



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ  
ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ  
ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΕ ΤΕΧΝΗΤΑ ΓΗΡΑΣΜΕΝΑ  
ΣΥΓΧΡΟΝΑ ΚΑΛΛΙΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΤΙΑ**

---

ΑΛ ΟΥΡΕΪΚΑΤ ΜΑΡΑΜ

5/7/2016

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ :

ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί συνέχεια δύο προηγούμενων διπλωματικών εργασιών που η κάθε μια εξέτασε τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μη γηρασμένου χαρτιού και την εφαρμογή δυο διαφορετικών μεθόδων επιταχυνόμενης γήρανσης σε χαρτιά γραφής και χαρτιά ζωγραφικής αντίστοιχα. Ο στόχος αυτή τη φορά ήταν ο έλεγχος της επίδρασης του χρόνου στα τεχνητά γηρασμένα δείγματα με έλεγχο την μεταβλητής βάρους του δείγματος ώστε να μελετηθεί η πιθανή ύπαρξη υγρασίας ή μεταβολή ή διάσπαση ενώσεων και κυρίως η ταυτοποίηση των κορυφών τους μέσω FTIR για την αξιολόγηση των δειγμάτων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω:

Την Καθ. Αγγελική Μουτσάτσου για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την εργασία αυτή και για τη συμπαράστασή της σε όσες δυσκολίες συνάντησα κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής της εργασίας.

Την Ανίτα Μουτσάτσου, Χημικό Μηχανικό και Συντηρήτρια έργων τέχνης, για το χρόνο της, το υλικό και τη βοήθεια που μου προσέφερε.

Την Χριστίνα Δρόσου, υποψήφια διδάκτορα Χημικό Μηχανικό, για τις υποδείξεις της και τον πολύτιμο χρόνο της όπως επίσης και τον Ηλία Μασαβέτα, υποψήφιο διδάκτορα Χημικό Μηχανικό, για τη βοήθειά του καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και της παρουσίας μου στο εργαστήριο.

Τον Επίκ. Καθ. Κ. Κορδάτο για την παροχή εργαστηριακού εξοπλισμού για την παρασκευή δειγμάτων.

Το Μιχάλη Παρασκευά, Χημικό, για τη βοήθεια του στην παραλαβή των φασμάτων υπερύθρου.

Και τέλος την οικογένεια μου για την υπομονή και τη συμμετοχή τους με οποιοδήποτε τρόπο.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία επιχειρείται, σε συνέχεια έρευνας για τον καθορισμό των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τεχνητά γηρασμένων χαρτιών μια ακόμη προσέγγιση στον αρχικό προβληματισμό σχετικά με το αν είναι δυνατόν, εξετάζοντας την ποιότητα του χαρτιού με τη βοήθεια της γνώσης της μεθόδου φασματοσκοπίας υπέρυθρου, να καθοριστεί ο τρόπος και ο βαθμός γήρανσής του.

Απώτερος σκοπός θα ήταν ιδανικά, η δυνατότητα χρήσης της μεθοδολογίας αυτής ώστε να διαπιστωθεί ακόμα και η γνησιότητα ενός χαρτιού διερευνώντας αν η γήρανση έγινε με φυσικό ή τεχνητό τρόπο, καθώς πρόκειται για μη καταστροφική και εύχρηστη διαδικασία. Για το λόγο αυτό μελετήθηκε το φυσικοχημικό προφίλ από σύγχρονα χαρτιά καθώς και από χαρτιά καλλιτεχνικά υψηλής ποιότητας. Ο καθορισμός λοιπόν μιας έγκυρης μεθοδολογίας θα μπορούσε να αξιοποιηθεί και για τη χρονολόγηση του χάρτινου υποστρώματος ζωγραφικών πινάκων, έργο εξαιρετικά σημαντικό.

Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν χαρτιά τα οποία είχαν προβεί σε τεχνητή γήρανση με δύο τρόπους, παρουσία υγρασίας αλλά και σε ξηρό περιβάλλον (dry oven), τα οποία παρέμειναν σε συνθήκες περιβάλλοντος για ένα χρόνο.

Η FTIR επιβεβαίωσε μια μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης, όπως ήταν αναμενόμενο, όχι όμως σε όλα τα δείγματα. Εν αντιθέσει με το δείκτη κρυσταλλικότητας, ο δείκτης οξείδωσης παρατηρήθηκε γενικά σε υψηλότερες τιμές όταν γήρανση έχει γίνει σε ξηρό περιβάλλον από ότι σε περιβάλλον με υγρασία. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη θερμική γήρανση υπερτερεί η οξείδωση έναντι της υδρόλυσης η οποία κυριαρχεί κατά τη φυσική γήρανση, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη θεωρία.

Ως εκ τούτου, οδηγούμαστε ασφαλώς στο συμπέρασμα ότι για τα περισσότερα δείγματα η γήρανση δεν ήταν επαρκής, ούτε αρκετά έντονη και για το λόγο αυτό η κρυσταλλικότητα δεν μπορεί να αποτελέσει έγκυρο δείκτη για το σκοπό της παρούσας εργασίας.

## ABSTRACT

This study presents an overview of the spectroscopic (FTIR) used for the evaluation of the degradation progress of various kinds of artistic paper under two conditions, with the presence of humidity and in dry oven. The study underlines also the crystallinity of cellulose as a factor to be considered when investigating the degradation of cellulosic fibres in cultural artefacts and the interpretation of the results of accelerated ageing experiments on them. Our methodology, based on previous studies, would be extremely useful in order to determine the authenticity of artwork as well as the way of their degradation. The results from the spectras provide information on the changes took place on the different kind of papers which, after being degraded, were stored for one year. Results such as the interactions of SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>, the CH band, the water vibrations and the bound water in paper can be provided by the spectras.

The crystallinity index of the artistic papers was also measured using FTIR spectroscopy. In the case of accelerated degradation in dry oven, the paper oxidation was more intense, as expected but we didn't observe the same phenomenon in the case of crystallinity. That's the reason, the crystallinity index cannot be safely considered as the degradation should be probably more intense to be adequate.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή στην πορεία του χαρτιού .....	σελ 9
2. Είδη χαρτιού .....	σελ 11
2.1 Χαρτί ομολόγων .....	σελ 11
2.2 Χαρτί νομισμάτων .....	σελ 11
2.3 Bristol .....	σελ 12
2.4 Χαρτί Βίβλου .....	σελ 13
2.5 Χαρτί βιβλίου .....	σελ 13
2.6 Χαρτί εφημερίδας .....	σελ 13
2.7 Χαρτί από ράκη .....	σελ 14
2.8 Χαρτόνια .....	σελ 14
2.9 Γυαλόχαρτο .....	σελ 14
2.10 Καλλιτεχνικό χαρτί υψηλής ποιότητας .....	σελ 14
2.11 Έντυπα χαρτιά .....	σελ 15
2.12 Κατασκευές .....	σελ 15
2.13 Χαρτί ζωγραφικής .....	σελ 15
2.14 Ακουαρέλα .....	σελ 17
2.14.1 Ακουαρέλα χωρίς επικάλυψη .....	σελ 18
2.14.2 Ακουαρέλα με επικάλυψη .....	σελ 18
3. Κατηγοριοποίηση βάσει επεξεργασίας .....	σελ 19
3.1 Antique .....	σελ 19
3.2 Φινίρισμα μηχανής .....	σελ 20
3.3 Επικαλυμμένο χαρτί .....	σελ 20
3.3.1 Επιφανειακά επικαλυμμένο με κόλλα .....	σελ 20
3.4 Χαρτί εκτύπωσης .....	σελ 21
3.5 Χειροποίητα χαρτιά .....	σελ 22
3.5.1 Γενικά χαρακτηριστικά .....	σελ 22
3.6 Χαρτιά παρασκευασμένα σε μηχανή .....	σελ 23
3.6.1 Μηχανές χαρτιού και η ιστορία τους .....	σελ 24
3.6.2 Ο Μύλος .....	σελ 25
3.6.2.1 Σύγκριση Μύλου- Χειροποίητου .....	σελ 26
3.6.2.2 Σύγκριση Μύλου- Μηχανής .....	σελ 27
3.7 Χαρτιά για υδατογραφία .....	σελ 32
3.8 Χαρτιά για ζωγραφική .....	σελ 34
3.8.1 Cartridge .....	σελ 34
3.8.2 Pastel, Κιμωλία, Κάρβουνο .....	σελ 35
3.8.2.1 Fabriano η ιστορία της εταιρείας .....	σελ 36
3.8.2.2 Canson .....	σελ 38
4. Χημική σύσταση και μικροδομή του χαρτιού .....	σελ 43
5. Χαρακτηριστικά χαρτιού προς εξέταση .....	σελ 45

5.1	Γυαλάδα .....	σελ 46
5.2	Ισχύς .....	σελ 46
5.3	Αντοχή .....	σελ 47
5.4	Βάρος .....	σελ 47
5.5	Πάχος .....	σελ 48
5.6	Φινίρισμα γυαλιστερό .....	σελ 49
5.7	Ματ φινίρισμα .....	σελ 49
6.	Μέθοδοι δοκιμής και βαθμού κολλαρίσματος .....	σελ 49
7.	Μεθοδολογίες μέτρησης ιδιότητας και φθοράς χαρτιού .....	σελ 51
7.1	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης .....	σελ 53
7.1.1	Αρχή της μεθόδου .....	σελ 53
7.1.2	Οργανολογία .....	σελ 54
7.2	Φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού .....	σελ 55
7.2.1	Αρχή της μεθόδου .....	σελ 55
7.2.2	Οργανολογία .....	σελ 56
7.3	Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση(TGA) .....	σελ 57
7.3.1	Αρχή της μεθόδου .....	σελ 57
7.3.2	Οργανολογία .....	σελ 58
7.3.3	Θερμογραφήματα TG .....	σελ 59

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.	Εισαγωγή .....	σελ 60
1.1	Επιταχυνόμενη γήρανση .....	σελ 60
1.2	Σύγκριση επιταχυνόμενης- φυσικής γήρανσης .....	σελ 61
2.	Πειραματική μεθοδολογία	
2.1	Διάγραμμα ροής .....	σελ 65
2.2	Δειγματοληψία .....	σελ 66
2.3	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία	
2.3.1	Αρχή της μεθόδου .....	σελ 69
2.3.2	Εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα χαρτιού .....	σελ 77
2.3.3	Βελτιώσεις .....	σελ 86
2.3.3.1	Εισαγωγή της in situ προσέγγισης για τη μελέτη της οξείδωσης και της υδρολυτικής γήρανσης της κυτταρίνης .....	σελ 88
2.3.3.2	Εφαρμογή της in situ προσέγγισης για τη μελέτη της επίδρασης των SO <sub>2</sub> και του O <sub>3</sub> στη γήρανση του χαρτιού .....	σελ 85
2.3.3.3	Σύγκριση χρωματογραφικών, φασματοσκοπικών και χημικών αποτελεσμάτων .....	σελ 86
3.	Φυσικά χαρακτηριστικά και αποτελέσματα μετρήσεων .....	σελ 92
4.	Συμπεράσματα .....	σελ 93

## Κατάλογος Πινάκων - Εικόνες- Σχήματα

### ΠΙΝΑΚΕΣ

1. Πίνακας με χαρτιά εκτύπωσης .....σελ 21
2. Πίνακας με χαρακτηριστικά και εφαρμογές χαρτιών εκτύπωσης Whatman .....σελ 30
3. Πίνακας με χαρακτηριστικά και εφαρμογές χαρτιών υδατογραφίας Whatman .....σελ 31
4. Πίνακας με τύπους χημικών δεσμών και περιοχές απορρόφησης .....σελ 73
  
5. Πίνακας μέτρησης μεταβολής βαρών των δειγμάτων χαρτιού .....σελ 88
6. Πίνακας με τις Βασικές αντιδράσεις κατά τη γήρανση και τους κυματαριθμούς τους .....σελ 89
7. Πίνακας με τους δείκτες κρυσταλλικότητας σε αρχικά δείγματα και σε δείγματα μετά από ένα χρόνο αποθήκευσης. ....σελ 90
8. Πίνακας με τους δείκτες οξειδωσης σε αρχικά δείγματα και σε δείγματα μετά από ένα χρόνο αποθήκευσης. ....σελ 91

### ΕΙΚΟΝΕΣ

1. Εικόνα Cyperus Papyrus .....σελ 9
2. Εικόνα νομίσματος .....σελ 12
3. Εικόνα χαρτιού Bristol .....σελ 12
4. Εικόνα από χαρτί Βίβλου .....σελ 13
5. Εικόνα 1 .....σελ 16
6. Εικόνα από έργα των Delacroix, Rubens και Hans Thomas αντίστοιχα .....σελ 16
7. Εικόνα υδατογραφίας .....σελ 17
8. Εικόνα μηχανής Fourdinier .....σελ 23
9. Εικόνα με περίπτωση που με την ονομασία Bristol υπονοείται ποιότητα χαρτιού και παράγεται από άλλη εταιρία, την Canson. ....σελ 25
10. Εικόνα του πρώτου μύλου πολτοποίησης για την παρασκευή χαρτιού που λειτούργησε στη χώρα μας στο Αίγιο. ....σελ 26

11. Εικόνα παλιάς και σύγχρονης εγκατάστασης παρασκευής χαρτιού. ....σελ	26
12. Εικόνα .....σελ	282
13. Εικόνα από Cotton linter .....σελ	29
14. Εικόνα από χαρτί διήθησης Whatman .....σελ	30
15. Εικόνα Υδατογραφίας .....σελ	32
16. Εικόνα από Γραφή από την πόλη της Fayum, την αρχαιότερη πόλη στην Αίγυπτο. Το όνομά της προέρχεται από τους Κόπτες και σημαίνει <i>Η Θάλασσα</i> ή <i>Η Λίμνη</i> . .....σελ	36
17. Εικόνα .....σελ	393
18. Εικόνα της Vidalon, France. ....σελ	39
19. Εικόνα .....σελ	39
20. Εικόνα από χαρτί Montval τότε. ....σελ	40
21. Εικόνα από Canson & Montgolfier, τετράδια σχεδίου .....σελ	41
22. Εικόνα από χαρτί Montval σήμερα .....σελ	42
23. Εικόνα από Block ζωγραφικής .....σελ	42
24. Εικόνα .....σελ	42
25. Εικόνα υπολογισμού βάρους χαρτιού .....σελ	47
26. Εικόνα σφικτής συμμετρικής κουκίδας ( αριστερά), διάχυσης μελανιού (δεξιά). .....σελ	48
27. Σχηματική απεικόνιση της πορείας των ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωσή τους στην επιφάνεια αγωγίμου δείγματος .....σελ	53
28. Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning electron microscope, SEM) .....σελ	55
29. Εικόνα θερμοζυγού .....σελ	57
30. Εικόνα αρχής λειτουργίας φούρνου με μηχανισμό ζύγισης μηδενικού σημείου .....σελ	58
31. Εικόνα .....σελ	78
32. Εικόνα .....σελ	80



33. Εικόνα .....	σελ 81
------------------	--------

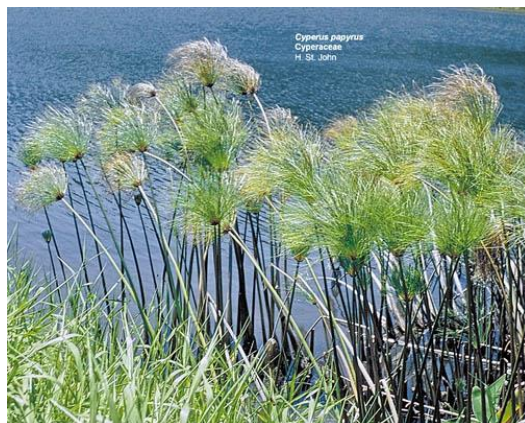
## **ΣΧΗΜΑΤΑ**

Σχήμα 1: Χαρτί Bristol .....	σελ 94
Σχήμα 2 : BLOCK ΓΡΑΦΗΣ ΜΕ ΓΡΑΜΜΕΣ .....	σελ 95
Σχήμα 3 : Χαρτί CANSON .....	σελ 95
Σχήμα 4 : Χαρτί από φίλτρο καφέ .....	σελ 96
Σχήμα 5 : BLOCK ΓΡΑΦΗΣ ΧΩΡΙΣ ΓΡΑΜΜΕΣ .....	σελ 96
Σχήμα 6 : SCHOELLER MAT .....	σελ 97
Σχήμα 7 : SCHOELLER ΓΥΑΛΙΣΤΕΡΟ .....	σελ 97
Σχήμα 8 : ΣΤΡΑΤΣΟΧΑΡΤΟ .....	σελ 98
Σχήμα 9 : ΧΑΡΤΙ ΕΛΕΥΘΕΡΟΥ ΣΧΕΔΙΟΥ .....	σελ 98
Σχήμα 10 : ΧΑΡΤΙ ΛΕΥΚΟ ΧΩΡΙΣ ΓΡΑΜΜΕΣ .....	σελ 99
Σχήμα 11 : ΧΑΡΤΙ ΤΕΤΡΑΔΙΟΥ ΜΕ ΓΡΑΜΜΕΣ .....	σελ 99
Σχήμα 12 : ENKR .....	σελ 100
Σχήμα 13 : WHATMAN .....	σελ 100

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΤΟ ΧΑΡΤΙ- ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η λέξη χαρτί αγγλικά (paper) προέρχεται από τη λέξη πάπυρο (papyrus) ένα φυτό που αναπτύσσεται στην Αίγυπτο στις όχθες του Νείλου.



Εικόνα 1: Cyperus Papyrus

Για αιώνες οι άνθρωποι προσπαθούσαν να ανακαλύψουν καλύτερες επιφάνειες στις οποίες θα μπορούσαν να καταγράψουν τις σκέψεις τους. Σχεδόν τα πάντα δοκιμάστηκαν, ξύλο, πέτρα, κεραμικά, ύφασμα, μέταλλο, μετάξι, μπαμπού, φλοιοί και φύλλα δέντρων όλα δοκιμάστηκαν σαν γραφική ύλη κάποια στιγμή.

Στον 2ο αιώνα π. Χ οι Έλληνες χρησιμοποίησαν περγαμηνή φτιαγμένη από πρόβειο ή κατσικίσιο δέρμα. Στην αρχή γινόταν διαβροχή του δέρματος ακολουθούσε δε τέντωμα σε πλαίσιο και ξύσιμο και αυτό επαναλαμβανόταν αρκετές φορές. Η διαδικασία γινόταν χειρονακτικά και ήταν ιδιαίτερα επίπονη χωρίς να παράγει μεγάλες ποσότητες φύλλων γρήγορα.

Παρατηρείται πραγματική έκρηξη της γραφής όταν οι Κινέζοι, τον 2ο αιώνα π. Χ κατασκεύασαν χαρτί από λειοτριβημένο φλοιό μούρων και μπαμπού. Τα φύλλα χαρτιού παράγονταν γρήγορα, ήταν λεπτά και το μελάνι μπορούσε να εισχωρήσει. Εξαιτίας της

τελευταίας αυτής ιδιότητας το μελάνι δεν μπορούσε να σβηστεί από αυτού του είδους το χαρτί.

Για περίπου 500 χρόνια η τέχνη της χαρτοποιίας περιοριζόταν στην Κίνα, αλλά στα 610μΧ εισήχθη στην Ιαπωνία και στην Κεντρική Ασία (750 μΧ). όπου και αναπτύσσεται ένα εργοστάσιο στη Βαγδάτη. Το χαρτί έκανε την εμφάνισή του στην Αίγυπτο περίπου το 800μΧ αλλά δεν παρασκευάστηκε εκεί μέχρι το 900μΧ, και από εκεί η γνώση μεταφέρθηκε στο Μαρόκο και από εκεί στην Ευρώπη από τους Μαυριτανούς.

Το πρώτο χαρτί δεν ευνοήθηκε αρχικά από τον Χριστιανικό κόσμο και το 1221 με διάταγμα από τον αυτοκράτορα Φρειδερίκο II δήλωνε πως όλα τα επίσημα έγγραφα που ήταν γραμμένα σε χαρτί ήταν άκυρα.

Με την ανακάλυψη της τυπογραφίας από τον Johannes Gutenberg το 1448 παρατηρήθηκε έκρηξη στη χρήση του χαρτιού. [1]

Η εφεύρεσή του διευκόλυνε την κατασκευή βιβλίων παντού ,διότι η κατασκευή του στοιχίζει λιγότερο από την πάντα ακριβότερη περγαμηνή. Το χαρτί αποτελείται από πολτοποιημένη κυτταρίνη ενώ ο πάπυρος από κομμένα σε φέτες κομμάτια του εσωτερικού μεστού σώματος του στήμονα του φυτού «πάπυρος» τα οποία στρώνονται υπό ορθή γωνία , πιέζονται και ξηραίνονται. Ένα βασικό μειονέκτημα του πάπυρου είναι ότι το μελάνι δεν εισχωρεί στην επιφάνεια.

Το χαρτί όπως ήταν φυσικό βοήθησε στην αύξηση των εκδόσεων και αντιστοίχως η αύξηση των εκδόσεων στην απαίτηση για την παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων χαρτιού. Το 1845 φτιάχνεται το πρώτο χαρτί από ξυλοπολτό ( Ισπανία) κατώτερης όμως ποιότητας από αυτό που κατασκευαζόταν μέχρι τότε από τους Κινέζους από ίνες λιναριού και ράκη λινών υφασμάτων. Η κατασκευή του γινόταν από αλεσμένο μαλακό ξύλο ,το οποίο ανακάτευαν με αρκετές ποσότητες χαρτιού. Το 1867 στη Φιλαδέλφεια , ο V. Tilghman έβρασε κομμάτια ξύλου σε θειούχο διάλυμα μέχρι να γίνουν πολτός. Έτσι ,με τη βοήθεια της χημείας , κατασκεύασε μια καινούρια ποιότητα χαρτιού. [2]

Κατά ειρωνικό τρόπο, όταν η πανούκλα σκότωσε εκατομμύρια ανθρώπους στην Ευρώπη τόνοι ρούχων και κουρελιών έγιναν διαθέσιμοι και τότε ήταν που η τυπογραφική διαδικασία ανακαλύφθηκε.

Ο Rene de Réaumur στα 1700 ανακάλυψε ένα έντομο το οποίο μασουλούσε το ξύλο. Για την ακρίβεια δεν το έτρωγε, αλλά το μασούσε και στη συνέχεια το έφτυνε φτιάχνοντας φωλιά από αυτό . Έτσι ο Rene de Réaumur ανακάλυψε έντομο που έφτιαχναν χαρτί.

Από το 1860 όμως το χαρτί από ράκη αντικαταστάθηκε από χαρτί ξυλοπολτού εξαιτίας της εισαγωγής του ξυλόμυλου. [1]

Το χαρτί που παράγεται κατά αμέτρητα εκατομμύρια τετραγωνικά μέτρα, για πολλαπλές χρήσεις και ανάγκες του σύγχρονου ανθρώπου ,είναι καταδικασμένο να καταστραφεί. Παρασκευάζεται κυρίως από χαρτομάζα ,αποτελούμενη από ίνες προερχόμενες από

ορισμένα δέντρα όπως έλατα, λεύκες ή από διάφορα φυτά , όπως το βαμβάκι ,το λινό και η κάνναβη , τα οποία είναι πλούσια σε ινώδη κυτταρίνη.

Η απομόνωση της ινώδους κυτταρίνης από τα άλλα συστατικά του ξύλου επιτυγχάνεται με την επίδραση χημικών ουσιών όπως το θειούχο ασβέστιο ,το καυστικό νάτριο και το θειικό νάτριο . Όσο όμως και να πλένεται η χαρτομάζα ,υπολείμματα των χημικών αυτών ουσιών παραμένουν.

Μέχρι σήμερα η διαφοροποίηση χαρτιού που δεν περιέχει ξύλο και χαρτιού στο οποίο δεν έγινε καμία απόπειρα να αφαιρεθεί το ξύλο ήταν εύκολη. Το χαρτί όμως που έχει υποστεί μερική αφαίρεση του ξύλου παρουσιάζει προβλήματα. Τέτοιου είδους υλικό είναι το ημι-χημικό χαρτί. Έχει αφαιρεθεί η ποσότητα του ξύλου και της ρητίνης που θεωρείται απαραίτητη για την επαρκή αποδέσμευση των ινών προκειμένου να παρασκευαστεί το χαρτί ,παραμένει όμως κάποια ποσότητα ξύλου αρκετή για να δημιουργήσει προβλήματα στη συντήρηση. Αποχρωματίζεται εύκολα, φθείρεται και δε μπορεί να καθαριστεί χωρίς φθορές.. Οι ίνες του ημιχημικού χαρτιού είναι κοντές και εύθραυστες με αποτέλεσμα το χαρτί να γερνάει γρήγορα.

Τα προβλήματα γεννήθηκαν όταν στη θέση των ρακών από λινό και βαμβάκι άρχισε να χρησιμοποιείται το ξύλο. Για να αφαιρεθούν οι παρουσιαζόμενες ακαθαρσίες στον πολτό του ξύλου (για παράδειγμα η ξυλίνη) και για τη λεύκανση του χαρτιού πρέπει να χρησιμοποιηθούν χημικές ουσίες. Οι ενώσεις με βάση το χλώριο και πάνω από όλα το θειικό αλουμινίου ,που προστίθενται σαν κόλλα ,προκαλούν στο χαρτί προβλήματα λόγω αυξημένης οξύτητας. [2]

## **ΕΙΔΗ ΧΑΡΤΙΟΥ**

Η TAPPI έχει κατηγοριοποιήσει τις διάφορες ποιότητες χαρτιού που χρησιμοποιούνται για να παραχθούν ειδικοί τύποι χαρτιού με καθορισμένες τελικές χρήσεις. Πάνω από 400 τύποι χαρτιού συμπεριλαμβάνονται σε αυτή την αναφορά ,που είναι ένδειξη της ποικιλίας του πολτού και της χαρτοβιομηχανίας. Συγκεκριμένες περιγραφές μερικών υψηλής παραγωγής τύπων προϊόντων περιγράφονται παρακάτω.

### ***Χαρτί ομολόγων***

Τα χαρτιά ομολόγων είναι μια ευρεία κατηγορία υψηλής ποιότητας χαρτιού εκτύπωσης και γραφής. Είναι κατασκευασμένα από χημικούς πολτούς που έχουν υποστεί λεύκανση και από ίνες βαμβακιού και πιθανόν να είναι κατάλληλα για υδατογράφημα. Τα χαρτιά που έχουν κατασκευαστεί από κουρέλια ( rag paper) περιέχουν τουλάχιστον 25% βαμβάκι. Είναι υψηλής ποιότητας, με μεγάλη διάρκεια και ακριβά χαρτιά. Τα ονομαστικά βάρη από ένα ομόλογο είναι 48/60/75 ή 90 g/m<sup>2</sup> .[3]

Το χαρτί ομολόγων είναι ανθεκτικό κατάλληλο για μηχανήματα γραφείου όπως φωτοτυπικά. Χαρακτηρίζεται για την ικανότητά του να σβήνεται το μελάνι από αυτό , την ακαμψία του και την καλή απορροφητικότητά του. [1]

### ***Χαρτί νομισμάτων***

Οι άνθρωποι λένε ότι αισθάνονται το χρήμα και κάποια που γνωρίζουν, καταλαβαίνουν από το άγγιγμα πότε το χρήμα δεν είναι σωστό.



Εικόνα 4 : Κατοχική δραχμή που εκδίδονταν από τους Ιταλούς φασίστες , φέροντας τον Δαβίδ του Μιχαήλ Άγγελου, ενώ εκδότρια τράπεζα εμφανίζονταν η Cassa Mediterranea di credito per la Grecia (Μεσογειακό Ταμείο πίστωσης για την Ελλάδα). [4]

Αυτή η αίσθηση του χρήματος προέρχεται από τρία χαρακτηριστικά που έχει το χαρτί αυτό:

- Τα κανονικά χαρτιά που χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα ( εφημερίδες, βιβλία) αποτελούνται από κυτταρίνη που προέρχεται από δέντρα. Το χαρτί που χρησιμοποιείται για την τύπωση χρήματος από την άλλη είναι φτιαγμένο από ράκη.

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα του χαρτιού από ράκη είναι ότι δεν αποσυντίθεται όταν κατά λάθος πλυθεί σε πλυντήριο.

- Το χαρτί του χρήματος είναι πιο λεπτό συγκριτικά με το κανονικό χαρτί.
- Το χαρτί του χρήματος πιέζεται κάτω από πάρα πολύ υψηλή πίεση κατά την τυπογραφική διαδικασία και αυτό το καθιστά ακόμα πιο λεπτό με μια αίσθηση ευθραυστότητας όταν είναι καινούργιο.
- Ο μέσος όρος ζωής ενός νομίσματος είναι κατά μέσο όρο δυο χρόνια

Όλα τα πρώιμα χαρτιά ήταν φτιαγμένα από ράκη ,τα οποία ήταν δύσκολο να βρεθούν.[1]

## Bristol

Το χαρτί Bristol είναι ενισχυμένο χαρτί με πάχος .006 inches (0.15 mm) και πάνω. Το Bristol κατασκευάζεται από πολλές στρώσεις χαρτιού μέχρι να αποκτήσει το επιθυμητό



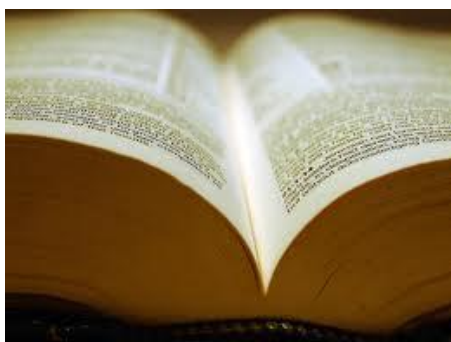
Εικόνα 5 :Bristol

Το όνομά του προέρχεται από την περιοχή Bristol στην Αγγλία από όπου προέρχονταν αρχικά τα ράκη για την κατασκευή του.

Το Bristol χρησιμοποιείται σε χαρτόδετα εξώφυλλα βιβλίων ή καταλόγων, φακέλους αρχείων, εισιτήρια και ετικέτες. Επίσης χρησιμοποιείται σε επίσημες προσκλήσεις γάμων. [1]Τα Bristol είναι βαριά ,δύσκαμπτα χαρτιά υψηλής ποιότητας φτιαγμένα από καθαρό πολτό.[3]

### **Χαρτί Βίβλου**

Το χαρτί της Βίβλου είναι ένα ελαφρύ, λεπτό και αδιαφανές χαρτί το οποίο αποτελείται από 25% βαμβάκι ή ράκη λινού σε συνδυασμό με ξυλοπολτό. Το χαρτί αυτό έχει κατά κανόνα μεγάλο μέσο όρο ζωής.



Εικόνα 6: Χαρτί Βίβλου

Τυπικές χρήσεις αυτού του χαρτιού ,πέρα από την προφανή είναι ημερολόγια, εγκυκλοπαίδειες, ασφαλιστικά βιβλία και πολυτελή οδηγού.[1]

### **Χαρτί βιβλίου**

Με τον όρο αυτό εννοείται κάθε τύπος χαρτιού κατάλληλος για εκτύπωση (εκτός από το χαρτί εφημερίδας και το Bristol). Αυτό το είδος χαρτιού μπορεί να έχει πολλά διαφορετικά φινιρίσματα και να έχει επικάλυψη ή όχι.

Είναι πιο αδιαφανές από το χαρτί ομολόγων και είναι κατάλληλο για διπλής όψεως εκτύπωση. Επίσης χαρακτηρίζεται για την ανθεκτικότητά του και την ικανότητά του να διπλώνεται άριστα.

Έχει βασικό μέγεθος 25''\*38'' και το βασικό του βάρος κυμαίνεται από 22 έως 150 lbs.

### **Χαρτί εφημερίδας**

Φτηνό χαρτί κατασκευασμένο πρωτίστως από μηχανικά αλεσμένο ξυλοπολτό παρά από χημικά επεξεργασμένο πολτό είναι γνωστό ως χαρτί εφημερίδας.

Έχει μικρότερη διάρκεια ζωής από άλλα χαρτιά αλλά είναι φτηνό για μαζική παραγωγή και είναι το λιγότερο ακριβό χαρτί που μπορεί να αντέξει κανονικές διαδικασίες εκτύπωσης.

Τυπικά χρησιμοποιείται σε εφημερίδες αλλά και σε κόμικς και περιοδικά.[1]

### **Χαρτί από ράκη (rag paper)**

Το πιο κοινό ύφασμα είναι το βαμβάκι . Επειδή οι ίνες του βαμβακιού είναι πιο μακριές από αυτές του ξύλου, τα χαρτιά φτιαγμένα από ράκη είναι πιο ανθεκτικά στη φθορά ακόμα και σε τρίψιμο με βούρτσα.

Τα χαρτιά από ράκη είναι επίσης καλύτερα σε ποιότητα , για παράδειγμα το βαμβάκι έχει από φυσικού του ουδέτερο pH.[1]

### **Χαρτόνια**

Για να είναι καλό το χαρτόνι πρέπει να είναι καμωμένο από ράκη και όχι από μάζα ξύλου ή άχυρου. Πρέπει επίσης να έχει μεγάλο πάχος και να είναι πολύ καλά πιεσμένο.

Στην περίπτωση αυτή χρειάζεται δυνατή κόλλα (100 γρ. σε 1000 γρ. νερό) και οι προετοιμασία να γίνεται και από τις δύο μεριές.

Υπάρχουν έτοιμα χαρτόνια στο εμπόριο που πιέζονται έτσι ώστε να παρουσιάζουν όψη υφάσματος , αν όμως αυτά είναι πολύ λαδερά η μάζα της προετοιμασίας δε θα αντέξει στο φως (μαυρίζει). Δεν αρκεί να περάσουμε μόνο με κόλλα το χαρτόνι γιατί τότε το σκούρο χρώμα επηρεάζει τη ζωγραφική.

Πολύ καταστρεπτική επιρροή στα χρώματα του πίνακα έχει το απλό λάδωμα του χαρτονιού γιατί σύντομα τα μαυρίζει. Υπάρχουν επίσης χαρτόνια με επίστρωση χαρτιού ακουαρέλας , ακριβά αλλά δε φουσκώνουν κατά την επεξεργασία.[4]

### **Γυαλόχαρτο**

Το γυαλόχαρτο έχει συχνά χρησιμοποιηθεί και ειδικά κατασκευασμένο για καλλιτέχνες επειδή προσφέρει επιφάνεια με αυξημένη πρόσφυση. Πρόσφατες ανακαλύψεις οι οποίες πρέπει να προσφέρουν μια μεγαλύτερης διάρκειας εναλλακτική περιλαμβάνει το χαρτί sabretooth, ένα ειδικό γυαλόχαρτο επικαλυμμένο δια χειρός σε βαμβάκι επεξεργασμένο σε μηχανή και βάση γιούτας φτιαγμένη από την χαρτοβιομηχανία St Armand στον Καναδά σε μια ποικιλία εννέα χρωμάτων, το pastel deluxe με επιφάνεια επικαλυμμένη δια χειρός εφαρμοσμένο σε φύλλο από bfk rives διαθέσιμο στο New York Central Art Supply. Ένα χαρτί για επιπλέον σκοπούς είναι το la carte pastel διαθέσιμο στο Sennelier στην Γαλλία, στο οποίο οι ελεύθερη από οξέα επιφάνεια δέχεται ιδιαίτερη επεξεργασία και χρωματίζεται με εκλεκτά στοιχεία φυτικών ινών προκειμένου να παραχθεί μια μοναδική ελαφρώς τραχιά επιφάνεια προσφέροντας μεγαλύτερη συγκράτηση χρώματος. [5]

## **ΚΑΛΛΙΤΕΧΝΙΚΟ ΧΑΡΤΙ ΥΨΗΛΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ-ARCHIVAL QUALITIES**

Τρεις παράγοντες –χαρτί, μελάνι και επικάλυψη-επιδρούν στη διάρκεια ζωής της εκτύπωσης, καθώς επίσης και περιβαλλοντικοί παράγοντες συμπεριλαμβανομένων των συνθηκών αποθήκευσης και έκθεσης. Τα καλά χαρτιά συχνά οδηγούν σε μεγαλύτερους χρόνους ζωής και αυτό σημαίνει ότι είναι ελεύθερα από οξέα.

Τα καλύτερα χαρτιά είναι κατασκευασμένα είναι εκείνα που αποτελούνται από 100% βαμβάκι παρά από ξυλοπολτό, και τείνουν να είναι ακριβά, τουλάχιστον ένα δολάριο ένα φύλλο A<sub>4</sub> μπορεί και περισσότερο.

Τα καλής ποιότητας καλλιτεχνικά χαρτιά μοιράζονται δυο χαρακτηριστικά ,είναι ακριβά και έχουν ματ επιφάνεια.

Παρότι είναι όλα άσπρα κάποια αποκαλούνται ελαφρώς κιτρινισμένα, όλα ελεύθερα από οξέα και 100% βαμβάκι.

Με όλα τα καλής ποιότητας χαρτιά πρέπει να επιβεβαιώνεται ότι η επιφάνεια είναι καθαρή και χωρίς σκόνη ακριβώς πριν τη διαδικασία της εκτύπωσης βουρτσίζοντάς την ελαφρά με μια βούρτσα 2'' ,ακριβώς για αυτό το σκοπό, ολοκληρώνοντας με λίγο φύσημα.

Εκτός από την αφαίρεση οποιασδήποτε χαλαρής απόθεσης από την επιφάνεια του χαρτιού που θα άφηνε μια άσπρη κηλίδα στην εκτύπωση, αυτό εμποδίζει επίσης τη συσσώρευση λεπτής σκόνης που θα έφραζε την κεφαλή του εκτυπωτή και τον μηχανισμό.

Τα χαρτιά υψηλής ποιότητας είναι προορισμένα για γραφή και εκτύπωση. Πιθανόν να είναι λευκά ή χρωματισμένα ,κατασκευασμένα από καθαρό (μόνο κυτταρίνη) χαρτί που έχει υποστεί λεύκανση ή από πολτό από μαλακό ξύλο με θειώδες άλας και μπορεί να περιέχει πολτό από σκληρό ξυλοπολτό για πιο λεία επιφάνεια και αδιαφάνεια.

Όλα τα χαρτιά εκτύπωσης απαιτούν προσεκτικό χειρισμό και καλής ποιότητας υλικά. Πρέπει να αποφεύγεται να αγγίζεται η επιφάνεια εκτύπωσης και είναι προτιμότερο να μη βασίζεται κανείς στην αυτόματη φόρτωση του χαρτιού κατά την εκτύπωση.[1]

### ***Έντυπα χαρτιά (forms papers)***

Είναι υψηλής ποιότητας χαρτιά συνήθως σε κυλινδρική μορφή για συνεχή μετατροπή σε πολλαπλά επαγγελματικά έγγραφα. [3]

### ***Χαρτί για κατασκευές( construction paper)***

Είναι βαρύ ,χρωματιστό και περιέχει πρωτίστως μηχανικούς πολτούς και χρησιμοποιείται για ζωγραφική και για έργα τέχνης.[3]

### ***Χαρτί Ζωγραφικής***

Πολλοί ζωγράφοι της εποχής μας είναι τόσο απασχολημένοι με αισθητικές θεωρίες και προβλήματα προσωπικής έκφρασης που συχνά ξεχνούν, ότι ένας ζωγραφικός πίνακας δεν είναι μόνο αποτέλεσμα αισθητικών αναζητήσεων ,αλλά γίνεται με υλικά –οργανικά και ανόργανα και ότι η ζωή του έργου εξαρτάται από χημικές αλλαγές ,αλληλεπιδράσεις ,όπως επίσης από την ποιότητα και την αντοχή των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν.





Εικόνα 7

Πρέπει να γίνει συνείδηση όλων ,ότι ένα έργο τέχνης οφείλει να παραδίδεται στον σημερινό αγοραστή και στις μελλοντικές γενιές προφυλαγμένο ,όσο το δυνατό καλύτερα από κινδύνους φθοράς και αλλοίωσης που προέρχονται από κακή εκλογή υλικών ή άγνοια των ιδιοτήτων τους. Αν συγκρίνουμε πόσο πιο γρήγορα νεότερα έργα δείχνουν σημεία φθοράς σε σύγκριση με τα έργα παλιών ζωγράφων ,που φαίνονται απρόσβλητα από τον χρόνο ,μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι οι παλιοί χρησιμοποιούσαν καλύτερα υλικά που δεν υπάρχουν σήμερα. Αυτό όμως είναι λάθος ,γιατί όχι μόνο όλα τα παλιά υλικά υπάρχουν και σήμερα αλλά με την πρόοδο της χημείας και της τεχνικής πολλά σημερινά χρώματα ,κόλλες και διαλυτικά είναι κατά πολύ ανώτερα σε ποιότητα και πιο σταθερά.[4]

Γερό χαρτί του μέτρου περασμένο με νερόκολλα ή διαλύτη καζεΐνης (1:10) μπορεί- στην ανάγκη να χρησιμοποιηθεί για σκίτσα ή μελέτες λαδομπογιάς . Οι Holbein, Rubens, Hans Thoma , Delacroix, κ.α χρησιμοποίησαν για μικρά έργα χαρτί αντί για ύφασμα ,αλλά τότε το χαρτί κατασκευαζόταν από ράκη (όχι από ξύλο) και συνεπώς δεν μαύριζε.



Εικόνα 8: Έργα των Delacroix, Rubens και Hans Thoma αντίστοιχα.

Αν θέλουμε σήμερα να μη μαυρίσει το φόντο πρέπει να χρησιμοποιήσουμε καλό χαρτί ακουαρέλας , που κατασκευάζεται από ράκη λινού. Γιαπωνέζικο ριζόχαρτο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί , κολλημένο με πλαστική κόλλα πάνω σε hard-board. Δίνει ωραία ελαφρά γκριζα επιφάνεια. Η μόνη δυσκολία είναι το κόλλημα, που θέλει μεγάλη προσοχή να μη μείνουν φουσκάλες και γιατί το ριζόχαρτο μαλακώνει πολύ όταν βραχεί.



Εικόνα 7: Υδατογραφία

Τα έτοιμα χαρτιά του εμπορίου για λαδομπογιές είναι προετοιμασμένα για πολύ λαδερή μάζα και μαυρίζουν. Είναι προτιμότερο να ετοιμάζει ο καλλιτέχνης μόνος ότι χρειάζεται.

Καλό χαρτί ακουαρέλας κολλημένο με πλαστική κόλλα ή καζεΐνη πάνω σε κόντρα πλακέ ή καλύτερα hard-board δίνει μια άριστη βάση για λαδομπογιές ή τέμπερα .Πρέπει όμως απαραίτητα να κολλιέται ένα φθηνότερο χαρτί ίσου πάχους με την ίδια κόλλα από το πίσω μέρος. Προτού κολληθεί το χαρτί πρέπει να βρέχεται καλά για να μη φουσκώνει στο κόλλημα.

### **Ακουαρέλα (Υδατογραφία)**

Η υδατογραφία βασίζεται σε διαφανή χρώματα , τα οποία στέκονται με ελαφρά και όχι λιπαρά συνδετικά πάνω σε ανοιχτού χρώματος βάση ,που είναι συνήθως χαρτί.

Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί περγαμηνή, μετάξι και μπατίστα (είδος υφάσματος). [4]Χειροποίητα χαρτιά από ράκη λινών υφασμάτων είναι τα ιδανικά χαρτιά για ακουαρέλα. Αυτά τα γνωρίζουμε από το ακαθόριστο εξωτερικό τους σχήμα και έχουν σήματα που φαίνονται στο φως και εγγυώνται την ποιότητα.

Τέτοια χαρτιά δέχονται καλά το νερό και μπορούν να γίνουν διορθώσεις με πλύσιμο. Το χρώμα σε αυτά διατηρείται λαμπερό και φρέσκο.

Χαρτιά από βαμβάκι ή ξυλοπολτό δεν είναι κατάλληλα γιατί απορροφούν εύκολα το νερό, θαμπώνουν το χρώμα και προπαντός κιτρινίζουν και σκουραίνουν τα διαφανή χρώματα της ακουαρέλας.

Τα τελευταία χρόνια οι βιομηχανίες κατασκευάζουν χαρτί ακουαρέλας από εξευγενισμένο ξυλοπολτό με συνδυασμό λινών απορριμμάτων ,που είναι επίσης αρκετά κατάλληλα. Έχουν κανονικό περιθώριο όταν είναι κομμένα ή πωλούνται με το μέτρο σε ρολλά.

Τα χαρτιά της ακουαρέλας κατασκευάζονται με διάφορες επιφάνειες:

1. Χονδρή επιφάνεια –gros grain-rough
2. Μέση επιφάνεια- grain moyen- (not rough)

### 3. Λεία επιφάνεια –satine –HP (smooth)

Στις χονδρές επιφάνειες το χρώμα δείχνει πιο πλούσιο και ζωηρό.

Αν χρειαστεί βρέχουμε από πριν το χαρτί ή αν είναι λίγο λιπαρό και δεν δέχεται καλά το νερό το καθαρίζουμε με αραιό αμμωνιακό διάλυμα.

Όταν κάψουμε χαρτί ακουαρέλας δεν πρέπει να αφήσει στάχτη περισσότερη από 1-1,5% αλλιώς σημαίνει ότι είναι νοθευμένο με γύψο.

Πρέπει να δοκιμάζονται τα χαρτιά της ακουαρέλας αν αντέχουν στο φως γιατί αν κιτρινίζουν καταστρέφεται το έργο κυρίως στους ελαφρούς τόνους. Η δοκιμή γίνεται με έκθεση του χαρτιού επί 2 εβδομάδες στον ήλιο αφού καλυφθεί καλά το μισό. Δεν πρέπει να φανεί διαφορά χρώματος.

Δεν πρέπει να φυλάσσεται χαρτί ακουαρέλας σε ρολλά γιατί είναι εύθραυστο και σπάει.

Καλά χαρτιά ακουαρέλας είναι : Whatman, Canson, Fabriano, Schoeller, Zanders, Daler's "ARNE".[4]

#### **Χαρτί Ακουαρέλας χωρίς επικάλυψη**

- Πλεονεκτήματα: καλλιτεχνικό, σταθερό ( ελεύθερο από οξέα,100% βαμβάκι), καλύτερα να χρησιμοποιείται με μελάνια που έχουν βάση χρωστικές ουσίες για μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.
- Μειονεκτήματα: παρότι τα χαρτιά αυτά διαθέτουν κόλλα σε καμία περίπτωση δεν μπορούν να αναπαράγουν το ρεαλιστικό αποτέλεσμα που επιτυγχάνουν τα καλλιτεχνικά χαρτιά που έχουν επικάλυψη.

#### **Χαρτί Ακουαρέλας με επικάλυψη**

- Πλεονεκτήματα : πετυχαίνουν πιο ρεαλιστικό αποτέλεσμα από τα χαρτιά χωρίς επικάλυψη, αν και διατηρούν πολλά στοιχεία από την υφή και την αίσθηση του παραδοσιακού χωρίς επικάλυψη χαρτιού. Αυτό το επιπλέον στοιχείο που διαθέτουν αυτά τα χαρτιά είναι απαραίτητο όταν χρησιμοποιούνται πιο θαμπά μελάνια με χρωστικές. Τα χαρτιά αυτά είναι επίσης ελεύθερα από οξέα και πολλά 100% βαμβάκι.
- Μειονεκτήματα : Συνήθως τα χαρτιά αυτά είναι πιο ακριβά από αυτά που δεν έχουν επικάλυψη. Η επικάλυψη μπορεί να αυξήσει την σταθερότητα της εικόνας ,αν και αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα όταν χρησιμοποιούνται μελάνια που διαθέτουν περισσότερα αδρανή ανόργανα συστατικά.[1]

## ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΧΑΡΤΙΟΥ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Από τη στιγμή που ανακαλύφθηκε μέχρι την εισαγωγή των μηχανών στις αρχές του 1800, οι ποικιλίες των χαρτιών ήταν συγκριτικά λίγες. Η τεχνική παραγωγής χαρτιού από κουρέλια με το χέρι καθόρισε το είδος και η παραγωγή ήταν τόσο μικρή που με τα βίαια ικανοποιούσε τις ανάγκες της παραγωγής βιβλίων. Δεν υπήρχε τότε ούτε η ζήτηση ούτε η παρουσία της απίστευτης ευκολίας για αυτή την ποικιλία χρήσεων του χαρτιού που υπάρχει σήμερα, χρησιμοποιώντας ως χαρτί περιτυλίγματος για τροφές ή ως χαρτί εκτύπωσης.

Η γνώση του χαρτιού είναι σημαντική για δυο λόγους: (1) το χαρτί διαθέτει ιδιότητες που επηρεάζουν την επιτυχία ή την αποτυχία ενός σχεδίου και (2) ένα μεγάλο μέρος ( συνήθως 20% ) του κόστους παραγωγής ενός βιβλίου έγκειται στο χαρτί του.

Με λίγες εξαιρέσεις το χαρτί εκτύπωσης αγοράζεται από τους διανομείς παρά από τους κατασκευαστές. Ο διανομέας παίρνει ένα μικρό κέρδος σε αντάλλαγμα για την προσφερόμενη εργασία- αποθήκευση και μεταφορά του χαρτιού, συμβουλευτική και παροχή δειγμάτων.

Το κυρίαρχο συστατικό των περισσότερων χαρτιών είναι το ξύλο. Τα καλά σε ποιότητα χαρτιά περιέχουν ίνες βαμβακιού ενώ τα καλύτερα είναι φτιαγμένα αποκλειστικά από βαμβάκι. Ο χαρακτήρας ενός χαρτιού βασίζεται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του ξύλου που χρησιμοποιήθηκε αλλά και από τη διάκριση μεταξύ ξύλων με μεγάλες ίνες ,που προσδίδουν αντοχή στο χαρτί ,και εκείνων με μικρές που χρησιμοποιούνται στα ποιοτικά χαρτιά εκτύπωσης. Οι ίνες βαμβακιού που χρησιμοποιούνται προέρχονται από βιομηχανικά απορρίμματα και από μη χρησιμοποιούμενα υφάσματα όπως τσάντες, φόρμες, ρούχα εργασίας.

Το νερό είναι το άλλο κύριο συστατικό. Βαφές και χρωστικές ουσίες, κολοφώνιο ως κόλλα προκειμένου το μελάνι και το νερό να μην εισχωρεί , τιτάνιο και άργιλος ως φίλερς για αδιαφάνεια και ως βελτιωτικά επιφάνειας είναι κάποια από τα χημικά συστατικά που απαιτούνται στην παρασκευή χαρτιού.

Οι ποικιλίες και τα φινιρίσματα, οι διαφορετικές ποιότητες και βάρη των χαρτιών είναι άπειρα αλλά υπάρχουν τέσσερα διαφορετικά είδη παρασκευής και όλα τα άλλα αποτελούν υποκατηγορίες αυτών.[6]

### **ANTIQUE**

Έχει μαλακό φινίρισμα και χρησιμοποιείται κυρίως για τυπογραφική εκτύπωση. Είναι γενικότερα φθηνότερο από τα άλλα είδη και δεν έχει επιπλέον φινίρισμα ή συστατικά. Σε αυτή την κατηγορία το eggshell( κέλυφος αυγού)και η περγαμηνή ( vellum) είναι ακόμα πιο μαλακά. Κάποια χαρτιά αυτής της κατηγορίας έχουν φινίρισμα με αποθέσεις σε διαστρώσεις και συμπίεση. Χαρτί χωρίς αποθέσεις καλείται wove finish( υφαίνουν φινίρισμα).

### **ΦΙΝΙΣΡΙΣΜΑ ΜΗΧΑΝΗΣ**

Τα περισσότερα χαρτιά είναι κατασκευασμένα πιο συμπαγή με λείανση σε μηχανή παραγωγής χαρτιού. Σε κάποια απαιτείται επιπλέον λείανση για να επιτευχθεί ομαλότερη επιφάνεια. Αυτό καλείται φινίρισμα μηχανής. Μία ακόμα πιο ομαλή επιφάνεια είναι το αγγλικό φινίρισμα (*English Finish*). Το υλικό για αυτό το φινίρισμα έχει πολύ κοντές ίνες και περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, παράγοντας έτσι γυαλιστερή ομαλή επιφάνεια. Το πιο απαλό χωρίς επικάλυψη χαρτί καλείται *super*, το οποίο περνά μέσα από ειδική διαδικασία λείανσης, με θερμαινόμενους κυλίνδρους ξεχωριστά από την μηχανή χαρτιού.

### **ΕΠΙΚΑΛΥΜΕΝΟ ΧΑΡΤΙ**

Τα φινιρίσματα για ακόμα μεγαλύτερη ομαλότητα στο χαρτί απαιτούν επικάλυψη με άργιλο η οποία ρέει πάνω στην επιφάνεια του χαρτιού μαζί με συγκολλητικές ουσίες και στη συνέχεια υπερλειαίνεται με εξαιρετικούς λείους κυλίνδρους. Πολλές φορές προκύπτει θαμπό προϊόν σε αντίθεση με τα προηγούμενα που είναι γυαλιστερά. Κάποια χαρτιά δέχονται επικάλυψη μόνο από τη μια πλευρά ενώ άλλα και από τις δύο. Μια σχετικά νέα κατηγορία χαρτιών είναι τα χρωματισμένα που έχουν γενικότερα αντικαταστήσει τα *super*. Είναι ελαφρώς επικαλυμμένα χαρτιά –πολύ λεία, αλλά λιγότερα ακριβά από τα πλήρως επικαλυμμένα.

### **ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΑ ΜΕ ΚΟΛΛΑ**

Η κόλλα εφαρμόζεται με δύο τρόπους στο χαρτί. Μπορεί να αναμειχθεί με την πρώτη ύλη και σε αυτή την περίπτωση γίνεται μέρος του χαρτιού ή μπορεί να εφαρμοστεί επιφανειακά. Τα περισσότερα χαρτιά περιέχουν μερική κόλλα ώστε να εμποδίζεται η εισχώρηση από νερό και μελάνι. Τα χαρτιά για λιθογραφία έχουν κόλλα επιφανειακά για προστασία από μελάνι και νερό και καλύτερη αντοχή. Τα περισσότερα *antique papers* έχουν κόλλα επιφανειακά ώστε να μπορούν να εντυπωθούν και σε πιεστήριο.

Από τη στιγμή που κάποια είδη χαρτιού άρχισαν να έχουν πολλαπλές χρήσεις, το χαρτί για παράδειγμα με επικάλυψη χρησιμοποιείται και για εικονογράφηση βιβλίου αλλά και για κάλυψη εξώφυλλου, η πώληση και η διάθεση εξαρτάται από τη χρήση παρά το είδος, με κάποιες εξαιρέσεις. Έτσι τα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα χαρτιά για σελίδες βιβλίων έχουν κατηγοριοποιηθεί ως χαρτιά βιβλίων (*book papers*). Τα πιο ακριβά είναι συχνά εμποτισμένα με χρώμα και έχουν ορισθεί ως χαρτιά κειμένου (*text papers*). Κατηγορία πυκνοτέρων χαρτιών και φινιρίσματος καλούνται *cover papers* και χρησιμοποιούνται για βιβλία τσέπης και φυλλάδια.

Οποιαδήποτε από τις παραπάνω κατηγορίες μπορεί να αξιοποιηθεί για περισσότερους από έναν σκοπούς και η κατάταξη του κάθε χαρτιού καθώς και η θέση στους τιμοκαταλόγους είναι κάποιες από τις προδιαγραφές που καθορίζουν τη διάθεση του χαρτιού.[6]

**ΧΑΡΤΙΑ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ( printing papers)**

Πίνακας 1 : Χαρτιά εκτύπωσης

<b>ΟΝΟΜΑΣΙΑ</b>	<b>ΙΔΙΟΤΗΤΑ</b>	<b>ΧΡΗΣΗ</b>
Antique	Ογκώδες, τραχύ	Βιβλία, διαφήμιση
Ακατέργαστα(blank)	πυκνά, λείο φινίρισμα	σήματα
Χαρτί ομολόγων	τραχιά, δεν αντανακλούν το φώς, επιδέχονται μελάνι	γραφική ύλη
Με επικάλυψη	λείο, γυαλιστερό	εκτύπωση ράστερ (halftone)
Εξώφυλλο	γερό, διπλώνεται εύκολα	ανακοινώσεις,κατάλογοι
English finish	δεν αντανακλά, ελαφρώς τραχύ φινίρισμα	κατάλογοι, περιοδικά
Index Bristol	πυκνό, μπορεί να γραφεί	κάρτες, αρχεία
Ledger	ανθεκτικό, επιδέχεται γραφή	Βιβλία
Manifold	λεπτό, ανθεκτικό	βιβλία, φωτοτυπίες
Mimeograph	τραχειά επιφάνεια	φωτοτυπικές μηχανές
Newsprint	τραχύ, γρήγορο στέγνωμα μελανιού	εφημερίδες, προκηρύξεις, αφίσες
Offset book	όχι στιλπνό	διαφήμιση ,βιβλία ,αφίσες

Onionskin	λεπτό, σχεδόν διαφανές	Ριζόχαρτο
Super	λείο	περιοδικά, μικρά βιβλία
Tagboard	ανθεκτικό, τραχύ	Ετικέτες
Gummed	έχει κόλλα στη μια πλευρά	αυτοκόλλητα, ταμπέλες [7]

## ΧΕΙΡΟΠΟΙΗΤΑ ΧΑΡΤΙΑ

### Γενικά χαρακτηριστικά

*‘Το χειροποίητο χαρτί καλής ποιότητας είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με το χρόνο-απαιτείται μεγάλη επένδυση χρόνου για να φτιαχτεί και όταν παρασκευαστεί ένα καλής ποιότητας χαρτί αυτό μπορεί να επιβιώσει από τις φθορές που προκαλεί το κλίμα και ο χρόνος. Στην επιβίωση γίνεται το χαρτί ο κομιστής της γνώσης και των εποχών.’ Dorothy Field, Hand papermaking, Washington D.C. Summer 1987*

Το χειροποίητο χαρτί βρίσκεται στο στάδιο της αναγέννησης . Το ενδιαφέρον που έχει δημιουργηθεί σε όλο τον κόσμο από τους κατασκευαστές και τους σύγχρονους ερευνητές εξαπλώνεται. Έχοντας απειληθεί σοβαρά από ανταγωνιστικά κατασκευασμένα σε μηχανή προϊόντα ,έχοντας υποτιμηθεί ως ‘λαϊκή’ τέχνη ,η επαγγελματική παραγωγή έχει αναδυθεί εκ νέου προκειμένου να βρει μια σχετική θέση στη σύγχρονη χρήση. Αν συγκρίνει κανείς ένα χειροποίητο φύλλο χαρτί ,για παράδειγμα ,με ένα κατασκευασμένο σε μηχανή το τελευταίο είναι ασφαλώς φθηνότερο, πιο λείο και γενικότερα πιο στιλπνό και πιο συνεκτικό, με αποτέλεσμα να θεωρείται εδώ και καιρό ανώτερο του χειροποίητου. Ωστόσο ,οι άνθρωποι έχουν αφυπνιστεί για την ομορφιά , τη ζωντάνια , το βάθος, το σχεδιασμό , τον χαρακτήρα και την εκφραστικότητα ,το επίπεδο δεξιοτήτων που απαιτείται, για τη διαφορά εν τέλει ενός χειροποίητου χαρτιού.

Τα χειροποίητα χαρτιά είναι εξαιρετικά ατομικά, συχνά εκπληκτικά ως προς την αισθητική τους , διαθέσιμα σε μια τεράστια ποικιλία χρωμάτων , βαρών, επιφανειών και υφών , προσφέροντας χιλιάδες εμπειριών στον χρήστη. Αυτό που δεν είναι ευρέως κατανοητό είναι ότι η μηχανή δεν μπορεί μιμηθεί τις ιδιότητές του. Μπορεί στην πραγματικότητα να παραχθεί τακτικά και επανειλημμένα, μπορεί επίσης να παραχθεί γνήσια ,με λάμψη, μεμονωμένα, προσεγγίζοντας τη σφαίρα στην οποία τα ίδια τα χαρτιά γίνονται συλλεκτικά.

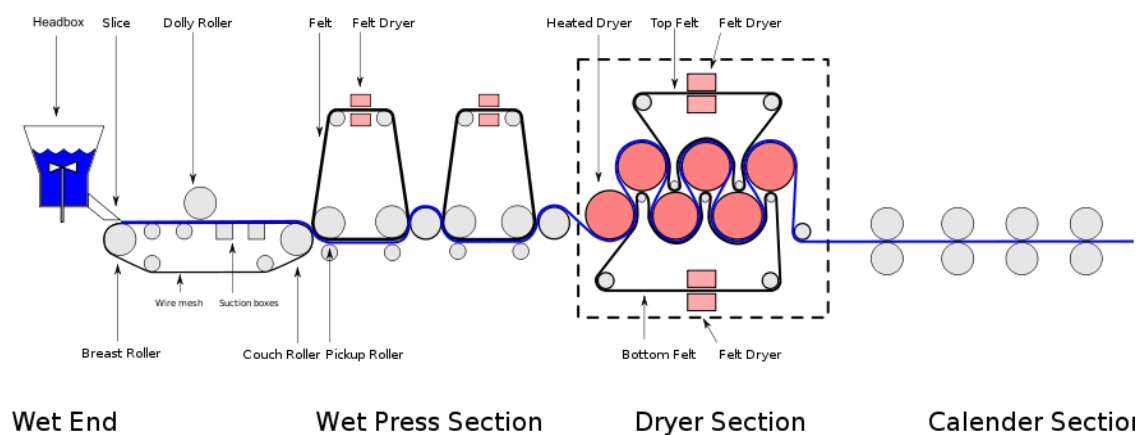
Η δημιουργία ενός χαρτιού σήμερα αντανακλά την προέλευσή του. Η διαδικασία του να κατασκευαστεί μπορεί να χωριστεί περίπου σε δύο κυρίως τύπους , αντιπροσωπεύοντας

τις παραδόσεις της Δύσης και της Ανατολής. Η διαδικασία στη Δύση πρακτικά εφαρμόζεται στην Ευρώπη ,στις Η.Π.Α ,στον Καναδά ,στη Νότια Αμερική ,στην Αυστραλία κτλ. Η παρασκευή χαρτιού στην Ανατολή αντανάκλα σε έναν αριθμό οικογενειών που έχουν χωρίσει σε διαδικασίες .Η Ιαπωνία είναι μια από τις μεγαλύτερες χώρες στην παρασκευή χαρτιού στον κόσμο και στη συνέχεια η Κίνα, η Ινδία ,περιοχές των Ιμαλαίων ,η Κορέα, οι Φιλιππίνες και η Ταϊλάνδη.

Ένα από τα χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία και ανήκει στην κατηγορία χειροποίητων χαρτιών είναι το χαρτί ζωγραφικής που είναι γνωστό ως Fabriano ,από την ομώνυμη εταιρεία Fabriano που λειτουργεί στην Ιταλία και στην οποία θα αναφερθούμε παρακάτω. [5]

## ΧΑΡΤΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΑ ΣΕ ΜΗΧΑΝΗ

Οι πλέον μοντέρνες μηχανές παρασκευής χαρτιού βασίζονται στις αρχές της μηχανής Fourdrinier. Έχουν υπάρξει όμως κάποιες παραλλαγές από τη δημιουργία της. Η μηχανή αυτή χρησιμοποιεί έναν ειδικό μίαντα μεταφοράς από πλέγμα υφασμένου πλαστικού, ο οποίος κάποτε κατασκευάζονταν από μπρούντζο, στο άκρο του οποίου προκειμένου να δημιουργείται ένα συνεχές χαρτί μετατρέποντας έτσι μια πηγή φυτικών ινών, συνήθως ξυλοπολτό, στο τελικό προϊόν που είναι το χαρτί.[8]



Εικόνα 9: Μηχανή Fourdrinier

Οι μηχανές παρασκευής χαρτιού περιλαμβάνουν τέσσερα διακριτά λειτουργικά τμήματα:

- Το τμήμα *σχηματισμού*, γνωστό και ως wet end στο οποίο ο πολτός των ινών φιλτράρεται σε συνεχή ροή προς σχηματισμό ενός υγρού ιστού από ίνες .



- Το τμήμα *πιεστηρίου* όπου το υγρό δίκτυο ινών περνά μέσα από μεγάλους κυλίνδρους ,οι οποίοι λειτουργούν υπό μεγάλη πίεση προκειμένου να εκτοπίσουν όσο μεγαλύτερη ποσότητα νερού είναι δυνατό.
- Το *στεγνωτήριο* όπου το πιεσμένο χαρτί περνά εν μέρει ,με ελικοειδή τρόπο, μέσα από κυλίνδρους στεγνώματος οι οποίοι θερμαίνονται με ατμό . Το στέγνωμα αυτό μειώνει το περιεχόμενο νερό του χαρτιού στο 6% περίπου, ποσοστό που διατηρείται κάτω από φυσιολογικές ατμοσφαιρικές συνθήκες εσωτερικού χώρου.
- Το τμήμα *λείανσης* όπου βαριοί σιδερένιοι κύλινδροι λειαίνουν το στεγνό χαρτί. Μόνο μια λαβίδα απαιτείται προκειμένου να συγκρατηθεί το φύλλο χαρτιού, το οποίο έχει συρρικνωθεί λόγω της ξήρανσής του και συγκρατείται υπό πίεση μεταξύ του πιεστηρίου και τμήματος λείανσης .Περισσότερες λαβίδες δημιουργούν πιο λείο χαρτί σε βάρος όμως της αντοχής του.

Οι μηχανές παρασκευής χαρτιού έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και παραμένουν σε λειτουργία για αρκετές δεκαετίες. Είναι συνηθισμένη η περιοδική ανακατασκευή των μηχανών αυτών προκειμένου να αυξηθεί η παραγωγή, να βελτιωθεί η ποιότητα ή να αλλάξει ο τύπος χαρτιού που παράγεται.[5]

### ***Η ιστορία των μηχανών χαρτιού***

Το 1799, ο Louis-Nicolas Robert από την Essonnes της Γαλλίας, διαμόρφωσε και πατεντάρισε μια μηχανή που θα παρήγαγε συνεχόμενα χαρτί. Εκείνη την εποχή ο Robert εργαζόταν για τον Saint-Liger Didot, με τον οποίο φιλονικούσε για τα δικαιώματα της ευρεσιτεχνίας . Ο Didot σκέφτηκε ότι η Αγγλία ήταν το καλύτερο μέρος για να αναπτύξει τη μηχανή. Αλλά κατά τη διάρκεια της πολυτάραχης περιόδου της Γαλλικής Επανάστασης ,δε θα μπορούσε να πάει εκεί ο ίδιος , για το λόγο αυτό έστειλε τον γαμπρό του ,John Gamble, έναν Άγγλο που ζούσε στο Παρίσι. Μέσα από μια σειρά συμπτώσεων ο Gamble γνώρισε τους αδερφούς , Sealy and Henry Fourdrinier, χαρτοπώλες του Λονδίνου, οι οποίοι συμφώνησαν να χρηματοδοτήσουν το εγχείρημά του. Ο Gamble κατοχύρωσε την ευρεσιτεχνία αυτή στη Βρετανία στις 20 Οκτωβρίου 1801.

Με τη βοήθεια κυρίως του Bryan Donkin, ταλαντούχου και ευφυή μηχανικού ,εγκατέστησε μια βελτιωμένη εκδοχή της αυθεντικής μηχανής του Robert στο Frogmore, Hertfordshire, το 1803 και την οποία ακολούθησε άλλη μία το 1804. Μια τρίτη μηχανή εγκαταστάθηκε στον μύλο των Fourdriniers στο Two Waters. Οι Fourdrinier αγόρασαν επίσης έναν μύλο στο St Neots προσδοκώντας να εγκαταστήσουν δύο μηχανές εκεί και έτσι η διεργασία και οι μηχανές συνέχιζαν να αναπτύσσονται.

Στις Η.Π.Α η πρώτη καταγεγραμμένη χαρτο-μηχανή ήταν του Gilpin στο Brandywine Creek, Delaware το 1817. Αυτή η μηχανή αναπτύχθηκε επίσης στην Αγγλία ,αλλά λειτουργούσε με κυλινδρικό μύλο. Η μηχανή Fourdrinier εισήχθη στις Η.Π.Α το 1827.

Οι δύο βασικές κατηγοριοποιήσεις πολτού είναι ο *χημικός* και ο *μηχανικός* .Οι χημικοί πολτοί παλαιότερα χρησιμοποιούσαν διαδικασία με τη χρήση θειώδους άλατος , αλλά

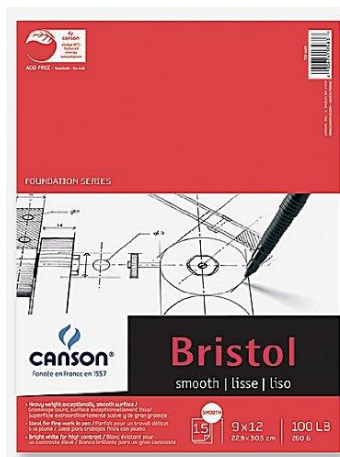
τώρα κυριαρχεί η διαδικασία kraft. Και οι δύο κατηγορίες πολτών πρέπει να υποστούν λεύκανση για μεγαλύτερη λάμψη.

Η χημική διαδικασία πολτοποίησης διαλύει τη λιγνίνη που συνδέει τις ίνες μεταξύ τους και συνδέει τα άλλα ινίδια που σχηματίζουν ανεξάρτητες ίνες με την τον πυρήνα του υφάσματος. Η λιγνίνη ,όπως οι περισσότερες ουσίες που μπορούν να διαχωρίσουν ίνες τη μία από την άλλη , δρα ως διαλυτικός παράγοντας των δεσμών ,μειώνοντας την αντοχή. Η αντοχή εξαρτάται επιπλέον και από τις εναπομείνουσες μοριακές αλυσίδες κυτταρίνης . Η διαδικασία kraft, εξαιτίας των θειικών και αλκαλικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται , τείνει να μειώνει την επίθεση στην κυτταρίνη και στη μη κρυσταλλική ημικυτταρίνη, η οποία ενισχύει τη σύνδεση, όταν διαλύεται η λιγνίνη. Η όξινη διαδικασία πολτοποίησης μικραίνει τις αλυσίδες κυτταρίνης.

Ανάμεσα στις δύο παραπάνω κατηγορίες υπάρχει και ο ημι-χημικός πολτός ο οποίος υφίσταται ήπια χημική κατεργασία ακολουθούμενη από ραφινάρισμα.

Σε αυτή την κατηγορία χαρτιών ανήκουν τα παρακάτω:

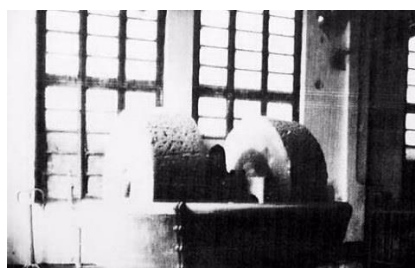
Fabriano, Bristol, Schoeller, Canson και Canson Ingres. Θα πρέπει να τονιστεί σε αυτό το σημείο ότι κάποιες εταιρίες όπως η Canson και Fabriano κατασκευάζουν πολλών κατηγοριών χαρτί- μηχανής, μύλου ακόμα και χειροποίητο- και έχει καθιερωθεί τα χαρτιά αυτά να καλούνται και να είναι γνωστά με το όνομα της εταιρίας υποδεικνύοντας ταυτόχρονα και την ποιότητά τους .[5] Έτσι, με τον όρο χαρτί Fabriano έχει καθιερωθεί να εννοείται το είδος του χαρτιού, δηλαδή ότι πρόκειται για χαρτί ζωγραφική , αλλά και η εταιρεία παραγωγής του. Η περίπτωση ωστόσο του Bristol παρότι παραπέμπει σε εταιρία υπονοεί καθαρά ποιότητα χαρτιού.



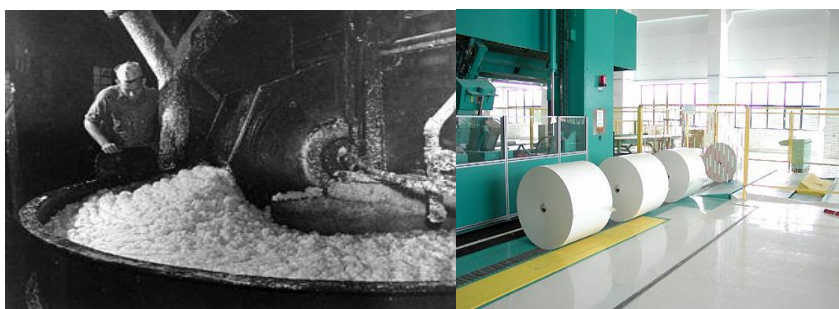
Εικόνα 10 : Περίπτωση που με την ονομασία Bristol υπονοείται ποιότητα χαρτιού και παράγεται από άλλη εταιρία, την Canson.

## ΧΑΡΤΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΑ ΣΕ ΜΥΛΟ

Η εκτενής ανάπτυξη των καλλιεργειών, των μηχανικών συσκευών και την ενέργειας βοήθησαν τη δραματική αύξηση του αριθμού μηχανών παρασκευής χαρτιού στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Η μετάβαση επέτρεψε στους προνοητικούς ιδιοκτήτες να βρουν μια θέση στην αγορά που θα ταίριαζε στην παραγωγή τους. Η χειροποίητη παραγωγή σταμάτησε στο Bleadney το 1850 και στο Lower Wookey το 1853. Στα 1855 το Wookey Hole θα καεί. Η παρασκευή χαρτιού συμπεριλαμβανομένων δυο δεξαμενών θα μετακομίσει στο St.Cuthberts. Για τέσσερα χρόνια η χειροποίητη παραγωγή χαρτιού συνεχίστηκε, καθιστώντας το Mill 364 το μοναδικό στον κόσμο στο οποίο και οι τρεις βασικές μέθοδοι παρασκευής χαρτιού έχουν εφαρμοστεί την ίδια περίοδο. Οι προοπτικές για το χαρτί υδατογραφίας, ειδικά στις Η.Π.Α ,εμφανίζονται πολύ λαμπρές και μέχρι τα τέλη του 1970 ξεπέρασε κατά πολύ την παραγωγή τριών μηχανών. Το 1907 δυο μηχανές αντίκες διορθώθηκαν εκ νέου και μετατράπηκαν σε μηχανές –μύλοι.



Εικόνα 11: Ο πρώτος μύλος πολτοποίησης για την παρασκευή χαρτιού που λειτουργήσε στη χώρα μας στο Αίγιο.



Εικόνα 12: Παλιά και σύγχρονη εγκατάσταση παρασκευής χαρτιού.

### ***Χαρτί παρασκευασμένο σε μύλο σε σύγκριση με χειροποίητο χαρτί***

Μια μηχανή που μιμείται μηχανικά όλα τα στάδια που πραγματοποιούνται με το χέρι από τον άνθρωπο έχει πλεονεκτήματα τόσο για τον κατασκευαστή όσο και για τον χρήστη: περισσότερο χαρτί παρασκευάζεται σε μικρότερο χρόνο και το γεγονός ότι πολλοί από τους

ελέγχους δείχνουν ότι το φύλλο χαρτί είναι τεχνικά πιο τέλειο, πιο λεία φτιαγμένο και αξιόπιστο. Οι καλλιτέχνες μπορεί να αποκαλύπτουν τον προσωπικό χαρακτήρα ενός χειροποίητου χαρτιού ,αλλά για πολλές εκτυπώσεις ένα χαρτί κατασκευασμένο σε μύλο θα χρησιμοποιούνταν εξαιτίας της συνοχής του.

Ένας σημαντικός παράγοντας που συνέβαλε στην προηγούμενη ύφεση στη χρήση χειροποίητου χαρτιού ήταν ο περιορισμός που είχαν στο κολλάρισμα. Είναι σχεδόν αδύνατο για ένα άτομο να σχηματίσει επανειλημμένα ένα τέλειο φύλλο χαρτιού που να ξεπερνά τις 36\*50 in., κυρίως λόγω της δυσκολίας στο να χειριστεί τα απαραίτητα καλούπια χωρίς ανυψωτικό μηχάνημα ( παρότι ποικίλες συσκευές έχουν επινοηθεί για να εξαλείψουν αυτές τις δυσκολίες. Σε αντίθεση σχεδόν όλα τα είδη κολλαρίσματος χαρτιού μπορεί να γίνει σε μηχανή και η τρέχουσα μόδα για μεγάλα φύλλα έχει ενθαρρύνει πολλούς κατασκευαστές να μη κόβουν ή να σκίζουν το χαρτί σε φύλλα αλλά να αφήνουν το φινίρισμα του χαρτιού σε ένα κύλινδρο.

Μια από τις κύριες διαφορές στη βιομηχανία του χειροποίητου και του σε μύλους κατασκευασμένο χαρτί είναι ότι η μηχανή δεν μπορεί να μιμηθεί το τεσσάρων τρόπων κούνημα του ατόμου που δουλεύει στη δεξαμενή, που έχει ως αποτέλεσμα στις χειροποίητες ποιότητες να έχουν λίγο ή καθόλου διεύθυνση ινών.

Σε ένα χαρτί μύλου, καθώς ο πολτός έχει συλλεχθεί από τη δεξαμενή με περιστρεφόμενο κύλινδρο, οι ίνες τείνουν να ευθυγραμμιστούν με τη διεύθυνση της μηχανής. Ωστόσο, καθώς ο κύλινδρος περιστρέφεται, οι ίνες μπλέκονται όλο και περισσότερο μεταξύ τους από ότι συμβαίνει στη διεργασία μηχανής Fourdrinier όπου ο πολτός κινείται απλά κατά μήκος ενός επίπεδου δικτύου.

Μια άλλη διαφορά βρίσκεται στις άκρες του χειροποίητου χαρτιού: όταν οι τέσσερις άκρες φτιάχνονται με το χέρι, σε ένα χαρτί μύλου οι δυο παράλληλες άκρες είναι φυσικές (όντας οι άκρες του δικτύου) και οι άλλες δύο είναι πάντα προσομοιωμένες και συχνά σχίζονται ή χωρίζονται στο στάδιο του φινιρίσματος.[5]

### ***Χαρτί σε μύλο σε σύγκριση με χαρτί μηχανής***

Τα χαρτιά μύλου είναι γενικώς υψηλότερων προδιαγραφών από ότι τα χαρτιά μηχανής. Είναι πιθανό αλλά σπάνιο να βρεθούν σε χρήση οι ίδιες βασικές ίνες και στους δύο τύπους (συνήθως τόσο τα βαμβακερά υφάσματα όσο και ο υψηλής καθαρότητας πολτός ακυτταρίνης ) ωστόσο, τα πρώτα έχουν να προσφέρουν την ίδια ποιότητα όπως και τα χειροποίητα και έτσι ξεπερνούν σε διάρκεια ζωής την πλειοψηφία των χαρτιών μηχανής.

Πολλά πολύπλοκα υδατογραφήματα θα βρεθούν σε ένα φύλλο χαρτιού μύλου επειδή η πρακτική της υδατογραφίας σε ένα περιστρεφόμενο κυλινδρικό μύλο προσφέρει πλεονεκτήματα τα οποία μια μηχανή Fourdrinier δεν μπορεί. Η προσομοιωμένη απαλή άκρη , που φτιάχνεται με σύρμα ή ταινία κατά μήκος του κυλινδρικού μύλου ,δεν μπορεί να αντιγραφεί ακριβώς από μια μηχανή Fourdrinier. Επειδή ο κυλινδρικός μύλος δουλεύει πιο αργά από ότι μια μηχανή Fourdrinier, τα χαρτιά έχουν περισσότερη σταθερότητα και

λιγότερη διεύθυνση ινών. Ένα αποτέλεσμα αυτού είναι η ευκολία στον χειρισμό και στο ρολλάρισμα. Μερικοί κατασκευαστές -όπως ο Schut στην Ολλανδία και ο Gmund στη Γερμανία- δουλεύουν τις μηχανές Fourdrinier σε πολύ χαμηλές ταχύτητες, δημιουργώντας έτσι ένα υβρίδιο που συνδυάζει και τους δύο τύπους χαρτιού που εξετάζονται, αλλά το προϊόν αποκαλείται χαρτί μηχανής.

Τα χαρτιά μύλου τείνουν να έχουν περισσότερο όγκο και είναι μαλακότερα στην υφή από ότι οι ποιότητες Fourdrinier. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό βαμβακιού (σε αντίθεση με τις ίνες ξύλου) που χρησιμοποιείται και επιπλέον στην αρκετά χαμηλότερη πίεση και στην ηπιότερη λείανση που γίνεται σε έναν κυλινδρικό μύλο. Η διαδικασία παρασκευής και ξήρανσης των χαρτιών μύλου είναι γενικότερα σε πολύ χαμηλότερη κλίμακα με πολύ περισσότερο έλεγχο δια χειρός και επίβλεψη από ότι τα χαρτιά μηχανής.

Καθώς απαιτείται περισσότερος χρόνος, ένα φύλο χαρτί μύλου κοστίζει περισσότερο.

Η καταχώρηση που γίνεται περιέχει μια ένα ευρύ φάσμα χαρτιών μύλου που βρίσκονται αυτή τη στιγμή υπό κατασκευή. Όπως και στην καταχώρηση των χειροποίητων χαρτιών, διευθετείται με αλφαβητική σειρά ξεκινώντας από τη χώρα, μετά από το όνομα του μύλου και τέλος με το όνομα του χαρτιού. Στις περιγραφές φύλων, όπου αυτό είναι εφικτό, οι επωνυμίες των κατασκευαστών έχουν χρησιμοποιηθεί. Οι μεγαλύτεροι κατασκευαστές που προωθούν και εμπορεύονται ευρέως τα χαρτιά τους θα είναι καλύτερα γνωστοί από ότι μικρότεροι οργανισμοί. Μπορεί κανείς να αναγνωρίσει ονόματα όπως Zerkall και Fabriano αλλά όχι πιθανότατα το Whatman ή Hahnemuhle.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι κατασκευαστές χαρτιών μύλου δεν παραδέχονται πάντα, ή δεν περιγράφουν ανοιχτά τα χημικά και τις κατεργασίες τις οποίες έχουν υποστεί τα χαρτιά τους και στους αμύητους αυτά δεν είναι πάντοτε προφανή. Ένα συγκεκριμένο παράδειγμα είναι η χρήση του όρου 'all rag': αυτό υποδηλώνει ότι τα χαρτιά είναι φτιαγμένα από ράκη βαμβακιού, κατάλληλα κατεργασμένα και υπονοεί ότι έχουν κατασκευαστεί σε ουδέτερο pH ενώ στην πραγματικότητα 'rags' χρησιμοποιούνται σήμερα μόνο από ένα πολύ μικρό αριθμό κατασκευαστών χειροποίητου χαρτιού και ο όρος 'all rag' σε κάθε χαρτί μύλου πιθανότατα να σημαίνει τίποτα παραπάνω από το ότι το φύλο είναι φτιαγμένο από ένα βαμβακιού, συνήθως λιναριού. Η κοινή λογική και μερική γνώση είναι απαραίτητες όταν κοιτάει κανείς χαρτιά και οι αγοραστές πρέπει να είναι πονηρεμένοι!

Η πλειοψηφία των χαρτιών μύλου που καταχωρούνται εδώ, έχουν ρυθμιστικό διάλυμα ανθρακικό ασβέστιο ουδέτερου pH και ανθεκτικότητα στο δυνατό φως.

Στην κατηγορία χαρτιών μύλου ανήκουν τα χαρτιά Ingres που παρασκευάζονται στη Γαλλία από την εταιρία Ingres D'arches, το χαρτί Canson Fontenay από την ομώνυμη εταιρεία Canson που βρίσκεται επίσης στη Γαλλία καθώς και το χαρτί υδατογραφίας Whatman από την αντίστοιχη εταιρία Whatman στην Αγγλία.



ARCHES®

Εικόνα 13

Το ελάχιστο γνωστό χαρτί Canson Fontenay έχει 50% βαμβάκι και επιφανειακό κολλάρισμα. Έχει πρωτίστως κατασκευαστεί ως χαρτί υδατογραφίας, γεφυρώνοντας το χάσμα μεταξύ του κορυφαίου χαρτιού υδατογραφίας ARCHES AQUARELLE (ARCHES PERRIGOT) και το χαμηλότερης τιμής χαρτί μηχανής MONTVAL.

Όσον αφορά το χαρτί Whatman ο Alan Witt της Whatman δίνει μια μικρή εισαγωγή για αυτή την παραγωγή χαρτιού σε μύλους:

Το 1740, ο James Whatman ξεκίνησε μια βιομηχανία χειροποίητου καλλιτεχνικού χαρτιού και χαρτιών για έγγραφα στο Maidstone στο Kent και μέσα σε μερικά χρόνια καθιέρωσε τον Turkey Mill ως τον πρώτο στη Βρετανία και πιθανότατα στον κόσμο. Εισάγοντας υφασμένα χαρτιά και χρησιμοποιώντας την ιδέα ότι η μπλε βαφή θα εξουδετέρωνε τη φυσική κίτρινη απόχρωση των χαρτιών από ράκη, ο Whatman ήταν ικανός να προσφέρει, για πρώτη φορά ένα λευκό χαρτί χωρίς γραμμές πάνω σε αυτό. Το 1805, τη βιομηχανία διαχειριζόταν ο William Balston ο οποίος έχτισε έναν Springfield Mill επίσης στο Maidstone. Αυτός ήταν ο πρώτος μύλος χαρτιού στον κόσμο που τροφοδοτούνταν εξ ολοκλήρου με ατμό. Η ανάπτυξη της εταιρίας ανταποκρίθηκε στην άνθηση της Αγγλικής Σχολής Υδατογραφίας (English Watercolour School) η οποία απαιτούσε ένα λευκό χαρτί που θα αντανakλούσε το φως μέσα από ημιδιαφανή χρώματα. Ήταν αυτό το χαρακτηριστικό το οποίο είχε στο νου η Whatman Paper Ltd. όταν το 1983, μετά από απουσία από την αγορά για είκοσι χρόνια, επανεισήγαγε μια ποικιλία από χαρτιά υδατογραφίας και εκτύπωσης. Παράγοντάς το από ειδικά καθαρό βαμβάκι ή λινάρι, αυτά τα χαρτιά είναι φτιαγμένα σε μύλους, εσωτερικά κολλαρισμένα με ουδέτερους παράγοντες και αναγνωρισμένο από τη γνωστή σφραγίδα χαρτιού Whatman.



Εικόνα 14 : Cotton linter

Στις αρχές της δεκαετίας του 1970 είχε αναγνωριστεί ότι η εταιρία, που προηγουμένως την λειτουργούσαν οι οικογένειες Whatman και Balston, απαιτούσε μια νέα ώθηση και συγχωνεύτηκε με τους αποκλειστικούς παράγοντες πωλήσεων για να σχηματίσει την κοινώς εισηγμένη ομάδα Whatman Reeve Angel. Νέα προϊόντα και αγορές αναπτύχθηκαν

και το 1990 η ομάδα έγινε Whatman με πωλήσεις πάνω από 50 εκατομμύρια δολάρια ,80% εκ των οποίων προέρχονται από εξαγωγές στις περισσότερες χώρες του κόσμου. Ωστόσο, η εταιρία δεν ξέχασε ποτέ τις ρίζες της . Τα περισσότερα από τα αυθεντικά κτήρια του 1805 ακόμα υπάρχουν και τα ίδια καθαρά νερά που έδωσαν στο spring field το όνομά του και πάνω στο οποίο χτίστηκε ο μύλος Springfield χρησιμοποιούνται ακόμα να παράξουν το χαρτί.[5]

### **Χαρτί εκτύπωσης Whatman**

Ένα υψηλής ποιότητας χαρτί φτιαγμένο σε μύλο Springfield, ελαφρώς κολλαρισμένο προκειμένου να διευκολύνει την απορρόφηση των μελανιών εκτύπωσης αλλά κατάλληλο για όλες τις τεχνικές.

Πίνακας 2 : Χαρακτηριστικά και εφαρμογές χαρτιών εκτύπωσης Whatman

<b>Χαρακτηριστικά</b>	<b>Προτεινόμενες εφαρμογές</b>
100% βαμβάκι	Γραφικές τεχνικές
Εσωτερικό κολλάρισμα	Σκάλισμα
Ελεύθερο από οξέα	Χρήση σε πιεστήριο
Με σφραγίδα 'WHATMAN'	Λιθογραφία
Με δυο φυσικές deckle edges	Ανάγλυφη εκτύπωση
Ματ και υψηλής ποιότητας	Μεταξοτυπία
250,270 gsm	
56*76, 70*120 cm	
Φυσικά λευκό	

### **Χαρτί υδατογραφίας Whatman**

Αυτό το χαρτί έχει ισχυρό κολλάρισμα και είναι ανθεκτικό χωρίς τη χρήση κολλαρίσματος με ζελατίνη, καθιστώντας το έτσι ένα υψηλής καθαρότητας φύλο ικανό να δεχθεί όλες τις τεχνικές της υδατογραφίας. Επειδή δεν έχει κολλάρισμα ζελατίνης διατηρεί τη λευκότητά του, ενισχύοντας τη φωτεινότητα του χρώματος που εφαρμόζεται στις πλύσεις.



Εικόνα 15 :Χαρτί διήθησης Whatman

Πίνακας 3 : Χαρακτηριστικά και εφαρμογές χαρτιών υδατογραφίας Whatman

**Χαρακτηριστικά**

**Προτεινόμενες Εφαρμογές**

100% βαμβάκι	Ζωγραφική
Εσωτερικό κολλάρισμα	Υδατογραφία
Ελεύθερο από οξέα	
Με τη σφραγίδα του μονογράμματος του μύλου και του 'WHATMAN'	
Δύο φυσικές deckle edges	
Τραχύ, ματ και υψηλής ποιότητας	
185,290,400 gsm	
56*76 cm	
Φυσικά λευκό	

**Rembrandt Harmenszoon van Rijn (1606-1669) ολλανδός** ζωγράφος και χαράκτης είπε ότι

‘Το χαρτί είναι πρωτίστως μια επιφάνεια για καταγραφή πληροφοριών. Ως εκ τούτου υπάρχει για να επισκιάζεται.’

Τα χαρτιά υψηλής ποιότητας διατίθενται σήμερα σε φύλα, σε σημειωματάρια, μπλοκ, καταλόγους ή συναρμολογημένα σε πίνακες ή σε άλλες βάσεις. Οι καταχωρήσεις χαρτιών έχουν κατηγοριοποιηθεί με βάση τον τρόπο που έχουν φτιαχτεί –χειροποίητα, σε μύλους ή σε μηχανή. Ωστόσο, ένας διαφορετικός τρόπος να κοιτάξει κανείς ένα χαρτί είναι σε σχέση με τη χρήση του. Η Elaine Koretsky προτείνει ότι ο μόνος τρόπος για να κριθεί ένα χαρτί αν είναι ‘καλό’, ‘κακό’, ‘καλύτερο’ ή ‘το καλύτερο’ είναι να καθοριστεί πόσο καλά φέρνει εις πέρας τη χρήση για την οποία έχει κατασκευαστεί-ένα βασικό στοιχείο σε μια κριτική επιλογή του τι να χρησιμοποιήσει κανείς.



Αυτή η ενότητα είναι αφιερωμένη στο να ερευνήσει χαρτιά τα οποία είναι φτιαγμένα για συγκεκριμένη χρήση. Ωστόσο , θα πρέπει να επαναληφτεί ότι οι καταχωρήσεις αυτές δεν αντιπροσωπεύουν όλα εκείνα τα χαρτιά τα οποία είναι διαθέσιμα ,ούτε αποτελούν κάποια πρόταση του τι να χρησιμοποιήσει κανείς :απλώς υποδεικνύουν μια γκάμα από την οποία μπορεί να γίνει μια προσωπική επιλογή.

Ο τύπος χαρτιού που κάθε άτομο επιλέγει εξαρτάται από το προσωπικό γούστο και τις απαιτήσεις αλλά θα παίξει καθοριστικό ρόλο στην επιτυχία της εργασίας από τεχνική και αισθητική άποψη. Έτσι καλό είναι να αποκτά κανείς ένα μικρό δείγμα από έναν προμηθευτή για δοκιμή πριν την αγορά και να έχει χρόνο προκειμένου να σκεφτεί για το χαρτί και την καταλληλότητά του. Παρότι η τιμή είναι κάτι που πρέπει να ληφθεί υπόψη ,δεν αξίζει ποτέ να απορρίψει κανείς την κατάλληλη ποιότητα για μια φθηνότερη εναλλακτική.

## **ΧΑΡΤΙΑ ΓΙΑ ΥΔΑΤΟΓΡΑΦΙΑ**

Ο Girtin συνέλεξε χοντρό χαρτί για τις υδατογραφίες του αντί για καλής ποιότητας λευκό χαρτί ζωγραφικής και χρησιμοποίησε την ίδια την επιφάνεια του χαρτιού για το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα χρώματος και υφής ,και το αποτέλεσμα είναι έξοχο.'

Thomas Girtin (1775-1802) Άγγλος ζωγράφος και χαράκτης, φίλος και αντίζηλος του J.M.W Turner, έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην καθιέρωση της υδατογραφίας ως αξιόπιστη μορφή τέχνης.

Τα χρώματα υδατογραφίας είναι χρωστικές ουσίες λεπτά αλεσμένες σε βάση αραβικού κόμμεως (υδροκολλοειδή ηλεκτροδιαλυτοί ετεροπολυσακχαρίτες εκχυλιζόμενοι από φυτά, φύκια και μικροοργανισμούς συντελώντας στην αύξηση του ιξώδους ή στη δημιουργία gel) με πρόσθετα προκειμένου να καθυστερήσει η ξήρανση. Βασίζονται στην λευκότητα του χαρτιού για την λάμψη τους και για έναν υδατογράφο ως εκ τούτου το χαρτί είναι η πιο σημαντική έγνοια.

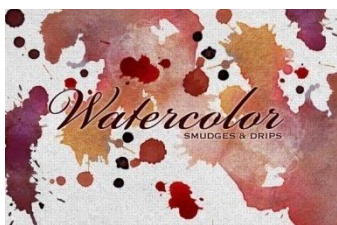
Ο Richard Dixon-Wright του St Cuthberts Mill εξηγεί τις διαφορές στη διαδικασία κατασκευής που επιδρούν τις ιδιότητες καλών χαρτιών υδατογραφίας.

Ένα έργο τέχνης απαιτεί σημαντικό χρόνο και ταλέντο να παραχθεί. Από τη στιγμή που ολοκληρωθεί συνήθως πουλιέται σε κάποιο συλλέκτη έναντι μεγάλου ποσού χρημάτων ο οποίος ελπίζει ότι η αγορά του θα κρατήσει για χρόνια. Θα ήταν, ως εκ τούτου, λανθασμένη οικονομική να αγοράσει κάτι λιγότερο από την καλύτερη ποιότητα χαρτιού. Αλλά πώς κάποιος ορίζει την καλή ποιότητα ενός χαρτιού υδατογραφίας ;

Η κύρια απαίτηση για ένα χαρτί υδατογραφίας είναι ότι θα δεχθεί μια πλύση νερομπογιάς με έναν λείο αναπαραγωγίσιμο τρόπο. Είναι ο βαθμός κολλαρίσματος που ελέγχει το ποσοστό της απορρόφησης νερού στο χαρτί.

Τα τελευταία χρόνια , υπήρξε μια μόδα για τα λευκότερα χαρτιά. Αυτή η αυξανόμενη λευκότητα συχνά επιτυγχάνεται με τη χρήση χημικών γνωστών ως οπτικά λευκαντικά μέσα. Ενώ αυτά τα χημικά πράγματι παράγουν ένα λευκό φύλο, έχουν ένα μεγάλο μειονέκτημα – κιτρινίζουν με το χρόνο.

Τόσο τα χαρτιά Bockingford και τα Saunders Waterford φτιάχνονται σε έναν κυλινδρικό μύλο, μια πολύ αργή διεργασία η οποία παράγει ένα εξαιρετικά σταθερό χαρτί το οποίο έχει ελάχιστη μεταβολή κατεύθυνσης. Το αποτέλεσμα αυτής της αργής διεργασίας παραγωγής παράγει ένα φύλο που εκθέτει ελάχιστο τσαλάκωμα στην εφαρμογή μιας ισχυρής πλύσης , καθώς επίσης και ένα φύλο χαρτί με τυχαία διεύθυνση ινών το οποίο είναι λείο και στις δύο πλευρές. Δεν υπάρχει λόγος καλλιτέχνες να μη χρησιμοποιήσουν χρώμα και στις δύο πλευρές. Εναπόκειται στον καλλιτέχνη να διαλέξει ποια από τις επιφάνειες αυτός ή αυτή προτιμά καθώς κάθε πλευρά θα δεχθεί την νερομπογιά με πανομοιότυπο τρόπο.



Εικόνα 16: Υδατογραφία

Πολλοί καλλιτέχνες κάνουν την ερώτηση «Από τι πρέπει να είναι φτιαγμένο ένα χαρτί υδατογραφίας;» Τα υψηλότερης ποιότητας χαρτιά υδατογραφίας είναι φτιαγμένα σήμερα από 100% βαμβάκι το οποίο είναι η καθαρότερη μορφή κυτταρίνης και παράγει χαρτί που έχει μακρά διάρκεια ζωής και υψηλή αντοχή. Επειδή το βαμβάκι είναι τόσο καθαρή μορφή κυτταρίνης ,μια σχετικά ήπια χημική μεταχείριση είναι απαραίτητη για να δώσει λευκές ίνες κατάλληλες για την κατασκευή χαρτιού. Υπάρχει μεγάλος αριθμός χαρτιών στην αγορά φτιαγμένα από πολτό ξύλου . Είναι όμως μάλλον γενικόλογο να ειπωθεί απλά φτιαγμένο από πολτό ξύλου καθώς υπάρχει μεγάλο εύρος πολτών διαθέσιμων από ύψιστης ποιότητας χημικού πολτού από ξύλο που χρησιμοποιείται στο χαρτί φωτογραφίας μέχρι μηχανικό ξύλο που χρησιμοποιείται στις εφημερίδες. Το St Cuthberts χρησιμοποιεί μια ποικιλία από τριάντα διαφορετικούς πολτούς ξύλου . Για το Bockingford χρησιμοποιείται η καλύτερης ποιότητας μηχανικός πολτός ξύλου δίνοντας παράταση ζωής μόνο οριακά λιγότερο από ότι τα χαρτιά με βάση το καθαρό βαμβάκι.’

Τα χαρτιά χωρίς κολλαρίσμα δεν συνιστανται ειδικά για υδατογραφία εξαιτίας της υπερβολικά απορροφητικής του φύσης η οποία έχει ως αποτέλεσμα στην ‘αφαίμαξη’ των χρωμάτων, ωστόσο, μπορεί να ταιριάζει περισσότερο σε κάποιους καλλιτέχνες που θέλουν το χρώμα τους να απλώνεται ή που θέλουν να ζωγραφίζουν σε νωπή επιφάνεια (wet on wet).

Σχεδόν κάθε κατασκευαστής υψηλής ποιότητας χαρτιών παράγει μια ποιότητα χαρτιού υδατογραφίας και είναι το κολλάρισμα, μια αόρατη ουσία, που μπορεί να διατηρεί την ισορροπία της επιτυχίας της δουλειάς.

Λίγοι μικροί χειρόμυλοι παράγουν χαρτί του οποίου η επιφάνεια δέχεται κολλάρισμα ζελατίνης. Τα χαρτιά με κολλάρισμα ζελατίνης είναι καλά για υδατογραφία, έχοντας ένα συνδυασμό απορροφητικότητας και αντίστασης στη τριβή από το νερό. Ο Twinrocker στις Η.Π.Α περιγράφει πως αυτοί φτιάχνουν το καλής ποιότητας λευκό χαρτί: το χαρτί που έχει κολλάρισμα ζελατίνης αφήνεται να γεράσει τουλάχιστον δυο εβδομάδες αφότου φτιαχτεί. Στη συνέχεια κάθε φύλο χαρτιού βυθίζεται με το χέρι σε λουτρό με ζεστή ζελατίνη, αφήνεται εκεί για λίγα λεπτά και στη συνέχεια πρεσάρεται για να απομακρυνθεί η περίσσεια και τέλος κρεμιέται σε ατμοσφαιρικό αέρα προκειμένου να στεγνώσει. Το κολλάρισμα με αυτό τον τρόπο είναι χρονοβόρο, αλλά το αποτέλεσμα αξίζει την προσπάθεια.

Χαρτιά που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για υδατογραφία είναι τα παρακάτω:

-  Bristol Board (Μηχανής)
-  Canson Fontenay (σε μύλο)
-  Fabriano No 5/classico (σε μύλο)
-  Fabriano artsistico (σε μύλο)
-  Fabriano Esportazione (χειροποίητο)
-  Fabriano Mourillo (σε μύλο)
-  Fabriano Roma (χειροποίητο)
-  Schoellershammer 9HG (μηχανής)
-  Schoellershammer 9R (μηχανής)
-  Schoellershammer Aquarellpapiere (σε μύλο)
-  Whatman (παλαιά χειροποίητα)
-  Whatman watercolour (σε μύλο)

## ΧΑΡΤΙΑ ΓΙΑ ΖΩΓΡΑΦΙΚΗ

Κάθε έργο τέχνης σε χαρτί είναι υπό μια έννοια ένα προσωπικό αντικείμενο, το οποίο έχει ειδωθεί από πολύ κοντά. Η πραγματική αλληλεπίδραση της επιφάνειας και των σημαδιών που γίνονται σε αυτή είναι ένα ενιαίο και συχνά σημαντικό κομμάτι του πραγματικού οπτικού αποτελέσματος της εργασίας, αν και η σημασία αυτού, σε κάποιο βαθμό, εξαρτάται από τις ανησυχίες και τις επιδιώξεις του καλλιτέχνη. Peter Bower, *Turner's*





### ***Cartridge Papers***

Τα μολύβια είναι κατασκευασμένα σε ποιότητες από πολύ σκληρά έως πολύ μαλακά, προκειμένου να παράξουν ένα εύρος τόνων από απαλό γκρι έως βαθύ μαύρο, το κάρβουνο και τα μολύβια κάρβουνου δημιουργούν έντονες μαύρες γραμμές και υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία χρωματιστών μολυβιών μερικά από τα οποία όταν αναμειχθούν με νερό παρέχουν ένα υγρό αποτέλεσμα. Για αυτά τα υλικά μια μεγάλη ποικιλία λευκών χαρτιών ζωγραφικής είναι διαθέσιμα. Τα περισσότερα ονομάζονται χαρτιά 'Cartridge'.

Τα Cartridge έχουν πάρει το όνομά τους από το ιταλικό 'cartoccio', το οποίο χρησιμοποιούνταν για συσκευασία μικρού φορτίου πυρίτιδας σε πυροβόλο όπλο. Το χαρτί Minie Cartridge χρησιμοποιήθηκε για να φτιάξει φυσίγγια για τουφέκι Minie, τα οποία προμήθευαν στο Βρετανικό στρατό το 1851. Αργότερα, το όνομα εφαρμόστηκε για να κατηγοριοποιήσει άγρια, σκληρά, τραχειά χαρτιά περιτυλίγματος με ονόματα ανάλογα με τη χρήση τους-.Εξαιτίας της αντοχής τους, ακόμα χρησιμοποιούνται για ποικίλους σκοπούς συμπεριλαμβανομένων ζωγραφικής ,εκτύπωσης offset και ως περιτυλίγματα.

Σήμερα τα χαρτιά cartridge είναι κατά κύριο λόγο λευκά, με μικρό έως μέτριο βάρος ,και στην καλύτερη περίπτωση έχουν μια ελαφρώς οδοντωτή επιφάνεια. Τα φύλλα με εσωτερικό κολλάρισμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν αρκετά καλά αλλά ένα χαρτί με περισσότερο κολλάρισμα επιφάνειας είναι απαραίτητο αν απαιτείται πολύ τρίψιμο ή επανεπεξεργασία. Η πλειοψηφία σήμερα είναι κατασκευασμένα σε μηχανές, οι διαστάσεις τους κυμαίνονται από μικρά μπλοκ έως μεγάλους καταλόγους. Ο πιο σημαντικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την επιλογή είναι το κόστος.

Στη κατηγορία χαρτιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χαρτιά ζωγραφικής είναι τα παρακάτω:

-  Fabriano No 2 (σε μηχανή)
-  Fabriano No 4 (σε μηχανή)
-  Fabriano No 6 (σε μηχανή)
-  Fabriano Academia (σε μηχανή) [5]

### ***Pastel, κιμωλία και κάρβουνο***

Τα γνωστά pastel μολύβια αποτελούνται από χρωστικές σε μορφή σκόνης αναμειγμένες με βάση κόμμεως ή ρετينيού για να δέσουν όλα μαζί. Ο όρος pastel προέρχεται από την πάστα που σχηματίζεται κατά την ανάμειξη η οποία στην συνέχεια καλουπώνεται και ξηραίνεται. Μπορούν να βρεθούν ως μαλακά, μέτρια ή σκληρά ανάλογα με την ποσότητα κόμμεως και μπορεί να είναι μικρά ή μεγαλύτερα καθορίζοντας έτσι το είδος εργασίας καθώς και το κολλάρισμα.















Pastel χρώματα με βάση το λάδι είναι ένα διαφορετικό μέσο και δεν σπάνε ή θρυμματίζονται στον ίδιο βαθμό με τα pastel. Η επίδρασή τους είναι διαφορετική, είναι περισσότερο συνδεδεμένα με την ελαιογραφία και μπορούν να συνδυαστούν με νέφτι. Ως εκ τούτου ένα κολλαρισμένο χαρτί είναι πιο χρήσιμο.

Η κιμωλία είναι ένα σκληρότερο ζωγραφικό μέσο και διαφέρει από το pastel μόνο στο ότι η χρωστική ουσία είναι αναμειγμένη με μια βάση κόλλας ή λαδιού. Ιστορικά κόκκινη ή μαύρη κιμωλία τονισμένη με άσπρο χρησιμοποιήθηκε σε πρόχειρο χαρτί για να γίνουν πρωταρχικές μελέτες πάνω στην ζωγραφική.

Το κάρβουνο, φτιαγμένο από καμένο κλίμα ή ιτιά είναι ένα από τα παλαιότερα ζωγραφικά μέσα. Επειδή το ξύλο ανθρακώνεται αυτό παράγει ένα συνεκτικό έντονο μαύρο, έχει επίσης μια ισχυρή τάση να αντικατοπτρίζει την επιφάνεια – μία ιδιότητα ιδιαίτερα εμφανής αν επιλέξει κανείς χαρτί ματ. Στο παρελθόν το ψωμί χρησιμοποιούνταν προκειμένου να σβηστούν οι μαύρες λεπτομέρειες.

Προκειμένου το χαρτί να δεχτεί ένα μαλακό ζωγραφικό μέσο πρέπει αυτό να είναι 'οδοντωτό'. Αυτό αναφέρεται στην τραχύτητα του χαρακτήρα της επιφάνειας η οποία στην υπερβολή της εμφανίζεται στο γυαλόχαρτο το οποίο συγκρατεί τους κόκκους του χρώματος. Μέτριας και μεγάλης τραχύτητας χαρτιά είναι τα καλύτερα. Ακόμα και όταν τα χαρτιά περιγράφονται με τον ίδιο τρόπο, κάθε κατασκευαστής παράγει μία ελαφρώς διαφορετική επιφάνεια και για αυτό τον λόγο είναι σημαντικό να ζητά κανείς δείγματα, να πειραματίζεται και να ανακαλύπτει τι είναι αυτό που του αρέσει περισσότερο. Λίγα χαρτιά είναι διαθέσιμα ως τραχιά και απαιτούν μια ριψοκίνδυνη προσέγγιση στην χρήση.

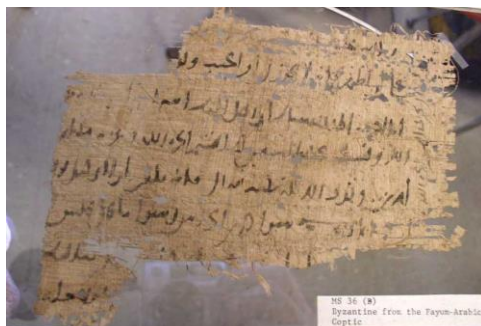
Προσεγγμένα χρωματιστά χαρτιά είναι παραδοσιακά κατάλληλα τόσο για ζωγραφική με pastel όσο και με κιμωλία και οι περισσότεροι χειρόμυλοι παράγουν εξαιρετικές ποιότητες, εκλεπτυσμένα πυκνά χαρτιά προσφέρουν εξαιρετικές ευκαιρίες για λεπτούς αρμονικούς τόνους, τα σκουρότερα χρώματα και τα καφέ απαιτούν πιο έντονη αντίθεση και αυστηρότερη ζωγραφική τεχνική. Αρκετά πολύ όμορφα μαύρα χαρτιά είναι τέλεια για τον καλλιτέχνη που επιθυμεί να δώσει έντονες δραματικές αντιθέσεις. Φύλα χαρτιού Ingres φτιαγμένα σε μύλο είναι παραδοσιακά φτιαγμένα για ζωγραφική με pastel. [5] Χαρτιά που ανήκουν στην κατηγορία που αναλύθηκε παραπάνω και που αξίζει να αναφερθούν είναι τα εξής:

-  CANSON MI-TEINTES (φτιαγμένο σε μηχανή)
-  CANSON INGRES VIDALON (φτιαγμένο σε μηχανή)
-  FABRIANO NO 5/CLASSICO(σε μύλο)
-  FABRIANO NO 6 (σε μηχανή)
-  FABRIANO ARTISTICO (σε μύλο)
-  FABRIANO ESPORTAZIONE (χειροποίητο)
-  FABRIANO INGRES (σε μύλο)
-  FABRIANO ITALIA (σε μύλο)
-  FABRIANO NURILLOMURILLO (σε μύλο)
-  FABRIANO ROMA (χειροποίητο)
-  FABRIANO ROSASPINA (σε μύλο)
-  FABRIANO TIEPOLO (σε μύλο)
-  FABRIANO TIZIANO (σε μύλο)
-  FABRIANO UMBRIA (χειροποίητο)

## ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΣ **FABRIANO**

Η ανακάλυψη του χαρτιού αποδίδεται παραδοσιακά στους κινέζους ,αλλά ήταν οι Άραβες στην πραγματικότητα οι οποίοι, αφού απέκτησαν τις πρώτες γνώσεις πάνω στην κατασκευή και αφού έκαναν κάποιες βελτιώσεις ,διέδωσαν το νέο προϊόν παντού στη Δύση. Ήταν μια αργή και επίπονη διαδικασία η οποία ολοκληρώθηκε στο δεύτερο μισό του 13<sup>ου</sup> αιώνα στο

Fabriano, μια μικρή πόλη στην ενδοχώρα της Marche. Ο λόγος για αυτή τη τοποθεσία, η οποία έκανε το Fabriano το πιο σημαντικό κέντρο παραγωγής χαρτιού της Ευρώπης, πιθανότατα συνδέεται με την γειτνίασή της με την Αγκόνα ,ένα λιμάνι το οποίο ήταν ιδιαίτερα ανοιχτό στο εμπόριο με τον Αραβικό κόσμο.



Εικόνα 17: Γραφή από την πόλη της Fayum, την αρχαιότερη πόλη στην Αίγυπτο. Το όνομά της προέρχεται από τους Κόπτες και σημαίνει *Η Θάλασσα* ή *Η Λίμνη*.

Η αυξανόμενη ικανότητα και ο πολύ μεγάλος αριθμός των βιοτεχνών στο Fabriano τους επέτρεψε ένα πραγματικό άλμα στα πλαίσια της ποιότητας. Οι καινοτομίες συγκεκριμένα οδήγησαν στην ανάπτυξη του Fabriano και το ανέδειξαν ως η κοιτίδα της παρασκευής χαρτιού.

Το χαρτί υδατογραφίας επέτρεψε την εισαγωγή διακριτικών σημάτων τα οποία ήταν ορατά όταν τοποθετούνταν ενάντια στο φως και τα οποία χρησιμοποιούνταν για να αναπαράγουν την επωνυμία διαφορετικών κατασκευαστών χαρτιού.

Η ανακάλυψη του σφυρόμυλου, ο οποίος αντικατέστησε το πέτρινο γουδί και τον ξύλινο χειροκίνητο αναδευτήρα απέδιδε πιο ομογενοποιημένες ίνες.

Τέλος, η καινοτομία του να χρησιμοποιηθεί ζελατίνη ζώων για κολλάρισμα επιφάνειας, επιτρέποντας έτσι καλύτερο γράψιμο και εξαλείφοντας το πρόβλημα της γρήγορης αλλοίωσης του χαρτιού εξαιτίας του κολλαρίσματος με άμυλο σιταριού (ο βασικός λόγος γιατί οι γραμματείς και οι συμβολαιογράφοι απαγορεύονταν να χρησιμοποιήσουν χαρτί και πράξεις δημοσίου).

Η σημασία και η εξάπλωση βρέθηκε στο αποκορύφωμά της την εποχή της Αναγέννησης. Αυτό αποδεικνύεται από πολλά έγγραφα που έχουν διασωθεί και από τη χρήση σπουδαίων υδατοσήμων εκείνη την περίοδο. Πολλά από αυτά μπορεί επίσης να βρεθούν σε γράμματα σπουδαίων καλλιτεχνών εκείνης της περιόδου όπως ο Michelangelo Buonarroti.

### **Τα εργαστήρια των βιοτεχνών**

Υπάρχουν πολλές αποδείξεις για τη σταδιακή επικράτηση των εργαστηρίων των βιοτεχνών στο Fabriano τόσο στις ιταλικές πόλεις ( Ρώμη, Γένοβα, Φλωρεντία και Βενετία) όσο και στο εξωτερικό ( Προβηγκία, βόρεια Γαλλία και Ισπανία).

Οι προωθητικές ενέργειες που έγιναν στον εμπορικό τομέα είναι επίσης σημαντικές, βλέποντας εμπόρους που σχετίζονταν να διατηρούν σταθερή επαφή κάνοντας τακτικές επισκέψεις στους πελάτες τους που βρισκότουσαν στις μεγάλες πόλεις της Ιταλίας και της Ευρώπης.

### **Η Βιομηχανοποίηση**

Στα 1600 και 1700, η βιομηχανία Fabriano βίωσε μια ύφεση, η οποία πιθανότατα συνδέονταν με την αλλαγή στους εμπορικούς δρόμους που προέκυψαν με την ανακάλυψη της Αμερικής. Ήταν κατά τη διάρκεια της Βιομηχανικής Επανάστασης, περίπου το ίδιο διάστημα με την Γαλλική Επανάσταση, όπου η βιομηχανία βίωσε μια σημαντική επάνοδο χάρη στις επιχειρηματικές ικανότητες του Pietro Miliani, ο οποίος ίδρυσε το 1782 το Cartiere Miliani . Η καινούρια εταιρία φημίζονταν για την αποδοτικότητά της και σε σύντομο χρονικό διάστημα κατάφερε πάρει κυρίαρχη θέση στο χώρο.

Ο ανιψιός του, Giuseppe Milliani, ακολούθησε την ίδια προσέγγιση, μετατρέποντας επιτυχώς μια οικογενειακή επιχείρηση σε μεγάλο βιομηχανικό συγκρότημα και πάνω από όλα επιτρέποντας στο Fabriano να επιστρέψει σε περίοπτη θέση ανάμεσα στις διεθνείς αγορές. Η επιτυχία του ήταν εμφανής και από τα πιο αναγνωρισμένα βραβεία, όπως το χρυσό μετάλλιο, το μοναδικό που απονεμήθηκε σε ιταλική πόλη η οποία εκπροσωπούσαν στο London Fair το 1851. Ο Giovanbattista Millani είναι ο τελευταίος σπουδαίος εκπρόσωπος της οικογένειας, ήταν ένας εξέχων πολιτικός, δήμαρχος του Fabriano, Υπουργός Γεωργίας κατά τη διάρκεια του Μεγάλου Πολέμου και γεροϋσιαστής. Κάτω από την αρχηγία του, το Cartiere Millani συνεργάστηκε και με άλλους χαρτόμυλους της περιοχής , δημιουργώντας μια μεγάλη βιομηχανία και κερδίζοντας διεθνή αναγνώριση. Αυτό επέτρεψε στην εταιρία να αναλαμβάνει παραγγελίες εθνικά και ξένα ισοτιούτα και κεντρικές τράπεζες, ειδικά εξαιτίας της απaráμιλλης ικανότητας παραγωγής χαρτιού με ασφάλεια.

Στις 6 Ιουνίου του 1906 ιδρύθηκε η 'Societa Anonima Pietro Miliani'. Το 1928, το μεγαλύτερο μέρος πουλήθηκε στο Portals του Λονδίνου. Στα 1930 με το θάνατο του Giovanbattista, η οικογένεια Miliani εγκατέλειψε τη διοίκηση της εταιρίας και στις 15 Οκτωβρίου του 1931 για να εθνικοποιήσει την εταιρία δημιουργήθηκε μια κοινοπραξία δημόσιων φορέων συμπεριλαμβανομένων και της Τράπεζας της Νάπολι, του Istituto Nazionale delle Assicurazioni (I.N.A) ,του Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato (I.P.Z.S) και της Banca Nazionale del Lavoro. Στις 9 Απριλίου του 1947, σε μια συνάντηση μετόχων, το όνομα της εταιρίας άλλαξε σε 'Cartiere Miliani Fabriano'. Το 1972 το I.N.A έγινε ο βασικός μέτοχος και αντικαταστάθηκε το 1980 από το I.P.Z.S.

Στις 21 Απριλίου του 2002 ,η Fabriano συμμετείχε στο Fedrigoni Group of Verona ,το οποίο κατέχει το 99,99% του πακέτου μετοχών.[]

**1557-Η γέννηση της ιστορίας**

Καθώς ο Francois de Guise έφτιαχνε στρατό για να πάρει πίσω το βασίλειο της Νεάπολης από τους Ισπανούς και σε μια εποχή όπου υπήρχαν εντάσεις μεταξύ Καθολικών και Προτεστάντων, ο κατασκευαστής χαρτιού Jacques Montgolfier αφήνει τη γενέτειρά του Ωβέρνη για να εγκατασταθεί στην περιοχή Beaujolais. Αυτό σηματοδοτεί την αρχή της γεωγραφικής επέκτασης της οικογένειάς του, η οποία μέσα από τους αιώνες, εγκατέστησε ένα μεγάλο αριθμό χαρτόμυλων.



Εικόνα 18

 **1692 – Vidalon ,το λίκνο των ανακαλύψεων χαρτιού**



Εικόνα 19: Vidalon, France.

Ο Michel και Raymond Montgolfier –οι γιοί του κατασκευαστή Beaujeu-έφτασε στο Vidalon όπου η οικογένεια χαρτοκατασκευατών Chelles από την Auvergne αναμείχθηκε με το κολλάρισμα χαρτιού. Ερωτεύθηκαν με τις κόρες του αφεντικού τους και δύο εβδομάδες αργότερα παντρεύτηκαν την Françoise και την Marguerite, μια ένωση που ρίζωσε την οικογένεια Montgolfier στο Vivarais. Εκείνο τον χρόνο ,η Εθνική Βιβλιοθήκη ‘άνοιξε για το κοινό.



### **1777-Η όμορφη περγαμνή στην Annonay προανήγγελλε την τεχνική επανάσταση**



Εικόνα 20

Αυτοί με κάποια νοσταλγία ονειρεύτηκαν μια όμορφη περγαμνή προερχόμενη από δέρμα μόσχων –την περγαμνή. Οι Montgolfier πέτυχαν την παραγωγή ενός απαλού χαρτιού, χωρίς κανένα ίχνος αποθέσεων αναπαράγοντας την αγγλική τεχνική, την οποία ακολούθησαν οι κατασκευαστές Johannot και Reveillon, την εποχή όπου η πρώτη γαλλική εφημερίδα, η Journal de Paris, τέθηκε σε λειτουργία.

### **1780 –Αναζητώντας την λευκότητα με τον αναδευτήρα Hollander**

Εισαγωγές λευκού χαρτιού από την Ολλανδία αντιστάθμισε το εμπορικό ισοζύγιο του βασιλείου. Οι ανήσυχες αρχές του Languedoc οι οποίες αποφάσισαν να ενθαρρύνουν την χαρτοβιομηχανία ήταν πιθανότερο να είναι ικανοί να ακολουθήσουν τη διαδικασία με τα ράκη σύμφωνα με την ολλανδική μέθοδο.

### **1782-Από το χαρτί στην κατάκτηση των αιθέρων**

Στις 14 Δεκέμβρη 1782, ένας διαφορετικός χάρτινος σάκος διογκώθηκε πάνω από μια φωτιά στον κήπο των αδερφών Montgolfier. Ευθυγραμμίστηκε και κατευθύνθηκε στον ουρανό. Διέσχισε τον ποταμό και προσεδάφιστηκε ομαλά σε μια πλαγιά. Ο Joseph και ο Etienne Montgolfier μετέτρεψαν το όνειρο του Ικάρου σε πραγματικότητα. Μια μέρα ένας άντρας θα πέταγε ακριβώς σαν πουλί. Το 1782 ήταν η χρονιά της επιστήμης :ο Lavoisier ανακάλυψε τη σύνθεση του νερού.

### **1784- Η βιομηχανία της Royal Vidalon**

Στις 19 Μαρτίου ,οι μύλοι χάρτου των Montgolfier ανελίχτηκαν στην κατάταξη Manufacture Royal ,ένας πολυπόθητος τίτλος από όλους τους κατασκευαστές χαρτιού του Βασιλείου. Απονεμήθηκε σε αυτούς των οποίων οι καινοτομίες τους κατέταξαν στην κορυφή του επαγγέλματος. Μερικά χρόνια αργότερα ,η Βασίλισσα έπεσε και η χάρη του βασιλιά δεν θα ήταν για πολύ ακόμα επιθυμητή.

### **1801 –Η γέννηση της Canson –Montgolfier**

Ο Etienne Montgolfier ήταν νεκρός εδώ και δύο χρόνια. Ο γαμπρός του Barthelemy Barou της Lombardiere του Canson ανέλαβε τα ινιά. Τότε ήταν που πρωτοεμφανίστηκε το όνομα Canson στην ιστορία παρασκευής χαρτιού, ένα όνομα ιστορικής αξίας για τους καλλιτέχνες και τους λάτρεις των καλών χαρτιών. Με την χρηματοδότηση της τράπεζας της Γαλλίας οι αγορές πια καταβάλλονταν σε γαλλικά φράγκα.

### **1809- Διαφάνεια και χρώμα, η καινοτομία των κατασκευαστών χαρτιού**

Η οικογένεια Canson συνέχισε την προσήλωσή της στις καινοτομίες των Montgolfier πριν από την ίδια. Με μεγάλη μυστικότητα, ανακάλυψαν το ριζόχαρτο, ένα διαφανές μέσο με το οποίο οι αρχιτέκτονες μπορούσαν να αποφεύγουν πια την ανάγκη να σχεδιάζουν το ίδιο σχέδιο ξανά και ξανά. Ξεκίνησαν να χρωματίζουν το χαρτί στον πολτό, δίνοντας έτσι στα φύλλα διάρκεια ζωής και ενιαίο χρώμα.

### **1824- Το κουτί αναρρόφησης ( suction box) –Η αρχή του εκσυγχρονισμού**

Η οικογένεια Canson όδευε σταθερά προς τη βελτίωση. Ο Etienne ανακάλυψε τα κουτιά αναρρόφησης τα οποία βελτίωσαν την αποστράγγιση του νερού διώχνοντάς το κάτω από το μεταλλικό πλέγμα, προσδίδοντας έτσι μεγαλύτερη αντοχή στο σχηματιζόμενο χαρτί. Όταν ο Κάρολος X διαδέχθηκε στο θρόνο, η επικοινωνία πέρασε σε νέα εποχή καθώς ο ξάδερφος της οικογένειας και μεγάλος εγγονός του Pierre Montgolfier, Marc Seguin, έχτισε την πρώτη κρεμαστή γέφυρα κατά μήκος του Ροδανού ποταμού.

### **1827 – Εσωτερικό κολλάρισμα, ένα νέο βήμα**

Με τη μηχανή χαρτιού, ήταν αναγκαίο να εκσυγχρονιστεί και το κολλάρισμα. Αλλά με ποιο τρόπο τα φύλλα χαρτιού θα βυθίζονταν χειρονακτικά σε λουτρό ζελατίνης; Ο Barthelemy και ο Etienne Canson ανέπτυξαν ένα προϊόν με βάση το κερι το οποίο αναμειγνύονταν με τον χαρτοπολτό. Αυτή η τεχνολογική επανάσταση διαδόθηκε με τη βοήθεια της γραμμής Saint-Etienne-Andrézieux, του πρώτου ευρωπαϊκού σιδηροδρομικού δικτύου.



Εικόνα 21: Canson & Montgolfier, τετράδια σχεδίου.

### **1853- Τα Vidalon φωτογραφικά χαρτιά**

Ο Nicéphore Niepce προσέθεσε μια νέα διάσταση στην τέχνη, αυτή της φωτογραφίας. Στο εργαστήριο του Vidalon, οι χαρτοβιοτέχνες δημιούργησαν ένα χαρτί το οποίο δεν απαιτεί τη πολυδάπανη χρήση του χλωριούχου χρυσού ή της πλατίνας. Απέκτησαν έτσι πολλές πατέντες στη Γαλλία αλλά και στο εξωτερικό.



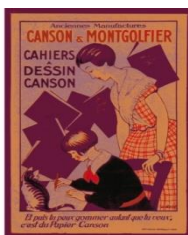
Εικόνα 20 :Χαρτί Montval τότε.

### **1910- Η περιπέτεια Montval**

Η εύρεση χαρτιού από ράκη καλής ποιότητας είχε γίνει πολύ δύσκολη για τη βιομηχανία εκτυπώσεων. Ο Artistide Maillol ζήτησε από τον ανιψιό του Gaspard να του φτιάξει μερικά καλά φύλλα χαρτιού για τα ξυλόγλυπτά του. Είχε εγκαταστήσει τη δουλειά του στο Montval κοντά στο Marly-le-Roy, αλλά ο πόλεμος διέκοψε τις προσπάθειές του. Κατά την επιστροφή του εγκαταστάθηκε στην όχθη του Deume για να παράξει το διάσημο χαρτί Montval με το λουόμενο αποτύπωμα. Οι φοβιστές, οι κυβιστές, ο Kandinsky και ο Paul Klee εξέπληξαν το κοινό με τις πρώτες εκθέσεις τους.

#### **1926- Μια θυγατρική στη Νέα Υόρκη**

Έχοντας ένα γραφείο στις Ηνωμένες Πολιτείες , όπως και πολλά άλλα σε άλλες χώρες, δεν ήταν πλέον αρκετό για τους μύλους της Canson. Την 1<sup>η</sup> Ιουλίου, εγκαινιάστηκε η Canson & Montgolfier Incorporated . Την ίδια εποχή , ο Edouard Herriot ανέλαβε από το Artstide Briand ,και δημιουργήθηκε ο γαλλικός οργανισμός προτύπων AFNOR.



Εικόνα 21: Χαρτί Montval σήμερα και χαρτί Mongolfier

#### **1947- Το Canson βρίσκεται σε κάθε σχολική τσάντα**



Εικόνα 22: Block ζωγραφικής

Οι καθηγητές ζωγραφικής επιβαρύνονταν από στοίβες τετραδίων που έπρεπε να διορθώσουν, έργα που δε θα μπορούσαν ποτέ να εκτεθούν. Η Canson έδωσε τη λύση :ένα πακέτο με το οποίο πωλούνταν φύλλα σε ντουζίνες και διατηρούνταν. Είχε γεννηθεί το μπλοκ ζωγραφικής που έχει αντέξει το πέρασμα των χρόνων και αντέχει μέχρι και σήμερα.

#### **1956- Arjomari ,το σημείο καμπής για την Canson**

Τρία χρόνια νωρίτερα, οι διάσημοι χαρτόμυλοι Jehannot d'Annonay ενώθηκαν με αυτούς της Arches και του Marais. Στη συνέχεια, τους ακολούθησαν οι Blanchet και Kleber de Rives κάνοντας έτσι την αρχή της Arjomari (Arches, Jehannot ,Marais,Rives).Τα κτήρια της Annonay πουλήθηκαν στην Canson & Montgolfier ,τα οποία είκοσι χρόνια αργότερα , θα συμμετείχαν στην Arjomari.

#### **1985**

Για την Canson ο υπολογιστής βοήθησε στη ζωγραφική και η διατήρηση των αρχείων ήταν αντικείμενο προς μελέτη καθώς τα νέα προϊόντα είχαν διαφορετικές ανάγκες . Ο

υπολογιστής βοήθησε επίσης και στο σχεδιασμό (CAD) και την υψηλής ποιότητας συντήρηση

#### **1987- Κοιτώντας το παρελθόν και ενισχύοντας το μέλλον**

Οι μύλοι των Canson & Montgolfier δημιούργησαν ένα μουσείο στη γενέτειρα των ιδρυτών της και έτσι οι ανακαλύψεις του παρελθόντος καθώς και οι πρώτες μηχανές ήταν πια διαθέσιμες στο κοινό.

#### **2007 – Επιστροφή στο λίκνο της οικογένειας**

Η Canson προσχώρησε στον όμιλο Hamelin, μια οικογενειακή επιχείρηση που ήταν κορυφή στα σχολικά είδη και σε γραφική ύλη, κάτοχος των μεγαλύτερων εμπορικών σημάτων της Οξφόρδης και του Έλβα. Με το Canson Infinity ,χαρτί είναι πλέον διαθέσιμο σε φωτογράφους και καλλιτέχνες οι οποίοι επιθυμούσαν να εκτυπώσουν τις δουλειές τους σε ένα καλής ποιότητας χαρτί.

#### **2010- Ισχυροί δεσμοί με τους καλλιτέχνες**

Στο παντοτινό αίτημα να μείνει κοντά στους καλλιτέχνες. Η Canson δημιούργησε τη Canson Found for Art and Paper ,με στόχο να ενθαρρύνει δουλειές καλλιτεχνών σε χαρτί. Το πρώτο βραβείο της Canson απονεμήθηκε στον νεαρό καλλιτέχνη Fabien Merelle από μια επιτροπή

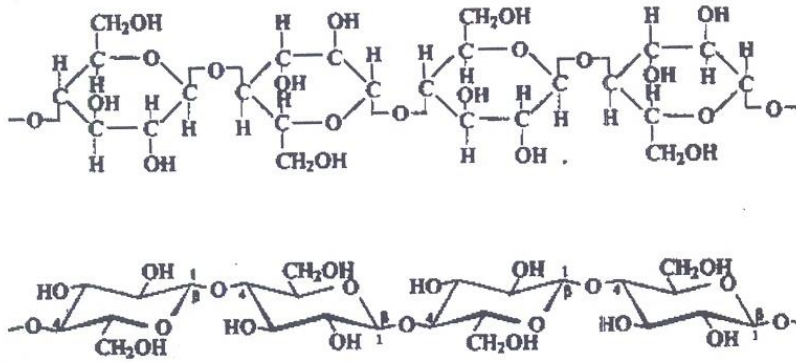


με επικεφαλής τον ζωγράφο Gerard Garouste. Η Canson έγινε επίσης βασικός μέτοχος του Λούβρου και συμμετείχε στις διαδικτυακές εκδόσεις συλλογών που αφορούν τις γραφικές τέχνες.

### **ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΤΟΥ ΧΑΡΤΙΟΥ**

Η χημική σύσταση του χαρτιού επομένως, δεν είναι καθορισμένη αλλά εξαρτάται σε ένα μεγάλο βαθμό από την πηγή των ινών από τις οποίες αποτελείται, και οι οποίες πριν από οποιαδήποτε χημική ή μηχανική επεξεργασία, αποτελούν τα κύτταρα κάποιου φυτικού οργανισμού. Η χημική σύσταση του χαρτιού εξαρτάται επίσης από τη χημική επεξεργασία στην οποία υποβάλλεται το ξύλο για την περαιτέρω μετατροπή του σε πολτό.

Ο υδρογονάνθρακας που αποτελεί το βασικό συστατικό της δομής των φυτικών κυττάρων είναι ο πολυσακχαρίτης κυτταρίνη. Χημικά είναι ένας πολυμοριακός γραμμικός ομογενής πολυσακχαρίτης ο οποίος αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες D – γλυκοκυρανόζης συνδεδεμένες με β – 1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς.



Η χρήση της κυτταρίνης στην παραγωγή του χαρτιού οφείλεται στην ιδιότητα που παρουσιάζουν οι ίνες της κυτταρίνης να ενώνονται μεταξύ τους κατά την εξάτμιση του νερού σχηματίζοντας ισχυρούς δεσμούς.

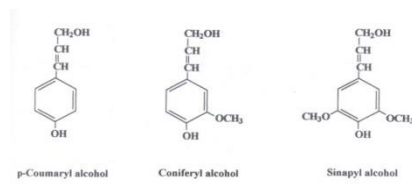
Ωστόσο, στο εσωτερικό του κυττάρου υπάρχουν και άλλοι πολυσακχαρίτες μη δομικής φύσεως οι οποίοι είναι γνωστοί ως ημικυτταρίνες. Οι ημικυτταρίνες αποτελούν ένα ξεχωριστό σύνολο πολυμερών με συγκεκριμένη λειτουργία στο κυτταρικό τοίχωμα ενώ η παρουσία τους καθορίζει τις μετέπειτα ιδιότητες του πολτού και του χαρτού. Οι ημικυτταρίνες είναι μια ομάδα μη δομικών, ετερογενών κυρίως πολυσακχαριτών με χαμηλό μοριακό βάρος. Δε συνδέονται με την κυτταρίνη και βιοσυντίθενται ακολουθώντας μια ξεχωριστή διαδρομή

Παρουσιάζουν δομή κυρίως βασισμένη σε πολυσακχαρίτες των εξοζών, D – γλυκοπυρανόζη, D – μονοπυρανόζη και D – γαλακτοπυρανόζη και των πεντόζων, D – ξυλοπυρανόζη και L – αραβοπυρανόζη. Η κύρια ημικυτταρίνη που εμφανίζεται στο μαλακό ξύλο είναι η γαλακτομανάνη η οποία καταλαμβάνει το 20% του ξηρού βάρους. Αποτελείται από μια γραμμική αλυσίδα μονάδων D – γλυκοπυρανόζης και D – μανοπυρανόζης συνδεδεμένες με β – 1,4 δεσμούς με διακλαδώσεις μονάδων D – γαλακτοπυρανόζης συνδεδεμένες με α – 1,6 δεσμούς. Στο σκληρό ξύλο η βασικότερη ημικυτταρίνη που εμφανίζεται είναι η γλυκουρονοξυλάνη. Αυτή αποτελείται από ένα σκελετό από μονάδες D – ξυλοπυρανόζης συνδεδεμένες με β – 1,4 δεσμούς με διακλαδώσεις μονάδων 4 – O – μέθυλ D – γλυκουρονικού οξέος συνδεδεμένες με α – 1,2 δεσμούς.

Γενικά οι ημικυτταρίνες υδρολύονται από οξέα πολύ πιο εύκολα από ότι η κυτταρίνη αλλά παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα στις βάσεις.

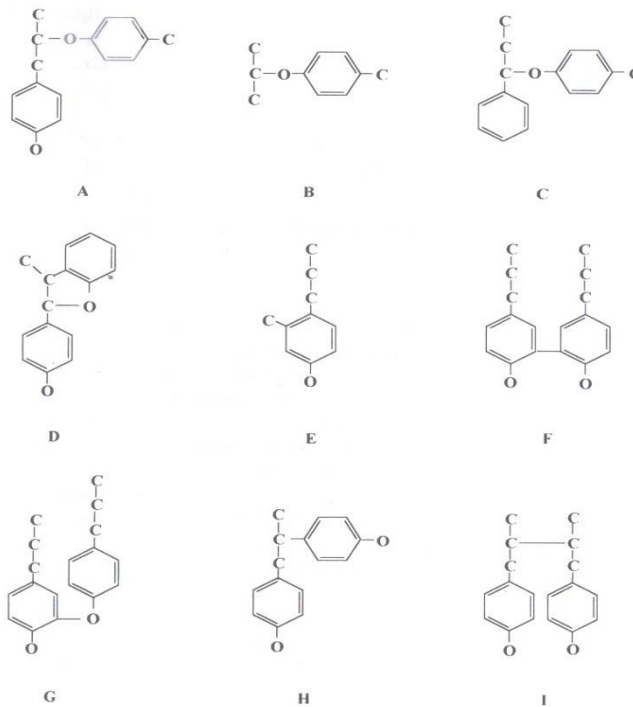
Εκτός από αυτά τα κύρια συστατικά, υπάρχουν και μικρά ποσοστά οργανικών αποσταγμάτων καθώς και ίχνη ανόργανων υλικών.

Η λιγνίνη είναι ένα αρωματικό πολυμερές η δομή του οποίου είναι εξαιρετικά πολύπλοκη. Η φυσική λιγνίνη είναι ένα πολυμερές που σχηματίζεται από τον πολυμερισμό κονιφεριλικής αλκοόλης (coniferyl alcohol – στα μαλακά ξύλα) και κονιφεριλικής αλκοόλης (coniferyl alcohol, sinaryl alcohol – στα σκληρά ξύλα) με μικρή συμμετοχή της.



*π – κουμαρλικής αλκοόλης (p-coumary alcohol)*

Ο τρόπος πολυμερισμού των αλκοολών αυτών στο κυτταρικό τοίχωμα οδηγεί σε ένα ετερογενές, διακλαδισμένο και ενδοδιασυνδεδεμένο πολυμερές στο οποίο οι ομάδες του φαινυλοπροπανίου συνδέονται με δεσμούς C – C και C – O – C. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι διάφοροι τύποι δεσμών της λιγνίνης.



*Τύποι δεσμών στη λιγνίνη (Roberts, 1996)*

## ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΥ ΕΞΕΤΑΖΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΧΑΡΤΙ

### **Αδιαφάνεια**

Πως βλέπει κανείς μέσα από το χαρτί; Όσο μεγαλύτερη είναι η αδιαφάνεια, τόσο λιγότερο εκχέεται το εκτυπωμένο κείμενο και οι εικόνες στην άλλη πλευρά. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην διπλής όψεως εκτύπωση. Φωτογραφικό χαρτί ψεκασμού έχει σχετικά

υψηλή αδιαφάνεια (94-97 συνήθως) συγκρινόμενη με τη συνηθισμένα χαρτιά ψεκασμού ή λέιζερ ώστε η διάχυση να μην είναι πρόβλημα για αυτά τα χαρτιά.[9] Η αδιαφάνεια σχετίζεται με το βάρος και συνήθως επηρεάζεται από τον όγκο. Τα χαρτιά antique έχουν καλή αδιαφάνεια, επειδή το φως σκεδάζεται από τη χαλαρή κατασκευή και μεγαλύτερα βάρη έχουν καλύτερη αδιαφάνεια εξαιτίας του περισσότερων ινών ή/και φύλλερ, παρότι ένα βαριά καλανδραρισμένο 60 lb απόθεμα μπορεί να είναι λιγότερο αδιαφανές από ότι ένα ογκώδες (bulky) 50 lb. Δύο φύλα με το ίδιο βάρος και φινίρισμα μπορεί να ποικίλουν στην αδιαφάνεια αν τα συστατικά του διαφέρουν. Τα χαρτιά που έχουν επικάλυψη και από τις δύο πλευρές είναι πολύ αδιαφανή εξαιτίας της πυκνότητας των δύο στρωμάτων αργίλου. Τα μιας πλευράς επικαλυμμένα χαρτιά, τα οποία συνήθως χρησιμοποιούνται πάνω από μια αδιαφανή επιφάνεια, τείνουν σε χαμηλή αδιαφάνεια καθώς το βασικό απόθεμα έχει πολύ λίγο. Η αδιαφάνεια είναι σημαντική στα βιβλία με φύλλα περιέργης διάταξης ή με εικονογραφήσεις.[6]

### **Γυαλάδα**

Η γυαλάδα ενός χαρτιού καθορίζεται κατά κανόνα από το πόσο τραχεία είναι η επιφάνεια του χαρτιού. Ένα φυσικό ή τραχύ χαρτί θα σκεδάζει σε διάφορες διευθύνσεις ενώ ένα λείο χαρτί θα αντανακλούσε το περισσότερο φως πίσω στην ίδια κατεύθυνση. Αυτό καθιστά το χαρτί λαμπερότερο, γεγονός που με τη σειρά του καθιστά και κάθε εικόνα πάνω στο χαρτί να εμφανίζεται πιο λαμπερή. Μπορεί κανείς να το διαπιστώσει μόνος του συγκρίνοντας μια εικόνα από εφημερίδα με μια εικόνα από περιοδικό. Η λεία επιφάνεια μιας σελίδας περιοδικού αντανακλά το φως πίσω στο μάτι καλύτερα από την τραχεία υφή μια εφημερίδας. Κάθε χαρτί που αναφέρεται ως γυαλιστερό είναι γενικότερα πιο λείο από ένα φυσιολογικό χαρτί.[6] Η επίδραση του ρετσινιού και της κόλλας κεριού στο χρώμα και τη γυαλάδα του χαρτιού θα εξαρτάται από το χρώμα του ρετσινιού και του κεριού που χρησιμοποιείται στην προετοιμασία της κόλλας και από την ποσότητα της κόλλας που χρησιμοποιείται. Θα μπορούσε να ειπωθεί ότι όλες οι κόλλες τείνουν σε χαμηλότερη γυαλάδα των λευκών χαρτιών ως σε ένα βαθμό.

Το κολλάρισμα στοκ θα βοηθούσε γενικά στη συντήρηση, ανάπτυξη και τοποθέτηση των περισσότερων χρωστικών που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή χαρτιού. Το αν οι χρωστικές θα προστεθούν πριν ή μετά το κολλάρισμα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο της χρωστικής, καθώς μερικές χρωστικές έχουν συνάφεια με μη κολλαρισμένες ίνες από ότι με κολλαρισμένες. Η ισχύς των απευθείας χρωστικών βοηθιέται κατά κάποιον τρόπο με το κολλάρισμα, αλλά η απόχρωσή τους εξασθενεί με τη χρήση υπερβολικής στύψης. Όταν χρησιμοποιούνται βασικά χρώματα λάκες σχηματίζονται με τη στύψη, που είναι πιο λαμπρές σε απόχρωση και έχουν μεγαλύτερη αντοχή χρώματος από ότι οι χρωστικές μόνες τους. Το κολλάρισμα επίσης βοηθά στη διατήρηση των όξινων χρωστικών, οι οποίες συχνά έχουν μικρή συνάφεια με τις ίνες. Είναι καλή πρακτική γενικά να προστίθενται οι χρωστικές με το κολλάρισμα και τη στύψη στον αναδευτήρα όταν τρέχουν λευκά και ελαφρώς χρωματισμένα (φιμέ) χαρτιά, καθώς είναι ευκολότερο τότε να ταιριάζει το χρώμα. Όταν πρόκειται για έντονα χρωματισμένα χαρτιά, ένα μέρος του χρώματος πρέπει να

προστίθεται πριν το κολλάρισμα , αφήνοντας το τελικό χρώμα να προσαρμοστεί μετά το κολλάρισμα.[9]

### **Ισχύς**

Το κολλάρισμα επιδρά στη συνάφεια των ινών. Σε χαρτιά από αλεσμένο ξύλο , ή σε χαρτιά φτιαγμένα από υπολείμματα χαρτιού, κολλάρισμα με ρετσίνα μπορεί να βοηθήσει στη βελτίωση των χαρακτηριστικών αντοχής και ισχύος του χαρτιού αλλά στα χαρτιά φτιαγμένα από θειώδες άλας, θειικό άλας και πολτούς από ράκη, το κολλάρισμα με ρετσίνα τείνει να μειώσει την ισχύ του χαρτιού. Το κολλάρισμα με κέρωμα συνήθως μειώνει τα τεστ αντοχής του χαρτιού, ειδικά την αντοχή στη διάτρηση.

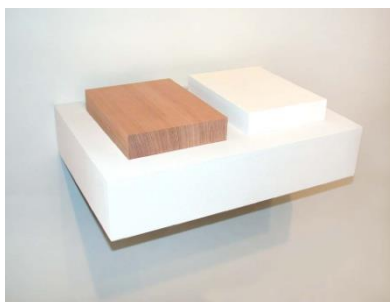
### **Επίδραση του κολλαρίσματος στην αντοχή**

Όταν το χαρτί εκτίθεται σε αέρα και φώς , υποβάλλεται σε φυσικές και χημικές αλλαγές που συνοδεύονται από κιτρίνισμα ή απώλεια αντοχής. Η παρουσία σιδήρου, υπολείμματα λευκαντικού, οξέως και άλλων ακαθαρσιών επισπεύδουν τη γήρανση του χαρτιού. Το ρετσίνα και η κόλλα δεν φαίνεται να έχουν επιζήμια επίδραση στη διατήρηση του χαρτιού , αλλά τα ελεύθερα οξέα από τη στύψη αυξάνουν σημαντικά την αλλοίωση του χαρτιού. Στα χαρτιά που απαιτούν υψηλή αντίσταση στη γήρανση, όπως έγγραφα και αρχεία, κολλάρισμα θα πρέπει να γίνεται κάτω από συνθήκες τέτοιες ώστε όσο το δυνατό λιγότερα ελεύθερα οξέα να διατηρούνται στο φύλλο χαρτιού. Σύμφωνα με το Εθνικό Γραφείο Προτύπων (National Bureau of Standards) το pH των μόνιμων χαρτιών δεν θα πρέπει να είναι χαμηλότερο από 6.0.

### **Βάρος**

Το βάρος του χαρτιού εκφράζεται σε λίβρες (lb) ή σε γραμμάρια ανά τετραγωνικό μέτρο ( $\text{g}/\text{m}^2$ ). Διαφορετικά είδη χαρτιού έχουν τη δική τους κλίμακα βάρους. Τα χαρτιά ομολόγων που περιλαμβάνουν τα περισσότερα φωτογραφικά χαρτιά ψεκασμού βρίσκονται στα 24 έως 71 lb (90 έως 270  $\text{g}/\text{m}^2$ ) ή 500 φύλλα χαρτιού ομολόγων με κόλλα από 17'' έως 22'' έχουν βάρος 20 λιβρών. Ο κατασκευαστής θα πρέπει να κόβει ένα τόσο μεγάλο χαρτί σε τέσσερα φύλλα μεγέθους χαρτιού αλληλογραφίας ,ώστε μια δεσμίδα 500 φύλλων των 20 λιβρών ζυγίζει 5 λίβρες.[9] Ο όρος βάρος χρησιμοποιείται συχνά για να αναφερθεί κανείς στο πάχος του χαρτιού, το οποίο είναι παραπλανητικό, γιατί το χαρτί πουλιέται κατά βάση με το πραγματικό βάρος σε λίβρες και αυτό συχνά δε συμβαδίζει με το πάχος. Προφανώς ένα χαρτί υπερσυλιβωμένο θα είναι πολύ πιο λεπτό από ένα χαρτί antique eggshell που ζυγίζει το ίδιο . Ας διαλέξει κάποιος ένα χαρτί με επικάλυψη και θα παρατηρήσει πόσο βαρύ το νιώθει σε αντίθεση με ένα βιβλίο ίδιου πάχους με το απόθεμα antique.





Εικόνα 23: Υπολογισμός βάρους χαρτιού

Το βάρος του χαρτιού ορίζεται και κατηγοριοποιείται από ένα σύστημα που μοιάζει να είναι πολύπλοκο αλλά είναι πραγματικά αρκετά απλό. Είναι σύνηθες να αφήνεται το ζήτημα εξολοκλήρου στα χέρια του εμπόρου, αλλά ο καθένας που αγοράζει χαρτί θα πρέπει να καταλαβαίνει το σύστημα βάρους ο ίδιος, για να μπορεί να κάνει ο ίδιος τους υπολογισμούς μόνος του.

Όταν ένα χαρτί καλείται '60 lb.', σημαίνει ότι 500 φύλλα (δεσμίδα) από αυτό σε συγκεκριμένο μέγεθος (βασικό μέγεθος) ζυγίζει 60 lbs (basis weight). Το βασικό μέγεθος χαρτιών βιβλίου είναι 25\*38'', αλλά για τα χαρτιά εξωφύλλου είναι 20\*26''. Από τη στιγμή που το χαρτί δεν πουλιέται στο βασικό μέγεθος, είναι απαραίτητο μερικές φορές να γνωρίζει κανείς το πραγματικό βάρος του χαρτιού που χρησιμοποιείται ή αποστέλλεται. Αν το τελευταίο ήταν 38\*50'' (μέγεθος φινιρίσματος), 60 lbs βασικό βάρος, το πραγματικό φινιρισμένο βάρος ανά δεσμίδα θα είναι 120 lbs. είναι διπλάσιο το βασικό βάρος εξαιτίας του μέγεθος φινιρίσματος είναι διπλάσιο του βασικού μεγέθους. Έτσι, βασικό βάρος σε βασική περιοχή ισούται με φινιρισμένο βάρος σε φινιρισμένη περιοχή ( $W:A= W':A'$ ).

Η χρέωση και η φόρτωση χαρτιού βιβλίων αναφέρεται σε δεσμίδες, αλλά οι τιμές βασίζονται στο βάρος χρησιμοποιώντας συνήθως 1000 φύλλα ως μονάδα. Το βάρος 1000 φύλλων αναφέρεται ως M-weight. Για να βρεθεί αυτό χρησιμοποιείται ο παρακάτω τύπος και πολλαπλασιάζεται το βάρος της δεσμίδας επί δύο. Στο παράδειγμα M-weight (μέγεθος φινιρίσματος) θα ήταν 240 lbs. (240 M). Με τον τύπο κάποιος μπορεί πάντα να βρει τη βάση ή το βάρος της δεσμίδας αν το M-weight είναι γνωστό και αντίστροφα.

Το βάρος ενός συγκεκριμένου χαρτιού μπορεί να εκφραστεί σε όρους του βασικού του βάρους -44\*66'', ή 306M (ο όρος "βάση" χρησιμοποιείται γενικά για βάρος και ο όρος "βασικό" χρησιμοποιείται με μέγεθος αλλά συχνά οι όροι συγχέονται).

### **Πάχος**

Τα φωτογραφικά χαρτιά είναι βαρύτερα και παχύτερα από τα τυπικά πολλαπλών χρήσεων χαρτιά. Αυτό το πάχος, γνωστό ως caliper, είναι απαραίτητο για μεγαλύτερη κάλυψη μελανιού που εντοπίζεται στις φωτογραφίες. Τυπικό πάχος inkjet χαρτιού μπορεί να είναι οπουδήποτε ανάμεσα στα 4.3 mil. (λεπτό) έως στα 10.4 mil. (παχύ χαρτί). Το φωτογραφικό χαρτί είναι συνήθως 7 έως 10 mil.

Ένας άλλος παράγοντας-κλειδί στην ποιότητα στην ποιότητα της εικόνας είναι η **απορρόφηση**. Όταν το μελάνι απλώνεται πάνω στο χαρτί, θα πρέπει να μένει σε μια σφικτή και συμμετρική κουκίδα. Το μελάνι δεν θα πρέπει να απορροφάται πάρα πολύ στο χαρτί. Αν αυτό συμβεί, η κουκίδα θα αρχίσει να διαχέεται (feather).



Εικόνα 24: Σφικτή συμμετρική κουκίδα( αριστερά), διάχυση μελανιού (δεξιά).

Αυτό σημαίνει ότι θα διαχυθεί εκτός της ορισμένης περιοχής για να καλύψει μια ελαφρώς ευρύτερη περιοχή από το αναμενόμενο. Το αποτέλεσμα είναι να εμφανίζεται η σελίδα κάπως 'χνουδωτή', συγκεκριμένα στις γωνίες αντικειμένων και κειμένου.

Για να αποφευχθεί το παραπάνω φαινόμενο, υψηλής ποιότητας χαρτί inkjet καλύπτεται με ένα κολλώδες φιλμ-υμένιο που κρατά το μελάνι πάνω στην επιφάνεια του χαρτιού. Χαρτί με επικάλυψη αποδίδει δραματικά καλύτερη εκτύπωση από άλλο χαρτί. Η χαμηλή απορρόφηση αυτού του χαρτιού είναι το κλειδί για υψηλής ανάλυσης εκτυπωτές.

### **Γυαλιστερό φινίρισμα**

Η επικάλυψη στα φωτογραφικά χαρτιά δίνει τη γνωστή αίσθηση και εικόνα στις φωτογραφικές εκτυπώσεις. Επειδή η επικάλυψη εμποδίζει το χαρτί από το να απορροφήσει αμέσως το μελάνι, κάποια γυαλιστερά χαρτιά στεγνώνουν αργά. Ωστόσο τα γρήγορα-στεγνά γυαλιστερά φινιρίσματα είναι πολύ κοινά σήμερα. Το φινίρισμα μπορεί να χαρακτηριστεί ως πολύ γυαλιστερό, γυαλιστερό, ελαφρώς γυαλιστερό ή ημι-γυαλιστερό, και καθένα αντανακλά ένα ποσοστό γυαλάδας. Το σατέν (ματ) είναι το λιγότερο γυαλιστερό φινίρισμα με επικάλυψη.

Τα γυαλιστερά χαρτιά γενικά δεν χρησιμοποιούνται για αρχειακούς σκοπούς. Ποικίλουν από χαρτιά με πλαστικό φιλμ υψηλής αντανάκλασης ως υλικά σχετικά χαμηλής γυαλάδας, τα οποία είναι πιο κοντά σε λαμπερό φινίρισμα.

Εκτυπωτές με χρωστικές ουσίες παράγουν σπανίως καλά αποτελέσματα σε γυαλιστερές επιφάνειες δίνοντας συχνά ανομοιογενή αποτελέσματα που στεγνώνουν πολύ αργά.

### **Ματ φινίρισμα**

Φωτογραφίες τυπωμένες σε ματ φωτογραφικά χαρτιά εμφανίζονται μαλακές και όχι γυαλιστερές, χωρίς αντανάκλαση. Τα χαρτιά με ματ φινίρισμα δεν είναι το ίδιο με τα συνηθισμένα χαρτιά με κανονικό φινίρισμα. Τα φωτογραφικά χαρτιά με ματ φινίρισμα

είναι πιο παχιά και ειδικά διαμορφωμένα για φωτογραφίες .Πολλά χαρτιά με ματ φινιρίσμα είναι εκτυπώσιμα και από τις δυο πλευρές.

Τα ματ χαρτιά είναι κατάλληλα τόσο για μελάνια χρωστικών όσο για τύπου βαφών. Για αυτά η ασπρόμαυρη εκτύπωση δίνει λιγότερο λαμπερές εκτυπώσεις σε σχέση με τα γυαλιστερά χαρτιά με χαμηλότερες μέγιστες πυκνότητες. Ωστόσο ο οπτικά η απουσία αντανάκλασης στην επιφάνεια μπορεί να κάνει τα μαύρα να φαίνονται ωραία και όταν πλαισιωθεί με γυαλί οι διαφορές ανάμεσα σε γυαλιστερό και σε ματ χαρτί είναι δύσκολο να διακριθούν.

Τα ματ χαρτιά διαφέρουν πολύ στην υφή της επιφάνειας και στο χρώμα ,από τα οπτικά έντονα ψυχρά λευκά και τα ζεστά λευκά έως σε αυτά που θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως κρεμ ή υποκίτρινα (παλ κίτρινα). Κάποια χαρτιά είναι υπερβολικά επίπεδα, όταν άλλα έχουν ελαφρώς τραχιά υφή που μπορούν να υπερκαλύψουν λεπτομέρειες σε εικόνες και είναι κατάλληλα μόνο μεγάλες εκτυπώσεις.[6]

### ***Μέθοδοι δοκιμών και βαθμού κολλαρίσματος***

Υπάρχει αρκετοί μέθοδοι δοκιμών (οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στη διείσδυση του νερού ή ενός υδατικού διαλύματος) χρησιμοποιούνται στο να καθορίσουν το βαθμό κολλαρίσματος του χαρτιού. Μπορεί να είναι ευρέως διαχωρισμένες σε δοκιμή επίπλευσης, δοκιμή κατασάρωματος και σε δοκιμή απορρόφησης. Στη δοκιμή επίπλευσης το χαρτί-δείγμα επιπλέει στην επιφάνεια του υπό δοκιμή υγρού και ο χρόνος που απαιτείται για αυτό υγρό να διεισδύσει στο φύλλο, το τελικό σημείο, ειδικά σε χαρτιά με σκληρό φινιρίσμα, είναι κατά καιρούς δύσκολο να εκτιμηθεί ενώ διαφορετικοί παρατηρητές πολύ συχνά εξαγουν διαφορετικά αποτελέσματα. Η θερμοκρασία, η φύση και η συγκέντρωση του δοκιμαστικού διαλύματος θα επηρεάσει το βαθμό διείσδυσης ουσιωδώς. Παραδείγματος χάριν, όταν γίνεται δοκιμή με διάλυμα στους 70 °F., ένα κερωμένο φύλλο χαρτί μπορεί να δείξει μεγαλύτερο βαθμό φινιρίσματος από ότι ένα φύλλο χαρτί με ρετσίνα, αλλά όταν εξεταστούν με διάλυμα στους 150 °F, θα δείξει χαμηλότερο βαθμό φινιρίσματος. Διαφορετικά αποτελέσματα θα εξαχθούν με διαφορετικούς τύπους μελανιού και νερού.

Ένα φινιρισμένο χαρτί που επέπλευσε σχετικά ή που έχει υγρανθεί σχετικά, ο χρόνος που χρειάζεται για το χαρτί να φτάσει στο μέγιστο βαθμό 'κουλουριάσματος' και να αρχίσει να ξεσγουραίνει θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει τον χρόνο που χρειάζεται το νερό να διεισδύσει μέσα από το μισό πάχος του φύλλου. Αυτή η παρατήρηση έχει χρησιμοποιηθεί σε αυτά τα τεστ (curling test). Τα αποτελέσματα από αυτά τα τεστ μπορεί να επηρεαστούν από την εσωτερική πίεση στο φύλλο. Τα κερωμένα χαρτιά δε κουλουριάζονται τόσο όσο τα χαρτιά με ρετσίνα από τη στιγμή που το κερί συμπεριφέρεται περισσότερο ή λιγότερο σα λιπαντικό στις ίνες και μειώνει την τάση του φύλλου να σγουράνει.

Τα τεστ απορρόφησης βασίζονται στην αύξηση βάρους αφού εμβαπτιστεί στο νερό για ένα χρονικό διάστημα. Στο Cobb τεστ, μια δοσμένη ποσότητα νερού ρίχνεται πάνω από την επιφάνεια του χαρτιού και το ποσό του νερού που απορροφάται στο τέλος του δοσμένου χρόνου καθορίζεται από το ζύγισμα του χαρτιού, αφού απομακρυνθεί από την επιφάνεια

του νερού. Το Cobb τεστ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κάθε κατηγορία χαρτιού ή χαρτονιού, διαφοροποιώντας τον χρόνο έκθεσης του χαρτιού στο νερό, ο χρόνος από τον αρχικό για να ολοκληρωθεί η διείσδυση μπορεί έτσι να καθοριστεί. Τα τεστ απορρόφησης δια βύθισης χρησιμοποιούνται για γυψοσανίδα και άλλες κατηγορίες χαρτονιού που δεν μπορούν να εξεταστούν εύκολα με δοκιμές επίπλευσης και curling τεστ. Η απορρόφηση νερού ή υδατικών διαλυμάτων από το χαρτί ή το χαρτόνι μπορεί επίσης να μετρηθεί καθορίζοντας το χρόνο που απαιτείται για μια σταγόνα δοσμένου μεγέθους να διεισδύσει. Όταν ο χρόνος αυτός είναι μεγαλύτερος από 5 λεπτά, η σταγόνα θα πρέπει να καλύπτεται με γυαλί για να μειώνεται ο βαθμός εξάτμισης της σταγόνας. Οι δοκιμές με σταγόνα χρησιμοποιούνται κυρίως σε βαριά χαρτόνια που δεν μπορούν να εξεταστούν διαφορετικά.

Όλα τα παραπάνω τεστ δίνουν την αντίσταση του χαρτιού σε είτε μερική είτε ολοκληρωτική διαπερατικότητα. Όταν επιθυμεί κανείς να μετρήσει μόνο την ικανότητα της επιφάνειας του χαρτιού ή του χαρτονιού να βραχεί, το τεστ της γωνίας επαφής (contact test TAPPI T 458) μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά. Στο τεστ η γωνία επαφής ανάμεσα σε μια μικρή σταγόνα χρωματισμένου νερού και την επιφάνεια του χαρτιού μετριέται με προβολή σε οθόνη. Όσο μικρότερη είναι η γωνία επαφής τόσο μεγαλύτερη είναι η βρεχόμενη επιφάνεια του χαρτιού. Το τεστ με τη γωνία επαφής είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για τον καθορισμό είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για τον καθορισμό των βασικών χαρακτηριστικών για το χαρτί ομολόγων και του χαρτιού βιβλίων και τη διαφοροποίηση μεταξύ επιφανειακού και ολικού φινιρίσματος ενός φύλλου χαρτιού. Για παράδειγμα, το τεστ με τη γωνία επαφής έχει καταστήσει δυνατή την ανακάλυψη ότι ουδέτερο και χωρίς σχεδόν καθόλου ρετσίνη κολλάρισμα δεν δημιουργούν το ίδιο ακριβώς αποτέλεσμα στο χαρτί, ωστόσο το ολοκληρωτικό κολλάρισμα όπως έχει καθοριστεί από την επίπλευση και άλλες δοκιμές μπορεί να είναι ακριβώς το ίδιο. Τα χαρτιά που είναι κολλαρισμένα με κόλλες ουδέτερου ρετσινίου, όπως η κόλλα Delthrina, θα δείξει μεγαλύτερη γωνία επαφής από τα χαρτιά που κολλαρίζονται με κόλλα χωρίς σχεδόν καθόλου ρετσίνη, όπως η κόλλα Bewoid. Αυτό θα εξηγούσε γιατί, κατά καιρούς, χαρτιά χωρίς σχεδόν καθόλου ρετσίνη δείχνουν μια τάση να δημιουργούν ένα είδος χνουδιού όταν γράφονται με μελάνι, παρότι τα τεστ επίπλευσης δείχνουν ότι έχουν κολλαριστεί αρκετά καλά. Αντίθετα, χαρτιά που έχουν κολλαριστεί με κόλλα από ουδέτερο ρετσίνη μπορεί να προκαλέσει διακοπές στη γραφή στις γραμμές, παρότι το ολικό κολλάρισμα όπως υποδεικνύουν οι δοκιμές επίπλευσης δεν είναι αφύσικο. Τα κολλαρισμένα με κεριά χαρτιά θα δείξουν γενικά μεγαλύτερη αντίσταση της επιφάνειας στη διείσδυση του νερού από ότι το κολλαρισμένα με ρετσίνη.

Πιθανότατα το γηραιότερο τεστ κολλαρίσματος και ακόμα το πιο κοινώς χρησιμοποιημένο, είναι η δοκιμή με το στυλό και το μελάνι, στο οποίο γραμμές ζωγραφίζονται με τη χρήση στυλό ή μελανιού. Είναι αλήθεια ότι είναι μόνο μια ποιοτική δοκιμή, αλλά πιθανώς να είναι όσο καλές είναι και οι άλλες δοκιμές ως προς το κολλάρισμα των χαρτιών γραφής, όταν πραγματοποιούνται κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Δίνει μια καλή ένδειξη τόσο της αντίστασης της επιφάνειας στο να διαβρεχτεί όσο και στη διείσδυση από υγρό γραφής. Μια ελαφρώς κολλαρισμένη επιφάνεια θα δείξει χνουδίσια πρακτικά στιγμιαία. Αν το κολλάρισμα τόσο της επιφάνειας όσο και το εσωτερικό είναι ασθενή, το μελάνι θα εισχωρεί και θα διαπερνά το φύλλο χαρτιού.

Από τα παραπάνω , είναι φανερό ότι ο βαθμός κολλαρίσματος του χαρτιού ή του χαρτονιού μπορεί να καθοριστεί με ένα αριθμό τρόπων και η καλύτερη δοκιμή κολλαρίσματος για δοσμένο χαρτί είναι αυτή που θα έρθει πιο κοντά στις απαιτήσεις χρήσεως του χαρτιού. Επιπλέον, οι δοκιμές κολλαρίσματος θα πρέπει να διεξάγονται κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες , αν πρόκειται να ληφθούν αναπαραγωγίσιμα αποτελέσματα. [9]

## **ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΦΘΟΡΑΣ ΧΑΡΤΙΟΥ**

Για την ανάλυση των δειγμάτων από χαρτί μπορούν να χρησιμοποιηθούν ορισμένες διαγνωστικές τεχνικές όπως η οπτική μικροσκοπία (ΟΜ), η ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM) με τη χημική μικροανάλυση (EDX), η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG) καθώς και η μέθοδος Φασματοφωτομετρία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού. Από τις αναλύσεις μπορούν να προκύψουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- ❖ Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά εξαιτίας του σταδίου της κατασκευής.
- ❖ Οι αναλύσεις με οπτικό μικροσκόπιο (ΟΜ) και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) τονίζουν τις διαφορετικές ποσότητες λιγνίνης, αποτελέσματα που προκύπτουν και από τα γραφήματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης και της θερμιδομετρίας σάρωσης.
- ❖ Με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) καθώς και με χημική μικροανάλυση (EDX) μπορούν να φανούν οι διαφορετικές κατασκευαστικές μέθοδοι.
- ❖ Η Φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό FTIR έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στη βιομηχανία χαρτιού για την αναγνώριση διαφορετικών τύπων κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης και έχει τη δυνατότητα να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για την εξέλιξη του χαρτιού όπως στη συλλογή πληροφοριών σχετικά με την επίδραση που έχουν η οξειδωτική συμπεριφορά της κυτταρίνης και η υδρόλυση των οξέων στη αλυσίδα της κυτταρίνης.

Η ανάλυση με φθορισμό ακτινών Χ είναι μια μέθοδος πολύ χρήσιμη καθώς μπορεί να ανιχνεύσει με εξαιρετική ακρίβεια ίχνη συγκεντρώσεων χρωστικών ουσιών που αλλοιώνουν το χαρτί.

Η οπτική μικροσκοπία χρησιμοποιείται για την εξέταση της εξωτερικής μορφολογίας των ινών από τις οποίες αποτελείται το χαρτί. Με αυτή την τεχνική μπορεί να εκτιμηθεί η ποιότητα, να καθοριστεί το είδος και η προέλευση των ινών του χαρτιού και να προσδιοριστεί η μέθοδος πολτοποίησης και οι επεξεργασίες που έχει υποστεί ο πολτός. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης δρα συμπληρωματικά και ενισχυτικά στην οπτική μικροσκοπία και την ακολουθεί χρονικά καθώς δίνει εικόνες καλύτερης ανάλυσης.

Με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ακτινών Χ επιδιώκεται η ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των στοιχείων που υπάρχουν στις ίνες. Επίσης μπορούν να ανιχνευθούν στοιχεία σε μικρή αναλογία που δείχνουν διεργασίες που έχει υποστεί το χαρτί (πλύσιμο, λεύκανση) καθώς και αν έχει γίνει χρήση στυπτηρίας.

Η υπέρυθη φασματοσκοπία έχει χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση των προϊόντων διάβρωσης του χαρτιού. Σε συνδυασμό με τη μικροσκοπία αποτελεί μια ιδανική μέθοδο για την εξέταση της χημική σύστασης του χαρτιού, γιατί απαιτεί πολύ μικρό δείγμα. Δίνεται έτσι η δυνατότητα εξέτασης μικρών περιοχών που μπορεί να παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Η περιθλασιμετρία ακτινών Χ είναι μια μέθοδος από την οποία προκύπτει η κρυσταλλική δομή του χαρτιού και συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση και ταυτοποίηση του χαρτιού. Βασίζεται σε τεχνικές εστίασης και εκπομπής. Οι κρυσταλλικές περιοχές της κυτταρίνης του χαρτιού περιθλούν τις ακτίνες Χ και επομένως η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας του. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατόν επίσης να προσδιοριστεί η ύπαρξη προσμίξεων όπως θειικά ιόντα, ανθρακικό ασβέστιο, διοξείδιο του τιτανίου και διάφοροι άργιλοι, υλικά τα οποία είναι επίσης κρυσταλλικά και περιθλούν τις ακτίνες Χ.

Τέλος, η θερμοβαρυμετρική ανάλυση χρησιμοποιείται για να μελετηθεί η απώλεια βάρους που παρατηρείται κατά τη θέρμανση του χαρτιού σε ελεγχόμενο περιβάλλον. χρησιμοποιείται για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας του υλικού (χαρτί) όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από διάφορες συνθήκες.

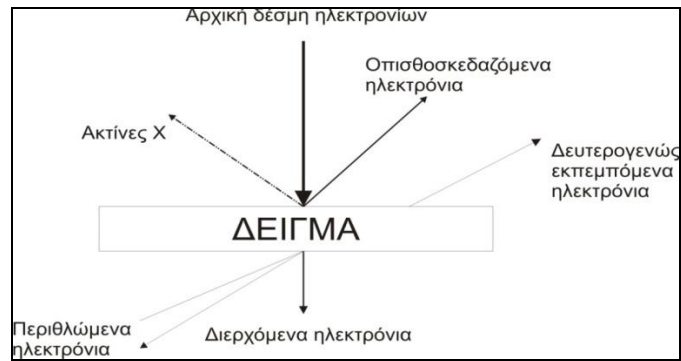
Παρακάτω θα παρουσιασθούν μερικές από τις μεθοδολογίες ενώ η FTIR θα αναπτυχθεί στο πειραματικό μέρος καθόσον αποτελεί και το κύριο στάδιο της εργασίας.

## **ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ**

### ***Αρχή της μεθόδου***

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία συνιστά μια από τις σημαντικότερες τεχνικές προσδιορισμού των δομικών χαρακτηριστικών των αποθεμάτων των μετάλλων και της μορφολογίας της επιφάνειάς τους. Η ευρεία εφαρμογή που έχει οφείλεται στη δυνατότητα εκπομπής δέσμης ηλεκτρονίων με πολύ μικρό μήκος κύματος  $\lambda$ . Το γεγονός αυτό μπορεί να επιτρέψει ακόμα και τη διάκριση των ατόμων του μεταλλικού πλέγματος και στη συνέχεια την απεικόνισή τους σε οθόνη.

Η εκπομπή των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται από κάθοδο βολφραμίου και η δέσμη αποκτά καθορισμένο μήκος κύματος διερχόμενη από επιταχυντή σταθερής τάσης. Με την πρόσπτωση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου, τα ηλεκτρόνια είτε περιθλώνται είτε διαθλώνται από τα άτομα του πλέγματος, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 25: Σχηματική απεικόνιση της πορείας των ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωσή τους στην επιφάνεια αγωγίμου δείγματος

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διακρίνεται σε δυο κλάδους :

- στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διείσδυσης (TEM), η οποία εκμεταλλεύεται τη διερχόμενη δέσμη ηλεκτρονίων και επιτρέπει τη μελέτη της εσωτερικής δομής των μετάλλων
- στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η οποία εκμεταλλεύεται την ανακυκλωμένη δευτερογενή δέσμη ηλεκτρονίων και επιτρέπει τη μελέτη της μορφολογίας της μεταλλικής επιφάνειας

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διείσδυσης χρησιμεύει στη μελέτη της εσωτερικής δομής των πολυκρυσταλλικών προσανατολισμένων αποθεμάτων των μετάλλων όπως και για τον προσδιορισμό των πιθανών αταξιών στη δομή τους.

Η δέσμη των διερχόμενων ηλεκτρονίων προβάλλεται, μέσω μαγνητικών φακών, σε ένα ειδικό πέτασμα και απεικονίζει τη δομή του μεταλλικού δείγματος από το οποίο διήλθε. Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται εξαρτάται από το δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων και είναι δυνατό να φθάσει και τις 1.000.000 φορές, ενώ η διακριτική ικανότητα αυτών των μικροσκοπίων είναι της τάξης των ατομικών διαστάσεων. Παράλληλα, η εκμετάλλευση των περιθλώμενων ηλεκτρονίων επιτρέπει τη λήψη διαγραμμάτων περίθλασης, τα οποία οδηγούν στη διάκριση των διαφόρων κρυσταλλικών επιπέδων του μεταλλικού πλέγματος.

Αντίθετα, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των αποθεμάτων των μετάλλων. Η εφαρμογή της βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενούς δέσμης ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (250 eV), όταν ηλεκτρόνια προσπίπτουν στα διάφορα μέρη του εξεταζόμενου δείγματος, και τη μετατροπή αυτών σε εικόνα με τη βοήθεια κατάλληλου συστήματος μαγνητικών φακών.

### **Οργανολογία**

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης

της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού. Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός μικροσκοπίου είναι:

- 1) Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- 3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.



Εικόνα 26 :Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning electron microscope, SEM)

## **ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ**

### ***Αρχή της μεθόδου***

Η φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) είναι μια μορφή φασματομετρίας απορρόφησης, όπου το δείγμα που βρίσκεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (4 έως 900 MHz) και οι προσανατολισμένοι πυρήνες των ατόμων από την κατάσταση της χαμηλότερης ενέργειας μεταβαίνουν στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας με αναστροφή του σπιν. Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, οι πυρήνες έχουν συντονισθεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, απ' όπου προκύπτει και ο όρος συντονισμός.

Η συχνότητα απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που παρατηρείται από την αλληλεπίδραση της με τους πυρήνες του αναλύτη, είναι χαρακτηριστική για κάθε πυρήνα



,με αποτέλεσμα η μέθοδος NMR να αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για την ταυτοποίηση της δομής οργανικών ενώσεων , για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους και για το χημικό «περιβάλλον» των πυρήνων των ατόμων στα μόρια των χημικών ενώσεων.

Τα πρώτα πειράματα σε φασματομετρία NMR διεξήχθησαν από τους Bloch, του πανεπιστημίου Stanford και Purcell , από το Harvard το 1946 ,οι οποίοι ανεξάρτητα απέδειξαν ότι η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από πυρήνες ατόμων που βρίσκονται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό των ενεργειακών τους επιπέδων και τον προσανατολισμό των πυρήνων στις αντίστοιχες στάθμες, μετρώντας την ελάχιστη αυτή ενέργεια που απορροφάται κατά τη μετάβαση των πυρήνων. Για την ανακάλυψή τους αυτή μοιράσθηκαν το 1952 το βραβείο Νόμπελ Φυσικής. Το 1953 παρουσιάσθηκε το πρώτο εμπορικό όργανο NMR για τη μελέτη χημικών δομών και η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε ταχύτατα με ποικίλες εφαρμογές κυρίως στην οργανική χημεία και στη βιοχημεία.

Η φασματομετρία NMR είναι συμπληρωματική άλλων φασματομετρικών μεθόδων , όπως της φασματομετρίας μάζας και της φασματομετρίας υπερύθρου για την ταυτοποίηση της δομής ακόμα και εξαιρετικά πολύπλοκων μορίων. Επιπλέον συμβάλλει στη στερεοχημική ταυτοποίηση των οργανικών ενώσεων παρέχοντας τη συγκεκριμένη στερεοχημική διάταξη του ανθρακικού σκελετού με τα υδρογόνα σε ένα οργανικό μόριο, δεδομένου ότι οι πυρήνες που εξετάζονται ως επί το πλείστον στο NMR για την οργανική ανάλυση είναι υδρογόνο ( $^1\text{H}$ ) και άνθρακας  $-13$  ( $^{13}\text{C}$ ).

Οι καινούριες εξελίξεις στη φασματομετρία NMR ,όπως ο συνδυασμός με τη τεχνική μετασχηματισμού Fourier (FT-NMR) και η ανάπτυξη δυσδιάστατων και πολυδιάστατων τεχνικών NMR ,έδωσαν άλλες διαστάσεις στη χαρτογράφηση της δομής οργανικών ενώσεων.

### **Οργανολογία**

Υπάρχουν δύο τύποι οργάνων NMR .Τα φασματόμετρα συνεχούς κύματος( CW) και τα παλμικά ή φασματόμετρα μετασχηματισμού Fourier (FT-NMR). Ενώ στα φασματόμετρα CW η συχνότητα της πηγής ή το εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο σαρώνονται αργά καταγράφοντας τα αντίστοιχα σήματα απορρόφησης , στα παλμικά φασματόμετρα NMR ,το δείγμα ακτινοβολείται κάθετα προς το μαγνητικό πεδίο με περιοδικούς παλμούς ραδιοσυχνοτήτων , προκαλώντας ένα αποσβενυόμενο σήμα στο χρονικό διάστημα μεταξύ των παλμών. Με μετασχηματισμό Fourier προκύπτει φάσμα NMR όμοιο με αυτό που λαμβάνεται από τα όργανα συνεχούς κύματος ( ένταση ως προς συχνότητα).

Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν τα όργανα CW ,ενώ σήμερα κυριαρχούν στην αγορά τα FT-NMR.

Στο σχήμα απεικονίζεται σχηματικά η διάταξη ενός φασματόμετρου NMR που θα μπορούσε να είναι CW ή FT-NMR.

Τα κυριότερα τμήματα των φασματόμετρων NMR είναι:

1. Γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων (RF)
2. Προενισχυτής
3. Μαγνήτης
4. Αισθητήρας (Probe)
5. Ανιχνευτής (Δέκτης ραδιοσυχνοτήτων) και ενισχυτής
6. Καταγραφέας

Μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων με ταλαντωτή παράγει κατάλληλη RF ακτινοβολία, η οποία μέσω ενός ενισχυτή μετατρέπεται σε έντονο και αναπαραγωγίμο παλμό ραδιοσυχνότητας μικρής διάρκειας, π.χ. 5  $\mu$ s (ισχύει για τα όργανα FT-NMR) που επιδρά στο δείγμα, το οποίο περιβάλλεται από ένα πηνίο. Το δείγμα, συνήθως οργανικό, διαλύεται στον κατάλληλο διαλύτη (ως επί το πλείστον δευτεριωμένο χλωροφόρμιο,  $\text{CDCl}_3$ ) και τοποθετείται σε ένα λεπτό γυάλινο σωλήνα, ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη, που με την επίδραση των RF παλμών διεγείρονται συγχρόνως όλοι οι πυρήνες μιας ένωσης στο δείγμα. Το παραγόμενο σήμα, τύπου συμβολογράμματος ή FID, όπως ονομάζεται στο NMR συλλέγεται από το ίδιο το πηνίο που χρησιμεύει τώρα ως δέκτης. Ένας ευαίσθητος ανιχνευτής συλλέγει τα σήματα που αντιστοιχούν στη διαφορά συχνοτήτων των πυρήνων και του ταλαντωτή της γεννήτριας, τα οποία κατόπιν ενισχύονται και καταχωρούνται σε έναν Η/Υ, όπου στην περίπτωση των οργάνων FT-NMR, που χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον σήμερα, υπόκεινται σε μετασχηματισμό Fourier. Με τη μαθηματική αυτή επεξεργασία μετατρέπεται το FID φάσμα σε ένα κανονικό φάσμα NMR (σήμα ως προς συχνότητα) του δείγματος που εξετάζεται.

## **ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (Thermogravimetric Analysis, TGA)**

### ***Αρχή της μεθόδου***

Η θερμοβαρυμετρία (TG) ή θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) είναι η τεχνική που μετρά τη μάζα (βάρος) του δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Η καρδιά του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός μέσα σε ένα φούρνο και για το λόγο αυτό το TG όργανο αποκαλείται και θερμοζυγός (Thermobalance).



Εικόνα 27: Θερμοζυγός

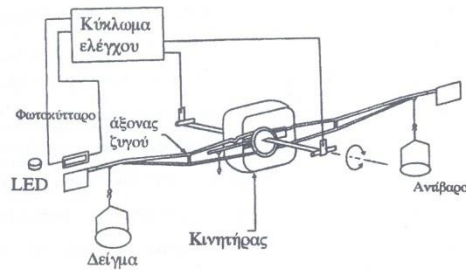
Η θερμοβαρυμετρία ή θερμοβαρυμετρική ανάλυση είναι μια από τις βασικές θερμικές μεθόδους. Ο θερμοζυγός αναπτύχθηκε το 1915 από τον K.Honda. Από τότε το όργανο αυτό έχει θεαματικά βελτιωθεί όσον αφορά την ευαισθησία, τον έλεγχο των λειτουργικών παραμέτρων (ρυθμός θέρμανσης, ατμόσφαιρα, κλπ), καθώς και στην αυτόματη καταγραφή της καμπύλης διαφοράς βάρους  $\Delta m$ , σε σχέση με τη θερμοκρασία  $T$ . Η TG ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Επίσης, χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων, που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση ενός δείγματος.

Κατά την TG ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία κλπ) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία του και ο χρόνος. Από τα αποτελέσματα της TG ανάλυσης είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε η αντίδραση (για δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για ισοθερμική καταπόνηση), την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν. Από τις δύο πρώτες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιοτικά κυρίως συμπεράσματα, ενώ από την τελευταία μπορούν να γίνουν ποσοτικοί υπολογισμοί.

Σημαντικές παράμετροι στην TG ανάλυση είναι : ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και η τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος.

### **Οργανολογία**

Τα κύρια μέρη ενός οργάνου σύγχρονου TG οργάνου είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων (instrument control) επεξεργασίας δεδομένων (data handling).



Εικόνα 28 :Αρχή λειτουργίας φούρνου με μηχανισμό ζύγισης μηδενικού σημείου

Ένας αξιόπιστος και ευαίσθητος αναλυτικός ζυγός είναι το κύριο μέρος ενός θερμοζυγού και για το λόγο αυτό πολλοί κατασκευαστές αναλυτικών ζυγών έχουν επεκταθεί στο χώρο του TG. Η ευαισθησία συνήθως είναι της τάξης του  $\mu\text{g}$  ενώ η μέγιστη ποσότητα δείγματος φθάνει το ένα  $\text{g}$ . Συνήθως το βάρος των δειγμάτων κυμαίνεται από 10 – 50  $\text{mg}$ . Ποικίλοι μηχανισμοί ζύγισης χρησιμοποιούνται με επικρατέστερο το μηχανισμό ζύγισης μηδενικού σημείου, που έχει το πλεονέκτημα ότι το δείγμα παραμένει στην ίδια θερμαινόμενη ζώνη του φούρνου. Όταν το δείγμα προστεθεί σε ένα τέτοιο ζυγό, ο άξονας του ζυγού εκτρέπεται από την αρχική του θέση. Την εκτροπή συλλαμβάνει το φωτοκύτταρο, που ενεργοποιεί έναν ηλεκτρικό κινητήρα για την επαναφορά του άξονα του ζυγού στην ισορροπία. Το ρεύμα που καταναλώνεται από τον κινητήρα για την επαναφορά είναι ευθέως ανάλογο της αλλαγής του βάρους.

Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας του φούρνου εξαρτάται από τα υλικά κατασκευής του. Για φούρνους που φθάνουν μέχρι τους  $1000^{\circ}\text{C}$  χρησιμοποιείται κυρίως χαλαζίας, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπως  $1600^{\circ}\text{C}$  χρησιμοποιούνται πυρίμαχα υλικά, όπως αλουμίνα. Σε όλες τις περιπτώσεις είναι πολύ βασικό το δείγμα να βρίσκεται σε θερμοκρασιακή ζώνη με ενιαία θερμοκρασία και ο μηχανισμός ζύγισης του φούρνου να προστατεύεται από την ακτινοβολία της θερμότητας και από διαβρωτικά αέρια (π.χ.  $\text{Cl}_2$ ) που εκλύονται κατά τη διάρκεια αποσύνθεσης του δείγματος ή συνιστούν την ατμόσφαιρα του φούρνου. Για το λόγο αυτό, αδρανές αέριο διοχετεύεται στο χώρο που βρίσκεται ο μηχανισμός ζύγισης (protective gas). Το αέριο που διοχετεύεται στο χώρο του φούρνου, που βρίσκεται στο δείγμα και απάγει τα εκλυόμενα αέρια (purge gas), είναι είτε αδρανές ( $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ) ή οξειδωτικό ( $\text{O}_2$  ή αέρας), ενώ το όργανο μπορεί επίσης να λειτουργήσει σε στατική ατμόσφαιρα ή σε κενό. Εξωτερικά ο φούρνος ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με κλειστό κύκλωμα ψύξης.

Οι Η/Υ έχουν ενσωματωθεί στα σύγχρονα όργανα για τον έλεγχο όλων των παραμέτρων του οργάνου καθώς και για την αποθήκευση και την επεξεργασία δεδομένων. Εκτός από την καμπύλη TG, υπολογίζουν  $1^{\text{η}}$  παράγωγο της καμπύλης  $\Delta m$  σε σχέση με την  $T$ , που καλείται Διαφορική Θερμοβαρυμετρική καμπύλη (Differential Thermogravimetry) – DTG. Επίσης δίνουν τα ποσοστά της μεταβολής βάρους σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή αλλαγής.

Γενικότερα στη μέτρηση μεταβολή βάρους με τη βοήθεια θερμοζυγού αναφέρονται τα πρότυπα ASTM E 1868 – 97, ASTM E 1953 – 98, ASTM E 1131 – 98 ,ASTM E 473 – 00 και E 1142 – 97.

### **Θερμογραφήματα TG**

Στα θερμογραφήματα TG απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο ανάλυσης. Ένα σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία των TG γραφημάτων είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους ενός δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Η καμπύλη DTG βοηθά σημαντικά την ερμηνεία των καμπύλων TG,λύνοντας προβλήματα υπερκαλυπτόμενων θερμικών αντιδράσεων. Από τη μελέτη των TG και DTG γραφημάτων προκύπτουν βασικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμική συμπεριφορά ενός υλικού. Τέτοιες πληροφορίες είναι:

- ✓ Η θερμοκρασία έναρξης, λήξης και μέγιστου ρυθμού μεταβολής βάρους
- ✓ Η απώλεια βάρους που συνοδεύει ένα στάδιο μεταβολής βάρους

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάσθηκε στη χρήση του FTIR και στη προσπάθεια ερμηνείας των φασμάτων σε δείγματα χαρτιών : α) από το εμπόριο β) μετά από τεχνητή γήρανση υπό θερμοκρασία γ) μετά από τεχνητή γήρανση με υγρασία δ) τα β και γ μετά από πάροδο αποθήκευσης ενός έτους. Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο μία ενδελεχής εξέταση της βιβλιογραφίας σε ότι αφορά τη μελέτη δειγμάτων χαρτιού με FTIR ώστε να συγκεντρωθούν όλα τα απαραίτητα στοιχεία για την ερμηνεία των φασμάτων ώστε να δημιουργηθεί ένα μητρώο κορυφών με όλες τις δυνατές εξηγήσεις σε γηρασμένα και μη δείγματα και αφετέρου στον έλεγχο της μεταβολής παρόμοιων κορυφών στα δείγματα αυτά μετά από αποθήκευση

Οι περιορισμοί που υπάρχουν όσον αφορά τη δειγματοληψία αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς περιορίζουν κατά πολύ την επιλογή κατάλληλων αναλυτικών μεθόδων. Για τον λόγο αυτό η χρήση της μη καταστρεπτικής μεθόδου του FTIR είναι πολύ σημαντική στον καθορισμό ιδιοτήτων για την αξιολόγηση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας ιστορικών χαρτιών, όπως περιεχόμενο σε μελάνι, λιννίνη, βαθμό πολυμερισμού, pH και αργίλιο δηλαδή με χημειομετρική αξιολόγηση δεδομένων.

Έτσι με τη χρήση ενός συνδυασμού δειγμάτων, μπορούν να διεξαχθούν αξιόπιστα συμπεράσματα για τις παραπάνω ιδιότητες και ιδιαίτερα για την τελευταία και λαμβάνοντας υπόψη ότι με το χρόνο οι χημικές ιδιότητες του χαρτιού αλλάζουν, μπορεί να γίνει προσπάθεια για τη χρονολόγησή του επίσης με επιτυχία.

Απαραίτητο βέβαια κρίνεται και η παράθεση στοιχείων περί επιταχυνόμενης γήρανσης και πως αξιολογείται στα είδη χαρτιού.

### Επιταχυνόμενη γήρανση

Η επιταχυνόμενη γήρανση είναι το καλύτερο μέτρο σταθερότητας ενός χαρτιού όσο είναι διαθέσιμες αξιόπιστες μέθοδοι για (α) προσομοίωση των αποτελεσμάτων παρατεταμένης αποθήκευσης και (β) αξιολόγηση τέτοιων αποτελεσμάτων. Έχει βρεθεί ότι η έκθεση του χαρτιού στους 105 °C για 72 ώρες εκπληρώνει την πρώτη συνθήκη, ενώ το ποσοστό μείωσης της ικανότητας του χαρτιού να αναδιπλωθεί χωρίς να σπάσει ως αποτέλεσμα της γήρανσης είναι και αυτό ένα μέτρο αξιολόγησης της γήρανσης. Το χαρτί θα πρέπει να προετοιμάζεται για το τεστ της αναδίπλωσης (folding test) πριν και μετά τη διαδικασία της γήρανσης, το οποίο είναι ένα τεστ της αντοχής του στη θερμότητα.

Παρότι το τεστ αυτό είναι αυτή τη στιγμή πρότυπο της αμερικανικής TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) είναι ακόμη υπό αμφισβήτηση. Κάποιοι επιμένουν ότι οι 105°C είναι πολύ υψηλή θερμοκρασία, ενώ άλλοι θεωρούν ότι κάποια ευμετάβλητα στοιχεία του χαρτιού μπορεί να επηρεαστούν περισσότερο από άλλα με τη διαδικασία αυτή. Η μέθοδος έχει ερευνηθεί ωστόσο από το National Bureau of Standards στις ΗΠΑ με υποσχόμενα αποτελέσματα, συμπεριλαμβανομένης και της σύγκρισης με

πολλά τεστ που έχουν πραγματοποιηθεί σε χαρτιά που υπέστησαν φυσική γήρανση για κάποια χρόνια. Μεταβολές σε άλλες ιδιότητες του χαρτιού (όπως μείωση του περιεχομένου σε α-κυτταρίνη ή της αντοχής σε διάτμηση) μετά από επιταχυνόμενη γήρανση έχουν προταθεί επίσης ως μέτρο της γήρανσης. Το τεστ της ευθραυστότητας είναι επίσης από πολλές πλευρές μια καλή ένδειξη της αλλοίωσης εξαιτίας της γήρανσης ή της επίδρασης θερμότητας. Η αλλοίωση του χρώματος (ξεθώριασμα) θεωρείται και αυτή ένδειξη γήρανσης καθώς και της χρωματικής σταθερότητας του χαρτιού.

Διαδικασίες όπως αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω έχουν πραγματοποιηθεί σε χαρτιά που έχουν γεράσει φυσικά για 25 χρόνια και έχουν δείξει ότι παρότι το περιεχόμενο σε α-κυτταρίνη είναι αρχικώς το ίδιο στο χαρτί από ξυλοπολτό και στο χαρτί από βαμβάκι (rag paper), με την πάροδο του χρόνου οι απώλειες σε α-κυτταρίνη, και η αύξηση της β-κυτταρίνης και του αριθμού του χαλκού (copper number) είναι πιο σημαντικές στο πρώτο είδος χαρτιού από ότι στο rag paper (χαρτί από κουρέλια). Αυτό ισχύει τόσο στην τεχνητή όσο και στη φυσική γήρανση.

Κατά τον Langwell το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του θείου είναι η βασική αιτία της αλλοίωσης του χαρτιού που φυλάσσεται και η επίδρασή του εξαρτάται από την περιεκτικότητα του χαρτιού σε κάποια μέταλλα που καταλύουν τη δράση του αυτή. Ο συγκεκριμένος μάλιστα πραγματοποίησε επιταχυνόμενη γήρανση, προκειμένου να προσδιοριστεί το περιεχόμενο του θείου στο φυλασσόμενο χαρτί, υπό συνθήκες που θα επιτάχυναν την απορρόφηση διοξειδίου του θείου από το περιβάλλον. Η εργασία αυτή οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη κάποιου διαχωριστικού συστατικού θα μπορούσε να παρεμποδίσει τη γήρανση και συγκεκριμένα η απορρόφηση 1% υδατικού διαλύματος τετραοξικού διμεθυλαμινικού οξέως έδωσε υποσχόμενα αποτελέσματα.

### **Επιταχυνόμενη γήρανση σε σύγκριση με τη φυσική**

Η τεχνητή γήρανση είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται στην επιστήμη και την τεχνολογία των νέων υλικών και δε θα μπορούσε να μη χρησιμοποιηθεί και στη μελέτη της αλλοίωσης του χαρτιού προκειμένου να αξιολογηθούν οι επεμβάσεις συντήρησης που μπορούν να εφαρμοστούν σε αυτό. Ωστόσο, υπάρχει το ρίσκο τα αποτελέσματα να είναι ανεπαρκή τα οποία μπορεί να μην αντικατοπτρίζουν τα φαινόμενα που προκύπτουν κατά τη διάρκεια της φυσικής γήρανσης. Για το λόγο αυτό, το προσδόκιμο ζωής του χαρτιού που προκύπτει από τα πειράματα κινητικής μοιάζει να είναι χρήσιμο αλλά δεν είναι εύκολο να επιτευχθεί μέτρησή του. Για να το θέσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια, ο χρόνος μετά τον οποίο το χαρτί χάνει τις ιδιότητές του μπορεί να υπολογιστεί σαν προέκταση του ρυθμού αντίδρασης από τις συνθήκες τεχνητής γήρανσης στις συνθήκες αποθήκευσης. Αυτό γίνεται συνήθως μετατρέποντας τα δεδομένα κινητικής σε διαγράμματα Arrhenius. Η λειτουργία επιτρέπεται υπό την προϋπόθεση ότι η κινητική της αποικοδόμησης είναι γνωστή στο σχετικά ευρύ φάσμα των παραμέτρων γήρανσης όπως θερμοκρασία, πίεση και περιεχόμενο υγρασίας. Αυτό εξηγεί την τρέχουσα προσπάθεια διαφόρων εργαστηρίων να επιλύσουν την κινητική της υποβάθμισης του χαρτιού η οποία πιθανώς να περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα φαινομένων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Έτσι οι διάφορες προσεγγίσεις της κινητικής της γήρανσης του χαρτιού περιλαμβάνουν

πρόσθετους παράγοντες που την επηρεάζουν. Η λίστα αυτών των προσεγγίσεων ανοίγει με το μοντέλο που περιγράφει καθαρά τη υδρόλυση από τον A. Ekenstam και ακολουθούν βελτιωμένα μοντέλα που καλύπτουν την οξύτητα του χαρτιού και τα αρχικά στάδια γήρανσης καθώς και της κρυσταλλικότητας.

Όσο προηγμένο και αν είναι το μοντέλο που είναι διαθέσιμο, η πρακτική λύση για την τεχνητή γήρανση μοιάζει να είναι η προσέγγιση της φυσικής γήρανσης όσο το δυνατό περισσότερο. Από τη στιγμή που η γήρανση του χαρτιού είναι αργή σε χαμηλές θερμοκρασίες, κανένα από τα διαθέσιμα πρότυπα που προτείνονται για την τεχνητή γήρανση μπορεί να περιγράψουν τη διαδικασία που ικανοποιεί τις παραπάνω απαιτήσεις. Για παράδειγμα, σύμφωνα με το πρότυπο του ASTM που ακολουθήθηκε στο εργαστήριο των Tomasz Łojewski, Paweł Miśkowiec, Marcin Molenda, Anna Lubańska και Joanna Łojewska οι δοκιμές τεχνητής γήρανσης πραγματοποιήθηκαν σε 59% σχετική υγρασία σε αέρα στους 90 °C. Όπως έχει αποδειχθεί για την κυτταρίνη, νέες αντιδράσεις αρχίζουν να προκύπτουν και να κυριαρχούν σε αυξανόμενα πεδία θερμοκρασιών. Τα πεδία αυτά μπορούν να οριστούν περίπου ως εξής:

- 20–100°C: εκρόφηση νερού, ανακρυστάλλωση, διάσπαση γλυκοσιδικών δεσμών
- 100–150°C: σχηματισμός λειτουργικών ομάδων
- 150–250°C: νέα σειρά προϊόντων αποδόμησης
- 250°C: πυρόλυση, αφυδάτωση

Αυτό προτείνει ότι η τεχνητή γήρανση θα πρέπει να πραγματοποιείται τουλάχιστον κάτω από τους 100 °C προκειμένου να αποφευχθούν έντονη οξείδωση, αφυδάτωση ή εξάλειψη αλκοξυλίου από τις αλυσίδες κυτταρίνης όσο το δυνατό το επιτρέπει η πορεία της αντίδρασης ή προκειμένου να αποφευχθεί τελικά καθαρή εκρόφηση νερού.

Στην πραγματικότητα, το νερό παίζει πολλαπλές λειτουργίες σε υλικά που περιέχουν κυτταρίνη ξεκινώντας από μηχανικές και δομικές ιδιότητες καταλήγοντας σε χημικές αφού λειτουργεί ως αντιδραστήριο ή ως διαμεσολαβητής μεταξύ των μορίων κυτταρίνης. Η εικόνα περιπλέκεται αν ληφθούν υπόψη και οι ιδιότητες του νερού (σημείο βρασμού, ιξώδες) που οφείλονται στο δεσμό υδρογόνου και είναι πολύ ευαίσθητες σε χημικό περιβάλλον. Έτσι μιλώντας για κυτταρίνη πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τέτοιες αλλαγές.

Το νερό στην κυτταρίνη μπορεί χονδρικά να αναγνωριστεί σαν: ελεύθερο νερό που βρίσκεται σε κενά και έχει τις γνωστές ιδιότητες και σαν δεσμευμένο νερό που βρίσκεται εγκλωβισμένο στις αλυσίδες κυτταρίνης με διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου. Σύμφωνα με θερμοστατικά και θερμιδομετρικά αποτελέσματα τους Hakateyama et al., το δεσμευμένο νερό είναι συνδεδεμένο με την άμορφη κυτταρίνη και μπορεί να εμφανίζεται τόσο σε στερεή ψυχρή δομή ή μη μορφή της οποίας η ποσότητα εξαρτάται από το συνολικό περιεχόμενο της κυτταρίνης σε νερό. Από πλευράς δεσμών υδρογόνου, η πλειονότητα αυτών προέρχεται από τη διαμοριακή αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων νερού και αντιστρόφως στη μη στερεή ψυχρή δομή μορφή η συμβολή της αλληλεπίδρασης κυτταρίνης-νερού θα πρέπει να είναι σημαντική υψηλότερη. Ενώ το δίκτυο δεσμών υδρογόνων για κρυσταλλική και άμορφη κυτταρίνη μοιάζει να φαίνεται να έχει επιλυθεί, η εικόνα για τους τύπους δεσμού υδρογόνου στο σύστημα κυτταρίνη-νερού είναι μάλλον θολή. Το ερώτημα είναι σε ποιο βαθμό η τεχνητή γήρανση αλλάζει το περιβάλλον και τη δομή του νερού στο χαρτί και αν μπορεί να μιλά κανείς για ένα συνολικό σύστημα. Οι Tomasz Łojewski, Paweł Miśkowiec, Marcin Molenda, Anna Lubańska και Joanna Łojewska



χρησιμοποίησαν για το σκοπό αυτό τη μέθοδο φασματοσκοπίας FTIR in situ με το δείγμα σε μορφή λεπτών παστίλιων σύμφωνα με τη μέθοδο που έχει περιγραφεί από τους J. Łojewska, P. Miśkowiec, T. Łojewski, L.M. Proniewicz, Polym. Με τη μέθοδο του FTIR λήφθηκαν οι πιο άμεσες και κατανοητές πληροφορίες που αντιπροσώπευαν το δείγμα στο σύνολό του και που μπόρεσαν να χρησιμοποιηθούν τόσο για ποιοτικές όσο και για ποσοτικές αναλύσεις. Οι Hakateyama et al. χρησιμοποίησαν παστίλιες με KBr για την προετοιμασία δειγμάτων κυτταρίνης για πειράματα θερμότητας με τη χρήση FTIR in situ. Η επίδραση του KBr στην κυτταρίνη είναι δύσκολο να κριθεί καθώς μιλάμε για αλλαγές δυναμικότητας αρκετών kJ ή ακόμη λιγότερων που είναι χαρακτηριστικό των δεσμών υδρογόνου. Δεν είναι λοιπόν προφανές αν τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τους ερευνητές δείχνουν μετατόπιση των κορυφών του ίδιου του υδρογόνου ή απλά τη δημιουργία νέων κορυφών στο περιβάλλον του KBr.

Αυτό που είχαν κοινό όλα τα φάσματα είναι η μειούμενη κορυφή στα  $1640\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αναφέρεται στις δονήσεις κάμψης των μορίων δεσμευμένου νερού, η οποία στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτική αξιολόγηση των πειραμάτων ρόφησης/εκρόφησης του νερού. Παρατηρείται επίσης σταδιακή εξαφάνιση των δονήσεων στα  $3590\text{ cm}^{-1}$  και στα  $3200\text{ cm}^{-1}$  τόσο για τα δείγματα καθαρής κυτταρίνης από Φιλανδία όσο και για εκείνα από σχεδόν καθαρή κυτταρίνη (99,5 %) από Ολλανδία. Οι αμφιβολίες σχετικά με την πιθανή γήρανση του χαρτιού και της κυτταρίνης μετά από έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία μπορούν να αποκλεισθούν. Έχει ελεγχθεί ότι η σύντομη έκθεση (1 ώρα) και των δύο ειδών δειγμάτων σε υψηλή θερμοκρασία δεν προκαλεί αλλαγές στο φάσμα όταν η μέτρηση γίνεται σε ξηρή βάση και υπό κενό.

Έχει συμφωνηθεί ότι πάνω από τα  $3550\text{ cm}^{-1}$  το μοτίβο των δονήσεων αντανακλά περισσότερο τις ομάδες OH παρά τους δεσμούς υδρογόνου. Κάτω από τα  $3550\text{ cm}^{-1}$  οι δεσμοί υδρογόνου υψηλής ισχύς εμφανίζονται με μειούμενη συχνότητα. Συνολικά, οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου θεωρούνται ότι εμφανίζονται μεταξύ  $3230\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$  αντίθετα από ότι οι δακτύλιοι γλυκοπυρανόζης στις παράλληλες αλυσίδες κυτταρίνης, ενώ οι ενδομοριακοί δεσμοί εμφανίζονται μεταξύ  $3410\text{-}3460\text{ cm}^{-1}$  καθώς επίσης μεταξύ  $3330\text{-}3375\text{ cm}^{-1}$  στους γειτονικούς δακτύλιους γλυκοπυρανόζης. Κάποιοι από αυτούς είναι τυπικοί της κυτταρίνης I<sub>α</sub> ( $3240\text{ cm}^{-1}$ ) και κάποιοι της I<sub>β</sub> ( $3270\text{ cm}^{-1}$ ). Οι δονήσεις στρέψης του νερού λέγεται ότι εμφανίζονται στο φάσμα κοντά στα  $3610\text{ cm}^{-1}$ . Αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι οι βασικές κορυφές των δεσμών H που παρατηρούνται στο δίκτυο νερού-κυτταρίνης δεν είναι οι ίδιες με αυτές που παρατηρούνται για την κυτταρίνη μόνη της.

Ένα βασικό συμπέρασμα είναι επίσης ότι η παρουσία αέρα στην ατμόσφαιρα διευκολύνει τον σχηματισμό ασθενών ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου, πιθανώς πάνω από τα  $3500\text{ cm}^{-1}$ , στην κυτταρίνη κατά την εκρόφηση του νερού. Ακόμα και αν οι διαμοριακοί δεσμοί H εμφανιστούν στην περιοχή κάτω από τα  $3310\text{ cm}^{-1}$  επισκιάζονται από την επικρατούσα ρήξη των δεσμών H μεταξύ νερού και κυτταρίνης. Αυτό προτείνει ότι η βραχυπρόθεσμη έκθεση σε θερμική επεξεργασία δεν προκαλεί καμία αλλαγή στο διαμοριακό σύστημα των δεσμών H στην κυτταρίνη και έτσι δεν δίνει ώθηση στην ανακρυστάλλωση των άμορφων περιοχών στο χαρτί και στα δείγματα κυτταρίνης. Η ανακρυστάλλωση και η κατάργηση των κενών στο πολυεπίπεδο σύστημα οργάνωσης των ινών κυτταρίνης παρατηρήθηκε από τους Kato et al. μετά από γήρανση μεγάλης διάρκειας λόγω των αλλαγών που υπήρχαν στις

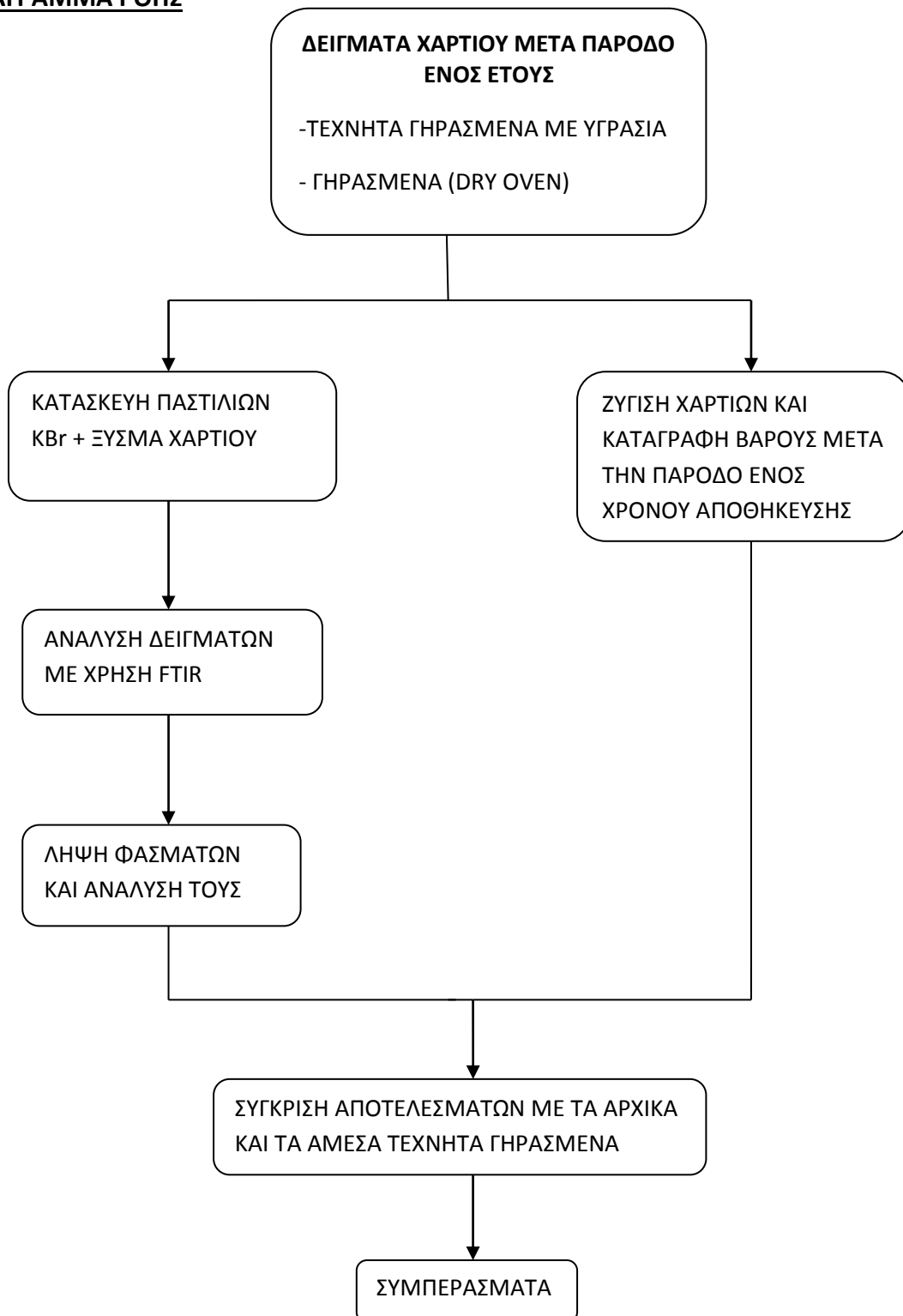
μηχανικές ιδιότητες και στη μορφολογία των δειγμάτων κυτταρίνης. Παρότι παρατηρείται ότι το δεσμευμένο νερό δεν είναι πια παρόν στην αυθεντική του μορφή στα δείγματα σε υψηλές θερμοκρασίες (εξαφάνιση της κορυφής στα  $1590\text{ cm}^{-1}$ ), τα απελευθερωμένα μόρια νερού μπορούν να εισχωρήσουν στους πόρους και στα κενά και με τον τρόπο αυτό οι άμορφες περιοχές χάνουν τη δομή της κυτταρίνης. Το απελευθερωμένο αλλά ακόμα παρόν νερό προφανώς εμποδίζει των σχηματισμό ασθενών δεσμών H στην κυτταρίνη που παρατηρούνται περίπου στα  $3500\text{ cm}^{-1}$  κατά την εκρόφηση σε αέρα.

Τέλος έχει αποδειχθεί ότι παρουσία αέρα δημιουργούνται νέοι δεσμοί υδρογόνου. Κάτω από τέτοιες συνθήκες, η διαδικασία ρόφησης είναι αναντιστρεπτή μετά από έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), η οποία προκαλεί μείωση της ικανότητας ρόφησης του νερού στο χαρτί. Σχετικά διαφορετική συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε καθαρούς υδρατμούς. Αυτό εξηγείται από την επίδραση του φαινομένου πλαστικοποίησης του νερού στην κυτταρίνη το οποίο εμποδίζει τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου στην κυτταρίνη.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι συνθήκες των δοκιμών γήρανσης προκαλούν συνήθως μη αναστρέψιμες αλλαγές στην κυτταρίνη που είναι διαφορετικές από εκείνες που προκύπτουν σε θάλαμο θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια φυσικής γήρανσης. Για το λόγο αυτό και σε αντίθεση με τις φυσικές αλλαγές, τέτοιες δοκιμές αντανακλούν τεχνητές παρά επιταχυνόμενες αλλαγές στο χαρτί.

Παρακάτω δίδεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας, αναφέρεται η δειγματοληψία των ποιοτήτων χαρτιών που αναφέρθηκαν και στο Θεωρητικό μέρος ενώ κατόπιν καταγράφεται ότι αφορά την FTIR και τη χρήση της σε δείγματα χαρτιών καθώς και η αρχή της μεθοδολογίας.

## ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ



## ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Τα είδη των δειγμάτων χαρτιού που χρησιμοποιήθηκαν στην εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθεί, είναι ακριβώς τα ίδια με εκείνα της διπλωματικής εργασίας που εκπονήθηκε με θέμα την τεχνική γήρανση του χαρτιού με υγρασία και σε ξηρό περιβάλλον. Η επιλογή αυτή αποσκοπεί στον έλεγχο μέσω της εξέτασης της δομής με FTIR της σταθερότητας των προϊόντων γήρανσης μετά την πάροδο ενός έτους και η εξαγωγή συγκρίσιμων αποτελεσμάτων των δύο διπλωματικών εργασιών, καθώς ανήκουν στον ίδιο θεματολογικό κύκλο. Εξαιρεση στα παραπάνω αποτελεί η προσθήκη του χαρτιού Whatman, ένα χαρτί που αποτελείται σχεδόν αμιγώς από κυτταρίνη και χρησιμοποιείται ως διηθητικό φίλτρο, συνήθως σε χημικές διεργασίες. Επιπλέον, ακολουθήθηκε και η ίδια αρίθμηση των δειγμάτων, με στόχο την πιο εύκολη και λειτουργική συγκριτική μελέτη πινάκων και διαγραμμάτων των γηρασμένων χαρτιών. Έτσι, λοιπόν, τα δείγματα χαρτιού είναι τα εξής:

- ❖ Δείγμα 1 : χαρτί ENKR
- ❖ Δείγμα 2 : χαρτί Schoeller ματ
- ❖ Δείγμα 3 : χαρτί ελευθέρου σχεδίου
- ❖ Δείγμα 4 : χαρτί Bristol
- ❖ Δείγμα 5 : χαρτί Canson
- ❖ Δείγμα 6 : χαρτί Schoeller γυαλιστερό
- ❖ Δείγμα 7 : χαρτί μπλε τετραδίου με γραμμές
- ❖ Δείγμα 8 : χαρτί μπλε τετραδίου χωρίς γραμμές
- ❖ Δείγμα 9 : στρατσόχαρτο
- ❖ Δείγμα 10 : χαρτί από μπλοκ με γραμμές
- ❖ Δείγμα 11 : χαρτί από μπλοκ χωρίς γραμμές
- ❖ Δείγμα 12 : φίλτρο καφέ
- ❖ Δείγμα 13 : Whatman

Τα δείγματα 1, 2, 3 χρησιμοποιούνται ως χαρτιά για σχεδίαση, τα δείγματα 4, 5, 6 είναι χαρτιά κατάλληλα για ζωγραφική (πιο συγκεκριμένα για υδατογραφία), ενώ τα δείγματα 7, 8, 9, 10, 11, είναι κατάλληλα για γραφή. Τα δείγματα 12 και 13, όντας φίλτρα και αποτελούμενα κατά κύριο λόγο από καθαρή κυτταρίνη, θεωρούνται χαρτιά εξαιρετικής ποιότητας που μπορούν να χρησιμεύσουν και σαν πρότυπα δείγματα σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Η επιλογή των δειγμάτων χαρτιού που εξετάστηκαν, καθώς και ο τρόπος κοπής τους και γενικότερης συμπεριφοράς προς αυτά, ακολουθούν το πρότυπο ASTM D 585-97 (2007).

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, τα δείγματα εξετάστηκαν με τη βοήθεια της υπέρυθρης φασματοσκοπία παραμένοντας σε στερεά κατάσταση. Συγκεκριμένα, από την επιφάνεια των δειγμάτων χαρτιού αφαιρέθηκε μέσω τριβής ένα μέρος τους το οποίο είχε νηματοειδή υφή. Από αυτό, 4 mg ομοιογενοποιήθηκαν με περίπου 936,5 mg KBr κοκκομετρίας <10μm, πιέστηκαν σε υδραυλική πρέσα και δημιουργήθηκαν παστίλιες.

Παρακάτω δίδονται περιληπτικά μερικά στοιχεία για τις μετρήσεις οι οποίες θα ακολουθήσουν:

Η κρυσταλλικότητα αποτελεί παράγοντα γήρανσης σε πολλά αντικείμενα πολιτισμικής αξίας που αποτελούνται από κυτταρικές ίνες και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στην επεξήγηση αποτελεσμάτων επιταχυνόμενης γήρανσης.

Έχει πραγματοποιηθεί έρευνα από πολλούς συντηρητές τις τελευταίες δεκαετίες σχετικά με την χημική αλλαγή της κυτταρίνης λόγω των επεμβάσεων συντήρησης ή λόγω της αλλοίωσης που υφίσταται κάποιο αντικείμενο εξαιτίας της γήρανσης (Zervos 2006). Η ατόφια κυτταρίνη αποτελείται από ένα κρυσταλλικό και από άμορφο κομμάτι. Το κρυσταλλικό μέρος έχει πέντε πολυμορφικές εκδοχές: την κυτταρίνη I<sub>α</sub>, I<sub>β</sub>, II, III και IV .

Ο δείκτης κρυσταλλικότητας (CI ,crystallinity index) ορίζεται ως η σχετική ποσότητα κρυσταλλικότητας στα τοιχώματα των φυτικών κυττάρων και μετριέται με τη βοήθεια του FTIR. Η κυτταρίνη I<sub>α</sub> διαθέτει τρικλινή μοναδιαία κυψελίδα και η I<sub>β</sub> μονοκλινή. Η πρώτη είναι χαρακτηριστική στην περίπτωση κατώτερων φυτών και βακτηριακής κυτταρίνης ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε ανώτερα φυτά (Atalla 1990 ,Atalla and Sogai 2005).

Ο τρόπος κατεργασίας του χαρτιού επιδρά στο δείκτη κρυσταλλικότητας. Για παράδειγμα χαρτιά που έχουν υποστεί θερμικό κύκλο kraft cook παρουσιάζουν αύξηση της κρυσταλλικότητας όπως μετρήθηκε με τη βοήθεια ακτινών Χ. Το εύρος των κορυφών μειωνόταν καθώς αυξανόταν το μέγεθος των κρυσταλλικών περιοχών. Οι ίνες των χαρτιών που έχουν υποστεί την παραπάνω κατεργασία έχουν κατώτερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με χαρτιά των οποίων οι ίνες δεν έχουν περάσει από θερμικό κύκλο (Atalla 1981).

Βρέθηκε ακόμη ότι η αύξηση της κρυσταλλικότητας επιφέρει αύξηση της ευθραυστότητας καθώς στις πιο διατεταγμένες περιοχές υπάρχει λιγότερη ελευθερία προκειμένου να απορροφηθεί η ενέργεια μηχανικής παραμόρφωσης με ελαστικό τρόπο συγκριτικά με τις άμορφες περιοχές όπου υπάρχει μεγαλύτερη ελευθερία κινήσεων. Έτσι με αύξηση της κρυσταλλικότητας εξαιτίας του θερμικού κύκλου ,απορροφάται λιγότερη ενέργεια εφελκυσμού και ως εκ τούτου μειώνεται ο βαθμός πολυμερισμού (CDP).

Η μείωση αυτή του DP ενός πολυμερούς με διάσπαση της αλυσίδας ως αποτέλεσμα της αύξησης της κρυσταλλικότητας σε ημικρυσταλλικά πολυμερή, όπως η κυτταρίνη, αποτελεί γενικό φαινόμενο (Grassie and Scott 1985).

Η κρυσταλλικότητα μπορεί να αξιολογηθεί με τη βοήθεια του FTIR και ο CI ως ο λόγος της κορυφής που αντιστοιχεί στα 1372 cm<sup>-1</sup> προς την κορυφή που αντιστοιχεί στα 2900 cm<sup>-1</sup>.

Επίσης οι Daniels et al. το 1986 μελέτησαν αν η υγρή επεξεργασία κατά τη συντήρηση χαρτιού μπορεί να αυξήσει τη κρυσταλλικότητα και γι'αυτό το λόγο πραγματοποίησαν διεργασία που περιελάμβανε υδατική επεξεργασία χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του

ασβεστίου για αποξινισμό, υποχλωριώδες νάτριο , διάλυμα διοξειδίου του θείου για λεύκανση και διάλυμα μορφολίνης με N-μεθυλο-2 –πυρρολιδόνη.

Τα αποτελέσματα με τη βοήθεια της χρήσης του FTIR έδειξαν ότι οι συντηρητές χαρτιού θα πρέπει κατά τη συντήρηση να λαμβάνουν υπόψιν παράγοντες όπως ανακυκλούμενη σχετική υγρασία καθώς και η προεργασία με οξύ ειδικά σε περιπτώσεις δειγμάτων που έχουν υποστεί σε κάποιο βαθμό όξινη υδρόλυση. Συγκεκριμένα ,πρέπει να μη παραβλέπεται το γεγονός ότι η κρυσταλλικότητα αυξάνεται με εφαρμογή ανακυκλούμενης σχετικής υγρασίας κατά τη διάρκεια επιταχυνόμενης γήρανσης συγκριτικά με σταθερή σχετική υγρασία. Μ ε τον ίδιο τρόπο επιδρά και η προεργασία με οξύ.

Οι διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα σε γερασμένα και νέα αντικείμενα, που προέρχονται από διαφορετικές πηγές παρέχουν μια βάση για τη διαμόρφωση μεθόδου ‘δαχτυλικού αποτυπώματος’ προκειμένου να γίνει διαχωρισμός των χαρτιών σε διαφορετικές οικογένειες . Οι μετρήσεις του λόγου ανάπτυξης της ζώνης καρβονυλίου κατά τη διάρκεια της γήρανσης σε αέρα δίνει ενέργεια ενεργοποίησης 98 kJ/mol για οξείδωση της κυτταρίνης. Εφαρμόζοντας NIR μέθοδο σε συνδυασμό με FTIR σε γηρασμένη κυτταρίνη δίνεται μια συσχέτιση 0,994 μεταξύ φάσματος και χρόνου γήρανσης με σφάλμα πρόβλεψης 95 ώρες για δείγματα γηρασμένα πάνω από 3000 ώρες.

Οι M. Ali, A.M. Emsley , H. Herman και R.J. Heywood έκαναν μια προσπάθεια να αξιολογήσουν κατά πόσο το FTIR μπορεί να καταγράψει τη γήρανση προκειμένου η βιομηχανία να μετρήσει τη γηρασμένη κατάσταση ενός χαρτιού, κατά προτίμηση *in situ*, ώστε να καθοριστεί αν πρέπει να προσφύγει σε επεμβάσεις συντήρησης πριν το χαρτί αστοχήσει λόγω απώλειας μηχανικής ακεραιότητας εξαιτίας της θερμότητας, υγρασίας και αέρα.

Η κυτταρίνη έχει μετρηθεί ευρέως με FTIR ενώ η χρήση παραγώγου φάσματος δίνει πιο σαφείς κορυφές και η ανάγνωσή τους είναι ευκολότερη. Ορισμένες κορυφές έχει παρατηρηθεί ότι αλλάζουν σε αντίθετες κατευθύνσεις με αλλαγή στη κρυσταλλικότητα και αυτή η στροφή μπορεί να μετρηθεί και να θεωρηθεί σα δείκτης κρυσταλλικότητας (CI).

Η χρήση του FTIR σε συνδυασμό με NIR είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική εκτίμησης της ηλικίας ενός χαρτιού. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε μορφή λωρίδων (περίπου 5×20 mm<sup>2</sup> ) τα οποία ξηράθηκαν και εκτέθηκαν σε D<sub>2</sub>O ενώ εξετάστηκαν με χρήση ATR κρυστάλλου. Η χρήση του D<sub>2</sub>O έγινε προκειμένου να αντικατασταθεί το ελεύθερο νερό το οποίο βρίσκεται στο χαρτί και το οποίο απορροφά στην ίδια περιοχή με το βαρύ νερό.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ζώνη στρέψης του καρβονυλίου αυξάνεται με τη γήρανση όπως επίσης και η κρυσταλλικότητα ειδικά στα πρώτα στάδια της γήρανσης και όχι με περαιτέρω γήρανση . Όσο αυξάνεται ο χρόνος γήρανσης, ο σχηματισμός παράγωγων εστέρων επίσης αυξάνεται ενώ παρατηρείται σταθερή μείωση της συγκέντρωσης δέκτη – OH στο χαρτί.

Στην περιοχή μεταξύ 1600-1700 cm<sup>-1</sup> διαπιστώνεται μια αύξηση, η οποία αποδίδεται στη γήρανση. Οι αλλαγές αυτές μπορεί να επισκιάζονται λόγω παρουσίας στρέψης O-H από

ελεύθερο νερό κοντά στα  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Αυτή η κορυφή μπορεί να μετατοπιστεί σε χαμηλότερο μήκος κύματος αν το νερό αντικατασταθεί με βαρύ νερό. Με τον τρόπο αυτό η κορυφή γήρανσης στα  $1710\text{ cm}^{-1}$  θα είναι πιο καθαρή.

Συνεπώς με τη βοήθεια του FTIR παρατηρήθηκε ότι οι κορυφές μεταξύ  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  αποτελούν κορυφές λόγω οξείδωσης κυτταρίνης και άρα αντιπροσωπεύουν τη γήρανση ενώ η κορυφή στα  $1600\text{ cm}^{-1}$  αποτελεί κορυφή καρβοξυλίου η οποία αυξάνεται με περαιτέρω γήρανση.

## ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ

### *Αρχή της μεθόδου*

Η φασματομετρία υπερύθρου είναι μια οπτική μέθοδος και στηρίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Η υπέρυθρη φασματομετρία διερευνά τις μοριακές δονήσεις (τάσης ή κάμψης) και μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη δομή της ουσίας. Κατάλληλες προς προσδιορισμό ενώσεις, είναι αυτές που παρουσιάζουν διπολική ροπή και μη γραμμικότητα. Έτσι, με την πρόσπτωση ακτινοβολίας πάνω σε τέτοιου είδους δείγμα, μεταβάλλεται η ενεργειακή του κατάσταση, με αποτέλεσμα τη δόνηση, την περιστροφή ή τη μεταβολή των γωνιών του δεσμού του μορίου. Κατά συνέπεια, τα κρυσταλλικά άλατα αποτελούν ανενεργές ενώσεις για τη μέθοδο αυτή μιας και δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή. Για το λόγο αυτό, κρυσταλλικά άλατα, όπως  $\text{NaCl}$  ή  $\text{KBr}$  χρησιμοποιούνται για την κατασκευή κυψελίδων υγρού για το όργανο IR.

Γενικά το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση για τη διαλεύκανση της δομής μιας ένωσης, δηλαδή για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και τη διάταξή τους στο χώρο, δίνοντας το «δακτυλικό αποτύπωμα» μιας ουσίας. Πιο συγκεκριμένα, σε ένα τυπικό φάσμα υπέρυθρης φασματομετρίας διακρίνουμε δύο περιοχές, αυτή των χαρακτηριστικών ομάδων ( $4000 - 1400\text{ cm}^{-1}$ ) που οι ζώνες απορρόφησης οφείλονται στη δόνηση ομάδων και στην περιοχή  $1400 - 600\text{ cm}^{-1}$  όπου οι απορροφήσεις σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου και η περιοχή αυτή αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμα» της κάθε ένωσης. Από την άλλη πλευρά επειδή το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων, προκύπτουν από το IR φάσμα πληροφορίες και ως προς τη συγκέντρωση ενός συστατικού σε ένα δείγμα, συγκρίνοντας το βάθος μιας χαρακτηριστικής ταινίας ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του προς ανάλυση συστατικού.

Υπέρυθρη (IR) ακτινοβολία αναφέρεται ευρέως σε εκείνο το μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μεταξύ της ορατής περιοχής και της περιοχής των μικροκυμάτων. Μεγαλύτερη σημασία για τον χημικό έχει το περιορισμένο τμήμα μεταξύ  $4000$  και  $400\text{ cm}^{-1}$ . Έχει υπάρξει κάποιο ενδιαφέρον στη κοντινή υπέρυθρη περιοχή ( $14,290\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) και στην μακρινή περιοχή ( $700\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ).

Από τη σύντομη συζήτηση που θα ακολουθήσει είναι φανερό ότι ακόμα και το απλούστατο μόριο μπορεί να δώσει ένα πολύ περίπλοκο φάσμα. Ο χημικός εκμεταλλεύεται από αυτή την πολυπλοκότητα όταν συγκρίνει το φάσμα από ένα άγνωστο δείγμα με εκείνο ενός αυθεντικού. Μια συσχέτιση κορυφή με κορυφή είναι η εξαιρετική απόδειξη ταυτότητας. Είναι απίθανο δύο δείγματα, εκτός αν είναι εναντιομερή, να δώσουν ακριβώς το ίδιο φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Παρά το γεγονός ότι το φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικό ενός ολόκληρου μορίου, είναι αλήθεια ότι ορισμένες ομάδες ατόμων δίνουν ίδιες ή κοντινές κορυφές στην ίδια συχνότητα ασχέτως από την δομή του υπόλοιπου μορίου. Η διατήρηση αυτών των χαρακτηριστικών κορυφών επιτρέπουν στο χημικό να αποκτήσει χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή με απλό έλεγχο και αναφορά σε γενικευμένα διαγράμματα χαρακτηριστικών ομάδων συχνοτήτων. Θα μπορούσε κανείς να βασιστεί σε μεγάλο βαθμό σε αυτές τις χαρακτηριστικές ομάδες συχνοτήτων.

Από τη στιγμή που δε βασιζόμαστε μόνο στο φάσμα υπέρυθρου για ταυτοποίηση, δεν απαιτείται λεπτομερής ανάλυση του φάσματος. Επειδή τα περισσότερα ακαδημαϊκά και βιομηχανικά εργαστήρια καθιστούν τα φασματομέτρα υπέρυθρης ακτινοβολίας διαθέσιμα ως εργαλεία για το χημικό, μπορούμε να περιγράψουμε οργανολογία και προετοιμασία δείγματος σχετικά αναλυτικά.

Η σημασία της φασματοσκοπίας υπέρυθρου ως εργαλείο είναι εμφανής από τον αριθμό των βιβλίων των βιβλίων που είναι αφιερωμένα ολόκληρα ή μέρος αυτών σε συζητήσεις γύρω από εφαρμογές της φασματοσκοπίας υπέρυθρου.

Υπέρυθρη ακτινοβολία συχνοτήτων μικρότερων από  $100\text{ cm}^{-1}$  απορροφάται και μετατρέπεται από ένα οργανικό μόριο σε ενέργεια μοριακής περιστροφής. Αυτή η απορρόφηση είναι επιπλέον κβαντισμένη αλλά τα παλμικά φάσματα εμφανίζονται σαν ζώνες παρά σαν γραμμές διότι μια παλμική αλλαγή ενέργειας συνοδεύεται από αριθμό περιστροφικών αλλαγών ενέργειας. Αυτές ακριβώς οι παλμικές-περιστροφικές ζώνες, οι οποίες εμφανίζονται μεταξύ  $4000$  και  $400\text{ cm}^{-1}$ , είναι που έχουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Η συχνότητα ή ο κυματαριθμός της απορρόφησης εξαρτάται από τις σχετικές μάζες των ατόμων, τις σταθερές δυνάμεων των δεσμών και τη γεωμετρία των ατόμων.

Η θέση των ζωνών σε ένα υπέρυθρο φάσμα εμφανίζεται σαν κυματαριθμός και η μονάδα μέτρησης το  $\text{cm}^{-1}$ , αυτή η μονάδα είναι ανάλογη της ενέργειας την δόνησης και τα σύγχρονα μηχανήματα είναι γραμμικά με τα αμοιβαία εκατοστά. Το μήκος κύματος χρησιμοποιήθηκε σε παλαιότερη βιβλιογραφία σε μικρόμετρα. Οι κυματαριθμοί συνδέονται με το μήκος κύματος με την εξής αναλογία:

$$\text{cm}^{-1} = 10^4/\mu\text{m}$$

Σημείωση ότι οι κυματαριθμοί καλούνται συχνά και συχνότητες. Ωστόσο είναι λάθος από τη στιγμή που οι κυματαριθμοί ( $\text{cm}^{-1}$ ) είναι ίσοι με  $1 \cdot 10^4/\lambda$  σε μονάδες  $\mu\text{m}$  ενώ συχνότητες (Hz) είναι ίσα με  $c/\lambda$  σε  $\text{cm}$ ,  $c$  η ταχύτητα του φωτός ( $3 \cdot 10^{10}\text{ cm/s}$ ).



Οι ζώνες απορρόφησης μπορούν να εκφραστούν είτε ως διαπερατότητα ( transmittance) ,T, είτε ως απορρόφηση (absorbance), A. Η διαπερατότητα είναι ο λόγος της ισχύς της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα. Η απορρόφηση είναι ο λογάριθμος στη βάση του δέκα του αντίστροφου της διαπερατότητας  $A = \log_{10} (1/T)$ . Οι χημικοί συνήθως αναφέρονται στην ένταση με όρους s=strong, m= medium, w= weak.

Υπάρχουν δύο ειδών δονήσεις μορίων: στρέψη και κάμψη. Η στρέψη είναι μια ρυθμική κίνηση κατά μήκος του άξονα του δεσμού τέτοια ώστε η διαμοριακή απόσταση να μεγαλώνει ή να μικραίνει. Η κάμψη μπορεί να περιλαμβάνει αλλαγή στη γωνία του δεσμού μεταξύ δεσμών με ένα κοινό άτομο ή κίνηση ομάδας ατόμων σε σχέση με το υπόλοιπο του μορίου χωρίς κίνηση των ατόμων της ομάδας το ένα σε σχέση με το άλλο.

Μόνο αυτές οι δονήσεις που έχουν αποτέλεσμα μια ρυθμική αλλαγή στη διπολική ροπή του μορίου γίνονται αντιληπτές στο IR. Το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, που παράγεται από την αλλαγή κατανομής φορτίου που συνοδεύεται από δόνηση την ενώνει με το ταλαντευόμενο ηλεκτρικό πεδίο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Ένα μόριο έχει πολλούς βαθμούς ελευθερίας όπως οι συνολικοί βαθμοί ελευθερίας του κάθε μεμονωμένου ατόμου του. Κάθε άτομο έχει τρεις βαθμούς ελευθερίας που αντιστοιχούν σε καρτεσιανές συντεταγμένες ( x , y , z ) απαραίτητες για να περιγράψουν τη θέση του σε σχέση με τα άλλα άτομα του μορίου. Ένα μόριο με n άτομα έχει ως εκ τούτου 3n βαθμούς ελευθερίας. Για μη γραμμικά μόρια , τρεις βαθμοί ελευθερίας περιγράφουν περιστροφή και τρεις translation , οι εναπομείναντες 3n-6 βαθμοί ελευθερίας είναι βαθμοί δόνησης ή θεμελιώδους δόνησης. Γραμμικά μόρια έχουν 3n-5 δονητικούς βαθμούς ελευθερίας , μόλις δύο βαθμοί ελευθερίας απαιτούνται για να περιγράψουν περιστροφή.

Θεμελιώδεις δονήσεις δε περιλαμβάνει αλλαγή στο κέντρο βαρύτητας του μορίου. Οι τρεις θεμελιώδεις δονήσεις για μη γραμμικό , τριατομικό μόριο νερού μπορεί να απεικονιστεί ως:

- Συμμετρική στρέψη  $3652 \text{ cm}^{-1}$
- Ασύμμετρη στρέψη  $3756 \text{ cm}^{-1}$
- Ψαλίδισμα  $1596 \text{ cm}^{-1}$

Το μόριο διοξείδιο του άνθρακα είναι γραμμικό και έχει τρία άτομα, ως εκ τούτου έχουν τέσσερις θεμελιώδεις δονήσεις  $[(3*3)-5]$ .

Η συμμετρική στρέψη είναι ανενεργή στο IR από τη στιγμή που δεν παράγει καμία αλλαγή στη διπολική ροπή του μορίου. Οι δονήσεις κάμψης στα  $2350$  και  $666 \text{ cm}^{-1}$  είναι ισοδύναμες και είναι τα επιλύοντα συστατικά της κίνησης της κάμψης προσανατολισμένη σε κάθε γωνία του διαπυρηνικού άξονα, έχουν την ίδια συχνότητα και λέγεται ότι είναι διπλά εκφυλισμένες.

Οι ποικίλοι τρόποι κάμψης και στρέψης για ένα AX<sub>2</sub> ομάδα εμφανίζονται ως τμήμα ενός , μορίου για παράδειγμα μια CH<sub>2</sub> ομάδα σε ένα μόριο υδρογονάνθρακα. Ο 3n-6 κανόνας δεν εφαρμόζεται από τη στιγμή που η ομάδα CH<sub>2</sub> εκπροσωπεί μόνο ένα τμήμα του μορίου.

Ο θεωρητικός αριθμός των θεμελιωδών δονήσεων σπάνια θα παρατηρηθεί γιατί απόηχοι (πολλαπλοί μιας δοσμένης συχνότητας ) και συνδυασμός ήχων (άθροισμα δυο άλλων δονήσεων) αυξάνουν τον αριθμό των ζωνών ενώ άλλα φαινόμενα μειώνουν αυτό. Τα ακόλουθα θα μειώσουν αυτό τον θεωρητικό αριθμό.

- Θεμελιώδεις συχνότητες που πέφτουν έξω από την περιοχή 4000-400 cm<sup>-1</sup>.
- Θεμελιώδεις ζώνες που είναι πολύ ασθενείς για να μπορούν να παρατηρηθούν.
- Θεμελιώδεις δονήσεις που είναι πολύ κοντινές και έτσι συναυξάνονται.
- Η ύπαρξη εκφυλισμένης ζώνης από αρκετές απορροφήσεις της ίδιας συχνότητας σε άκρως συμμετρικά μόρια.
- Η αποτυχία ορισμένων θεμελιωδών δονήσεων να εμφανίζονται στο IR εξαιτίας της απουσίας αλλαγής στη διπολική ροπή.

Εργασίες για συχνότητες στρέψης μπορούν να προσεγγιστούν με τη βοήθεια του νόμου του Hook. Στην εφαρμογή του νόμου, δύο άτομα και ο συνδυαστικός δεσμός τους μεταχειρίζεται σαν απλός ταλαντωτής αποτελούμενος από δύο μάζες ενωμένες με ένα σχοινί. Η ακόλουθη εξίσωση , προέρχεται από το νόμο του Hook, δηλώνει τη σχέση μεταξύ συχνότητας ταλάντωσης , ατομικών μαζών και σταθερά δύναμης του δεσμού.

$$v = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{f}{\frac{M_x M_y}{M_x + M_y}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Όπου v= η συχνότητα δόνησης σε cm<sup>-1</sup>

c= ταχύτητα του φωτός σε cm/s

f= σταθερά δύναμης δεσμού σε dyne/cm

*M<sub>x</sub> και M<sub>y</sub>* μάζα σε γραμμάρια των ατόμων x και y αντίστοιχα.

Η τιμή της f είναι περίπου 5\*10 dyne/cm για μονούς δεσμούς και περίπου δύο και τρεις φορές η τιμή αυτή για διπλούς και τριπλούς δεσμούς αντίστοιχα.

Εφαρμογή της μεθόδου στη στρέψη C-H χρησιμοποιώντας 19,8\*10<sup>-24</sup> και 1,64\*10<sup>-24</sup> g σαν τιμές μάζας για C και H αντίστοιχα, τοποθετεί τη συχνότητα της δόνησης του δεσμού C-H στα 3040 cm<sup>-1</sup>. Στην πραγματικότητα οι δονήσεις στρέψης C-H ,συνδεδεμένες με τις ομάδες του μεθυλίου και του μεθυλενίου , παρατηρούνται γενικά ανάμεσα 2960 και 2850 cm<sup>-1</sup>. Ο υπολογισμός δεν είναι εξαιρετικά ακριβής καθώς επιδράσεις προερχόμενες από το περιβάλλον του C-H μέσα στο μόριο έχουν αγνοηθεί. Η συχνότητα της απορρόφησης του IR συχνά χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των σταθερών της δύναμης των δεσμών.

Η αλλαγή στη συχνότητα απορρόφησης που ακολουθεί τη δευτερίωση χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της συχνότητας στρέψης του C-H. Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να εκτιμηθεί η αλλαγή στη συχνότητα στρέψης ως

αποτέλεσμα της δευτερίωσης. Ο όρος  $\frac{M_x M_y}{M_x + M_y}$  μπορεί να είναι ισοδύναμος με  $\frac{M_C M_H}{M_C + M_H}$  για την χημική ένωση C-H. Από τη στιγμή που  $M_C \gg M_H$ , αυτός ο όρος είναι σχεδόν ίσος με

$M_C M_H / M_C$  ή με το  $M_H$ . Ωστόσο για την ένωση C-D ο όρος είναι ίσος με το  $M_D$ , η συχνότητα με τη εφαρμογή του νόμου του Hooke αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της μάζας του ισότοπου του υδρογόνου, και ο λόγος της συχνότητας κάμψης του C-H προς C-D πρέπει να είναι ίση με  $\sqrt{2}$ . Αν ο λόγος των συχνοτήτων μετά τη δευτερίωση είναι αρκετά μικρότερος από  $\sqrt{2}$  μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι δονήσεις δεν είναι απλά δονήσεις στρέψης του C-H αλλά περισσότερο μια ανάμεικτη δόνηση που περιλαμβάνει αλληλεπίδραση με κάποια άλλη δόνηση.

Πίνακας 4 : Τύποι χημικών δεσμών και περιοχές απορρόφησης

ΤΥΠΟΣ ΔΕΣΜΟΥ	ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-C, C-O, C-N	1300-800
C=C, C=O, C=N, N=O	1900-1500
$\text{C}\equiv\text{C}$ , $\text{C}\equiv\text{N}$	2300-2000
C-H, O-H, N-H	3800-2700

Για να προσεγγιστούν οι συχνότητες δόνησης στρέψης ενός δεσμού με το νόμο του Hooke, οι σχετικές συνεισφορές των δυνάμεων των δεσμών και των ατομικών δεσμών πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν. Για παράδειγμα μια επιφανειακή σύγκριση της ομάδας C-H με αυτή F-H, στη βάση των ατομικών μαζών, μπορεί να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι η συχνότητα στρέψης του δεσμού F-H μπορεί να εμφανιστεί χαμηλότερη σε σχέση με αυτή του δεσμού C-H. Ωστόσο, η αύξηση στη σταθερά δύναμης από αριστερά προς τα δεξιά κατά μήκος των δύο πρώτων σειρών του περιοδικού πίνακα έχει μεγαλύτερη επίδραση από ότι η αύξηση της μάζας. Έτσι, η ομάδα F-H απορροφά σε μεγαλύτερη συχνότητα ( $4138 \text{ cm}^{-1}$ ) από ότι η ομάδα C-H ( $3040 \text{ cm}^{-1}$ ).

Γενικά, λειτουργικές ομάδες που έχουν ένα ισχυρό δίπολο προκαλούν αυξάνουν τις ισχυρές απορροφήσεις στο IR.

#### Συζευγμένες αλληλεπιδράσεις

Όταν δύο ταλαντωτές δεσμού μοιράζονται ένα κοινό άτομο, σπάνια συμπεριφέρονται σαν ανεξάρτητοι ταλαντωτές εκτός αν οι συχνότητες του κάθε ταλαντωτή μεμονωμένα είναι πολύ διαφορετικές. Αυτό γιατί υπάρχει μηχανική αλληλεπίδραση μεταξύ των ταλαντωτών.

Για παράδειγμα το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα το οποίο αποτελείται από δύο δεσμούς C=O με ένα κοινό άτομο άνθρακα, έχει δυο θεμελιώδεις δονήσεις στρέψης : μια ασύμμετρη και μια συμμετρική.

Ο συμμετρικός τρόπος στρέψης αποτελείται από μια στρέψη σε φάση ή από συμβολή των δεσμών C-O, και η απορρόφηση προκύπτει σε μήκος κύματος μεγαλύτερο από αυτό που παρατηρείται στην ομάδα του καρβονυλίου σε μια αλειφατική κετόνη. Ο συμμετρικός τρόπος στρέψης δεν προκαλεί καμία αλλαγή στη διπολική ροπή ( $\mu$ ) του μορίου και γιαυτό είναι ανενεργός στο IR, αλλά μπορεί να παρατηρηθεί στο φασματόμετρο Raman κοντά στα  $1340\text{ cm}^{-1}$ . Στον ασύμμετρο τρόπο στρέψης, οι δυο δεσμοί C-O παθαίνουν στρέψη σε διαφορετική φάση, ο ένας δεσμός C=O παθαίνει στρέψη ενώ ο άλλος συστέλλεται. Ο ασύμμετρος τρόπος στρέψης, από τη στιγμή που προκαλεί αλλαγή στη διπολική ροπή, είναι ενεργός στο IR, η απορρόφηση ( $2350\text{ cm}^{-1}$ ) είναι σε υψηλότερη συχνότητα (μικρότερο μήκος κύματος) από ότι παρατηρείται για την ομάδα του καρβονυλίου στην αλειφατική κετόνη.



Συμμετρικός  $\mu=0$       Ασύμμετρος  $\mu\neq 0$

Η διαφορά στη συχνότητα απορρόφησης στο καρβονύλιο εμφανίζεται από τα αποτελέσματα του διοξειδίου άνθρακα λόγω ισχυρής μηχανικής αλληλεπίδρασης. Αντίθετα, δυο ομάδες καρβονυλίου κετόνης χωριζόμενα από ένα ή περισσότερα άτομα καρβονυλίου δείχνουν φυσιολογική απορρόφηση καρβονυλίου κοντά στα  $1715\text{ cm}^{-1}$  εξαιτίας υπολογίσιμης αλληλεπίδρασης από παρεμβαίνοντα άτομα άνθρακα.

Η αλληλεπίδραση υπολογίζεται για τις δύο ζώνες στρέψης N-H στην περιοχή  $3497\text{--}3077\text{ cm}^{-1}$  στο φάσμα της πρωτοταγούς αμίνης και του πρωτοταγούς αμιδίου, για τις ζώνες στρέψης των δύο C=O στην περιοχή  $1818\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  στο φάσμα του ανυδρίτη του καρβοξυλίου και του ιμιδίου, και για τις ζώνες των κάμψεων των δυο C-H στην περιοχή  $3000\text{--}2760\text{ cm}^{-1}$  για τις δυο ομάδες μεθυλίου και μεθυλενίου.

Χρήσιμες ζώνες συχνοτήτων χαρακτηριστικών ομάδων συχνά περιλαμβάνουν αλληλοεπικαλυπτόμενες δονήσεις. Το φάσμα των αλκοολών έχει ισχυρή ζώνη στη περιοχή μεταξύ  $1260$  και  $1000\text{ cm}^{-1}$ , η οποία έχει ορισθεί ως "ζώνη στρέψης C-O". Στο φάσμα της μεθανόλης αυτή η ζώνη βρίσκεται στα  $1034\text{ cm}^{-1}$ , στο φάσμα της εθανόλης προκύπτει στα  $1053\text{ cm}^{-1}$ . Διακλάδωση και ακορεστότητα παράγει απορρόφηση χαρακτηριστική αυτών των δομών (βλ. αλκοόλες). Είναι προφανές ότι δεν έχουμε να κάνουμε με μεμονωμένη δόνηση στρέψης C-O, αλλά περισσότερο με συνδυασμένη ασύμμετρη δόνηση που περιλαμβάνει στρέψη του C-C-O.

Δονήσεις που προέρχονται από αλλαγές στην γωνία του δεσμού συχνά ζευγαρώνουν με τρόπο παρόμοιο με αυτό των δονήσεων στρέψης. Έτσι, οι εκτός επιπέδου συμμετρίας συχνότητες κάμψης του δακτυλίου C-H των αρωματικών μορίων εξαρτώνται από τον αριθμό των γειτονικών ατόμων υδρογόνου στον δακτύλιο, σύζευξη μεταξύ των ατόμων υδρογόνου επηρεάζεται από την κάμψη του δεσμού C-C στον δακτύλιο στον οποίο τα άτομα υδρογόνου είναι συνδεδεμένα.

Η αλληλεπίδραση προερχόμενη από ζεύξη δονήσεων κάμψης και στρέψης απεικονίζεται από την απορρόφηση δευτερογενών ακυκλικών αμιδίων. Τα δευτερογενή ακυκλικά αμίδια, τα οποία υφίστανται κατά κύριο λόγο στην trans διαμόρφωση, παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή  $1563-1515\text{ cm}^{-1}$ . Αυτή η απορρόφηση περιλαμβάνει ζεύξη της κάμψης του N-H και της δόνησης στρέψης του C-N.

Οι απαιτήσεις για αποτελεσματική αλληλεπίδραση ζεύξης συνοψίζονται ως εξής:

1. Οι δονήσεις πρέπει να είναι του ίδιου είδους συμμετρίας αν πρόκειται να προκύψει αλληλεπίδραση.
2. Ισχυρές ζεύξεις μεταξύ δονήσεων στρέψης απαιτούν ένα κοινό άτομο μεταξύ των ομάδων.
3. Η αλληλεπίδραση είναι ισχυρότερη όταν οι συζευγμένες ομάδες απορροφούν μεμονωμένα κοντά στις ίδιες συχνότητες.
4. Ζεύξη μεταξύ δονήσεων στρέψης και κάμψης μπορούν να προκύψουν αν ο δεσμός στρέψης σχηματίζει τη μια πλευρά της μεταβαλλόμενης γωνίας.
5. Ένας κοινός δεσμός απαιτείται για τη ζεύξη δονήσεων κάμψης.
6. Η ζεύξη είναι αμελητέα όταν οι ομάδες είναι χωρισμένες από ένα ή περισσότερα άτομα άνθρακα και οι δονήσεις είναι από κοινού κάθετες.

Όπως έχουμε δει στη συζήτηση των αλληλεπιδράσεων, σύζευξη δύο θεμελιωδών τρόπων δόνησης θα πράξει δύο νέους τρόπους σύζευξης, με συχνότητες υψηλότερες και χαμηλότερες από αυτές που παρατηρήθηκαν όταν απουσίαζαν οι δονήσεις. Αλληλεπίδραση μπορεί επίσης να προκύψει μεταξύ θεμελιωδών δονήσεων και αρμονικών ήχων ή συνδυασμό τονικών δονήσεων. Τέτοια αλληλεπίδραση είναι γνωστή ως συντονισμός Fermi. Ένα παράδειγμα συντονισμού Fermi παρέχεται από το μοντέλο απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα. Στη συζήτηση για την αλληλεπίδραση, υποδεικνύουμε ότι η ζώνη συμμετρικής στρέψης του  $\text{CO}_2$  εμφανίζεται στο φάσμα Raman κοντά  $1340\text{ cm}^{-1}$ . Στην πραγματικότητα, δύο ζώνες έχουν παρατηρηθεί μια στα  $1286\text{ cm}^{-1}$  και μια στα  $1388\text{ cm}^{-1}$ . Ο διαχωρισμός προκύπτει από τη ζεύξη μεταξύ των θεμελιωδών δονήσεων στρέψης του C=O, κοντά  $1340\text{ cm}^{-1}$ , και τον πρώτο αρμονικό ήχο από τη δόνηση κάμψης. Η θεμελιώδης δόνηση κάμψης προκύπτει κοντά στα  $666\text{ cm}^{-1}$  και ο πρώτος αρμονικός ήχος κοντά στα  $1334\text{ cm}^{-1}$ .

Ο συντονισμός Fermi είναι ένα συχνό φαινόμενο στα IR και Raman φάσματα. Απαιτείται τα επίπεδα δόνησης να είναι του ίδιου είδους συμμετρίας και οι ομάδες που αλληλεπιδρούν να εντοπίζονται στο μόριο ώστε η μηχανική σύζευξη να είναι υπολογίσιμη.

Ένα παράδειγμα συντονισμού Fermi σε οργανική δομή είναι η παρουσία στρέψης "ζεύγους" C=O κυκλοπεντανόνης κάτω από ικανές συνθήκες διάλυσης. Το σχήμα δείχνει την μορφή του φάσματος της κυκλοπενταόνης κάτω από συνήθεις συνθήκες. Με επαρκή διάλυση, ο συντονισμός Fermi με μια ζώνη συνδυασμένων αρμονικών ήχων ομάδας α-μεθυλενίου δείχνει δυο απορροφήσεις στην περιοχή στρέψης του καρβονυλίου.

### Δεσμός υδρογόνου

Δεσμός υδρογόνου μπορεί να προκύψει σε κάθε σύστημα που περιέχει μια ομάδα δότη πρωτονίων (X-H) και δέκτη πρωτονίων (Y) αν το s τροχιακό του πρωτονίου μπορεί επικαλύψει αποτελεσματικά το p ή π τροχιακό της ομάδας δέκτης. Άτομα X και Y είναι ηλεκτραρνητικά με Y κατέχοντας μοναχικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Οι κοινές ομάδες ζευγών – δότες πρωτονίων σε οραγνικά μόρια είναι το καρβοξύλιο, υδροξύλιο, αμίνη ή ομάδες αμιδίων. Τα κοινά άτομα –δέκτες πρωτονίων είναι το οξυγόνο, άζωτο και τα αλογόνα. Ακόρεστες ομάδες όπως η σύνδεση C=C μπορούν επίσης να λειτουργήσουν σαν κοινοί δέκτες πρωτονίων.

Η δύναμη του δεσμού υδρογόνου είναι στο μέγιστο όταν η ομάδα δότης πρωτονίων και ο άξονας του τροχιακού του μονήρους ζεύγους είναι συγγραμμικά. Η ισχύς του δεσμού μειώνεται καθώς η απόσταση μεταξύ X και Y αυξάνεται.

Ο δεσμός υδρογόνου αλλάζει τη σταθερά δύναμης και των δύο ομάδων έτσι ώστε οι συχνότητες τόσο των δονήσεων στρέψης όσο και κάμψης να αλλάζουν. Οι ζώνες στρέψης των X-H μεταφέρονται σε χαμηλότερες συχνότητες (μεγαλύτερα μήκη κύματος) συνήθως με αυξανόμενη ένταση και διεύρυνση ζώνης. Η συχνότητα στρέψης της ομάδας δέκτης, για παράδειγμα C=O επίσης μειώνεται αλλά σε χαμηλότερο βαθμό σε σχέση με την ομάδα δότης πρωτονίων. Η δόνηση κάμψης H-X συνήθως αλλάζει σε μικρότερο μήκος κύματος όταν προκύπτει ο δεσμός. Αυτή η αλλαγή είναι λιγότερο έντονη σε σχέση με εκείνη της συχνότητας στρέψης.

Διαμοριακός δεσμός υδρογόνου περιλαμβάνει σύνδεση δυο ή περισσότερων μορίων των ίδιων ή διαφορετικών ενώσεων. Διαμοριακός δεσμός μπορεί να οδηγήσει σε διμερή μόρια (όπως παρατηρήθηκε για καρβοξυλικά οξέα) ή σε μόρια πολυμερικών αλυσίδων τα οποία υφίστανται σε καθαρά δείγματα ή σε συμπυκνωμένα διαλύματα μονοδροξέως αλκοόλης. Διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου διαμορφώνονται όταν ο δότης πρωτονίων και ο δέκτης είναι παρόντες σε ένα μοναχικό μόριο κάτω από χωρικές συνθήκες που επιτρέπουν την απαιτούμενη υπερδίπλωση του τροχιακού, όπως για παράδειγμα ο σχηματισμός πενταμελούς ή εξαμελούς δακτυλίου. Η έκταση των ενδομοριακών και των διαμοριακών δεσμών εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα της συγκέντρωσης στους διαμοριακούς και των ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου είναι σημαντικά διαφορετικό. Οι ζώνες οι οποίες είναι αποτέλεσμα των διαμοριακών δεσμών γενικά εξαφανίζονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις (λιγότερο από περίπου 0.01 M σε μη πολικούς διαλύτες). Διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου είναι ένα εσωτερικό φαινόμενο και παραμένει σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Η αλλαγή στη συχνότητα μεταξύ απορρόφησης ελεύθερου OH και συνδεδεμένου OH είναι μέτρο ισχύος του δεσμού υδρογόνου. Η τάση του δακτυλίου, η γεωμετρία του μορίου και η σχετική οξύτητα και βασικότητα του δότη πρωτονίων και των ομάδων-δεκτών επηρεάζουν την ισχύ του δεσμού. Ο διαμοριακός δεσμός που περιλαμβάνει τις ίδιες ομάδες σύνδεσης είναι δυνατότερος όταν ένας εξαμελής δακτύλιος διαμορφώνεται από ότι όταν ένας μικρότερος δακτύλιος προκύπτει από δεσμό. Ο δεσμός υδρογόνου είναι ισχυρότερος όταν η δομή του δεσμού είναι σταθεροποιημένος από συντονισμό.

Τα αποτελέσματα του δεσμού υδρογόνου στις συχνότητες στρέψης του υδροξυλίου και καρβονυλίου συνοψίζονται στον πίνακα.

Μια σημαντική πλευρά του δεσμού υδρογόνου περιλαμβάνει αλληλεπίδραση μεταξύ δομικών ομάδων διαλυτών και διαλυμένων ουσιών. Αν η διαλυμένη ουσία είναι πολική ,τότε είναι σημαντικό να σημειωθεί ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε και η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας .

### **Εφαρμογές του FTIR σε δείγματα χαρτιού**

Δικαιωματικά, δειγματοληψία για ανάλυση από ιστορικά αντικείμενα σπάνια επιτρέπεται και όλο και πιο συχνά μη καταστροφικές ή μικρο-καταστροφικές μέθοδοι επιτρέπονται .Οι Tanja Trafela, Matija Strlic ,Jana Kolar, Dirk A. Lichtblau, Manfred Anders, Danijela Pucko Mencigar και Boris Pihlar ανέλυσαν το χάρτη του Vinland, χάρτης του κόσμου ου 15<sup>ου</sup> αιώνα με μοναδικές πληροφορίες για τον αποικισμό της Αμερικής από τους Νορβηγούς τους γνωστούς Βίνκινγ, ένα ανεκτίμητο έγγραφο του οποίου η προσέγγιση έγινε με ιδιαίτερη προσοχή. Εκτιμήθηκε πως η αξία των πληροφοριών που θα συλλέγονταν θα ισοστάθμιζε την απώλεια ιστορικού υλικού που θα συνέβαινε κατά την ανάλυση.

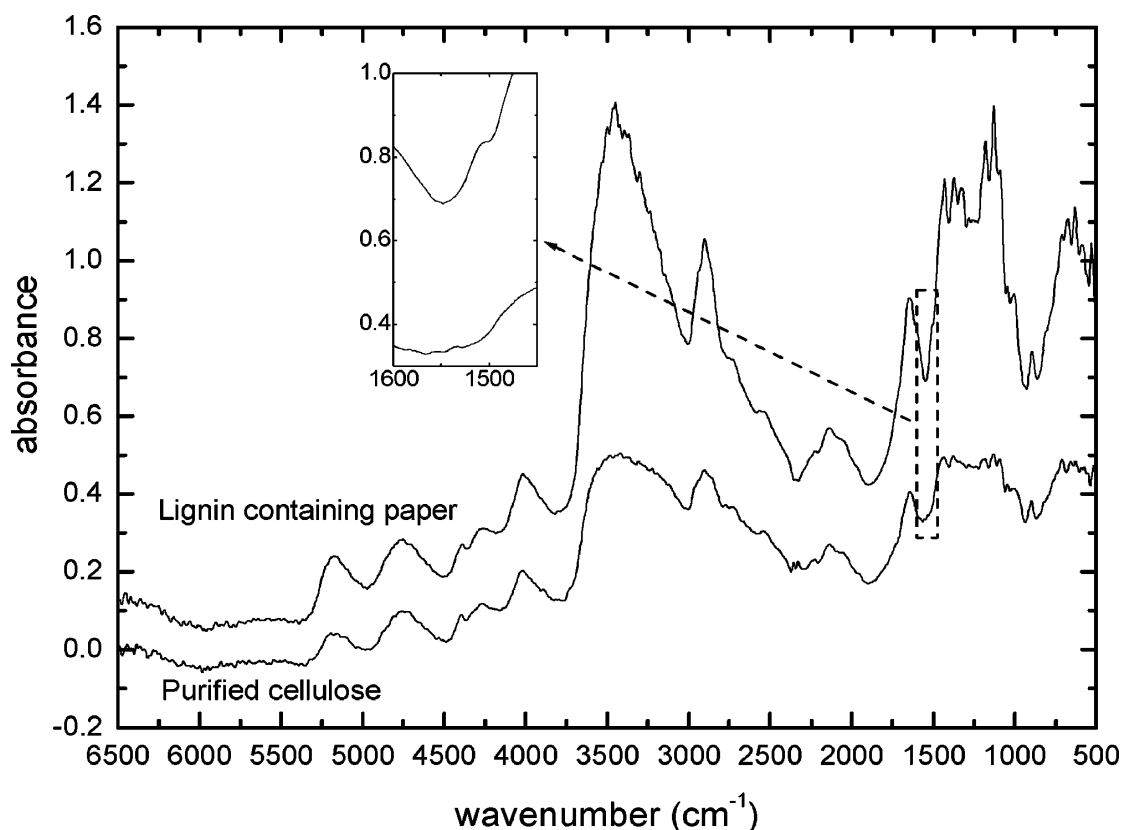
Έτσι η Tanja Trafela et al ανέλυσαν το χάρτη του Vinland, χάρτης του κόσμου ου 15<sup>ου</sup> αιώνα με μοναδικές πληροφορίες για τον αποικισμό της Αμερικής από τους Νορβηγούς τους γνωστούς Βίνκινγ, ένα ανεκτίμητο έγγραφο του οποίου η προσέγγιση έγινε με ιδιαίτερη προσοχή. Εκτιμήθηκε πως η αξία των πληροφοριών που θα συλλέγονταν θα ισοστάθμιζε την απώλεια ιστορικού υλικού που θα συνέβαινε κατά την ανάλυση.

Καθώς λοιπόν η γήρανση του χαρτιού χαρακτηρίζεται από τη διεργασία που έχει υποστεί το χαρτί στο πέρασμα του χρόνου(μείωση βαθμού πολυμερισμού) η παραπάνω προσέγγιση μπορεί να επιτρέψει ακόμα και τη χρονολόγηση του χαρτιού.

Η συλλογή δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 170 ,τυχαία επιλεγμένα ,τα οποία περιείχαν ράκη και ξυλοπολτό (13% λευκασμένα και 87% όχι) ατομικά φύλλα και βιβλία (62% φύλλα χαρτιού, 38% βιβλία των οποίων η παραγωγή ήταν το 25% χειροποίητη, το 75% βιομηχανική , το κολλάρισμα ήταν το 12% με ζελατίνη και 88 % με ρετσίνοι ) χρονολογημένα από το 17<sup>ο</sup> αιώνα μέχρι σήμερα. Το έτος έκδοσης θεωρήθηκε ως έτος παραγωγής του δείγματος. Οι ιδιότητες που μετρήθηκαν λοιπόν ήταν οι παρακάτω:Βαθμός πολυμερισμού (DP), το περιεχόμενο σε θειικό αργίλιο (alum)που χρησιμοποιείται ως φίλερ στο κολλάρισμα με ζελατίνη ή ρετσίνοι και μετρήθηκε με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης μετά από εξαγωγή 30-50 mg δείγματος σε 15% HNO<sub>3</sub> για μια ώρα χρησιμοποιώντας υπερήχους στους 65 °C, το περιεχόμενο σε μελάνι το οποίο σχετίζεται με το περιεχόμενο σε ανόργανα fillers ,η ταυτότητα των οποίων άλλαξε με την τεχνολογία παραγωγής χαρτιού, πχ καολίνης ,CaCO<sub>3</sub> ,θειικό αργίλιο (alum).Για τον υπολογισμό του Χρησιμοποιήθηκε η standard μέθοδος ISO 2144:2000, το περιεχόμενο σε λιγνίνη η οποία είναι σημαντική στη διατήρηση ιστορικών χαρτιών καθώς είναι ένα ιδιαίτερα ασταθές οργανικό πολυμερές και η περιορισμένη φωτοσταθερότητά του είναι σημαντική στην περίπτωση αντικειμένων που εκτίθενται, εξαιτίας της πολύπλοκης δομής , ο ποσοτικός

καθορισμός της λιγνίνης είναι αρκετά προβληματικός και γι αυτό χρησιμοποιείται μέθοδος με ακετυλοβρωμίδιο και το pH

Κατά τους Tanja Trafela et al Η IR φασματοσκοπία έχει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στον χαρακτηρισμό χαρτιών. Φάσματα από δύο πού διαφορετικά χαρτιά μπορεί να έχουν κοινά σημεία όπως για παράδειγμα στην περίπτωση δείγματος από αλεσμένο ξυλοπολτό και δείγματος από καθαρή κυτταρίνη χωρίς fillers ή κολλάρισμα, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 31: Περίπτωση δείγματος από αλεσμένο ξυλοπολτό και δείγματος από καθαρή κυτταρίνη χωρίς fillers ή κολλάρισμα

Συχνά η μικρή ζώνη απορρόφησης στα 1510 cm<sup>-1</sup> χρησιμεύει σα δείκτης παρουσίας λιγνίνης στο χαρτί και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ημιοσοτικά. Ωστόσο δεδομένου της μεγάλης διαφοράς στο περιεχόμενο σε λιγνίνη των δύο δειγμάτων και της μικρής διαφοράς στην ένταση στη ζώνη απορρόφησης λιγνίνης, είναι προφανές ότι η αναλυτική προσέγγιση θα πρέπει να συμπληρωθεί με αξιολόγηση χημειομετρικών φασματικών δεδομένων αν θέλουμε να εξάγουμε τις απαραίτητες ποσοτικές πληροφορίες από το φάσμα.

Έτσι χρησιμοποιείται μερική ανάλυση με μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων προκειμένου να διεξαχθούν διάφορα μοντέλα για κάθε ιδιότητα (λιγνίνη, μελάνι, pH, DP). Η μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων για την εκτίμηση της λιγνίνης εφαρμόζεται καλύτερα στο διάστημα



6500-4000  $\text{cm}^{-1}$  καθώς η χρήση αυτού του διαστήματος οδήγησε στα καλύτερα αποτελέσματα. Η λιγνίνη εμφανίζει ισχυρή απορρόφηση στο διάστημα 100-1720  $\text{cm}^{-1}$ .

Από όλες τις ιδιότητες του χαρτιού η οξύτητα έχει την πιο σημαντική επίδραση στην ανθεκτικότητα του αντικειμένου. Εκτιμάται ότι το 70-80% των συλλογών δυτικών βιβλιοθηκών υποβαθμίζεται γρήγορα εξαιτίας του χαμηλού pH.

Τα χαρτιά που χρονολογούνται πριν το 1850 ,εξαιτίας των παραδοσιακών τεχνικών κολλαρίσματος εμφανίζουν σχεδόν ουδέτερο pH ενώ εκείνα που χρονολογούνται μεταξύ 1850 και 1900 έχουν συχνά pH χαμηλότερο από 6 εξαιτίας της χρήσης ρετινιού και θειικού αργιλίου. Αυτό μειώνει το προσδόκιμο ζωής του χαρτιού από αρκετά χιλιάδες χρόνια σε μόνο μερικές εκατοντάδες χρόνια. Από το 1990 ,η παραγωγή χαρτιού άλλαξε σε αλκαλικό κολλάρισμα εξαιτίας περιβαλλοντικών συνθηκών και το χαρτί έγινε ξανά πιο σταθερό.

Για να χτιστεί η μέθοδος συλλέχτηκαν φάσματα από πολλά διαφορετικά δείγματα με pH υδατικών εκχυλισμάτων μεταξύ 5.7 και 9.

Η βαθμονόμηση που έγινε ήταν πολύ ικανοποιητική με SEP (Standard Error Of Prediction) ίσο με την αβεβαιότητα σύμφωνα με την πρότυπη διαδικασία για τον καθορισμό του pH χρησιμοποιώντας εξαγωγή εν ψυχρώ στο νερό (ASTM 0778).

Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ελεύθερα από λιγνίνη προκειμένου να φτιαχτεί μια βαθμονόμηση για την εκτίμηση του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης, η οποία είναι το πιο βασικό χημικό συστατικό στο χαρτί ενώ βρέθηκε ότι στα λευκασμένα φύλλα από πολτό ο βαθμός πολυμερισμού σχετίζεται με τις μηχανικές ιδιότητες του χαρτιού.

Η βαθμονόμηση (calibration) για την εκτίμηση του περιεχομένου του χαρτιού σε θειικό αργίλιο είναι λιγότερο ικανοποιητική. Το θειικό αργίλιο προστίθεται στο χαρτί σαν παράγοντας καθίζησης κατά τη διάρκεια του κολλαρίσματος με ζελατίνη ή ρετινί και αποτελεί τον βασικό παράγοντα οξύτητας στο χαρτί,

Προκειμένου να μειωθεί η αβεβαιότητα ,οι βαθμονομήσεις χωριστήκαν για χαρτιά πριν και μετά το 1850. Αυτός ο διαχωρισμός δικαιολογείται λόγω των αλλαγών που συνέβησαν στην τεχνολογία παραγωγής του χαρτιού το 1850 περίπου. Καθώς αλλάζει σημαντικά η μορφολογία του χαρτιού την ημερομηνία εκείνη, η επιλογή της κατάλληλης βαθμονόμησης δεν είναι δύσκολη για τον χειριστή.

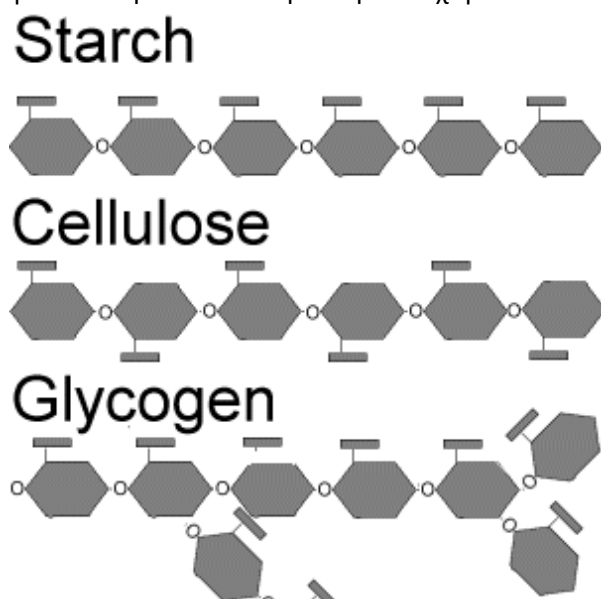
***Η IR φασματοσκοπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα σε μουσεία ,βιβλιοθήκες ή αρχαιακό περιβάλλον και σε συνδυασμό με τη χημειομετρική αξιολόγηση αποκτάται ένα αξιόλογο εργαλείο αναγνώρισης ,ανάλυσης ,ακόμα και χρονολόγησης του χαρτιού.***

**Αξιολόγηση της διείδυσης των συστατικών κολλαρίσματος της επιφάνειας στη δομή του χαρτιού**

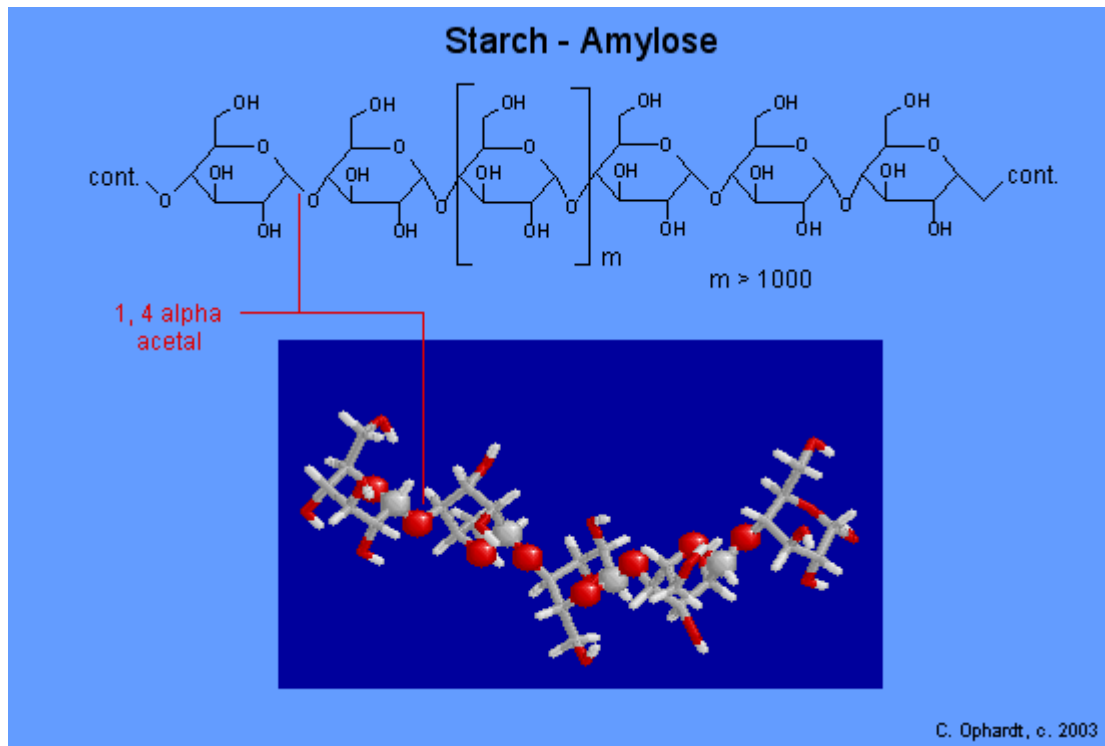
Οι εργασίες που γίνονται στο χαρτί όπως η λείανση (calendaring), η επικάλυψη και το επιφανειακό κολλάρισμα παίζουν ένα σημαντικό ρόλο και αποτελούν κοινή πρακτική σήμερα στη βιομηχανία.

Το επιφανειακό κολλάρισμα εφαρμόζεται προκειμένου να ελέγχονται κάποιες επιφανειακές ιδιότητες του χαρτιού όπως το πορώδες, η τραχύτητα και η επιφανειακή τάση και να προωθηθεί επαρκής αλληλεπίδραση με τα μελάνια ώστε να βελτιωθεί η τελική ποιότητα εκτύπωσης. Συνήθως αυτό γίνεται με την εφαρμογή κατιονικού αμύλου μόνο του, αλλά τελευταία υπάρχει η αυξανόμενη τάση για συνδυασμό του αμύλου με νέα συνθετικά πολυμερή τα οποία μεταδίδουν ιδιαίτερες ιδιότητες στη σύνθεση της κόλλας για το κολλάρισμα. Αρκετές παράμετροι πρέπει να ελέγχονται κατά το επιφανειακό κολλάρισμα όπως η περιεκτικότητα σε στερεά, ιξώδες που επηρεάζουν την κατανομή του σκευάσματος της κόλλας καθώς και το βαθμό διείδυσης στο φύλλο χαρτιού. Η διείδυση αυτή είναι επιθυμητή σε κάποιο βαθμό, αλλά αν είναι υπερβολική μπορεί διαταράξει κάποιες δομικές ιδιότητες του χαρτιού όπως η αδιαφάνεια και η μηχανική αντίσταση. Έτσι η μελέτη του κολλαρίσματος επιφάνειας, ειδικά όσον αφορά την αλληλεπίδραση των σκευασμάτων κολλαρίσματος με τη βάση του χαρτιού, είναι ύψιστης σημασίας ειδικά λόγω της συνεχούς ανάπτυξης νέων χημικών.

Διαφορετικές τεχνικές μπορούν να εφαρμοστούν για την αξιολόγηση του επιφανειακού κολλαρίσματος όπως το SEM και AFM (Atomic Force Microscopy). Όσον αφορά τη μελέτη διείδυσης συστατικών κολλαρίσματος στο χαρτί, έχουν εφαρμοστεί αρκετές τεχνικές όταν χρησιμοποιείται άμυλο (starch), συγκεκριμένα βαφή φύλλου χαρτιού με ιώδιο και απόκτηση εικόνων της διατομής του χαρτιού με οπτικό μικροσκόπιο. Αυτή η μέθοδος θεωρείται γρήγορη και όχι ακριβή, αλλά δίνει μόνο ποιοτικές πληροφορίες για την διασπορά του αμύλου στη διεύθυνση του φύλλου χαρτιού.



Εικόνα 32 : Διαφορές αμύλου, κυτταρίνης και γλυκόζης



Εικόνα 33 : Αναπαράσταση αμύλου

Οι Paulo J. Ferreira, Jose´ A. Gamelas, Isabel M. Moutinho, Ana G. Ferreira, Nuria Go´mez, Cristina Molleda και M. Margarida Figueiredo μελέτησαν την καταλληλότητα της φασματοσκοπίας FTIR για την αξιολόγηση του επιφανειακού κολλαρίσματος χαρτιών γραφής και εκτύπωσης στα πλαίσια της αναγνώρισης των συστατικών κολλαρίσματος στην επιφάνεια και την ανίχνευση της σταδιακής παρουσίας τους σε ενδότερα επίπεδα του φύλλου χαρτιού. Ο τελικός στόχος ήταν να καθορίσουν αν τα συστατικά του κολλαρίσματος είναι παρόντα μόνο στην επιφάνεια ή αν διεισδύουν μέσα στη δομή του χαρτιού.

Ωστόσο, δεν υπάρχει βιβλιογραφία για τη χρήση του FTIR στη μελέτη του επιφανειακού κολλαρίσματος του χαρτιού. Το ATR είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό για ανάλυση επιφανειών και ταιριάζει περισσότερο για το σκοπό της μελέτης των παραπάνω ερευνητών, οι οποίοι χρησιμοποίησαν τρία διαφορετικά δείγματα χαρτιού: ένα που δεν είχε υποστεί επιφανειακή επεξεργασία και δύο που είχαν υποστεί επιφανειακό κολλαρίσμα αλλά με διαφορετικό σκεύασμα.

Η χρήση συστατικών κολλαρίσματος γίνεται προκειμένου να βελτιωθεί η ικανότητα εκτύπωσης του χαρτιού. Ωστόσο, υπερβολική εισχώρηση αυτών των ουσιών στον ινώδη πυρήνα του χαρτιού δεν είναι επιθυμητή καθώς μπορεί να μειώσει την αντοχή του χαρτιού καθώς επίσης και την αδιαφάνειά του. Μια τεχνική που θα παρέχει πληροφορίες για την έκταση της διείσδυσης των συστατικών επιφανειακού κολλαρίσματος στη δομή του χαρτιού είναι πολύ βοηθητική στον έλεγχο του κολλαρίσματος του χαρτιού. Παρατηρήθηκε λοιπόν η εμφάνιση νέων κορυφών στα δείγματα που είχαν κολλαριστεί συγκριτικά με το χαρτί αναφοράς που αποκαλύπτουν την παρουσία των συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία κολλαρίσματος. Το χαρτί αναφοράς παρουσίαζε διπλάσια ένταση κορυφής στα  $871\text{ cm}^{-1}$ , δηλαδή πολύ υψηλότερα επίπεδα ανθρακικού ασβεστίου μέσα στο

φύλλο χαρτί. Τα κολλαρισμένα χαρτιά εμφάνισαν μια ασθενή κορυφή στα  $1715\text{ cm}^{-1}$  και τρεις μέτριας έντασης στα  $1077$ ,  $759$  και  $700\text{ cm}^{-1}$ . Η ομοιότητα μεταξύ των θέσεων και των σχημάτων αυτών των κορυφών και αυτών που παρατηρήθηκαν στο φάσμα από κατιονικό άμυλο/μίγμα συμπολυμερών οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα συστατικά κολλαρίσματα της επιφάνειας είναι παρόντα στην επιφάνεια του χαρτιού. Επιπρόσθετα, η κορυφή λόγω της αντισυμμετρικής στρέψης που παρατηρείται στα  $1151\text{ cm}^{-1}$  και η πιο ισχυρή κορυφή στα  $1017\text{ cm}^{-1}$  είναι, συγκρινόμενες με αυτές του φάσματος του χαρτιού αναφοράς, ελαφρώς μετατοπισμένες σε χαμηλότερα μήκη κύματος (περίπου  $10\text{ cm}^{-1}$ ).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα συστατικά του κολλαρίσματος δεν διεισδυσαν στη μήτρα του χαρτιού, τουλάχιστον σε βάθος μεγαλύτερο από  $30\text{ }\mu\text{m}$ .

**Έτσι, συμπεραίνεται ότι το FTIR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ταυτοποίηση των συστατικών κολλαρίσματος ακόμα και αν υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες.**

### **Βελτιώσεις στη μέθοδο FTIR**

#### **Εισαγωγή της in situ προσέγγισης για τη μελέτη της οξειδωσης και της υδρολυτικής γήρανσης της κυτταρίνης**

Εκατομμύρια βιβλία σε όλο τον κόσμο απειλούνται αυτή τη στιγμή από την αποσύνθεση του χαρτιού μέσα από κακοήθη και αναπόφευκτη προοδευτική αλλοίωση των αλυσίδων κυτταρίνης εξαιτίας της όξινης υδρόλυσης γλυκοζιτικών δεσμών. Το πρόβλημα αυτό συναντάται ειδικά σε χαρτιά που παράχθηκαν πριν πάνω από  $150$  χρόνια μεταξύ των μέσων του  $19^{\text{ου}}$  και τα τέλη του  $20^{\text{ου}}$  αιώνα. Παρότι η διαμόρφωση του πολυμερούς της  $\beta$ -D-γλυκοπυρανόζης είναι θερμοδυναμικά πολύ σταθερό, προέκυψε ότι η προσθήκη θειϊκού αργιλίου στον χαρτοπολτό λειτουργεί ως καταλύτης της υδρόλυσης, η οποία μαζικά έχει αρνητική επίδραση στην ανθεκτικότητα της κυτταρίνης. Μακροπρόθεσμες συνέπειες των αλλαγών στην τεχνολογία παραγωγής του χαρτιού χρησιμοποιώντας φθηνές πρώτες ύλες και πρόσθετα κολλαρίσματος δεν αναγνωρίστηκαν ή αγνοήθηκαν για χρόνια, αλλά δεν ήταν μέχρι τις δυο τελευταίες δεκαετίες που η τεχνολογία αλκαλικού κολλαρίσματος του χαρτιού αντικατέστησε την όξινη, εξαλείφοντας πρακτικά το όξινο χαρτί από την τρέχουσα αρχαιική χρήση. Προκειμένου να εξαλειφθούν τα προβλήματα που σχετίζονται με αναδρομικές συλλογές, δρομολογήθηκαν προγράμματα μαζικής μείωσης της οξύτητας των βιβλίων για την προστασία εκείνων των τόμων που δεν είχαν καταστραφεί ολοκληρωτικά και για την αναστολή της γήρανσης της κυτταρίνης. Αυτή τη στιγμή, οι εργασίες συντήρησης του χαρτιού βοηθούνται από την έρευνα πάνω στους μηχανισμούς της γήρανσης της κυτταρίνης η οποία έχει σκοπό την εμβάθυνση του φαινομένου της γήρανσης έτσι ώστε να βελτιωθούν οι τωρινές μέθοδοι συντήρησης.

Σύμφωνα με τα πιο πρόσφατα ευρήματα, η αποικοδόμηση της κυτταρίνης πρέπει να θεωρηθεί ότι συμβαίνει στα πλαίσια μικτών οξειδωτικών και υδρολυτικών μηχανισμών, όπου οι δύο αντιδράσεις επιταχύνονται αυτόματα από είδη ενεργού οξυγόνου και πρωτόνια αντίστοιχα. Σήμερα, η κινητική υποβάθμισης του χαρτιού βασίζεται σε νόμους ποσοστών, οι οποίοι με καλύτερα ή χειρότερα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται για την αναπαραγωγή καμπυλών κινητικής που αντιπροσωπεύουν την επιταχυνόμενη γήρανση της κυτταρίνης.

Τυπικά, η αλλοίωση του χαρτιού καταγράφεται από τις μηχανικές ή φυσικές ιδιότητες του χαρτιού όπως αντοχή σε εφελκυσμό, αναδίπλωση, βαθμός σχισίματος, δυναμικό συντελεστή ή εφαιπτομένη μηχανικής απώλειας. Ένας άλλος παράγοντας είναι ο βαθμός πολυμερισμού που αντιπροσωπεύει μια μέση κατάσταση πολυμερισμού των αλυσίδων κυτταρίνης. Παρά την μεγάλη σημασία αυτών των παραμέτρων, αυτές δίνουν μόνο μακροσκοπικές πληροφορίες για την κατάσταση του χαρτιού και δεν δίνουν μια μοριακή εικόνα για τους μηχανισμούς της γήρανσης στα υλικά με βάση την κυτταρίνη. Υπάρχουν πολλές τεχνικές δειγματοληψίας που έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη χαρτιών: παστίλιες KBr, κρύσταλλος ATR και τεχνικές DRIFT. Καθεμία από αυτές τις τεχνικές βέβαια έχει κάποια μειονεκτήματα. Η προετοιμασία των παστίλιων KBr είναι χρονοβόρα διαδικασία για τη μελέτη της κινητικής και όχι πολύ αντιπροσωπευτική του περιβάλλοντος που αντιδρούν τα μόρια. Οι J. Lojewska, P. Mis'kowiec, T. Lojewski, L.M. Proniewicz προτείνουν την *in situ* εφαρμογή της φασματοσκοπίας FTIR της δομής της κυτταρίνης κατά τη διάρκεια της γήρανσης. Για το λόγο αυτό εφάρμοσαν μελέτη πάνω στην εξέταση και στον καθορισμό πειραματικής διάταξης οι οποίες θα εξυπηρετούσαν σαν εργαλείο για τη μελέτη της κινητικής που περιλαμβάνει μικτούς μηχανισμούς. Το μόνο παράδειγμα ενδιαφέρουσας εφαρμογής που βρέθηκε με παρόμοια *in situ* μέθοδο είναι η δουλειά από τους Zhou et al. Χρησιμοποιώντας FTIR σε συνδυασμό με ιξωδομετρικές μετρήσεις, οι συγγραφείς μελέτησαν τους συσχετισμούς μεταξύ των αλλαγών στις μηχανικές ιδιότητες και της δομής της κυτταρίνης κάτω από επιταχυνόμενη γήρανση με θερμοκρασία και υδρατμούς.

Από τη στιγμή που το φάσμα IR της κυτταρίνης είναι άλυτο στην περιοχή αποτυπώματος εξαιτίας των σχετικών δονήσεων και λόγω του ότι η περιοχή του καρβονυλίου είναι σχετικά ελεύθερη από δονήσεις, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στις αλλαγές που συμβαίνουν στην περιοχή μεταξύ 1400 και 1800  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες τελικά συσχετίζονται με τη γήρανση της κυτταρίνης. Έχει εφαρμοστεί μια ευρεία ποικιλία συνθηκών αντίδρασης προκειμένου να διακριθούν οι πιθανές δονήσεις καρβονυλίων και να ορισθούν οριακές συνθήκες για τις μέγιστες αλλαγές σε αυτή την περιοχή του φάσματος της κυτταρίνης. Ένα βασικό εμπόδιο είναι το προσροφημένο ή δεσμευμένο νερό (bound water) όπως λέγεται, του οποίου οι δονήσεις-κάμψεις παρατηρούνται γύρω στα 1640  $\text{cm}^{-1}$  και παρεμβαίνουν στις ζώνες των καρβονυλίων, καθιστώντας την ερμηνεία του φάσματος πολύ πιο δύσκολη ή κάποιες φορές αδύνατη. Έτσι μια άλλη πρόκληση είναι πως θα καθαριστεί η περιοχή δονήσεων του καρβονυλίου.

Για την *in situ* FTIR ανάλυση, έγιναν δοκιμές θερμοκρασίας στους 100, 180, 250 °C σε συνδυασμό με μείγματα αερίων :

- ξηρός αέρας (η υγρασία είχε αφαιρεθεί από το θάλαμο χρησιμοποιώντας υγρό άζωτο προκειμένου να απομακρυνθούν οι εναπομείναντες υδρατμοί)
- ατμόσφαιρα με υγρασία (υδρατμοί εισήχθησαν στο κενό θάλαμο αντίδρασης στους 20 °C για να επιτευχθεί μερική πίεση γύρω στα 10 Torr)
- αέρας με υγρασία (υδρατμοί εισήχθησαν στο θάλαμο κενού με τον ίδιο τρόπο όπως παραπάνω –μερική πίεση 10 Torr-και στη συνέχεια γέμισε με αέρα προκειμένου να επιτευχθούν 1000 Torr, 10 Torr H<sub>2</sub>O αντιστοιχούν σε σχετική υγρασία 60% στους 20 °C )

Πριν τα πειράματα, τα δείγματα βρέθηκαν υπό κενό και η θερμοκρασία ανέβηκε στους 100 °C στην οποία παρέμειναν για 30 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθεί το δεσμευμένο

νερό. Στη συνέχεια, εισήχθηκε μίγμα αερίων με περιεχόμενο όπως περιγράφηκε παραπάνω στους 100 °C. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, η θερμοκρασία ανέβηκε και η αντίδραση συνεχιζόταν για 24 ώρες σε δοσμένη θερμοκρασία. Στη συνέχεια, το δείγμα αν είναι απαραίτητο ψύχεται και το φάσμα καταγράφεται κάθε φορά στους 100 °C. Τα πειράματα με ισοτοπική ανταλλαγή πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας βαρύ νερό. Ατμός D<sub>2</sub>O εισαγόταν σταδιακά από γυάλινο σωλήνα σε θάλαμο κενού μέσω βαλβίδας κενού με το δείγμα μέσα. Όλα αυτά σε 4 κύκλους ανταλλαγής που εφαρμόστηκαν μέσα σε 24 ώρες. Πέρα από τις σύντομες δοκιμές γήρανσης υπό θερμότητα, παρατεταμένα ισοθερμικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ξηρή ατμόσφαιρα στους 150 °C. Σε αυτή την περίπτωση ο αέρας ξηραίνεται από σύστημα παγίδων ζεολίθων που κρατούνται σε ψυχρά λουτρά στους 0 °C. Το φάσμα συλλεγόταν κάθε 30 λεπτά στους 150 °C.

Το πιο προφανές πλεονέκτημα των μετρήσεων FTIR in situ είναι ότι οι πληροφορίες σχετικά με τη στιγμιαία σύνθεση του δείγματος προέρχεται από την ίδια περιοχή επιτρέποντας έτσι την αντιμετώπιση των προβλημάτων ανομοιογένειας του χαρτιού (διαφορετικό πάχος χαρτιού, ποικιλία στη σύνθεση και την κρυσταλλικότητα) και τη μεταχείριση των αποτελεσμάτων ημιποσοτικά.

Από τη στιγμή που η ζώνη γύρω από τα 2900 cm<sup>-1</sup>, της οποίας η ένταση προέρχεται κυρίως από τις δονήσεις στρέψης του CH δεν αλλάζει σχεδόν καθόλου με τον χρόνο και η θερμοκρασία αντίδρασης κάτω από διάφορες συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν, θεωρήθηκε καλός υποψήφιος για εσωτερικό πρότυπο. Ένα παράδειγμα εξέλιξης των ζωνών του φάσματος με τη θερμοκρασία σε ισχυρή ατμόσφαιρα (αέρας με υγρασία) είναι η ελαφριά μείωση που παρατηρείται στην περιοχή μετά από 2 ώρες αντίδρασης στους 250 °C. Έτσι, ένα ολοκλήρωμα της ζώνης των CH στο αυθαίρετο εύρος μεταξύ 3000 και 2800 cm<sup>-1</sup> από το πρώτο φάσμα IR καταγράφηκε υπό κενό στους 100 °C μετά από εκρόφιση νερού για 30 λεπτά, αλλά πριν την αντίδραση, θα υπάρχει ένας παράγοντας κανονικοποίησης και ένα σημείο αναφοράς για να συγκριθούν τα φάσματα από διαφορετικά δείγματα. Για να γίνει αυτό, τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν εκ νέου με την τυποποιημένη απορρόφηση ή τυποποιημένα ολοκληρώματα ( συντομογραφία std απορρόφηση ή std ολοκληρώματα αντίστοιχα).

Η εξαφάνιση του προσροφημένου νερού από τα δείγματα έγινε αντιληπτή από την εξαφάνιση της κορυφής στα 1640 cm<sup>-1</sup>. Ένα μέρος του νερού είναι ισχυρά δεσμευμένο με ινίδια κυτταρίνης και δεν μπορεί εύκολα να εκρροφηθεί.

Ένας εναλλακτικός τρόπος απομάκρυνσης του απορροφημένου νερού από την περιοχή των καρβονυλίων είναι η ανταλλαγή με D<sub>2</sub>O. Μια παρόμοια τεχνική εφαρμόστηκε από τους Ali et al. προκειμένου να μελετήσουν τα αποτελέσματα της οξειδωσης στην ίδια κατηγορία φασμάτων χωρίς να δίνονται λεπτομέρειες για τη διαδικασία ανταλλαγής, η οποία παρατηρείται με το FTIR λόγω της μείωσης OH (3344 cm<sup>-1</sup>) και της αύξησης του OD (2514 cm<sup>-1</sup>).

Η χρήση δειγμάτων με D-ανταλλαγή σε μελέτες κινητικής περιλαμβάνει πειράματα γήρανσης μακράς διάρκειας και είναι αρκετά επισφαλής καθώς ένα πρωτότυπο δείγμα χαρτιού και ένα με D-ανταλλαγή μοιάζουν να διαφέρουν όσο αφορά την αντιδραστικότητά τους.

Η μέθοδος in situ φαίνεται να έχει κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνικές στις μελέτες γήρανσης του χαρτιού γιατί δίνει πληροφορίες για την ίδια περιοχή δείγματος

επιτρέποντας την παρατήρηση σε αλλαγές στη δομή του υλικού που γίνονται σε πραγματικό χρόνο κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Επωφελούμενοι από αυτό προτείνονται μέθοδοι τυποποίησης του φάσματος του χαρτιού το οποίο αποτελείται από : φασματική κανονικοποίηση με ένα εσωτερικό πρότυπο που ορίζεται ως μια ενιαία απορρόφηση του CH (2900) στην περιοχή 3000-2800

απομάκρυνση της δόνησης του νερού από την περιοχή δόνησης του καρβονυλίου

**δείκτης οξείδωσης σαν λόγος των ολοκληρωμάτων της κορυφής στα 1730 προς 1620.**

Για εφαρμογές συντήρησης, για αξιολόγηση της κατάστασης του χαρτιού τόσο πρόσφατων όσο και παλαιών συλλογών προτείνεται δείκτης οξείδωσης προερχόμενος από στενότερη περιοχή φάσματος. Χρησιμοποιώντας διάφορες πειραματικές μεταβλητές (μείγμα αέρα ,θερμοκρασία και χρόνος) έχουν αναγνωριστεί διαφορετικές δονήσεις καρβονυλίων ξεκινώντας από τις λιγότερο οξειδωμένες καρβονυλικές ομάδες, συνεχίζοντας με τις δικετόνες και ακολουθούν οι αλδεΐδες και τα καρβοξύλια.

### **Εφαρμογή της in situ προσέγγισης για τη μελέτη της επίδρασης των SO<sub>2</sub> και του O<sub>3</sub> στη γήρανση του χαρτιού**

Οι Anna Johansson και Helena Lennholm χρησιμοποίησαν το FTIR προκειμένου να δουν κατά πόσο ένα γηρασμένο χαρτί αντιδρά με SO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub>, όταν αυτά βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της DRIFT φασματοσκοπείας (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform ) που εφαρμόστηκε in situ για να χαρακτηρίσει την επιφάνεια του χαρτιού κατά τη διάρκεια της έκθεσής της στους παραπάνω ρύπους. Η DRIFT τεχνική έχει αποδειχθεί αρκετά ευαίσθητη ώστε να μετρά πολύ μικρές αλλαγές στην επιφάνεια του χαρτιού.

Μέσα στο χρόνο, το χαρτί χάνει την αντοχή του, γίνεται εύθραυστο και ξεθωριάζει. Ο συνολικός κύκλος της γήρανσης επηρεάζεται τόσο από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του χαρτιού όσο και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η μόλυνση του αέρα είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα περιβαλλοντικού παράγοντα που συμβάλλει στη γήρανση του χαρτιού εξαιτίας των όξινων αέριων ρύπων που περιέχει και που έχουν αρνητικό αντίκτυπο στην σταθερότητα του χαρτιού. Πολλές εργαστηριακές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην επίδραση των SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> σε διάφορα είδη χαρτιού. Ο ρόλος του O<sub>3</sub> , ενός από τους πιο σημαντικούς ρύπους, δεν έχει ερευνηθεί τόσο όσο τα SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub>. Η αύξηση της συγκέντρωσης του O<sub>3</sub> στην ατμόσφαιρα είναι ιδιαίτερα σημαντική και αυξανόμενη σε σχέση με την προ-βιομηχανική επανάσταση κυρίως εξαιτίας στις αυξανόμενες εκπομπές του NO<sub>x</sub> λόγω καύσης ορυκτών καυσίμων στη βιομηχανία και από τα αυτοκίνητα. Όταν το NO<sub>x</sub> υπάρχει στο φως του ήλιου, σχηματίζεται O<sub>3</sub> σαν αποτέλεσμα της φωτόλυσης του NO<sub>2</sub>. Σε αστικές περιοχές, όπου οι εκπομπές του NO<sub>x</sub> είναι υψηλές, το O<sub>3</sub> τείνει να καταναλώνεται γρήγορα από την αντίδραση με το NO –βασικός ρύπος στις εξατμίσεις αυτοκινήτων. Ως εκ τούτου, οι αγροτικές περιοχές , λόγω της καθοδικής πορείας του ανέμου υψηλότερες και σταθερότερες συγκεντρώσεις λόγω χαμηλότερων επιπέδων NO. Καθώς η συγκέντρωση του SO<sub>2</sub> στον αστικό αέρα μειώνεται αργά σε πολλά σημεία του κόσμου, το NO<sub>x</sub> δείχνει μια λιγότερο υποσχόμενη τάση. Ως εκ τούτου, συχνά τα NO<sub>x</sub> και O<sub>3</sub> συχνά εμφανίζονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από το SO<sub>2</sub> . Πρόσφατες μελέτες με αέριο ιχνηθέτη έδειξαν ότι τόσο το NO<sub>x</sub> όσο και το O<sub>3</sub> ενισχύουν τα επίπεδα απόθεσης SO<sub>2</sub>

στο χαρτί. Ενώ το NO<sub>x</sub> διεγείρει την πρόσληψη σε υψηλή σχετική υγρασία, το O<sub>3</sub> έχει βρεθεί ότι είναι αποτελεσματικό σε μέτρια υγρασία.

Μια κοινή προσέγγιση για τη μελέτη της γήρανσης του χαρτιού μέσα σε μικρό χρονικό διάστημα είναι η χρήση επιταχυνόμενης γήρανσης, όπου το χαρτί εκτίθεται σε ακραίες συνθήκες προκειμένου να παράδειγμα να ενισχυθούν οι συγκεντρώσεις των ρύπων. Έτσι, τα χαρτιά χαρακτηρίζονται χημικά ή και φυσικά. Ωστόσο, για να έχουμε σαφείς και σχετικές πληροφορίες, τα δεδομένα της επιταχυνόμενης γήρανσης θα πρέπει να συλλέγονται κάτω από τέτοιες συνθήκες οι οποίες μπορούν εύκολα να επεκταθούν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι Johansson et al. χρησιμοποίησαν μέθοδο που επέτρεψε στα δείγματα χαρτιού να εκτεθούν σε επίπεδα συγκεντρώσεων ρύπων που ανταποκρίνονται σε αυτά της ατμόσφαιρας. Παρότι τα αποτελέσματα μετρήθηκαν με μεγάλη ακρίβεια, δεν παρατηρήθηκαν καθόλου αλλαγές στις μηχανικές ιδιότητες του χαρτιού. Έτσι, απαιτούνται πιο ευαίσθητες μέθοδοι που θα μπορούν να αξιολογήσουν τη χημεία της γήρανσης του χαρτιού υπό συνθήκες που πλησιάζουν αυτές του περιβάλλοντος.

Σύμφωνα με τον V.D. Daniels, υπάρχουν δύο μέθοδοι που επιτρέπουν την μελέτη της οξείδωσης του χαρτιού κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος. Οι Anna Johansson και Helena Lennholm διεξήγαγαν εργασία προκειμένου να δουν την αλληλεπίδραση που υπάρχει μεταξύ των SO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub>. Χρησιμοποιήθηκε η IR φασματοσκοπία, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη ξύλου και υφασμάτων, ιδιαίτερα όταν καταγράφονται χημικές αντιδράσεις όπως αυτές που προκύπτουν κατά τη διάρκεια της πολυτοποίησης και της παρασκευής χαρτιού. Οι Hon και Grosso, και πιο πρόσφατα οι Sistach et al. χρησιμοποίησαν το FTIR σαν αναλυτικό εργαλείο για την ταυτοποίηση προϊόντων γήρανσης σε παλαιά χαρτιά. Οι συγγραφείς επικέντρωσαν τη χρησιμότητα του FTIR για τον καθορισμό οξικών λειτουργικών ομάδων σε έγγραφα από χαρτί: κορυφές στην **περιοχή 1500 έως 1700 cm<sup>-1</sup>** (ομάδες καρβονυλίων και καρβοξυλίων) αποτελούσαν ένδειξη γήρανσης. Νέα και τεχνικά γηρασμένα χαρτιά από μαλακό λευκασμένο ξυλοπολτό που περιείχε θειώδες άλας εκτέθηκαν ταυτόχρονα σε SO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> και τα φάσματα λαμβάνονταν περιοδικά. Σκοπός της μελέτης ήταν περισσότερο να δοκιμαστούν οι διάφορες τεχνικές παρά να ερευνηθεί σε βάθος η επίδραση της αέριας ρύπανσης στη γήρανση του χαρτιού.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μια αργή εναπόθεση μόνο του SO<sub>2</sub> σε χαρτί από μαλακό ξυλοπολτό με θειώδες άλας. Η παρουσία του O<sub>3</sub> ενίσχυσε τα επίπεδα εναπόθεσης του SO<sub>2</sub> στο φρέσκο χαρτί. Το γηρασμένο χαρτί δεν έδειξε να αντιδρά με το SO<sub>2</sub>, είτε μόνο του είτε σε μείγμα με το O<sub>3</sub>. Έχει αποδειχθεί ότι η αρχική αντίδραση που συμβαίνει σε χαρτί που έχει υποβληθεί σε SO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> είναι πρωτονίωση των καρβοξυλομάδων που υπάρχουν στις ίνες. Σε ένα γηρασμένο χαρτί, όλες οι καρβοξυλομάδες είναι πρωτονιωμένες και αυτό εξηγεί την έλλειψη αντιδραστικότητας απέναντι στους ρύπους, όπως αποδείχθηκε από τις μετρήσεις. Ωστόσο, η απόθεση NH<sub>3</sub> στο χαρτί είχε σαν αποτέλεσμα την αποπρωτονίωση των καρβοξυλικών οξέων σε καρβοξυλικά ιόντα. Με την παραπάνω μέθοδο, έγινε εφικτή η καταγραφή της επίδρασης του περιβάλλοντος κάτω από συνήθεις συνθήκες.

### **Σύγκριση χρωματογραφικών, φασματοσκοπικών και χημικών αποτελεσμάτων**

Για περίπου 2000 χρόνια μέχρι σήμερα το χαρτί ήταν ο βασικός φορέας πληροφοριών. Ωστόσο, η προσθήκη θειικού αργιλίου (alum) στα πλαίσια μια καινούριας τεχνολογίας που



χρησιμοποιεί φθινό ξυλοπολτό που εισήχθηκε το 1850 έφερε δραματικές επιπτώσεις λόγω της αποσταθεροποίησης της κυτταρίνης από την όξινη υδρόλυση. Η ανησυχία των συντηρητών και των χημικών ήταν να διασώσουν εκείνες τις συλλογές με ιστορική και αρχαιακή αξία οι οποίες δεν είχαν καταστραφεί πλήρως από την καταλυόμενη από οξύ γήρανση. Σαν αποτέλεσμα αυτού, ξεκίνησαν μαζικά προγράμματα μείωσης της οξύτητας σε βιβλιοθήκες σε όλο τον κόσμο. Ένα από τα καθήκοντα των ερευνητών της επιστήμης των υλικών και της συντήρησης χαρτιού ήταν να παρέχουν γρήγορα και αξιόπιστα εργαλεία για την αξιολόγηση της τρέχουσας κατάστασης αλλοίωσης του χαρτιού. Είναι σημαντικό όχι μόνο να επιλέγεται κατάλληλη θεραπεία για το χαρτί αλλά να λαμβάνονται υπόψη η ποιότητά της και οι μακροπρόθεσμες συνέπειες. Μια πρακτική απαίτηση που πρέπει να τηρούν οι μέθοδοι επέμβασης στο χαρτί είναι να μην εισβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στο χαρτί και να μην είναι καταστροφικές. Από τη στιγμή που το χαρτί είναι ένα σύνθετο αντικείμενο, η αξιολόγηση για την οποία γίνεται λόγος δεν μπορεί να συμβεί χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι μηχανισμοί που είναι υπεύθυνοι για τη γήρανση του συγκεκριμένου τύπου χαρτιού κάθε φορά κατά την αποθήκευσή του. Για το λόγο αυτό, η επιλογή της κατάλληλης αναλυτικής μεθόδου περιπλέκεται από μια «μηχανική» προσέγγιση καθιστώντας την όχι ιδιαίτερα πρακτική.

Αναλογιζόμενοι τον μηχανισμό γήρανσης, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι αυθόρμητες αλλαγές της κυτταρίνης (κρυστάλλωση) και αυτές που προκαλούνται από το περιβάλλον τόσο εσωτερικό (πρόσθετα και προϊόντα γήρανσης που είναι παρόντα στο χαρτί) όσο και εξωτερικό (ατμόσφαιρα, θερμοκρασία). Το εσωτερικό περιβάλλον μπορεί να περιλαμβάνει είτε θειικό αργίλιο σε όξινα χαρτιά ή οξειδία του μαγνησίου ή ανθρακικά άλατα σε αποξυνισμένα έγγραφα καθώς επίσης και άλλα συστατικά του χαρτιού όπως λιγνίνη, ημικυτταρίνη, fillers και συστατικά κολλαρίσματος. Ως εξωτερικό περιβάλλον γενικότερα ορίζεται η αέρια ατμόσφαιρα (οξυγόνο, υδρατμοί, ρύποι). Αυτή η κατηγοριοποίηση αποτελεί μια νύξη για την επιλογή των δειγμάτων και για τις συνθήκες γήρανσης προκειμένου να μελετηθεί η γήρανση του χαρτιού. Η ανακρυστάλλωση η οποία εμποδίζει την πρόσβαση αερίων και νερού στις αλυσίδες κυτταρίνης μπορεί να θεωρηθεί και το υπόβαθρο από το οποίο προκύπτουν τα μοντέλα της γήρανσης από τους Emsley και Calvini . Ανεξάρτητα από την πολυπλοκότητα του αντικειμένου, **οι δύο βασικοί μηχανισμοί γήρανσης είναι η οξείδωση και η υδρόλυση**. Στόχος λοιπόν είναι να εκμεταλλευτεί κανείς τόσο τον αποπολυμερισμό όσο και την οξείδωση της κυτταρίνης. Για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο επιστρατεύτηκαν χρωματογραφικές, φασματομετρικές, ιξωδομετρικές και χημικές τεχνικές προκειμένου να αναλυθούν δείγματα χαρτιού σε διάφορα στάδια της γήρανσής τους και κάτω από διάφορες συνθήκες. Προκειμένου να τεθούν τα αποτελέσματα σε πρακτικό πλαίσιο τα μοντέλα των χαρτιών που χρησιμοποιήθηκαν αντιπροσώπευαν τόσο χαμηλής όσο και υψηλής ποιότητας χαρτιά και οι συνθήκες γήρανσης σε κλειστά φιαλίδια σχεδιάστηκαν ώστε να μιμούνται το περιβάλλον των βιβλίων.

Από τη σκοπιά των αποτελεσμάτων, οι τύποι χαρτιών κατηγοριοποιήθηκαν σύμφωνα με ευαισθησία τους στην οξείδωση και την υδρόλυση. Η οξείδωση φάνηκε ότι ήταν η περισσότερο εξαρτώμενη από τα συστατικά του χαρτιού όπως τα fillers και τα συστατικά κολλαρίσματος (καολίνης, θειικό αργίλιο) και λιγνίνη τα οποία δρουν σαν καταλύτες της οξείδωσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν επίσης ότι η λιγνίνη μπορεί εν μέρει να καταστείλει την οξείδωση της κυτταρίνης. Η υδρόλυση, η μάλλον ο από-πολυμερισμός πιο γενικά,

επηρεάστηκαν περισσότερο από την κρυσταλλικότητα του χαρτιού παρά από την οξείδωση. Η αυτοκαταλυόμενη επίδραση των ελαφρών αερίων προϊόντων στη γήρανση του χαρτιού παρατηρήθηκε για τα δείγματα που είχαν γεράσει σε φιαλίδια. Το μικρότερο ποσοστό αλλαγών παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια γήρανσης σε ξηρή αέρια ατμόσφαιρα. Για χαρτιά με χαμηλό περιεχόμενο σε λιγνίνη η συνολική οξείδωση προήλθε από τις μετρήσεις με FTIR.

## ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Στον παρακάτω πίνακα δίδονται συγκεντρωμένα τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων μετά την αποθήκευσή τους για ένα έτος

Πίνακας 5 : Μέτρηση μεταβολής βαρών των δειγμάτων χαρτιού

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΑΡΟΣ (g/m <sup>2</sup> )	ΒΑΡΟΣ ΓΗΡΑΣΜ. ΜΕ ΥΓΡΑΣΙΑ (g/m <sup>2</sup> )	ΒΑΡΟΣ ΓΗΡΑΣΜ. ΧΩΡΙΣ ΥΓΡΑΣΙΑ (g/m <sup>2</sup> )	ΜΕΤΑΒΟΛΗ % ΣΤΑ ΓΗΡΑΣΜΕΝΑ ΜΕ ΥΓΡΑΣΙΑ	ΜΕΤΑΒΟΛΗ % ΣΤΑ ΓΗΡΑΣΜΕΝΑ ΧΩΡΙΣ ΥΓΡΑΣΙΑ	Αρχικό pH	Επιφάνεια
ENKR	80	94	83	+17.5	+3.75	8,51	σαγρέ
SCHOELLER MAT	200	203	207	+1.5	+3.5	8,81	λεία με ματ υφή
ΕΛΕΥΘ. ΣΧΕΔΙΟΥ	120	123	119	+2.5	-0.83	8,81	σαγρέ
BRISTOL	300	313	305	+4.3	+1.66	8,86	σαγρέ
CANSON	160	164	162	+2.5	+1.25	8,69	σαγρέ
SCHOELLER ΓΥΑΛΙΣΤΕΡΟ	200	202	193	+1	-3.5	8,86	λεία με γυαλιστερή υφή
ΜΠΛΕ ΤΕΤΡΑΔΙΟ ΜΕ ΓΡΑΜΜΕΣ	70	73	74	+4.29	-5.7	9,36	λεία
ΜΠΛΕ ΤΕΤΡΑΔΙΟ ΧΩΡΙΣ ΓΡΑΜΜΕΣ	70	78	66	+11.43	-5.7		λεία
ΣΤΡΑΤΣΟΧΑΡΤΟ	50	102	93	+104	+86	8,61	σαγρέ
ΜΠΛΟΚ ΜΕ ΓΡΑΜΜΕΣ	60	59.5	63	-0.83	+5	9,18	λεία
ΜΠΛΟΚ ΧΩΡΙΣ ΓΡΑΜΜΕΣ	60	74	71	+23.3	+18.3	9,16	λεία
ΦΙΛΤΡΟ ΚΑΦΕ	10	51	59	+410	+490	7,10	σαγρέ

Από τον παραπάνω πίνακα δεν φαίνεται να υπάρχει μία σαφής τάση στην μεταβολή του βάρους των δειγμάτων ώστε αυτό να αποτελέσει έναν σαφή παράγοντα για την ένδειξη της παλαιότητας του χαρτιού. Θα πρέπει η κάθε τιμή να συνδυασθεί και με τις μεταβολές που παρουσιάζονται στα διαγράμματα FTIR

Βασικό στόχο της διπλωματικής αποτελεί η σύγκριση των διαγραμμάτων αρχικών δειγμάτων, τεχνητά γηρασμένων και αποθηκευμένων μετά από ένα χρόνο σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας με συγκεντρωμένες όλες τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη γήρανση έτσι όπως αυτές καταγράφηκαν σε διάφορα επιστημονικά papers.

Πίνακας 6 : Βασικές αντιδράσεις κατά τη γήρανση και κυματαριθμοί τους

<b>ΚΥΜΑΤΑΡΙΘΜΟΣ (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ</b>
1750 – 1600	Οξειδωση της κυτταρίνης
1500-1700	ομάδες καρβονυλίων και καρβοξυλίων
1640	προσοροφημένο ή δεσμευμένο νερό (bound water)
1510	δείκτης παρουσίας λιγνίνης στο χαρτί
1700	κορυφή καρβοξυλίου η οποία αυξάνεται με περαιτέρω γήρανση.
Αύξηση στους 1600-1700	αποδίδεται στη γήρανση λόγω οξειδωσης της κυτταρίνης
1640	δονήσεις κάμψης των μορίων δεσμευμένου νερού
2900	δονήσεις στρέψης του CH
3240	Iα κυτταρίνης
3270	Iβ κυτταρίνη
3350	Κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης αλλάζει κατά τη γήρανση του χαρτιού
3418	
3466	
>3550	το μοτίβο των δονήσεων αντανάκλα περισσότερο τις ομάδες OH παρά τους δεσμούς υδρογόνου.
<3550	οι δεσμοί υδρογόνου υψηλής ισχύς εμφανίζονται με μειούμενη συχνότητα.
3230-3310	οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου
3330-3375	Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου στους γειτονικούς δακτύλιους γλυκοκυρανόζης.

3410-3460	Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου
3610	Οι δονήσεις στρέψης του νερού
875	CaCO <sub>3</sub>
1790	
1145	CaSO <sub>4</sub>
3430	Απορρόφηση OH

Η κρυσταλλικότητα μπορεί να αξιολογηθεί με τη βοήθεια του FTIR και ο CI ως ο λόγος της κορυφής που αντιστοιχεί στα 1372 cm<sup>-1</sup> προς την κορυφή που αντιστοιχεί στα 2900 cm<sup>-1</sup>. Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας με τους δείκτες κρυσταλλικότητας όπως υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του FTIR ως ο λόγος της κορυφής που αντιστοιχεί στα 1372 cm<sup>-1</sup> προς τη κορυφή που αντιστοιχεί στα 2900 cm<sup>-1</sup> με απόκλιση 30 cm<sup>-1</sup>. Προκειμένου τα διαγράμματα με και χωρίς υγρασία να είναι συγκρίσιμα, αφαιρέθηκε η μετατόπιση που είχε γίνει στον άξονα Y ώστε να είναι τόσο τα με όσο και τα δε στο ίδιο διάγραμμα.

Πίνακας 7 : Δείκτες κρυσταλλικότητας σε αρχικά δείγματα και σε δείγματα μετά από ένα χρόνο αποθήκευσης.

<b>ΕΙΔΗ ΧΑΡΤΙΩΝ</b>	<b>ΑΡΧΙΚΑ</b>	<b>ΞΗΡΗ ΓΗΡΑΝΣΗ (μετά από ένα χρόνο)</b>	<b>ΓΗΡΑΝΣΗ ΜΕ ΥΓΡΑΣΙΑ (μετά από ένα χρόνο)</b>
WHATMAN		0.59	0.56
ENKR	0.39	0.70	0.56
ΧΑΡΤΙ ΤΕΤΡΑΔΙΟΥ ΜΕ ΓΡΑΜΜΕΣ	0.77	0.62	0.58
ΧΑΡΤΙ ΛΕΥΚΟ ΧΩΡΙΣ ΓΡΑΜΜΕΣ	0.91	0.73	0.57
ΧΑΡΤΙ ΕΛΕΥΘΕΡΟΥ ΣΧΕΔΙΟΥ	0.62	0.70	0.57
ΣΤΡΑΤΣΟΧΑΡΤ Ο	1.08	0.51	0.58
SCHOELLER ΓΥΑΛΙΣΤΕΡΟ	4,82	0.31	0.71
SCHOELLER MAT	0.58	0.69	0.91

<i>BLOCK ΓΡΑΦΗΣ ΧΩΡΙΣ ΓΡΑΜΜΕΣ</i>		0.72	0.93
<i>ΦΙΛΤΡΟ ΚΑΦΕ</i>	2.01	0.71	0.92
<i>CANSON</i>	0.74	0.76	0.93
<i>BLOCK ΓΡΑΦΗΣ ΜΕ ΓΡΑΜΜΕΣ</i>		0.75	0.92
<i>BRISTOL</i>	2.37	0.31	0.58

Ακόμα υπολογίστηκαν οι δείκτες οξειδωσης σαν λόγος των ολοκληρωμάτων της κορυφής στα 1730 προς 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Ο υπολογισμός του δείκτη οξειδωσης έγινε με τη βοήθεια προγράμματος στο Spectra Analysis έχοντας πρώτα διορθώσει σε όλα τα γραφήματα τη baseline και χρησιμοποιώντας scale από 2000 έως 1000 κυματαριθμούς. Με τον τρόπο αυτό, υπολογίστηκε το εμβαδόν των κορυφών στα 1620 και στα 1730, με απόκλιση 30 κυματαριθμούς, προσθέτοντας τη baseline και στη συνέχεια προέκυψε ο δείκτης οξειδωσης από το λόγο των δύο εμβαδών.

Πίνακας 8 : Δείκτες οξειδωσης σε αρχικά δείγματα και σε δείγματα μετά από ένα χρόνο αποθήκευσης.

	<b>ΑΡΧΙΚΑ</b>	<b>ΞΗΡΗ ΓΗΡΑΝΣΗ (μετά από ένα χρόνο)</b>	<b>ΓΗΡΑΝΣΗ ΜΕ ΥΓΡΑΣΙΑ (μετά από ένα χρόνο)</b>
<i>Block με γραμμές</i>	0,39	0,26	0,62
<i>Block σκέτο</i>	0,25	0,44	0,36
<i>Bristol</i>		0,69	0,35
<i>Canson</i>	0,45	2,98	1,46
<i>Ελευθέρου σχεδίου</i>	0,23	1,22	0,53
<i>ENKR KBr</i>	1,07		0,44
<i>Φίλτρο καφέ</i>	0,97	1,18	0,50
<i>Schoeller γυαλιστερό</i>	21,8	1,95	0,36
<i>Schoeller mat</i>	0,48	0,89	0,40
<i>Στρατσόχαρτο</i>	53,81	0,40	0,23
<i>Τετράδιο με μπλε</i>	0,27	0,81	0,23

γραμμές			
Τετράδιο σκέτο	20,58	1,46	
Whatman		0,99	0,77

Τα κολλαρισμένα χαρτιά εμφάνισαν μια ασθενή κορυφή στα  $1715\text{ cm}^{-1}$  και τρεις μέτριας έντασης στα  $1077$ ,  $759$  και  $700\text{ cm}^{-1}$ . Η ομοιότητα μεταξύ των θέσεων και των σχημάτων αυτών των κορυφών και αυτών που παρατηρήθηκαν στο φάσμα από κατιονικό άμυλο/μίγμα συμπολυμερών οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα συστατικά κολλαρίσματος της επιφάνειας είναι παρόντα στην επιφάνεια του χαρτιού. Επιπρόσθετα, η κορυφή λόγω της αντισυμμετρικής στρέψης που παρατηρείται στα  $1151\text{ cm}^{-1}$  και η πιο ισχυρή κορυφή στα  $1017\text{ cm}^{-1}$  είναι ,συγκρινόμενες με αυτές του φάσματος του χαρτιού αναφοράς ,ελαφρώς μετατοπισμένες σε χαμηλότερα μήκη κύματος (περίπου  $10\text{ cm}^{-1}$ ).

Αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι οι βασικές κορυφές των δεσμών H που παρατηρούνται στο δίκτυο νερού-κυτταρίνης δεν είναι οι ίδιες με αυτές που παρατηρούνται για την κυτταρίνη μόνη της

Ένα βασικό συμπέρασμα είναι επίσης ότι η παρουσία αέρα στην ατμόσφαιρα διευκολύνει τον σχηματισμό ασθενών ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου, πιθανώς πάνω από τα  $3500\text{ cm}^{-1}$ , στην κυτταρίνη κατά την εκρόφηση του νερού.

Ακόμα και αν οι διαμοριακοί δεσμοί H εμφανιστούν στην περιοχή κάτω από τα  $3310\text{ cm}^{-1}$  επισκιάζονται από την επικρατούσα ρήξη των δεσμών H μεταξύ νερού και κυτταρίνης.

Η βραχυπρόθεσμη έκθεση σε θερμική επεξεργασία δεν προκαλεί καμία αλλαγή στο διαμοριακό σύστημα των δεσμών H στην κυτταρίνη και έτσι δεν δίνει ώθηση στην ανακρυστάλλωση των άμορφων περιοχών στο χαρτί και στα δείγματα κυτταρίνης.

Παρότι παρατηρείται ότι το δεσμευμένο νερό δεν είναι πια παρόν στην αυθεντική του μορφή στα δείγματα σε υψηλές θερμοκρασίες (εξαφάνιση της κορυφής στα  $1590\text{ cm}^{-1}$ ), τα απελευθερωμένα μόρια νερού μπορούν να εισχωρήσουν στους πόρους και στα κενά και με τον τρόπο αυτό οι άμορφες περιοχές χάνουν τη δομή της κυτταρίνης.

Το απελευθερωμένο αλλά ακόμα παρόν νερό προφανώς εμποδίζει τον σχηματισμό ασθενών δεσμών H στην κυτταρίνη που παρατηρούνται περίπου στα  $3500\text{ cm}^{-1}$  κατά την εκρόφηση σε αέρα.

Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στις αλλαγές που συμβαίνουν στην περιοχή μεταξύ  $1400$  και  $1800\text{ cm}^{-1}$  οι οποίες τελικά συσχετίζονται με τη γήρανση της κυτταρίνης.

## ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Όπως έχει εξηγηθεί και σε προηγούμενη παράγραφο η κρυσταλλικότητα αποτελεί δείκτη γήρανσης για το χαρτί καθότι μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου ,γεγονός απόλυτα λογικό αν αναλογιστεί κανείς πως οι άμορφες περιοχές του χαρτιού αυξάνονται καθώς αυτό γερνάει.

Στη προκειμένη περίπτωση αυτό επαληθεύεται μόνο για κάποια από τα δείγματα γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για τα υπόλοιπα δείγματα η γήρανση πιθανότατα να μην ήταν επαρκής ώστε να εμφανίσουν το παραπάνω φαινόμενο. Το συμπέρασμα αυτό μας οδηγεί με τη σειρά του στο ότι η κρυσταλλικότητα δεν αποτελεί ασφαλή δείκτη για το σκοπό της παρούσας εργασίας.

Επιπρόσθετα, όσον αφορά στο τρόπο γήρανση η κρυσταλλικότητα θα μπορούσε να αποτελέσει δείκτη για τις συνθήκες υπό τις οποίες έχει γίνει η τεχνητή γήρανση, με ή χωρίς υγρασία. Στη προκειμένη περίπτωση όμως δεν μπορεί να ληφθεί υπόψη καθότι δεν επαληθεύεται σε για όλα τα δείγματα οπότε και δεν θα ήταν ασφαλές.

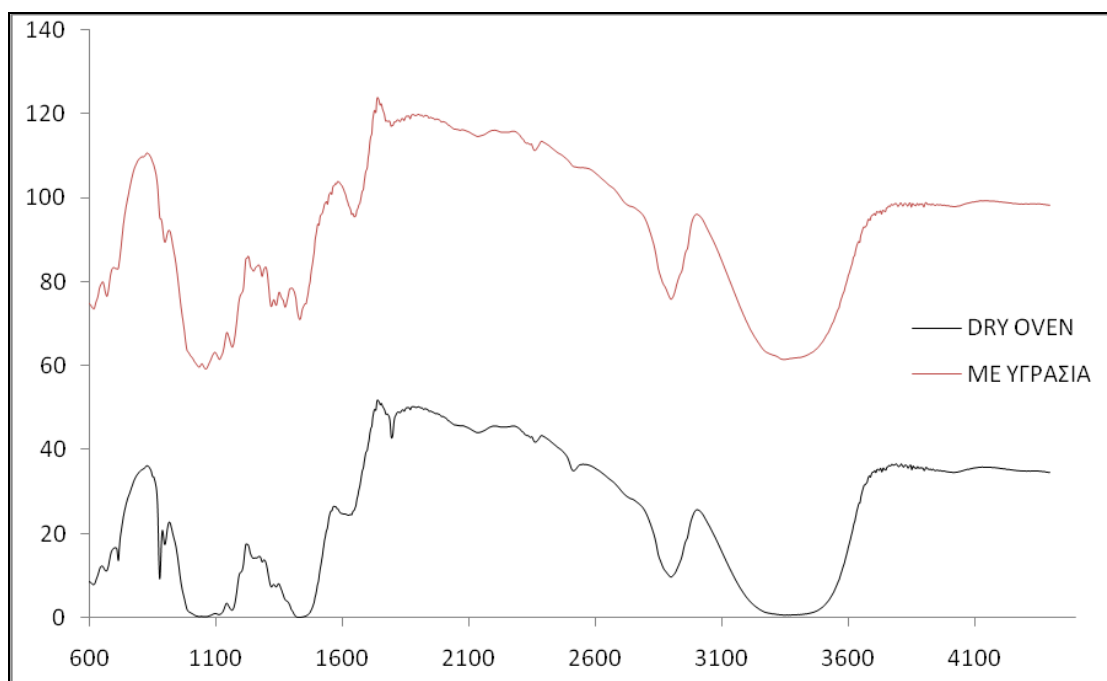
Ο τρόπος γήρανσης ωστόσο μπορεί να κριθεί σε ένα βαθμό και από το δείκτη οξείδωσης στη περίπτωση του οποίου παρατηρείται ότι ,με εξαίρεση το πρώτο δείγμα (μπλοκ με γραμμές ), είναι μεγαλύτερος για τη γήρανση σε ξηρό περιβάλλον από ότι για τη γήρανση παρουσία υγρασίας. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη θερμική γήρανση υπερτερεί η οξείδωση έναντι της υδρόλυσης η οποία κυριαρχεί κατά τη φυσική γήρανση, δηλαδή τη γήρανση παρουσία υγρασίας, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη θεωρία.

Ένα άλλο ενδιαφέρον στοιχείο που αξίζει να σχολιαστεί είναι ότι σε χαρτιά καλής ποιότητας, όπως, πχ. το Schoeller ή το Canson για τους ίδιους χρόνους γήρανσης έχουν μεγαλύτερη διαφορά στους δεικτών οξείδωσης συγκριτικά με τα χαρτιά κατώτερης ποιότητας, όπως αυτό του τετραδίου, παρότι θεωρητικά θα περιμέναμε ίσως το αντίθετο.

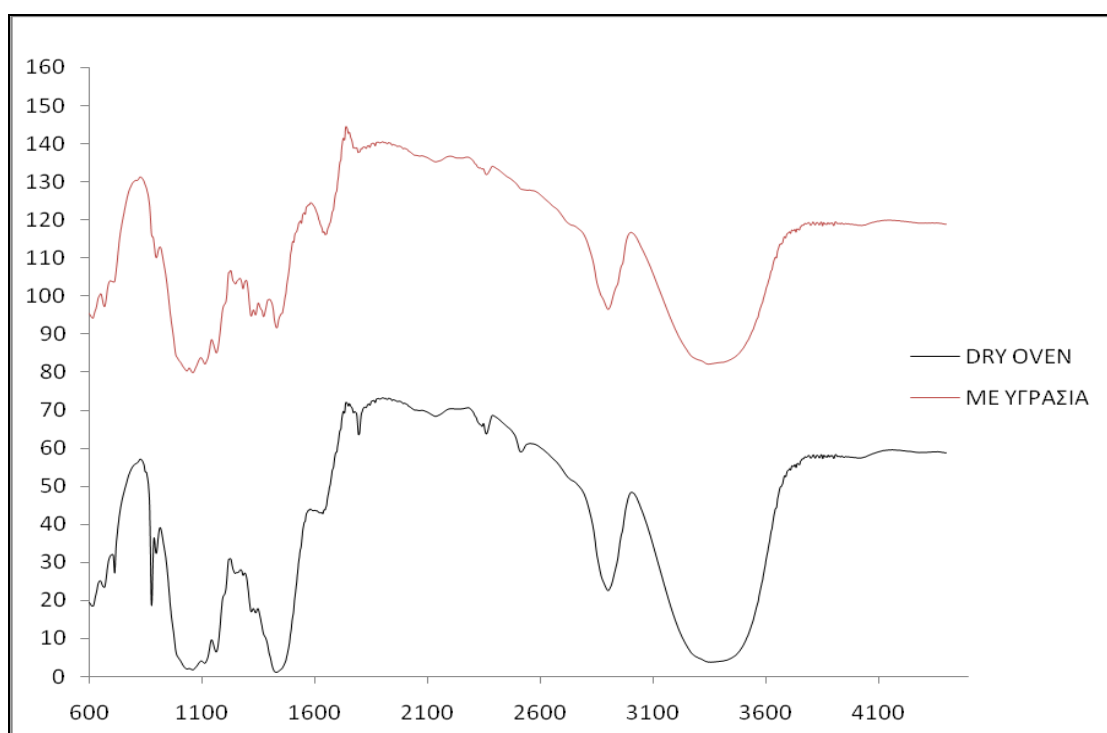
Ακόμη, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τέτοιοι δείκτες έχουν αξία όταν υπάρχει ένα μέτρο σύγκρισης, οπότε πρέπει σε κάθε μελέτη να διερευνάται ποιο είναι το σωστό δείγμα σύγκρισης.

Τέλος, πρέπει να σχολιαστεί ότι , όπως αποδεικνύεται και μακροσκοπικά από την μη αλλαγή χρώματος στα χαρτιά, συμπεραίνεται ότι το διάστημα γήρανσης είναι πολύ μικρό και για το λόγο αυτό θα πρέπει να διερευνηθεί πιθανότατα σε άλλη μελέτη η πορεία της διαφοράς των δεικτών αναλογικά με το χρόνο γήρανσης.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

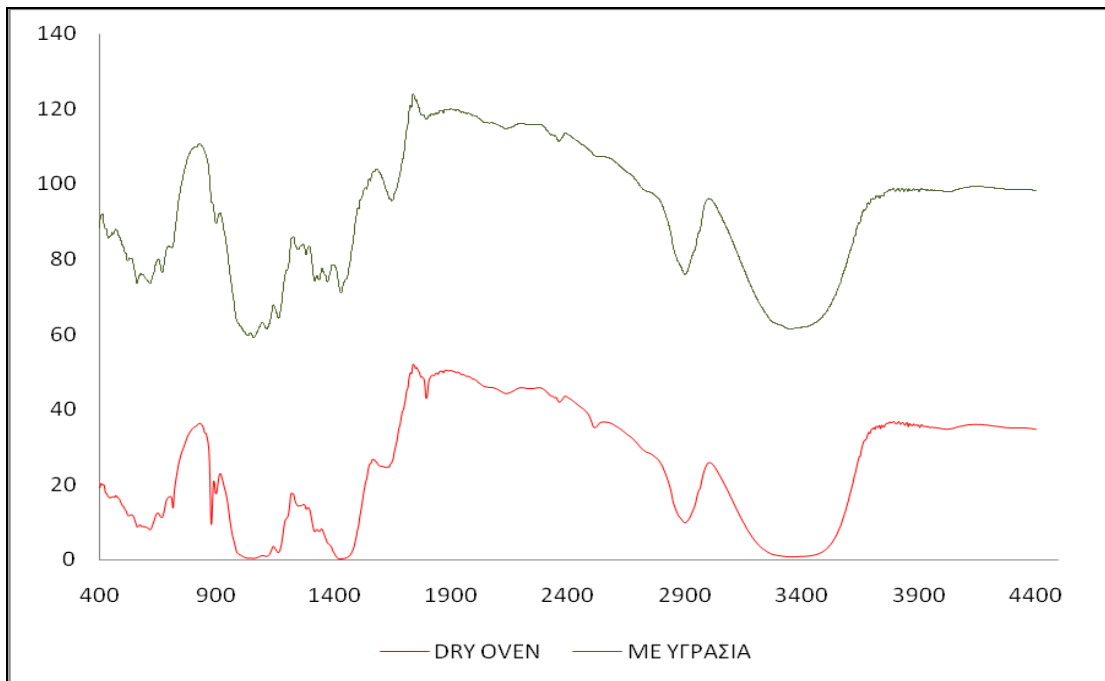


Σχήμα 1: Χαρτί Bristol

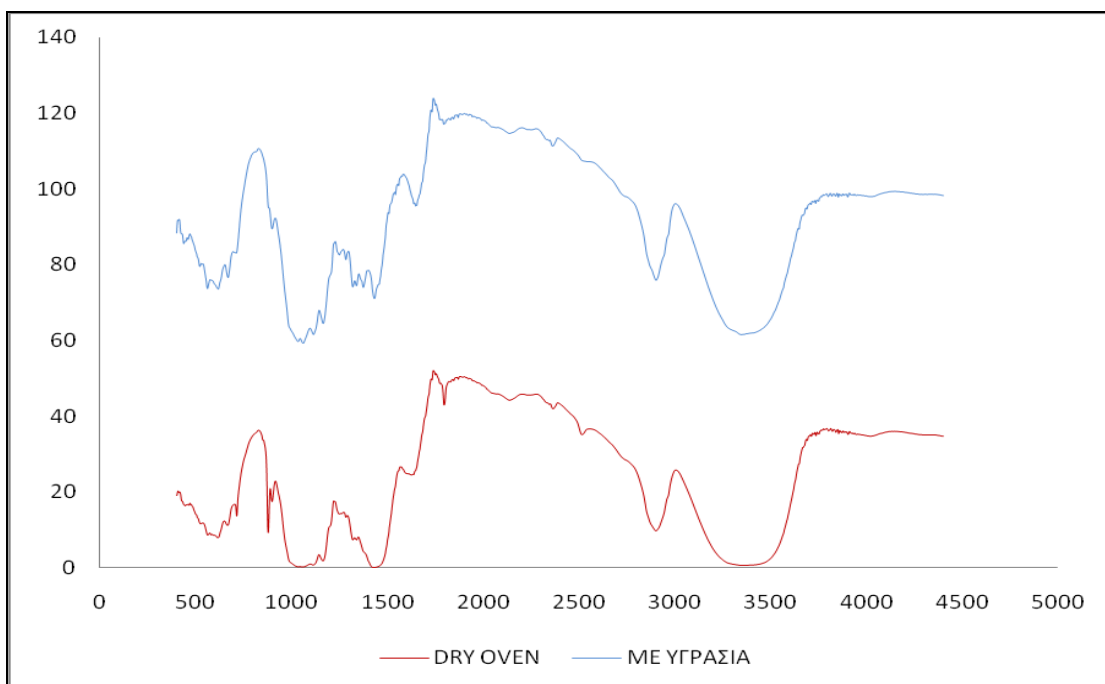


Σχήμα 2 : BLOCK ΓΡΑΦΗΣ ΜΕ ΓΡΑΜΜΕΣ

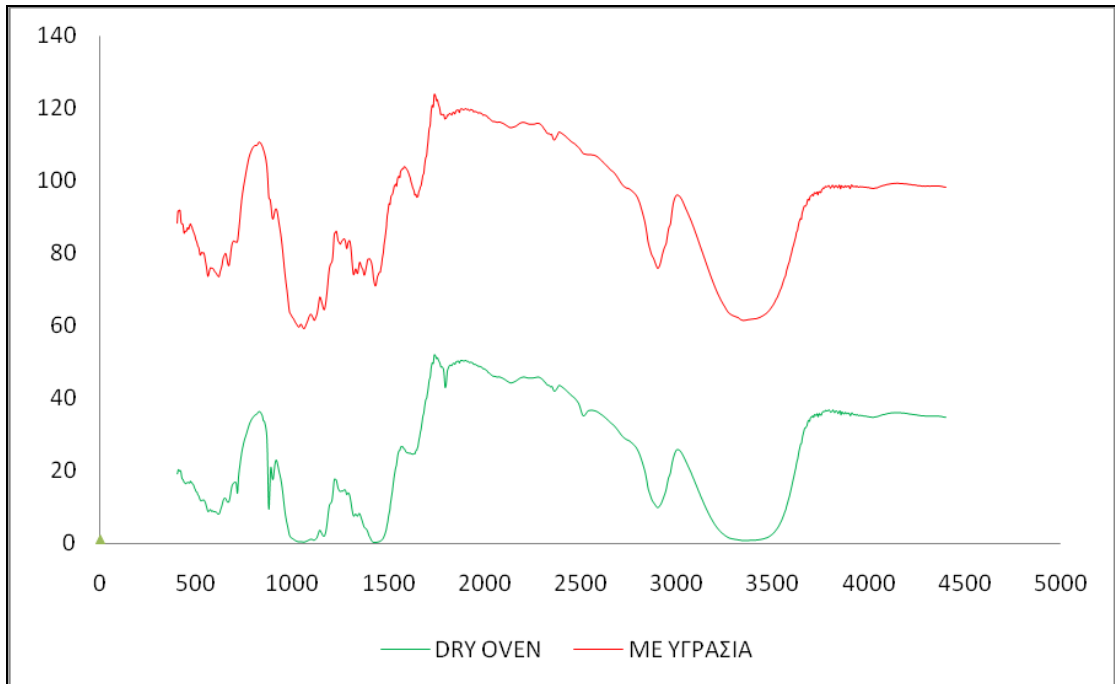




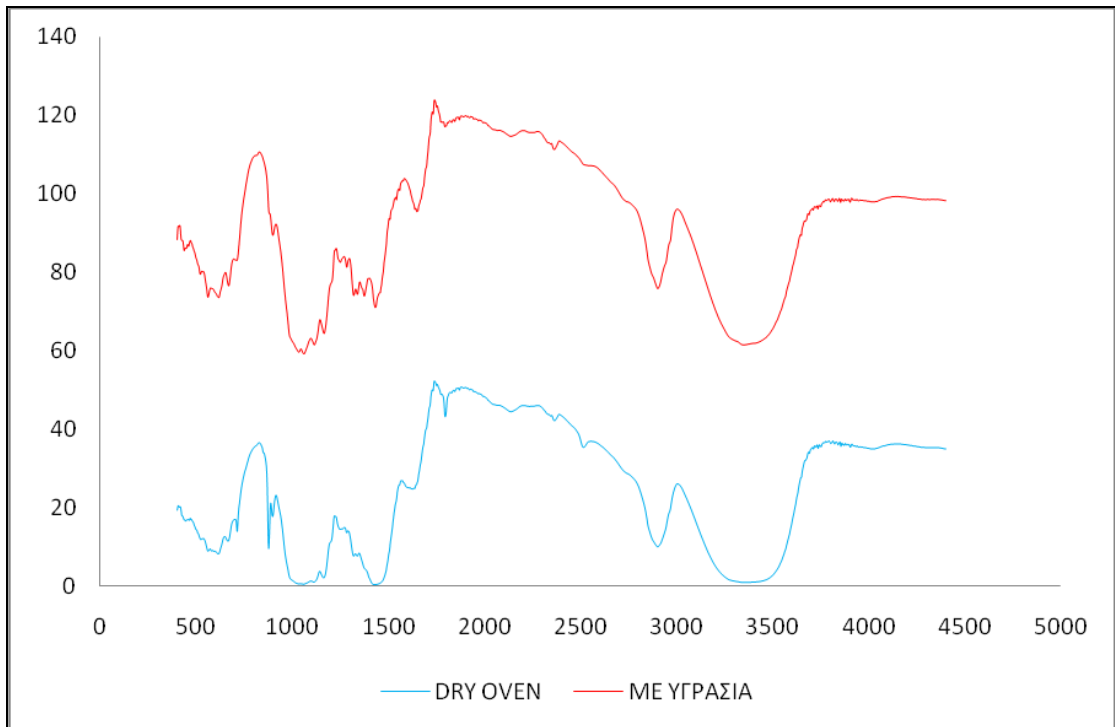
Σχήμα 3 : Χαρτί CANSON



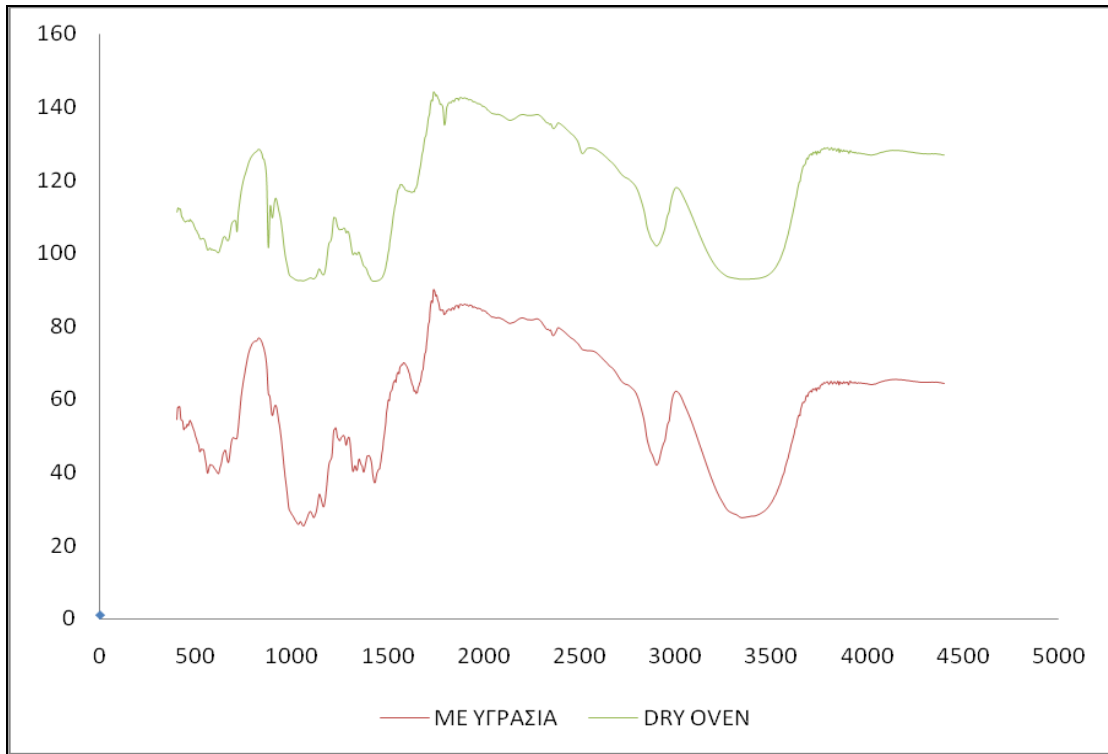
Σχήμα 4 : Χαρτί από φίλτρο καφέ



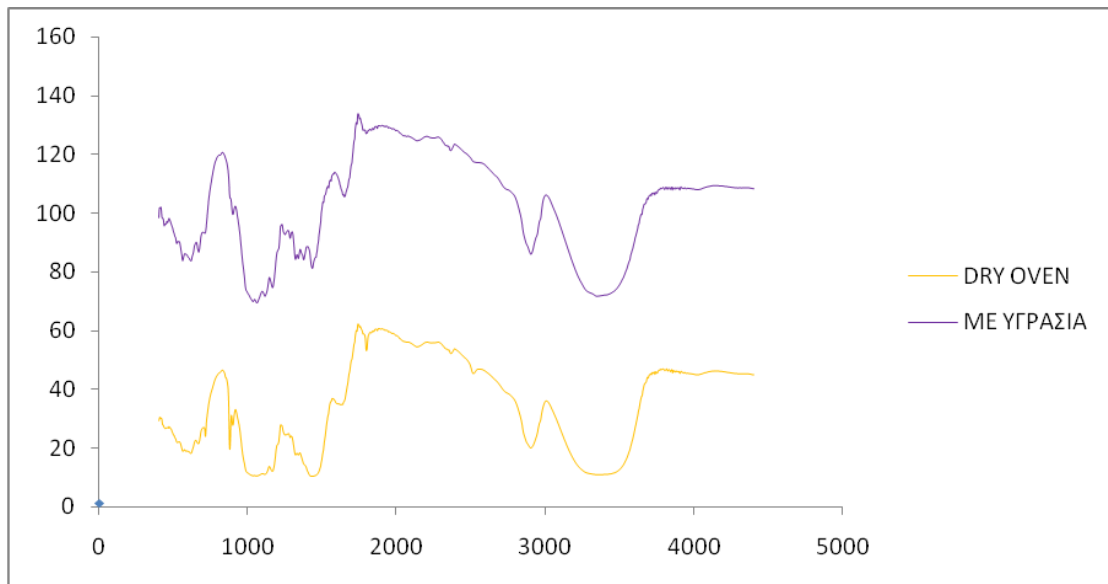
Σχήμα 5 : BLOCK ΓΡΑΦΗΣ ΧΩΡΙΣ ΓΡΑΜΜΕΣ



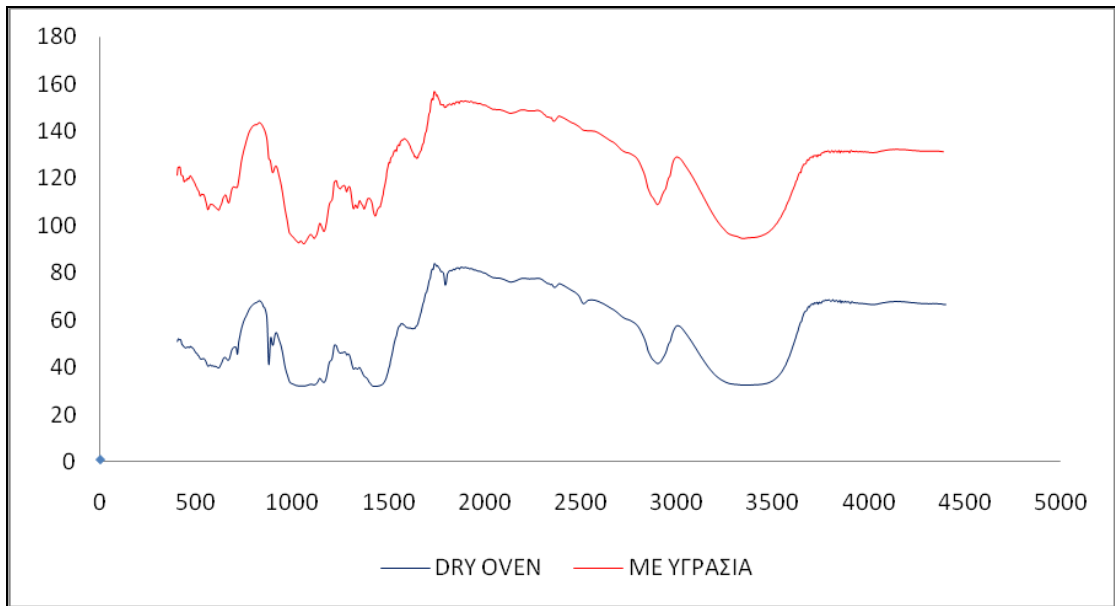
Σχήμα 6 : SCHOELLER MAT



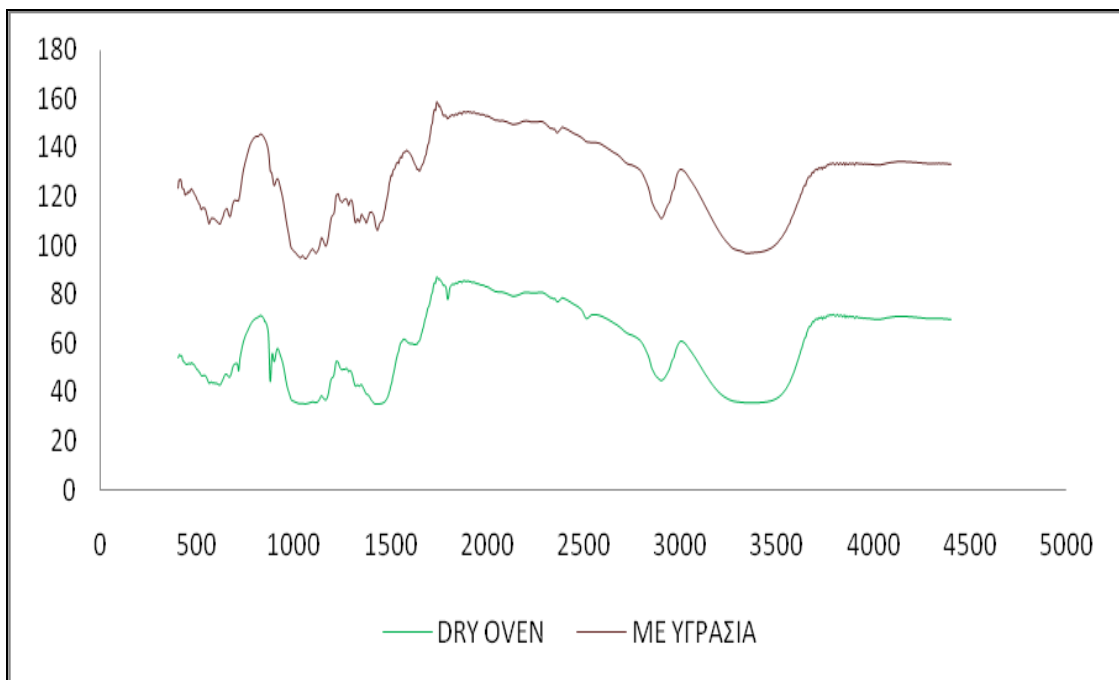
Σχήμα 7 : SCHOELLER ΓΥΑΛΙΣΤΕΡΟ



Σχήμα 8 : ΣΤΡΑΤΣΟΧΑΡΤΟ



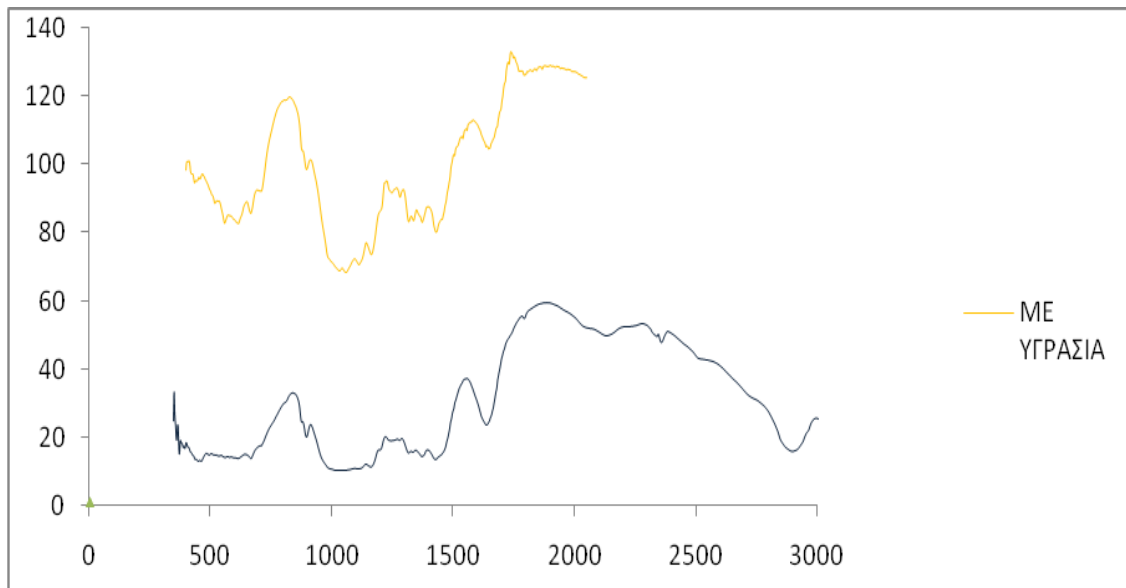
Σχήμα 9 : ΧΑΡΤΙ ΕΛΕΥΘΕΡΟΥ ΣΧΕΔΙΟΥ



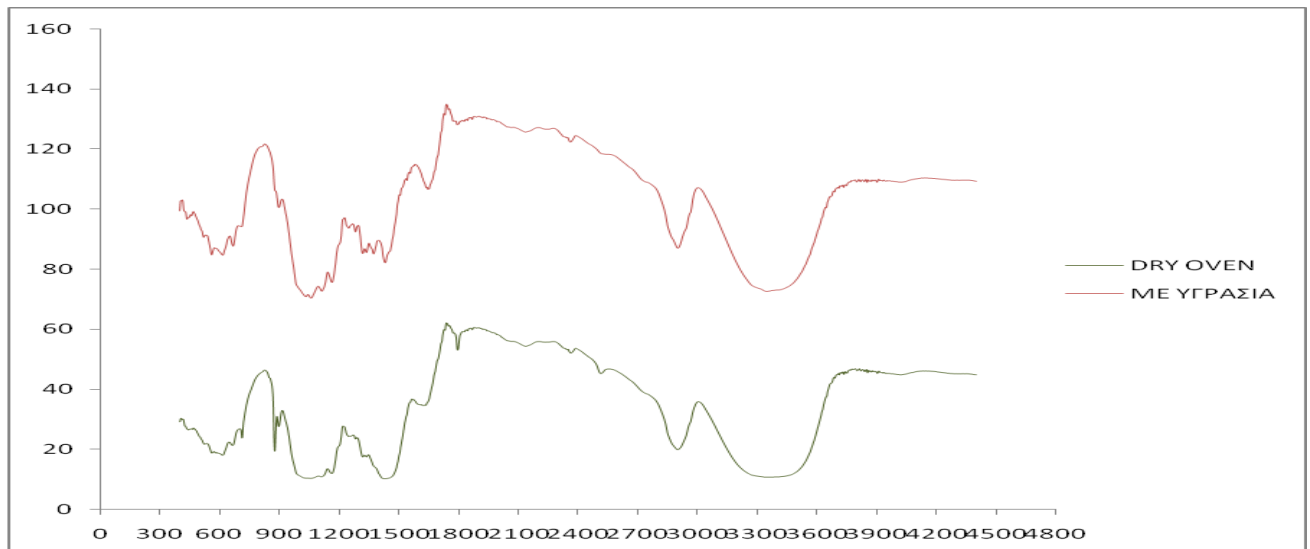
Σχήμα 10 : ΧΑΡΤΙ ΛΕΥΚΟ ΧΩΡΙΣ ΓΡΑΜΜΕΣ



Σχήμα 11 : ΧΑΡΤΙ ΤΕΤΡΑΔΙΟΥ ΜΕ ΓΡΑΜΜΕΣ



Σχήμα 12 : ENKR



Σχήμα 13 : WHATMAN

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. <http://facweb.cs.depaul.edu/sgrais/paper.htm>
2. Μουζουράκης Κ.-Ποπώλη Φ., Πτυχιακή Εργασία «Παύλος Διονυσόπουλος Ιστορική και Αισθητική Προσέγγιση ,Ο Ρόλος και η Λειτουργία του Πλαισίου στην Αισθητική και τη Διατήρηση του Έργου Τέχνης», ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ, ΣΓΤΚΣ, ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ, Αθήνα Ιούνιος 2001, σελ.86,128,129
3. Πάνου Αναστασία , «Διερεύνηση της εφαρμογής μεθόδων Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης στον χαρακτηρισμό χαρτιού ως υπόστρωμα ζωγραφικών πινάκων », Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
4. Καντζαβέλου Κωνσταντίνα « Συγκριτική μελέτη γηρασμένων χαρτιών γραφής και ζωγραφικής με ενόργανη ανάλυση», Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
5. ASTM D 6819-02 standard (2009) *International Standards Annual Book of ASTM Standards, Section Fifteen General Products, chemical specialties and end use products*, 354 – 357
6. Christopher J. Biermann, *Handbook of Pulping and Papermaking*, Second Edition, Academic Press, 1996, p.160.
7. Πλακωτάρης Κ., Υλικά και Τεχνική στη Ζωγραφική και Διακοσμητική, Εκδόσεις Φιλιππότη, 3<sup>η</sup> Έκδοση, Αθήνα 1995, σελ.27,28,107,108.
8. R.R Bowker Company, *Bookmaking, The Illustrated Guide to Design and Production*, New York, 1971, p.131-132,134,135,142.
9. R. Randolph Karsh, Edward J. Buber, *Graphic Arts Procedures, The Offset Processes*, American Technical Society, 1967, Chicago, p.485
10. History of paper. Available from <http://www.wikipedia.org>
11. <http://fabriano.com/p/en/111/>
12. <http://en.canson.com/our-history/1985>
13. Mc Graw-Hill, *Pulp and Paper Manufactures*, Volume 2, Preparation of Stock for Papermaking, 3<sup>rd</sup> Edition, 1938 ,p. 326-328.
14. Ώξενκιουν Μαρία Πετροπούλου, *Φασματομετρικές Μέθοδοι*, Αθήνα 2008, Εκδόσεις Συμμετρία, σελ.269,321-342, 383.
15. Julius Grant, *Laboratory Handbook of Pulp and Paper Manufacture*, Second Edition, 1961, London, Edward Arnlod (Publishers) LTD, p.424-425-426.
16. Silverstein, Bassler, Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 5<sup>th</sup> edition, JOHN WILEY & SONS, INC. p.91-96
17. HUNTER, DARD. (1947). *Papermaking: The history and technique of ancient craft*. New York: Dover Publications.
18. ROBERTS J.C. (1996). *The chemistry of paper* Cambridge: The Royal Society of Chemistry, σελ. 1, 6-8,20-24, 26-30, 54-58,
19. ΖΕΡΒΟΣ, ΣΠΥΡΙΔΩΝ, (2004). *Κριτήρια και Μεθοδολογία Αποτίμησης Καταλληλότητας Επεμβάσεων Συντήρησης Χαρτιού*. Διδακτορική διατριβή. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σελ. 64- 65, 102-103, 146-148
20. ΠΑΠΠΑ, ΑΘΗΝΑ. (2004). *Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης: Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία Μάζας*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σελ. 119-130..
21. ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΥ, Α. και ΧΡΥΣΟΥΛΑΚΗΣ, Γ. (1993). *Θετικές Επιστήμες και Έργα Τέχνης*. Αθήνα: Γκόννη, σελ. 142-143
22. HAVELLS SYLVANIA (2007) *Blacklight Blue* [WWW]. Available from: <http://www.sylvania-lamps.com> [Accessed 19/10/20010]

23. J. Lojewska, P. Mis'kowieca, T. Lojewski, L.M. Proniewicz, 2004. *Cellulose oxidative and hydrolytic degradation :In situ FTIR approach*. Available from World Wide Web: <http://www.sciencedirect.com>
24. Tanja Trafela, Matija Strlic, Jana Kolar, Dirk A. Lichtblau, Manfred Anders, Danijela Pucko Mencigar, and Boris Pihlar, 2007. *Nondestructive Analysis and Dating of Historical Paper Based on IR Spectroscopy and Chemometric Data Evaluation*. University of Ljubljana, Faculty of Chemistry and Chemical Technology. Available from World Wide Web.
25. Tomasz Łojewski, Katarzyna Zięba, Arkadiusz Knapik, Jacek Bagnik, Anna Lubańska, Joanna Łojewska, 2010. *Evaluating paper degradation progress. Cross-linking between chromatographic, spectroscopic and chemical results*. Available from World Wide Web: <http://www.sciencedirect.com>
26. Tomasz Łojewski, Paweł Miśkowiec, Marcin Molenda, Anna Lubańska, Joanna Łojewska, 2010. *Artificial versus natural ageing of paper. Water role in degradation mechanisms*. Available from World Wide Web: <http://www.sciencedirect.com>
27. Paulo J. Ferreira, José A. Gamelas, Isabel M. Moutinho, Ana G. Ferreira, Nuria Gómez, Cristina Molleda and M. Margarida Figueiredo, 2009. *Application of FT-IR-ATR Spectroscopy to Evaluate the Penetration of Surface Sizing Agents into the Paper Structure*. Available from World Wide Web: <http://www.sciencedirect.com>
28. Anna Johansson, Helena Lennholm, 2000. *Influences of SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> on the ageing of paper investigated by in situ diffuse reflectance FTIR and time-resolved trace gas analysis*. Available from World Wide Web: <http://www.sciencedirect.com>
29. Changes in the Crystallinity of Cellulose in Response to Changes in Relative Humidity and Acid Treatment by Mark Sandy, Andrew Manning and Fabrice Bollet
30. M. Ali, A.M. Emsley, H. Herman, R.J. Heywood, 2001. *Spectroscopic studies of the ageing of cellulosic paper*. Available from World Wide Web: <http://www.sciencedirect.com>
31. ΖΕΡΒΟΣ, ΣΠΥΡΙΔΩΝ, 1999 – 2000. *Διερεύνηση κριτηρίων και μεθόδων αποτίμησης καταλληλότητας υλικών και επεμβάσεων σε σχέση με το σχεδιασμό των συνθηκών του περιβάλλοντος χώρου (Εφαρμογή στο ιστορικό αρχείο του ΚΚΕ)*. Μεταπτυχιακή εργασία. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.