. MF treatment involved impregnation in an aqueous mixture of Kauramin 800, triethylene glycol, urea and triethanolamine, whereas for FD, samples were impregnated in aqueous solutions of polyethylene glycol, (PEG), (MW: 400 and 4000) prior

to drying. The conservation efficacy of the methods was evaluated based on i) % anti-shrink efficiency (ASE), ii) wood ultrastructural alterations observed with SEM and iii) chemistry examined with Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy.

Results obtained showed that both methods were equally effective in stabilising dimensionally the waterlogged material, presenting ASE values near 100%.

However, under SEM the MF chemically modified cell walls were seen flaking and cracking, probably due to the resin or the removal of some wood constituents. FTIR analysis indicated lignin depletion possibly due to alkaline hydrolysis. Further research is needed to understand the chemical interactions between MF treatment and waterlogged wood.

Keywords: conservation, waterlogged wood, melamine-formaldehyde, Kauramin 800, freeze-drying

Introduction

At the beginning of the 1960s, melamine-formaldehyde (MF) resin appeared to find application in the conservation of waterlogged archaeological wood with a product named 'Arigal C', (Mühlethaler 1973, Grattan and Clark 1987). In the 1970s, an equivalent product, 'Lyofix DML' prevailed, as Arigal C went out of production (Wittköpper 1998, Unger et al. 2001). Both resins continued to be used during the 1980s and 90s and criticised for several disadvantages, including poor penetration, wood volume increase, irreversibility, health implications etc. (Grattan and Clark 1987), thus eventually the MF became restricted. During the last decades though, the MF treatment was revived with

a product named 'Kauramin 800' (Hoffmann et al. 1999, Unger et al. 2001). Kauramin resin is reported to provide good dimensional stability and adequate preservation of wood macroscopic features (Wittköpper 1998, Hoffmann and Wittköpper 1999), hence it is used in large-scale projects such as the conservation of the Pisa shipwrecks, discovered in 2000 in Italy (Fiesoli 2013, Calcagno et al. 2014), or the Yenikapi shipwrecks, excavated in 2004 in Turkey (Kılıç 2011, Kocabaş 2012).

Nonetheless, despite MF stabilisation efficacy and widespread application, the method is still in question due to

some frequently reported drawbacks, including the creation of cross breaks and cracks (Unger et al. 2001, Walsh-Korb and Avérous 2019), the 'bleached' colour of the treated wood (Christensen et al. 2012, Pecoraro et al. 2019), its plasticised appearance (Christensen et al. 2012, Collis 2015, Pecoraro et al. 2019), and health hazards arising from the toxicity of the method (Christensen et al. 2012, Collis 2015, Walsh-Korb and Avérous 2019). These disadvantages are considered by several conservators to be out of line with the code of ethics in cultural heritage conservation (Christensen et al. 2012, Collis 2015, Pecoraro et al. 2019), and raise arguments against MF use.

Therefore, this study aimed to reevaluate this method in comparison to freeze-drying (FD), a well-accepted and commonly applied treatment in the conservation of waterlogged archaeological wood (Grattan and Clark 1987, Hoffmann and Fortuin 1991).

Materials and methods

The waterlogged wood used for the experiment belonged to a tree trunk of no archaeological significance, found during a rescue excavation conducted for the construction of a courthouse in Igoumenitsa, Greece. The trunk was identified as Greek fir (*Abies cephalonica* L.) and was cut into 63 samples (~2.5×2.5×5.0 cm). The preservation state of the material was assessed with Energy Dispersive Analysis (EDS), Scanning Electron Microscopy (SEM), resistance to penetration and physical properties calculation. The efficacy of MF and FD treatment was evaluated with % anti-shrink efficiency (ASE), whereas the ultrastructure and chemistry of the treated wood was documented with SEM and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

SEM-EDS

Cubic samples (~2×2×3 mm) were dehydrated using a graduated series of ethanol and left to dry in a desiccator. They were then mounted on aluminium stubs using a carbon conductive tape and coated in a carbon thread evaporator (Bal-Tec, CED 030). Elemental analysis followed in a JEOL JSM-6510LV SEM, equipped with a Pentafet x-act EDS-detector, using the INCA software. Samples were then double coated in a gold sputter coater (Polaron SC7640) and their ultrastructure was examined with the same SEM at 20 kV.

Resistance to penetration

The materials' resistance to penetration was carried out for all 63 samples with a Precision Fruit Penetrometer (Fruit Hardness Tester, FR- 5105), as described by Petrou and Pournou (2018).

Physical properties

Samples were weighed in air and in water and their relative basic density (rRg) was estimated according to Equation 1. Based on the rRg and the penetrometer measurements, 12 controls, representing two different preservation states were further studied (six for each state). Their volume was estimated with the water displacement method. Stainless-steel pins were placed on the transverse plane to mark the tangential and radial direction and the distance between the pins was recorded with a calliper (0,02 mm). Controls were then air dried at 25±2 °C and after reaching constant weight, the distance between the pins was measured again. Following this, controls were oven dried at 102±3 °C for 48 h and their dry constant weight was recorded. Percentage moisture content, basic density, and cross-sectional shrinkage were calculated based on Equations (2), (3) and (4) respectively.

$$rRg = 3 \times Ww / (Wa - Ww) \quad (\text{Cook and Grattan 1991}) \quad (1)$$

where:

rRg = relative basic density
Ww = weight of the sample in water
Wa = weight of the sample in air

$$U\% = [(Wa - Wo) / Wo] \times 100 \quad (\text{Kollmann and Côté 1968}) \quad (2)$$

where:

U = moisture content
Wo = oven-dry weight at 102±3 °C

$$\beta\% = [(\beta_1 - \beta_2) / \beta_1] \times 100 \quad (\text{Tsoumis 1991}) \quad (3)$$

where:

β = shrinkage
 β_1 = waterlogged dimensions
 β_2 = air-dried dimensions

Shrinkage was calculated separately for tangential and radial direction and their sum was recorded as the cross-sectional shrinkage (% β_{cross}).

$$Rg = Wo / V \quad (\text{g/cm}^3) \quad (\text{Kollmann and Côté 1968}) \quad (4)$$

where:

Rg = basic density
V = wet volume measured by water displacement.

Melamine – formaldehyde (Kauramin 800)

For the MF method, six samples were used from each preservation state. Samples were impregnated separately in two containers with aqueous mixtures of 25% v/v melamine-formaldehyde resin¹ (Kauramin 800, BASF), 10% v/v triethylene glycol, 5% w/v urea, and 0.5% v/v triethanolamine of the solid resin, according to the literature (Wittköpper 1998, Hoffmann and Wittköpper 1999, Walsh-Korb and Avérous 2019, Broda and Hill 2021).

The initial pH of solutions was 9.3 and after eight weeks decreased to 7.3. A ‘turbidity test’ (Hoffmann and Wittköpper 1999), involving the dropping of ~ 1ml of the solution in deionised water, was carried out daily, until the water became ‘cloudy’. Samples were then removed from the solutions and the excess resin was whipped off. Following this, they were wrapped with paper towels soaked in deionised water and put in zip-lock polyethylene bags. The bagged samples were placed into an oven at 50±2 °C for 20 days, until the resin was cured. Samples were then allowed to air-dry by opening the bags three times daily for 2 hours. Drying was completed after ~4 weeks, when the weight of the samples stabilised.

Freeze-drying

The FD method involved impregnation of six samples from each preservation state, in aqueous solutions of polyethylene glycol (MW: 400 and 4000), in a two-step process. Concentrations of PEG solutions were calculated via PEGCon (Cook and Grattan 1991). Following the impregnation, which lasted 12 weeks, samples were freeze-dried, at -20 °C and 4×10² mbar for 2.5 weeks. Freeze-dried samples were then conditioned for one week at ~ 25 °C and 55-65% RH.

%ASE

The % antishrink efficiency (ASE) was evaluated for both methods investigated, according to Equation 5.

$$\text{ASE}\% = [(\beta_o - \beta_c) / \beta_o] \times 100 \quad (\text{Hoffmann 1986}) \quad (5)$$

where:

β_o = average value of the cross shrinkage of the controls after air drying

β_c = average value of the cross shrinkage of the treated samples

SEM

In order to evaluate wood ultrastructural alterations caused by the treatments, samples of both preservation states, treated with PEG/FD and MF were sputter coated with gold (Polaron SC7640) and examined using a JEOL JSM-6510LV SEM at 20 kV.

FTIR

For the FTIR analysis, air-dried untreated samples and samples treated with PEG/FD and MF, of both preservation states, were finely ground manually to ~100 µm, using an agate mortar and pestle. The resultant wood powder was mixed with KBr powder (Merck), and pressed to 13 mm Ø pellets with a hydraulic press. Pellets were then analysed with a Perkin Elmer Spectrum GX spectrometer. Spectra were recorded and edited with the Spectrum v.5.3.1 software.

Results

Resistance to penetration

Results obtained on wood resistance to penetration are shown in relation to rRg values (Figure 1), in order to demonstrate the preservation state of the sample population. The majority of samples appeared badly preserved, with rRg ranging mostly from ~ 0.10 to 0.15 and resistance to penetration from ~ 200 to 600g. The rest of the samples appeared in a better condition and were more scattered, with rRg values between ~0.15 and 0.20 and resistance to penetration over 1000g. Therefore, for practical reasons the first group was selected to represent a bad preservation state and the second group a good one.

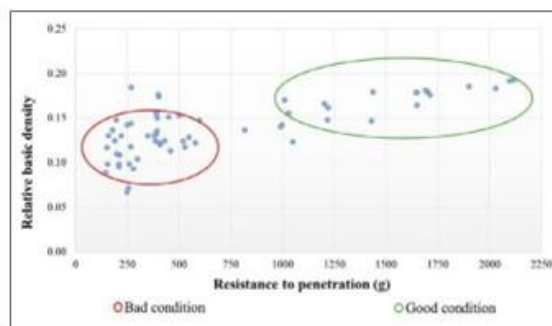


Figure 1. Samples' preservation state, according to resistance to penetration and relative basic density values.

SEM–EDS

Material micro-morphology examined with SEM, showed extensive bacterial and fungal attack of wood in samples of both preservation states (Figure 2). Nevertheless, an apparent difference between the two states was documented. The good condition (Figure 2a-c) presented almost intact secondary cell walls (Figure 2a), rare presence of fungal hyphae (Figure 2b), or bacterial patterns of decay (Figure 2c). In contrast, the bad condition (Figure 2d-f) presented deteriorated cells with secondary walls appearing granular and detached from the middle lamella (Figure 2d), extended fungal decay (Figure 2e) and numerous bacterial holes and troughs (Figure 2e, 2f).

Regarding the elemental composition of the material, the EDS analysis demonstrated presence of calcium (Ca), iron (Fe) and sulfur (S) in both preservation conditions (Figure 3).

Physical properties

Results obtained on physical properties are presented in Table 1. Values demonstrate the poor preservation state of the samples used, in comparison to sound wood of *Abies cephalonica*.

Table 1. Physical properties of samples from both preservation states along with respective values of sound wood of *Abies cephalonica* L. Values are averages of 6 replicates. *Moisture content calculation, $U=100(1.54-Rg)/1.54Rg$ (Glass and Zelinka 2021) ** (Rousodimos 1997).

Physical properties	Preservation state		Sound wood of <i>Abies cephalonica</i>
	Good	Bad	
Moisture content %	611.26	807.47	29.61*
Basic density (g/cm^3)	0.15	0.11	0.40**
Cross shrinkage %	32.54	48.65	10.89**

%ASE

The stabilisation efficacy in terms of ASE% is presented in Table 2. It appears that both treatments stabilised wood similarly, regardless of its condition. This dimensional stabilisation was also evident macroscopically for both treated samples and the untreated air-dried controls (Figure 4). Furthermore, MF-treated samples presented a whitish colour and a plasticised appearance.

Table 2. %ASE values presented for PEGFD- and MF-treated samples from both preservation states. Values are averages of 6 replicates.

Preservation state	% ASE	
	PEG/Freeze-drying	Melamine-formaldehyde
Good	107.10	106.48
Bad	106.02	104.00

SEM

Results obtained with SEM, illustrated that both methods managed to successfully consolidate wood cell walls. Treated cells appeared to have structural integrity and

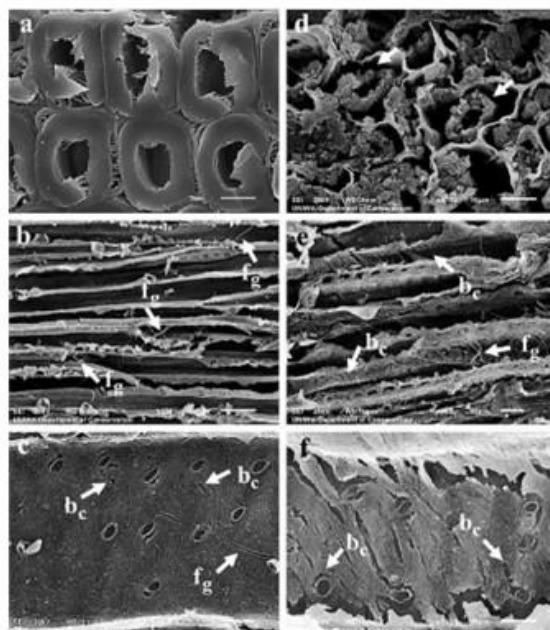


Figure 2. SEM micrographs of good (a, b, c) and bad (d, e, f) preservation state samples, presenting extensive deterioration by fungi (fg) and bacteria (bc).

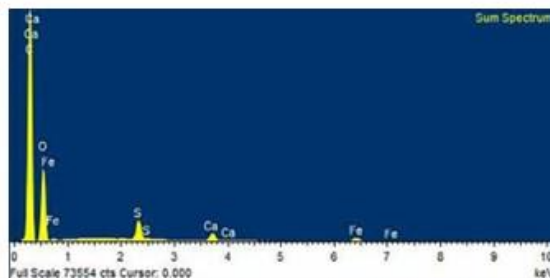


Figure 3. EDS spectrum of the bad preservation state, showing the presence of calcium (Ca), iron (Fe) and sulfur (S).

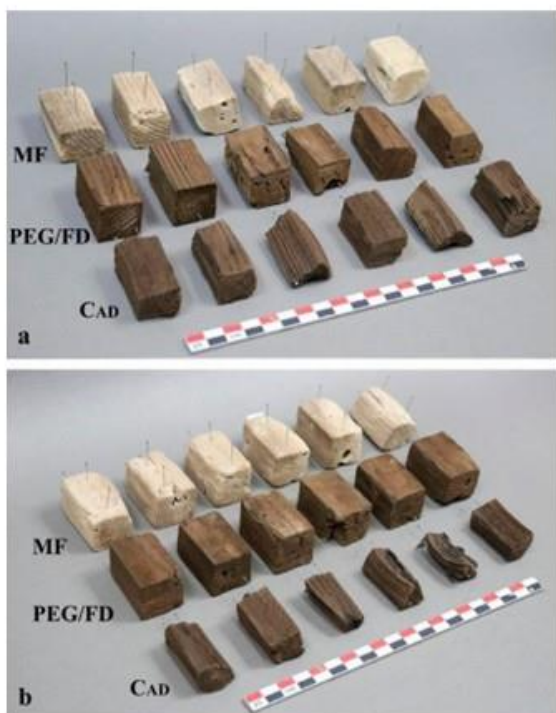


Figure 4. Treated samples with MF and PEGFD of good (a) and bad (b) preservation state, in comparison to air-dried (C_{ad}) controls.

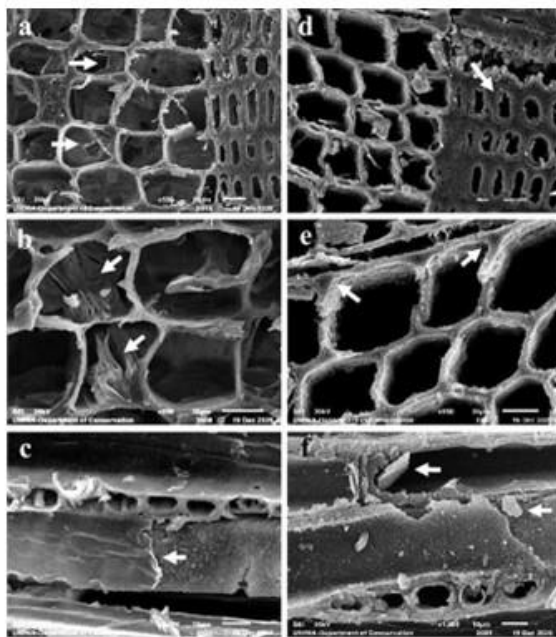


Figure 5. SEM micrographs of PEGFD-treated wood (a, b, c), showing PEG filling and/or coating the cell lumens and MF-treated wood (d, e, f), presenting consolidated cells with brittle appearance and no resin formations.

no apparent deformation of their shape and anatomy has been observed (Figure 5a,d). Nonetheless, differences have been recorded between the two treatments as in PEG/FD-treated wood, PEG was found filling the cell lumens (Figure 5b), or forming layers covering the S_3 layer (Figure 5c). MF-treated wood instead, presented no obvious resin formations inside the wood structure (Figure 5d). Occasionally, in MF-treated wood the middle lamella was virtually absent or merged with the cell walls (Figure 5e). Furthermore, several wood cells appeared brittle, as cracking and flaking were often documented on secondary wall layers (Figure 5f).

FTIR

Both preservation states presented identical spectra. Untreated waterlogged wood showed typical peaks of the wood 'fingerprint' region $1800-800\text{cm}^{-1}$ (High and Penkman 2020) (Figure 6), attributed to lignin (3, 4, 8), and to decayed hemicelluloses (1) and cellulose (7) (Table 3). Archaeological wood treated with PEG/FD showed the characteristic peaks of PEG (6, 10) (Glastrup et al. 2006, Han et al. 2022), and the MF-treated wood, the peaks of MF (2, 5, 9, 11), attributed to amino group (-NH), amine (-CN) and the triazine ring (Cesar et al. 2017, Weiss et al. 2019). Several wood peaks are overlapping with MF and/or PEG peaks, therefore changes in the chemical composition of wood due to treatments cannot be stated with certainty. Nonetheless, in PEG/FD-treated wood two peaks attributed to lignin (3 and 4) (Faix 1991, Pandey and Pitman 2003) appear reduced, whilst in MF-treated wood, lignin peaks 4 and 8 (Faix 1991, Pandey and Pitman 2003) were absent.

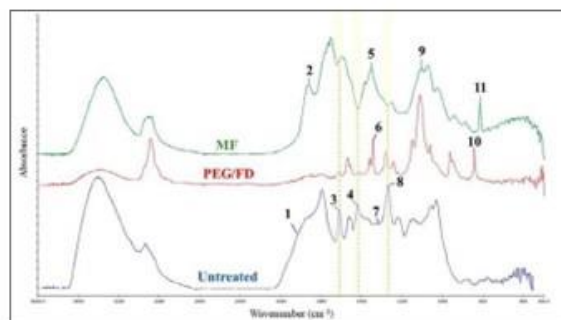


Figure 6. FTIR spectra of untreated waterlogged wood of bad preservation state in comparison to wood treated with PEGFD or MF.

Table 3. Peak assignments for FTIR spectra recorded for untreated and treated wood with PEG/FD and MF.

Peak No	Frequency (cm ⁻¹)	Assignment	Component
1	1734	C=O stretching vibration of unconjugated carbonyl ($\nu(C=O)$), mainly in esters groups	Xylans in hemicelluloses
2	1661	N-H deformation vibration of NH ₂	Amino group
3	1511	C=C aromatic asymmetric stretch breathing vibration ($\nu_s(C=C)$)	Lignin
4	1420	$\delta(C-H)$ deformation vibration	Lignin / Carbohydrates
5	1351	C _N -N stretching vibration	Amines
6	1343	C-H in plane scissoring vibration	PEG
7	1317	C-H vibration	Cellulose
8	1269	C-O stretching vibrations of guaiacyl rings & C-O linkage in guaiacyl aromatic methoxyl groups	Lignin
9	1100	NH ₂ rocking and twisting vibrations in primary aromatic amines	Primary aromatic amines
10	842	C-O stretching, CH ₂ rocking vibration	PEG
11	815	Triazine ring	Triazine ring

Discussion and conclusions

The material studied presented a heterogeneous preservation state mostly consisting of badly preserved wood. This was based on moisture content values exceeding 400% (De Jong 1977, McConnachie et al. 2008), low basic density values when compared to sound wood (Rousodimos 1997), poor penetration resistance (Petrou and Pournou 2018), and the severe morphological alterations of cells due to biodeterioration (Pournou 2020). Moreover, EDS analysis demonstrated the presence of iron (Fe) and sulfur (S) in both conditions, which is often encountered in buried archaeological wood (Sandström et al. 2003).

Comparative evaluation of the two treatments investigated, showed that both can effectively stabilise wood waterlogged dimensions, presenting ASE values ~100% (Grattan 1982). At the ultrastructural level, as anticipated, PEG distribution in PEG/FD-treated wood was uneven. This was due to the low concentration of the high MW PEG used, which was not aiming to fill all cell lumens. Moreover, luminal PEG often had a laminar appearance with small voids

incorporated, probably owed to the development of small ice crystals, which upon sublimation created these voids (Jensen et al. 2002). Formations of MF were not observed to fill or coat the wood cells. This is probably due to the curing conditions, as the MF resin can be deposited in cell lumens (Deka et al. 2007, Altgen et al. 2020a) in various shapes (Altgen et al. 2020 a, b) and can coat cell layers and bordered pits (Lin et al. 2021). The cracking and flaking of the cell walls observed in MF-treated wood, is in line with the stiff and brittle nature of sound MF-treated wood (Gindl et al. 2003). This is also expected to be accompanied by a decrease of some wood mechanical properties (Altun et al. 2017). Finally, the occasional absence of the middle lamellae observed, or the 'merging' of the cell wall layers, could be owed to the MF presence, or to the removal of some cell wall constituents by the alkaline pH of the impregnation solution (Altgen et al. 2020b). These may be lignin and hemicelluloses, which are found mostly in the combined middle lamella and are likely to be prone to alkaline hydrolysis during wood chemical modification by MF (Altgen et al. 2020a). FTIR results support this hypothesis as peaks attributed to lignin were absent in MF-treated wood. Lignin depletion may also be responsible for the whitish colour of the treated wood and its plasticised appearance. Further research is considered necessary for understanding the interactions between MF treatment and waterlogged wood, in order to improve the MF method and mitigate possible future implications.

Acknowledgements

The authors wish to thank BASF SE for providing 5 litres of Kauramin, and from the University of West Attica, A. Karampotsos, for his help with SEM-EDS and freeze-dryer, S. Rapti, for assisting FTIR analysis and A. Sampatakos, for cutting the wood samples.

Notes

According to Wittköpper (1998), the stock solution of Kauramin 800 contains 90 % of active ingredient.

References

Altgen, M., D. Altgen, A. Klüppel, and L. Rautkari. 2020a. Effect of curing conditions on the water vapor sorption behavior of melamine formaldehyde resin and resin-mod-

- ified wood. *Journal of Materials Science*, 55(25): 11253-11266. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04814-0>
- Altgen, M., M. Awais, D. Altgen, A. Klüppel, M. Mäkelä, and L. Rautkari. 2020b. Distribution and curing reactions of melamine formaldehyde resin in cells of impregnation-modified wood. *Scientific reports*, 10(1), 1-10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60418-3>
- Altun, S., and V. Tokdemir. 2017. Modification with melamine formaldehyde and melamine-urea formaldehyde resin to improve the physical and mechanical properties of wood. *BioResources* 12(1): 586-596.
- Broda, M., and C.A.S. Hill. 2021. Conservation of Waterlogged Wood - Past, Present and Future Perspectives. *Forests* 12, 9: 1193.
- Calcagno, C., A. Camilli, F. Fiesoli, and F. Gennai. 2014. Attività di restauro sulla nave "T" nel Cantiere delle Navi Antiche di Pisa, *Gradus Rivista di Archaologia dell'acqua e di resrauro*, 91: 25-29.
- Cesar, T., T. Danevcic, K. Kavkler, and D. Stopar. 2017. Melamine Polymerization in Organic Solutions and Waterlogged Archaeological Wood Studied by FTIR Spectroscopy. *Journal of Cultural Heritage* 23, 106-110
- Christensen, M., H. Kutzke, and F. K. Hansen. 2012. New materials used for the consolidation of archaeological wood—past attempts, present struggles, and future requirements. *Journal of Cultural Heritage* 13(3), S183-S190.
- Collis, S. 2015. Revisiting Conservation Treatment Methodologies for Waterlogged Archaeological Wood: An Australian Study. *AICCM Bulletin*, 36(2): 88-96.
- Cook C., and D.W. Grattan. 1991. A method of calculating the concentration of PEG for freeze-drying waterlogged wood. In *Proceedings of the 4th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, 20-24 August, Bremerhaven 1990*, ed. P. Hoffmann, pp. 239-251. Bremerhaven: ICOM-CC WOAM.
- Deka, M., W. Gindl, R. Wimmer, and H. Christian. 2007. Chemical modification of Norway spruce (*Picea abies* (L) Karst) wood with melamine formaldehyde resin. *Indian Journal of Chemical Technology*. 14. 134-138.
- De Jong, J. 1977. Conservation techniques for old waterlogged wood from shipwrecks found in the Netherlands. *Biodeterior. Invest. Tech*: 295-338.
- Faix, O. 1991. *Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy*. *Holzforschung*, 45(s1), 21–28, <https://doi.org/10.1515/hfsg.1991.45.s1.21>
- Fiesoli, F. 2013. Pisa, cantiere delle navi antiche. Recupero e metodi di conservazione della 'Nave D'. *Gradus: Rivista di Archaologia dell'acqua e di resrauro*, 8(1): 14-21.
- Gindl, W., U. Müller, and A. Teischinger. 2003. Transverse compression strength and fracture of spruce wood modified by melamine-formaldehyde impregnation of cell walls. *Wood and Fiber Science*: 239-246.
- Glass, S.V., and S.L. Zelinka. 2021. Chapter 4: Moisture relations and physical properties of wood. In *Wood handbook—wood as an engineering material*. General Technical Report FPL-GTR-282. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 22.
- Glastrup J., Y. Shashoua, H. Egsgaard, and MN. Mortensen. 2006. Degradation of PEG in the warship Vasa. *Macromolecular Symposia*. 238(1), 22–29. <https://doi.org/10.1002/masy.200650604>
- Grattan, D. W., and Clarke, R. W. 1987. Conservation of waterlogged wood. In *Conservation of Marine Archaeological Objects*, ed. C. Pearson, 164-206. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Grattan, D. W. 1982. A practical comparative study of several treatments for waterlogged wood. *Studies in conservation* 27(3): 124-136.
- Han L., J. Guo, X. Tian, X. Jiang, and Y. Yin. 2022. Evaluation of PEG and sugars consolidated fragile waterlogged archaeological wood using nanoindentation and ATR-FTIR imaging. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 170 <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2022.105390>
- High, K.E., and K.E.H. Penkman, 2020. A review of analytical methods for assessing preservation in waterlogged archaeological wood and their application in practice. *Heritage Science* 8, 83. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00422-y>
- Hoffmann, P. 1986. On the stabilisation of waterlogged oakwood with PEG. II. Designing a two- step treatment for multi-quality timbers. *Studies in Conservation* 31(3): 103-113.
- Hoffmann, P., and G. Fortuin. 1991. An evaluation study on the freeze-drying of waterlogged wood. In *Proceedings*

- of the 4th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, 20-24 August, Bremerhaven 1990, ed. P. Hoffmann, pp. 331-357, Bremerhaven: ICOM-CC WOAM.
- Hoffmann, P., and M. Wittköpper. 1999. The Kauramin method for stabilizing waterlogged wood. In *Proceedings of the 7th ICOM-CC Working Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, 19-23 October 1998, Grenoble*, eds. C. Bonnot-Diconne, X. Hiron, Q.K. Tran, and P. Hoffmann, pp. 299-309. Grenoble: Arc Nucléart and ICOM-CC WOAM.
- Hoffmann, P., J. Barthez, H. Bernard-Maugiron, I.B. Koefoed, P. Jensen, J. Watson, and A.M. Jones 1999. WOAM 98 comparative study on the stabilization of wet wood lacquerware. In *Proceedings of the 7th ICOM-CC Working Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, 19-23 October 1998, Grenoble*, eds. C. Bonnot-Diconne, X. Hiron, Q.K. Tran, and P. Hoffmann, pp. 163-166. Grenoble: Arc Nucléart and ICOM-CC WOAM.
- Jensen, P., G. Jørgensen, and U. Schnell. 2002. Dynamic LV-SEM analyses of freeze-drying processes for waterlogged wood. In *Proceedings of the 8th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, 11-15 June 2001, Stockholm*, eds. P. Hoffmann, J.A. Spriggs, T. Grant, C. Cook, and A. Recht, pp. 319-331. Bremerhaven: ICOM-CC WOAM.
- Kılıç, N. 2011. Kauramin tests for Yenikapi 12 shipwreck hull In *Shipwrecks 2011 proceedings. Chemistry and preservation of waterlogged wooden shipwrecks, Stockholm, Sweden, 18-21 October 2011*, ed. M. Ek, 186. Stockholm: Royal Institute of Technology.
- Kocabaş, U. 2012. The Latest Link in the Long Tradition of Maritime Archaeology in Turkey: The Yenikapi Shipwrecks. *European Journal of Archaeology*, 15(2), 309-323.
- Kollmann, F., and W. Côté. 1968. *Principles of Wood Science and Technology* 1, Solid Wood. New York: Springer.
- Lin, C. F., O. Karlsson, J. Martinka, P. Rantuch, E. Garskaite, G. I. Mantanis, D. Jones, and D. Sandberg. 2021. Approaching highly leaching-resistant fire-retardant wood by in situ polymerization with melamine formaldehyde resin. *ACS omega* 6(19), 12733-12745.
- McConnachie, G., R. Eaton, and M. Jones, M. 2008. A re-evaluation of the use of maximum moisture content data for assessing the condition of waterlogged archaeological wood. *E-preservation Science* 5, 29-35.
- Mühlethaler, B. 1973. The conservation of waterlogged wood and wet leather. Paris: Editions Eyrolles. 72
- Pandey, K. K., and A. J. Pitman. 2003. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International biodeterioration & biodegradation*, 52(3), 151-160. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(03\)00052-0](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(03)00052-0)
- Pecoraro, E., B. Pizzo, A. Salvini, and N. Macchioni. 2019. Dynamic mechanical analysis (DMA) at room temperature of archaeological wood treated with various consolidants. *Holzforschung* 73(8), 757-772.
- Petrou, M., and A. Pournou. 2018. Testing the efficiency of a fruit penetrometer to assess the condition of small waterlogged wooden artifacts. In *Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, 16-20 May Florence, 2016*, eds. E. Williams and E. Hocker, pp. 47-53. Florence: ICOM-CC WOAM.
- Pournou, A. 2020. *Biodeterioration of wooden cultural heritage: Organisms and Decay Mechanisms in Aquatic and Terrestrial Ecosystems*. Springer Nature Switzerland AG. 538
- Rousodimos, G. 1997. *Physical and mechanical properties of Greek forestry species. Technological properties of Greek species Program*, Unpublished report, Greek Ministry of Agriculture, (in Greek).
- Sandström, M., F. Jalilehvand, I. Persson, Y. Fors, E. Damian, U. Gelius, I. Hall-Roth, L. Dal, V.L. Richards, and I. Godfrey. 2003. The sulphur threat to marine archaeological artefacts: Acid and iron removal from the Vasa. In *Proceedings of the Conservation Science 2002, Edinburgh, UK, 22-24 May 2002*, eds. J. H. Townsend, K. Eremin, A. Adriaens, pp. 79-87. London: Archetype.
- Tsoumis, G. 1991. *Science and technology of wood: structure, properties, utilization* (Vol. 115). New York: Van Nostrand Reinhold.
- Unger, A., A. Schniewind, and W. Unger. 2001. *Conservation of wood artifacts: a handbook*. Berlin, New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Walsh-Korb, Z., and L. Avérous. 2019. Recent developments in the conservation of materials properties of historical wood. *Progress in Materials Science* 102, 167-221.

Weiss, S., K. Urdl, H.A. Mayer, E.M. Zikulnig-Rusch, and A. Kandelbauer. 2019. IR spectroscopy: Suitable method for determination of curing degree and crosslinking type in melamine-formaldehyde resins. *Journal of applied polymer science*, 136(25), 47691. <http://dx.doi.org/10.1002/app.47691>

Wittköpper M. 1998. Der aktuelle Stand der Konservierung archäologischer Naßhölzer mit Melamin/Aminoharzen am Römisch-Germanischen Zentralmuseum. *Archäologisches Korrespondenzblatt* 28(4): 637-645.