



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ & ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ  
ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ  
ΥΛΙΚΩΝ**

**ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΧΑΡΤΙΩΝ ΥΔΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ  
ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΚΟΠΙΑΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΕΥΘΥΜΙΑΤΟΣ ΑΝΔΡΕΑΣ**

**Επιβλέπων:** Πολιτόπουλος Κωνσταντίνος

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π

**Συνεπιβλέπουσα:** Αλεξανδράτου Ελένη, ΕΔΙΠ Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2022





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ & ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ  
ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ  
ΥΛΙΚΩΝ**

**ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΧΑΡΤΙΩΝ ΥΔΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ  
ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΚΟΠΙΑΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΕΥΘΥΜΙΑΤΟΣ ΑΝΔΡΕΑΣ**

**Επιβλέπων:** Πολιτόπουλος Κωνσταντίνος

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π

**Συνεπιβλέπουσα:** Αλεξανδράτου Ελένη, ΕΔΙΠ Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 25<sup>η</sup> Οκτωβρίου  
2022.

.....

.....

.....

Κ. Πολιτόπουλος

Η. Γλύτσης

Ε. Χριστοφόρου

Αν.Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2022

..... Ευθυμιάτος Ανδρέας Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός & Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π

Copyright © Ευθυμιάτος Ανδρέας, 2022. Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.



## Περίληψη

Ο βασικός σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι αρχικά η πειραματική μελέτη γήρανσης χαρτιού χρησιμοποιώντας μετρήσεις φασματομετρίας φθορισμού σε συγκεκριμένα μήκη κύματος και ταυτόχρονα η αναγνώριση της τεχνητής γήρανσης ενός χαρτιού σε σχέση με τη φυσική που οδηγεί στην απόφαση για την αυθεντικότητά του.

Στα πρώτα κεφάλαια γίνεται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση όσον αφορά στη χημεία του χαρτιού με έμφαση στα καλλιτεχνικά χαρτιά υδατογραφίας. Παρομοίως, μελετήθηκαν οι αρχές φασματοφωτομετρίας φθορισμού και ο αιτιώδης σύνδεσμος μεταξύ του φαινομένου του φθορισμού και του καλλιτεχνικού χαρτιού. Κατά την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας έγινε μελέτη και σύγκριση φυσικά και τεχνητά γηρασμένων χαρτιών υδατογραφίας με σκοπό την ανάδειξη της αυθεντικότητας τους. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένη διάταξη, η οποία περιγράφεται αναλυτικά. Έτσι, έγιναν μετρήσεις φασματομετρίας φθορισμού σε συγκεκριμένα μήκη κύματος σε δείγματα χαρτιών υδατογραφίας, επεξεργασία των μετρήσεων με αποτέλεσμα μέσω διαγραμμάτων και καμπυλών γήρανσης να είναι εφικτή η απόφαση εάν το εκάστοτε καλλιτεχνικό έργο είναι αληθινό ή έχει υποστεί τεχνητή γήρανση.

**Λέξεις – Κλειδιά : Χαρτί, Κυτταρίνη, Φασματοσκοπία Φθορισμού, Τεχνητή Γήρανση, Υδατογραφία**



## Abstract

The main purpose of this thesis is firstly the experimental study of paper aging using fluorescence spectrometry measurements at specific wavelengths and at the same time the identification of artificial aging of a paper in relation to the physical aging that leads to the decision on its authenticity.

The first chapters provide a literature review regarding paper chemistry with a focus on artistic watercolor papers. Similarly, the principles of fluorescence spectrophotometry and the causal link between the phenomenon of fluorescence and art paper are studied. During the course of the thesis, naturally and artificially aged watercolor papers were studied and compared in order to demonstrate their authenticity. A specific set-up was used to carry out the measurements, which is described in detail. Thus, fluorescence spectrometry measurements were made at specific wavelengths on samples of watercolor papers, and the measurements were processed so that through diagrams and aging curves it is possible to determine whether the artwork in question is genuine or has been artificially aged.

**Keywords: Paper Chemistry, Cellulose, Fluorescence Spectrometry, Accelerated Ageing, Watercolor Paper**





## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί χωρίς την πολύτιμη βοήθεια των καθηγητών μου-επιβλεπόντων μου: του κ. Πολιτόπουλου και της κ. Αλεξανδράτου που μου έδωσαν την ευκαιρία να εκπονήσω ένα θέμα που μου κέντρισε το ενδιαφέρον και ταυτόχρονα αφιέρωσαν χρόνο για τη διεξαγωγή των μετρήσεων. Η συνεισφορά τους και η καθοδήγησή τους ήταν σημαντική. Παράλληλα, θα πρέπει να ευχαριστήσω και την κα. Άννα Μουτσάτσου, Χημικό, εργαστήριο Φυσικοχημικών Ερευνών Εθνική Πινακοθήκη Ελλάδος που μου επέτρεψε να χρησιμοποιήσω τα επεξεργασμένα χαρτιά της ως δείγματα για το πείραμά μου και με συμβούλεψε για την εργασία μου.



## Περιεχόμενα

|   |    |
|---|----|
| Περίληψη .....  | 6  |
| Abstract.....   | 8  |
| Ευχαριστίες .....   | 10 |
| Περιεχόμενα Εικόνων .....   | 14 |
| Περιεχόμενα Πινάκων .....   | 17 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Η Χημική Σύσταση του Χαρτιού .....                             | 19 |
| 1.1 Εισαγωγή .....  | 19 |
| 1.2 Κυτταρίνη .....   | 20 |
| 1.3 Ημικυτταρίνες .....   | 24 |
| 1.4 Λιγνίνη.....  | 25 |
| 1.5 Άλλα Συστατικά του Χαρτιού .....                                      | 26 |
| 1.6 Χαρτιά Υδατογραφίας .....   | 28 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Φυσική Γήρανση του Χαρτιού .....                               | 30 |
| 2.1 Εισαγωγή .....  | 30 |
| 2.2 Ενδογενείς Παράγοντες Φυσικής Φθοράς του Χαρτιού .....                | 32 |
| 2.2.1 Ποιότητα και Προέλευση Ινών .....                                   | 32 |
| 2.2.2 Διαδικασία Παραγωγής.....   | 32 |
| 2.3 Εξωγενείς Παράγοντες Φυσικής Φθοράς του Χαρτιού .....                 | 35 |
| 2.3.1 Φυσική Φθορά.....   | 35 |
| 2.3.2 Χημική και Βιολογική Φθορά .....                                    | 40 |
| 2.3.3 Μηχανική Φθορά.....   | 44 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Αρχές Φασματοσκοπίας Φθορισμού .....                           | 45 |
| 3.1 Εισαγωγή .....  | 45 |
| 3.2 Απαγορευτική Αρχή του Pauli.....                                      | 45 |
| 3.3 Διάγραμμα Jablonski .....   | 47 |
| 3.4 Σχέση Δομής και Φθορισμού .....                                       | 49 |
| 3.5 Συσχέτιση Φθορισμού με τα Λιγνοκυτταρινικά Συστατικά του Χαρτιού..... | 51 |
| 3.6 Οργανολογία Φασματοσκοπίας Φθορισμού .....                            | 52 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Πειραματικό Μέρος .....  | 54 |

|  |    |
|--|----|
| 4.1 Προετοιμασία Δειγμάτων – Είδη Χαρτιών που Χρησιμοποιήθηκαν ..... | 54 |
| 4.2 Διαδικασία Μετρήσεων .....                                       | 58 |
| 4.3 Οργανολογία .....  | 60 |
| 4.4 Αποτελέσματα .....   | 63 |
| 4.5 Συμπεράσματα και Ερμηνεία Αποτελεσμάτων .....                    | 75 |
| 4.5.1 Η Εξέλιξη του Χαρτιού σε Σχέση με τον Χρόνο .....              | 75 |
| 4.5.2 Έλεγχος Τεχνητής Παλαίωσης .....                               | 80 |
| 4.6 Προοπτικές και Εξέλιξη .....                                     | 83 |
| Βιβλιογραφία .....   | 85 |

## Περιεχόμενα Εικόνων

|  |    |
|--|----|
| Εικόνα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση των τριών βασικών δομικών δομών των φυτικών κυττάρων [2].....   | 20 |
| Εικόνα 1.2 : Το μόριο της κελλοβιόζης.....   | 21 |
| Εικόνα 1.3 : Οι διαμορφώσεις της γλυκόζης (ανοικτού και κλειστού τύπου) καθώς τα αντίστοιχα μόρια κελλοβιόζης που ενώνονται με 1→4 β γλυκοζιτικό δεσμό και προκύπτει μια εικόνα του μορίου της κυτταρίνης [4].....   | 22 |
| Εικόνα 1.4 : Μοντέλο θυσανωτού ινιδίου (fringed fibril model), με τις περιοχές υψηλής κρυσταλλικότητας και τις άμορφες περιοχές χαμηλής κρυσταλλικότητας. Επιπρόσθετα, παρουσιάζεται το δίκτυο δεσμών υδρογόνου ενδομοριακά και διαμοριακά στο πολυμερές της κυτταρίνης [6]..... | 23 |
| Εικόνα 1.5 : Μία από τις διαφορετικές μορφές ημικυτταρινών. Στη συγκεκριμένη διακρίνονται μονομερή ξυλόζης, μανόζης, γλυκόζης και γαλακτόζης [7].....  | 24 |
| Εικόνα 1.6 : Οι τρεις πρόδρομες ενώσεις (π-κουμαρυλική αλκόολη , κωνιφερυλική αλκόολη , σιναπυλική αλκόολη) και οι αντίστοιχες δομές τους στο πολυμερές της λιγνίνης [9].....  | 25 |
| Εικόνα 1.7 : Σχηματική απεικόνιση της μακρομοριακής δομής της λιγνίνης [10].....   | 26 |
| Εικόνα 1.8 : Η επιφάνεια και η «υφή» των καλλιτεχνικών χαρτιών [14].....   | 29 |
| Εικόνα 2.1 : Δείγμα παλαιωμένου χαρτιού που έχει υποστεί διάφορους τύπους φθοράς [15].....   | 30 |
| Εικόνα 2.2 : Οπτική κατηγοριοποίηση των παραγόντων που σχετίζονται με την φυσική γήρανση του χαρτιού.....  | 31 |
| Εικόνα 2.3 : Οπτική αποσύνθεση ενός είδους χαρτιού (Nomex-910) ύστερα από κατεργασία με θερμοκρασία.....   | 36 |
| Εικόνα 2.4 : Διάγραμμα απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας στο φάσμα του υπεριώδους φωτός για το πολυμερές της λιγνίνης [18].....  | 39 |
| Εικόνα 2.5 : Διάγραμμα απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας στο φάσμα του υπεριώδους φωτός για το πολυμερές της κυτταρίνης.....   | 39 |
| Εικόνα 2.6 : Σχηματισμός κινουειδών δομών μέσω της λιγνίνης που επιφέρουν χρωματική μεταβολή στο χαρτί [20].....   | 40 |

|  |    |
|--|----|
| Εικόνα 2.7 : Σχηματικό διάγραμμα του μηχανισμού όξινης υδρόλυσης του πολυμερούς της κυτταρίνης μέσω διάσπασης του γλυκοζιτικού δεσμού των συνδεδεμένων μορίων [21].....  | 42 |
| Εικόνα 2.8 : Μηχανισμός διάσπασης του γλυκοζιτικού μέσω β-απόσπασης σε οξειδωμένα δομές κυτταρίνης [23].....   | 43 |
| Εικόνα 2.9 : Παράδειγμα απόπειρας επιδιόρθωσης με κολλητικές ταινίες σε χαρτί που έχει υποστεί μηχανική φθορά.....   | 44 |
| Εικόνα 3.1 : Οπτική αποτύπωση της απαγορευτικής αρχής του Pauli [25].....  | 46 |
| Εικόνα 3.2 : Σχηματικό διάγραμμα της μονήρους κβαντικής κατάστασης, η διηγεμένη μονήρης κβαντική κατάσταση με διατήρηση του ζεύγους των σπιν και η τριπλή κβαντική κατάσταση με παράλληλα σπιν, αντίστοιχα [26]..... | 47 |
| Εικόνα 3.3 : Το διάγραμμα Jablonski.....   | 48 |
| Εικόνα 3.4 : Δομές των μορίων της κινολίνης, ισοκινολίνης, ινδολίου, πυριδίνης, φουρανίου, θειοφαινίου και πυρρολίου.....  | 50 |
| Εικόνα 3.5 : Οι δομές του φλουορενίου ( <i>fluorene</i> ) και του διφαινυλίου ( <i>biphenyl</i> ) και παρατηρείται η διαφορά στην ακαμψία της δομής των μορίων.....  | 50 |
| Εικόνα 3.6 : Η δομή του μορίου του στυλβενίου [28].....  | 51 |
| Εικόνα 3.7 : Σχηματική αναπαράσταση της γενικής οργανολογίας ενός φασματόμετρου φθορισμού.....   | 52 |
| Εικόνα 3.8 : Το εσωτερικό ενός φασματόμετρου φθορισμού με μονοχρωμάτορες.....  | 53 |
| Εικόνα 4.1 : Οι πίνακες με τα χαρακτηριστικά των χαρτιών υδατογραφίας που χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα μετά από τεχνητή γήρανση, όπως αναφέρονται από την Μουτσάτσου (σελ. 121) [13].....                            | 54 |
| Εικόνα 4.2 : Τα δείγματα χαρτιού μέσα στα φιαλίδια γήρανσης μετά το πέρας της διαδικασίας, όπως φυλάχθηκαν από την Μουτσάτσου (σελ 124) [13].....  | 56 |
| Εικόνα 4.3 : Εικόνες από το λεύκωμα του Οδυσσέα Φωκά, ύστερα από συνεργασία με την Μουτσάτσου [13].....  | 58 |
| Εικόνα 4.4 : Σχηματική απεικόνιση της επιλογής των μηκών κύματος διέγερσης στα δείγματα χαρτιών υδατογραφίας AR και COT.....   | 59 |
| Εικόνα 4.5 : Το φασματόμετρο Perkin – Elmer LS 45 Luminescence Spectrometer που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για την λήψη μετρήσεων φθορισμού.   |    |

Συμπληρωματικά, εμφανίζεται και η ειδική κατασκευή – πλακέτα που κατασκευάστηκε για να τοποθετούνται τα προς μέτρηση δείγματα [30].....60

Εικόνα 4.6 : Σχεδιάγραμμα των ηλεκτρονικών, οπτικών και μηχανικών μερών εντός του φασματόμετρου φθορισμού.....62

Εικόνα 4.7 : Γράφημα (Α) και οπτικοποίηση (Β) της διαφοράς των λόγων εντάσεων φθορισμού για τα τεχνητά χαρτιά υδατογραφίας και για το αυθεντικό χαρτί υδατογραφίας fokas.....81



## Περιεχόμενα Πινάκων

|  |    |
|--|----|
| Πίνακας 1 : Ποσοστιαία αναλογία της κυτταρίνης, των ημικυτταρινών, της λιγνίνης και των ανόργανων ιχνοστοιχείων σε μαλακά ξύλα από γυμνόσπερμο, όπως τα κωνοφόρα (softwood) και σε σκληρά ξύλα από αγγειόσπερμο (hardwood).....            | 22 |
| Πίνακας 2 : Οι πειραματικές συνθήκες που ακολουθήθηκαν από την Μουτσάτσου [13] κατά την κατασκευή των χαρτιών υδατογραφίας (AR και COT) με τεχνητή γήρανση, και χρησιμοποιήθηκαν για μετρήσεις έντασης φθορισμού στην παρούσα εργασία..... | 58 |
| Πίνακας 3 : Συνοπτικός πίνακας του αυθεντικού έργου υδατογραφίας που χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς στην εργασία ως φυσικά παλαιωμένο δείγμα χαρτιού .....   | 59 |
| Πίνακας 4 : Τα αθροίσματα των εντάσεων για τα μήκη κύματος 380-390nm και 590-600nm και ο αντίστοιχος λόγος τους, για τα δείγματα AR0-AR6 και COT0-COT6 σε μήκος κύματος διέγερσης 315nm.....   | 77 |
| Πίνακας 5 : Τα αθροίσματα των εντάσεων για τα μήκη κύματος 380-390nm και 590-600nm και ο αντίστοιχος λόγος τους, για τα δείγματα AR14-AR59 και COT14-COT59 σε μήκος κύματος διέγερσης 315nm.....   | 78 |
| Πίνακας 6 : Οι λόγοι των εντάσεων φθορισμού για τα μήκη κύματος 380-390nm και 590-600nm για τα δείγματα AR0-AR6, COT0-COT6, AR14-AR59 και COT14-COT59 σε μήκος κύματος διέγερσης 315nm.....  | 79 |
| Πίνακας 7 : Τα αθροίσματα των εντάσεων για τα μήκη κύματος 435-445nm και 590-600nm και ο αντίστοιχος λόγος τους, για τα όλα τα δείγματα σε μήκος κύματος διέγερσης 315nm.....  | 82 |



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Η Χημική Σύσταση του Χαρτιού

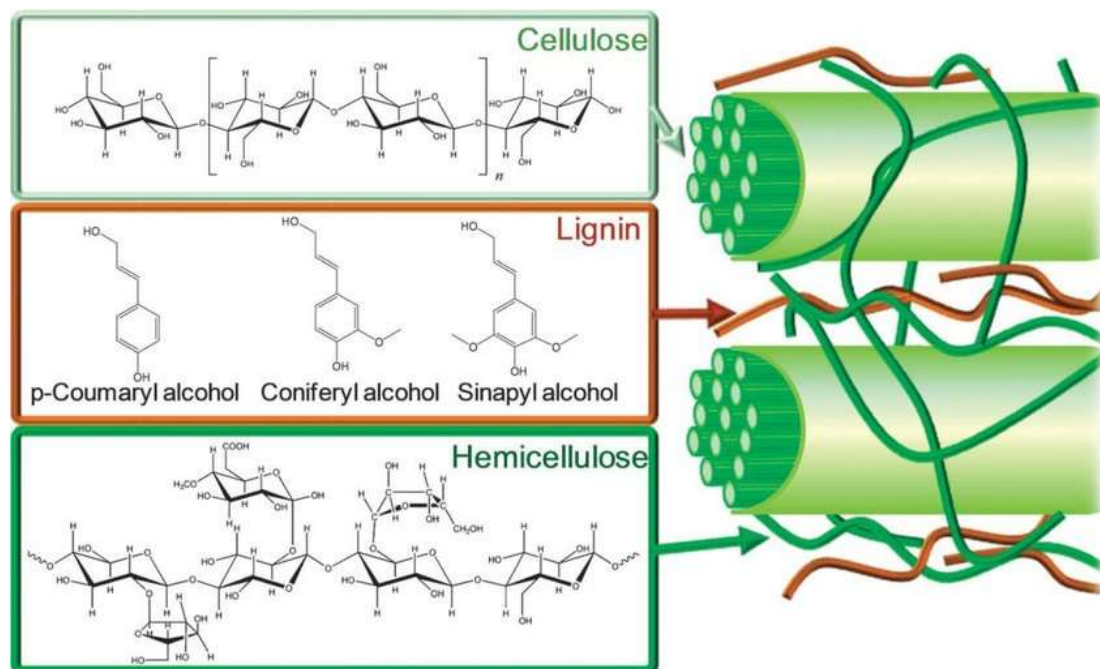
## 1.1 Εισαγωγή

Το χαρτί [1] είναι ένα υλικό που βρίσκεται έδαφος σε μεγάλη πληθώρα εφαρμογών, όπως η γραφή, η εκτύπωση, η περιτύλιξη και η συσκευασία, η τέχνη και η ζωγραφική, καθώς κατέχει θέση και σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών εφαρμογών ως χαρτί διήθησης, απορροφητικό μέσο κ.α. . Πιο συγκεκριμένα, το 40% του παραγόμενου χαρτιού παγκοσμίως χρησιμοποιείται για λόγους επικοινωνίας, ενώ το 50% βρίσκεται εφαρμογή στη συσκευασία. Το υπόλοιπο 10% του παραγόμενου χαρτιού παγκοσμίως χρησιμοποιείται σε πιο εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως ο επιστημονικός εξοπλισμός, η τέχνη κ.α. . Όλα τα προαναφερθέντα προϊόντα χαρτιού έχουν ως πυρήνα την ίδια θεμελιώδη αρχή κατά την παραγωγή τους, παρότι τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν έχουν διαφορετικές ιδιότητες μεταξύ τους. Η κοινή θεμελιώδης αρχή στην παραγωγή του χαρτιού είναι ότι αποτελείται , μεταξύ άλλων, από ένα φύλλο υλικού το οποίο απαρτίζεται από ινίδια κυτταρίνης που έχουν εναποθεθεί από ένα κολλοειδές εναιώρημα. Το προϊόν που προκύπτει από την εναπόθεση των διασπαρμένων σωματιδίων κυτταρίνης του υγρού αποτελεί ένα δίκτυο πλεγμένων ινιδίων με ύψος στρώσης περίπου 30-300  $\mu\text{m}$ . Το πάχος ενός μεμονωμένου ινιδίου βρίσκεται ανάμεσα στα 10 με 50  $\mu\text{m}$ , και το σύνηθες πάχος ενός φύλλου χαρτιού είναι περίπου 100 $\mu\text{m}$ . Επομένως, το τελικό προϊόν της εναπόθεσης ενός φύλλου χαρτιού απαρτίζεται από περίπου 5 με 10 ινίδια κυτταρίνης που αποδίδουν το τελικό πάχος του χαρτιού. Τα ινίδια από τα οποία αποτελείται το χαρτί είναι βασικά δομικά συστατικά των φυτικών κυττάρων και αναλόγως την πηγή της πρώτης ύλης υπάρχει η αντίστοιχη ποσοστιαία διακύμανση των συστατικών. Λόγω της ανάγκης που δημιουργείται για παραγωγή χαρτιού με συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως για παράδειγμα η απορροφητικότητα νερού ή η αντοχή του χαρτιού στην υγρασία, υπάρχουν διαφορές στη χημική σύσταση του κάθε διαφορετικού προϊόντος χαρτιού.

Το χαρτί προκύπτει από φυτά από τα οποία απομονώνονται φυτικές ίνες μέσω μηχανικής και χημικής επεξεργασίας. Αυτό το γεγονός υποδεικνύει ότι δεν υπάρχει απόλυτη δομή και σύσταση στο χαρτί, αλλά εκείνη εξαρτάται από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται ως φυτική ίνα. Τα κύτταρα των φυτών αποτελούνται κυρίως από πολυσακχαρίτες οι οποίοι συνυπάρχουν σε μεταβλητό βαθμό με την λιγνίνη. Η *λιγνίνη* είναι ένα πολύπλοκο αρωματικό πολυμερές όπου το ποσοστό της στα φυτικά κύτταρα αυξάνεται με την ηλικία του φυτού και βιοσυντίθεται κατά την διαδικασία της λιγνινοποίησης. Στο μέρος του φυτικού κυττάρου με τους πολυσακχαρίτες κυριαρχεί το δομικό πολυμερές της *κυτταρίνης*, αλλά υπάρχουν και άλλα μη δομημένα πολυμερή μικρού μοριακού βάρους, γνωστά και ως *ημικυτταρίνες*. Η ποσοστιαία αναλογία των τριών προαναφερθέντων κύριων συστατικών των φυτικών κυττάρων, μεταξύ και των άλλων ανόργανων ιχνοστοιχείων, παρουσιάζει διακύμανση που σχετίζεται με το είδος της πρώτης ύλης (Πίνακας 1).

**Πίνακας 1** : Ποσοστιαία αναλογία της κυτταρίνης, των ημικυτταρινών, της λιγνίνης και των ανόργανων ιχνοστοιχείων σε μαλακά ξύλα από γυμνόσπερμο, όπως τα κανοφόρα (softwood) και σε σκληρά ξύλα από αγγειόσπερμο (hardwood).

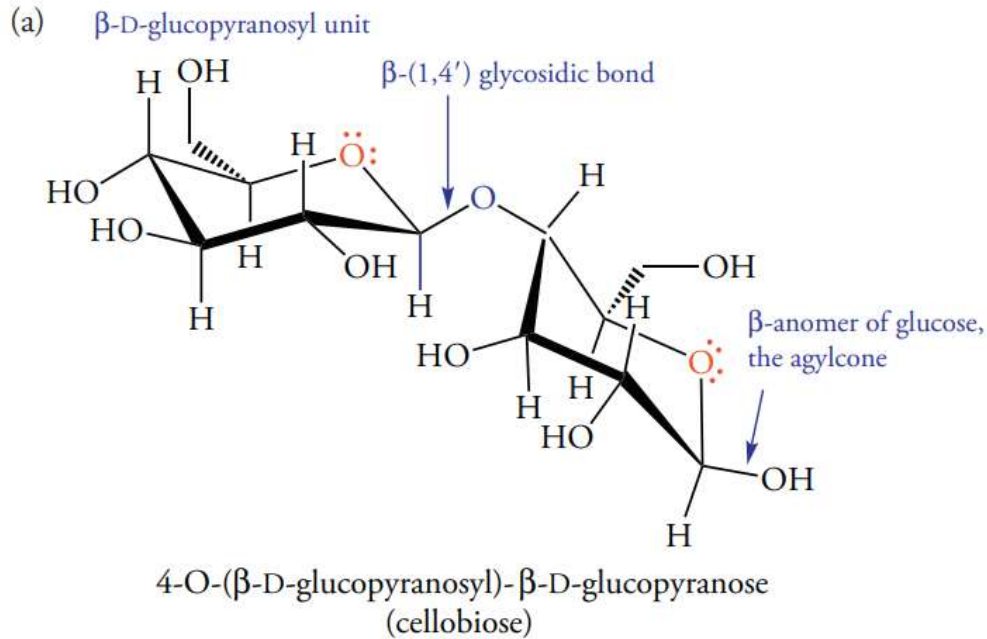
|                 | Κυτταρίνη (%) | Ημικυτταρίνες(%) | Λιγνίνη (%) | Ιχνοστοιχεία(%) |
|-----------------|---------------|------------------|-------------|-----------------|
| <i>Softwood</i> | 40-45         | 20               | 25-35       | <10             |
| <i>Hardwood</i> | 40-45         | 15-35            | 17-25       | <10             |



**Εικόνα 1.1:** Σχηματική αναπαράσταση των τριών βασικών δομικών δομών των φυτικών κυττάρων. [2]

## 1.2 Κυτταρίνη

Η φυσική κυτταρίνη είναι ένα πολυμερές μόριο που αποτελείται από άνθρακα (C), οξυγόνο (O) και υδρογόνο (H) με χημικό τύπο  $[C_6H_{10}O_5]_n$  και είναι από τις πιο διαδεδομένες οργανικές ενώσεις που βρίσκονται στη φύση. Ανήκει στη κατηγορία των μη σακχαροειδών ομοπολυσακχαριτών και προκύπτει από  $n$  μόρια  $\beta$ -D-γλυκόζης  $C_6H_{10}O_5$  που συνδέονται μεταξύ τους με 1→4  $\beta$  γλυκοζιτικούς δεσμούς με την ταυτόχρονη αφαίρεση  $n-1$  μορίων νερού ( $H_2O$ ). Με αυτό τον τρόπο συντίθεται ένα πολυμερές με επαναλαμβανόμενη μονάδα το μόριο της κελλοβιόζης, δηλαδή δύο (2) μόρια γλυκόζης ενωμένα με συνολικό μήκος 1,03nm.[1,2] Η κελλοβιόζη, δηλαδή, αποτελείται από δύο  $\beta$ -D-γλυκοπυρανόζυλο-τμήματα ενωμένα μεταξύ τους με 1→4  $\beta$  γλυκοζιτικό δεσμό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2. [3]

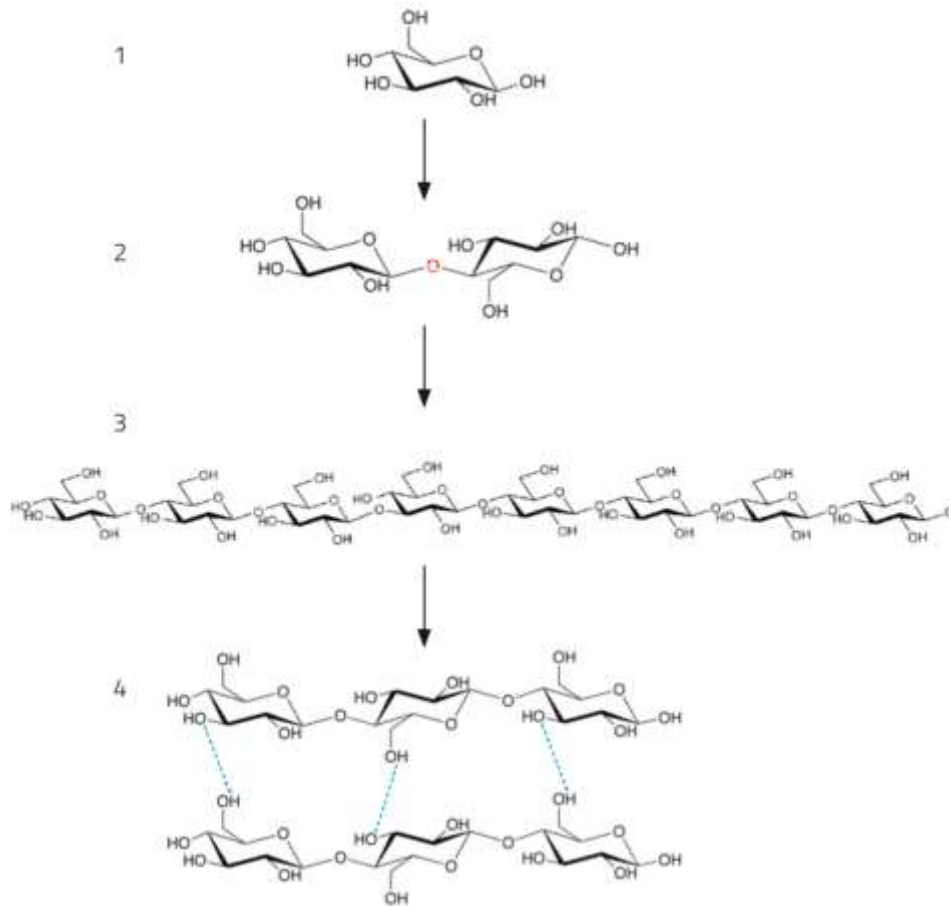


**Εικόνα 1.2:** Το μόριο της κελλοβιόζης, με τα δύο  $\beta$ -D-γλυκοπυρανόζυλο-τιμήματα και τον 1→4  $\beta$  γλυκοζιτικό δεσμό να εμφανίζονται με μπλε χρωματισμό.

Πιο αναλυτικά, τα μονομερή της κυτταρίνης, δηλαδή το βασικό συστατικό του διμερούς της κελλοβιόζης, είναι η γλυκόζη. Η γλυκόζη είναι ένα σάκχαρο με χημικό τύπο  $C_6H_{12}O_6$  όπου συναντάται πιο συχνά στην μορφή της D-γλυκόζης. Αυτός ο μονοσακχαρίτης αποτελείται από έξι (6) άτομα άνθρακα (C) και μία αλδεϋδομάδα, οπότε είναι ουσιαστικά μια αλδοεξόζη. Το μόριο της γλυκόζης μπορεί να υπάρξει σε μορφή ανοικτής αλυσίδας όπως και σε μορφή κλειστής αλυσίδας – δακτυλίου.

Επομένως, τα μόρια της γλυκόζης ενώνονται μεταξύ τους με  $\beta$  1→4 γλυκοζιτικό δεσμό και συνθέτουν ένα μόριο κελλοβιόζης, το οποίο στη συνέχεια συνδέεται με άλλα μόρια κελλοβιόζης με  $\beta$  1→4 γλυκοζιτικό δεσμό και οδηγούν στη δημιουργία μίας αλυσίδας πολυμερούς κυτταρίνης. Στη συνέχεια, οι αλυσίδες του πολυμερούς συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου ενδομοριακά και διαμοριακά και με δυνάμεις Van der Waals ανάμεσα στα επίπεδα, δίνοντας την τελική μορφή ενός πολυμερούς κυτταρίνης όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3.

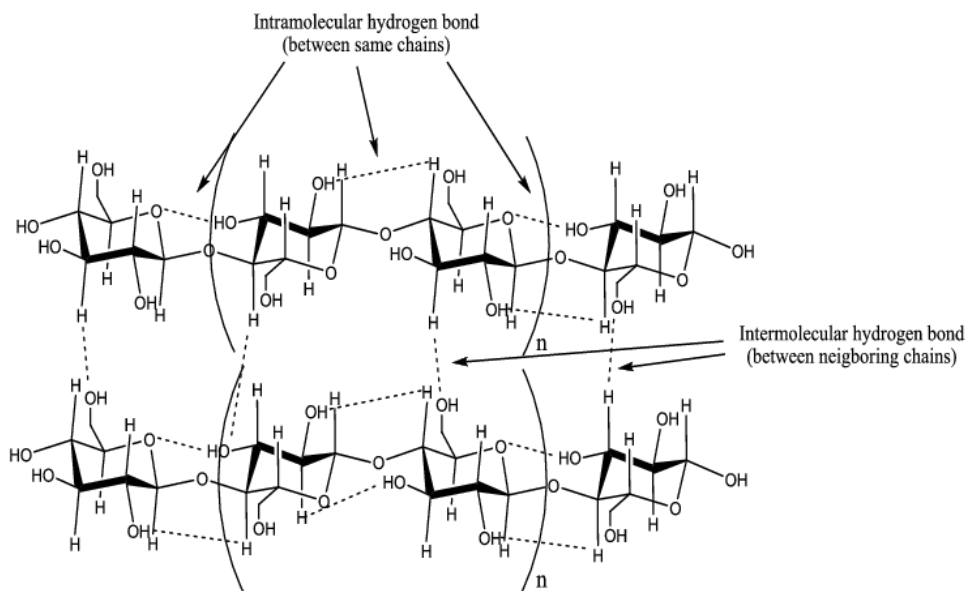
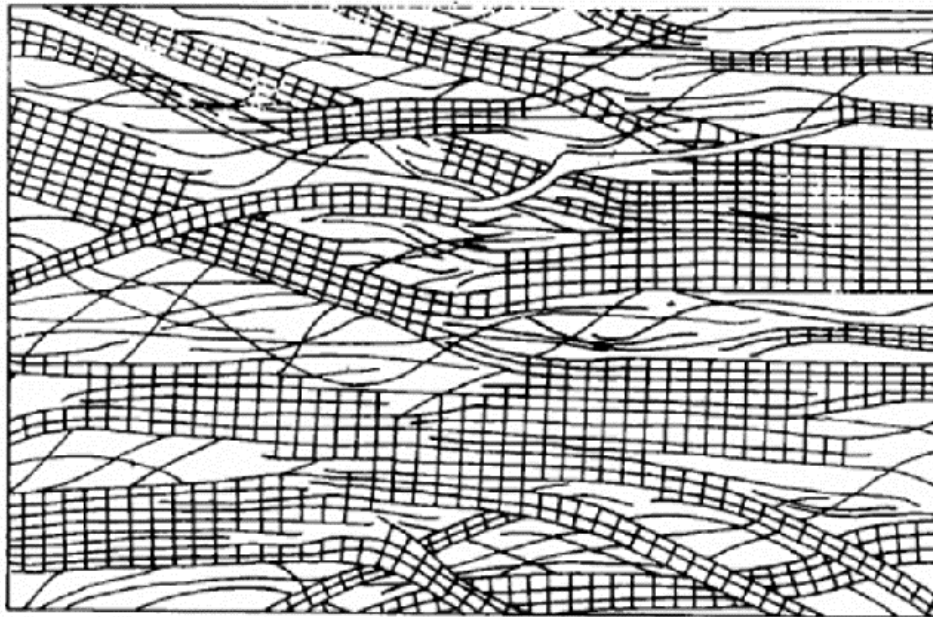




**Εικόνα 1.3:** Οι διαμορφώσεις της γλυκόζης (ανοικτού και κλειστού τύπου) καθώς τα αντίστοιχα μόρια κελλοβιόζης που ενώνονται με 1→4 β γλυκοζιτικό δεσμό και προκύπτει μια εικόνα του μορίου της κυτταρίνης [4].

Η διαμόρφωση β επιτρέπει στην κυτταρίνη να σχηματίζει μακριές ίσιες αλυσίδες, ενώ τα ινίδια που σχηματίζονται από παράλληλες αλυσίδες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου αποδίδοντας μια άκαμπτη και υποστηρικτική δομή. Οι ευθείες αλυσίδες που σχηματίζονται από δεσμούς β είναι καταλληλότερες για διαμορφώσεις ινών που είναι ανθεκτικές στον εφελκυσμό [5]. Οι δεσμοί που δημιουργούνται ανάμεσα στα μονομερή της γλυκόζης στο πολυμερές της κυτταρίνης είναι γλυκοζιτικοί δεσμοί, δηλαδή αποτελούν μια γέφυρα οξυγόνου ανάμεσα στα υδροξύλια (OH) των ανθράκων 1 και 4 αφού αφαιρεθεί ένα μόριο νερού. Επιπρόσθετα σε αυτούς, υπάρχουν και ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των 0-3-H και 0-5 και μεταξύ των 0-2-H και 0-6 ατόμων στα μόρια γλυκόζης και καθορίζουν την διαμόρφωση και την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης παρουσιάζει διακυμάνσεις σε διαφορετικές περιοχές. Αυτό συμβαίνει επειδή οι αλυσίδες της κυτταρίνης έχουν ισχυρή τάση να συσσωματώνονται λόγω της διαμόρφωσης τους και έτσι το εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου οδηγεί σε περιοχές με υψηλή κρυσταλλικότητα. Όσον αφορά στις δυνάμεις ανάμεσα στα επίπεδα, δεν υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου παρά ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Βάσει των προαναφερθέντων, στο πολυμερές της κυτταρίνης καταλήγει να σχηματίζεται το ονομαζόμενο μοντέλο θυσανωτού ινιδίου (*fringed fibril model*), όπου μέσα στην αλυσίδα του πολυμερούς υπάρχουν μικροκρυσταλλίτες (περιοχές υψηλής κρυσταλλικότητας) και άμορφες περιοχές

χαμηλής κρυσταλλικότητας. Οι μικροκρυσταλλίτες προσδίδουν στο χαρτί ανθεκτικότητα ενώ οι άμορφες περιοχές χαμηλής κρυσταλλικότητας προσδίδουν την ελαστικότητα.



**Εικόνα 1.4:** Μοντέλο θυσανωτού ινιδίου (fringed fibril model), με τις περιοχές υψηλής κρυσταλλικότητας και τις άμορφες περιοχές χαμηλής κρυσταλλικότητας. Επιπρόσθετα, παρουσιάζεται το δίκτυο δεσμών υδρογόνου ενδομοριακά και διαμοριακά στο πολυμερές της κυτταρίνης [6].

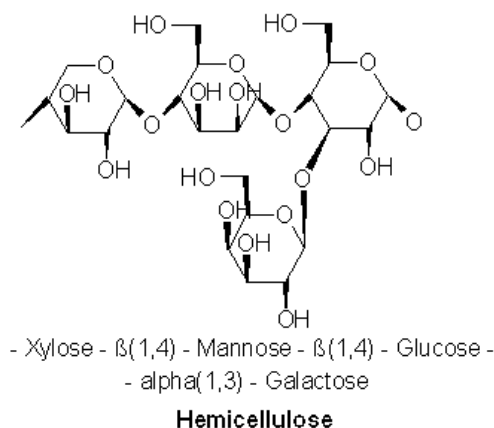
### 1.3 Ημικυτταρίνες

Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι ημικυτταρίνες περιλαμβάνουν διακλαδισμένους πολυσακχαρίτες με πολύ μικρότερα μοριακά βάρη από την κυτταρίνη, οι οποίοι διαλύονται εν ψυχρώ σε 17,5% διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH). Οι ημικυτταρίνες βρίσκονται στο ξηρό ξύλο σε ποσοστό 20-30% και προσδίδουν ιδιότητες στο χαρτί που σχετίζονται με την απορρόφηση ενέργειας με τη μορφή φωτός. Πέραν, λοιπόν, του διασυνδετικού τους ρόλου στις ίνες του χαρτιού, οι ημικυτταρίνες λειτουργούν ως φωτοευαίσθητοποιητές στο χαρτί, συλλέγοντας ενέργεια μέσω της φωτεινής ακτινοβολίας που προσπίπτει στο χαρτί. Με αυτόν τον τρόπο, απορροφάται ενέργεια και πυροδοτούνται φωτοχημικές αντιδράσεις.

Οι ημικυτταρίνες χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες :

- Πολυουρονικές Ημικυτταρίνες: Μικρού σχετικά μοριακού βάρους άμορφοι πολυσακχαρίτες που αποτελούνται από μεθόξουρονικά οξέα (γλυκουρονικό και γαλακτουρονικό), πεντόζες (ξυλόζη, αραβινόζη) και εξόζες (γλυκόζη, γαλακτόζη). Αυτού του τύπου ημικυτταρίνες δρουν συνεργιστικά με την λιγνίνη στο πορώδες σύστημα που σχηματίζει τη μεσοκυτταρική ουσία και στηρίζει το φυτό.
- Κελλουλοζάνες: Μικρού μοριακού βάρους πολυσακχαρίτες που αποτελούνται από ένα ή το πολύ δύο απλά σάκχαρα (ξυλόζη, γλυκόζη, μανόζη). Αυτού του τύπου ημικυτταρίνες δρουν συνεργιστικά με την λιγνίνη στο σχηματισμό των ινών.

Οι ημικυτταρίνες διαφέρουν από την κυτταρίνη επειδή είναι άμορφες, έχουν σχετικά μικρό μοριακό βάρος και αποτελούν το πιο υδρόφιλο κομμάτι του ξύλου.

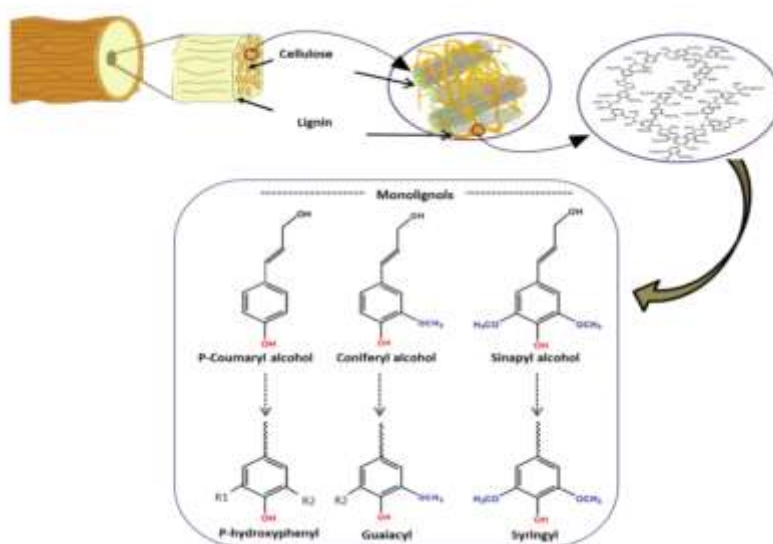


**Εικόνα 1.5:** Μία από τις διαφορετικές μορφές ημικυτταρινών. Στη συγκεκριμένη διακρίνονται μονομερή ξυλόζης, μανόζης, γλυκόζης και γαλακτόζης [7].

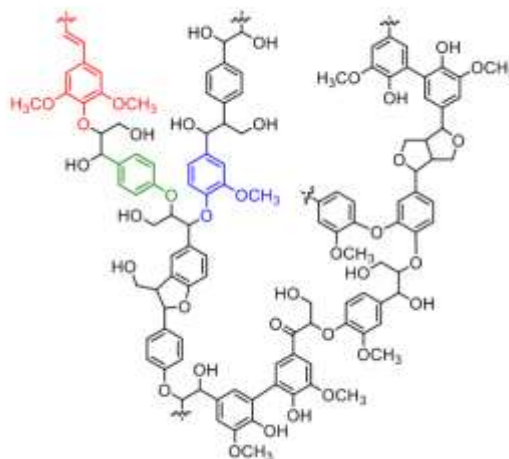


## 1.4 Λιγνίνη

Η λιγνίνη αποτελεί ανεπιθύμητο παράγοντα στην βιομηχανία χαρτιού καθώς προσδίδει ιδιότητες που δεν συνάδουν με τις απαιτήσεις από ένα χαρτί υψηλής ποιότητας. Στα χαρτιά υψηλής ποιότητας το μεγαλύτερο ποσοστό λιγνίνης έχει αφαιρεθεί επειδή η παρουσία λιγνίνης προσδίδει ψαθυρότητα στο χαρτί, το οποίο με την πάροδο του χρόνου καταστρέφεται. Αυτό συμβαίνει μέσω της φωτοαποικοδόμησης της λιγνίνης η οποία αφήνει απροστάτευτες και εκτεθειμένες περιοχές άμορφων ημικυτταρινών οι οποίες επιδέχονται φυσική φθορά και οξειδωτική επίδραση άλλων παραγόντων. Συμπληρωματικά, η παρουσία της λιγνίνης συνεπάγεται την παρουσία ελευθέρων ριζών οι οποίες είναι ικανές να προκαλέσουν οξειδωτικές αντιδράσεις που θα αλλοιώσουν κυτταρινικά συστατικά του χαρτιού. Επιπρόσθετα, η λιγνίνη οξειδώνεται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων και δημιουργεί χρωμοφόρα παραπροϊόντα τα οποία αποδίδουν στο χαρτί κιτρίνισμα και αποχρωματισμό. Γενικότερα, το πολυμερές της λιγνίνης αποτελεί το 17-33% του ξηρού βάρους του ξύλου. Πιο συγκεκριμένα, είναι ένα περίπλοκο ρακεμικό αρωματικό ετεροπολυμερές που αποτελείται κυρίως από τρεις υδροξυκιναμμυλο αλκόολες ως μονομερή που διαφέρουν στο βαθμό μεθοξυλίωσης. Αυτές οι μονολιγνόλες είναι η π-κουμαρυλική αλκόολη, η κωνιφερυλική αλκόολη και η σιναυλική αλκόολη. Όταν αυτές πρόκειται να ενσωματωθούν για να σχηματίσουν το πολυμερές της λιγνίνης δίνουν αντίστοιχα π-υδροξυφαινύλο, γουαϊάκυλο και συρίγγυλο φαινυλοπροπανοειδή τμήματα (Εικόνα 1.6,1.7). [8]



**Εικόνα 1.6 :** Οι τρεις πρόδρομες ενώσεις (π-κουμαρυλική αλκόολη, κωνιφερυλική αλκόολη, σιναυλική αλκόολη) και οι αντίστοιχες δομές τους στο πολυμερές της λιγνίνης [9].



**Εικόνα 1.7** : Σχηματική απεικόνιση της μακρομοριακής δομής της λιγνίνης. ( *π-υδρόξυφαινυλο* , *συρίγγυλο* και *γουαϊάκυλο* τμήματα που προέρχονται αντίστοιχα από την *π-κουμαρυλική* αλκόολη , την *σιναπυλική* αλκόολη και την *κωνιφερυλική* αλκόολη.) [10]

Η συνεισφορά των τριών μονομερών αλκοόλης σε ένα μακρομόριο λιγνίνης διαφέρει από περίπτωση σε περίπτωση και εξαρτάται από την πηγή που προέρχεται το πολυμερές. Η λιγνίνη από γυμνόσπερμο (*softwood*) αποτελείται κυρίως από την κωνιφερυλική αλκόολη ενώ εκείνη που προέρχεται από αγγειόσπερμο (*hardwood*) είναι ένα μίγμα που αποτελείται από κωνιφερυλική και σιναπυλική αλκόολη. Πρόσθετα, η λιγνίνη που προέρχεται από γρασίδι και χλόη, περιέχει και τα τρία μονομερή σιναπυλικής, κωνιφερυλικής και *π-κουμαρυλικής* αλκοόλης στο πολυμερές της. Η απόλυτη μελέτη της δομικής σύστασης της λιγνίνης έχει αποδειχθεί εξαιρετικά πολύπλοκη καθώς τα αντίστοιχα μονομερή αλκοολών του πολυμερούς συνδέονται μεταξύ τους με πολλούς διαφορετικούς τύπους δεσμών. Αυτοί οι τύποι δεσμών εμπεριέχουν δεσμούς άνθρακα-άνθρακα ή δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου-άνθρακα (αιθέρας) ενώ ενδέχεται να εμπλέκονται στους δεσμούς και ο αρωματικός δακτύλιος και τα τρία άτομα άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας των μονομερών αλκοόλης [11].

## 1.5 Άλλα Συστατικά του Χαρτιού

Στα περαιτέρω συστατικά του χαρτιού, πέραν των τριών βασικών δομικών συστατικών, εμπεριέχονται και άλλα συστατικά τα οποία μπορεί να είναι πρόσθετα ή προσμείξεις και ακαθαρσίες που προέρχονται από την πρώτη ύλη ή από τα στάδια επεξεργασίας κατά την παραγωγή χαρτοπολτού. Σύμφωνα τον Ζερβό, τα πρόσθετα συστατικά του χαρτιού ενδέχεται να είναι [12]:

- *Υλικά επιβάρυνσης και επικάλυψης καολίνης, ανθρακικό ασβέστιο ή οξείδιο του τιτανίου.*

Τα τελευταία χρόνια προτιμάται η χρήση ανθρακικού ασβεστίου. Αυτά τα πρόσθετα αποσκοπούν στη δημιουργία λείας επιφάνειας στο χαρτί ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη εναπόθεση μελανιού. Με αυτό τον τρόπο το χαρτί γίνεται περισσότερο κατάλληλο για γραφή ή εκτύπωση. Συμπληρωματικά, με

την προσθήκη των προαναφερθέντων συστατικών αυξάνεται το βάρος και η αδιαφάνεια του χαρτιού και μειώνεται το πορώδες αποδίδοντας στιλπνή επιφάνεια.

- *Υλικά Υδροφοβίωσης.*  
Πρόκειται για υλικά όπως φυσικές ή συνθετικές ρητίνες, άμυλο και ζελατίνη. Όπως αναφέρεται και παρακάτω στην εργασία, έχουν ενοχοποιηθεί για τη παραγωγή όξινου χαρτιού, το οποίο είναι επιρρεπές στην γήρανση με μικρό χρονικό διάστημα ζωής. Παρόλα αυτά, προσδίδουν αδιαβροχοποίηση και ελαττώνουν την απορρόφηση του μελανιού με αποτέλεσμα να καθίσταται η γραφική ύλη καταλληλότερη. Συνηθισμένη φυσική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε τον 19<sup>ο</sup> – 20<sup>ο</sup> αιώνα για αυτό το σκοπό είναι το κολοφώνιο με κύριο οργανικό οξύ το αβιετικό οξύ.
- *Στυπτηρία K-Al ή Θεϊκό Αργίλιο.*  
Αποσκοπεί στην καθίζηση των ρητινών κατά την επεξεργασία του χαρτοπολλτού. Όπως αναφέρεται και παρακάτω στην εργασία, τα ιόντα Al σε συνδυασμό με αυξημένη υγρασία, αυξάνουν την οξύτητα του χαρτιού με αποτέλεσμα το μικρό χρονικό διάστημα ζωής του.
- *Διάφορες Χρωστικές.*
- *Ενισχυτικά Λαμπρότητας.*  
Πρόκειται για χρωστικές ή φθορίζουσες ουσίες των οποίων η χρήση αποσκοπεί στην κάλυψη του κίτρινου χρώματος κατά την παλαίωση του χαρτιού. Σύμφωνα με τους Leclerc & Flieder (1992) όπως αναφέρονται από τον Ζερβό (σελ 43) [12], παρότι δεν έχουν ενοχοποιηθεί για επιταχυμένη γήρανση χαρτιού προτείνεται να αποφεύγεται η προσθήκη τους σε χαρτιά υψηλής ποιότητας.

Όσον αφορά στις προσμείξεις και στις ακαθαρσίες συγκαταλέγονται τα παρακάτω :

- *Ιόντα Βαρέων Μετάλλων (κυρίως Fe, Cu).*  
Σύμφωνα με τους Shahani & Hengemihle (1986) όπως αναφέρονται από τον Ζερβό (σελ 35) [12], καταλύουν την οξείδωση της κυτταρίνης και επηρεάζουν την ποιότητα του χαρτιού στη πάροδο του χρόνου. Επιπροσθέτως, όπως αναλύεται και παρακάτω στην εργασία, τα ιόντα σιδήρου  $Fe^{3+}$  συμπεριφέρονται σαν οξέα στο νερό, όπου μέσω της υγρασίας, αυξάνουν την οξύτητα στο χαρτί και οδηγούν σε όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης.
- *Ανθρακικό Ασβέστιο και Ανθρακικό Μαγνήσιο.*  
Προκύπτουν μέσω της σκληρότητας του νερού επεξεργασίας ή από την επεξεργασία κουρελιών με υδροξείδιο του ασβεστίου. Τα κουρέλια τον 18<sup>ο</sup> αιώνα χρησιμοποιούνταν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτιού. Αυτά τα ανθρακικά άλατα αποδίδουν εξαιρετική αντοχή στη φυσική γήρανση σε παλιά χαρτιά.

## 1.6 Χαρτιά Υδατογραφίας

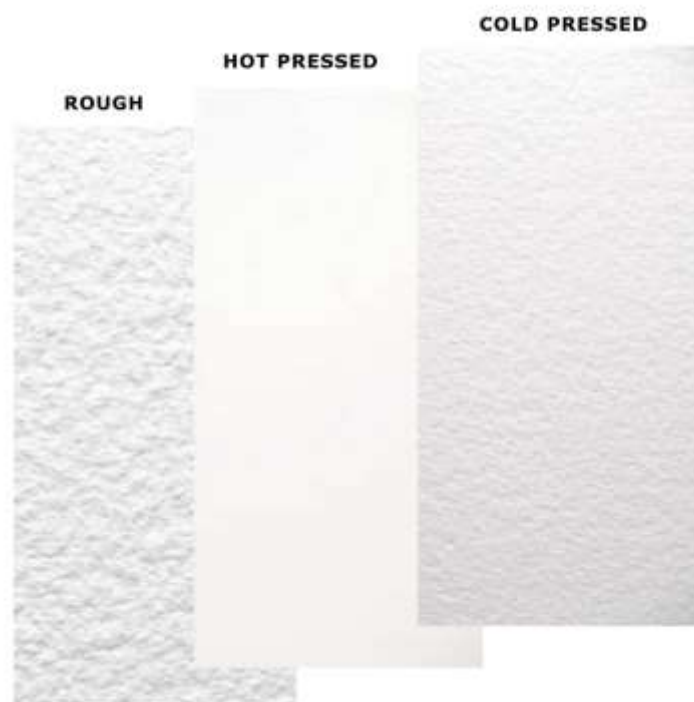
Σύμφωνα με την Μουτσάτσου [13], το καλλιτεχνικό χαρτί έχει διαφορετικές απαιτήσεις που σχετίζονται με τον σκοπό και την χρήση του. Στα χαρτιά που αποσκοπούν στην τέχνη, διαδραματίζουν μεγάλο ρόλο κριτήρια και χαρακτηριστικά που έχουν να κάνουν με την αισθητική, την εμφάνιση και την αίσθηση που αποδίδει αυτό το μέσο καλλιτεχνικής σύνθεσης. Όταν, λοιπόν, εισάγονται έννοιες υποκειμενικού χαρακτήρα σε ένα προϊόν, δημιουργείται τεράστια ποικιλία συνθέσεων και συνταγών στη βιομηχανία καλλιτεχνικού χαρτιού ενώ ταυτοχρόνως ευδοκιμεί η χειροποίητη παραγωγή του. Έτσι, πέραν από τις απαιτήσεις που υπάρχουν σε χημικό και μικροσκοπικό επίπεδο σε ένα οποιοδήποτε μέσο γραφικής ύλης, όπως για παράδειγμα η ανθεκτικότητα, η λαμπρότητα, η αντοχή στον χρόνο κ.α. , τα καλλιτεχνικά χαρτιά προσθέτουν και άλλους προαπαιτούμενους παράγοντες, όπως η οπτική διαπερατότητα, η ομοιόμορφη και αναπαραγωγίσιμη κατανομή και υφή καθώς και συγκεκριμένη απορροφητικότητα χρώματος.

Από χημικής άποψης, τα χαρτιά υδατογραφίας, ως επί το πλείστον, χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη χημική χαρτομάζα που περιέχει σε μεγάλο ποσοστό ακυτταρίνη ή ίνες βαμβακιού. Παλαιότερα, είχαν χρησιμοποιηθεί και 100% βαμβακερά ή λινά ράκη όπου απέδιδαν ινίδια βαμβακιού. Με αυτό τον τρόπο, η πρώτη ύλη αποδίδει μία τόσο *καθαρή μορφή κυτταρίνης* όπου απαιτείται ελάχιστη και ήπια κατεργασία ούτως ώστε να αποδοθεί μια κατάλληλη λευκή ίνα που θα χρησιμοποιηθεί στη χαρτοποιία. Από αυτό το σημείο και πέρα, οι διαφορές σε σχέση με το τυπικό χαρτί γραφής ή εκτύπωσης έγκεινται στην διαδικασία επεξεργασίας. Ειδικότερα, σημαντικό ρόλο στην παραγωγή χαρτιού υδατογραφίας κατέχει η διαδικασία κολλαρίσματος, η οποία ελέγχει το ποσοστό του νερού που θα απορροφηθεί από το χαρτί. Εάν το κολλάρισμα είναι κατάλληλο, τότε το αποτέλεσμα της ανάμιξης το χρωμάτων που χρησιμοποιούνται από τον καλλιτέχνη θα κατανεμηθεί στο χαρτί με ομοιόμορφο και επαναλήψιμο τρόπο. Σε αντίθετη περίπτωση, εάν χρησιμοποιηθεί ένα χαρτί που δεν έχει υποστεί κολλάρισμα, το συνονθύλευμα και ο συνδυασμός των χρωμάτων που έχει επιλέξει ο καλλιτέχνης διαχέεται στο μέσο. Βέβαια, το γεγονός αυτό δεν είναι απαραίτητα αρνητικό χαρακτηριστικό καθώς σχετίζεται με την επιλογή της εκάστοτε τεχνικής (π.χ. wet on wet). Προσθέτως, πολλές φορές το κολλάρισμα του καλλιτεχνικού χαρτιού γίνεται ξανά από τον καλλιτέχνη για να μειωθεί περαιτέρω η απορροφητικότητα του μέσου. Συμπληρωματικά στις ιδιαιτερότητες των χαρτιών υδατογραφίας, σε ορισμένες περιπτώσεις τα χαρτιά τεντώνονται σε ένα δευτερεύον υπόστρωμα για να αποφευχθεί το ζάρωμα. Αυτό συμβαίνει κυρίως σε ελαφριά ή σε μετρίου βάρους χαρτιά, καθώς τα βαριά χαρτιά (250g/m) δεν απαιτούν αυτή την διαδικασία.

Οι σύγχρονοι βιομηχανικοί μέθοδοι παραγωγής τέτοιου τύπου χαρτιών χρησιμοποιούν ινίδια βαμβακιού, δηλαδή καθαρή κυτταρίνη, όπου στις δεξαμενές προστίθενται τα υλικά κολλαρίσματος. Ύστερα από τις συνήθειες και κοινές διαδικασίες στη χαρτοποιία, η περίσσεια νερού για το καλλιτεχνικό χαρτί αφαιρείται μέσω συμπίεσης και αυτό είναι το στάδιο στο οποίο δημιουργείται η χαρακτηριστική υφή των χαρτιών υδατογραφίας (Βλ. Εικόνα 1.8). Προκειμένου να διατηρηθούν ή να γίνουν παραλλαγές της χαρακτηριστικής υφής, τα καλλιτεχνικά χαρτιά αφήνονται οριζόντια ή κρεμιούνται ούτως ώστε να στεγνώσουν. Κατά την διαδικασία του

στεγνώματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποια πηγή θέρμανσης ή αφήνονται στον ατμοσφαιρικό αέρα. Εάν πρόκειται για καλλιτεχνικά χαρτιά πολύ υψηλής ποιότητας, αφότου στεγνώσουν, περνούν ξανά από την διαδικασία κολλαρίσματος και στεγνώνουν εκ νέου. Με αυτό τον τρόπο παράγονται καλλιτεχνικά χαρτιά υδατογραφίας με επιφάνειες που χαρακτηρίζονται ως Rough (R) , NOT ή Cold Pressed (C.P.) και Hot Pressed (H.P.).

Γενικώς, στα χαρτιά καλής ποιότητας (και στα καλλιτεχνικά) αποφεύγεται η προσθήκη πολλών χημικών αντιδραστηρίων και, η παραγωγή με πρώτη ύλη την όσο πιο καθαρή κυτταρίνη, στοχεύει στην δημιουργία χαρτιού με ανθεκτικότητα, οπτική διαπερατότητα στα χρώματα, ομοιόμορφη κατανομή χρώματος, χαρακτηριστική υφή και εναπόθεση του χρωματικού μίγματος με επαναλήψιμο τρόπο.



**Εικόνα 1.8:** Η επιφάνεια και η «υφή» των καλλιτεχνικών χαρτιών. Από αριστερά προς τα δεξιά παρουσιάζεται το είδος Rough (R) , Hot Pressed (H.P.) και NOT ή Cold Pressed (C.P.) [14].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Φυσική Γήρανση του Χαρτιού

### 2.1 Εισαγωγή

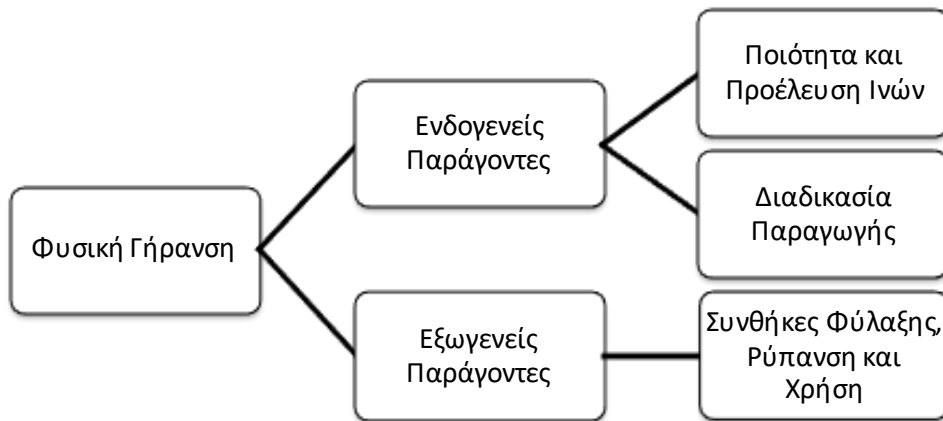
Το χαρτί επιδέχεται αναπόφευκτα ένα μέρος φυσικής φθοράς λόγω αλληλεπίδρασης του με το περιβάλλον σε σχέση με την σύστασή του. Με την πάροδο του χρόνου, ανάλογα με την εκάστοτε σύνθεση του χαρτιού, εξωτερικοί παράγοντες προάγουν μηχανισμούς που οδηγούν το χαρτί στο να αναπτύξει μη επιθυμητά χαρακτηριστικά στη μακροσκοπική του εικόνα, τα οποία διαφαίνονται ως φυσική γήρανση. Με αυτό τον τρόπο, το χαρτί χάνει την αρχική του σύσταση που είχε κατά την πρωταρχική παραγωγή του και αλλοιώνονται τα χαρακτηριστικά και κατά συνέπεια οι ιδιότητες που προοριζόταν να έχει.

Στη φυσική γήρανση σε ένα χαρτί υπάρχουν παράγοντες που το επηρεάζουν και το προδιαθέτουν, ουσιαστικά, στο να αλλοιωθεί με την πάροδο ενός χρονικού διαστήματος ενώ έχουν μελετηθεί και οι υποφαινόμενοι μηχανισμοί που οδηγούν τελικά το σύστημα σε φθορά. Οι παράγοντες που επηρεάζουν και προδιαθέτουν το χαρτί στην αλλοίωση χωρίζονται σε ενδογενείς και εξωγενείς παράγοντες ενώ οι αντίστοιχοι μηχανισμοί και τρόποι φθοράς είναι χημικά, φυσικά, μηχανικά και βιολογικά μονοπάτια. Να σημειωθεί ότι, ως ενδογενείς παράγοντες ονομάζονται οι παράμετροι οι οποίοι προκαλούν οι ίδιοι φθορά σε ένα χαρτί, όπως για παράδειγμα η παρουσία της λιγνίνης, ενώ συμπεριλαμβάνονται και οι παράγοντες που υπάρχουν στο χαρτί και το προδιαθέτουν να επιδεχθεί φθορά και γήρανση, όπως για παράδειγμα η οξύτητα του η οποία επάγει την όξινη υδρόλυση. Απεναντίας, ως εξωγενείς παράγοντες θεωρούνται οι τυχούσες συνθήκες στις οποίες εκτίθεται το χαρτί και συμβάλουν, συνεργιστικά και μη, στην αλλοίωση του, όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία. Επομένως, γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχει ένα πολύπλοκο και περίπλοκο δίκτυο παραγόντων και παραμέτρων που συνεργιστικά οδηγούν σε αυτό που αντιλαμβάνεται και χαρακτηρίζει το ανθρώπινο μάτι ως φυσική φθορά.



**Εικόνα 2.1:** Δείγμα παλαιωμένου χαρτιού που έχει υποστεί διάφορους τύπους φθοράς [15].

Επιγραμματικά, οι ενδογενείς παράγοντες που οριοθετούν την ανταπόκριση του χαρτιού στους εξωτερικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες είναι η ποιότητα και η προέλευση των ινών καθώς και η διαδικασία παραγωγής του χαρτιού. Από την άλλη, οι εξωγενείς παράγοντες που συμβάλουν και οδηγούν σε φθορά του χαρτιού είναι οι συνθήκες φύλαξης, η ρύπανση του περιβάλλοντος καθώς και η χρήση με την πάροδο του χρόνου. Στην ποιότητα και στη προέλευση των ινών ως παράμετρος προδιάθεσης φθοράς από εξωγενείς παράγοντες συγκαταλέγονται ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης, ο βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και οι διαστάσεις των ινών της. Όσον αφορά στην διαδικασία παραγωγής, σημαντικότερο ρόλο διαδραματίζει η οξύτητα του χαρτιού ενώ επηρεάζουν η μέθοδος πολτοποίησης και λεύκανσης, ο βαθμός χτυπήματος, η μέθοδος και οι συνθήκες κατασκευής, τα πρόσθετα και το σύστημα υδροφοβίωσης του χαρτιού καθώς και η μόλυνση από ιόντα μετάλλων.



**Εικόνα 2.2:** Οπτική κατηγοριοποίηση των παραγόντων που σχετίζονται με την φυσική γήρανση του χαρτιού.

## 2.2 Ενδογενείς Παράγοντες Φυσικής Φθοράς του Χαρτιού

Σύμφωνα με τον Ζερβό [12], η ποιότητα και η προέλευση των ινών έχουν άμεση συσχέτιση με το είδος του φυτού και την ποιότητα της πρώτης ύλης του εκάστοτε επιλεγμένου φυτού.

### 2.2.1 Ποιότητα και Προέλευση Ινών

Από τα προαναφερθέντα επηρεάζονται :

1. *Ο Βαθμός Πολυμερισμού της Κυτταρίνης.*

Προκειμένου ένα παραγόμενο χαρτί να έχει παρατεταμένο διάστημα ζωής και αντοχή σε εφελκυστικές και θλιπτικές τάσεις, πρέπει να έχει μεγάλο βαθμό πολυμερισμού. Να σημειωθεί ότι, όταν το χαρτί υπόκειται σε χημικές επεξεργασίες και υποβάλλεται στις εκάστοτε μεθόδους παραγωγής, δύναται να μειωθεί ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης του χαρτιού με αποτέλεσμα το ίδιο να καθίσταται περισσότερο ευαίσθητο σε φθορά.

2. *Ο Βαθμός Κρυσταλλικότητας της Κυτταρίνης.*

Όπως έχει προαναφερθεί στη παρούσα εργασία, οι μικροκρυσταλλίτες προσδίδουν αντοχή στο χαρτί και δεν επιτρέπουν την πρόσβαση χημικών παραγόντων στο εσωτερικό τους λόγω της δομής τους. Άμεση απόρροια αυτού είναι το γεγονός ότι άμορφες περιοχές που διαθέτουν χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας είναι περισσότερο επιρρεπείς σε μεταβολές. Επομένως, όταν ο βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης είναι χαμηλός και κατ'έπекταση αυξάνονται οι άμορφες περιοχές, το χαρτί σε μικροσκοπικό επίπεδο γίνεται πιο επιρρεπές σε φθορά.

3. *Οι Διαστάσεις των Ινών.*

Το μέγεθος των ινών και των συνδέσμων που αυτές δημιουργούν μακροσκοπικά ,έχει αντίκτυπο στην μηχανική αντοχή του χαρτιού. Συμπερασματικά, πρώτες ύλες και φυτά που διαθέτουν ίνες ακατάλληλες για την δεδομένη μέθοδο επεξεργασίας αυξάνουν την προδιάθεση του χαρτιού σε φθορά.

### 2.2.2 Διαδικασία Παραγωγής

Στη συνέχεια, η διαδικασία παραγωγής που σχετίζεται με τις μεθόδους που επεξεργάζεται η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται, επηρεάζει χαρακτηριστικά του



χαρτιού που το προδιαθέτουν να φθαρεί. Πιο συγκεκριμένα, διαδικασίες παραγωγής που επηρεάζουν είναι :

### 1. Μέθοδος Πολτοποίησης.

Έχει αναφερθεί ότι μη κυτταρινικά συστατικά της πρώτης ύλης καθιστούν το χαρτί περισσότερο επιδεκτικό σε φθορές, όπως για παράδειγμα η λιγνίνη μέσω φωτοαποικοδόμησης ή οξειδωτικών αντιδράσεων από τις ελεύθερες ρίζες. Οι μέθοδοι πολτοποίησης αποσκοπούν στην αφαίρεση αυτών των μη κυτταρινικών συστατικών σε διαφορετικό βαθμό κάθε φορά, ανάλογα με την εκάστοτε μέθοδο. Εάν μετά την επιλεγμένη μέθοδο πολτοποίησης δεν έχουν αφαιρεθεί επαρκώς και στον επιθυμητό βαθμό τα μη κυτταρινικά συστατικά, τότε το χαρτί παραμένει με μόρια, η παρουσία των οποίων αυξάνει την επιδεκτικότητα σε φθορά. Να σημειωθεί ότι, οι μηχανικοί πολτοί που διαχωρίζουν τις ίνες του ξύλου με μηχανική επεξεργασία, αφήνουν αρκετά κατάλοιπα λιγνίνης. Απεναντίας, οι χημικοί πολτοί, δηλαδή οι πολτοί που επεξεργάζονται το ξύλο με χημικά όπως η μέθοδος των θειωδών, της σόδας ή των θεικών, αφαιρούν αποδοτικότερα την λιγνίνη με μείωση της απόδοσης. Έτσι, συμπεραίνεται ότι οι μηχανικοί πολτοί καθίστανται ασταθέστεροι από τους αντίστοιχους χημικούς πολτούς οπότε και έχουν μικρότερες αντοχές στην φθορά.

### 2. Μέθοδος Λεύκανσης.

Η λεύκανση είναι μία χημική επεξεργασία μέσω της οποίας επιτυγχάνεται η αύξηση της λαμπρότητας του χαρτιού που παράγεται. Αυτή η διαδικασία επιτυγχάνεται μέσω της διαλυτοποίησης ή αφαίρεσης των έγχρωμων συστατικών από τον πολτό της πρώτης ύλης με χρήση οξειδωτικών αντιδραστηρίων και μέσων όπως το χλώριο, το διοξείδιο του χλωρίου και υποχλωριώδη άλατα τους, το οξυγόνο, το υπεροξείδιο του οξυγόνου, το όζον κ.α.. Η δράση των οξειδωτικών, και ειδικά του χλωρίου, μειώνει την αντοχή των ινών και διασπάει την κυτταρίνη με οξειδο-υδρολυτικές αντιδράσεις οδηγώντας το σύστημα σε παραγωγή όξυ- και υδρόξυκυτταρινών. Τελικά, η χημική σταθερότητα του μικροσκοπικού συστήματος του χαρτιού μειώνεται όσο αυξάνονται οι οξειδωμένες ομάδες, όπως τα καρβονύλια, και το σύστημα είναι πιο επιδεκτικό σε φθορά ύστερα από επεξεργασία λεύκανσης με οξειδωτική δράση.

### 3. Βαθμός Χτυπήματος του Χαρτοπολτού

Το χτύπημα είναι μια διαδικασία η οποία διαχωρίζει τις ίνες της πρώτης ύλης και δημιουργεί ινίδια όπου με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η επιφάνεια διεπαφής των ινών και επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μηχανική αντοχή. Παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τον βαθμό φθοράς, όπως είναι για παράδειγμα η μηχανική αντοχή, η υδροαπορροφητικότητα και η χημική σταθερότητα του χαρτιού σχετίζονται με τον βαθμό χτυπήματος του.

#### 4. Μέθοδος και Συνθήκες Κατασκευής.

Πρόκειται για τον εξοπλισμό της επεξεργασίας και σχετίζεται με παράγοντες όπως η ταχύτητα της μηχανής και την θερμοκρασία και την πίεση κατά την πολτοποίηση. Επομένως, είναι μία παράμετρος που συμμετέχει εμμέσως στη δημιουργία συνθηκών που θα επιβαρύνουν τις πιθανότητες φθοράς του χαρτιού, όπως για παράδειγμα τον τρόπο διασύνδεσης των ινών.

#### 5. Πρόσθετα και Σύστημα Υδροφοβίωσης.

Στο χαρτί συμβαίνει να εμπεριέχονται και διάφορα πρόσθετα, μεταξύ των οποίων και τα υλικά υδροφοβίωσης. Τα υλικά υδροφοβίωσης, σύμφωνα με τον Ζερβό (σελ 35) [12] είναι φυσικές ή συνθετικές ρητίνες, άμυλο, και ζελατίνη τα οποία μειώνουν την απορρόφηση του μελανιού και καθιστούν το χαρτί περισσότερο αδιάβροχο. Ενδεικτικά, κατά τον 19<sup>ο</sup> -20<sup>ο</sup> αιώνα κατά την χρήση κολοφωνίου, μίας φυσικής ρητίνης, γινόταν παραγωγή όξινου χαρτιού. Όπως έχει προαναφερθεί στην παρούσα εργασία, η οξύτητα του χαρτιού διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην επιδεκτικότητα του στη φθορά. Συμπληρωματικά, άλλες κατηγορίες πρόσθετων που συμβάλλουν στην ευαισθητοποίηση του χαρτιού στην φθορά είναι υλικά επιβάρυνσης και επικάλυψης (*fillers-coatings*), στυπτηρία K-Al, διάφορες χρωστικές και ενισχυτικά λαμπρότητας. Όλα τα προαναφερθέντα επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες και τη χημική σταθερότητα του παραγόμενου χαρτιού.

#### 6. Μόλυνση με ιόντα μετάλλων.

Τα ιόντα μετάλλων, όπως για παράδειγμα τα ιόντα σιδήρου (Fe) και χαλκού (Cu) μπορεί να βρίσκονται ως προσμείξεις και ακαθαρσίες στο προϊόν που επεξεργάζεται. Τα ιόντα αυτά προδιαθέτουν το χαρτί σε φθορά λόγω του ότι καταλύουν την οξείδωση της κυτταρίνης και μειώνουν την χημική σταθερότητα του μικροσκοπικού συστήματος.

#### 7. Οξύτητα.

Η οξύτητα του χαρτιού διακατέχει ίσως τον σημαντικότερο ρόλο στο χρονικό διάστημα ζωής του χαρτιού και προέρχεται κυρίως από τα πρόσθετα και το σύστημα υδροφοβίωσης που χρησιμοποιείται στο παραγόμενο χαρτί. Προάγει χημικές φθορές που συμβαίνουν κατά την γήρανση του χαρτιού, όπως για παράδειγμα η όξινη υδρόλυση του.

## 2.3 Εξωγενείς Παράγοντες Φυσικής Φθοράς του Χαρτιού

Οι εξωγενείς παράγοντες σχετίζονται με τις συνθήκες που επικρατούν στο χώρο που υπάρχει ή φυλάσσεται το χαρτί, με την μόλυνση του περιβάλλοντος στο οποίο συνυπάρχει και με διαδικασίες φθοράς που σχετίζονται με την χρήση του χαρτιού. Πιο συγκεκριμένα, οι εξωγενείς παράγοντες φυσικής φθοράς του χαρτιού χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες :

- Φυσική Φθορά
- Χημική Φθορά
- Μηχανική Φθορά
- Βιολογική Φθορά

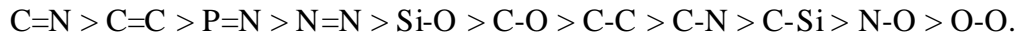
### 2.3.1 Φυσική Φθορά

Στη φυσική φθορά συγκαταλέγονται παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και η παρουσία φωτεινής ακτινοβολίας. Παρόλα αυτά, η γηραντική δράση των παραγόντων υπάρχει συνεργιστικά και η ύπαρξη του ενός παράγοντα θέτει συνθήκες φθοράς για έναν άλλον. Επομένως, ο διαχωρισμός που έχει γίνει στις κατηγορίες εξωγενών παραγόντων φθοράς του χαρτιού έχει γίνει χάριν κατανόησης και όχι λόγω ξεχωριστής δράσης και μακροσκοπικού αποτελέσματος της κάθε μίας ξεχωριστά.

- *Θερμοκρασία.*

Σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας η κυτταρίνη και τα άλλα μη κυτταρινικά συστατικά του χαρτιού υπόκεινται σε γήρανση με ταχύτερους ρυθμούς. Σε συνδυασμό με την υψηλή σχετική υγρασία που παρέχει το νερό όπου γίνονται αντιδράσεις υδρόλυσης της κυτταρίνης, η αυξημένη θερμοκρασία συμπληρώνει το περιβάλλον που ευνοεί την ανάπτυξη των μυκήτων και τη παρουσία εντόμων. Επιπρόσθετα, η αυξημένη θερμοκρασία δημιουργεί διασταυρούμενες διασυνδέσεις (*cross-linking*) και αποπολυμερισμό \* (ιδίως στα όξινα χαρτιά) όπου, ειδικότερα σε αρκετά υψηλές τιμές θερμοκρασίας, ενεργοποιείται η οξειδωτική διάσπαση της κυτταρίνης με συνολικό αποτέλεσμα την μείωση του βαθμού πολυμερισμού, την μείωση των αντοχών σε εφελκυστικές και θλιπτικές τάσεις, την αύξηση της οξύτητας και την υποβάθμιση των οπτικών ιδιοτήτων [16]. Σε συνέχεια, η ύπαρξη αυξημένης θερμοκρασίας μπορεί να δημιουργήσει ασταθείς χημικές ομάδες που ξεκινούν διαδικασίες φθοράς, όπως ελεύθερες ρίζες, διηγεργμένες μορφές μορίων και ιόντα. Για να δημιουργηθούν αυτές οι ασταθείς χημικές ομάδες λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, είτε προϋπάρχουν στη κυτταρίνη ως δραστικά κέντρα , όπως για παράδειγμα τις τερματικές ομάδες ή τους δεσμούς οξυγόνου (O-O) κατά τον πολυμερισμό, είτε αποδίδονται ως ακαθαρσίες και ιζήματα κατά την παραγωγή του χαρτιού. Να σημειωθεί ότι, σύμφωνα με την

Μουτσάτσου [13] , η θερμική σταθερότητα των δεσμών που μπορεί να περιλαμβάνονται στη δομή των πολυμερών φθίνει κατά την σειρά:



**Εικόνα 2.3:** Οπτική αποσύνθεση ενός είδους χαρτιού (Nomex-910) ύστερα από κατεργασία με θερμοκρασία. Η επεξεργασία έγινε με 120 °C για 24 ώρες, 120 °C για 72 ώρες, 150 °C για 24 ώρες, 150 °C για 72 ώρες, 180 °C για 24 ώρες και 180 °C για 72 ώρες αντίστοιχα.

*\*Σύμφωνα με τον Ζερβό [12], «η ενδοδιασύνδεση (cross-linking) και ο αποπολυμερισμός είναι ανταγωνιστικές αντιδράσεις και έτσι η εφελκυστική αντοχή περνάει από ένα μέγιστο και μετά αρχίζει και ελαττώνεται»*

- **Παρουσία Σχετικής Υγρασίας**

Με την παρουσία σχετικής υγρασίας η ίνα της κυτταρίνης διογκώνεται καθώς το χαρτί απορροφά περίπου το 5-10% του βάρους του σε νερό στις συνηθισμένες συνθήκες (20-25 °C και 50-60% RH). Να σημειωθεί ότι η διόγκωση της ίνας της κυτταρίνης συμβαίνει ως επί το πλείστον στη διάμετρο της διότι το μήκος της παραμένει σχεδόν ίδιο και δεν επηρεάζεται, ενώ η δυνατότητα της για απορρόφηση νερού μειώνεται ύστερα από επανειλημμένες διαβροχές και ξηράνσεις. Σε συνέχεια, η δυνατότητα απορρόφησης νερού από την κυτταρίνη βρίσκεται σε συνάρτηση με τον βαθμό κρυσταλλικότητας και την μικροδομή της κυτταρίνης, την ποσότητα του ήδη ροφημένου νερού καθώς και από την θερμοκρασία. Αυτό συμβαίνει επειδή οι μικροκρυσταλλίτες στις περιοχές με υψηλή κρυσταλλικότητα δεν αφήνουν πρόσβαση σε διαλύτες ώστε να εισχωρήσουν στο εσωτερικό τους, οι οποίοι μπορούν να αλληλεπιδράσουν τελικά με τις άμορφες περιοχές καθώς και το σύστημα των πόρων και κενών που υπάρχουν στο μακροσκοπικό επίπεδο. Σε συνδυασμό με την παρουσία των ημικυτταρινών, οι οποίες λειτουργούν ως προστατευτική υδρόφιλη επικάλυψη και απορροφούν την σχετική υγρασία, δημιουργείται μια εύπλαστη γέλη λόγω αλληλεπίδρασης τους με το νερό. Αυτή η γέλη, εκτός του ότι συμβάλει στην διόγκωση του χαρτιού με την απορρόφηση υγρασίας, επιτρέπει στις έντονα κρυσταλλικές περιοχές της κυτταρίνης να γλιστρούν και να απομακρύνονται μεταξύ

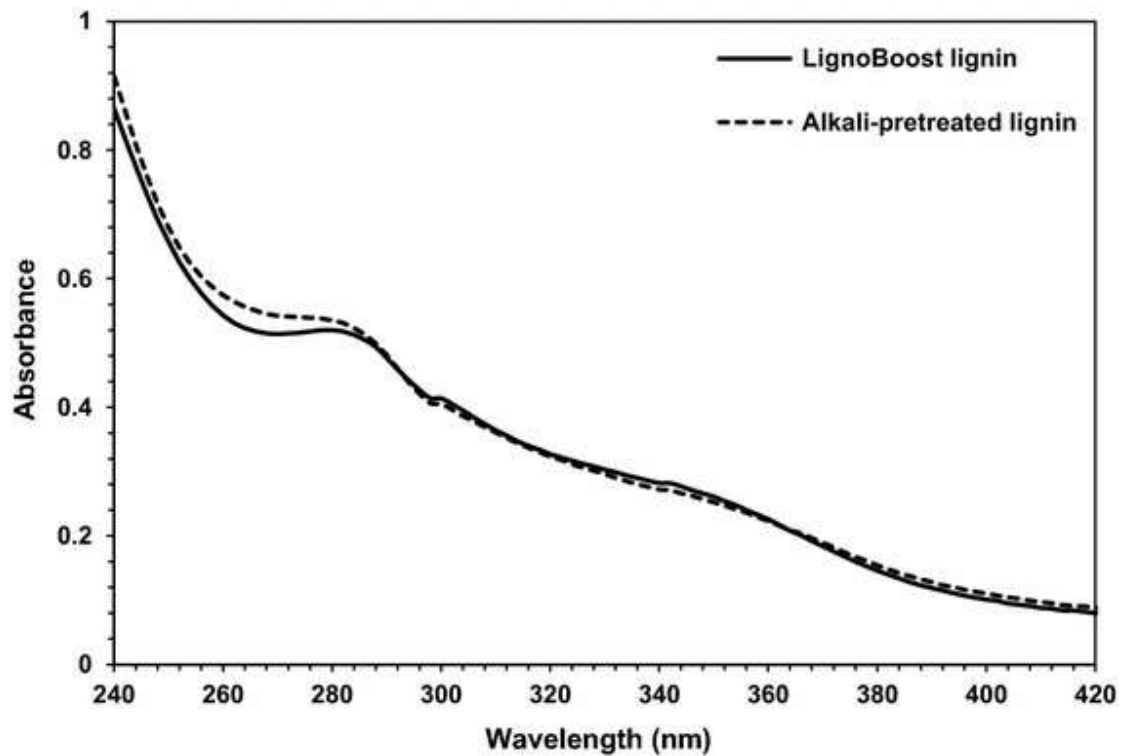
τους όταν το χαρτί επιδέχεται φορτία και τάσεις. Συμπληρωματικά σε αυτό, έχει δειχτεί ότι η παρουσία υγρασίας στο χαρτί αυξάνει την αντοχή του σε αναδιπλώσεις και τύλιξη. Επομένως, χαμηλά επίπεδα σχετικής υγρασίας μπορεί να οδηγήσουν σε ξήρανση και ψαθυροποίηση του χαρτιού. Επιπροσθέτως, με την παρουσία σχετικής υγρασίας το χαρτί φθείρεται μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης. Πιο συγκεκριμένα, στην όξινη υδρόλυση το νερό λαμβάνει μέρος ως αντιδρών, και έτσι με αύξηση της συγκέντρωσης του μέσω της παρουσίας υψηλής υγρασίας, η ταχύτητα υδρόλυσης αυξάνεται. Επιπλέον, σύμφωνα με τους Johansson et al (2000) όπως αναφέρεται από τον Ζερβό [12], η υψηλή σχετική υγρασία ευνοεί την απορρόφηση διοξειδίου του θείου ( $\text{SO}_2$ ) σε περιοχές με αυξημένους ατμοσφαιρικούς ρύπους όπου αυτά τα αέρια όξινα οξείδια μετατρέπονται και απορροφούνται ως οξέα στο χαρτί. Αθροιστικά σε αυτό το φαινόμενο, σύμφωνα με τους Slavin & Hanlan (1992) έχει αποδειχθεί ότι τα όξινα συστατικά μπορούν να μεταβούν από το εξώφυλλο στο αποθηκευμένο χαρτί σε υψηλές συγκεντρώσεις σχετικής υγρασίας. [12] Επομένως, μέσω της υγρασίας ευνοούνται συνθήκες που οδηγούν σε όξινη υδρόλυση η οποία φθείρει και καταστρέφει το χαρτί. Τέλος, οι απότομες διακυμάνσεις σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας οδηγούν τα αποθηκευμένα χαρτιά σε συνεχόμενη ανταλλαγή συστατικών μέσω απορρόφησης. Με αυτό τον τρόπο, οι συνεχόμενες αλλαγές στις διαστάσεις του χαρτιού δημιουργούν φθορές όπως το ζάρωμα, τον απολεπισμό του μελανιού, τα παραμορφωμένα εξώφυλλα και την ρηγμάτωση των επιστρώσεων. Επιπλέον, οι κυκλικές αυτές διακυμάνσεις της υγρασίας αποσυνθέτουν το χαρτί μέσω της χαλάρωσης των ήδη υπάρχουσών τάσεων του σε μικροσκοπικό επίπεδο. Έτσι, είναι δυνατόν να προκληθούν θραύσεις των αλυσιδών της κυτταρίνης οι οποίες θα δημιουργήσουν ελεύθερες ρίζες που μπορεί να αποτελέσουν την έναρξη αυτοοξειδωσης παρουσία οξυγόνου.

- *Παρουσία Φωτεινής Ακτινοβολίας*

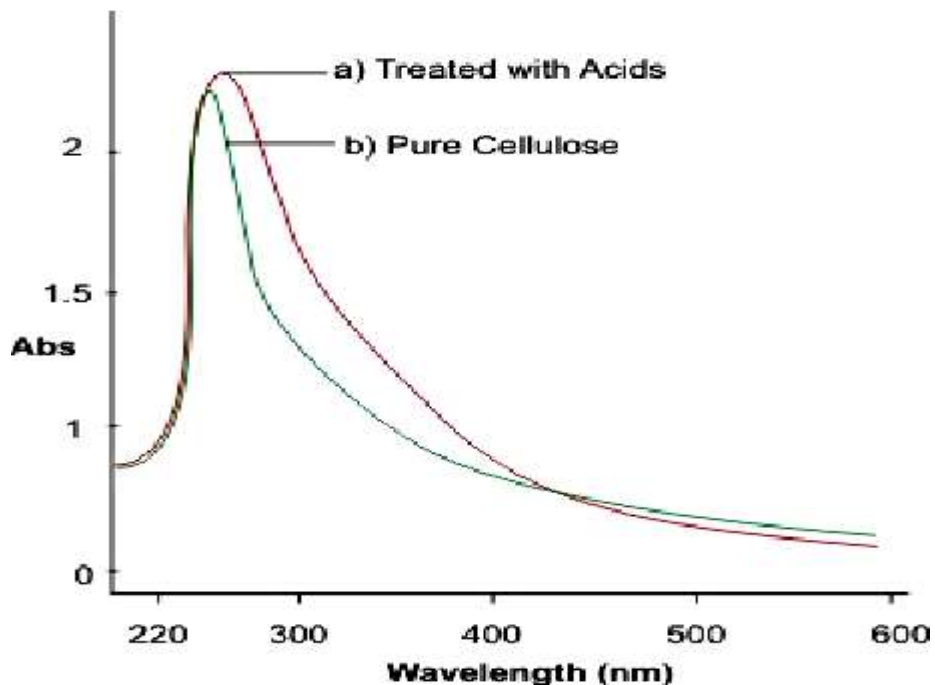
Το πιο χαρακτηριστικό μακροσκοπικό αποτέλεσμα που παρατηρείται σε ένα χαρτί κατά την φθορά του από έκθεση σε φωτεινή ακτινοβολία, είναι η αλλαγή στην απόχρωση. Το χαρτί που εκτίθεται σε φωτεινή ακτινοβολία κιτρινίζει και βρίσκεται σε συσχέτιση και με άλλους παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία, η περιεκτικότητα του χαρτιού σε φωτοευαίσθητα υλικά, όπως για παράδειγμα η λιγνίνη και τα ιόντα σιδήρου  $\text{Fe}^{3+}$ , καθώς εξαρτάται και από τον χρόνο έκθεσης και την γενική ποιότητα του χαρτιού. Σε γενικές γραμμές, οι μηχανισμοί βλάβης μέσω φωτεινής ακτινοβολίας προκύπτουν από την υδρόλυση της κυτταρίνης, η οποία μειώνει τον βαθμό πολυμερισμού της και μειώνει την ανθεκτικότητα σε εφελκυστικές και θλιπτικές τάσεις, και από την οξείδωση των υδροξυλομάδων (-OH) σε καρβονυλομάδες (-CH=O) ή καρβοξυλομάδες (-COOH) οι οποίες αποδίδουν κίτρινο χρωματισμό ή αυξάνουν την οξύτητα του χαρτιού αντίστοιχα.

Τα τρία βασικά συστατικά των φυτικών κυττάρων που βρίσκονται στην παραγωγική διαδικασία ως πρώτη ύλη στη δημιουργία χαρτιού, απορροφούν την φωτεινή ακτινοβολία σε διαφορετικά μήκη κύματος. Πιο συγκεκριμένα, η καθαρή κυτταρίνη δεν απορροφά καθόλου το ορατό φως, δηλαδή την φωτεινή ακτινοβολία μεγαλύτερη των 400nm. Αντιθέτως, απορροφά ισχυρά το υπεριώδες φως ακτινοβολίας μικρότερης των 200nm και εμφανίζει μία μέτρια απορρόφηση στα 260nm (Βλ. Εικόνα 2.5). Η τελευταία απορρόφηση, σύμφωνα με τους Bos (1972) και

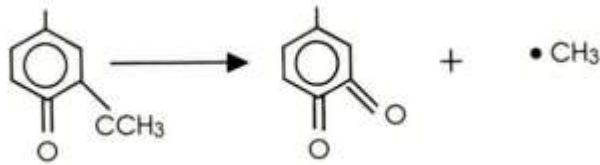
Hon (1975,1981) όπως αναφέρεται από τον Ζερβό [12], αποδίδεται στην ύπαρξη των καρβονυλικών ομάδων ή των κετονικών καρβονυλίων όπου θεωρούνται εκκινητές της φωτοχημικής αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, στην προαναφερθείσα μελέτη ακτινοβολήθηκε κυτταρίνη με ακτινοβολία 253,7 nm υπό κενό και παρατηρήθηκε αύξηση των κετονικών καρβονυλίων με αποτέλεσμα το κιτρίνισμα του χαρτιού. Αντιθέτως, όταν η κυτταρίνη ακτινοβολήθηκε με ακτινοβολία του ίδιου μήκους κύματος αλλά υπό περιβάλλον ξηρού αέρα, παρατηρήθηκε δημιουργία καρβοξυλικών ομάδων και λεύκανση στο χαρτί. Συμπληρωματικά, σύμφωνα με τους Hon(1981) , Gratan και Kronkright (1997) όπως αναφέρεται από την Μουτσάτσου [13], η ακτινοβολήση κυτταρίνης με υπεριώδη ακτινοβολία δημιουργεί υπεροξειδία και υδροϋπεροξειδία τα οποία υπόκεινται σε σχάση και δημιουργούν ελεύθερες ρίζες, οι οποίες πυροδοτούν περαιτέρω οξειδωτικές αντιδράσεις και μειώνουν την θερμική σταθερότητα του χαρτιού. Όσον αφορά στις ημικυτταρίνες, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με την κυτταρίνη με κάποιες βασικές διαφορές. Αυτές οι διαφορές έγκεινται στο γεγονός ότι οι ημικυτταρίνες είναι συγκεντρωμένες και στις άμορφες περιοχές της κυτταρίνης και με αυτό τον τρόπο είναι εύκολα προσβάσιμες από την φωτεινή ακτινοβολία. Με την απορρόφηση ακτινοβολίας σε αυτά τα σημεία, οι ημικυτταρίνες υφίστανται διασπάσεις και καταλήγουν σε μονοσακχαρίτες οι οποίοι αλλάζουν τις μηχανικές ιδιότητες και την ελαστικότητα του χαρτιού. Αναφορικά με την λιγνίνη, θεωρείται πως απορροφά φωτεινή ακτινοβολία μέγιστα στα 280nm και παρουσιάζει μικρότερη απορρόφηση στην περιοχή έως τα 400nm (Βλ. Εικόνα 2.5). Η τελευταία απορρόφηση οφείλεται στις καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες της λιγνίνης. Σύμφωνα με τον Kronkright (1997) όπως αναφέρεται από την Μουτσάτσου [13], οι ενεργές χημικές ομάδες που εντοπίζονται στο πολυμερές της λιγνίνης είναι διάφοροι τύποι αιθέρα, πρωτοταγή και δευτεροταγή υδροξύλια, καρβονύλια, καρβοξύλια και εστερικές ομάδες. Επίσης, υπάρχουν φαινολικά και αρωματικά μέρη στο μόριο τα οποία μπορούν εν δυνάμει να μετατραπούν σε φαινοξυλικές ρίζες. Μέσω οξειδωτικών αντιδράσεων, οι προαναφερθείσες ρίζες που δημιουργούνται μπορούν να μετατραπούν σε κινοειδές δομές και μεθυλικές ομάδες (Βλ. Εικόνα 2.6), οι οποίες είναι χρωμοφόρα κέντρα και συμβάλουν στην κίτρινη απόχρωση του χαρτιού και στην αύξηση της απορρόφησης της ακτινοβολίας στο φάσμα του ορατού φωτός.



**Εικόνα 2.4:** Διάγραμμα απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας στο φάσμα του υπεριώδους φωτός για το πολυμερές της λιγνίνης [18].



**Εικόνα 2.5:** Διάγραμμα απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας στο φάσμα του υπεριώδους φωτός για το πολυμερές της κυτταρίνης. Με πράσινο χρώμα εμφανίζεται η καθαρή κυτταρίνη ενώ με κόκκινο χρώμα η κυτταρίνη που έχει υποστεί την επεξεργασία οξέων [19].



**Εικόνα 2.6:** Σχηματισμός κινουειδών δομών μέσω της λιγνίνης που επιφέρουν χρωματική μεταβολή στο χαρτί [20].

Σε κάθε περίπτωση, ακτινοβόληση της κυτταρίνης με ιονίζουσες ακτινοβολίες όπως η ακτινοβολία γ, οδηγεί σε αποπολυμερισμό της κυτταρίνης, διασταυρούμενες συνδέσεις (*cross-linking*) και οξείδωση διάφορων παραγώγων της.

### 2.3.2 Χημική και Βιολογική Φθορά

Στην χημική φθορά εντοπίζονται οι αντιδράσεις υδρόλυσης και αντιδράσεις οξείδωσης, από εξωτερικούς ή και εσωτερικούς παράγοντες. Αυτές οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κυρίως σε προσιτά και ευάλωτα κέντρα, όπως οι άκρες των κυτταρινικών δομών και οι περιοχές με χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Παρόλα αυτά, επειδή όπως έχει αναφερθεί, οι δράσεις είναι συνεργιστικές και οι οξειδωτικές αντιδράσεις έχουν αναφερθεί εμμέσως στις προαναφερθείσες κατηγορίες φθοράς, σε αυτό το μέρος της εργασίας θα αναλυθούν οι αντιδράσεις υδρόλυσης. Οι αντιδράσεις υδρόλυσης χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, τις όξινες, τις αλκαλικές και τις ενζυματικές αντιδράσεις.

- *Όξινη Υδρόλυση.*

Η όξινη υδρόλυση λαμβάνει χώρα στις άμορφες περιοχές της κυτταρίνης, όπου όπως έχει προαναφερθεί είναι περισσότερο προσβάσιμες από διαλύτες και μόρια. Το αποτέλεσμα της υδρόλυσης είναι η μείωση του μήκους των αλυσιδών στις περιοχές με μικρό βαθμό κρυσταλλικότητας και κατ' επέκταση την αύξηση της κρυσταλλικότητας τοπικά. Αυτό οδηγεί σε περιορισμένη δυνατότητα των ινών για κατακράτηση νερού με αποτέλεσμα την ψαθυρότητα στο χαρτί καθώς οι ίνες έχουν πλέον χάσει την αντοχή τους. Επομένως, ένα χαρτί που έχει υποστεί όξινη υδρόλυση χάνει την ελαστικότητα του, υστερεί σε εφελκυστικές και θλιπτικές τάσεις και οδηγείται σε φθορά. Οι πηγές οξέος για την πραγματοποίηση μίας όξινης υδρόλυσης έχουν διάφορες πηγές προέλευσης, όπως η υδρόλυση των ιόντων  $Al^{3+}$  της στυπτηρίας K-Al, οι φυσικά περιεχόμενες καρβοξυλικές ομάδες των οξικών κυτταρινών ή οι παραγόμενες λόγω λεύκανσης, η μελάνη σιδήρου, οι όξινοι μεταβολίτες από μικροοργανισμούς που τρέφονται με το χαρτί και οι ρύποι της ατμόσφαιρας.

Η στυπτηρία K-Al (διπλό ένυδρο θεικό άλας καλίου-αργιλίου:  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ) χρησιμοποιήθηκε παλαιότερα για την καθίζηση της ρητίνης υδροφοβίωσης, που αναφέρθηκε στην παρούσα εργασία στα πρόσθετα

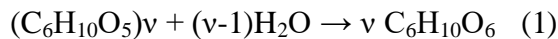


των χαρτοπολτών. Τα ιόντα  $Al^{3+}$ . εμφανίζουν όξινο χαρακτήρα κατά την διάλυση τους στο νερό. Χαρτιά που είχαν υποστεί τέτοιου τύπου επεξεργασία εμφανίζουν αυξημένη οξύτητα και υπόκεινται στην διαδικασία της όξινης υδρόλυσης.

Με την πάροδο του χρόνου, οι καρβοξυλικές ομάδες από όξινες κυτταρίνες ή όξινα συστατικά που έχουν παραχθεί κατά την επεξεργασία της λεύκανσης οδηγούν στην παραγωγή διάφορων οργανικών οξέων, όπως για παράδειγμα το μυρμηγκικό, το οξικό, το γαλακτικό και το οξαλικό οξύ. Σύμφωνα με τον Ζερβό [12], οι συγκεντρώσεις αυτών των οξέων ήταν ανιχνεύσιμες κατά την φυσική γήρανση του χαρτιού σε διάστημα λίγων ημερών σε συνηθισμένη θερμοκρασία. Αυτά τα οξέα έχουν την δυνατότητα να απορροφώνται από το χαρτί και να συγκεντρώνονται σε ποσότητες ικανές για να επηρεάσουν την διαδικασία της γήρανσης μέσω όξινης υδρόλυσης.

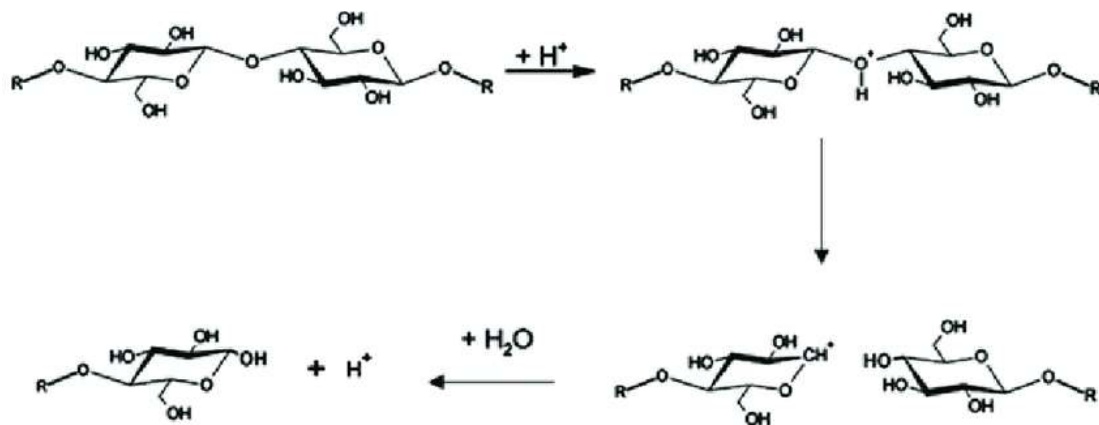
Σύμφωνα με τις έρευνες των (Van Gulik & Kersten-Pampiglione, 1994; Henniges & Potthast, 2008; Potthast et al., 2008) όπως αναφέρεται στον Ζερβό [12], η μελάνη σιδήρου περιέχει θειικό σίδηρο ( $FeSO_4$ ) όπου ο σίδηρος  $Fe^{2+}$  οξειδώνεται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο σε σίδηρο  $Fe^{3+}$ . Στη συνέχεια, ο τρισθενής σίδηρος υδρολύεται συμπεριφέρεται σαν οξύ όταν διαλύεται στο νερό. Με αυτό τον τρόπο, αυξάνεται η οξύτητα του χαρτιού και ευνοείται η διαδικασία της όξινης υδρόλυσης. Επιπρόσθετα, όπως έχει προαναφερθεί, η υψηλή σχετική υγρασία ευνοεί την απορρόφηση διοξειδίου του θείου ( $SO_2$ ) σε περιοχές με αυξημένους ατμοσφαιρικούς ρύπους όπου αυτά τα αέρια όξινα οξείδια μετατρέπονται και απορροφούνται ως οξέα στο χαρτί.

Γενικότερα, κατά την όξινη υδρόλυση μπορεί να γίνει πλήρης ή και μερική αντίδραση υδρόλυσης. Κατά την πλήρη υδρόλυση με ισχυρά οξέα ισχύει η ολική μετατροπή της κυτταρίνης σε γλυκόζη μέσω διάσπασης των γλυκοζιτικών δεσμών :



Κατά την μερική υδρόλυση με αραιά ή ασθενή οξέα δημιουργούνται υδροκυτταρίνες, οι οποίες είναι τα προϊόντα μερικής υδρόλυσης. Ουσιαστικά, η αλυσίδα της κυτταρίνης διασπάται σε μικρότερου μήκους αλυσίδες μέσω σχάσης του γλυκοζιτικού δεσμού και δημιουργία ενός νέο αναγόντος σακχάρου. Όταν μειώνεται το μήκος των αλυσιδών της κυτταρίνης, το χαρτί διαθέτει μειωμένη ελαστικότητα και γίνεται πιο ψαθυρό.

Σύμφωνα με τις μελέτες των Arney & Chapdelaine (1981), Arney & Novak (1982) (1981, 1982) και Zou et al. (1996) όπως αναφέρεται από τον Ζερβό [12], η όξινη υδρόλυση έχει μεγαλύτερη ταχύτητα σε σύγκριση με την αλκαλική και την ενζυματική υδρόλυση. Συμπληρωματικά σε αυτό, η αυξημένη σχετική υγρασία αυξάνει ακόμα περισσότερο την ταχύτητα της αντίδρασης καθώς το νερό συμμετέχει σαν αντιδρών στην διαδικασία της υδρόλυσης.



**Εικόνα 2.7 :** Σχηματικό διάγραμμα του μηχανισμού όξινης υδρόλυσης του πολυμερούς της κυτταρίνης μέσω διάσπασης του γλυκοζιτικού δεσμού των συνδεδεμένων μορίων [21].

- *Αλκαλική Υδρόλυση*

Αλκαλική υδρόλυση είναι η αντίδρασης διάσπασης, κυρίως, της κυτταρίνης υπό την επίδραση αλκαλίων ή υπό περιβάλλον με υψηλό pH. Από την υδρόλυση αυτής της υποκατηγορίας επηρεάζονται περισσότερο κυτταρίνες με μικρό μοριακό βάρος (<350) ενώ κυτταρίνες μεγαλύτερου μήκους αλυσίδας επιδέχονται μικρότερη αλλοίωση. Αναλόγως το είδος της πρώτης ύλης και κατ'επέκταση της κυτταρίνης που περιέχει, απαιτούνται διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης προκειμένου να συμβεί η αντίδραση. Για παράδειγμα, κυτταρίνη με υψηλό βαθμό πολυμερισμού, όπως είναι η α-κυτταρίνη, χρειάζεται πυκνά διαλύματα αλκαλίων σε υψηλές θερμοκρασίες. Απεναντίας, κυτταρίνες με υψηλό αριθμό άμορφων περιοχών υδρολύονται και με ηπιότερες συνθήκες με αραιά διαλύματα αλκαλίων. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον Ζερβό [12], υπάρχουν τέσσερις (4) κατηγορίες μηχανισμών υδρόλυσης της κυτταρίνης από αλκάλια (απουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου) :

1. *Αποικοδόμηση από το Ανάγον Άκρο:*

Ανάγον άκρο στην αλυσίδα της κυτταρίνης είναι αυτό που έχει ελεύθερο ημιακεταλικό υδροξύλιο (-OH). Το μόριο της γλυκόζης που βρίσκεται στο τέλος της αλυσίδας της κυτταρίνης και έχει την δυνατότητα να οξειδωθεί, αποσπάται και μετατρέπεται σε μίγμα όξινων συστατικών. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα υπό αραιή συγκέντρωση αλκαλίων με μέγιστη θερμοκρασία τους  $150^\circ C$ . Η σταδιακή μείωση του μήκους της αλυσίδας συμβαίνει μέχρι το ανάγον άκρο στο τέλος της να υποστεί ενδομοριακή ανακατάταξη και να μετατραπεί σε οξύ, ενώ αυτό παραμένει ακόμα πάνω στην αλυσίδα. Με αυτό τον τρόπο το άκρο σταθεροποιείται και η αντίδραση σταματάει.

2. *Αλκαλική Υδρόλυση των Γλυκοζιτικών Δεσμών:*

Γλυκοζιτικοί δεσμοί σε β-διαμόρφωση διασπώνται από αντιδράσεις β-απόσπασης που καταλύονται από αλκάλια σε χαμηλή συγκέντρωση. Συμπληρωματικά, N-γλυκοζιτικοί δεσμοί διασπώνται καταλύόμενοι από

αλκάλια, αλλά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες [22]. Σύμφωνα με τον Ζερβό [12], οι συνθήκες που απαιτούνται είναι , για παράδειγμα, ένα πυκνό διάλυμα βάσης στους 170°C. Οι συνθήκες αυτές οδηγούν στη διάσπαση ενός γλυκοζιτικού δεσμού δημιουργώντας κάθε φορά ένα νέο ανάγον άκρο, το οποίο μπορεί να αποικοδομηθεί με την προαναφερθείσα διαδικασία που αναλύθηκε παραπάνω.

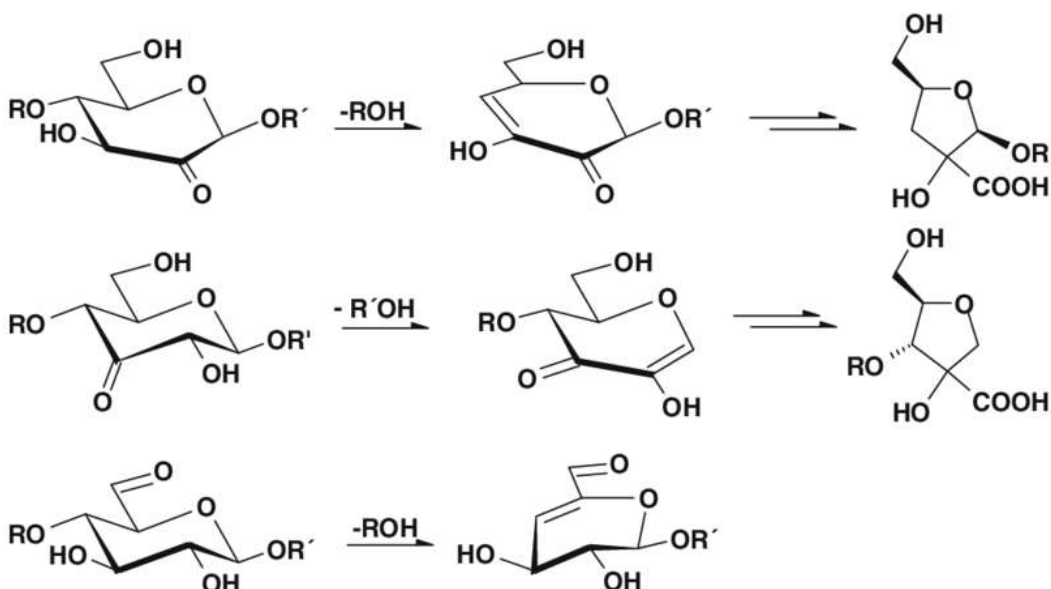
### 3. Διάσπαση των οξυκυτταρινών:

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στη παρούσα εργασία, υπάρχουν διάφορα αίτια δημιουργίας οξειδωμένης κυτταρίνης, δηλαδή κυτταρίνης με μεγάλο αριθμό καρβονυλίων. Μέθοδοι επεξεργασίας όπως η λεύκανση του χαρτιού ή εξωτερικοί παράγοντες φθοράς όπως η επίδραση της φωτεινής ακτινοβολίας, οδηγούν σε οξειδωμένα παράγωγα της κυτταρίνης. Η αντίδραση διάσπασης των οξυκυτταρινών συμβαίνει σε πολύ χαμηλές συγκέντρωσης βάσης και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για αυτό θεωρείται ότι είναι και ο κυριότερος μηχανισμός αποικοδόμησης ιστορικού χαρτιού μέσω αλκαλικής υδρόλυσης. Ως πηγή αλκαλίων μπορούν να προκύψουν στο χαρτί οι μέθοδοι αποξίνισης που γίνονται στο χαρτί για προστασία από όξινη υδρόλυση.

### 4. Σε Υψηλές Θερμοκρασίες

Σύμφωνα με τον Richards (1963) όπως αναφέρεται από τον Ζερβό [12] , η αλκαλική υδρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες (>200°C) ακολουθεί πολύπλοκους μηχανισμούς αποικοδόμηση με τελικά προϊόντα διάφορα οξέα μικρού μοριακού βάρους.

Ιδιαίτερη ευαισθησία παρουσιάζουν τα οξειδωμένα μέρη της κυτταρίνης όπου σε αυτά τα σημεία υπάρχει η μέγιστη επίδραση του αλκαλικού περιβάλλοντος.



**Εικόνα 2.8:** Μηχανισμός διάσπασης του γλυκοζιτικού μέσω β-απόσπασης σε οξειδωμένα δομές κυτταρίνης [23].

- *Ενζυματική Υδρόλυση*

Οι μικροοργανισμοί που ζουν πάνω στο χαρτί εκκρίνουν πληθώρα ενζύμων που ενδέχεται να προκαλέσουν την υδρόλυση του χαρτιού οδηγώντας το στη βιολογική φθορά. Τα ένζυμα είναι πρωτεΐνες με μία ιδιαίτερη περιοχή που ονομάζεται ενεργό κέντρο. Μέσω του ενεργού κέντρου, τα ένζυμα χρησιμοποιούν τις διαμοριακές δυνάμεις και προσανατολίζουν βέλτιστα τα μόρια ούτως ώστε να αντιδράσουν με κάποιο καθορισμένο τρόπο. Η εκάστοτε αντίδραση που θα λάβει χώρα καθορίζεται από την εκλεκτικότητα και την εξειδίκευση των ενζύμων. Σαν μηχανισμό δράσης, καθίσταται εφικτή η σταθεροποίηση των μεταβατικών καταστάσεων στα μόρια και καταλύονται αντιδράσεις με υψηλά ενεργειακές στερεοδιατάξεις. Σύμφωνα με τον Ζερβό [12], τα ένζυμα που προκύπτουν από τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών στη περίπτωση του χαρτιού είναι οι ενδογλυκανάσες, οι εξωγλυκανάσες και οι β-1,4-γλυκοζιδάσες. Αυτά τα ένζυμα διασπών τις αλυσίδες σε τυχαία σημεία, αποκόπτουν μόρια κελλοβιόζης από τα άκρα της αλυσίδας και διασπών μόρια κελλοβιόζης σε γλυκόζη, αντίστοιχα. Να σημειωθεί ότι, όπως σε όλες τις περιπτώσεις, ο μικρός βαθμός κρυσταλλικότητας ευνοεί αυτές τις αντιδράσεις υδρόλυσης.

### 2.3.3 Μηχανική Φθορά

Η μηχανική φθορά είναι μια κατηγορία γήρανσης που προκύπτει από κακό χειρισμό συντήρησης και δύναται να αποφευχθεί πλήρως. Σχετίζεται με μεταχείριση που οδηγεί σε σχισίματα, τσαλακώματα, τρύπες κ.α. Μια κατάλληλη επένδυση σε ένα χαρτί που πρόκειται δεχθεί πολλαπλούς χειρισμούς αποτρέπει τέτοια φαινόμενα. Συμπληρωματικά, σύμφωνα με τον Ζερβό [12] διάφορες απόπειρες επιδιόρθωσης τέτοιων βλαβών με χρήση κόλλας, ταινίας ή σελοτέιπ είναι μη ενδεδειγμένες και οδηγούν σε περαιτέρω καταστροφή του χαρτιού και μη αναστρέψιμα σημάδια από την κόλλα.



**Εικόνα 2.9:** Παράδειγμα απόπειρας επιδιόρθωσης με κολλητικές ταινίες σε χαρτί που έχει υποστεί μηχανική φθορά.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Αρχές Φασματοσκοπίας Φθορισμού

### 3.1 Εισαγωγή

Η φωτοφωταύγεια είναι η εκπομπή φωτός από οποιαδήποτε ουσία και λαμβάνει χώρα σε ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις. Σαν φαινόμενο, χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, το φαινόμενο του φθορισμού και το φαινόμενο του φωσφορισμού, ανάλογα με την φύση της διεγερμένης κατάστασης των ηλεκτρονίων. Σε γενική προσέγγιση, στην περίπτωση που ένα μόριο απορροφήσει φωτεινή ακτινοβολία, τότε η ενέργεια αυτής οδηγεί τα ηλεκτρόνια του μορίου να μεταβούν από τη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη σε μία από τις ενεργειακά υψηλότερες διεγερμένες καταστάσεις. Από αυτό το σημείο και μετά, η αποδιέγερση των διεγερμένων ηλεκτρονίων μπορεί να γίνει μέσω μη ακτινοβόλων διαδικασιών, όπως με την παραγωγή θερμότητας ή τη μετάδοση της ενέργειας σε γειτνιάζοντα ηλεκτρόνια, ή με την παραγωγή ακτινοβολίας. Στη δεύτερη περίπτωση, όπου παράγεται ακτινοβολία, αυτή προκύπτει από την αποβολή ενός μέρους της αρχικά απορροφηθείσας ακτινοβολίας με τη μορφή ακτινοβολίας φθορισμού ή φωσφορισμού.

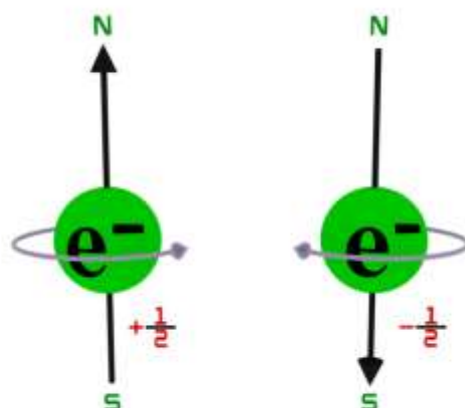
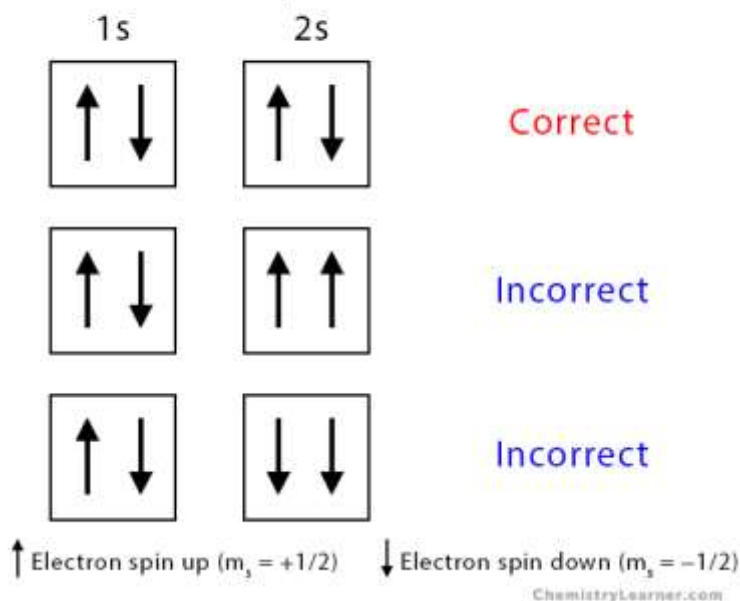
Στις περισσότερες περιπτώσεις, η εκπομπή φθορισμού προκύπτει σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από αυτά που αντίστοιχα απορροφήθηκαν κατά την διέγερση των ηλεκτρονίων της φθορίζουσας ουσίας. Ο υπολογισμός της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας φθορισμού επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό της ουσίας ή μορίου που φθορίζει, ενώ το φάσμα εκπομπής δύναται να δώσει πληροφορίες για την ταυτότητα και την σύσταση του φθορίζοντος υλικού.

### 3.2 Απαγορευτική Αρχή του Pauli

Το φαινόμενο του φθορισμού ερμηνεύεται μέσω των μοριακών τροχιακών και Αρχικά, η απαγορευτική αρχή του Pauli αναφέρει πως δεν είναι δυνατόν δύο ηλεκτρόνια σε ένα άτομο να έχουν τους ίδιους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς. Αυτό υποδεικνύει πως μέχρι δύο ηλεκτρόνια γίνεται να καταλαμβάνουν το ίδιο τροχιακό, και αναγκαστικά να έχουν αντίθετο ηλεκτρονιακό σπιν ώστε η τετράδα των κβαντικών αριθμών να διαφέρει. Σε αυτή την περίπτωση λέγεται πως υφίσταται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, το οποίο επειδή κατέχει αντίθετα σπιν, δεν εμφανίζει μαγνητικό χαρακτήρα και έτσι το μόριο ονομάζεται διαμαγνητικό. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου υπάρχουν μονήρη ηλεκτρόνια, δηλαδή μη συζευγμένα ηλεκτρόνια, τότε τα μόρια παρουσιάζουν μαγνητικό χαρακτήρα και ονομάζονται παραμαγνητικά [24].

## Pauli Exclusion Principle

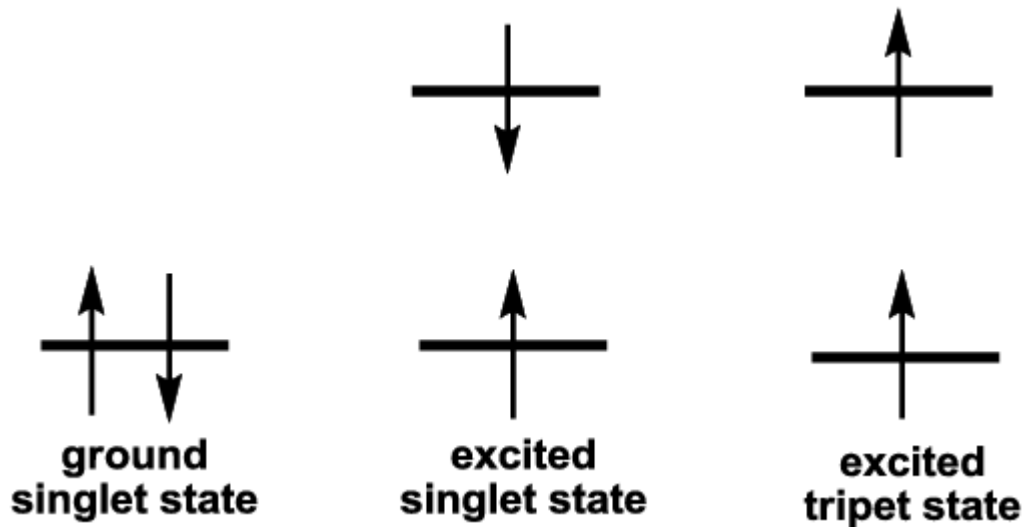
No two electrons can have the same set of quantum numbers



**Εικόνα 3.1:** Οπτική αποτύπωση της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Με το βέλος απεικονίζεται το ηλεκτρόνιο σε ένα τροχιακό, και η φορά του υποδεικνύει το σπιν. Στην δεύτερη εικόνα (κάτω) απεικονίζονται τα δύο σπιν για ένα ηλεκτρόνιο και οι αντίστοιχοι προσανατολισμοί τους [25].

Όταν όλα τα ηλεκτρονιακά σπιν σε μια μοριακή ηλεκτρονική διαμόρφωση είναι συζευγμένα, τότε ονομάζεται απλή κατάσταση. Σε αυτή την κβαντική κατάσταση δεν παρατηρείται σχάση των ηλεκτρονιακών ενεργειακών επιπέδων όταν παρεμβάλλεται μαγνητικό πεδίο. Όταν ένα ηλεκτρόνιο από ένα ζεύγος ηλεκτρονίων διεγερθεί σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση, μπορεί να προκύψει μία μονήρης ή μια τριπλή κβαντική κατάσταση. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση που προκύπτει μονήρης κατάσταση, το σπιν του διεγερμένου ηλεκτρονίου παραμένει συζευγμένο (αντίθετο) με το σπιν του ηλεκτρονίου στην θεμελιώδη κατάσταση. Απεναντίας, στην

τριπλή κβαντική κατάσταση, τα σπιν του διηγευμένου ηλεκτρονίου και εκείνου στην θεμελιώδη κατάσταση δεν είναι συζευγμένα και έτσι γίνονται παράλληλα.



**Εικόνα 3.2:** Σχηματικό διάγραμμα της μονήρους κβαντικής κατάστασης, η διηγευμένη μονήρης κβαντική κατάσταση με διατήρηση του ζεύγους των σπιν και η τριπλή κβαντική κατάσταση με παράλληλα σπιν, αντίστοιχα [26].

Να σημειωθεί ότι η τριπλή κβαντική κατάσταση βρίσκεται σε χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο από την διηγευμένη απλή κατάσταση.

Η μετάβαση από μονήρη σε τριπλή κβαντική κατάσταση που περιέχει αλλαγή στο σπιν είναι λιγότερο πιθανό να συμβεί σε σχέση με την μετάβαση από απλή σε απλή διηγευμένη κατάσταση. Σαν αποτέλεσμα, ο μέσος χρόνος ζωής μιας διηγευμένης τριπλής κατάστασης κυμαίνεται από  $10^{-4}$  μέχρι και μερικά δευτερόλεπτα, ενώ στην περίπτωση της μονήρους διηγευμένης κατάστασης οι αντίστοιχοι χρόνοι είναι περίπου  $10^{-8}$ s. Επιπρόσθετα, όταν ο τρόπος διέγερσης του ηλεκτρονίου γίνεται μέσω ακτινοβολίας, είναι λιγότερο πιθανό η διέγερση να γίνει μέσω της τριπλής κβαντικής κατάστασης.

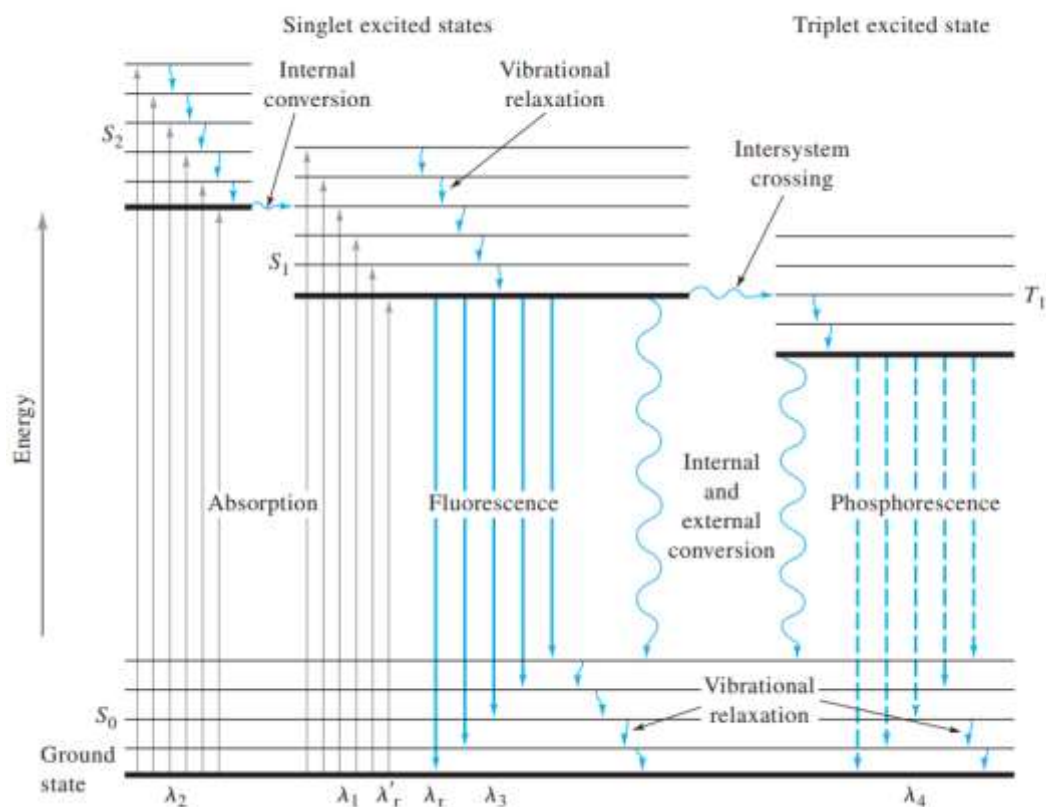
### 3.3 Διάγραμμα Jablonski

Στην *Εικόνα 3.3* απεικονίζεται ένα διάγραμμα Jablonski για ένα μόριο που εκπέμπει φωτοφωταύγεια. Η χαμηλότερη έντονη γραμμή αντιπροσωπεύει την θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, η οποία είναι η θεμελιώδης απλή κατάσταση ηλεκτρονίων, και ονομάζεται  $S_0$ . Σε αυτή την κατάσταση βρίσκονται τα περισσότερα μόρια σε ένα διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ανώτερες έντονες γραμμές αντιπροσωπεύουν τις διηγευμένες καταστάσεις, με τις δύο έντονες γραμμές αριστερά ( $S_1$  και  $S_2$ ) να αποτελούν καταστάσεις μονήρους κβαντικής κατάστασης και με την έντονη δεξιά γραμμή ( $T_1$ ) να αποτελεί την ενεργειακή κατάσταση της πρώτης τριπλής κβαντικής κατάστασης. Παρατηρείται ότι, όπως προαναφέρθηκε, η τριπλή κβαντική κατάσταση κατέχει χαμηλότερη ενέργεια από την απλή κατάσταση και για αυτό βρίσκεται σε χαμηλότερο επίπεδο στο διάγραμμα Jablonski. Οι υπόλοιπες

πολλαπλές αχνές γραμμές αντιπροσωπεύουν δονητικές ενεργειακές καταστάσεις που σχετίζονται με την εκάστοτε τετράδα κβαντικών αριθμών που κατέχει ένα ηλεκτρόνιο. Στο διάγραμμα Jablonski διαφαίνεται ότι συμβαίνουν διεγέρσεις από την θεμελιώδη κατάσταση ( $S_0$ ) στις μονήρεις διεγερμένες καταστάσεις ( $S_1$  και  $S_2$ ). Να σημειωθεί ότι δεν απεικονίζεται μετάβαση από την θεμελιώδη κατάσταση στην τριπλή κβαντική κατάσταση ( $T_1$ ) διότι λόγω της πολύ χαμηλής πιθανότητας της εξαιτίας της αλλαγής του σπιν αποτελεί απαγορευμένη μετάπτωση.

Μόρια που έχουν ηλεκτρόνια διεγερμένα στις ηλεκτρονιακές καταστάσεις  $S_1$  και  $S_2$  αποδιεγείρονται ταχύτατα στην θεμελιώδη κατάσταση αυτής της ενεργειακής κατάστασης ( $S_1$  ή  $S_2$  αντίστοιχα). Η αποδιέγερση δηλαδή από τις αχνές πολλαπλές γραμμές στην αντίστοιχη έντονη γραμμή του εκάστοτε ενεργειακού επιπέδου συμβαίνει γρήγορα και σχετίζεται με μη ακτινοβόλες αποδιεγέρσεις δονητικών μεταπτώσεων (*vibrational relaxation*).

Η διεγέρση ενός ηλεκτρονίου είναι μία εξίσου γρήγορη διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε χρόνους της κλίμακας των  $10^{-14}$  με  $10^{-15}$  δευτερολέπτων. Η αντίστοιχη αποδιέγερση με φθορισμό διαρκεί λίγο περισσότερο με διάρκεια χρόνου ζωής  $10^{-5}$  με  $10^{-10}$  δευτερόλεπτα. Στη περίπτωση του φωσφορισμού, που γίνεται αποδιέγερση από την τριπλή κβαντική κατάσταση μέσω ενδοσυστηματικής διασταύρωσης (*intersystem crossing*) στην θεμελιώδη κατάσταση, λόγω της μικρής πιθανότητας αλλαγής του σπιν, οι χρόνοι ζωής είναι της τάξεως  $10^{-4}$  με  $10$  δευτερόλεπτα.



**Εικόνα 3.3 :** Το διάγραμμα Jablonski.



Υπάρχουν πολλοί τρόποι αποδιέγερσης ενός διεγερμένου ηλεκτρονίου προκειμένου να επιστρέψει στην θεμελιώδη κατάσταση ενέργειας. Όπως φαίνεται στην *Εικόνα 3.3*, γίνεται είτε μέσω των ίσων ή κυματοειδών βελών. Στην προκειμένη περίπτωση, τα ίσια βέλη αντιπροσωπεύουν την αποδιέγερση με εκπομπή φθορισμού, ενώ τα κυματοειδή βέλη σχετίζονται με μη ακτινοβόλες αποδιεγέρσεις των ηλεκτρονίων. Ο προτιμώμενος τρόπος αποδιέγερσης για το σύστημα είναι αυτός που διατηρεί στο ελάχιστο το διηγερμένο χρόνος ζωής του ηλεκτρονίου. Δηλαδή, η αποδιέγερση γίνεται με τον ταχύτερο από τους πιθανούς τρόπους ώστε η διεγερμένη κατάσταση να διατηρηθεί όσο το δυνατόν λιγότερο. Έτσι, εάν η αποδιέγερση με ταυτόχρονη εκπομπή φθορισμού είναι ταχύτερη σε σχέση με την αποδιέγερση μέσω δονητικών μεταπτώσεων, τότε παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας κατά την επιστροφή του ηλεκτρονίου στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.

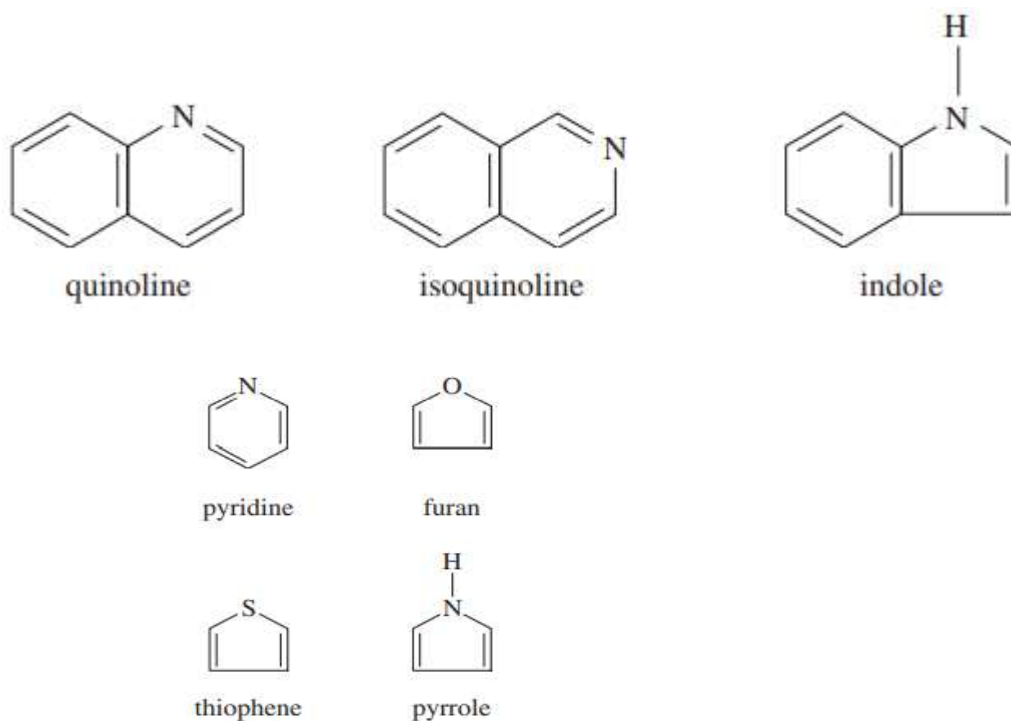
Όπως έχει προαναφερθεί στην παρούσα εργασία, στις περισσότερες περιπτώσεις το μήκος κύματος εκπομπής ακτινοβολίας φθορισμού είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο μήκος κύματος διέγερσης του ηλεκτρονίου. Με άλλα λόγια, η συχνότητα της ακτινοβολίας φθορισμού είναι μικρότερη κατά ένα βαθμό από την συχνότητα της ακτινοβολίας διέγερσης. Αυτό συμβαίνει επειδή ένα ηλεκτρόνιο δύναται να διεγερθεί από την θεμελιώδη κατάσταση ενέργειας ( $S_0$ ) σε ένα διεγερμένο επίπεδο, από το οποίο θα χάσει πρώτα ένα μέρος της ενέργειας του μέσω δονητικών μεταπτώσεων και ύστερα θα αποδιεγερθεί ξανά στη θεμελιώδη κατάσταση ( $S_0$ ). Αυτό το φαινόμενο στο οποίο χάνεται ένα μέρος της ενέργειας μέσω συγκρούσεων των διηγερμένων ηλεκτρονίων και έπειτα εκπομπή της ακτινοβολίας φθορισμού σε μήκος κύματος μεγαλύτερο της ακτινοβολίας διέγερσης ονομάζεται *μετατόπιση Stokes*. Στην περίπτωση που ένα ηλεκτρόνιο από την θεμελιώδη κατάσταση διεγερθεί σε μία κατάσταση που δεν μπορεί να αποδιεγερθεί μερικώς μέσω δονητικών μεταπτώσεων (από έντονη γραμμή  $S_0$  σε έντονη γραμμή  $S_1$ / διέγερση  $\lambda_T$ ) τότε το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας φθορισμού είναι το ίδιο με το μήκος κύματος ακτινοβολίας διέγερσης και το φαινόμενο ονομάζεται *φθορισμός συντονισμού*.

### 3.4 Σχέση Δομής και Φθορισμού

Σπανίως παρατηρείται το φαινόμενο του φθορισμού με απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) μήκους κύματος μικρότερου των 250nm. Αυτό συμβαίνει επειδή ακτινοβολίες με τέτοια μήκη κύματος διαθέτουν αρκετή ενέργεια για να διασπάσουν ένα δεσμό μεταξύ δύο ατόμων σε ένα μόριο. Πιο συγκεκριμένα, μια ακτινοβολία των 200nm έχει ενέργεια περίπου 140kcal/mol, η οποία είναι αρκετή για να διασπάσει δεσμούς στα περισσότερα οργανικά μόρια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην παρατηρείται συχνά εκπομπή φθορισμού σε μεταπτώσεις τύπου  $\sigma^* - \sigma$  αλλά σε μεταπτώσεις  $\pi^* - \pi$  και  $\pi^* - n$  που απαιτούν λιγότερη ενέργεια.

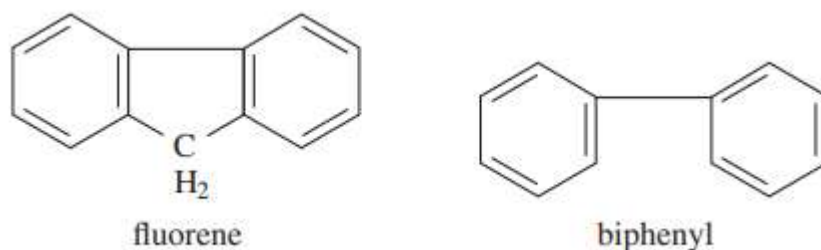
Το φαινόμενο του φθορισμού παρατηρείται έντονα σε ενώσεις που περιέχουν αρωματικές δραστικές ομάδες με μεταπτώσεις  $\pi - \pi^*$  χαμηλής ενέργειας. Επιπρόσθετα, ενώσεις που περιέχουν αλειφατικές και κυκλικές δομές ή συζευγμένους διπλούς δεσμούς παρουσιάζουν παρομοίως εκπομπή φθορισμού, αλλά σε λιγότερο βαθμό. Οι περισσότεροι αρωματικοί υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν φθορισμό, η

κβαντική απόδοση του οποίου αυξάνεται με το βαθμό συμπύκνωσης και τον αριθμό των δακτυλίων στο μόριο. Έτσι, απλά ετεροκυκλικά μόρια όπως η πυριδίνη (*pyridine*), το φουράνιο (*furan*), το θειοφαινίο (*thiophene*) και το πυρρόλιο (*pyrrole*) δεν παρουσιάζουν φθορισμό σε αντίθεση με πιο συμπυκνωμένα μόρια. Αναλυτικότερα, μόρια δηλαδή που εμπεριέχουν πιο συμπυκνωμένες δομές, όπως δακτυλίους βενζολίου, παρουσιάζουν φθορισμό, με παραδείγματα την κινολίνη (*quinoline*), ισοκινολίνη (*isoquinoline*) και το ινδόλιο (*indole*).



**Εικόνα 3.4:** Δομές των μορίων της κινολίνης, ισοκινολίνης, ινδόλιου, πυριδίνης, φουρανίου, θειοφαινίου και πυρρολίου.

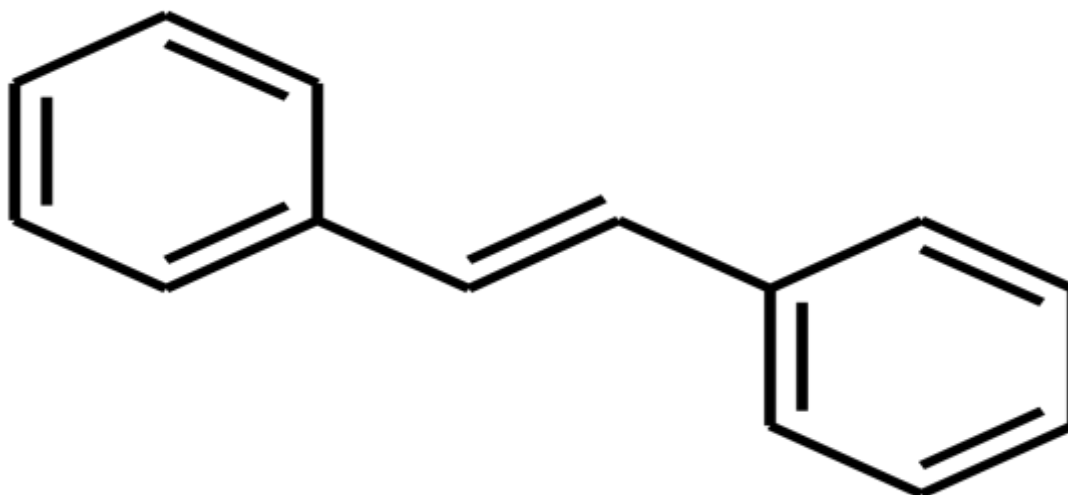
Επιπρόσθετα, εμπειρικά έχει βρεθεί ότι το φαινόμενο του φθορισμού ενισχύεται με την ακαμψία της δομής του μορίου. Κλασικό παράδειγμα αποτελούν το φλουορένιο (*fluorene*) και το διφαινύλιο (*biphenyl*), εκ των οποίων το φλουορένιο παρουσιάζει μεγάλη κβαντική απόδοση κατά τον φθορισμό του σε σχέση με το διφαινύλιο. Η διαφορά της έντασης στον φθορισμό αποδίδεται στην ακαμψία που προσδίδεται από την μεθυλενομάδα ( $-CH_2-$ ) στο μόριο του φλουορενίου.



**Εικόνα 3.5 :** Οι δομές του φλουορενίου (*fluorene*) και του διφαινυλίου (*biphenyl*) και παρατηρείται η διαφορά στην ακαμψία της δομής των μορίων.

### 3.5 Συσχέτιση Φθορισμού με τα Λιγνοκυτταρινικά Συστατικά του Χαρτιού

Η λιγνίνη αποτελεί σημαντικό παράγοντα φθορισμού σε χαρτοπολτούς πλούσιους σε λιγνίνη. Μια συνδυαστική μελέτη από τους A. Castellan, R. Ruggiero, E. Frollini, L.A. Ramos, C. Chirat υπέδειξε τον φθορισμό της λιγνίνης όταν συγκρίθηκε με φθορίζοντα μόρια που προσομοιάζουν τις δομές των μορίων της λιγνίνης. Πιο συγκεκριμένα, η κωνιφερυλική αλκόολη, το διφαινύλιο και το στιλβένιο χρησιμοποιήθηκαν ως μόρια αναφοράς για την σύγκριση του φθορισμού της λιγνίνης στα 300-450nm. Η έρευνα κατέληξε στο ότι τα τρία αυτά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν ως μόρια σύγκρισης, ευθύνονται στο μεγαλύτερο ποσοστό για τον φθορισμό της λιγνίνης στα προαναφερθέντα μήκη κύματος. Συμπληρωματικά, όταν η λιγνίνη αφαιρέθηκε χημικά από τον χαρτοπολτό, ίχνη που παρέμειναν συνέχιζαν να προσδίδουν φθορισμό στον πλέον απολιγνινωμένο χαρτοπολτό [27].



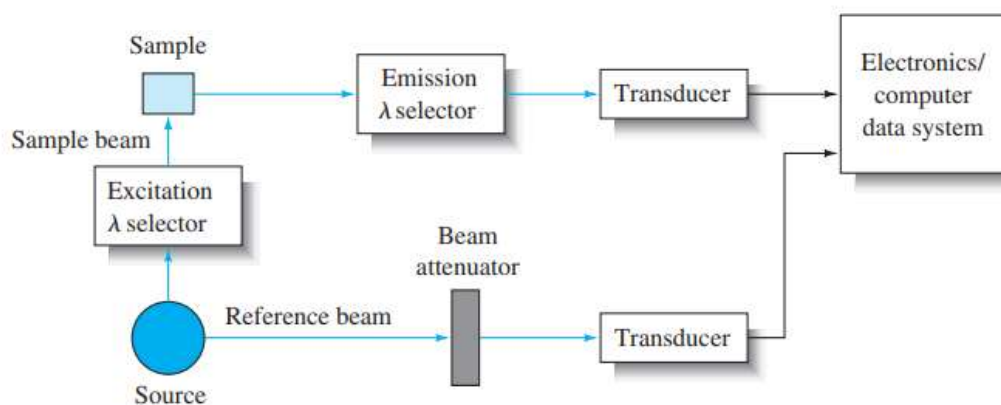
**Εικόνα 3.6:** Η δομή του μορίου του στιλβενίου. Το μόριο χρησιμοποιήθηκε ως μόριο σύγκρισης στα πειράματα φθορισμού της λιγνίνης καθώς προσομοιάζει λιγνινικά δομικά συστατικά [28].

Στην έρευνα των A. Castellan, R. Ruggiero, E. Frollini, L.A. Ramos, C. Chirat [27], μελετήθηκαν αντίστοιχα τα κυτταρινικά συστατικά του χαρτιού σε σχέση με τον φθορισμό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κυτταρινικά δείγματα απέδωσαν εκπομπή φθορισμού στα 330-600nm και πως η ένταση του φθορισμού καθώς και το μήκος κύματος στο οποίο εκπέμπεται ακτινοβολία φθορισμού με μέγιστη ένταση εξαρτάται από την πηγή της κυτταρίνης. Συμπληρωματικά, η ύπαρξη καρβοξυλικών ομάδων σε συγκεκριμένες θέσεις των ανθράκων της γλυκόζης της κυτταρίνης μετατοπίζει το μέγιστο μήκος κύματος εκπομπής φθορισμού κατά 10nm σε μικρότερο μήκος κύματος ενώ ταυτόχρονα αυξάνει την ένταση του. Επιπρόσθετα, οξειδωτικά

μέσα που δημιουργούν καρβονυλικές ομάδες μειώνουν την ένταση του φθορισμού της κυτταρίνης σε αντίθεση με την παρουσία ημικυτταρινών, οι οποίες αυξάνουν τον φθορισμό [29].

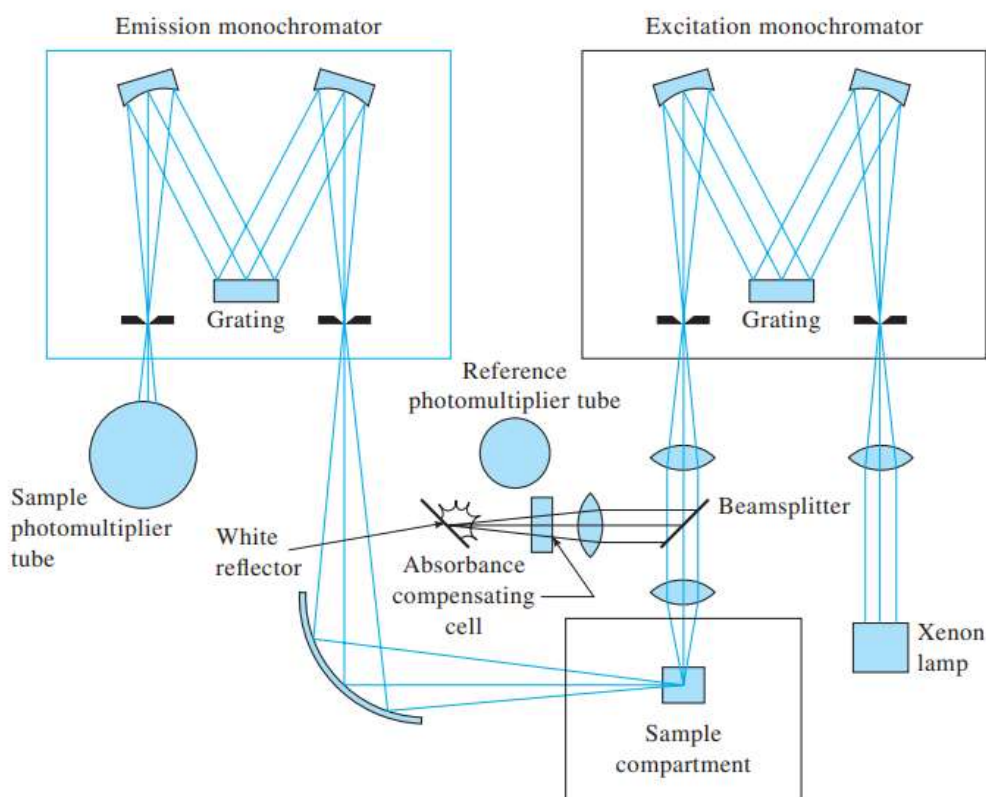
### 3.6 Οργανολογία Φασματοσκοπίας Φθορισμού

Τα μηχανικά και ηλεκτρονικά μέρη ενός φασματόμετρου φθορισμού είναι παρεμφερή με εκείνα των φασματόμετρων υπεριώδους – ορατού (UV-Vis). Σε γενική εικόνα, τα βασικά μέρη ενός οργάνου φασματοσκοπίας αποτελούνται από μία πηγή φωτός, μονοχρωμάτορες και φίλτρα, το προς μέτρηση δείγμα, διάφορους ενισχυτές σήματος και καταγραφικά μετρήσεων. Σχεδόν όλα τα φασματόμετρα φθορισμού χρησιμοποιούν διπλή δέσμη, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 3.7*, για να ρυθμίζεται η διακύμανση της ακτινοβολίας της πηγής φωτός. Η ακτινοβολία της πηγής που κατευθύνεται στο προς μέτρηση δείγμα, διαπερνάει πρώτα από έναν μονοχρωμάτορα ή ένα φίλτρο που παρεμβάλλεται. Ο μονοχρωμάτορας ή το φίλτρο λειτουργούν ως επιλογέας του επιθυμητού μήκους κύματος διέγερσης και απορροφάται από το δείγμα. Το δείγμα στη συνέχεια εκπέμπει ακτινοβολία φθορισμού προς όλες τις κατευθύνσεις, αλλά είναι πιο εύκολα ανιχνεύσιμη σε γωνία  $90^\circ$  μοιρών σε σχέση με την ακτινοβολία διέγερσης. Επιπρόσθετα, η κάθετη γωνία μέτρησης εξυπηρετεί και στην μείωση της μετρούμενης ακτινοβολίας λόγω σκέδασης από την πηγή φωτός. Τελικά, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία φθορισμού από το δείγμα εισέρχεται σε έναν αντίστοιχο επιλογέα μήκους κύματος ακτινοβολίας (μονοχρωμάτορας ή φίλτρο), όπου απομονώνεται το μήκος κύματος της ακτινοβολίας φθορισμού. Η απομονωμένη, πλέον, ακτινοβολία προσπίπτει σε έναν μετατροπέα, όπου μετατρέπει την ενέργεια ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια όπου αποκωδικοποιείται στο καταγραφικό των μετρήσεων.



**Εικόνα 3.7** : Σχηματική αναπαράσταση της γενικής οργανολογίας ενός φασματόμετρου φθορισμού. Ως μπλε σφαίρα απεικονίζεται η πηγή φωτός (*source*), ως γαλάζιος κύβος το προς μέτρηση δείγμα (*sample*), και ακολουθούν ο επιλογέας μήκους κύματος (*excitation/emission selector*) και ο μετατροπέας φωτεινής ακτινοβολίας σε ρεύμα (*transducer*).

Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία φθορισμού είναι χαμηλής έντασης στις περισσότερες περιπτώσεις, οπότε ο μετατροπέας που χρησιμοποιείται πρέπει να έχει υψηλή ευαισθησία και ανιχνευσιμότητα. Συνήθως χρησιμοποιούνται φωτοπολλαπλασιαστές στα φασματοόμετρα φθορισμού υψηλής ευαισθησίας. Στην παρακάτω εικόνα ( *Εικόνα 3.8* ), παρατηρείται μία πιο αναλυτική εικόνα των εσωτερικών μερών ενός φασματοόμετρου φθορισμού, το οποίο χρησιμοποιεί μονοχρωμάτορες ως επιλογείς μηκών κύματος και φωτοπολλαπλασιαστές ως μετατροπείς και ανιχνευτές. Να σημειωθεί ότι, παρατηρείται ένας διαχωριστής δέσμης (*beamsplitter*) και ένας φωτοπολλαπλασιαστής αναφοράς (*reference photomultiplier tube*). Αυτό το σύστημα αξιοποιείται στην μέτρηση και τον υπολογισμό των διακυμάνσεων και του θορύβου στα μετρούμενα σήματα. Όσον αφορά στους μονοχρωμάτορες, διαθέτουν μία σχισμή εισόδου και μία σχισμή εξόδου. Στο εσωτερικό τους υπάρχουν φράγματα περίθλασης τα οποία ανάλογα την γωνία σάρωσης τους, που ελέγχεται από βηματικό κινητήρα, επιτρέπουν να εξέλθει από την σχισμή εξόδου ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ρύθμιση αυτή και η επιλογή του επιθυμητού μήκους κύματος ακτινοβολίας γίνεται μέσω χειρισμού κάποιου λογισμικού προγράμματος αυτόματα.



**Εικόνα 3.8** : Το εσωτερικό ενός φασματοόμετρου φθορισμού με μονοχρωμάτορες. Παρατηρείται η ύπαρξη του διαχωριστή δέσμης (*beamsplitter*) και του φωτοπολλαπλασιαστή αναφοράς (*reference photomultiplier tube*).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Πειραματικό Μέρος

### 4.1 Προετοιμασία Δειγμάτων - Είδη Χαρτιών που Χρησιμοποιήθηκαν

Κατά την εκτέλεση των πειραματικών μετρήσεων για την παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα χαρτιών υδατογραφίας. Τα συγκεκριμένα δείγματα αποτελούνταν από δύο διαφορετικά είδη χαρτιών υδατογραφίας καθώς και από ένα φυσικά παλαιωμένο χαρτί υδατογραφίας, το οποίο λειτούργησε ως δείγμα αναφοράς. Τα προς μέτρηση δείγματα χαρτιών υποβλήθηκαν σε δύο διαφορετικούς τρόπους τεχνητής γήρανσης το καθένα, και ύστερα έγιναν μετρήσεις έντασης φθορισμού. Πιο συγκεκριμένα, τα προαναφερθέντα χαρτιά παραδόθηκαν για μετρήσεις φθορισμού από την συνεργασία με την Α. Μουτσάτσου, η οποία στο πλαίσιο της διδακτορικής της διατριβής είχε δημιουργήσει τα τεχνητά παλαιωμένα δείγματα χαρτιών.

Τα δύο βασικά ερωτήματα που κληθήκαμε να απαντήσουμε και να βγάλουμε συμπεράσματα χρησιμοποιώντας τα παραπάνω δείγματα είναι:

- Μπορεί να φανεί η γήρανση ενός χαρτιού μέσω της φασματοσκοπίας φθορισμού; Γι' αυτό το λόγο δημιουργούνται οι καμπύλες γήρανσης.
- Πραγματοποίηση ελέγχου αυθεντικότητας για διαφοροποίηση τεχνητά γηρασμένων χαρτιών σε σχέση με φυσικά γηρασμένα χαρτιά.

Αναλυτικότερα, σύμφωνα με την διδακτορική διατριβή της Μουτσάτσου (σελ 121-125) [13], επιλέχθηκαν δύο σύγχρονα εμπορικά διαθέσιμα χαρτιά υδατογραφίας για την κατασκευή των δειγμάτων, των οποίων τα χαρακτηριστικά παρατίθενται παρακάτω, όπως παρέχονται από τις παρασκευάστριες εταιρείες\*.

| Χαρτί υδατογραφίας ARCHES (AR) |                          |
|--------------------------------|--------------------------|
| Μέθοδος κατασκευής             | mould made               |
| Είδος ινών                     | 100% rag / 100%cotton    |
| Είδος κολλαρίσματος            | gelatin sized, tub-sized |
| Περαιτέρω επεξεργασία          | air-dryed                |
| Χρώμα                          | Λευκό                    |
| Επιφάνεια                      | ROUGH                    |
| Άλλα χαρακτηριστικά            | 4 decked edges           |
| Βάρος                          | 185gsm                   |
| Εταιρία                        | Munksjō Group            |
| Προέλευση                      | Γαλλία                   |

| Χαρτί υδατογραφίας COTMAN (COT) |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Μέθοδος κατασκευής              | mould made                      |
| Είδος ινών                      | wood free                       |
| Είδος κολλαρίσματος             | internally and externally sized |
| Περαιτέρω επεξεργασία           | acid free                       |
| Χρώμα                           | Λευκό                           |
| Επιφάνεια                       | COLD PRESSED/NOT, GRAIN FIN     |
| Άλλα χαρακτηριστικά             | -                               |
| Βάρος                           | 300gsm                          |
| Εταιρία                         | Winsor and Newton               |
| Προέλευση                       | Ηνωμένο Βασίλειο                |

**Εικόνα 4.1:** Οι πίνακες με τα χαρακτηριστικά των χαρτιών υδατογραφίας που χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα μετά από τεχνητή γήρανση, όπως αναφέρονται από την Μουτσάτσου (σελ. 121) [13].

Το χαρτί υδατογραφίας AR επιλέχθηκε ως ένα πολύ καλής ποιότητας και καθαρότητας χαρτί, του οποίου η σύσταση κατά την παραγωγή του παραμένει ίδια από τα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Όσον αφορά το χαρτί υδατογραφίας COT, επιλέχθηκε ως ένα σύγχρονο, καλής ποιότητας, απολιγνινωμένο χαρτί ούτως ώστε να γίνουν μετρήσεις και σε νεότερα χαρτιά στα οποία ενδέχεται να έχει πρόσβαση κάποιος πλαστογράφος.

*\*Σύμφωνα με την Μουτσάτσου [13], τα χαρακτηριστικά επιβεβαιώθηκαν με φασματοσκοπία ATR*

Η διαδικασία τεχνητής γήρανσης των δειγμάτων περιγράφεται αναλυτικά στη διδακτορική διατριβή της Μουτσάτσου (σελ 123-125) [13] :

Σκοπός ήταν η προσομοίωση τους με δείγματα χαρτιών υδατογραφίας που είχαν παλαιωθεί με φυσικό τρόπο καθώς και με δείγματα που έχουν υποστεί τεχνητή γήρανση από πλαστογράφους. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν ώστε να υπάρξει επιταχυνόμενη γήρανση στα δείγματα των χαρτιών υδατογραφίας επιτεύχθηκαν με δύο διαφορετικές μεθόδους. Πιο συγκεκριμένα, ο ένας τρόπος τεχνητής γήρανσης ήταν με ξηρή θέρμανση ενώ ο άλλος ήταν με χρήση θερμοκρασίας και υγρασίας συνδυαστικά. Ο πρώτος τρόπος παλαίωσης επιλέχθηκε λόγω του ότι είναι μια εύκολη και προσβάσιμη μέθοδος για πλαστογράφους που επιχειρούν να μιμηθούν φυσικά παλαιωμένα έργα υδατογραφίας. Αναφορικά με την επιλογή του δεύτερου τρόπου τεχνητής γήρανσης, η επιλογή έγινε για να καλυφθεί και μία περίπτωση πιο εξελιγμένου (sophisticated) τρόπου παλαίωσης.

Πιο αναλυτικά, στην κατασκευή των δειγμάτων με ξηρή θέρμανση (πρώτη περίπτωση), ακολουθήθηκε το διεθνές πρότυπο ISO 5630-1 (1991) ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα και με άλλες προηγούμενες βιβλιογραφικές μελέτες. Πιο συγκεκριμένα, η γήρανση έγινε σε εργαστηριακό φούρνο στους 105°C έως ότου επιτευχθεί μακροσκοπικά η επιθυμητή χρωματική εντύπωση σε κομμάτια και από τα δύο υποστρώματα, κάτι που συνέβη μετά από 59 ημέρες ξηρής θέρμανσης. Όμως, για την παρακολούθηση της εξέλιξης του φαινομένου, δείγματα αφαιρέθηκαν και φυλάχθηκαν σε συνθήκες δωματίου στις 14, 27 και 52 ημέρες.

Για την δεύτερη περίπτωση στην κατασκευή των δειγμάτων με συνδυαστική δράση θερμοκρασίας και υγρασίας, επιλέχθηκε το πρωτόκολλο γήρανσης που εφαρμόστηκε σε προηγούμενο ερευνητικό εγχείρημα με τίτλο, όπως αναφέρεται σύμφωνα με την Μουτσάτσου (σελ 124) [13] « ... «Φυσικοχημική μελέτη και τεκμηρίωση της κατάστασης διατήρησης ελαιογραφικών έργων και σχεδίων σε χαρτί. Διαμόρφωση κριτηρίων – προτάσεις συντήρησης», στο πλαίσιο του επιχειρησιακού προγράμματος Αρχιμήδης ΙΙΙ «Ενίσχυση ερευνητικών ομάδων στα ΤΕΙ», στο οποίο συνεργάστηκε και το Εργαστήριο Φυσικοχημικών Ερευνών της Εθνικής Πινακοθήκης – Μουσείου Αλεξάνδρου Σούτζου». Σύμφωνα με το προαναφερθέν πρωτόκολλο, τουλάχιστον έξι (6) ταινίες από κάθε χάρτινο υπόστρωμα αναφοράς διαστάσεων 1X7cm αναρτήθηκαν με βαμβακερή κλωστή σε ειδικά φιαλίδια (SU860101 Supelco, stainless steel screw cap, PTFE/silicone septum, thickness 1.3 mm, SigmaAldrich Ltd., Dorset, UK) πάνω από 5 mL διαλύματος χλωριούχου νατρίου 15% (MERCK, KGaA, Germany). Στη συνέχεια, τα φιαλίδια αφέθηκαν σε θερμοκρασία 90°C μέσα σε θάλαμο γήρανσης (Solar climatic chamber Atlas SC 600). Σύμφωνα με το πρωτόκολλο γήρανσης που αναφέρθηκε παραπάνω, υπό τέτοιες

συνθήκες θεωρείται πως δημιουργείται περιβάλλον σχετικής υγρασίας 77% στα φιαλίδια. Το χρονικό διάστημα στο οποίο υποβλήθηκαν και τα δύο είδη χαρτιών υδατογραφίας AR και COT ήταν 1, 4, 7, 14, 21 και ημέρες 28. Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία γήρανσης και μέχρι να ξεκινήσουν οι μετρήσεις, τα δείγματα είχαν φυλαχθεί σε συνθήκες δωματίου σε θήκες διαφανούς πολυεστέρα Melinex αρχειακής ποιότητας για να μην έρθουν σε επαφή με άλλα χάρτινα δείγματα.



**Εικόνα 4.2:** Τα δείγματα χαρτιού μέσα στα φιαλίδια γήρανσης μετά το πέρας της διαδικασίας, όπως φυλάχθηκαν από την Μουτσάτσου (σελ 124) [13]

Στον Πίνακα 2. παρουσιάζονται συνολικά όλα τα δείγματα αναφοράς που κατασκευάστηκαν και εξετάστηκαν με χρήση φασματοσκοπίας φθορισμού στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

**Πίνακας 2:** Οι πειραματικές συνθήκες που ακολουθήθηκαν από την Μουτσάτσου [13] κατά την κατασκευή των χαρτιών υδατογραφίας (AR και COT) με τεχνητή γήρανση, και χρησιμοποιήθηκαν για μετρήσεις έντασης φθορισμού στην παρούσα εργασία.

| α/α                                   | Κωδικός Δείγματος | Κατεργασία / Γήρανση       |
|---------------------------------------|-------------------|----------------------------|
| <b>Χαρτί Υδατογραφίας ARCHES (AR)</b> |                   |                            |
| 1                                     | AR0               | Χωρίς Γήρανση              |
| 2                                     | AR14              | 14 ημέρες, 105 °C          |
| 3                                     | AR27              | 27 ημέρες, 105 °C          |
| 4                                     | AR52              | 52 ημέρες, 105 °C          |
| 5                                     | AR59              | 59 ημέρες, 105 °C          |
| 6                                     | AR1               | 1 ημέρα, 90°C, 77%RH, sv*  |
| 7                                     | AR2               | 4 ημέρες, 90°C, 77%RH, sv* |
| 8                                     | AR3               | 7 ημέρες, 90°C, 77%RH, sv* |



|  |       |                              |
|--|-------|------------------------------|
| 9                                      | AR4   | 14 ημέρες, 90°C, 77% RH, sv* |
| 10                                     | AR5   | 21 ημέρες, 90°C, 77% RH, sv* |
| 11                                     | AR6   | 28 ημέρες, 90°C, 77% RH, sv* |
| <b>Χαρτί Υδατογραφίας COTMAN (COT)</b> |       |                              |
| 12                                     | COT0  | Χωρίς Γήρανση                |
| 13                                     | COT14 | 14 ημέρες, 105 °C            |
| 14                                     | COT27 | 27 ημέρες, 105 °C            |
| 15                                     | COT52 | 52 ημέρες, 105 °C            |
| 16                                     | COT59 | 59 ημέρες, 105 °C            |
| 17                                     | COT1  | 1 ημέρα, 90°C, 77% RH, sv*   |
| 18                                     | COT2  | 4 ημέρες, 90°C, 77% RH, sv*  |
| 19                                     | COT3  | 7 ημέρες, 90°C, 77% RH, sv*  |
| 20                                     | COT4  | 14 ημέρες, 90°C, 77% RH, sv* |
| 21                                     | COT5  | 21 ημέρες, 90°C, 77% RH, sv* |
| 22                                     | COT6  | 28 ημέρες, 90°C, 77% RH, sv* |

\*sealed vessel

Συμπληρωματικά, ως δείγμα αναφοράς φυσικά παλιωμένου χαρτιού χρησιμοποιήθηκε στην εργασία ένα έργο υδατογραφίας του Οδυσσέα Φωκά. Το συγκεκριμένο έργο αποτελεί ένα λεύκωμα το οποίο χρονολογείται ότι έχει χρόνο ύπαρξης από το 1880 ή/και παλαιότερο. Αυτό διαφαίνεται από τις αφιερώσεις που αναγράφονται μέσα στο έργο, η παλαιότερη των οποίων αναγράφει χρονολογία 1880, γεγονός που υποδεικνύει ότι έχει κατασκευαστεί τότε ή και νωρίτερα. Το έργο αποτελείται από αδιαφανή χαρτιά υδατογραφίας μεγάλου βάρους και φυλάσσεται στο αρχείο καλλιτεχνών της Εθνικής Πινακοθήκης – Μουσείο Αλεξάνδρου Σούτζου. Σε συνεργασία, πάλι, με την Μουτσάτσου [13] , παραδόθηκε για τον σκοπό της παρούσας εργασίας. Ο κωδικός του συγκεκριμένου έργου υδατογραφίας θα αναφέρεται στην παρούσα εργασία ως FOKAS.

**Πίνακας 3:** Συνοπτικός πίνακας του αυθεντικού έργου υδατογραφίας που χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς στην εργασία ως φυσικά παλιωμένο δείγμα χαρτιού.

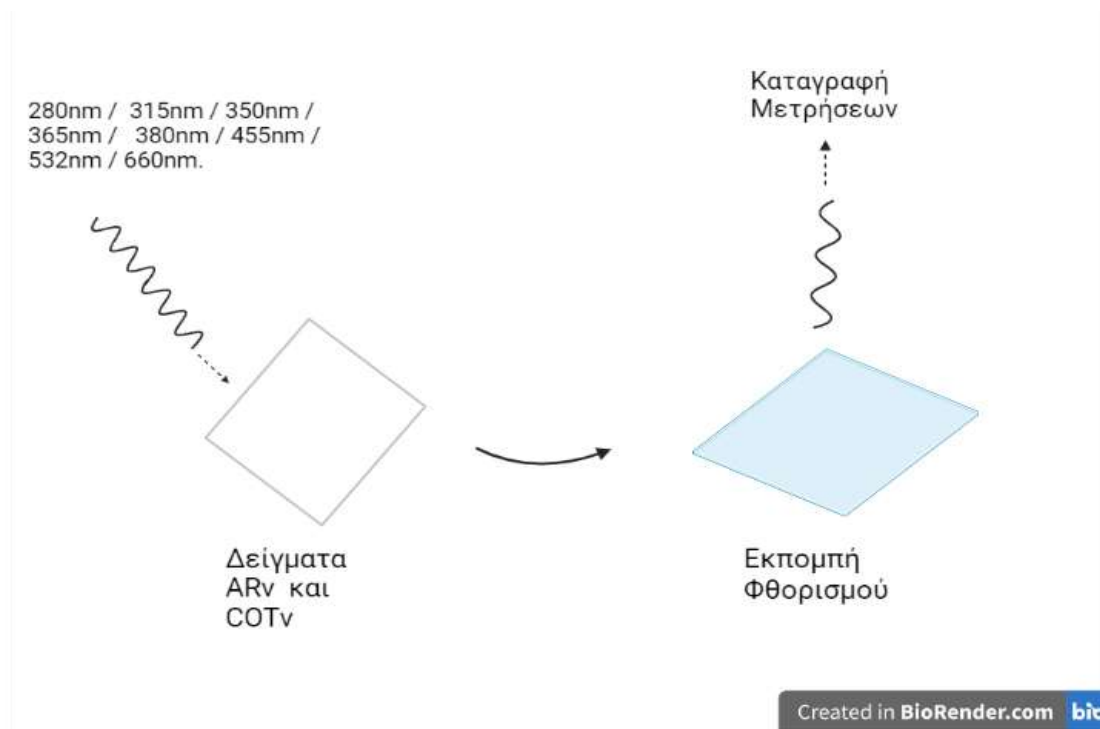
| α/α | Καλλιτέχνης, Θέμα, Χρονολογία                             | Κωδικός |
|-----|---|---------|
| 1   | Οδυσσέας Φωκάς, λεύκωμα (δείγμα)<br>1880 ή/και παλαιότερο | FOKAS   |



**Εικόνα 4.3** : Εικόνες από το λεύκωμα του Οδυσσέα Φωκά, ύστερα από συνεργασία με την Μουτσάτσου [13].

## 4.2 Διαδικασία Μετρήσεων

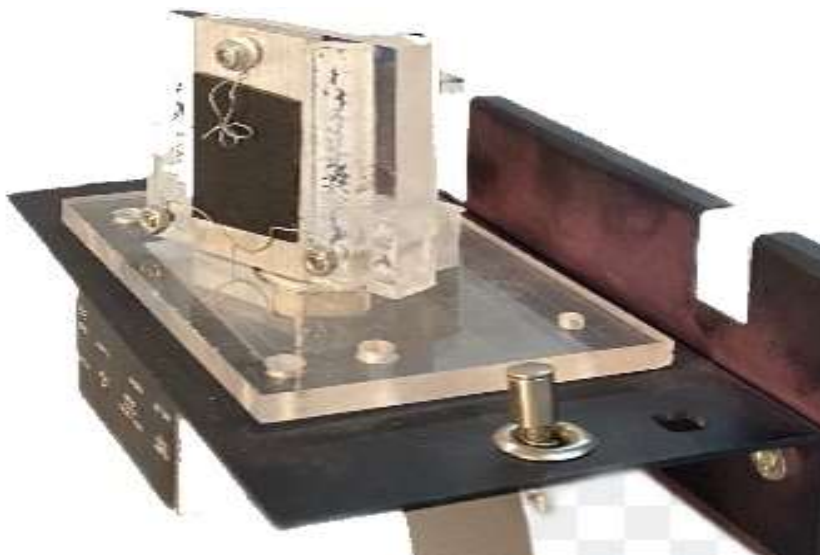
Κατά την διαδικασία των μετρήσεων, λήφθηκαν μετρήσεις έντασης φθορισμού σε διαφορετικά μήκη κύματος ακτινοβολίας διέγερσης για τα χαρτιά υδατογραφίας AR και COT. Πιο συγκεκριμένα, τα μήκη κύματος διέγερσης για τα οποία λήφθηκαν φάσματα εκπομπής ακτινοβολίας φθορισμού είναι τα 280nm, 315nm, 350nm, 365nm, 380nm, 455nm, 532nm και 660nm. Σε αυτές τις ακτινοβολίες διέγερσης υποβλήθηκαν τα δείγματα AR0, AR14, AR27, AR52, AR59, AR1, AR2, AR3, AR4, AR5, AR6, COT0, COT14, COT27, COT52, COT59, COT1, COT2, COT3, COT4, COT5, COT6 και FOKAS, όπου συγκεντρώθηκαν τα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής. Τα συγκεκριμένα φάσματα επεξεργάστηκαν με πρόγραμμα επεξεργασίας δεδομένων, το οποίο αναλύεται παρακάτω στην εργασία, και αποδόθηκαν οι γραφικές παραστάσεις έντασης φθορισμού έναντι των αντίστοιχων μηκών κύματος διέγερσης.



**Εικόνα 4.4:** Σχηματική απεικόνιση της επιλογής των μηκών κύματος διέγερσης στα δείγματα χαρτιών υδατογραφίας AR και COT. Σημειώνεται ότι με «n» συμβολίζεται το εκάστοτε δείγμα από την λίστα που αναφέρεται ο Πίνακας 2.

### 4.3 Οργανολογία

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας φθορισμού ήταν το φασματόμετρο Perkin – Elmer LS 45 Luminescence Spectrometer. Το συγκεκριμένο όργανο έχει την δυνατότητα να πραγματοποιήσει μετρήσεις σε φάσμα ή και σε επιλεγμένα μήκη κύματος.



**Εικόνα 4.5:** Το φασματόμετρο Perkin – Elmer LS 45 Luminescence Spectrometer που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για την λήψη μετρήσεων φθορισμού. Συμπληρωματικά, εμφανίζεται και η ειδική κατασκευή – πλακέτα που κατασκευάστηκε για να τοποθετούνται τα προς μέτρηση δείγματα [30].

Στο φασματόμετρο Perkin – Elmer LS 45 Luminescence Spectrometer εμπεριέχονται ηλεκτρονικά, οπτικά και μηχανικά μέρη, όπως αναφέρονται και στο

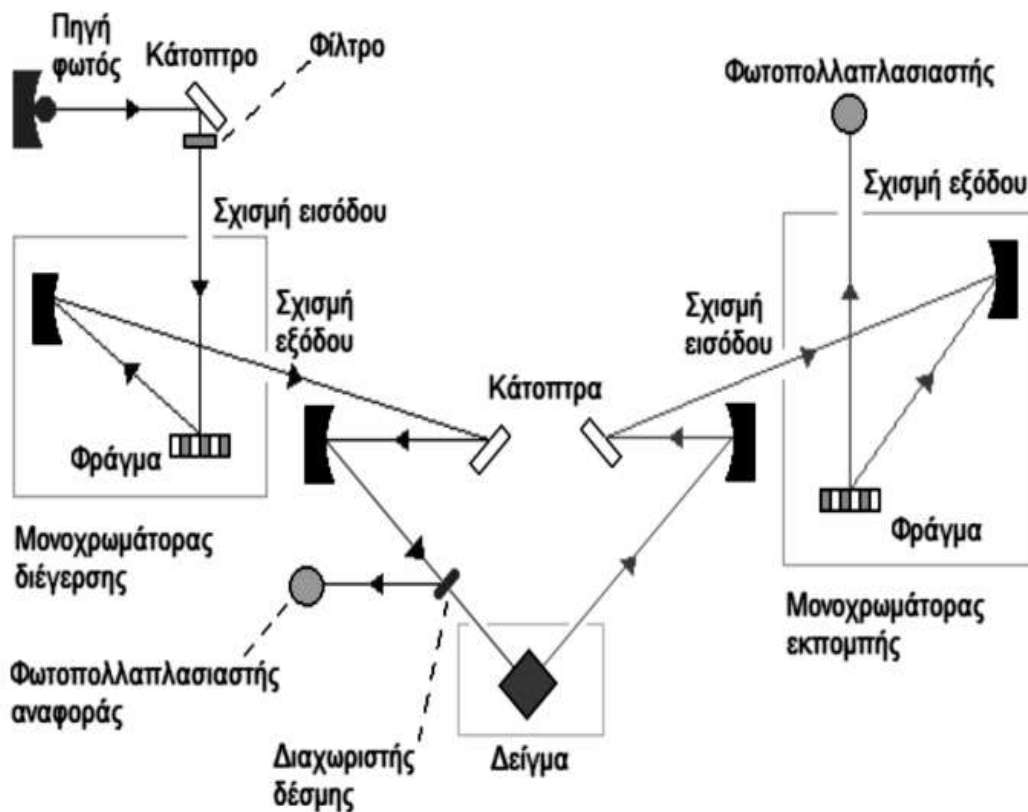
θεωρητικό μέρος στο Κεφ. Οργανολογία Φασματοσκοπίας Φθορισμού. Πιο συγκεκριμένα, το όργανο λειτουργεί με μία πηγή φωτός, η οποία είναι μια λυχνία ξένου. Αυτή η λυχνία μπορεί να παράγει ακτινοβολία, της οποίας το μήκος κύματος έχει εύρος όσο και το εύρος του οργάνου από την κατασκευάστρια εταιρεία, δηλαδή 200-800nm. Η παραγόμενη ακτινοβολία συγκεντρώνεται από ένα ελλειψοειδές κάτοπτρο και οδηγείται σε ένα τοροειδές κάτοπτρο. Στη συνέχεια, το τοροειδές κάτοπτρο ανακλά την ακτινοβολία που εκπέμπει η λυχνία ξένου και την καθοδηγεί σε μια σχισμή εισόδου. Η σχισμή εισόδου οδηγεί την ακτινοβολία της πηγής στον μονοχρωμάτορα διέγερσης, όπου και επιλέγεται το επιθυμητό μήκος κύματος ακτινοβολίας. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του φράγματος 1440 γραμμών/mm, επειδή ανάλογα την θέση σάρωσης του, η οποία ελέγχεται από βηματικό κινητήρα, καταλήγει να εξέρχεται από την σχισμή εξόδου μια συγκεκριμένη στενή φασματική περιοχή. Να σημειωθεί ότι μεταξύ του φράγματος περίθλασης και της σχισμής εξόδου παρεμβάλλεται ένα σφαιρικό κάτοπτρο το οποίο ανακλά και καθοδηγεί την δέσμη ακτινοβολίας στην σχισμή εξόδου, από την οποία πλέον εξέρχεται το επιθυμητό μήκος κύματος διέγερσης. Η εξερχόμενη ακτινοβολία προσπίπτει ξανά σε κάτοπτρο, το οποίο ανακλά την δέσμη σε ελλειψοειδές κάτοπτρο και την οδηγεί στο δείγμα απορρόφησης. Στη διάταξη αυτού του οργάνου, παρεμβάλλεται ένας διαχωριστής δέσμης, ο οποίος στέλνει ένα μικρό μέρος της ακτινοβολίας σε ένα φωτοπολλαπλασιαστή αναφοράς και το υπόλοιπο στο προς δείγμα μέτρηση. Για να εξασφαλίζεται η εγκυρότητα στην απόκλιση στον φωτοπολλαπλασιαστή αναφοράς, το συγκεκριμένο όργανο διαθέτει αποθηκευμένη μία καμπύλη αναφοράς ροδαμίνης, η οποία διατηρεί σχεδόν σταθερή την κβαντική απόδοση για απορρόφηση σε μήκος κύματος 230nm-630nm και εκπομπή στα 650nm. Σε γωνία 90° μοιρών ως προς τη δέσμη διέγερσης, το δείγμα εκπέμπει ένα φάσμα ακτινοβολίας φθορισμού, του οποίου η διεύθυνση αλλάζει. Αυτό επιτυγχάνεται στο παρόν όργανο μέσω ανάκλασης της δέσμης από σφαιρικό κάτοπτρο που οδηγεί την ακτινοβολία σε τοροειδές κάτοπτρο. Το τελευταίο κάτοπτρο οδηγεί την εκπεμπόμενη ακτινοβολία φθορισμού στη σχισμή εισόδου του μονοχρωμάτορα εκπομπής, όπου και πάλι επιλέγεται το επιθυμητό μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Πιο αναλυτικά, αφού εισέλθει η ακτινοβολία στη σχισμή εισόδου μέσω εστίασης από το τοροειδές κάτοπτρο, ανακλάται από σφαιρικό κάτοπτρο και οδηγείται σε φράγμα περίθλασης 1200 γραμμών/mm. Ανάλογα με την θέση σάρωσης του φράγματος, εξέρχεται από την στενή σχισμή εξόδου του μονοχρωμάτορα εκπομπής το επιθυμητό μήκος κύματος ακτινοβολίας εκπομπής φθορισμού και οδηγείται σε έναν φωτοπολλαπλασιαστή. Στο συγκεκριμένο φασματόμετρο, ο μονοχρωμάτορας εκπομπής μπορεί να σαρώνει από 200 έως 900nm.

Επιπρόσθετα, οι μονοχρωμάτορες διέγερσης και εκπομπής έχουν την δυνατότητα να σαρώνουν συνδυαστικά ή ανεξάρτητα καθώς υπάρχει και η δυνατότητα σύγχρονης σάρωσης. Κατά την σύγχρονη σάρωση, διατηρείται μία σταθερή διαφορά μήκους κύματος διέγερσης και εκπομπής. Κατά την λειτουργία του οργάνου, συμβαίνουν τέσσερις (4) ολοκληρώσεις για κάθε κύκλο συλλογής δεδομένων. Πιο συγκεκριμένα, οι δύο από αυτές αφορούν στο φωτοπολλαπλασιαστή αναφοράς και οι άλλες δύο στο φωτοπολλαπλασιαστή δείγματος. Ο φωτοπολλαπλασιαστής αναφοράς σχετίζεται με την μέτρηση του θορύβου (dark current), η τιμή του οποίου αφαιρείται από τα σήματα εξόδου των φωτοπολλαπλασιαστών. Στη συνέχεια, δημιουργείται ο λόγος του σήματος από τον φωτοπολλαπλασιαστή δείγματος με το σήμα του φωτοπολλαπλασιαστή αναφοράς,

ούτως ώστε να διορθωθούν τυχούσες διακυμάνσεις της πηγής φωτός ή λόγω θορύβου. Έπειτα, ο λόγος των σημάτων πολλαπλασιάζεται με την καμπύλη διόρθωσης ροδαμίνης που διαθέτει σε αποθήκευση το όργανο, για να διορθώνονται οι αποκρίσεις των φωτοπολλαπλασιαστών και του διαχωριστή δέσμης.

Τέλος, ο χειρισμός του φασματόμετρου Perkin – Elmer LS 45 Luminescence Spectrometer γίνεται μέσω του λογισμικού FL WinLab. Με την χρήση αυτού του προγράμματος ελέγχονται παράμετροι όπως το επιθυμητό μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης, η ταχύτητα σάρωσης, το πλάτος της σχισμής του μονοχρωμάτορα, ο μηδενισμός του τυφλού διαλύματος και η επεξεργασία των φασμάτων που προκύπτουν.

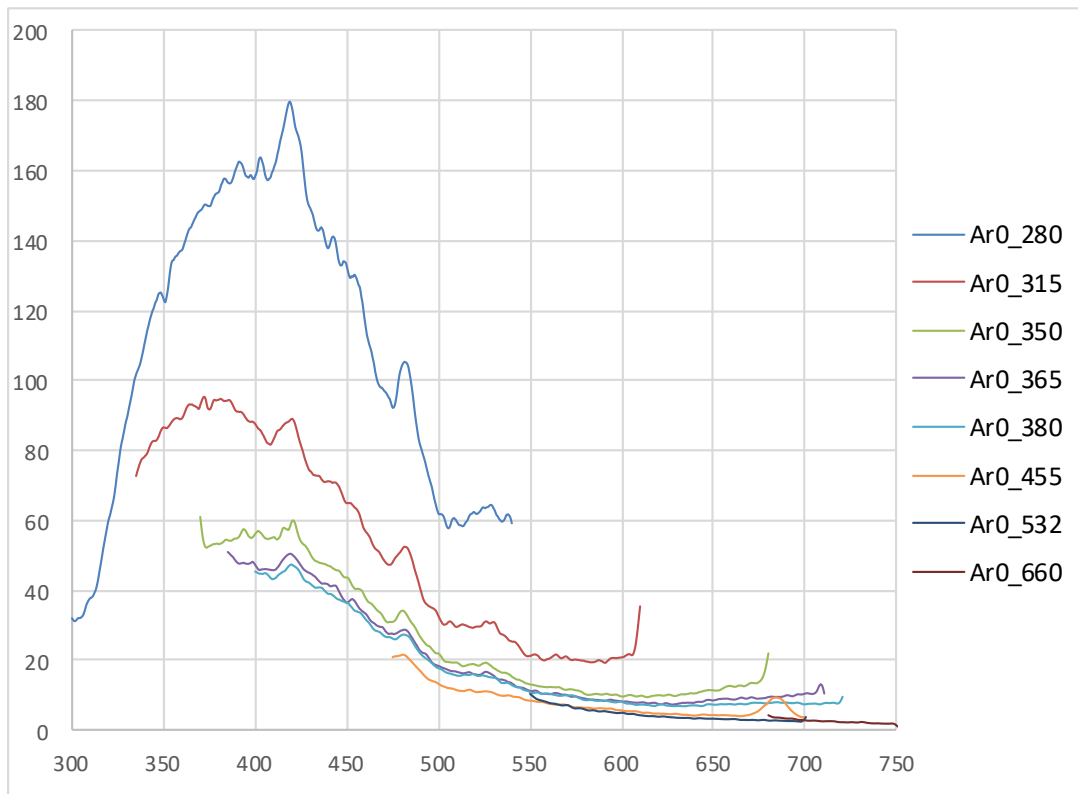
Όσον αφορά στην ειδική κατασκευή της πλακέτας τοποθέτησης δειγμάτων, κατασκευάστηκε με σκοπό να αποτελέσει υποδοχή για τα αποκόμματα χαρτιού που χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα για μετρήσεις με το φασματόμετρο Perkin – Elmer LS 45 Luminescence Spectrometer. Πιο συγκεκριμένα, με χρήση μεταλλικής λαβίδας, τα δείγματα χαρτιών τοποθετούνταν στην υποδοχή της πλακέτας, η οποία έχει την μορφή ενός μεταλλικού ελατηρίου. Πίσω από το μεταλλικό ελατήριο – υποδοχέα δείγματος, υπάρχει μαύρη πλακέτα ως φόντο. Επιπρόσθετα, το σύστημα είναι τοποθετημένο υπό κλίση, έτσι ώστε να αποφεύγεται κατά το μέγιστο η ανάκλαση φωτός και να διαφαίνεται βέλτιστα η εκπομπή φθορισμού.



**Εικόνα 4.6:** Σχεδιάγραμμα των ηλεκτρονικών, οπτικών και μηχανικών μερών εντός του φασματόμετρου φθορισμού.

#### 4.4 Αποτελέσματα

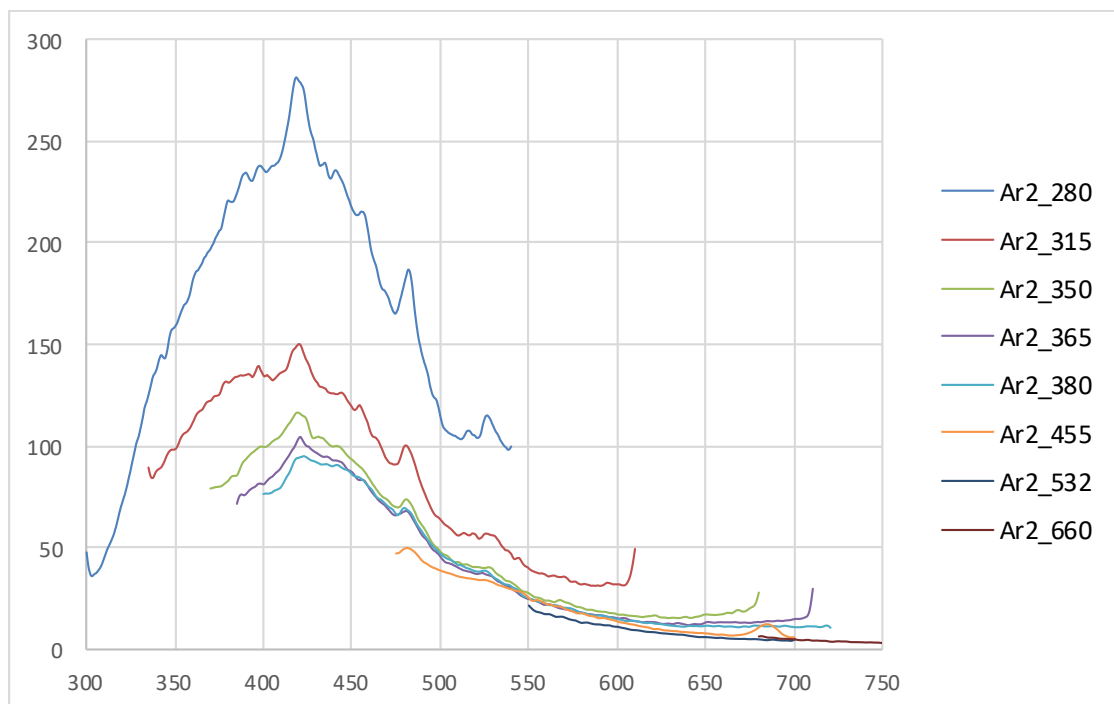
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φθορισμού επεξεργάστηκαν με το λογισμικό πρόγραμμα υπολογιστικού φύλλου Microsoft Excel. Πιο συγκεκριμένα, συγκεντρώθηκαν τα μήκη κύματος εκπομπής για κάθε δείγμα για όλες τις ακτινοβολίες διέγερσης, και δημιουργήθηκαν οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις. Οι γραφικές παραστάσεις απεικονίζουν την συσχέτιση των μηκών κύματος εκπομπής φθορισμού στον άξονα  $x$ , έναντι της έντασης φθορισμού στον άξονα  $y$ .



**Γράφημα 1:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού AR0, το οποίο δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία. Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

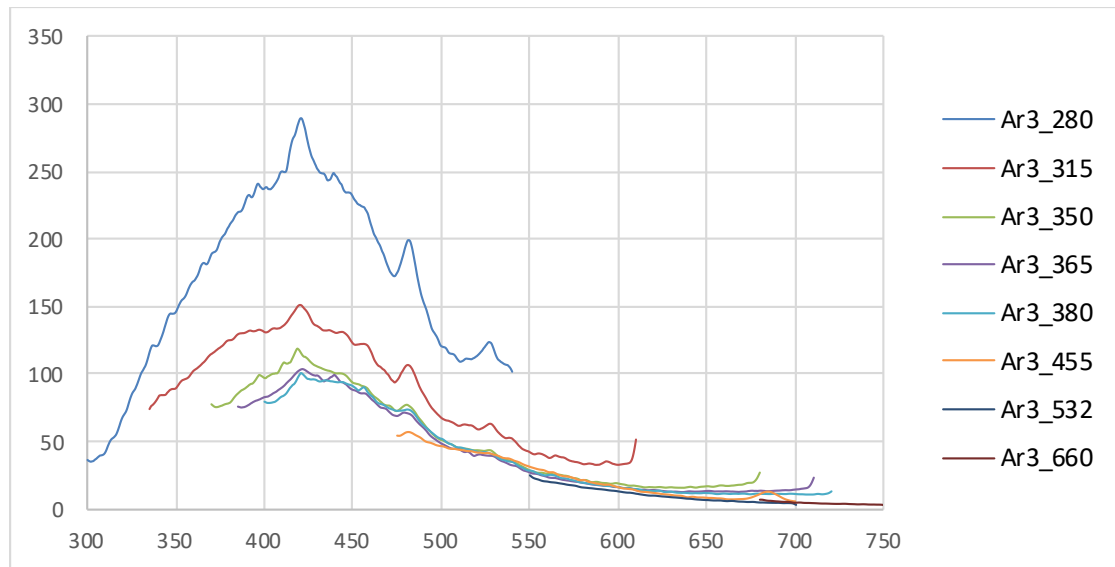


**Γράφημα 2:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού AR1, έπειτα από 1 ημέρα επεξεργασίας ( $90^{\circ}C$ ,  $77\%RH^*$ ,  $sv$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

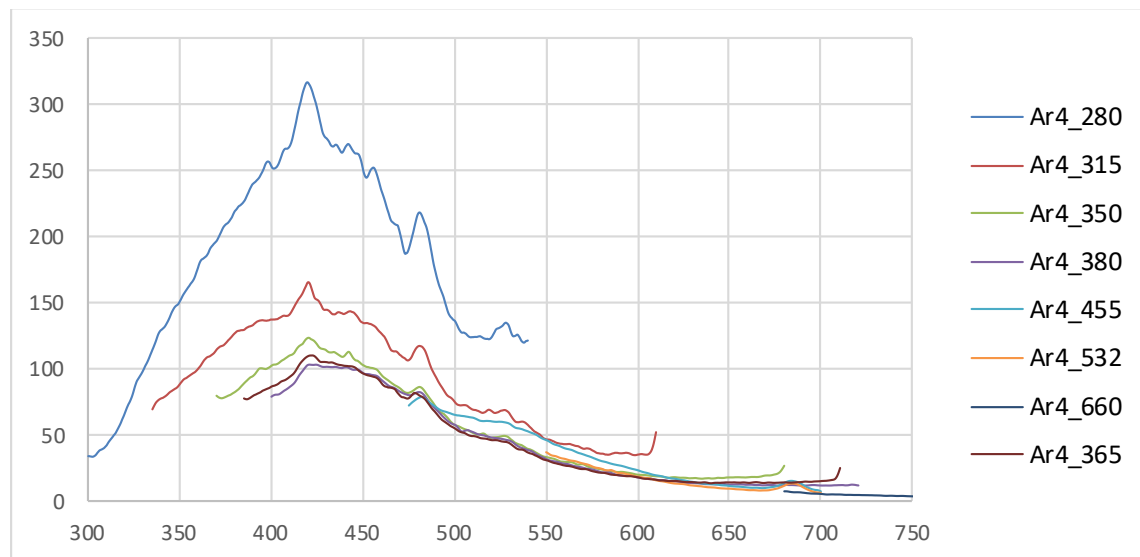


**Γράφημα 3:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού AR2, έπειτα από 4 ημέρες επεξεργασίας ( $90^{\circ}C$ ,  $77\%RH^*$ ,  $sv$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

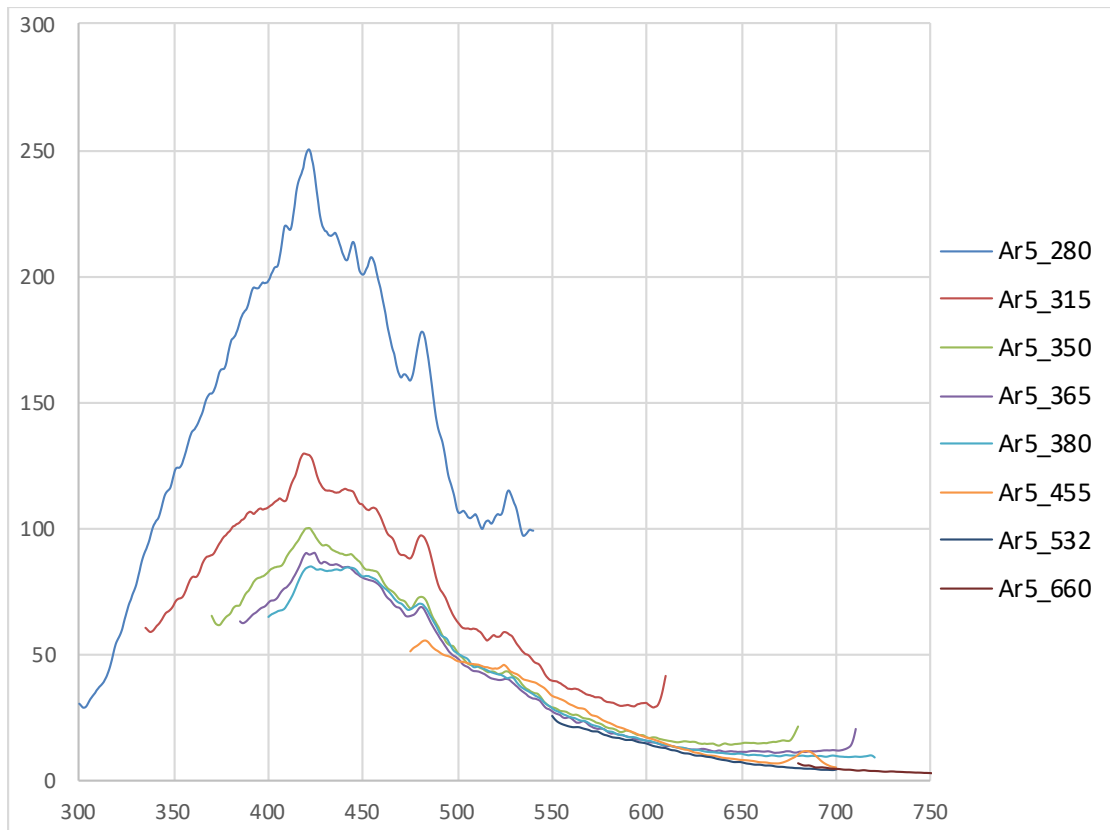




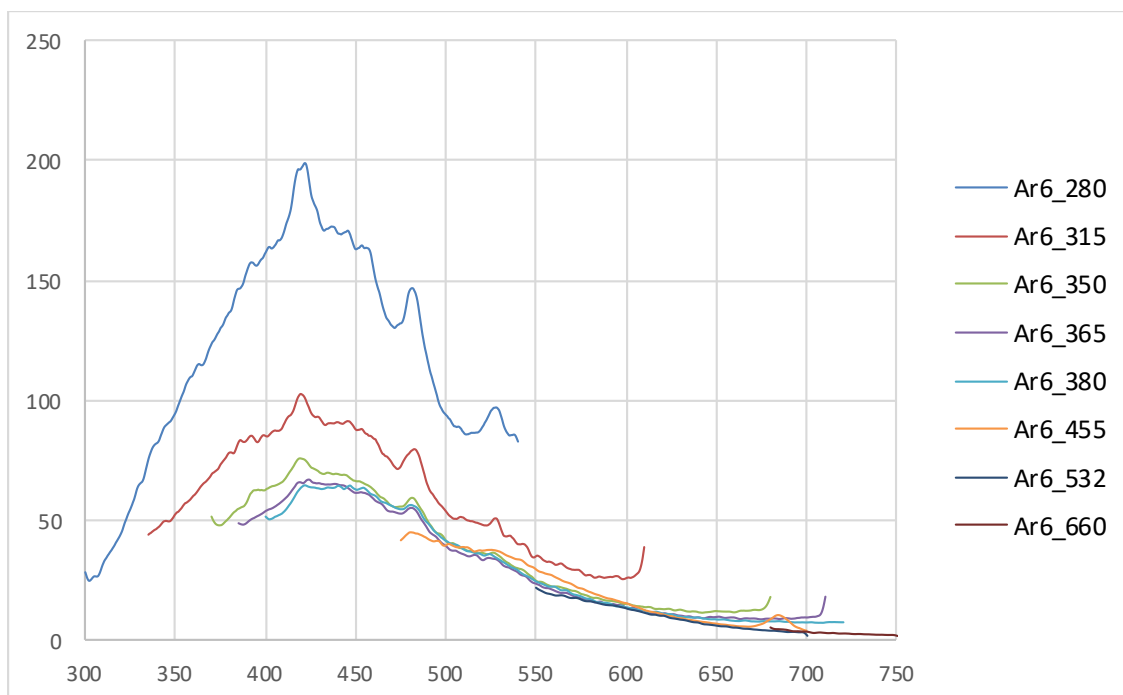
**Γράφημα 4:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού AR3, έπειτα από 7 ημέρες επεξεργασίας ( $90^{\circ}C$ ,  $77\%RH^*$ ,  $sv$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



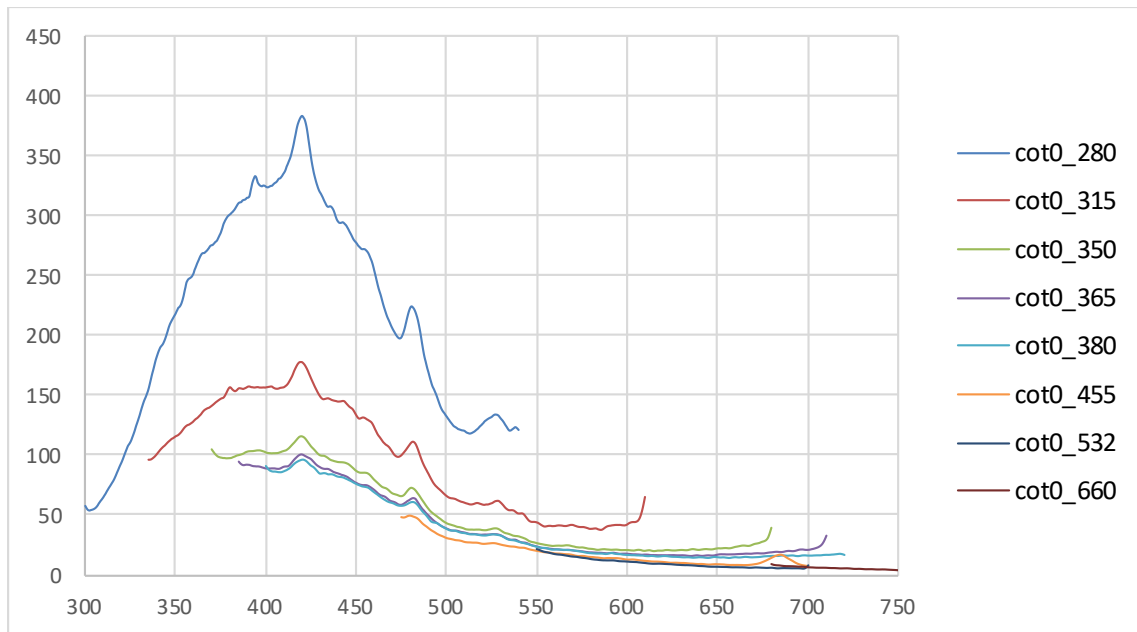
**Γράφημα 5:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού AR4, έπειτα από 14 ημέρες επεξεργασίας ( $90^{\circ}C$ ,  $77\%RH^*$ ,  $sv$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



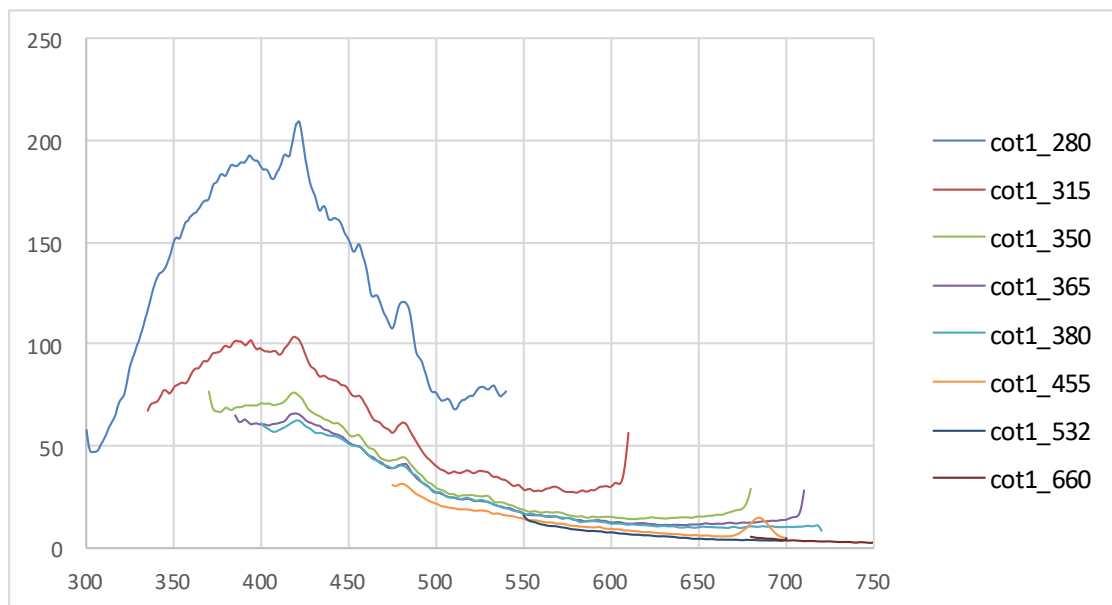
**Γράφημα 6:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού AR5, έπειτα από 21 ημέρες επεξεργασίας ( $90^{\circ}C$ ,  $77\%RH^*$ ,  $sv$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



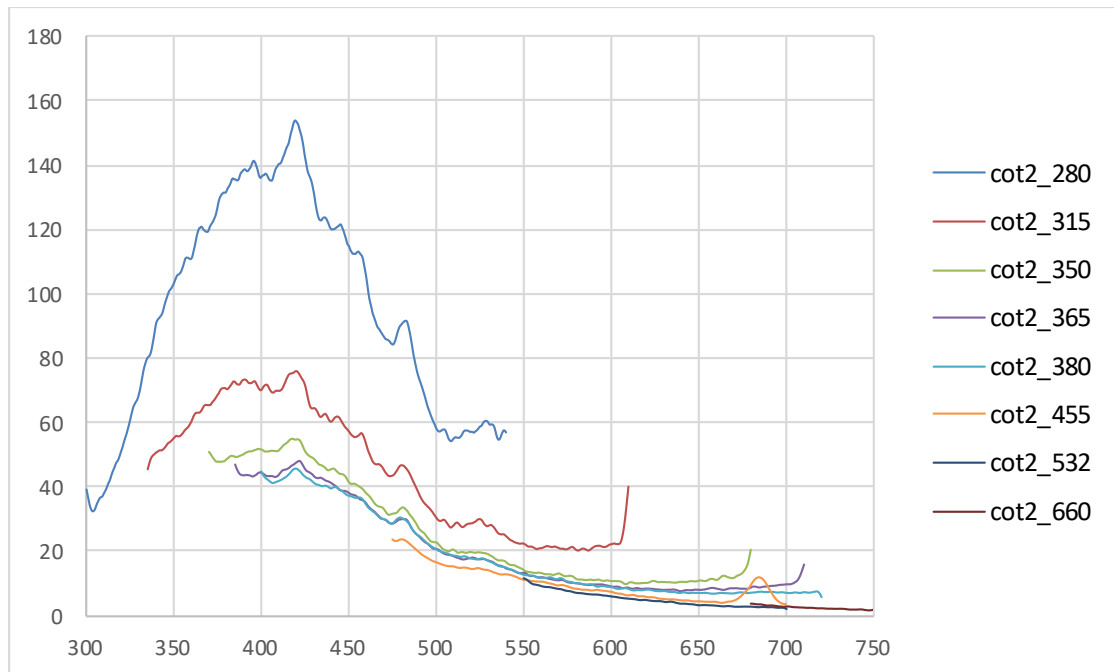
**Γράφημα 7:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού AR6, έπειτα από 27 ημέρες επεξεργασίας ( $90^{\circ}C$ ,  $77\%RH^*$ ,  $sv$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



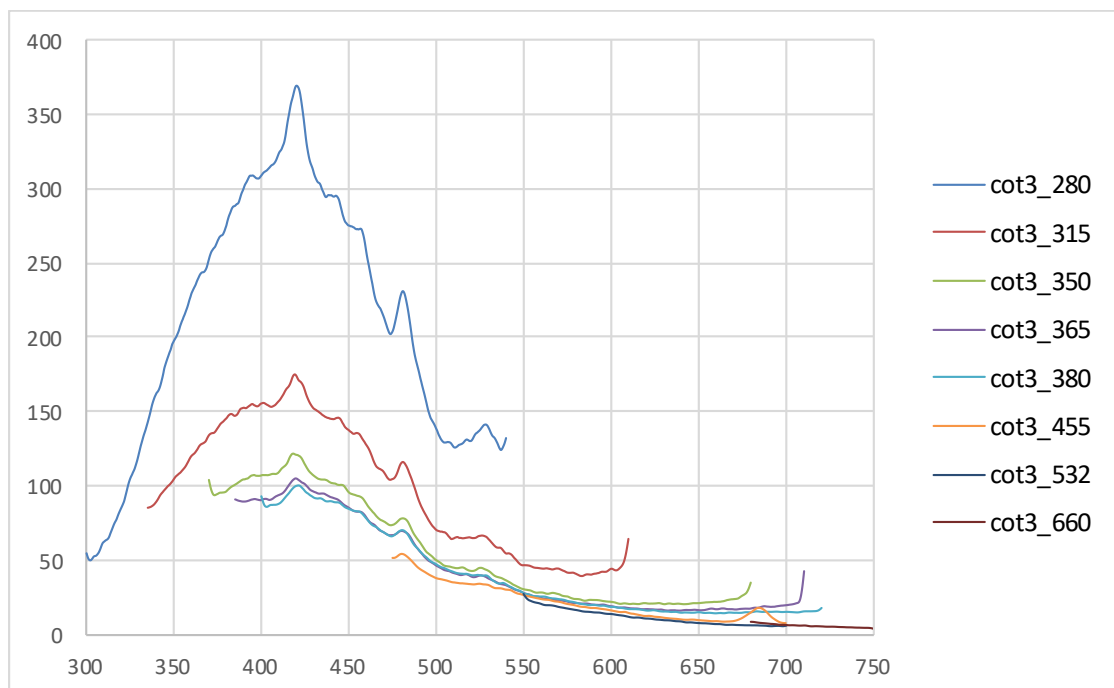
**Γράφημα 8:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού το οποίο COT0, το οποίο δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία. Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



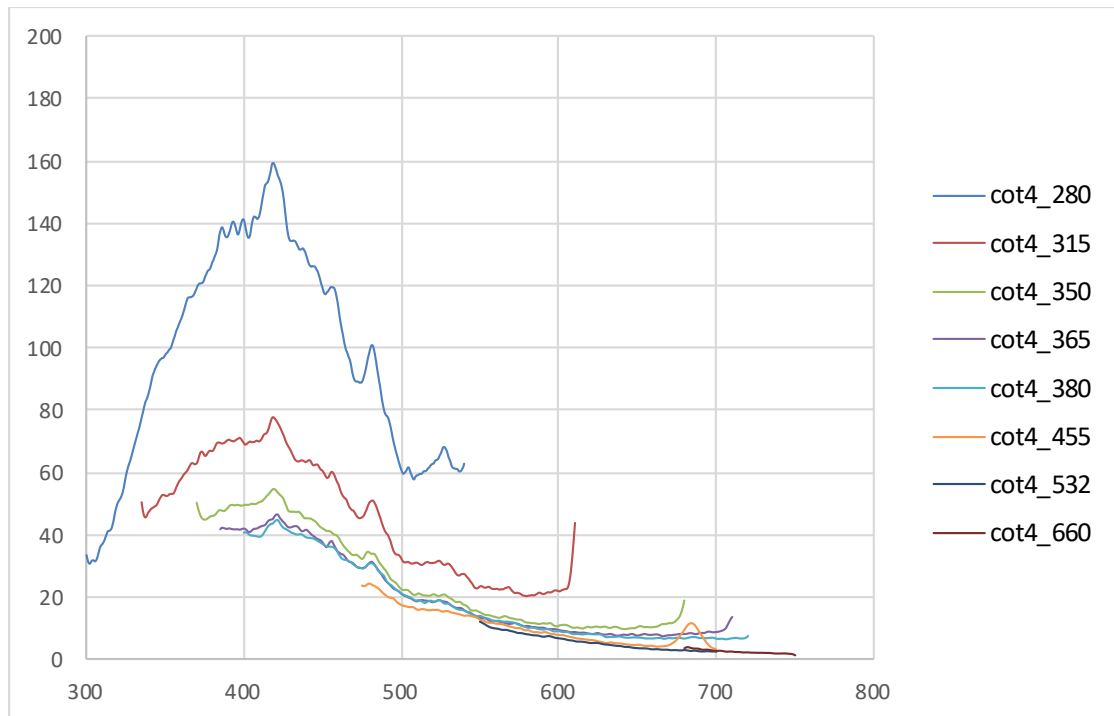
**Γράφημα 9:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού COT1, έπειτα από 1 ημέρα επεξεργασίας ( $90^{\circ}C$ ,  $77\%RH^*$ ,  $sv$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



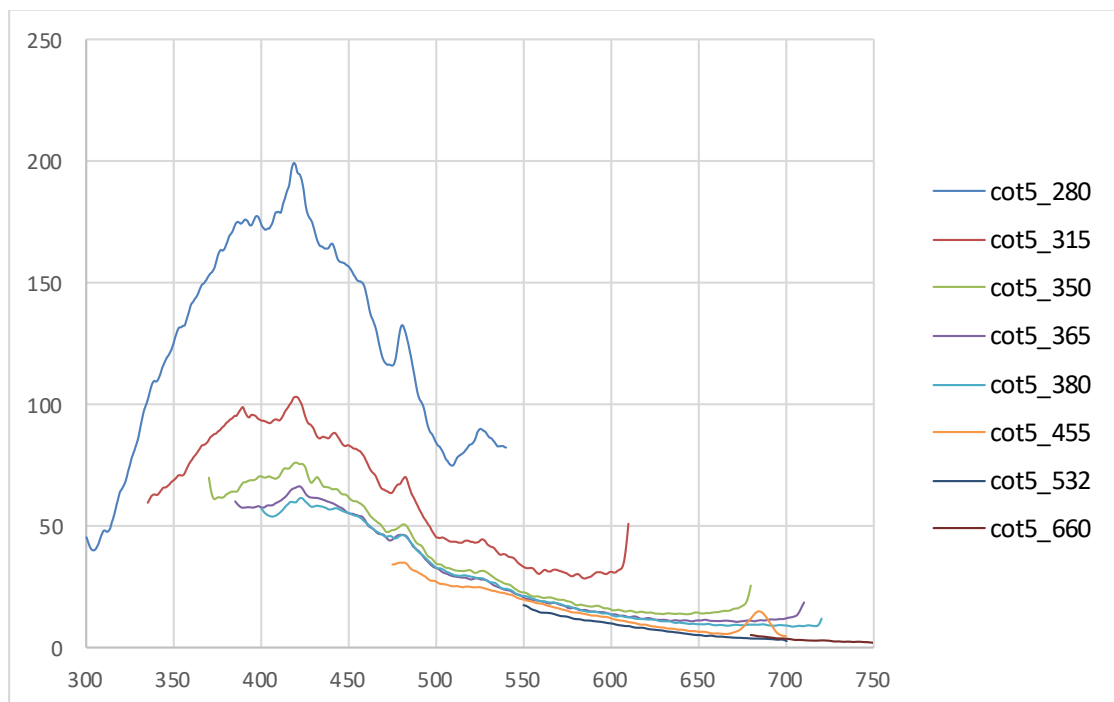
**Γράφημα 10:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού COT2, έπειτα από 4 ημέρες επεξεργασίας ( $90^{\circ}C$ ,  $77\%RH^*$ ,  $sv$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



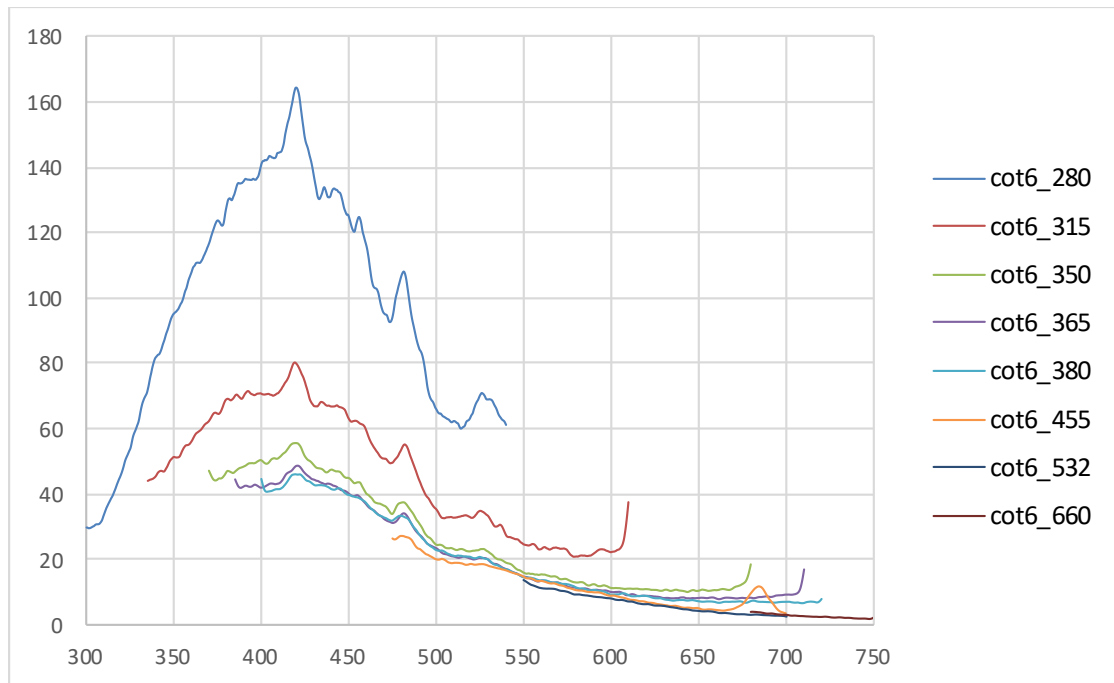
**Γράφημα 11:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού COT3, έπειτα από 7 ημέρες επεξεργασίας ( $90^{\circ}C$ ,  $77\%RH^*$ ,  $sv$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



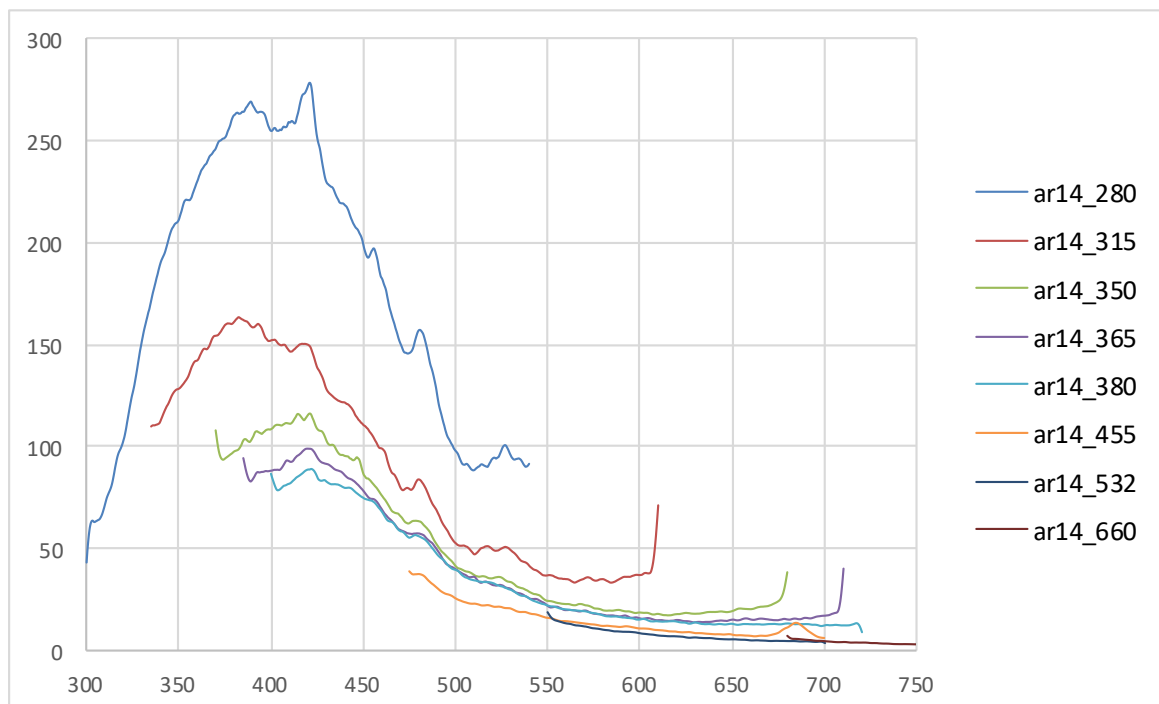
**Γράφημα 12:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού COT4, έπειτα από 14 ημέρες επεξεργασίας ( $90^{\circ}C$ ,  $77\%RH^*$ ,  $sv$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



**Γράφημα 13:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού COT5, έπειτα από 21 ημέρες επεξεργασίας ( $90^{\circ}C$ ,  $77\%RH^*$ ,  $sv$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



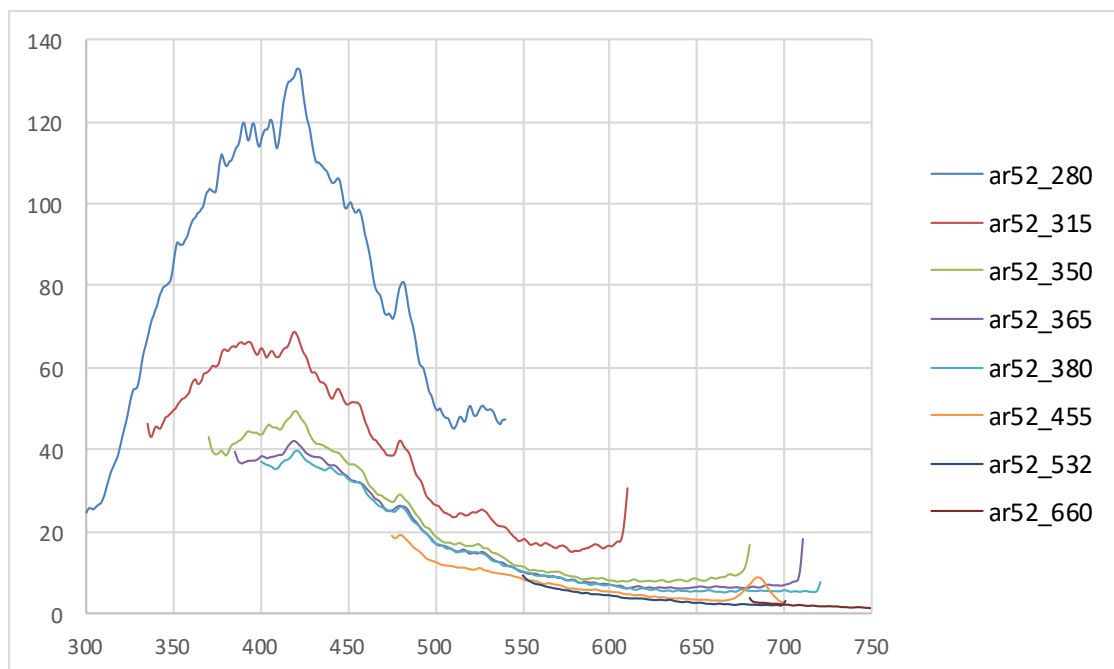
**Γράφημα 14:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού COT6, έπειτα από 28 ημέρες επεξεργασίας ( $90^{\circ}C$ ,  $77\%RH^*$ ,  $sv$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



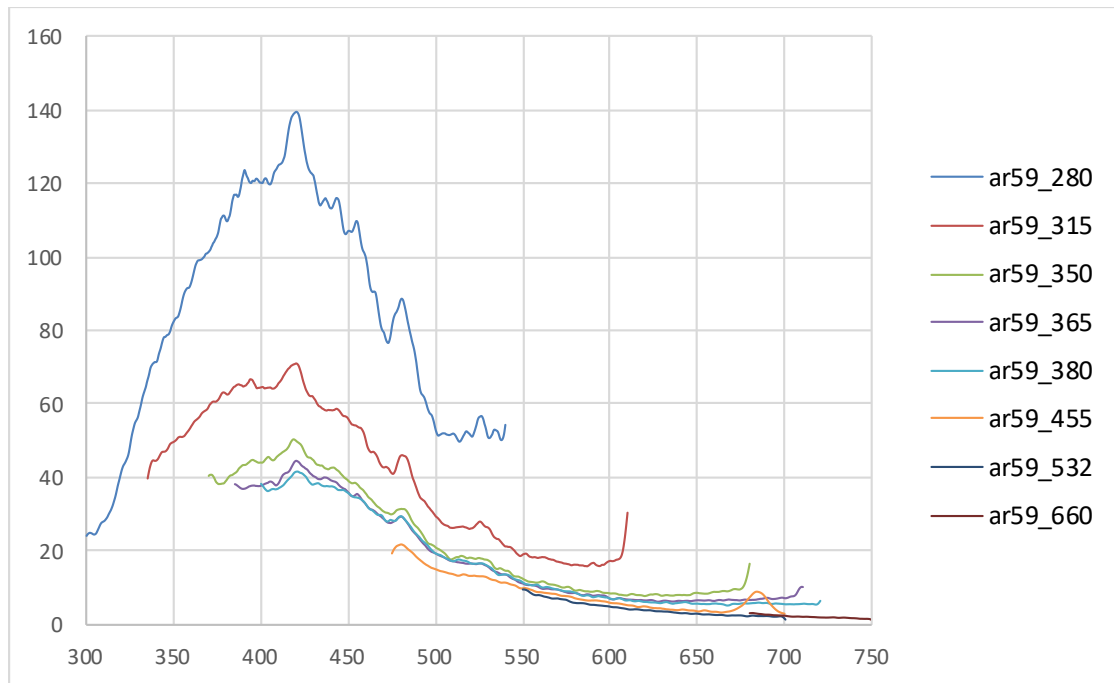
**Γράφημα 15:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού AR14, έπειτα από 14 ημέρες επεξεργασίας ( $105^{\circ}C$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



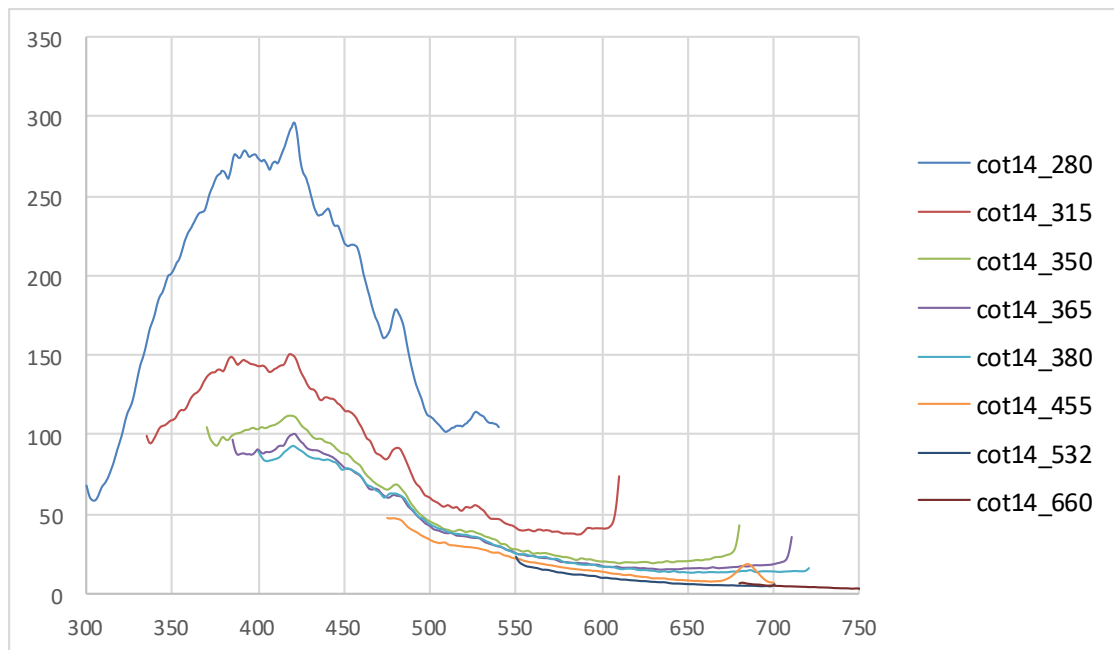
**Γράφημα 16:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού AR27, έπειτα από 27 ημέρες επεξεργασίας ( $105^{\circ}C$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



**Γράφημα 17:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού AR52, έπειτα από 52 ημέρες επεξεργασίας ( $105^{\circ}C$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

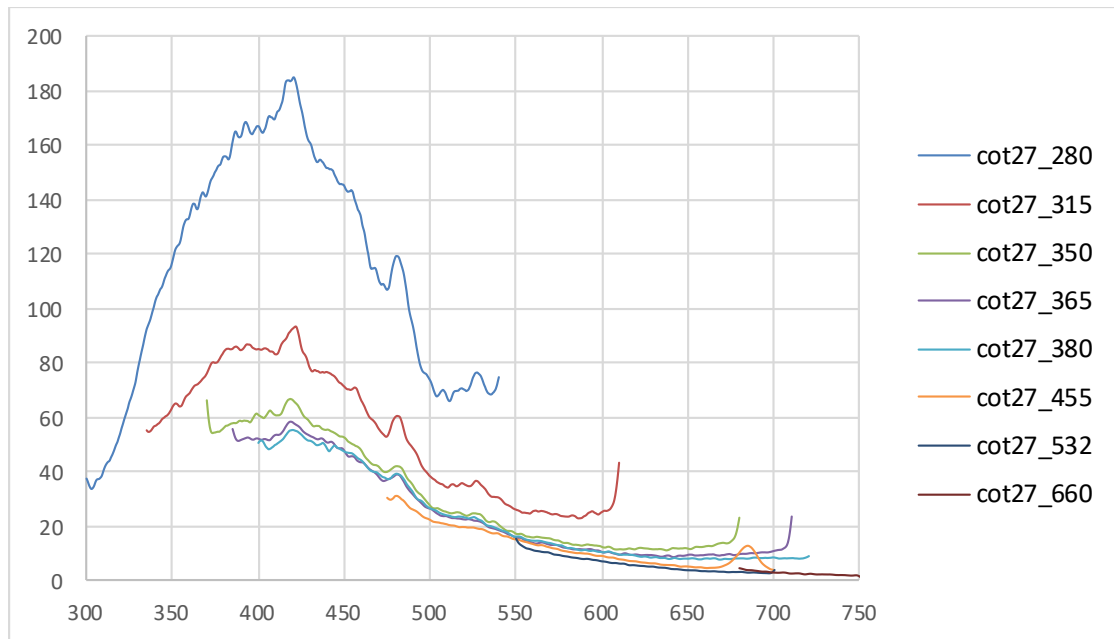


**Γράφημα 18:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού AR59, έπειτα από 59 ημέρες επεξεργασίας ( $105^{\circ}\text{C}$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

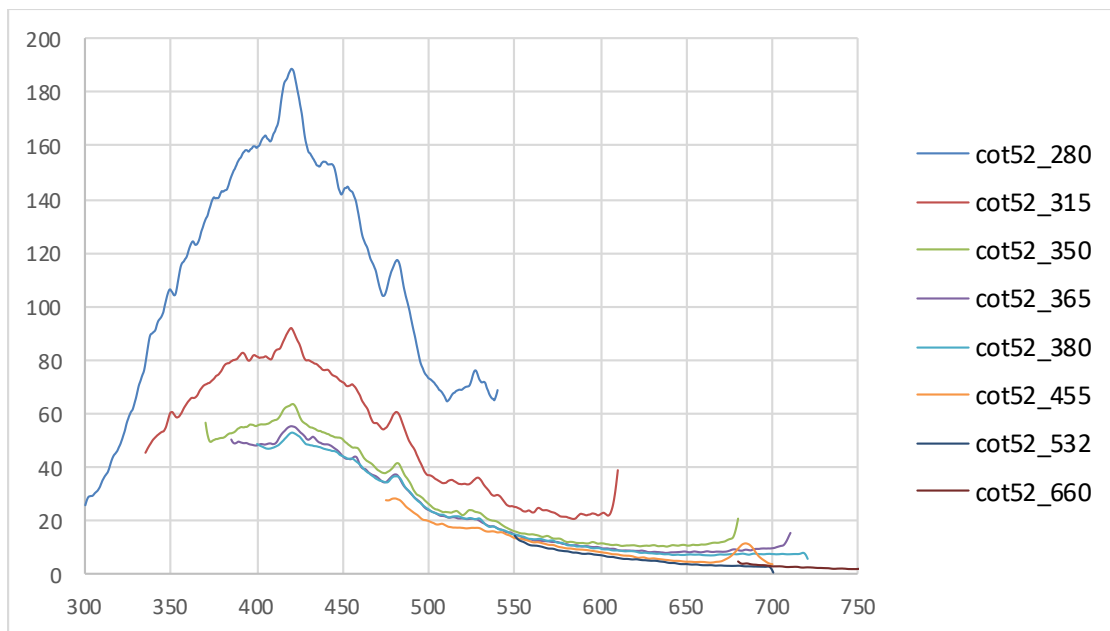


**Γράφημα 19:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού COT14, έπειτα από 14 ημέρες επεξεργασίας ( $105^{\circ}\text{C}$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

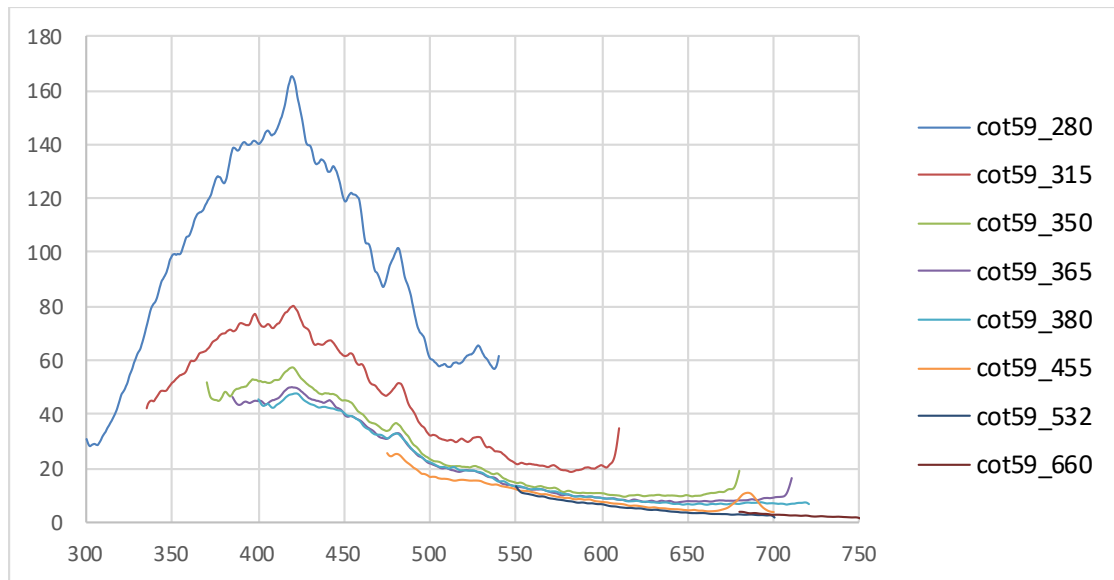




**Γράφημα 20:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού COT27, έπειτα από 27 ημέρες επεξεργασίας ( $105^{\circ}C$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



**Γράφημα 21:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού COT52, έπειτα από 52 ημέρες επεξεργασίας ( $105^{\circ}C$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



**Γράφημα 22:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού COT59, έπειτα από 59 ημέρες επεξεργασίας ( $105^{\circ}\text{C}$ ). Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



**Γράφημα 23:** Φάσμα φθορισμού του δείγματος χαρτιού FOKAS. Με διαφορετικό χρώμα εμφανίζονται τα διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

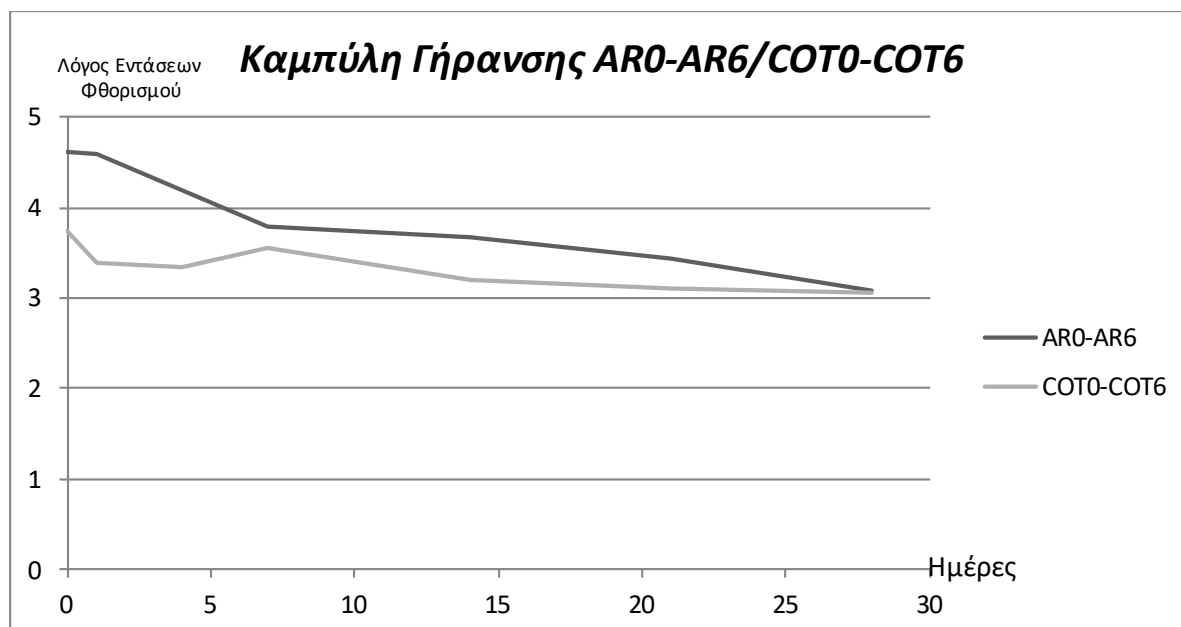
## 4.5 Συμπεράσματα και Ερμηνεία Αποτελεσμάτων

### 4.5.1 Η Εξέλιξη του Χαρτιού σε Σχέση με τον Χρόνο

Στα φάσματα εκπομπής φθορισμού με μήκος κύματος διέγερσης 315nm, παρατηρήθηκαν διακυμάνσεις στα μήκη κύματος εκπομπής στις περιοχές των 380-390nm και 590-600nm. Αυτή η διακύμανση χρησιμοποιήθηκε σαν δείκτης γήρανσης όσον αφορά στην εξέλιξη του κάθε χαρτιού με τον χρόνο. Πιο συγκεκριμένα, υπολογίσθηκαν τα αθροίσματα των εντάσεων στα μήκη κύματος εκπομπής στις περιοχές των 380-390nm και 590-600nm και υπολογίσθηκε ο λόγος τους. Έτσι, μέσω του λόγου των εντάσεων έναντι του χρόνου δημιουργήθηκε για κάθε χαρτί ξεχωριστά μία ενδεικτική καμπύλη γήρανσης.

**Πίνακας 4:** Τα αθροίσματα των εντάσεων για τα μήκη κύματος 380-390nm και 590-600nm και ο αντίστοιχος λόγος τους, για τα δείγματα AR0-AR6 και COT0-COT6 σε μήκος κύματος διέγερσης 315nm.

| α/α | Είδος Χαρτιού | Άθροισμα Εντάσεων 380-390 nm | Άθροισμα Εντάσεων 590-600 nm | Λόγος Εντάσεων 380-390nm και 590-600nm |
|-----|---------------|------------------------------|------------------------------|--|
| 1   | AR0           | 1967,902047                  | 427,281445                   | 4,61                                   |
| 2   | AR1           | 1678,40016                   | 365,223174                   | 4,60                                   |
| 3   | AR2           | 2804,34                      | 668,245                      | 4,20                                   |
| 4   | AR3           | 2695,46                      | 712,241                      | 3,78                                   |
| 5   | AR4           | 2729,86                      | 744,829                      | 3,67                                   |
| 6   | AR5           | 2155,4                       | 626,449                      | 3,44                                   |
| 7   | AR6           | 1704,35                      | 551,324                      | 3,09                                   |
| 8   | COT0          | 3263,6                       | 869,302                      | 3,75                                   |
| 9   | COT1          | 2105,14                      | 619,472                      | 3,40                                   |
| 10  | COT2          | 1511,03                      | 453,358                      | 3,33                                   |
| 11  | COT3          | 3123,35                      | 877,895                      | 3,56                                   |
| 12  | COT4          | 1451,46                      | 452,344                      | 3,21                                   |
| 13  | COT5          | 2008,21                      | 647,703                      | 3,10                                   |
| 14  | COT6          | 1458,05                      | 474,549                      | 3,07                                   |

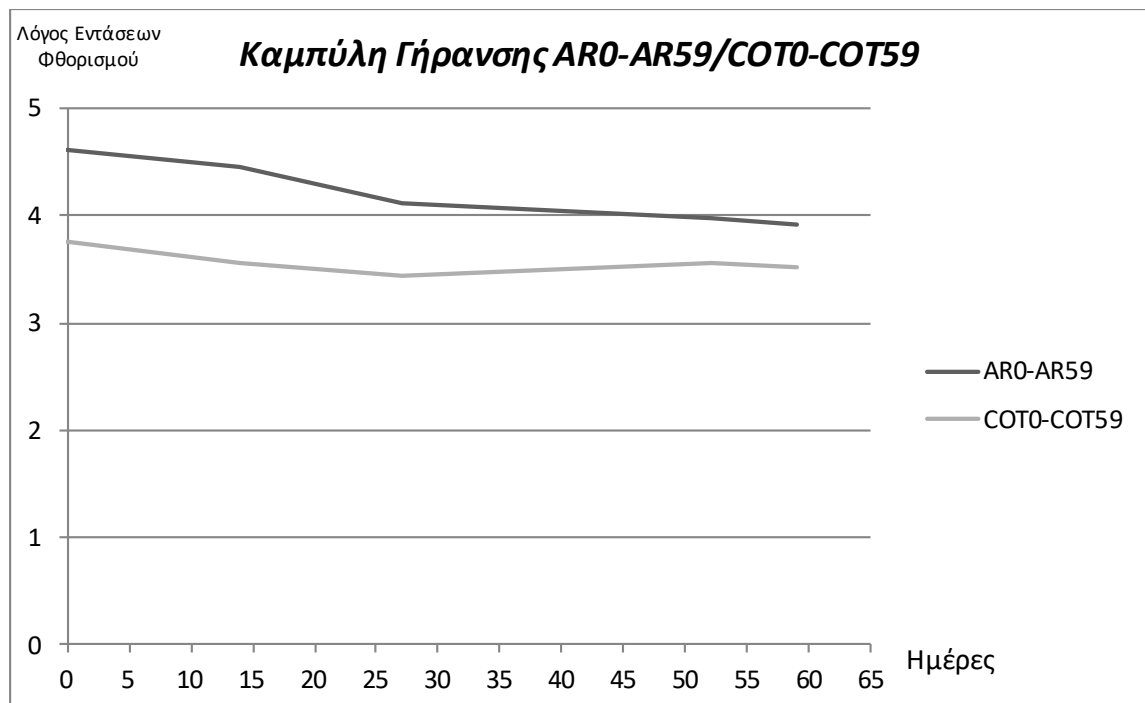


**Γράφημα 24:** Η εξέλιξη των χαρτιών AR0-AR6 και COT0-COT6 σε σχέση με τον χρόνο σε ημέρες. Παρατηρείται η ομαλή μείωση των εντάσεων των λόγων φθορισμού με την πάροδο των ημερών υπό συνθήκες επιταχυμένης γήρανσης. Οι τιμές της γραφικής παράστασης πάρθηκαν από τον Πίνακα 4.

Παρομοίως, κατά την ίδια λογική κατασκευάστηκε η καμπύλη γήρανσης για τα δείγματα χαρτιών υδατογραφίας με τον δεύτερο τρόπο τεχνητής γήρανσης (AR14-AR59 και COT14-COT59).

**Πίνακας 5:** Τα αθροίσματα των εντάσεων για τα μήκη κύματος 380-390nm και 590-600nm και ο αντίστοιχος λόγος τους, για τα δείγματα AR14-AR59 και COT14-COT59 σε μήκος κύματος διέγερσης 315nm.

| α/α | Είδος Χαρτιού | Άθροισμα Εντάσεων 380-390 nm | Άθροισμα Εντάσεων 590-600 nm | Λόγος Εντάσεων 380-390nm και 590-600nm |
|-----|---------------|------------------------------|------------------------------|--|
| 1   | AR0           | 1967,902047                  | 427,281445                   | 4,61                                   |
| 2   | AR14          | 3388,96                      | 762,196                      | 4,45                                   |
| 3   | AR27          | 1470,44                      | 356,747                      | 4,12                                   |
| 4   | AR52          | 1368,8                       | 344,133                      | 3,98                                   |
| 5   | AR59          | 1347,99                      | 343,755                      | 3,92                                   |
| 6   | COT0          | 3263,6                       | 869,302                      | 3,75                                   |
| 7   | COT14         | 3060,57                      | 860,86                       | 3,56                                   |
| 8   | COT27         | 1790,89                      | 522,502                      | 3,43                                   |
| 9   | COT52         | 1668,48                      | 469,13                       | 3,56                                   |
| 10  | COT59         | 1499,78                      | 425,651                      | 3,52                                   |



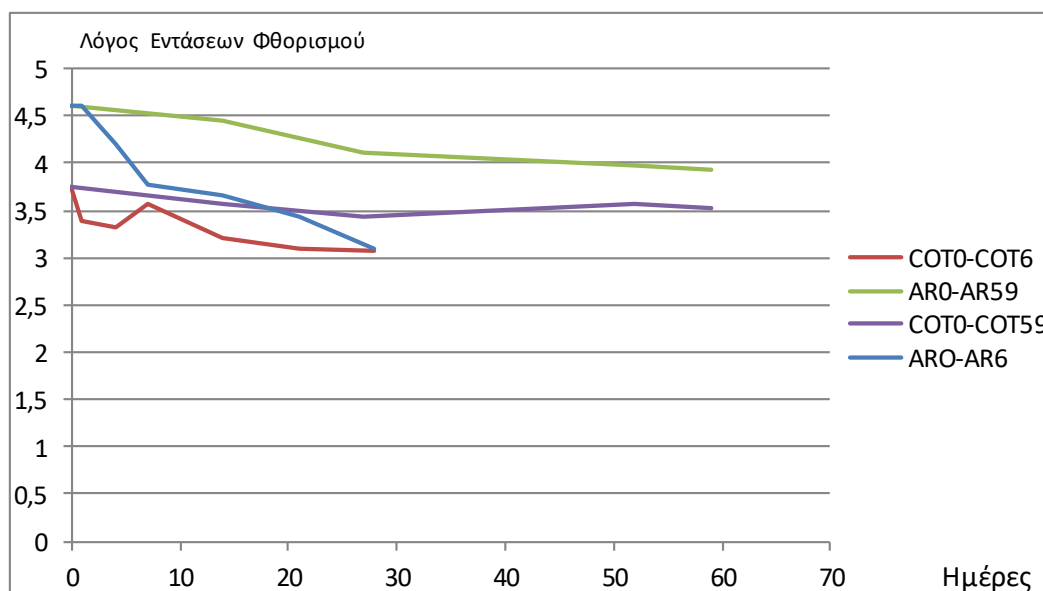
**Γράφημα 25:** Η εξέλιξη των χαρτιών AR0-AR59 και COT0-COT59 σε σχέση με τον χρόνο σε ημέρες. Παρατηρείται η ομαλή μείωση των εντάσεων των λόγων φθορισμού με την πάροδο των ημερών υπό συνθήκες επιταχυμένης γήρανσης. Οι τιμές της γραφικής παράστασης πάρθηκαν από τον Πίνακα 5.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα συνδυαστικό γράφημα των γραφημάτων 24 και 25 ούτως ώστε να γίνει σύγκριση των δύο τρόπων παλαιώσης των χαρτιών υδατογραφίας. Σκοπός είναι να εντοπιστούν οι διαφορές που υπάρχουν μέσω των φασμάτων εκπομπής φθορισμού.

**Πίνακας 6:** Οι λόγοι των εντάσεων φθορισμού για τα μήκη κύματος 380-390nm και 590-600nm για τα δείγματα AR0-AR6, COT0-COT6, AR14-AR59 και COT14-COT59 σε μήκος κύματος διέγερσης 315nm.

| α/α | Είδος Χαρτιού | Ημέρες | Λόγος Εντάσεων 380-390nm και 590-600nm |
|-----|---------------|--------|--|
| 1   | AR0           | 0      | 4,61                                   |
| 2   | AR1           | 1      | 4,60                                   |
| 3   | AR2           | 4      | 4,20                                   |
| 4   | AR3           | 7      | 3,78                                   |
| 5   | AR4           | 14     | 3,67                                   |
| 6   | AR5           | 21     | 3,44                                   |
| 7   | AR6           | 28     | 3,09                                   |
| 8   | COT0          | 0      | 3,75                                   |
| 9   | COT1          | 1      | 3,40                                   |
| 10  | COT2          | 4      | 3,33                                   |
| 11  | COT3          | 7      | 3,56                                   |
| 12  | COT4          | 14     | 3,21                                   |
| 13  | COT5          | 21     | 3,10                                   |
| 14  | COT6          | 28     | 3,07                                   |
| 15  | AR14          | 14     | 4,45                                   |

|    |       |    |      |
|----|-------|----|------|
| 16 | AR27  | 27 | 4,12 |
| 17 | AR52  | 52 | 3,98 |
| 18 | AR59  | 59 | 3,92 |
| 19 | COT14 | 14 | 3,56 |
| 20 | COT27 | 27 | 3,43 |
| 21 | COT52 | 52 | 3,56 |
| 22 | COT59 | 59 | 3,52 |



**Γράφημα 26:** Συνδυαστικό γράφημα για την εξέλιξη των χαρτιών σε σχέση με τον χρόνο σε ημέρες. Οι τιμές της γραφικής παράστασης πάρθηκαν από τον Πίνακα 6.

Στο συνδυαστικό γράφημα 26 παρατηρούνται οι διαφορές στους λόγους των εντάσεων της εκπομπής φθορισμού για τις περιοχές εκπομπής με μήκη κύματος εκπομπής 380-390nm και 590-600nm για μήκος κύματος διέγερσης 315nm. Τα δείγματα ARO-AR6 / COT0-COT6 είναι αυτά που έχουν υποστεί κατεργασία γήρανσης συνδυαστικά με θερμοκρασία και υγρασία, ενώ τα δείγματα AR14-AR59 / COT14-COT59 είναι εκείνα που έχουν παλαιωθεί με ξηρή θέρμανση (βλ Πίνακα 2).

Στα χαρτιά υδατογραφίας AR, παρατηρείται μεγαλύτερη κλίση της καμπύλης όταν το δείγμα έχει παλαιωθεί τεχνητά με την συνδυαστική μέθοδο υγρασίας και θερμοκρασίας (μπλε γραμμή). Επιπρόσθετα, καταλήγει σε μία αρκετά χαμηλότερη τιμή λόγου έντασης φθορισμού σε σχέση με την μέθοδο παλαίωσης με απλή ξήρανση. Απεναντίας, το δείγμα AR που έχει παλαιωθεί με απλή ξήρανση παρουσιάζει ομαλότερη μείωση των λόγων εντάσεων φθορισμού με την πάροδο του χρόνου (πράσινη γραμμή). Το ίδιο φαίνεται να ισχύει και στην περίπτωση των χαρτιών υδατογραφίας COT (κόκκινη και μωβ γραμμή), με την διαφορά ότι εκείνα παρουσιάζουν μια παροδική αύξηση των τιμών του λόγου εντάσεων φθορισμού. Συμπερασματικά, από τα επιλεγμένα είδη χαρτιών υδατογραφίας (AR και COT), εκείνα που παλαιώθηκαν με χρήση υγρασίας και θερμοκρασίας, και όχι μόνο με απλή ξήρανση, εμφανίζουν μεγαλύτερη κλίση στο διάγραμμα των λόγων εντάσεων φθορισμού έναντι της παρόδου του χρόνου.

Επιπλέον, μέσω των γραφημάτων 24,25 και 26 δύναται να αποφανθεί κανείς την παλαιότητα των χαρτιών υδατογραφίας AR και COT. Πιο συγκεκριμένα, με μετρήσεις φθορισμού με μήκος κύματος ακτινοβολίας διέγερσης 315nm και με υπολογισμό των λόγων εντάσεων φθορισμού στις προαναφερθείσες περιοχές μήκων κύματος εκπομπής φθορισμού, γίνεται εφικτή η εκτίμηση της κατάστασης του χαρτιού. Δηλαδή, ένα χαρτί υδατογραφίας AR που αποδίδει λόγο έντασης φθορισμού κοντά στη τιμή 4,60, είναι κατά πάσα πιθανότητα φρέσκο και δεν έχει υποστεί κάποιο είδος επεξεργασίας τεχνητής γήρανσης. Αντιθέτως, ένα ίδιο είδος χαρτιού που αποδίδει λόγο έντασης φθορισμού σε χαμηλότερες τιμές, τότε υπάρχει η πιθανότητα να έχει υποστεί αλλοιώσεις και να μην βρίσκεται στην πρωταρχική του κατάσταση παραγωγής.

Όσον αφορά στα χαρτιά υδατογραφίας COT, η αρχική τιμή του λόγου έντασης φθορισμού είναι χαμηλότερη σε σχέση με τα χαρτιά AR, αλλά ισχύει η ίδια λογική κατά την εκτίμηση της παλαιότητας του σε σχέση με την πρωταρχική παραγωγή του. Να σημειωθεί όμως ότι στα χαρτιά υδατογραφίας COT η μείωση του λόγου των εντάσεων φθορισμού με την πάροδο του χρόνου είναι μικρότερη σε σχέση με τα χαρτιά AR. Έτσι, ένα χαρτί υδατογραφίας COT που αποδίδει μία τιμή λόγου έντασης φθορισμού κοντά στην τιμή 3,75, τότε κατά πάσα πιθανότητα είναι φρέσκο και δεν έχει υποστεί παλαίωση με φυσικό ή τεχνητό τρόπο.

#### 4.5.2 Έλεγχος Τεχνητής Παλαιώσης

Σύμφωνα με ένα από τα κεντρικά ερωτήματα της παρούσας εργασίας που είναι ο έλεγχος της αυθεντικότητας ενός καλλιτεχνικού έργου σε χαρτί υδατογραφίας, μελετήθηκαν εκτενώς τα φάσματα εκπομπής φθορισμού των δειγμάτων χαρτιού. Πιο συγκεκριμένα, έγινε διεξοδική σύγκριση των διαγραμμάτων εκπομπής φθορισμού των κατασκευασμένων χαρτιών υδατογραφίας με εκείνο του αυθεντικά παλαιωμένου χαρτιού που χρησιμοποιήθηκε για σύγκριση (fokas). Παρατηρήθηκε ότι για μήκος κύματος διέγερσης στα 315 nm, υπάρχουν διαφορές ανάμεσα στο πρωτότυπο χαρτί υδατογραφίας (fokas) και στα υπόλοιπα προς μέτρηση δείγματα. Αναλυτικότερα, στα φάσματα εκπομπής φθορισμού, για τις περιοχές με μήκη κύματος 435-445nm και 590-600nm παρατηρήθηκαν διαφορές και διακυμάνσεις ανάμεσα στα τεχνητά παλαιωμένα και το αυθεντικά γηρασμένο χαρτί υδατογραφίας – fokas. Βάσει αυτής της παρατήρησης από τα γραφήματα του κεφαλαίου *Αποτελέσματα*, υπολογίστηκαν τα αθροίσματα των εντάσεων φθορισμού στις περιοχές που παρουσιάστηκαν διακυμάνσεις (435-445nm και 590-600nm) και στη συνέχεια υπολογίστηκε ο λόγος τους. Τελικά, έγινε σύγκριση των λόγων των εντάσεων φθορισμού στις προαναφερθείσες περιοχές μηκών κύματος των δειγμάτων και του αυθεντικού χαρτιού fokas, όπου διαφαίνεται η διαφορά στις τιμές των λόγων και αποσαφηνίζεται η αυθεντικότητα του έργου.

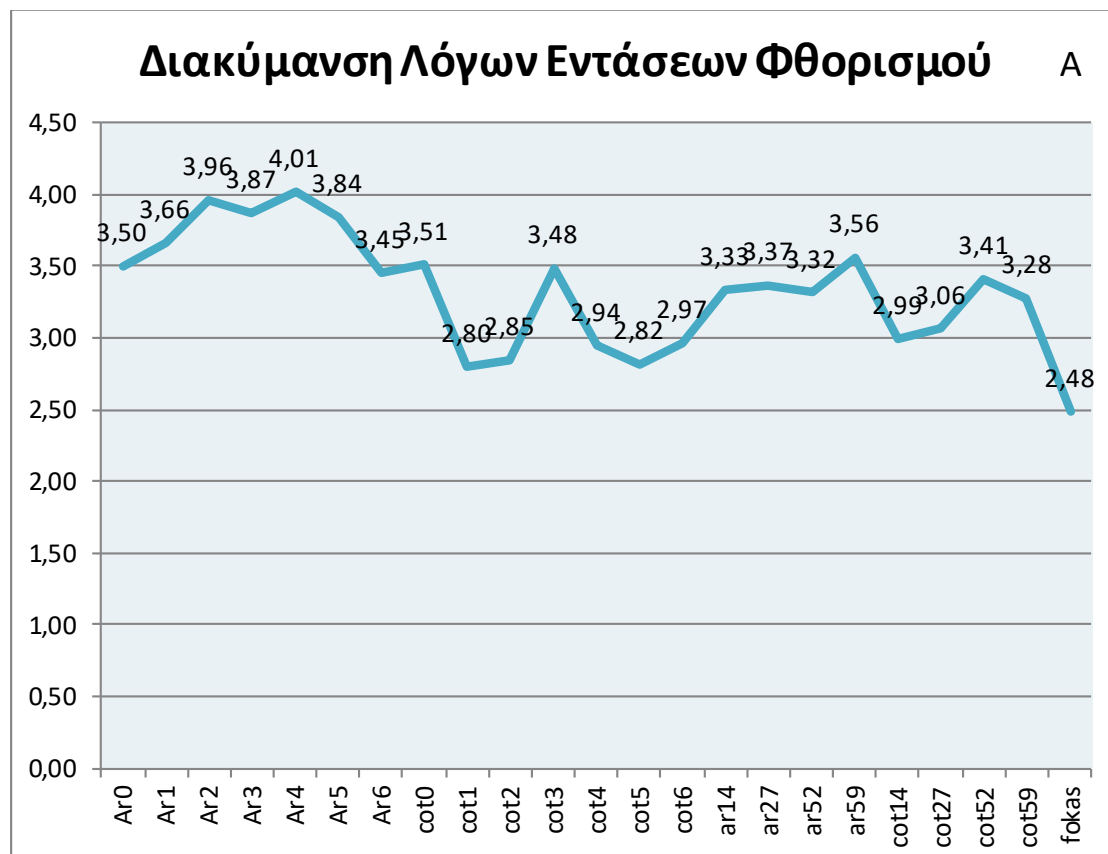
**Πίνακας 7:** Τα αθροίσματα των εντάσεων για τα μήκη κύματος 435-445nm και 590-600nm και ο αντίστοιχος λόγος τους, για τα όλα τα δείγματα σε μήκος κύματος διέγερσης 315nm.

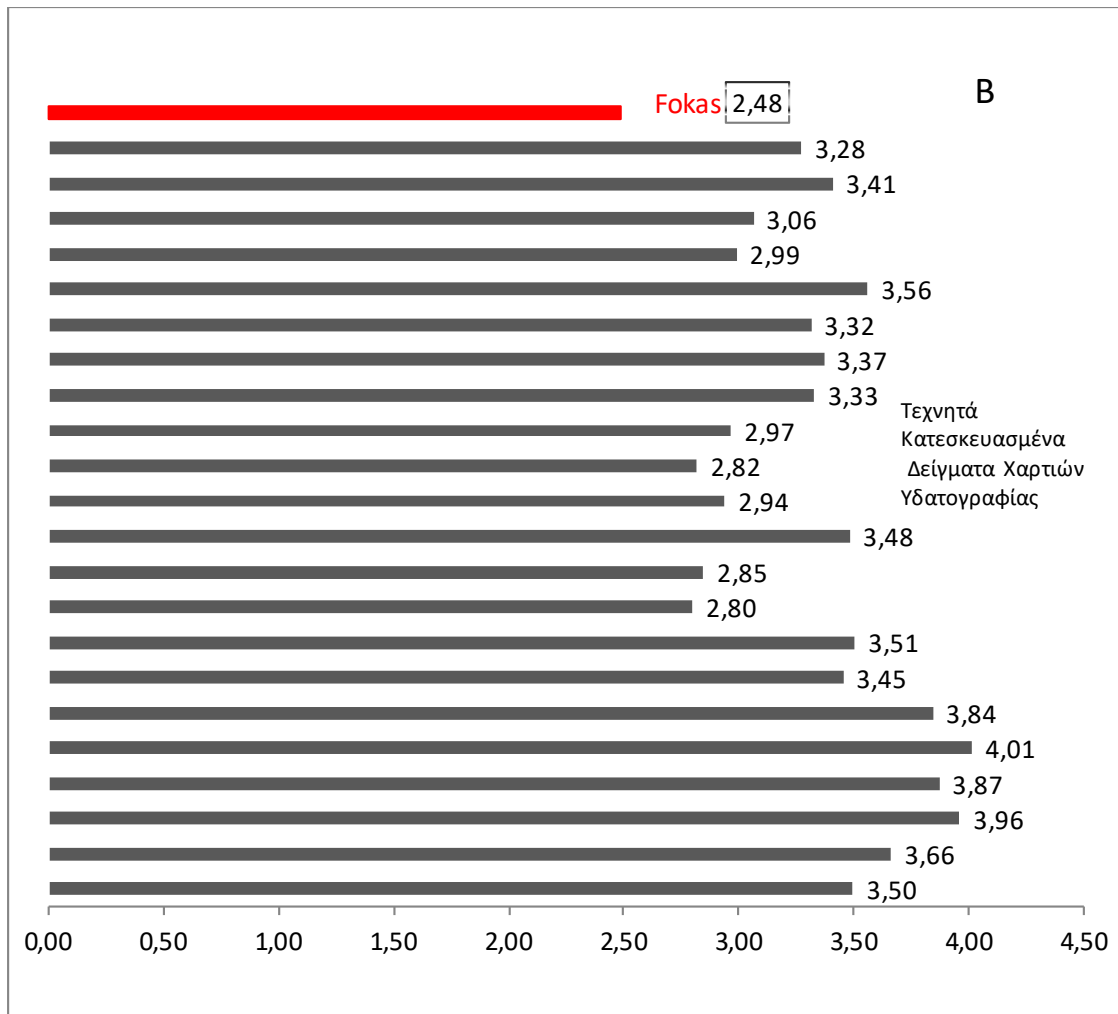
| <b>a/a</b> | <b>Είδος Χαρτιού</b> | <b>Άθροισμα Εντάσεων 435-445 nm</b> | <b>Άθροισμα Εντάσεων 590-600 nm</b> | <b>Λόγος Εντάσεων 435-445nm και 590-600nm</b> |
|------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 1          | AR0                  | 1494,951212                         | 427,281445                          | <b>3,50</b>                                   |
| 2          | AR1                  | 1338,0308                           | 365,223174                          | <b>3,66</b>                                   |
| 3          | AR2                  | 2647,99                             | 668,245                             | <b>3,96</b>                                   |
| 4          | AR3                  | 2757,23                             | 712,241                             | <b>3,87</b>                                   |
| 5          | AR4                  | 2989,79                             | 744,829                             | <b>4,01</b>                                   |
| 6          | AR5                  | 2407,8                              | 626,449                             | <b>3,84</b>                                   |
| 7          | AR6                  | 1904,01                             | 551,324                             | <b>3,45</b>                                   |
| 8          | COT0                 | 3048,41                             | 869,302                             | <b>3,51</b>                                   |
| 9          | COT1                 | 1734,9                              | 619,472                             | <b>2,80</b>                                   |
| 10         | COT2                 | 12941,57                            | 453,358                             | <b>2,85</b>                                   |
| 11         | COT3                 | 3057,99                             | 877,895                             | <b>3,48</b>                                   |
| 12         | COT4                 | 1330,68                             | 452,344                             | <b>2,94</b>                                   |
| 13         | COT5                 | 1827,12                             | 647,703                             | <b>2,82</b>                                   |
| 14         | COT6                 | 1408,08                             | 474,549                             | <b>2,97</b>                                   |
| 15         | AR14                 | 2538,47                             | 762,196                             | <b>3,33</b>                                   |
| 16         | AR27                 | 1201,97                             | 356,747                             | <b>3,37</b>                                   |
| 17         | AR52                 | 1140,92                             | 344,133                             | <b>3,32</b>                                   |
| 18         | AR59                 | 1224,88                             | 343,755                             | <b>3,56</b>                                   |
| 19         | COT14                | 2575,14                             | 860,86                              | <b>2,99</b>                                   |
| 20         | COT27                | 1600,95                             | 522,502                             | <b>3,06</b>                                   |



|    |       |         |         |             |
|----|-------|---------|---------|-------------|
| 21 | COT52 | 1599,95 | 469,13  | <b>3,41</b> |
| 22 | COT59 | 1394,02 | 425,651 | <b>3,28</b> |
| 23 | Fokas | 781,164 | 314,396 | <b>2,48</b> |

Παρατηρείται ότι στην περίπτωση του αυθεντικά παλαιωμένου δείγματος Fokas, ο λόγος των αθροισμάτων των εντάσεων φθορισμού στα 435-445nm και 590-600nm για μήκος κύματος διέγερσης 315nm, διαφέρει αισθητά από τα υπόλοιπα δείγματα και συγκεκριμένα κατέχει την ελάχιστη τιμή (2,48). Με αυτό τον τρόπο, δεδομένου ότι έχουν απομονωθεί δείγματα που προσομοιάζουν την εικόνα ενός φυσικά παλαιωμένου χαρτιού, αλλά εμφανίζουν διαφορές στο φάσμα εκπομπής φθορισμού τους, καθίσταται δυνατή η διαφοροποίηση ενός αυθεντικού και ενός πλαστού τεχνητού έργου υδατογραφίας. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι παρότι ένα τεχνητά γηρασμένο δείγμα χαρτιού υδατογραφίας δύναται να μοιάζει σε εξωτερικά χαρακτηριστικά με ένα αυθεντικά παλαιωμένο χαρτί, αλλά οι μοριακές και δομικές διαφορές σε μικροσκοπικό επίπεδο διαφέρουν. Έτσι, μέσω φυσικής παλαίωσης ετών οι αλλοιώσεις σε μοριακό επίπεδο είναι διαφορετικής φύσεως από τις διαδικασίες τεχνητής παλαίωσης που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία. Το αποτέλεσμα αυτής της διαφοράς στις δομές των μορίων και των πολυμερών του χαρτιού της υδατογραφίας διαφαίνεται στο φάσμα εκπομπής φθορισμού, οπότε όπως είναι λογικό, διαφορετικά μόρια αποδίδουν σε διαφορετικά μήκη κύματος και σε διαφορετικές εντάσεις την ακτινοβολία εκπομπής φθορισμού τους.





**Εικόνα 4.7:** Γράφημα (A) και οπτικοποίηση (B) της διαφοράς των λόγων εντάσεων φθορισμού για τα τεχνητά χαρτιά υδατογραφίας (B σχήμα, με μαύρο χρώμα) και για το αυθεντικό χαρτί υδατογραφίας fokas (B σχήμα, με κόκκινο χρώμα). Η διαφορά στις τιμές αποτελεί τρόπο διαχωρισμού μεταξύ τεχνητά και φυσικά παλαιωμένων έργων στα συγκεκριμένα χαρτιά υδατογραφίας.

## 4.6 Προοπτικές και Εξέλιξη

Τα καλλιτεχνικά έργα δύναται να αποτυπωθούν σε μεγάλη πληθώρα χαρτιών υδατογραφίας, ανάλογα με το ζητούμενο αποτέλεσμα του τελικού έργου. Οι μέθοδοι φασματοσκοπίας φθορισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη μελέτη περισσότερων ειδών χαρτιών υδατογραφίας με σκοπό να δημιουργηθεί μια εκτενής βιβλιογραφία όπου κάθε είδος χαρτιού θα αντιστοιχεί στο πρότυπο φάσμα εκπομπής φθορισμού του, ανάλογα με την κατάσταση παλαιότητας του. Με αυτόν τον τρόπο, μία μέτρηση φθορισμού σε ένα γνωστό είδος χαρτιού υδατογραφίας θα μπορεί να αποδώσει μια εικόνα της κατάστασης του, με μία σύντομη αναδρομή στην αντίστοιχη βιβλιογραφία. Επιπλέον, οι τρόποι τεχνητής γήρανσης ενός καλλιτεχνικού χαρτιού είναι πολλοί. Είναι συνετό να μελετηθεί ο αριθμός των τεχνικών τεχνητής παλαίωσης που μπορεί να αναπαραχθεί με εύκολο τρόπο από κάποιον πλαστογράφο σε ένα περιβάλλον με μη εξειδικευμένο εξοπλισμό. Με αυτόν τον τρόπο, γίνεται να συνεχιστεί η μελέτη της παρούσας εργασίας σε εναλλακτικούς τρόπους παλαίωσης καλλιτεχνικών χαρτιών με μεθόδους που προσομοιάζουν μια απόπειρα γήρανσης ενός χαρτιού σε ένα οικιακό περιβάλλον. Έτσι, θα προστεθεί στη βιβλιογραφία μία αντίστοιχη έρευνα που θα διαθέτει φάσματα εκπομπής φθορισμού για μία πληθώρα καλλιτεχνικών χαρτιών με εναλλακτικούς τρόπους τεχνητής γήρανσης.

Η σημασία της διάκρισης μεταξύ ενός αυθεντικού και ενός ψεύτικου έργου είναι μείζονος σημασίας στον χώρο της τέχνης. Η συμβολή της επιστήμης σε αυτό το πεδίο εφαρμογής οφείλει να είναι αποτελεσματική και τελεσφόρα μέσω αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων ακριβείας. Με γνώμονα την παραπάνω παραδοχή, πιο εξελιγμένες ή τροποποιημένες μορφές φασματοσκοπίας φθορισμού θα πρέπει να είναι ικανές να παρέχουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Ενδεικτικά, μία παρόμοια μελέτη σαν αυτή της παρούσας εργασίας, έχει γίνει με την μέθοδο φθορισμού επαγόμενου μέσω λέιζερ (Laser – Induced Fluorescence, LIF). Στη συγκεκριμένη μελέτη μετρήθηκαν τα μέγιστα των εντάσεων φθορισμού σε συγκεκριμένα μήκη κύματος εκπομπής φθορισμού και αντιστοιχήθηκαν με τις μοριακές αλλαγές σε μικροσκοπικό επίπεδο των δειγμάτων χαρτιού [31].

Σε μια περισσότερο μακροσκοπική εικόνα, η δημιουργία ενός οργάνου που θα χρησιμοποιήσει τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δύναται να αποτελέσει ένα μηχανισμό αναγνώρισης της αυθεντικότητας ενός έργου. Ενδεικτικά, μία κατασκευή που θα εμπεριέχει μία πηγή φωτός, όπως ένα led, ένα φακό, ένα φράγμα περίθλασης - μονοχρωμάτορα και ένα δίσκο επεξεργασίας των αποτελεσμάτων (ssd) αντικατοπτρίζει την γενική οργανολογία του μηχανήματος. Πιο συγκεκριμένα, το όργανο θα μετρά αυτόματα τους λόγους των εντάσεων φθορισμού της εργασίας από μια ακτινοβολία διέγερσης των 365nm και θα αποδίδει τις τιμές των λόγων. Στη συνέχεια, αυτές οι τιμές μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην απόφαση της αυθεντικότητας ενός καλλιτεχνικού έργου με τα χαρτιά υδατογραφίας με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης και μιας αντίστοιχης βιβλιογραφίας. Να σημειωθεί ότι το συγκεκριμένο όργανο δύναται να κατασκευαστεί σε μικρό και φορητό μέγεθος με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται μετρήσεις σε πραγματικά δείγματα έργων, χωρίς να χρειαστούν αποκόμματα. Προσθέτως, η διαδικασία της μέτρησης είναι μία μη επεμβατική τεχνική καθώς δεν καταστρέφει το έργο τέχνης που χρησιμοποιείται ως δείγμα μέτρησης. Με αυτό τον τρόπο, το καλλιτέχνημα διατηρείται αναλλοίωτο

αφότου έχει υποστεί την συγκεκριμένη διαδικασία ελέγχου, συμπληρωματικά με το πλεονέκτημα ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ολόκληρο το χαρτί για μέτρηση.

## Βιβλιογραφία

- [1] P. Bégin, S. Deschâtelets, D. Grattan, N. Gurnagul, J. Iraci, E. Kaminska, D. Woods, X. Zou, The impact of lignin on paper permanence: A comprehensive study of the ageing behaviour of handsheets and commercial paper samples, *Restaurator*. 19 (1998) 135–154. <https://doi.org/10.1515/rest.1998.19.3.135>.
- [2] Horvat A. A study of the uncertainty associated with tar measurement and an investigation of tar evolution and composition during the air-blown fluidised bedgasification of torrefied and non-torrefied grassy biomass [Ph.D. thesis], University of Limerick; (2016)  
[https://www.researchgate.net/publication/321075806\\_A\\_study\\_of\\_the\\_uncertainty\\_associated\\_with\\_tar\\_measurement\\_and\\_an\\_investigation\\_of\\_tar\\_evolution\\_and\\_composition\\_during\\_the\\_air-blown\\_fluidised\\_bed\\_gasification\\_of\\_torrefied\\_and\\_non-torrefied\\_grassy\\_b](https://www.researchgate.net/publication/321075806_A_study_of_the_uncertainty_associated_with_tar_measurement_and_an_investigation_of_tar_evolution_and_composition_during_the_air-blown_fluidised_bed_gasification_of_torrefied_and_non-torrefied_grassy_b)
- [3] C.O.F. Carbohydrates, A New Classification of Carbohydrates, *Proc. Oklahoma Acad. Sci.* 17 (2015) 87–90. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802444-7.00013-6>.
- [4] (U. Römling, Cellulose: From Trees to Treats, *Sci. Sch.* (2017) 9–10. [www.scienceinschool.org](http://www.scienceinschool.org).)
- [5] J. M. Berg, J.L. Tymoczko, G.J. Gatto, L. Stryer. Βιοχημεία 8<sup>η</sup> έκδοση, σελ 335
- [6] Ionic Liquids and Electrolytes for Cellulose Dissolution - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/Fringed-Fibrillar-Model-Crystalline-and-Amorphous-Regions-29\\_fig4\\_315686917](https://www.researchgate.net/figure/Fringed-Fibrillar-Model-Crystalline-and-Amorphous-Regions-29_fig4_315686917)
- [7] <https://en.wikipedia.org/wiki/Hemicellulose>
- [8] Cernic Letnar, M., & Vodopivec, J. Protection and conservation of materials on paper. Evaluation of permanence and durability of the laminated material on paper. *Restaurator*, 18(4), 177-190.(1997) <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=2717385>
- [9] Qana A. Alsulami, Soha M. Albukhari, Mahmoud A. Hussein, G. S. Tay & H. D. Rozman (2020) Biodegradable lignin as a reactive raw material in UV curable systems, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 59:13, 1387-1406, DOI: [10.1080/25740881.2020.1750649](https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1750649)
- [10] Karunarathna, M.S.; Smith, R.C. Valorization of Lignin as a Sustainable Component of Structural Materials and Composites: Advances from 2011 to 2019. *Sustainability* (2020), 12, 734. <https://doi.org/10.3390/su12020734>
- [11] Roberts, J. C. *The Chemistry of Paper*. 1996. <https://doi.org/10.1039/9781847552068>
- [12] Σ. Ζερβός, Συντήρηση Και Διατήρηση Βιβλίων Και Αρχαιακού Υλικού, 2015. [https://www.researchgate.net/profile/Spiros-Zervos/publication/284283621\\_Synterese\\_kai\\_Diaterese\\_Chartiou\\_Bibliou\\_kai\\_Archeiakou\\_Ylikou/links/5650a00008aefe619b153f00/Synterese-kai-Diaterese-Chartiou-Bibliou-kai-Archeiakou-Ylikou.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Spiros-Zervos/publication/284283621_Synterese_kai_Diaterese_Chartiou_Bibliou_kai_Archeiakou_Ylikou/links/5650a00008aefe619b153f00/Synterese-kai-Diaterese-Chartiou-Bibliou-kai-Archeiakou-Ylikou.pdf).
- [13] Μουτσάτσου, Άννα (2017, *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ)*  
[Πολυπαραμετρικός χαρακτηρισμός και χρονολόγηση κυτταρινικών υποστρωμάτων νεότερων ζωγραφικών έργων: εφαρμογή σε έργα υδατογραφίας ελλήνων ζωγράφων](https://www.himalayafineart.com/wp-content/uploads/2018/02/Arches-Textures.jpg)
- [14] <https://www.himalayafineart.com/wp-content/uploads/2018/02/Arches-Textures.jpg>
- [15] (<https://www.adelaide.edu.au/library/special/exhibitions/cover-to->

- [cover/papyrus/](#) )
- [16] C.J. Biermann, Hydrolysis and other Cleavage of Glycosidic Linkages, Anal. Carbohydrates by GLC MS. 46 (2021) 27–41.  
<https://doi.org/10.1201/9781003068556-3>.
- [17] Manoj, Teruvai & Ranga, Chilaka. (2020). Performance Evaluation of Thermally Stressed Solid Dielectrics for Transformers. 1-5.  
 10.1109/PIICON49524.2020.9112927.
- [18] Physicochemical Characterisation of Technical Lignins for Their Potential Valorisation - Scientific Figure on ResearchGate. Available from:  
[https://www.researchgate.net/figure/UV-Vis-absorption-spectra-of-lignin-samples-under-UV-light\\_fig6\\_305789174](https://www.researchgate.net/figure/UV-Vis-absorption-spectra-of-lignin-samples-under-UV-light_fig6_305789174) [accessed 27 Sep, 2022]
- [19] Preparation And Characterization Of Cellulose Derived From Rice Husk For Drug Delivery - Scientific Figure on ResearchGate. Available from:  
[https://www.researchgate.net/figure/UV-spectra-of-pure-and-acid-treated-cellulose\\_fig1\\_257294204](https://www.researchgate.net/figure/UV-spectra-of-pure-and-acid-treated-cellulose_fig1_257294204) [accessed 27 Sep, 2022]
- [20] Το χαρτί, (2000) 1–44. [5] W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher, Lignin Biosynthesis, Annu. Rev. Plant Biol. 54 (2003) 519–546.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938>.
- [21] <https://www.researchgate.net/profile/Soumya-Sasmal-2/publication/320910499/figure/fig2/AS:731614833307651@1551441977763/Mechanism-of-acid-hydrolysis-of-cellulose.png>
- [22] D.M. Jameson, Introduction to fluorescence, Introd. to Fluoresc. (2014) 1–286.  
<https://doi.org/10.1201/b16502>.
- [23] Ahn, Kyujin & Henniges, Ute & Banik, Gerhard & Potthast, Antje. (2012). Is cellulose degradation due to  $\beta$ -elimination processes a threat in mass deacidification of library books?. Cellulose (Dordrecht, Neth.). 19. 1149-1159.  
 10.1007/s10570-012-9723-3.
- [24] Skoog D, Holler F.J , Crouch S. R , Principles of Instrumental Analysis, 7<sup>th</sup> Edition,(2016)  
[https://www.chemcome.com/wp-content/uploads/2020/11/Principles-of-Instrumental-Analysis-7th-edition-Skoog-by-Douglas-A.-Skoog-F.-James-Holler-Stanley-R.-Crouch-z-lib.org\\_.pdf](https://www.chemcome.com/wp-content/uploads/2020/11/Principles-of-Instrumental-Analysis-7th-edition-Skoog-by-Douglas-A.-Skoog-F.-James-Holler-Stanley-R.-Crouch-z-lib.org_.pdf)
- [25] <https://www.chemistrylearner.com/wp-content/uploads/2021/12/Pauli-Exclusion-Principle.jpg>
- [26] Catalysis from Theory to Application. An Integrated Course - Scientific Figure on ResearchGate. Available from:  
[https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-singlet-and-triplet-states\\_fig1\\_236212474](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-singlet-and-triplet-states_fig1_236212474) [accessed 27 Sep, 2022]
- [27] A. Castellan, R. Ruggiero, E. Frollini, L.A. Ramos, C. Chirat (2007)  
<https://castellan-publicatio.monsite.orange.fr/file/26ee8a761edc711c8d39de692dbfcc23.pdf>
- [28] [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/2d/Stilbene\\_trans\\_structure.svg/1200px-Stilbene\\_trans\\_structure.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/2d/Stilbene_trans_structure.svg/1200px-Stilbene_trans_structure.svg.png)
- [29] Κωνσταντίνος – Θωμάς Καζαντζής Συγκριτική μελέτη φωτοευαίσθητων παραγώγων κουρκουμίνης με χρήση μικροσκοπίας και φασματοσκοπίας φθορισμού (2017)  
<http://artemis-new.cslab.ece.ntua.gr:8080/jspui/handle/123456789/13409>
- [30] K. Berland, Basics of Fluorescence, Methods Cell. Imaging. (2001) 5–19.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7513-2\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7513-2_1).

- [31] H. Zhang, S. Wang, K. Chang, H. Sun, Q. Guo, L. Ma, Y. Yang, C. Zou, L. Wang, J. Hu, Optical Characterization of Paper Aging Based on Laser-Induced Fluorescence (LIF) Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 72 (2018) 913–920. <https://doi.org/10.1177/0003702818761669>.