ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΙΔΡΥΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΕΡΕΥΝΑΣ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ & ΛΕΙΖΕΡ

Τίτλος διατριβής

«Δημιουργία προστατευτικής επίστρωσης με πολυμερικά υλικά σε δέρμα βιβλιοδεσίας & μελέτη με τη χρήση της τεχνητής επιταχυνόμενης γήρανσης»

ΓΚΑΜΙΛΗ ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΑ

Επιβλέπων: Δρ. ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΔΗΣ ΣΠΥΡΟΣ

Ηράκλειο, 2018

UNIVERSITY OF CRETE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

GENERAL MASTER'S PROGRAMME

FOUNDATION FOR RESEARCH AND TECHNOLOGY

INSTITUTE FOR ELECTRONIC STRUCTURE & LASER

Master thesis title

«Creation of protective coating with polymeric materials on bookbinding parchment & study by use of technical accelerating ageing»

GKAMILI TRIANTAFYLLIA

Master Thesis Supervisor: Dr. ANASTASIADIS SPIROS

Heraklion, 2018

Σε αυτούς που ήταν εκεί και μου έδιναν δύναμη…

Αλλά και στα όνειρα που μου δίναν περισσότερη…

Εξεταστική επιτροπή

- ***Δρ. Άγγλος Δημήτριος****, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας (ΙΤΕ)*
- ***Δρ. Αναστασιάδης Σπύρος****, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας (ΙΤΕ)*
- ***Δρ. Χρυσοπούλου Κυριακή****, Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας (ΙΤΕ)*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελ

Συντομογραφίες..... 7
Περίληψη..... 8
Abstract..... 10
Πρόλογος..... 12

Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό μέρος..... 15
1.1. Το Δέρμα - Εισαγωγικές πληροφορίες..... 15
1.1.1. Δομή ακατέργαστου δέρματος..... 15
1.1.2. Χημική δομή και σύσταση της δοράς – Κολλαγόνο..... 18
1.2. Τεχνολογία δέρματος..... 23
1.2.1. Ιστορική εξέλιξη της επεξεργασίας και χρήσης του δέρματος..... 23
1.2.2. Δομή κατεργασμένου δέρματος..... 25
1.2.3. Βυρσοδεψία..... 27
1.2.3.1. Προετοιμασία..... 27
1.2.3.2. Δέψη..... 29
1.2.3.3. Μετάδεψη..... 31
1.3. Φθορά δέρματος..... 33
1.4. Μέθοδοι προστασίας δέρματος..... 37
1.4.1. Προληπτική συντήρηση..... 37
1.4.2. Επεμβατική συντήρηση..... 38
1.5. Πολυμερή – Ο ρόλος τους στην προστασία του πολιτισμού..... 39
1.5.1. Επιθυμητές ιδιότητες πολυμερών..... 40
1.5.2. Παράγοντες φθοράς πολυμερών..... 42
1.6. Βιβλιογραφία..... 44

Κεφάλαιο 2. Τεχνικές μελέτης και χαρακτηρισμού δέρματος..... 46
2.1. Φυσικές μέθοδοι εξέτασης..... 45
2.1.1. Οπτική μικροσκοπία (Optical Microscopy)..... 45
2.1.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM, Scanning Electronic Microscopy)..... 46
2.1.3. Μέτρηση Γωνίας Επαφής (Contact angle Measurements)..... 47
2.2. Χημικές μέθοδοι εξέτασης..... 51
2.2.1. Τριχοειδής υδαταπορρόφηση (Water capillary absorption)..... 51
2.2.2. Χρωματομετρία (Chromatography CIEL*a*b*)..... 52
2.2.3. Φασματοσκοπία υπερύθρου ATR-IR (Attenuated Total Reflection)..... 56
2.3. Θερμοχημικές Μέθοδοι Ανάλυσης..... 60
2.3.1. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA: Thermal Gravimetric Analysis)..... 60
2.3.2. Τεχνητή επιταχυνόμενη γήρανση (Accelerating Ageing)..... 60
2.4. Βιβλιογραφία..... 65

Κεφάλαιο 3. Πειραματικό μέρος..... 67
3.1. Εισαγωγή..... 69
3.1.1. Επιλογή υλικών – Περιγραφή προετοιμασίας δειγμάτων..... 69
3.2. Τεχνικές μελέτης και χαρακτηρισμού δειγμάτων πριν την τεχνητή επιταχυνόμενη γήρανση..... 71
3.2.1. Οπτική μικροσκοπία (Optical Microscopy)..... 71
3.2.2. Τριχοειδής υδαταπορρόφηση (Water capillary absorption)..... 72
3.2.3. Χρωματομετρία – Chromatography CIEL*a*b*..... 73
3.2.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου ATR-IR (Attenuated Total Reflection)..... 74

3.2.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA: Thermal Gravimetric Analysis) - Διαφορική…… **75**
3.3. Τεχνικές μελέτης και χαρακτηρισμού των δειγμάτων δέρματος μετά την επιταχυνόμενη τεχνητή γήρανση - Περιβάλλον N°1 (T=35°C, RH=40%)…… **76**
3.3.1. Οπτική μικροσκοπία (Optical Microscopy)…… **76**
3.3.2. Τριχοειδής υδαταπορρόφηση (Water capillary absorption)…… **78**
3.3.3. Χρωματομετρία – Chromatography CIEL*a*b*…… **79**
3.3.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου ATR-IR (Attenuated Total Reflection)…… **80**
3.3.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA: Thermal Gravimetric Analysis)…… **81**
3.4. Τεχνικές μελέτης και χαρακτηρισμού των δειγμάτων δέρματος μετά την επιταχυνόμενη τεχνητή γήρανση - Περιβάλλον N°2 (Heat at T=120°C for 24h, T=35°C, RH=40%)…… **83**
3.4.1. Οπτική μικροσκοπία (Optical Microscopy)…… **83**
3.4.2. Τριχοειδής υδαταπορρόφηση (Water capillary absorption)…… **84**
3.4.3. Χρωματομετρία (Chromatography CIEL*a*b*)…… **85**
3.4.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου ATR-IR (Attenuated Total Reflection)…… **86**
3.4.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA: Thermal Gravimetric Analysis)…… **87**
3.5. Αποτελέσματα – Συμπεράσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων…… **88**
3.5.1. Παράρτημα I – Συμπληρωματικές μετρήσεις με τις τεχνικές Μέτρηση Γωνίας Επαφής (Contact angle measurements) & Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM: Scanning Electron Microscopy)…… **92**
3.6. Βιβλιογραφία…… **95**
Επίλογος…… **97**

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

• Τριχοειδής υδαταπορρόφηση (Water capillary absorption) - RCA
• Χρωματομετρία με φορητό φασματοφωτόμετρο - CIEL*a*b*
• Φασματοσκοπία Υπερύθρου με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflection) - ATR
• Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis) – TGA
• Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) – SEM
• T°C - Temperature
• RH% - Relative Humidity %
• PS – Polystyrene
• PMMA – Poly (methyl methacrylate)
• Time (min) – minutes
• Time (h) - hour
• Βάρος: gr - grammars

Περίληψη

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1930, τα συνθετικά πολυμερή εισήχθησαν στη συντήρηση των έργων τέχνης λόγω της μεγάλης τους αντοχής στη διάβρωση και των οπτικών ιδιότητων που παρουσιάζουν συγκρίσιμες με εκείνων των παραδοσιακών φυσικών ρητινών, οι οποίες αποτελούν τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως βερνίκια και προστατευτικά μέσα για τα αντικείμενα που έχρηζαν βοηθείας. Ωστόσο, μετά από παρατεταμένο χρόνο εφαρμογής, τα συνθετικά πολυμερή υφίστανται γήρανση.

Ο στόχος της παρούσας έρευνας είναι η μελέτη και η αξιολόγηση του δέρματος και της λειτουργικής ζωής των πολυμερικών υλικών που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν σε αυτά ως προστατευτική επίστρωση. Αυτό επιτεύχθηκε με την εξέταση της σταθερότητας τους πριν και μετά την τεχνική της επιταχυνόμενης γήρανσης για να συγκρίνουμε πως επηρεάζονται τα δυο αυτά υλικά με το πέρασμα του χρόνου. Η πρόκληση στην παρούσα διπλωματική διατριβή είναι η εκτίμηση των προαναφερόμενων υλικών, του δέρματος και των πολυμερικών επιστρώσεων σε αυτά, συγκρίνοντας τις μεταβολές που έχουν υποστεί.

Τα πολυμερικά υλικά που επιλέχθηκαν για τη μελέτη είναι το πολυστυρένιο (Polystyrene, PS) και ο πολύ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) [Poly(methyl methacrylate), PMMA] σε μια πρώτη δοκιμασία. Η επιταχυνόμενη γήρανση που εφαρμόστηκε στα πολυμερή επιτελέστηκε με την έκθεση τους σε συγκεκριμένα επίπεδα θερμοκρασίας και υγρασίας σύμφωνα με πρωτόκολλο που εφαρμόζεται για τα δέρματα στον τομέα της πολιτιστικής κληρονομιάς.

Καθορίστηκε αναλυτική μεθοδολογία με σκοπό την εξέταση και μελέτη των φυσικοχημικών μεταβολών των δειγμάτων δέρματος δίχως αλλά και με πολυμερική επίστρωση με εφαρμογή της φασματοσκοπίας υπερύθρου με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflection, ATR) αλλά και η χρήση της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA: Thermal Gravimetric Analysis). Για τον προσδιορισμό των οπτικών αλλαγών στην επιφάνεια των δειγμάτων δέρματος χρησιμοποιήθηκε οπτική μικροσκοπία και οι χρωματικές αλλαγές που υπέστησαν τα δείγματα κατά την επιταχυνόμενη γήρανση πιστοποιήθηκαν με τη μέθοδο της χρωματομετρίας. Τέλος, αποφασίστηκαν δυο συμπληρωματικές τεχνικές για καλύτερα συγκρίσιμα αποτελέσματα: η μέτρηση της γωνίας επαφής (contact angle) που ορίζει την υδροφοβικότητα που προσδόθηκε με τις πολυμερικές επιστρώσεις και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy) μέσω της οποίας μελετήθηκε η μορφολογία της επιφάνειας και της κατάστασης του δέρματος.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων από τις προαναφερόμενες τεχνικές παρέχουν σημαντικές πληροφορίες αφενός για το υλικό των δειγμάτων μας, το δέρμα, και αφετέρου για τα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιήσαμε. Δίνεται η δυνατότητα τόσο της μελέτης της εξωτερικής μορφολογίας τους όσο και της μελέτης της δομής του εσωτερικού τους, αλλά και της διερεύνηση τους σε βάθος χρόνου μέσω της προσομοίωσης με την τεχνητή επιταχυνόμενη γήρανση. Η σταθερότητα και η αντοχή ενός ιστορικού δέρματος σε δραστικές ουσίες μπορεί να εκτιμηθεί με τη μεθοδολογία της τεχνητής επιταχυνόμενης γήρανσης (technical accelerated ageing). Με τη μεθοδολογία αυτή, δοκίμια σύγχρονου δέρματος, ίδιας δέψης και επεξεργασίας, υποβάλλονται μέσα σε ειδικούς αεροστεγείς ανοξείδωτους θαλάμους και μελετάται η συμπεριφορά τους σε ένα εργαστηριακά πρακτικό χρονικό διάστημα. Η τεχνητή γήρανση στοχεύει στην αναπαραγωγή της φυσικής γήρανσης του δέρματος σε εργαστηριακό επίπεδο και στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων για την σταθερότητα και την αντοχή των ιστορικών και φυσικά γερασμένων δερμάτων, όταν εκτεθούν σε ανάλογες συνθήκες. Η τεχνητή γήρανση υλοποιείται, κατά τα τελευταία έτη, με προσπάθεια αναπαραγωγής ρεαλιστικών περιβαλλοντικών παραμέτρων που αντιστοιχούν σε σύγχρονες πόλεις, σε ίδιες αναλογίες αλλά μεγαλύτερα ποσοστά. Περιβαλλοντικοί παράμετροι που μελετώνται στην περίπτωση του δέρματος

προτού εισέλθει στον θάλαμο είναι η σχετική υγρασία, η θερμοκρασία, οι ρύποι $S0_2$ και NO_2 και η ακτινοβολία. Οι παράμετροι αυτές ρυθμίζονται ανάλογα με το περιβάλλον που επιθυμούμε να προσομοιώσουμε για τα δείγματά μας.

Συγκεκριμένα η μεθοδολογία εξέτασης και αποτίμησης της κατάστασης διατήρησης των πολυμερών παράλληλα με αυτήν των δερμάτινων δειγμάτων είναι η κάτωθι:

• Οπτική μικροσκοπία (Optical microscopy)
• Τριχοειδής υδαταπορρόφηση (Water capillary absorption)
• Χρωματομετρία με φορητό φασματοφωτόμετρο (Colorimetry CIEL*a*b*)
• Φασματοσκοπία Υπερύθρου με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflection, ATR)
• Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA, Thermal Gravimetric Analysis) - Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)
• Μέτρηση γωνίας επαφής (Contact angle)
• Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy)

Για την καλύτερη κατανόηση της δομής της εργασίας και των θεμάτων που διαπραγματεύονται σε αυτήν, παρουσιάζεται σύντομα η θεωρητική και πειραματική δομή της:

Το πρώτο κεφάλαιο, το οποίο αποτελεί το θεωρητικό μέρος της εργασίας, παρουσιάζει γενικές πληροφορίες σχετικά με το δέρμα, τη χημική δομή του, τον τρόπο και την τεχνολογία κατασκευής του, τους παράγοντες φθοράς και διάβρωσής του και τέλος τις μεθόδους προληπτικής και επεμβατικής συντήρησης. Στο ίδιο κεφάλαιο γίνεται μια παράλληλη αναφορά σε θεωρητικό επίπεδο στα πολυμερή, προσφέροντας στον αναγνώστη κάποιες βασικές γνώσεις για την καλύτερη κατανόηση του αντικειμένου, όπως επίσης για τις φθορές που υφίστανται και τους παράγοντες που τις προκαλούν.

Το δεύτερο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στις φυσικοχημικές μεθόδους διάγνωσης και ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή για το δέρμα και τις πολυμερικές επιστρώσεις, στοχεύοντας στην κατανόση του τρόπου λειτουργίας τους και της οργανολογία τους.

Τέλος, το τρίτο κεφάλαιο απαρτίζεται από την πειραματική μεθοδολογία της μελέτης, τη μεθοδολογία παρασκευής δειγμάτων, τις μεθόδους ανάλυσης των δειγμάτων πριν και μετά την επιταχυνόμενη γήρανση, τα αποτελέσματα και συμπεράσματα της έρευνας.

Σε κάθε ένα από τα παραπάνω κεφάλαια η βιβλιογραφία παρατίθεται στο τέλος του κεφαλαίου.

Abstract

During the 1930's, synthetic polymers were introduced to the conservation of cultural artifacts due to their high corrosion resistance and their optical properties which are comparable to those of traditional natural resins, since they are the first materials used as varnishes and protective coatings for the items that needed help. However, after prolonged application time, synthetic polymers undergo aging.

The aim of this research is to study and evaluate the leather and the functional life of the polymeric materials chosen to be used as a protective coating. This was achieved by examining their stability before and after the accelerated aging technique to compare how these two materials are affected by the passage of time. In this thesis, the challenge is to evaluate the aforementioned materials, the leather and the polymeric coatings used on them, comparing the changes they have undergone.

The polymeric materials selected for the study are Polystyrene (PS) and Poly (methyl methacrylate), PMMA] as a first approach. Accelerated aging applied to the polymers was accomplished by exposure to specific levels of temperature and humidity according to a protocol applied to the same origin samples in the field of cultural heritage.

An analytical methodology was set up to examine and study the physicochemical changes of leather samples with and without polymer coating using infrared spectroscopy (ATR, Attenuated Total Reflection) technique. Changes in the vitreous transition were investigated by DSC, Differential Scanning Calorimetry, in order to determine visual changes in the surface of the leather samples optical microscopy was utilized and the changes of color that the samples undergone during accelerated aging were identified by the colorimetry method. Finally, two complementary techniques have been added for better comparable results: the measurement of the contact angle defining the hydrophobicity imparted by the polymer coatings and the scanning electron microscopy (SEM) which showed us the surface morphology and the condition of the skin.

The results of the measurements provide important information on the material not only of our leather samples but also of the polymeric materials we used. It is possible to study their external morphology as well as to study the structure of their interior and to investigate them over time through simulation with artificial accelerated aging. The stability and resistance of a historical bookbinding leather to active substances can be assessed by using accelerating aging. With this methodology, modern leather samples, of the same tanning and processing, are subjected to special airtight stainless chambers and their behavior is studied in a practical laboratory period. Artificial aging aims to reproduce natural aging at a laboratory level and to draw useful conclusions about the stability and durability of historical and naturally aged leathers when exposed to similar conditions. Artificial aging is being implemented in recent years with an attempt to reproduce realistic environmental parameters that correspond to modern cities in the same proportions but at higher rates. Environmental parameters that are being studied in the case of leather and parchment are relative humidity, temperature, SO_2 and NO_2 pollutants and radiation. These parameters are adjusted according to the environment we want to simulate for our samples.

In particular, the methodology for testing and evaluating the conservation status of the polymers in parallel with that of the leather samples is as follows:

- Optical microscopy
- Water Capillary Absorption (Water Capillary Absorption)
- Portable Spectrophotometer (Colorimetry CIEL*a*b*)
- Attenuated Total Reflection (ATR, Infrared Spectroscopy)

• (TGA, Thermal Gravimetric Analysis)
• Contact angle measurement
• Scanning Electron Microscopy (SEM)

In order to better understand the structure of the work and the issues negotiated in it, its theoretical and experimental structure is briefly presented:

The first chapter, which is the theoretical part of the work, presents general information about leather, its chemical structure and its manufacturing technology, its deterioration and corrosion factors and finally the methods of preventive and invasive conservation. In the same chapter there is a parallel reference to the theoretical level in polymers, providing the reader with some basic knowledge for a better understanding of the subject, as well as for the damage they suffer and the factors that cause them.

The second chapter is devoted to the physicochemical methods of diagnosis and analysis used in the present thesis on leather and polymeric coatings, aiming at understanding their mode of operation and their instrumentation.

Finally, the third chapter consists of the experimental methodology of the study, the sample preparation methodology, the methods of analyzing the samples before and after the accelerated aging, the results and the conclusions of the research.

In each of the above chapters the bibliography is listed at the end of the chapter.

Πρόλογος

Η πολιτισμική κληρονομιά ενός έθνους και μιας κοινωνίας δεν είναι απλώς η ανάμνηση γεγονότων και αντικειμένων τα οποία χαρακτήρισαν έναν λαό σε μια δεδομένη ιστορικά στιγμή, αλλά μια ευρύτερη βιωματική γνώση για το παρελθόν, το παρόν και το μέλλον του. Χωρίς αυτή τη βιωματική γνώση και την προοπτική η ιστορία του λαού αυτού είναι άγνωστη και έτσι δεν υπάρχει παρελθόν ούτε ιστορική συνέχεια που μπορούν να νοηματοδοτήσουν τη συνοχή των ανθρώπων και τις μελλοντικές προοπτικές των κοινωνιών. Η επιστήμη καλείται να υπηρετήσει αυτό το στόχο της διατήρησης της πολιτισμικής κληρονομιάς ενός τόπου και της ανάδειξης του πολιτισμού του. Η συντήρηση και διατήρηση της πολιτισμικής κληρονομιάς είναι ηθική υποχρέωση με ποικίλες προεκτάσεις, καθώς συμβάλλει στην ενδυνάμωση και διατήρηση της εθνικής μας ταυτότητας, ενώ ταυτόχρονα αναβαθμίζει και προωθεί τον τουριστικό τομέα της χώρας, προσελκύοντας το ενδιαφέρον από όλο τον κόσμο.

Η μελέτη της πολιτισμικής κληρονομιάς με χρήση σύγχρονων τεχνολογικών διατάξεων προσφέρει σημαντικότατες πληροφορίες για την ιστορία της τέχνης καθώς αποκαλύπτει τις μεθόδους και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των ανθρώπινων αντικειμένων. Τα αποτελέσματα δρούν συμπληρωματικά προς τις πληροφορίες που είναι διαθέσιμες από ιστορικές μελέτες ή έχουν διατηρηθεί μέσω της παραδόσεως, συμβάλλοντας κατά αυτόν τον τρόπο σε μια ολοκληρωμένη και διεπιστημονική καταγραφή της ιστορίας της τέχνης και γενικότερα της σύνθεσης του παζλ της ιστορίας του ανθρώπου. Η τεχνολογία εκτός των άλλων μπορεί να συμβάλλει και στην αναβίωση της πολιτιστικής κληρονομιάς καθώς συνεισφέρει στην λεπτομερή ταυτοποίηση των υλικών και την αποκάλυψη των μεθόδων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή αντικειμένων πολιτισμού.

“Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη και κατ’ επέκταση βεβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας των υλικών που οδηγεί σε απώλεια υλικού”. Αυτός είναι ο γενικός ορισμός της φθοράς-διάβρωσης για όλα τα υλικά, ο οποίος είναι αποδεκτός από μια σειρά διεθνών οργανισμών (International Corrosion Council, European Federation of Corrosion, RILEM, ICOMOS, UNESCO, IPAC, COIPM). Ως επιφάνεια ενός υλικού νοείται η γεωμετρική του επιφάνεια, οι επιφανειακές ανωμαλίες, οι πόροι, αλλά και οι αταξίες δομής του υλικού. Ο κυριότερος λόγος που διαβρώνεται ένα υλικό που είναι εκτεθειμένο σε ένα ορισμένο περιβάλλον, είναι η τάση του να ισορροπήσει με τις διάφορες συνθήκες του περιβάλλοντος. Έτσι, όταν οι περιβαλλοντικές συνθήκες αλλάζουν με το χρόνο, δημιουργείται η ανάγκη μιας εκ νεου προσαρμογής στις νέες συνθήκες. Οι συνεχόμενες αυτές μεταβολές έχουν ως συνέπεια την αλλοίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών του υλικού και τελικά τη φθορά του.

Όλα τα δομικά υλικά υφίστανται φθορά με το πέρασμα του χρόνου. Η αποκατάσταση, αντικατάσταση ή συντήρηση των υλικών που έχουν υποστεί φθορά έχει σημαντικό οικονομικό κόστος. Στις διεργασίες φθοράς των υλικών πολύ σημαντικό ρόλο παίζει το νερό, με τη μορφή υγρασίας αλλά και βροχοπτώσεων, η θερμοκρασία, οι ρυπαντές που κυριαρχούν σε ένα χώρο, η ακτινοβολία σε όλες της τις μορφές (υπεριώδης, υπέρυθρη) και τέλος οι βιολογικοί και ανθρώπινοι παράγοντες. Τα προβλήματα φθοράς όμως των υλικών των αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς είναι περισσότερο σύνθετα γιατί οι τρόποι επέμβασης και προστασίας εγείρουν, λόγω της ιδιαίτερης σημασίας τους, υψηλότερες απαιτήσεις.

Κατά την τελευταία δεκαετία, η συμβολή των θετικών επιστημών και της τεχνολογίας στη μελέτη των έργων τέχνης είναι θεαματική. Ποικίλες διαγνωστικές, αναλυτικές και βιοχημικές τεχνικές εφαρμόζονται μεμονωμένα ή και συνδυαστικά προκειμένου να προσδιοριστεί η πολύπλοκη σύσταση των υλικών κατασκευής τους. Έτσι, σήμερα, χάρη στην πρόοδο της τεχνολογίας και του ολοένα αναπτυσσόμενου εκπαιδευτικού και επιστημονικού προσωπικού μπορούμε να ισχυριστούμε ότι στις περισσότερες περιπτώσεις η μελέτη, η ανάλυση και η ταυτοποίηση υλικών είναι θέμα ρουτίνας. Έχει

σημειωθεί σημαντική πρόοδος στη χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών σε σύζευξη με άλλες φυσικοχημικές και διαγνωστικές μεθόδους και εξαιτίας αυτών των εξελίξεων, όσοι ασκούν το επάγγελμα των συντηρητών έργων τέχνης και εκκλησιαστικών κειμηλίων είναι εξαιρετικά σημαντικό να έχουν βασικές γνώσεις χημείας και να διαθέτουν τα απαραίτητα προσόντα προκειμένου να μπορούν να παρακολουθήσουν τις ραγδαίες εξελίξεις στις εφαρμογές ποικίλων διαγνωστικών και αναλυτικών τεχνικών σε έργα τέχνης και πολιτισμού.

Τα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούνται στα πλαίσια της συντήρησης των έργων τέχνης πρέπει να παρουσιάζουν σταθερότητα δομής γιατί οποιαδήποτε αλλοίωση αυτής επιφέρει και φθορά στο αντικείμενο. Τα πολυμερή εφαρμόζονται με την προσδοκία να διατηρήσουν τις ιδιότητες τους για μεγάλο χρονικό διάστημα εώς ότου οριστεί αναγκαία η επαναληπτική συντήρηση. Ο όρος διάβρωση προσδιορίζει οποιαδήποτε αλλαγή υφίσταται δομικά το πολυμερές, τα αποτελέσματα των οποίων μπορούν να επέλθουν από διαφόρων μορφών διαβρωτικούς παράγοντες στους οποίους εκτίθεται το πολυμερικό υλικό όπως για παράδειγμα η θερμική διάβρωση, η φωτολυτική διάβρωση και οξείδωση, η υδρόλυση και οι ατμοσφαιρικοί ρύποι. Επομένως τα πολυμερή παρουσιάζουν πολλές αλλοιώσεις κατά τη διαδικαία της γήρανσης, οι οποίες οφείλονται σε χημικές αντιδράσεις διάσπασης ή διασταύρωσης των μακρομοριακών αλυσίδων του πολυμερούς που προκαλούνται από το φως, τη θέρμανση, την υγρασία και κυρίως το οξυγόνο. Εκτός από τις χημικές αλλοιώσεις, επέρχονται και μεταβολές των ιδιοτήτων των πολυμερών.
Μια προσέγγιση για τη λεπτομερή και διεξοδική διερεύνηση της συμπεριφοράς των υλικών αυτού του τύπου στο χρόνο είναι η μελέτη της φυσικοχημικής τους κατάστασης σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης. Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκαν οι αλλοιώσεις που υφίστανται τα πολυμερή κατά τη διαδικασία της γήρανσης, όταν αυτά υποβάλλονται σε συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος. Βάσει αυτών των χαρακτηριστικών μεταβολών που αναδεικνύουν τα πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης, παρέχεται η δυνατότητα εντοπισμού πιθανών αλλοιώσεων που εξελίσσονται κατά τη φυσική γήρανση των υλικών προστασίας των δερμάτινων αντικειμένων κατά την έκθεσή τους σε ένα περιβάλλον.

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Πανεπιστήμιο Κρήτης, στο τμήμα Χημείας και στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (ΙΗΔΛ), του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ), ενώ η τεχνική της τεχνητής επιταχυνόμενης γήρανσης και της οπτικής μικροσκοπίας πραγματοποιηθήκαν στις εγκαταστάσεις της Ανώτατης Εκκλησιαστικής Ακαδημίας Θεσσαλονίκης.

Στο κομμάτι αυτό των ευχαριστιών, να αναφέρω πρωτίστως την ευγνωμοσύνη μου στο Διευθυντή του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ και επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αναστασιάδη Σπύρο, για την αποδοχή στο εργαστήριο και την καταπληκτική συνεργασία μας, τις πολύτιμες συμβουλές του και τις καθοδηγητικές συζητήσεις μας, αλλά κυρίως έναν αξιέπαινο και προσιτό άνθρωπο.
Να ευχαριστήσω επίσης τον κ. Άγγλο Δημήτριο για τις οδηγίες, το αρχικό πλάνο και την παρακίνηση της εργασίας μου, όπως και την κ. Χρυσοπούλου Κυριακή για τις πολύτιμες συμβουλές της και την άμεση απάντηση σε όλα τα ερωτήματα που της έθετα.
Κύριο ρόλο στην πορεία αυτής της διπλωματικής κατείχε ο αεικίνητος Γλυνός Εμμανούηλ, μεταδιδακτορικός ερευνητής υπέυθυνος της πορείας της εργασίας μου, με τις απροκάλυπτες γνώσεις και ιδέες του αλλά και την τεράστια υπομονή του.
Σημαντικό ρόλο στην επιτέλεση των τεχνικών της εργασίας μου, η συνεργασία με την Ανώτατη Εκκλησιαστική Ακαδημία Θεσσαλονικής και τον υπεύθυνο καθηγητή κ. Καραπαναγιώτη Ιωάννη, ο οποίος αποτέλεσε το έναυσμά μου για την ιδέα της έρευνάς μου αλλά και την κ. Λαζίδου Δήμητρα, υπεύθυνη συντηρήτρια εικονογραφίας του Βυζαντινού Μουσείου Θεσσαλονίκης, για την άμεση βοήθεια της και την προτροπή της.
Οι καθημερινές μου επαφές στο εργαστήριο με την Ελένη, τη Λίνα, τον Τάσο, το Δημήτρη, το Μάνο και το Λάμπρο συνετέλεσαν σε μεγάλο βαθμό στην διεκπεραίωση της μεταπτυχιακής διατριβής τόσο

πνευματικά με τις απίστευτες και καθοδηγητικές συζητήσεις μας αλλά και έμπρακτα καθώς ο καθένας με βοήθησε στην εκμάθηση διαφορετικής τεχνικής, οι οποίες αναφέρονται στο κυρίως κείμενο, τόσο εντός όσο και εκτός εργαστηρίου. Επίσης, τον Άγγελο Φιλιππίδη, με τον οποίο συνεργαζόμασταν από την αρχή για όλα τα δοκιμαστικά της εργασίας και στην μετέπειτα πορεία αυτής, όπως και τον κ. Κενανάκη Γεώργιο για την βοήθεια στην τεχνικής της φασματοσκοπίας ATR-IR. Το βυρσοδεψείο του κ. Γιακουμάκη στο Ρέθυμνο βοήθησε στην άμεση δωρεάν αποστολή του δέρματος που χρειαζόμουν, τον οποίο ευχαριστώ και εκτιμώ ιδιαίτερα και μόνο για την άμεση ανταπόκρισή του.

Τέλος, χρωστάω τεράστια ευγνωμοσύνη σε άτομα που συνετέλεσαν στο να βρίσκομαι και να αντιμετωπίζω τα πάντα με θάρρος ακόμη και με πολλές προσωπικές δυσκολίες οι οποίες παρουσιάστηκαν στο δρόμο μου τα τελευταία δύο χρόνια αλλά που τελικά μέσα από αυτές βγήκα πολύ πιο δυνατή: τους γονείς μου, Μανώλη και Έλσα, που μπόρεσαν να με στηρίξουν σε ό,τι ευκαιρία ζήτησα ως τώρα, τον αδερφό μου Δημήτρη γιατί ήταν πάντα εκεί με το δικό του τρόπο, τις φίλες μου και πρωτίστως τη Νίκη η οποία με υπέφερε και συνέβαλε σημαντικά στην εργασία αυτή με τη βοήθεια της στις τεχνικές και την επεξήγησή τους. Το φίλο μου Χάρη, που ήταν σε όλα εκεί, σε εμάς και στα όνειρά μας και τέλος κλείνοντας να ευχαριστήσω το Βασίλη Παπαδημητρίου, έναν Άνθρωπο που ήταν, είναι και θα είναι εκεί πάντα, για όσα δεν θα μάθει ποτέ κανείς.

1

Το Δέρμα

1.1 Εισαγωγικές πληροφορίες για το δέρμα

Ο όρος **δέρμα** είναι πανάρχαιος και ευρύς. Υποδηλώνει το φυσικό περίβλημα που προστατεύει το σώμα ενός ζώου όσο αυτό είναι ακόμα ζωντανό, αλλά αναφέρεται και στα προϊόντα που προκύπτουν από τα διάφορα στάδια της κατεργασίας του φυσικού αυτού περιβλήματος .
Είναι ένα από τα υλικά που ανακαλύφθηκαν από τον άνθρωπο από τα πρώτα χρόνια της παρουσίας του στην γη, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη του πολιτισμού, καθώς αντιλήφθηκε πολύ γρήγορα τις ιδιότητες που είχε. Από τη χρήση των δορών για προστασία από τις δυσμενείς κλιματολογικές και περιβαλλοντικές συνθήκες, μέχρι την κατασκευή αμέτρητων υλικών και εργαλείων από δέρμα, είναι εμφανής η αλληλένδετη σχέση του με τον άνθρωπο. Ακόμη και αν με την ανάπτυξη της βιομηχανίας είναι δυνατή η κατασκευή απομιμήσεων του δέρματος με συνθετικές ύλες, παραμένει αναντικατάστατο σε περιπτώσεις όπου χρειαζόμαστε κάτι ποιοτικό και ανθεκτικό. Πολλά από τα δερμάτινα αντικείμενα που κατασκεύασε ο άνθρωπος αποτελούν σήμερα μουσειακά εκθέματα σε διάφορες χώρες του κόσμου. Τα αντικείμενα αυτά αποτελούν ένα μεγάλο και ενδιαφέρον κεφάλαιο στον τομέα της επεξεργασίας και των αναλύσεών τους, καθώς μπορούν να μας "μαρτυρήσουν" πολλά στοιχεία. Είναι άγνωστο πότε ο άνθρωπος έμαθε να επεξεργάζεται το δέρμα των ζώων, ωστόσο ήδη από την Παλαιολιθική εποχή γνωρίζει μια στοιχειώδη επεξεργασία, ενώ πολλά από τα εργαλεία της εποχής εκείνης, οστέινα ή λίθινα, χρησιμοποιούνταν για αυτό το σκοπό. Φροντίδα των συντηρητών και όλων των επιστημόνων που σχετίζονται με την μελέτη και ανάλυση των δερμάτινων αντικειμένων, είναι η διαπίστωση των προβλημάτων συντήρησης που παρουσιάζουν και η πρόταση σωστών λύσεων και επεμβάσεων για τη μακροβιότερη διατήρησή τους.

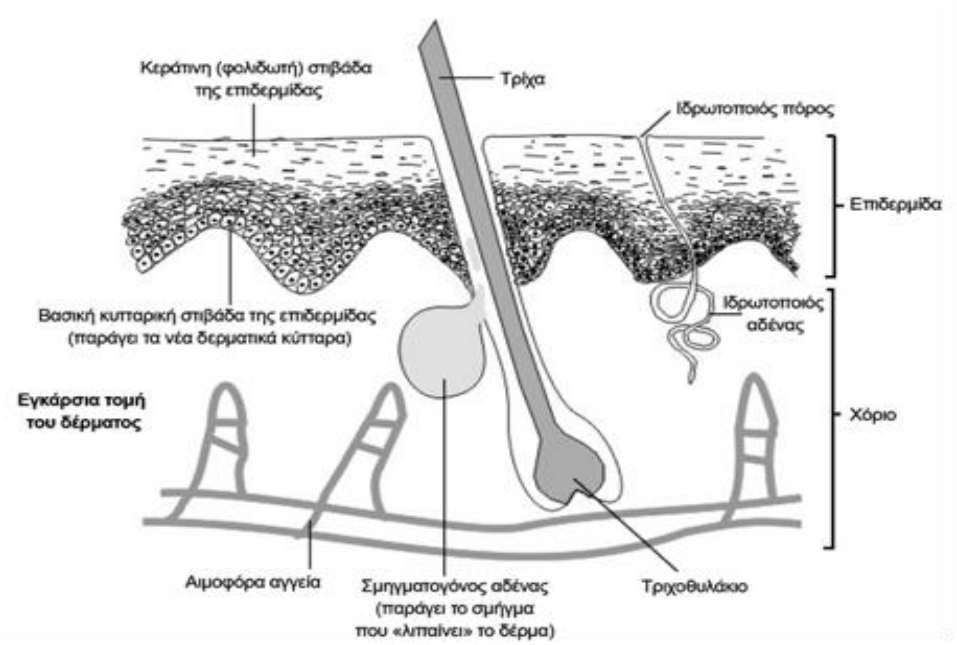
1.1.1. Δομή του ακατέργαστου δέρματος

Είναι πολύ σημαντικό να γίνει κατανοητή η φύση του δέρματος με στόχο τη συσχέτιση της δομής, της λειτουργίας, της ικανότητας αντίδρασης και των ιδιοτήτων του. Όπως προαναφέρθηκε, *δέρμα* είναι το εξωτερικό περίβλημα του σώματος των ζώων και των θηλαστικών που διαχωρίζει τον οργανισμό τους από το εξωτερικό περιβάλλον και σαν ένας μεγάλος, ελαστικός και εύκαμπτος ιστός που είναι προσαρμόζεται στο σχήμα του σώματος που περιβάλλει. Είναι το μεγαλύτερο αλλά και το βαρύτερο μεμονωμένο όργανο του σώματος και αποτελεί το 16% του συνολικού βάρους αυτού καθώς και ένα από τα βασικά όργανα προσαρμογής του οργανισμού στις εξωτερικές συνθήκες και διαθέτει υποδοχείς και όργανα γενικών αισθήσεων.

Επιδερμίδα

Το ανώτερο στρώμα της επιδερμίδας αποτελείται από νεκρή σκληρή κερατίνη. Η επιφάνεια του δέρματος απολεπίζεται, ενώ από τη βάση της επιδερμίδας που αποτελείται από ζωντανά κύτταρα, νέος ιστός προστίθεται συνεχώς στην επιδερμίδα. Η βάση της επιδερμίδας αποτελείται από μαλακή κερατίνη και είναι πολύ επιδεκτική σε χημική διάβρωση. Η επιδερμίδα συνδέεται σταθερά με το χόριο μέσω των τριχών. Η επιδερμίδα αποτελείται από ένα πολύ λεπτό στρώμα από επιθηλιακά

κερατινώδη κύτταρα και καλύπτει όλη την εξωτερική επιφάνεια του δέρματος απαρτίζοντας περίπου το 1/200 του πάχους του. Τα εξωτερικά κύτταρα σε άμεση επαφή με το περιβάλλον, είναι σκληρά και νεκρά και αποβάλλονται από τον οργανισμό. Ανανεώνονται συνεχώς από άλλα ζωντανά, μαλακά, ζελατινώδους μορφής που αναπτύσσονται στα εσωτερικά κατώτερα στρώματα της επιδερμίδας. Οι τρίχες, το μαλλί, τα νύχια και τα κέρατα είναι απολήξεις της επιδερμίδας που αποτελούνται και αυτά από κερατίνη. Οι τρίχες αναπτύσσονται μέσα στο τριχοθυλάκιο, μια εγκόλπωση της επιδερμίδας μέσα στο χόριο, που στη βάση του καταλήγει σε μια διόγκωση, το βολβό, απ' όπου ξεκινά και η ανάπτυξή τους. Το τμήμα της τρίχας που προεξέχει είναι νεκρό σε αντίθεση με αυτό που βρίσκεται μέσα στο δέρμα το οποίο είναι ζωντανό. Το πρώτο χρησιμεύει ως αισθητήριος δέκτης αφής. Ένας ακούσιος μυς, ο στητικός, συνδέεται με το τριχοθυλάκιο και ορθώνει με τη συστολή του την τρίχα όταν το ζώο βρίσκεται σε κατάσταση θυμού, τρόμου ή άμυνας. Το χρώμα, το μέγεθος, η διάταξη και η πυκνότητα του τριχωτού διαφέρουν ανάλογα με το είδος του ζώου, την προέλευση και την ηλικία του και σε συνδυασμό με τη διάταξη και το σχήμα του πόρου, αποτελούν χρήσιμα κριτήρια για την αναγνώριση και προέλευσή του. [1,2,3,4]



Εικόνα 1.1.1. *Στρωματογραφία δέρματος - διάκριση επιπέδων*

Χόριο

Το χόριο αποτελείται από το κοκκώδες στρώμα (grain layer) και το στρώμα του ινώδους δικτύου (fibre network layer). Το κοκκώδες στρώμα εκτείνεται από τη βάση των θυλακίων των τριχών μέχρι το άνω άκρο του χορίου και αποτελείται από λεπτές ίνες που στην κορυφή διατάσσονται περίπου οριζόντια και περιπλέκονται σφικτά (κοκκώδης μεμβράνη). Στο επίπεδο των θυλακίων των τριχών, δηλαδή στην κάτω μεριά του κοκκώδους επιπέδου, βρίσκονται οι ιδρωτοποιοί και σμηγματογόνοι αδένες καθώς και αιμοφόρα και λεμφικά αγγεία. Κατά την παραγωγή του δέρματος, τα υπολείμματα αυτών των αδένων και αγγείων απομακρύνονται, με αποτέλεσμα η σύνδεση μεταξύ κοκκώδους και ινώδους στρώματος να είναι ασθενής. Ο ιστός στο ινώδες στρώμα αποτελείται από παχύτερες ίνες από ότι το κοκκώδες στρώμα, οι οποίες είναι μπερδεμένες μεταξύ τους και αποτελούνται από λεπτά ινίδια. Ο χώρος μεταξύ των ινιδίων καταλαμβάνεται από τη διαινιδιακή ουσία. Το σχετικό πάχος του κοκκώδους και ινώδους στρώματος εξαρτάται κυρίως από το είδος, το φύλο και την ηλικία του ζώου προέλευσης. Γενικά, όσο κοντύτερη είναι η τρίχα του ζώου, τόσο παχύτερο είναι το ινώδες στρώμα. Το πάχος του ινώδους στρώματος και ο προσανατολισμός των ινών καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την αντοχή (strength) και την ανθεκτικότητα (durability) του δέρματος. Οριζόντιες ίνες προσδίδουν συνήθως καλή αντοχή στον εφελκυσμό (tensile strength),

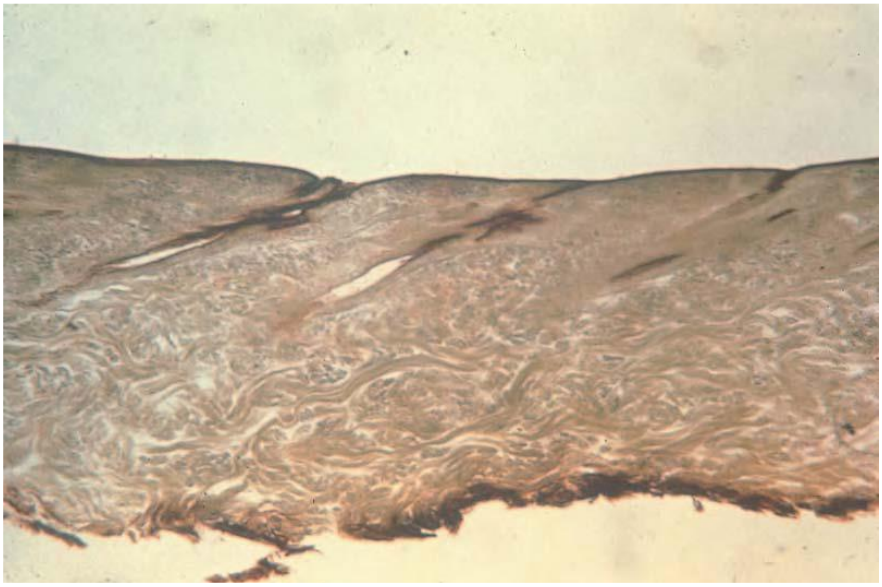
ενώ περισσότερο κατακόρυφες ίνες βελτιώνουν την αντίσταση στη φθορά από χρήση (wear resistance). [1,2,3,4]

Υποδερμικό στρώμα

Το υποδερμικό (ή υποδόριο) στρώμα αποτελεί τη μετάβαση από το δέρμα στη σάρκα και έχει χαλαρή δομή. Ο ιστός αυτός αποχωρίζεται από το χόριο με μαχαίρια και δεν χρησιμοποιείται για την παραγωγή του δέρματος.

Πρόσθετα Στοιχεία για τη Δομή του Δέρματος

Το πλέγμα των ινών του κολλαγόνου είναι σε άλλα δέρματα λεπτό, σε άλλα χονδρότερο, συνεκτικότερο ή πιο χαλαρό. Αυτό εξαρτάται από το είδος του ζώου, την ηλικία, το γένος, τη διαβίωσή του καθώς και τη φροντίδα και περιποίηση που είχε. Γενικά, τα μικρότερα ζώα τα οποία προσφέρουν λεπτές δορές, έχουν λεπτότερη και συνεκτικότερη δομή και μεταξύ των ζώων της ίδιας φυλής, τα νεότερα ζώα έχουν πιο λεπτό πρόσωπο.
Η διαφορετική πυκνότητα του πλέγματος των ινών στο επίπεδο του θηλώδους στρώματος και του χορίου δίνει στο δέρμα χαρακτηριστικές ιδιότητες. Έτσι, δικαιολογείται ότι το δέρμα με τα εξωτερικά του στρώματα δρα υδροαπωθητικά και ότι τα εσωτερικά προς τη σάρκα τμήματα μπορεί να ισορροπήσουν την υγρασία του. Από την άλλη πλευρά όμως οι λεπτές και πυκνά διακλαδισμένες ίνες του προσώπου είναι πιο ευαίσθητες στους τραυματισμούς από ότι οι παχιές ίνες του δικτυωτού ιστού του χορίου. Έτσι, κάτω από αντίξοες συνθήκες, το πρόσωπο μπορεί να διαρραγεί ενώ το πλέγμα των ινών του χορίου παραμένει αναλλοίωτο. [1,2,3,4].



Εικόνα 1.1.2. *Κάθετη δομή δέρματος κατσίκας*

Οι Λειτουργίες του Δέρματος

Το δέρμα είναι αισθητήριο όργανο αφής, πίεσης, πόνου και αίσθησης του θερμού και του ψυχρού. Είναι γεμάτο με νευρικές απολήξεις και ειδικά σωματίδια που αποτελούν υποδεκτικά όργανα των διαφόρων γενικών αισθήσεων. Αυτά μεταφέρουν τους ερεθισμούς στον εγκέφαλο όπου γίνονται αντιληπτοί και αναγνωρίζονται. [1,2,3,4]
Οι φυσιολογικές και ιστολογικές του ιδιότητες διαμορφώνονται σύμφωνα με το ρόλο που καλείται να παίξει και τη λειτουργία που διεκπεραιώνει κάθε φορά:
Προστατευτική: Προστατεύει τον οργανισμό από την επίδραση εξωτερικών παραγόντων όπως μηχανικούς τραυματισμούς, προσβολή από βακτήρια και την υπεριώδη ακτινοβολία, δημιουργώντας φίλτρα προστασίας.

Θερμορρυθμιστική: Κρατά σταθερή τη θερμοκρασία του σώματος που περιβάλλει. Αυτό γίνεται με την απώλεια θερμότητας διά μέσου των ιδρωτοποιών αδένων, ή με τη συγκράτησή της από τους λιπαρούς αδένες (σμηγματογόνους) που καλύπτουν το δέρμα με ένα λιπαντικό σμήγμα και έτσι μειώνουν την επιφανειακή εξάτμιση και την απώλεια θερμότητας.
Αναπνευστική: Με την "*άδηλο αναπνοή*" το δέρμα "αναπνέει" διά μέσου των πόρων του. Αν αυτοί καταστραφούν ή κλείσουν, π.χ. από σοβαρά εγκαύματα, ο οργανισμός παθαίνει σοβαρές βλάβες έως και θάνατο. Αυτή η ιδιότητα της αναπνοής είναι από τις πιο βασικές του λειτουργίες που το καθιστούν αναντικατάστατο.
Απεκκριτική: Απαλλάσσει τον οργανισμό από άχρηστες και βλαβερές ουσίες μέσω των πόρων του.
Η σύγχρονη βιομηχανία της κατεργασίας των δερμάτων αποσκοπεί, εκτός από την βελτίωση των φυσικών χαρακτηριστικών ιδιοτήτων του δέρματος και σε κάποιες επίκτητες ιδιότητες, οι οποίες παρουσιάζονται στα πλαίσια που ακολουθούν:

Φυσικές ιδιότητες δέρματος

Χαμηλό ειδικό βάρος
Μεγάλη ελαστικότητα
Καλές ιδιότητες τριβής
Υψηλή αντοχή στην κάμψη
Υψηλή αντοχή στη διάσχιση
Υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό
Χαμηλή αγωγιμότητα θερμότητας
Μεγάλη διαπερατότητα από τους υδρατμούς
Υψηλή αντοχή στη διάτρηση και τα χτυπήματα
Προσαρμοστικότητα σε συνεχείς συστολές και διαστολές

Επίκτητες ιδιότητες δέρματος

Σχετική αντοχή στα οξέα
Σχετική αντοχή στο νερό
Σχετική αντοχή στη φωτιά
Σχετική αντοχή στον ιδρώτα

1.1.2. Δομή και Χημική Σύσταση της δοράς - Κολλαγόνο

Οι δορές των ζώων αποτελούνται από νερό, πρωτεΐνες, λιπαρές ουσίες και λίγα μεταλλικά άλατα. Από τα παραπάνω οι πιο σημαντικές για την κατασκευή δέρματος είναι οι πρωτεΐνες. Οι πρωτεΐνες είναι το κύριο συστατικό των ζωντανών κυττάρων. Είναι οργανικές ενώσεις του άνθρακα (C), του οξυγόνου (O), του υδρογόνου (H), του αζώτου (N) και του θείου (S). Κατηγοριοποιούνται στις δομικές και τις μη δομικές. Οι μη δομικές πρωτεΐνες μαζί με την επιδερμίδα απομακρύνονται κατά την κατεργασία. Από τις δομικές το βασικό συστατικό του δέρματος είναι το κολλαγόνο, μια ινώδης πρωτεΐνη που συναντάται σε όλους τους κυτταρικούς οργανισμούς. Είναι η κυριότερη πρωτεΐνη του δέρματος, των τενόντων και των χόνδρων. Ανάλογα με το είδος του ιστού, το κολλαγόνο επιτελεί διαφορετικές λειτουργίες. Είναι αυτό που προσδίδει στο δέρμα την χαρακτηριστική ελαστικότητά του. Επίσης, είναι αυτή η πρωτεΐνη που ενώνεται με τους παράγοντες της δέψης, με αποτέλεσμα την παραγωγή του κατεργασμένου δέρματος. Η κατά προσέγγιση σύσταση μιας νωπής δοράς είναι η ακόλουθη:

Νερό	Πρωτεΐνες	Λίπη	Μεταλλικά άλατα	Άλλες ουσίες
64%	33%	2-1%	0,5%	0,5%

Τύποι κολλαγόνου

Υπάρχουν διάφοροι τύποι κολλαγόνου που διαφέρουν ως προς τη χημική σύσταση, τη μορφολογία και την κατανομή τους στους ιστούς. Περισσότερο έχουν μελετηθεί οι ακόλουθοι τύποι:

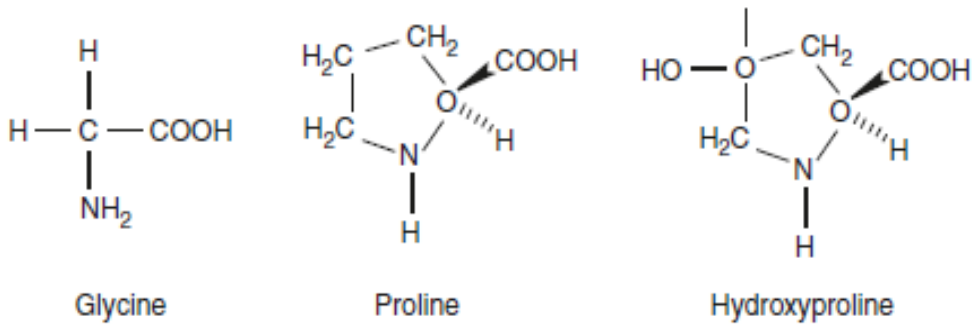
Τύπος Ι. Συναντάται στα οστά, στο δέρμα, στην οδοντίνη, στους τένοντες κ.α. Το μόριο του κολλαγόνου αποτελείται από τρεις πεπτιδικές αλυσίδες (δυο α1 και μια α2) και σχηματίζει ίνες.
Τύπος ΙΙ. Βρίσκεται κυρίως στον υαλοειδή και τον ελαστικό χόνδρο. Το μόριο του κολλαγόνου

αποτελείται από τρεις αλυσίδες α1 και σχηματίζει λεπτά ινίδια.
Τύπος ΙΙΙ. Βρίσκεται κυρίως στα αγγεία του αίματος, επίσης σχηματίζει ερειστικό πλέγμα για όργανα του αίματος και συμπαγή όργανα. Αποτελείται από τρεις αλυσίδες α1.
Τύποι IV & V. Το κολλαγόνο που ανήκει σε αυτές τις δύο κατηγορίες είναι άμορφο και δεν σχηματίζει ινίδια.

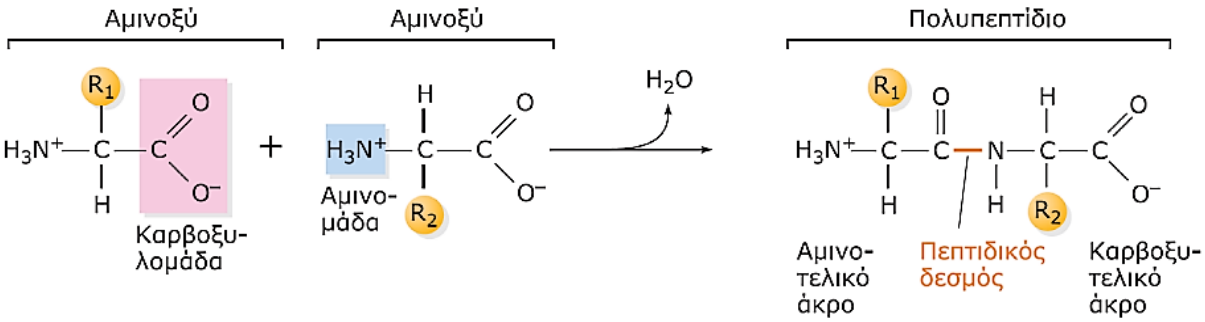
Η βασική δομική μονάδα του κολλαγόνου αποτελείται από μια τριπλή έλικα περιπλεγμένων μεταξύ τους πεπτιδικών αλυσίδων διαφορετικών μηκών. Οι πεπτιδικές αλυσίδες αποτελούνται από αμινοξέα που συνδέονται μεταξύ τους με πεπτιδικούς δεσμούς, οι οποίες μέσα στην τριπλή έλικα συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου [Εικόνα 1.1.2.3, 1.1.2.7] [1,3,4].

Χημική σύσταση και αλληλουχία των αμινοξέων του κολλαγόνου

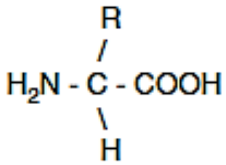
Η σύσταση του κολλαγόνου είναι χαρακτηριστική, επειδή οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες του περιέχουν σε μεγάλη αναλογία, τα αμινοξέα γλυκίνη, προλίνη και υδροξυπρολίνη [Εικόνα 1.1.1]. Η αναλογία της γλυκίνης στο κολλαγόνο είναι πολύ υψηλή, περίπου στο 30% του συνόλου των αμινοξέων. Επίσης, σε σύγκριση με άλλες ινώδεις πρωτεΐνες, το κολλαγόνο περιέχει σε μεγάλη αναλογία το αμινοξύ προλίνη [Εικόνα 1.1.2.7]. Άλλο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό στη σύσταση του κολλαγόνου είναι η παρουσία της 4-υδροξυπρολίνης η οποία ανευρίσκεται σε ελάχιστες πρωτεΐνες και σχηματίζεται με ενζυμική υδροξυλίωση της προλίνης. Στο κολλαγόνο τύπου Ι παρατηρείται κανονικότητα στην αλληλουχία των αμινοξέων: μέσα σε κάθε πολυπεπτιδική αλυσίδα που αριθμεί περίπου 1000 αμινοξέα, συναντώνται επαναλαμβανόμενες τριάδες αμινοξέων, που περιέχουν όλες γλυκίνη (Gly). Έτσι, προκύπτει το χαρακτηριστικό μοτίβο Gly-X-Y, στις θέσεις X και Y του οποίου μπορεί να βρίσκεται οποιοδήποτε από τα 20 φυσικά αμινοξέα [Εικόνα 1.1.2.4]. Η προλίνη και η 4-υδροξυπρολίνη, που αθροιστικά περιέχονται σε αναλογία 25% περίπου, συμβάλλουν στην σταθεροποίηση της τριπλής έλικας και προσδίδουν θερμική σταθερότητα στο κολλαγόνο. Οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες του κολλαγόνου περιέχουν επίσης σε σημαντική αναλογία τα αμινοξέα αλανίνη, αργινίνη, γλουταμινικό οξύ και ασπαρτικό οξύ. [4,5].



Εικόνα 1.1.2.1 *Δομές των πιο κοινών αμινοξέων που βρίσκονται στο κολλαγόνο*



Εικόνα 1.1.2.2. *Αντίδραση δύο αμινοξέων με σκοπό τον σχηματισμό ενός πεπτιδίου*



Εικόνα 1.1.2.3. *Δομή αμινοξέων*

Το μόριο του κολλαγόνου

Το κολλαγόνο έχει μοριακή μάζα περίπου 300 kDa, μήκος 300 nm και διάμετρο 1,5 nm. Αποτελείται από τρεις ελικοειδής πολυπεπτιδικές αλυσίδες ιδίου μεγέθους που διαπλέκονται σε δεξιόστροφο έλικα, σχηματίζοντας ένα άκαμπτο "τρίκλωνο νήμα" με μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό [Εικόνα 1.1.2.4]. Οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες του κολλαγόνου συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. Αυτοί οι ενδομοριακοί δεσμοί παίζουν σημαντικό ρόλο στη σταθερότητα του μορίου του τριπλού έλικα και η διεύθυνση τους είναι κάθετη, ως προς τον άξονα του μορίου του κολλαγόνου.

Οι ίνες του κολλαγόνου

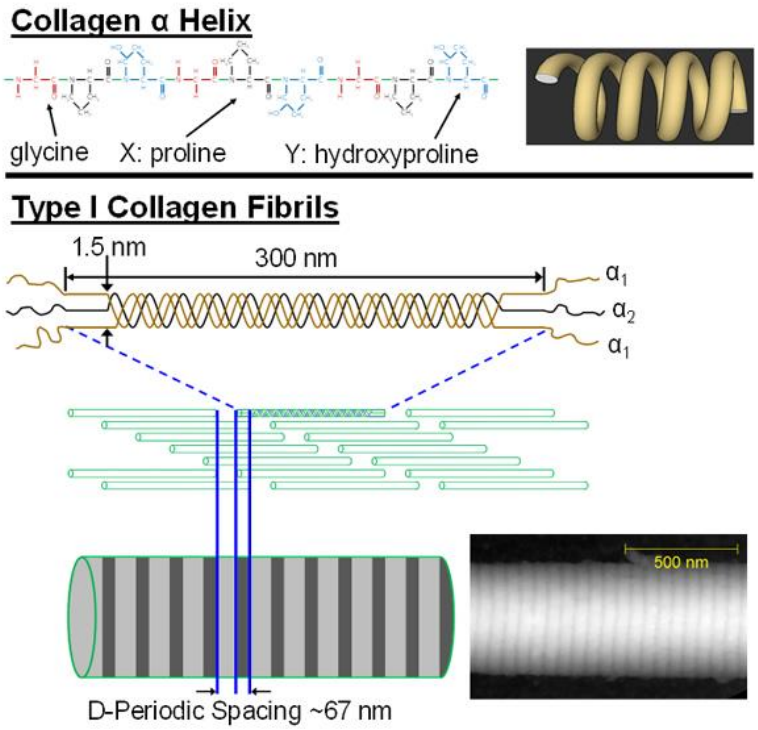
Τα μόρια του κολλαγόνου συγκροτούνται σε παράλληλες σειρές, σχηματίζοντας ίνες. Οι ίνες του κολλαγόνου είναι οι πιο άφθονες του συνδετικού ιστού. Η μορφολογία τους παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά: Είναι επιμήκεις, κυματοειδείς, με διάμετρο 1-10μm. Αθροίζονται κατά δέσμες, που διατάσσονται παραλλήλως ή διασταυρώνονται. Είναι ανελαστικές και παρέχουν στο συνδετικό ιστό αντοχή στον εφελκυσμό.

Μορφολογία πρωτεϊνών

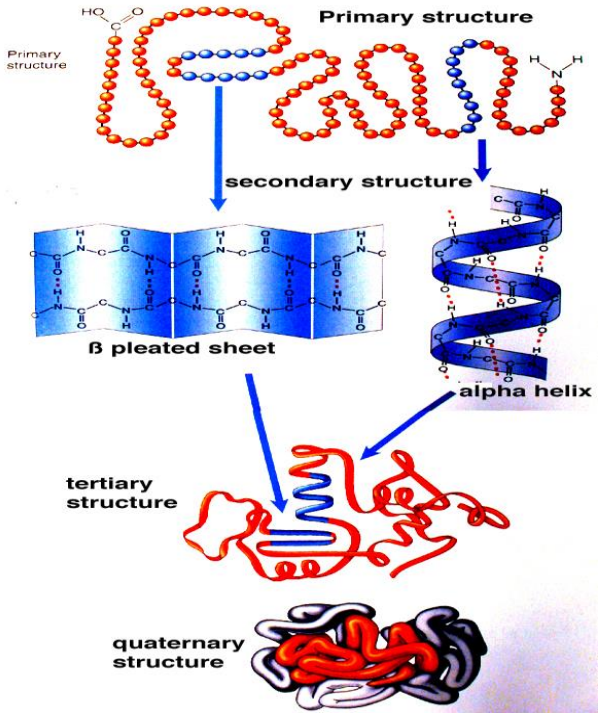
Η περίπλοκη αρχιτεκτονική των πρωτεϊνών αναλύεται σε τρία επίπεδα οργάνωσης της μοριακής δομής: την πρωτοταγή, τη δευτεροταγή και την τριτοταγή δομή. Ορισμένες πρωτεΐνες διαμορφώνουν και μια τεταρτοταγή δομή. [Εικόνα 1.1.2.5]

Πρωτοταγής δομή μιας πρωτεΐνης είναι η γραμμική ακολουθία των αμινοξέων που την απαρτίζουν. Αυτή η συγκεκριμένη κατά περίπτωση αλληλουχία των αμινοξέων είναι εκείνη που προσδίδει πολλές από τις βασικές ιδιότητες στις διάφορες πρωτεΐνες και καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις δευτεροταγείς και τριτοταγείς δομές τους.
Δευτεροταγής είναι η δομή, η οποία περιγράφει τη διάταξη στο χώρο. Ο τρόπος αναδίπλωσής της είναι ήδη καθορισμένος από την αλληλουχία των αμινοξέων. Διακρίνονται δύο δομές, η ελικοειδής και η πτυχωτή ή δομή β φύλλου.
Η τριτοταγής δομή αναφέρεται στην τρισδιάστατη οργάνωση μεγάλων τμημάτων της πολυπεπτιδικής αλυσίδας που περιέχει περιοχές σαφώς καθορισμένης δευτεροταγούς δομής και περιοχές με ασαφή ή χωρίς δευτεροταγή δομή. Οι δεσμοί υδρογόνου παίζουν σημαντικό ρόλο στη

σταθεροποίηση τριτοταγών δομών.
Ορισμένες πρωτεΐνες διαμορφώνουν και έναν τέταρτο τύπο δομής, τον τεταρτοταγή. Είναι αποτέλεσμα συσχετισμού πρωτεϊνικών μονάδων, όχι απαραίτητα με καθορισμένη συμμετρία, αποτελούνται δηλαδή από δυο ή περισσότερες πολυπεπτιδικές αλυσίδες (υπομονάδες). Παρουσιάζονται ίδιες δυνάμεις ή δεσμοί που σταθεροποιούν την τριτοταγή δομή και δισουλφιδικοί δεσμοί (-S-S-). [4,5,6]



Εικόνα 1.1.2.4. *Μοριακή δομή πρωτεϊνών - πρωτοταγής δομή*



Εικόνα 1.1.2.5. *Επίπεδα οργάνωσης μοριακής δομής πρωτεϊνών*

Θερμική σταθερότητα του κολλαγόνου

Μία χαρακτηριστική ιδιότητα του κολλαγόνου είναι η απώλεια της τρισδιάστατης δομής του όταν η θερμοκρασία του αυξηθεί πάνω από μια κρίσιμη οριακή τιμή, η οποία ονομάζεται μετουσίωση. Η ανύψωση της θερμοκρασίας αυξάνει την κινητική ενέργεια του μορίου σε σημείο τέτοιο, ώστε να καταστρέφονται οι δεσμοί υδρογόνου που συγκρατούν τις πολυπεπτιδικές αλυσίδες στην τριπλή έλικα του κολλαγόνου. Με τη θέρμανση, οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες διαχωρίζονται, ενώ ταυτόχρονα αποκτούν τυχαία σπειροειδή διάταξη. Οι πεπτιδικοί δεσμοί είναι ευαίσθητοι στη δράση των οξέων, των βάσεων και των πρωτεολυτικών ενζύμων, που μπορούν να τους διασπάσουν μειώνοντας έτσι το μήκος των πεπτιδικών αλυσίδων και την αντοχή των ινών του κολλαγόνου (αποπολυμερισμός). Έτσι, η δράση των οξέων, των βάσεων και των πρωτεολυτικών ενζύμων προκαλεί χημική αποικοδόμηση του δέρματος με άμεση συνέπεια την ελάττωση των μηχανικών του αντοχών και την υποβάθμιση των φυσικών του ιδιοτήτων, απώλεια της βιολογικής δράσης, αύξηση της χημικής δραστηριότητας, μεταβολές στο ιξώδες, στη διαλυτότητα, στους συντελεστές διάχυσης και καθίζησης.

Κατά την μετουσίωση, δεν παρατηρείται αλλοίωση της πρωτοταγούς δομής, δηλαδή δεν επιτελείται σχάση των πεπτιδικών δεσμών. Έτσι, η πρωτοταγής δομή μιας πρωτεΐνης περιέχει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για την ανάκτηση της αρχικής της διαμόρφωσης, ύστερα από απομάκρυνση των παραγόντων που προκάλεσαν τη μετουσίωσή της. [5,6]

1. Υδρόλυση των αμιδίων:

$$R\text{–}CO\text{–}NH_2 + OH^- \rightarrow R\text{–}CO\text{–}O^- + NH_3$$

2. Τροποποίηση της ομάδας γουανιδίνης της αργινίνης

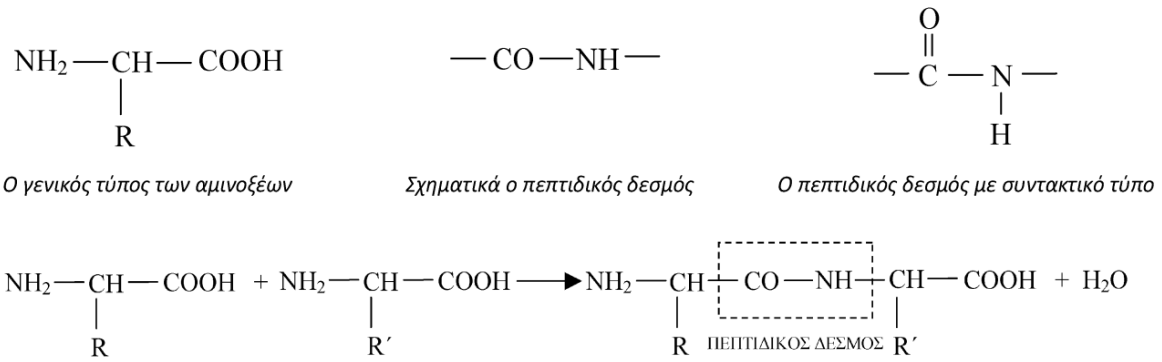
$$R\text{–}(CH_2)_3\text{–}NH\text{–}C(NH_2)\text{=}NH + H_2O + OH^- \rightarrow R\text{–}(CH_2)_3\text{–}NH\text{–}CO\text{–}O^- + 2NH_3$$

3. Υδρόλυση των πεπτιδικών δεσμών στη ραχοκοκαλιά των αλυσίδων του κολλαγόνου

$$\text{–}CH_2\text{–}CO\text{–}NH\text{–}CH_2\text{–} + OH^- \rightarrow \text{–}CH_2\text{–}CO\text{–}O^- + H_2N\text{–}CH_2\text{–}$$

4. Διόγκωση της ινώδους δομής λόγω όσμωσης.

5. Απομάκρυνση άλλων ανεπιθύμητων πρωτεϊνών και άλλων ουσιών που συνυπάρχουν στο δέρμα μέσω της υδρόλυσης τους (μηχανισμός 3).

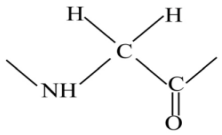
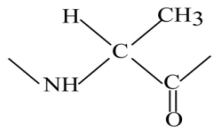
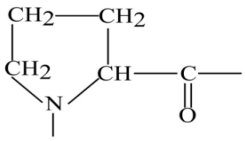
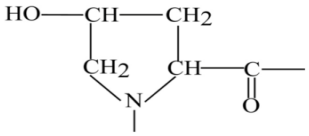
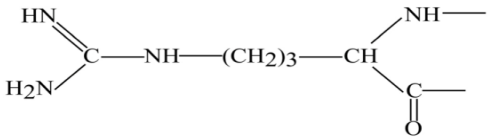


Ο γενικός τύπος των αμινοξέων *Σχηματικά ο πεπτιδικός δεσμός* *Ο πεπτιδικός δεσμός με συντακτικό τύπο*

Η συμπύκνωση δύο αμινοξέων οδηγεί στην δημιουργία ενός διπεπτιδίου

Εικόνα 1.1.2.6. *Σχηματική αναπαράσταση αμινοξέων, πεπτιδικών δεσμών και συμπύκνωσής τους*

Η ευαισθησία του δέρματος προς τα πρωτεολυτικά ένζυμα αξιοποιείται στο στάδιο της ενζυμάτωσης, όπου επιτυγχάνεται περαιτέρω ελεγχόμενη αποικοδόμηση του κολλαγόνου και απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμείξεων.

Αμινοξύ	Συντακτικός τύπος	% επί του συνολικού αζώτου
Γλυκίνη		26,8%
Αλανίνη		8,0%
Προλίνη		9,0%
Υδροξυπρολίνη		8,0%
Αργινίνη		15,3%

Εικόνα 1.1.2.7. *Τα κυριότερα αμινοξέα που συναντώνται στο δέρμα, Σπύρος Ζερβός - Συντήρηση και Διατήρηση Χαρτιού, Βιβλίων και Αρχειακού Υλικού (2015)*

1.2. Τεχνολογία δέρματος

Η διαδικασία της παραγωγής του δέρματος είναι πολύπλοκη και οι τεχνικές επεξεργασίας ποικίλουν ανάλογα με το είδος του δέρματος, την προέλευση αλλά και τον παραγωγό. Πολλοί παραγωγοί δέρματος χρησιμοποιούν δικές τους μεθόδους παραγωγής, έτσι ώστε ακόμα και το ίδιο είδος δέρματος να μην παράγεται πάντα με τον ίδιο τρόπο και να κυκλοφορεί στην αγορά με διαφορετικές εμπορικές ονομασίες. Το δέρμα βιβλιοδεσίας εμπίπτει στην κατηγορία που είναι γνωστή στη βιομηχανία δερμάτων ως «ελαφρύ» δέρμα (light leather). Συνήθως κατασκευάζεται από μοσχάρι, κατσίκι ή πρόβατο και πρέπει να ικανοποιεί συγκεκριμένες προδιαγραφές όσον αφορά το πάχος, την ευκαμψία, την αντοχή και τη δυνατότητά του να υποστεί τις επεξεργασίες φινιρίσματος. Έτσι, αυτή η κατηγορία δέρματος απαιτεί εξειδικευμένη διαδικασία παραγωγής, η οποία είναι βασικά η ίδια ανεξάρτητα από την τελική χρήση του δέρματος.[8]

1.2.1 Ιστορική εξέλιξη της επεξεργασίας και χρήσης του δέρματος

Το δέρμα έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη του πολιτισμού. Το πρώτο υλικό που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για να προστατέψει το κορμί και τα πόδια του από τις δυσμενείς κλιματολογικές και περιβαλλοντικές συνθήκες ήταν το δέρμα των ζώων, τόσο αυτών που σκότωνε για να τραφεί όσο και άλλων, που ακριβώς για τις ανάγκες ένδυσής του κυνηγούσε.

Οι Προϊστορικοί και οι Αρχαίοι Χρόνοι

Η χρήση του δέρματος των ζώων και των θηλαστικών από τον άνθρωπο ως υλικό πρώτης ανάγκης συνδέεται στενά με την ιστορική του εξέλιξη πάνω στη γη, ξεκινά από τα βάθη της προϊστορίας και φτάνει έως και τις μέρες μας. Αν και δεν υπάρχουν γραπτές μαρτυρίες για τους απόμακρους εκείνους χρόνους οι ερευνητές συμφωνούν στο ότι η γούνα της δοράς των θηραμάτων χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για ζεστασιά και στέγαση μετά την περίοδο των παγετώνων, δηλαδή γύρω στο 700.000 π.Χ. Οι δορές όμως δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ωμές, γιατί όπου το κλίμα ήταν ξηρό ξηραίνονταν με αποτέλεσμα να γίνονται σκληρές και άκαμπτες και όπου υγρό και ζεστό σάπιζαν γρήγορα. Η ανακάλυψη της φωτιάς (750.000 π.Χ.) σε συνδυασμό με την παρατηρητικότητα και τον πειραματισμό του ανθρώπου πάνω στο πολύτιμο αυτό υλικό τον βοήθησαν να αντιληφθεί ότι ο καπνός και η στάχτη συντηρούσαν τα δέρματα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αργότερα (400.000 π.Χ.) έγινε προσπάθεια να διατηρηθούν οι δορές μαλακές και εύκαμπτες, αλείφοντάς τις με το λίπος των θηραμάτων, ώστε να μπορούν να "δουλευτούν" πιο εύκολα για την παραγωγή υλικών πρώτης ανάγκης. Γύρω στο 50.000 π.Χ. παρατηρείται η ευεργετική επίδραση που είχαν τα φυλλώματα, οι καρποί και τα ξύλα ορισμένων δένδρων επάνω σε δορές που ήταν παραχωμένες και ξεχασμένες στο δάσος. Η ίδια παρατήρηση έγινε και σε δορές εγκαταλελειμμένες σε πυριτικά (*αργιλικά*) ή αμμώδη εδάφη (15.000 π.Χ.).

Ο άνθρωπος εκμεταλλεύτηκε αυτές τις ανακαλύψεις κι έτσι πριν από περίπου 8.000 χρόνια τοποθετείται η πρώτη ορθολογική χρησιμοποίηση των δεψικών υλών που προσφέρει το φυτικό βασίλειο (*φυτικές τανίνες*). Ο άνθρωπος χρησιμοποιώντας νερό, διάφορους φλοιούς δένδρων και καρπούς έφτιαξε ένα υγρό μείγμα που περιείχε φυτικές τανίνες (*δεψίνες*) μέσα στο οποίο όταν εμβάπτιζε τις δορές και τις άφηνε για αρκετό διάστημα, αυτές αποκτούσαν σημαντικές, επιθυμητές ιδιότητες όπως ασηψία, μαλακότητα και ευκαμψία. Η ιδέα αυτή επεκτάθηκε κι εξελίχτηκε με εντυπωσιακά αποτελέσματα στην ανάπτυξη μιας σημαντικής βιοτεχνίας που αργότερα εξελίχτηκε σε βιομηχανία και ικανοποιούσε βασικές ανάγκες του ανθρώπου και μάλιστα με τις πιο σκληρές απαιτήσεις ποιότητας και αντοχών. [8]

Εικόνα 1.2.1.1. *Αναπαράσταση εργασιών βυρσοδεψείου*

Ιστορική Χρήση του Δέρματος ανά τον Κόσμο

Στη Κίνα, η επεξεργασία και η χρήση των δερμάτων ανάγεται στα βάθη της προϊστορίας της. Οι Αρχαίοι Αιγύπτιοι (2-3.000 π.Χ.) άφησαν σημαντικές μαρτυρίες – κειμήλια και τοιχογραφίες για τις παλιές τους γνώσεις και εμπειρίες στην επεξεργασία και τη βαφή των δερμάτων με ζωικά και φυτικά χρώματα. Στους Ρωμαϊκούς χρόνους, η φυτική κατεργασία αναπτύχθηκε ακόμη περισσότερο: χρησιμοποιούσαν δέρματα φυτικής δέψης από φλοιό πεύκου και γνώριζαν τη βαφή της πορφύρας. Οι βυζαντινοί χρησιμοποίησαν ευρύτατα τα δερμάτινα ενδύματα, υποδήματα, αξεσουάρ και αντικείμενα, έτσι ανακάλυψαν ποιότητες και μεθόδους που αργότερα εξελίχθηκαν στην προβιομηχανική βυρσοδεψία και έβαλαν τις βάσεις της οργάνωσης των ισχυρών τους συντεχνιών. Κατά την Οθωμανική Αυτοκρατορία η κατεργασία των δερμάτων εξελίχθηκε ακόμη περισσότερο: δημιουργήθηκαν βυρσοδεψικά κέντρα στον ελλαδικό χώρο με σημαντικές εμπορικές συναλλαγές στα Βαλκάνια, τις παραδουνάβιες περιοχές, τη Μικρά Ασία, τη Ρωσία και τη Δύση. [8]

Μεσαίωνας και Αναγέννηση

Στο Μεσαίωνα τα βυρσοδεψεία στην Ευρώπη συγκεντρώθηκαν σε ειδικές περιοχές, συνήθως εκεί που υπήρχαν μεγάλες ποσότητες πρώτων υλών, όπως άφθονο νερό, ασβέστης και πολύ ξυλεία για την εκχύλιση των φυτικών τανινών. Ακόμη και σήμερα πολλά βυρσοδεψεία βρίσκονται στις ίδιες εκείνες περιοχές. Αργότερα τα δέρματα χρησιμοποιήθηκαν και για την επίπλωση. Η Φλάνδρα, η Ολλανδία, η Βενετία και η Γαλλία ειδικεύτηκαν στην κατασκευή εγχρώμων δερμάτων και παρήγαν δέρματα για την κατασκευή ξιφών και βιβλιοδεσίας. Οι Γάλλοι χρησιμοποίησαν πρώτοι τη στύψη για να φτιάξουν γαντοδέρματα, λευκά και ροζ, που φορούσαν οι προύχοντες και τα επίσημα πρόσωπα. Οι Άραβες χρησιμοποίησαν το δέρμα για διακοσμητικούς σκοπούς και μετέδωσαν στους Ισπανούς την τέχνη κατασκευής των φημισμένων δερμάτων "*Córdoba*" για επένδυση σκηνών και την κατασκευή καθισμάτων. Παράλληλα οι Μαροκινοί δημιούργησαν δέρματα με διάφορες απομιμήσεις και πυρογραφίες, τα ονομαστά Μαροκινά (morocoleathers), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή δερμάτινων ειδών (τσάντες, ζώνες, πορτοφόλια) και βιβλιοδεσία. [8]

Η Βιομηχανική Επανάσταση

Το 1850 αποτέλεσε ορόσημο στον Ευρωπαϊκό χώρο για την ανάπτυξη του πολιτισμού, της επιστήμης και της τεχνολογίας και σήμανε την απαρχή της εκβιομηχάνισης της γηραιάς ηπείρου. Με τη σειρά της και η βυρσοδεψία πέρασε από το στάδιο της οικογενειακής οικοτεχνίας σε αυτό της βιομηχανίας, δημιουργώντας ένα δυναμικό κλάδο στην Ελλάδα, για έναν περίπου αιώνα. Οι συνοικίες των ταμπάκικων στις πόλεις-λιμάνια του 19ου αι. αποτελούσαν ένα χαρακτηριστικό πολεοδομικό σύνολο, σύμβολο πλούτου και προκοπής, αν και στα επόμενα χρόνια αντιμετώπιζαν διαρκώς πιέσεις για απομάκρυνση από τις κατοικημένες περιοχές, ως ρυπαίνουσες εγκαταστάσεις. Βασικές διαφορές η αντικατάσταση των φυτικών ουσιών κυρίως στη βαφή των δερμάτων με χημικές ισχυρότερης δράσης καθώς η φυτική δέψη απαιτούσε μεγάλο χρονικό διάστημα και ήταν αντιπαραγωγική. Αφορμή για ένα νέο ξεκίνημα έδωσε η ανακάλυψη των δεψικών ιδιοτήτων των αλάτων του τρισθενούς χρωμίου από το Γερμανό Knapp, το 1858. Οι αξιόλογες ιδιότητες των δερμάτων που κατασκευάστηκαν με τη νέα τεχνολογία, η απλότητα της διαδικασίας και η σημαντική μείωση του χρόνου επεξεργασίας καθιέρωσαν τη νέα δέψη στο παγκόσμιο στερέωμα όπως τη γνωρίζουμε σήμερα. Η νέα τεχνική είχε ως αποτέλεσμα να αντιστραφούν οι όροι και το 90% της παραγωγής δερμάτων να παράγεται με τη δέψη χρωμίου και μόνο το 10% με φυτικά εκχυλίσματα. Με την πρόοδο της επιστήμης και της τεχνολογίας ανακαλύπτονται και άλλα δεψικά υλικά, παρασκευάζονται συνθετικά βοηθητικά προϊόντα και χρώματα και διευρύνεται το φάσμα επιλογής των κατάλληλων υλικών για την επεξεργασία κάθε τύπου δέρματος με υψηλά ποιοτικά χαρακτηριστικά που κάλυπταν όλες τις απαιτήσεις. [8]

1.2.2. Δομή του κατεργασμένου δέρματος

Είδη δέρματος – Ορολογία

Δέρμα από κατσίκι (Goatskin)

Το δέρμα από κατσίκι παρουσιάζει ένα χαρακτηριστικό μοτίβο που αποτελείται από γραμμές πόρων, οι οποίες πολλές φορές είναι παράλληλες και βρίσκονται σε αυλακιές του κοκκώδους στρώματος, το οποίο παρουσιάζει πολλές παραλλαγές. Το συνολικό πάχος του δέρματος της κατσίκας ποικίλει συνήθως μεταξύ 1 και 3 mm. Το χορίο αποτελείται από σχετικά λεπτές δέσμες ινών που διαπλέκονται σχεδόν παράλληλα προς την επιφάνεια. Το πρόσωπο καταλαμβάνει περίπου το 1/3 έως το 1/2 του συνολικού πάχους, η δε κατασκευή των ινών είναι τέτοια ώστε να μην επιτρέπει την εύκολη διάκριση μεταξύ χορίου και επιθηλίου. Η επιφάνεια του δέρματος της

κατσίκας έχει μεσαίου μεγέθους πόρους, σε ομάδες των 2-4 πόρων που συμπληρώνονται απο 4-8 μικρότερους πόρους για κάθε ομάδα μεγάλων πόρων. [9,10]

Δέρμα από πρόβατο (Sheepskin)

Το συνολικό πάχος του δέρματος του προβάτου κυμαίνεται από 1 ως 3 mm. Το πάχος, όπως και η πυκνότητα των πόρων της επιφάνειας, εξαρτώνται από το είδος του προβάτου. Τα δέρματα από πρόβατα με πλούσιο τρίχωμα είναι παχύτερα και έχουν πυκνότερη παρουσία πόρων στην επιφάνεια. Επίσης, το πρόσωπο καταλαμβάνει περίπου το 1/2 ή και περισσότερο από το συνολικό πάχος. Το οποίο έχει την τάση να αποκολλάται από το χόριο λόγω πυκνής παρουσίας θυλάκων από ρίζες αλλά και λόγω συσσώρευσης λίπους στην περιοχή αυτή. Το λίπος αυτό χάνεται κατά τη διαδικασία της δέψης. Τα πρόβατα με αραιό τρίχωμα έχουν δέρμα με μικρότερο συνολικό πάχος και δεν υπάρχει εύκολος διαχωρισμός μεταξύ του προσώπου ή του επιθηλίου και του χορίου. Η σχέση των δυο στιβάδων στα δέρματα αυτά μειώνεται σε βάρος του επιθηλίου, σε σύγκριση με αυτή στα δέρματα με πλούσιο τρίχωμα. Η επιφάνεια του δέρματος του προβάτου έχει κατά κανόνα ομαλότερη επιφάνεια και λιγότερο έντονο κόκκο από το δέρμα του κατσικιού, ενώ οι πόροι διατάσσονται περισσότερο σε ομάδες παρά σε γραμμές. Το πρόβειο δέρμα παράγει κατώτερης ποιότητας δέρμα βιβλιοδεσίας. [9,10]

Δέρμα από μοσχάρι - αγελάδα (Calfskin)

Το δέρμα του μοσχαριού έχει απαλή επιφάνεια και πολύ πυκνή και τυχαία κατανομή πόρων. Παρόλο που συνήθως υφίσταται δέψη με φυτικές τανίνες, συχνά χρησιμοποιείται και η δέψη αργιλίου. Το δέρμα της ώριμης αγελάδας έχει συνολικό πάχος 4-6 mm. Οι δέσμες ινών του χορίου είναι μεγάλες, μήκους 0,1 mm και το πρόσωπο καταλαμβάνει περίπου το ένα έκτο (1/6) του συνολικού πάχους. Η επιφάνεια του δέρματος της αγελάδας (εχέτριχο) έχει μεγάλους πόρους που απλώνονται σχεδόν ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια. Το μοσχαράκι έχει παρόμοια επιφάνεια δέρματος με την αγελάδα, αλλά μικρότερους πόρους που βρίσκονται και πιο κοντά μεταξύ τους. Επίσης, παρουσιάζει σε μικρογραφία την ίδια φυσιολογία με το δέρμα της αγελάδας, με τις ίδιες αναλογίες επιθηλίου/χορίου, το δε συνολικό πάχος αυξάνει ανάλογα με την ηλικία, ξεκινώντας από 1 mm περίπου. [9,10]

Ρωσικό δέρμα (Russian leather)

Δέρμα νεαρών μοσχαριών δέψης τανινών από φλοιό ιτιάς και εμποτισμένο με λάδι σημύδας (birch tar oil), συνήθως με φινίρισμα εντυπωμένων μικρών ρόμβων. [9,10]

Δέρμα χοίρου (Pigskin)

Το δέρμα του χοίρου είναι μέτριο σε συνολικό πάχος και χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι δεν διακρίνονται χωριστές στιβάδες προσώπου και χορίου. Οι ρίζες των τριχών βρίσκονται κάτω από το συνολικό πάχος του δέρματος. Για το λόγο αυτό, τα δέρματα αυτά έχουν διαμπερείς πόρους. Οι δέσμες των ινών είναι σχετικά λεπτές και συμπλέκονται μεταξύ τους πυκνά και σφιχτά. Το χοιρινό δέρμα έχει μια χαρακτηριστική κατανομή που αποτελείται από σχηματισμούς τριών πόρων και είναι ορατή με γυμνό μάτι, και όχι ιδιαίτερα έντονο κόκκο. [9,10]

Δέρμα φώκιας (Sealskin)

Το δέρμα αυτό συναντάται σε παραλλαγές με λεπτό αλλά και με έντονο κόκκο. Οι σχηματισμοί των πόρων είναι ακανόνιστοι και ανεξάρτητοι του κόκκου. Παρουσιάζει ομοιότητα με το δέρμα κατσικιού αλλά έχει μια ελαιώδη υφή. [9,10]

Δέρμα ελαφιού (Deerskin)

Αυτό το είδος δέρματος κυμαίνεται μεταξύ 2 - 3 mm σε πάχος. Το λεπτό επιφανειακό στρώμα δέρματος του ζώου καταλαμβάνει το ένα έκτο του συνολικού πάχους. Οι δέσμες ινών χορίου είναι κάπως χονδροειδείς και μάλλον χαλαρά συνυφασμένες μεταξύ τους, αποδίδοντας έναν αρκετά ελαστικό τύπο δέρματος, ιδιότητα κατάλληλη για την παραγωγή δέρματος με φυτικές τανίνες που

χρησιμοποιούνταν για την ένδυση και την υπόδηση. [9,10]

Δέρμα δέψης αργιλίου (Alum-tanned leather)

Δέρμα που έχει υποστεί επεξεργασία με στύψη (με ή χωρίς την προσθήκη άλλων ανόργανων τανινών), κατασκευάζεται συνήθως από χοίρο, αλλά και από άλλα είδη ζώων. Είναι λευκό ή κιτρινωπό/γκριζωπό και χρησιμοποιείται κυρίως για κατασκευή κορδονιών και υποστρωμάτων ραφής αλλά και για καλύμματα. [9,10]

Δέρμα σαμουά (Chamois leather)

Δέρμα που έχει υποστεί δέψη με έλαια ή λίπη ονομάζεται σαμουά. Πολλές φορές προέρχεται από το δέρμα άγριων ζώων όπως των ελαφιών ή των ταράνδων, αλλά και από το δέρμα κατσικιών ή προβάτων. Η διαδικασία δέψης του συνίσταται στην επάλειψή του με λίπος ή λάδι και την έκθεσή του σε καπνό (που προκαλεί την οξείδωση των λιπαρών οξέων). Η εξωτερική πλευρά συνήθως αφαιρείται με απόξεση. Το σαμουά έχει χρώμα κιτρινωπό και είναι πολύ εύκαμπτο και απαλό. Χρησιμοποιείται για καλύμματα, κορδόνια και προστατευτικές ράχες. [9,10]

1.2.3. Βυρσοδεψία

Στάδια και μέθοδοι βυρσοδεψίας

Για το βυρσοδέψη σημασία έχει η εκδορά να γίνει με τη μικρότερη δυνατή απώλεια δερμίδας και με τον καλύτερο δυνατό τρόπο έτσι ώστε να αξιοποιήσει σωστά την πρώτη ύλη του. Η σφαγή πρέπει να είναι γρήγορη και αποτελεσματική ώστε να αποφεύγεται ο κίνδυνος σήψης από τα βακτήρια που πολλαπλασιάζονται ταχύτατα. Στη συνέχεια, η δορά πλένεται καλά με κρύο νερό για να αφαιρεθούν οι διάφορες ακαθαρσίες και τα αίματα, αφήνεται να στραγγίσει και στην περίπτωση μεγάλων ζώων αφαιρείται ένα μέρος του υποδόριου συνεκτικού ιστού με μηχανικά μέσα. Πριν περάσουν δυο ώρες από την εκδορά πρέπει να γίνει η συντήρησή της για να αποφευχθεί η σήψη. Σκοπός της καλής εκδοράς είναι να επιτευχθεί ένας τετραγωνισμός της ώστε να αξιοποιηθεί μεγαλύτερη επιφάνεια. Ως πρώτη ύλη η δορά δεν παρουσιάζει σε όλη της την έκταση ομοιόμορφο πάχος και συνεκτικότητα δομής. Ο διαχωρισμός της σε τμήματα γίνεται με τα ακόλουθα κριτήρια:

- τις διακυμάνσεις του πάχους σε όλη την επιφάνεια
- την πυκνότητα και συνεκτικότητα της ινώδους δομής της και
- την καταλληλότητα κάθε περιοχής της για την τελική χρήση

Έτσι ο βυρσοδέψης έχει να κάνει με μια πρώτη ύλη που ποικίλει σε πάχος και συνεκτικότητα σε όλη της την επιφάνεια. Για το λόγο αυτό, πρέπει να εξομοιώσει αυτές τις διαφορές ούτως ώστε το τελειωμένο δέρμα να παρουσιάζει ένα όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφο και καλλωπισμένο σύνολο με τη μεγαλύτερη δυνατή αξία κοπής. [11,12,13,14]

Εικόνα 1.2.3.1. *Λεπτομέρεια δέψης, άπλωμα και στέγνωμα δερμάτων*

1.2.3.1. Προετοιμασία

Σύμφωνα με τις αρχαίες και μεσαιωνικές τεχνικές, το ακατέργαστο δέρμα, ανεξάρτητα από την ακολουθούμενη μέθοδο δέψης , έπρεπε πρώτα να υποστεί κάποιες προκαταρκτικές εργασίες. Τα στάδια περιλαμβάνουν το σύνολο των διαδικασιών πριν τη δέψη, με τα οποία επιτυγχάνεται η απομάκρυνση από το δέρμα των ξένων συστατικών (ακαθαρσίες, κρέατα, τρίχες) και η προετοιμασία του για τις επόμενες παραγωγικές διαδικασίες. Οι εργασίες αυτές περιελάμβαναν πλύσιμο από τα αίματα, αφαίρεση του προστατευτικού αλατιού που συνήθως χρησιμοποιούσε ο σφαγέας για μια στοιχειώδη, προσωρινή διατήρηση του δέρματος, αφαίρεση του τριχώματος και διάλυση των μη δομικών πρωτεϊνών του χορίου. Τα μειονεκτήματα όμως των μεθόδων που χρησιμοποιούσαν, όπως για παράδειγμα η διόγκωση του δέρματος, η διάλυση μη δομικών πρωτεϊνών, η διεύρυνση του πλέγματος των ινών του κολλαγόνου, οδήγησε τους βυρσοδέψες στις σημερινές μεθόδους: σε διαλύματα πυκνού ασβεστόνερου προστίθεται και ανθρακικό ή θειούχο νάτριο ή άλλα παρόμοια ισχυρά αλκάλια, τα οποία επιταχύνουν σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία αφαίρεσης του τριχώματος και έτσι το επιθυμητό αποτέλεσμα επιταχύνεται προτού διαλυθεί μεγάλη ποσότητα πρωτεϊνών. [11,12,1,14]

Ενυδάτωση

Με τη διαδικασία αυτή που πραγματοποιείται σε βαρέλες επιτυγχάνεται η ενυδάτωση των δορών και έχει τους παρακάτω στόχους [Εικόνα 1.2.3.1]:

• Να επαναφέρει τη συντηρημένη δορά στα επίπεδα υγρασίας που είχε όταν κάλυπτε το ζώο (≈60% υγρασία)

• Να καθαρίσει τη δορά από τα διάφορα ξένα σώματα και τις ακαθαρσίες που φέρει όπως αλάτι, αίμα, κοπριά, λάσπη, μικροοργανισμούς, κ.λπ., και

• Να απομακρύνει τις μη δομικές πρωτεΐνες που δε λαμβάνουν μέρος στην παραγωγή του δέρματος.

Με τον τρόπο αυτό η δορά αποκτά μαλακότητα, ευκαμψία και καθαρότητα και είναι εύκολο να επεξεργαστεί. Η ενυδάτωση γίνεται σε σύγχρονες, ανοξείδωτες, μεταλλικές βαρέλες ή δεξαμενές και υποβοηθείται από διαβρέκτες και συντηρητικά όταν τα δέρματα είναι δύσκολο να μαλακώσουν. Επειδή το μαλάκωμα ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών που καταστρέφουν το κολλαγόνο, η διάρκεια του μαλακώματος μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού (μέγιστη 30ºC). Εάν το μαλάκωμα διαρκεί περισσότερο από 18 ώρες, η θερμοκρασία δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 22°C ούτε και να χρησιμοποιηθεί διαβρέκτης σε συνδυασμό με κάποιο βακτηριοστατικό μέσο.

Το Ασβεστερό

Είναι από τις πιο σημαντικές διαδικασίες και καθορίζει την τελική ποιότητα του δέρματος. Στόχοι του είναι:

• Η καταστροφή του τριχωτού και της επιδερμίδας με χρήση θειούχου νατρίου,

• Η διάνοιξη του συνεκτικού πλέγματος των ινών του χορίου και ο διαχωρισμός των ινών και των ινιδίων για να καταστεί αργότερα δυνατή η διείσδυση των χημικών της κατεργασίας σε όλο το πάχος της δοράς και προς όλες τις κατευθύνσεις με χρήση ασβέστη

• Η σαπωνοποίηση του φυτικού λίπους της δοράς και η απομάκρυνση άλλων άχρηστων ουσιών και μη δομικών πρωτεϊνών

Οι στόχοι αυτοί επιτυγχάνονται με τη χρήση αλκαλικών λουτρών. Η έντονη αλκαλικότητα του λουτρού εξαναγκάζει μια ποσότητα νερού να διεισδύσει ανάμεσα στις ίνες και τα ινίδια ώστε να τις διαχωρίσει και να διανοίξει το πλέγμα με αποτέλεσμα τη διόγκωση της δοράς. Η διαδικασία διαρκεί συνήθως 18-24 ώρες.

Αποσάρκωση

Μετά το ασβεστερό τα δέρματα πλένονται για να απομακρυνθούν οι άχρηστες ουσίες , καθώς και τα αλκαλικά κατάλοιπα. Ακολουθείται η διαδικασία της αποσάρκωσης όπου αφαιρείται μηχανικά ο υποδόριος συνεκτικός λιπαρός ιστός για να διευκολυνθεί η διείσδυση των χημικών προϊόντων που θα ακολουθήσουν. Ταυτόχρονα, απομακρύνονται κατάλοιπα τρίχας και επιδερμίδας από το

πρόσωπο του δέρματος.

Απασβέστωση - Ενζυμάτωση και Απολίπανση

Η διογκωμένη από την υψηλή αλκαλικότητα δορά αποδιογκώνεται με κατάλληλα χημικά μέσα (ασθενή οξέα ή τα άλατά τους). Ακολουθεί η προσθήκη μικρής ποσότητας παγκρεατικών ενζύμων που αποδομούν μερικώς το κολλαγόνο. Με τον τρόπο αυτό η ψίλα χαλαρώνει και ταυτόχρονα συμπληρώνεται η διάνοιξη του πλέγματος των ινών και ο διαχωρισμός τους αλλά αποβάλλονται άχρηστες ουσίες, ένα μέρος από φυσικά λίπη, αποκτώντας παράλληλα μαλακότητα και εκτατότητα. Στην περίπτωση λιπαρών δερμάτων γίνεται απολίπανση κατά τη διάρκεια της ενζυμάτωσης.

Οξίνιση

Είναι η τελική διαδικασία της προετοιμασίας της ψίλας για τη δέψη. Στόχοι της είναι:

• Η συμπλήρωση της απασβέστωσης με την εξουδετέρωση τυχόν αλκαλικότητας σε όλη την τομή της ψίλας και η αναστολή της δράσης των ενζύμων

• Η διαμόρφωση ομοιόμορφης οξύτητας σε όλη την τομή της ψίλας για να υποβοηθηθεί η ομοιόμορφη διείσδυση και η κατανομή των δεψικών προϊόντων και

• Η διαμόρφωση της κατάλληλης οξύτητας που απαιτείται για το ξεκίνημα και τη σωστή λειτουργία της δέψης που θα ακολουθήσει.

Τα δέρματα επεξεργάζονται σε διάλυμα οξάλμης (νερό, αλάτι, οξύ) όσο χρειάζεται για να διαμορφωθούν οι συνθήκες που αναφέρθηκαν. Συνήθη χρησιμοποιούμενα οξέα είναι το θειικό και το μυρμηκικό.

1.2.3.2. Δέψη (Tanning)

Το δέρμα αποτελείται από περιπλεγμένες δέσμες πρωτεϊνικών ινών, οι οποίες μπορούν να μεταβάλλουν τις σχετικές τους θέσεις όσο το δέρμα είναι ζωντανό. Όταν αυτό νεκρωθεί, οι ίνες συστέλλονται και κολλούν μεταξύ τους. Ουσιαστικά, στόχος της δέψης είναι ο διαχωρισμός των ινών μέσω της χημικής επεξεργασίας και η λίπανσή τους, ώστε να μπορούν να μετακινούνται η μια σε σχέση με τις άλλες. Έτσι, δέρμα που έχει υποστεί σωστή δέψη, διατηρεί τις ιδιότητες της ελαστικότητας, της ανθεκτικότητας στη φθορά και της αντοχής. Επιπλέον, συνεχίζει να αναπνέει επιτρέποντας στους υδρατμούς να το διαπερνούν, αλλά παραμένοντας σχετικά αδιάβροχο. Κατά τη δέψη, ορισμένες ενεργές ομάδες της τανίνης σχηματίζουν χημικούς δεσμούς με συγκεκριμένες ενεργές ομάδες του κολλαγόνου του δέρματος. Η διαδικασία επηρεάζεται μέγιστα από παράγοντες όπως η κατάσταση του δέρματος, το pH και η θερμοκρασία. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές δέψης, εξαρτώμενες κυρίως από το είδος και την προέλευση της χρησιμοποιούμενης τανίνης. [14,15,16]. Αναφορικά οι εξής:

• Δέψη με τη μέθοδο του καπνού
• Δέψη με τη μέθοδο των μυαλών
• Δέψη με τη μέθοδο της στυπτηρίας
• Δέψη με τη μέθοδο ελαίων - ελαιοδεψία
• Δέψη με τανίνες:

Οι τανίνες ενώνονται με τις ίνες του κολλαγόνου σχηματίζοντας σταθερούς δεσμούς, που εμποδίζουν τις ίνες να συμπεριφέρονται ελεύθερα. Αν οι δεσμοί αυτοί υπερβούν ένα ορισμένο όριο τότε το δέρμα σκληραίνει και αυλακώνεται γρήγορα και ανεπανόρθωτα. Είναι υπεύθυνες για την φυσική και χημική φθορά του επεξεργασμένου δέρματος και για την ευαισθησία που παρουσιάζει στις ακατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι τανίνες κατατάσσονται στις παρακάτω τέσσερις κατηγορίες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν από μόνες τους ή σε συνδυασμό [15,16]:

Φυτικές τανίνες (vegetable tannins)

Ανόργανες τανίνες (mineral tannins)
Αλδεϋδικές τανίνες (aldehyde tannins)
Συνθετικές τανίνες (synthetic tannins, syntans)

Εικόνα 1.2.3.2.1. *Παράδειγμα φυτικής ταννίνης από ήμερη βελανιδιά*

Φυτικές τανίνες (Vegetable tannins)

Οι τανίνες είναι ειδικές πολυφαινολικές φυτικές ουσίες που δίνουν στο δέρμα τις χαρακτηριστικές του ιδιότητες. Είναι διαλυτές στο νερό και την αλκοόλη και βρίσκονται σε φλοιούς δέντρων, σε σπόρους φυτών, στις ρίζες, στο ξύλο. Από το εκχύλισμά τους παίρνουμε το υγρό για την επεξεργασία των δερμάτων (όξινο pH) [Εικόνα 1.2.3.2.1.]. Οι φυτικές τανίνες μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το είδος ή το τμήμα (φλοιός, καρπός, φύλλα) του δέντρου προέλευσή τους. Υπάρχει επίσης άλλη μια ταξινόμηση που αφορά τη χημική τους σύσταση, η οποία ορίζει δύο βασικές ομάδες: τανίνες πυρογαλλόλης και τανίνες πυροκατεχόλης. Η ταξινόμηση αυτή στηρίζεται στη συμπεριφορά των φυτικών τανινών κατά τη θέρμανσή τους στους 180-200°C, οπότε παράγεται ως κύριο προϊόν πυρογαλλόλη ή πυροκατεχόλη αντίστοιχα.
Μια ακόμα καλύτερη ταξινόμηση διακρίνει μεταξύ υδρολυόμενων και συμπυκνούμενων τανινών. Οι υδρολυόμενες (hydrolysable) τανίνες μπορούν να διασπαστούν σε μικρότερα μόρια με υδρολυτικά ένζυμα ή οξέα. Αντίθετα, οι συμπυκνούμενες τανίνες με την επίδραση οξέων ή οξειδωτικών παραγόντων σχηματίζουν αδιάλυτα μόρια μεγάλου μοριακού βάρους που ονομάζονται φλομπαφίνες (phlobaphenes) και έχουν κόκκινο χρωματισμό.

Αλδεϋδικές τανίνες (Aldehyde tannins)

Η παραγωγή των αλδευδικών τανινών πραγματοποιείται στο ίδιο το δέρμα με τη χρήση ελαίων που το οξειδώνουν εύκολα ώστε να παράγουν τις αλδεΰδες. Η οξείδωση των δερμάτων κατόπιν ζυμώσεως με έλαιο, προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας που με τη σειρά της προκαλεί την απελευθέρωση ακρολεΐνης, μιας αλδεΰδης, που συνδέεται με πολυμερισμό στις ίνες του δέρματος. Έπειτα, το πλεονάζον έλαιο απομακρύνεται. Σε αυτή την κατηγορία το δέρμα υπόκειται δέψη χρησιμοποιώντας ενώσεις γλουταραλδεΰδης ή οξαζολιδίνης. Παλαιότερα, χρησιμοποιούνταν φορμαλδεΰδη για τη διαδικασία αυτή, ωστόσο, η χρήση της έπαυσε όταν διαπιστώθηκε πόσο τοξική είναι για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Μερικές φορές, οι χημικές ουσίες αλδεΰδης συνδυάζονται με γαλακτωματοποιημένα έλαια για να παράγουν εξαιρετικά μαλακά δέρματα.

Ανόργανες τανίνες (Mineral tannins)

Οι κυριότερες ανόργανες τανίνες είναι κυρίως τα αλκαλικά άλατα του χρωμίου, ακολουθούμενα από τα άλατα του αργιλίου και του ζιρκονίου. Η δέψη με άλατα χρωμίου απαιτεί μια προεργασία με οξέα, γιατί το pH μετά την ενζυμάτωση βρίσκεται περίπου στο 8. Για να είναι αποτελεσματική η δέψη με χρώμιο πρέπει το pH να ελαττωθεί και να βρεθεί στην όξινη περιοχή. Οι απαιτούμενες όξινες συνθήκες επιτυγχάνονται με ένα μίγμα οξέων και αλατιού. Το αλκαλικό περιβάλλον ενισχύει τη διαδικασία της δέψης, δηλαδή τον σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ της τανίνης και των ινών του δέρματος. Η διαδικασία της δέψης μπορεί να ενισχυθεί με την προσθήκη επιπλέον συμπλοκοποιητικών παραγόντων. Τα άλατα αργιλίου προσδίδουν στο δέρμα ένα λευκό χρώμα και υψηλό περιεχόμενο σε θειικά λόγω της παρουσίας της στύψης.

Συνθετικές τανίνες (Synthetic tannins)

Η εξέλιξη της χημικής βιομηχανίας οδήγησε στη δημιουργία των συνθετικών τανινών. Οι διάφοροι

τύποι συνθετικών τανινών ταξινομούνται ανάλογα με τη χρήση τους. Έτσι υπάρχουν τανίνες πρόδεψης (pretanning), τανίνες συνδυασμού (combination tannins), τανίνες αντικατάστασης (replacement tannins), τανίνες μετάδεψης (retannins), τανίνες συρρίκνωσης, τανίνες για παραγωγή δέρματος δέψης αργιλίου (alum-tanned leather) και τέλος βοηθητικές τανίνες (auxilliary tannins) που ταυτόχρονα επιτυγχάνουν λεύκανση, διασπορά ή εξουδετέρωση.

Κατεργασίες μετά τη δέψη (Post-tannage processing)

Οι διαδικασίες μετά τη δέψη είναι σημαντικές γιατί καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την τελική ποιότητα και πολλά από τα χαρακτηριστικά του τελικού δέρματος. Μετά την κατεργασία τα δέρματα αποστραγγίζονται σε περιβάλλον με υγρασία 52-54% και στη συνέχεια ταξινομούνται σύμφωνα με το πάχος τους, το είδος των ζώων και την ποιότητα. [15,16]

Σχίσιμο

Το σχίσιμο πραγματοποιείται είτε μετά το ασβεστόνερο (ασβεστερό σύμφωνα με την παραδοσιακή ορολογία) ή μετά την κατεργασία. Μετά την κατεργασία έχουμε εύκολο σχίσιμο, λιγότερη ζημιά στο δέρμα και πιο συνεκτικό πρόσωπο, μικρότερες διακυμάνσεις πάχους μόλις 0,1 mm, λιγότερα ελαττώματα σχισίματος, απουσία διακυμάνσεων και χαμηλότερη αντοχή στη διάσχιση.

Διαλογή

Η διαλογή των δεψασμένων δερμάτων γίνεται από έμπειρο προσωπικό που ταξινομεί τις δέψες σύμφωνα με την καθαρότητα του “προσώπου” τους και άλλων χαρακτηριστικών σε πρώτης, δεύτερης και τρίτης ποιότητας δέρματα.

Ισοπάχυνση

Είναι μια μηχανική διαδικασία λέπτυνσης και ισοπάχυνσης των δερμάτων στο επιθυμητό τελικό πάχος. Παραπλήσια ξέσματα και υπολείμματα υποδόριου ιστού αφαιρούνται και στη συνέχεια οι δέψες ζυγίζονται για τις περαιτέρω διαδικασίες. Πριν τη λέπτυνση οι δέψες αποστραγγίζονται μηχανικά σε ένα ποσοστό υγρασίας 52-54% για να διευκολυνθεί η σωστή διαδικασία της λέπτυνσης.

Εξουδετέρωση

Μετά την κατεργασία η δέψα έχει όξινο pH γύρω στο 3,6 - 4,0, που προέρχεται τόσο από τα ελεύθερα οξέα της οξίνισης όσο και από την υδρόλυση των βασικών θειικών αλάτων της δέψης. Αν αυτά τα οξέα δεν εξουδετερωθούν με τα κατάλληλα αλκαλικά προϊόντα ώστε το pH να ανέλθει στο 5,5 – 6,0 τότε η βαφή και η λίπανση δε θα δώσουν τα αναμενόμενα ποιοτικά χαρακτηριστικά που απαιτούνται. Η εξουδετέρωση γίνεται σε δεξαμενή με χλιαρό νερό και την προσθήκη μικρών ποσοτήτων όξινου ανθρακικού νατρίου.

Τέντωμα (Staking)

Όσο το δέρμα είναι ακόμα υγρό, τεντώνεται από τη μέση προς τις άκρες. Η κατεργασία αυτή αυξάνει και λειαίνει την επιφάνεια του δέρματος, βελτιώνοντας ταυτόχρονα την ελαστικότητά του .

Βαφή (Dyeing)

Υπάρχουν στοιχεία που μαρτυρούν ότι οι άνθρωποι έβαφαν το δέρμα με φυσικά χρώματα από το 5000 π.Χ. Φινιρίσματα έγχρωμων επικαλύψεων άρχισαν να χρησιμοποιούνται στις αρχές του 19^{ου} αιώνα, αρχικά βασισμένα σε νερό και οργανικούς διαλύτες. Κατά τον 20^{ο} αιώνα εισήχθησαν τα φινιρίσματα διασποράς (dispersion-based finishing coatings). Τα στρώματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν όχι μόνο για να προσθέσουν χρώμα αλλά και για τη δημιουργία τεχνητού κόκκου (grain), σε μια προσπάθεια απομίμησης άλλων ακριβότερων ειδών δέρματος.

Ξήρανση - Στέγνωμα (Drying)

Μετά τη δέψη και τη βαφή με εμβάπτιση σε λουτρό, οι μηχανικές διαδικασίες που ακολουθούν παίζουν σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση της τελικής ποιότητας του δέρματος. Η επιλογή της διαδικασίας στεγνώματος βασίζεται στο επιθυμητό είδος του τελειωμένου δέρματος. Ιδιότητες όπως η συνεκτικότητα και η απαλότητα του "προσώπου", η μαλακότητα και η απόδοση της επιφάνειας του δέρματος επηρεάζονται άμεσα από τον τρόπο στεγνώματος. Οι συνήθεις τρόποι στεγνώματος είναι το κρέμασμα (suspension drying) κατά το οποίο τα δέρματα απλά κρεμιούνται στον ελεύθερο αέρα ή σε σήραγγα με ελεγχόμενη θερμοκρασία, υγρασία και ροή αέρα, το στέγνωμα στα "τζάμια" (paste drying) που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα σε απόδοση επιφανείας και απαλότητα του "προσώπου" και το στέγνωμα υπό κενό προσφέροντας ένα εύκαμπτο δέρμα με λείο "πρόσωπο" αλλά με μειωμένη απόδοση.

1.2.3.3. Μετάδεψη

Η πρώτη φάση της επεξεργασίας μετέτρεψε τη δορά σε ένα υλικό καθαρό, άσηπτο και με αυξημένη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Σημαντικό ρόλο παίζει και η μετάδεψη, που καλείται να ρυθμίσει βασικές τελικές ιδιότητες της δέψας όπως την πυκνότητα, την αφή, τη συνεκτικότητα και την ελαστικότητα του "προσώπου", την ομοιομορφία βαφής, κ.ά. Με την πληθώρα φυσικών και συνθετικών προϊόντων που διαθέτει σήμερα η χημική βιομηχανία δέρματος, μπορούν να αποδωθούν πιστά αυτές οι ιδιότητες, αλλά και η αναβαθμίση της ποιότητας των δεψασμένων δερμάτων με διάφορους τεχνικούς τρόπους. [15,16]

Λάδωμα ή λίπανση (Fat liquoring, lubricating)

Η λειτουργία της λίπανσης είναι να περιβάλλει τα στοιχεία της ίνας του δεψασμένου δέρματος με ένα στρώμα λίπους που ενεργεί ως λιπαντικό και έτσι προσδίδει στο δέρμα τη μαλακότητα, την αφή και το "πιάσιμο" που χρειάζεται για μια ορισμένη χρήση. Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του δέρματος, όπως η αύξηση της αντοχής στη διάσχιση, η απορρόφηση του νερού και η υδραπωθητικότητα επηρεάζονται σημαντικά από τη λίπανση. Οι παραπάνω ιδιότητες έχουν σημαντικές επιπτώσεις στη συμπεριφορά του δέρματος κατά το φινίρισμα. Τα λιπαντικά που χρησιμοποιούνται είναι ζωικά, φυτικά και συνθετικά προϊόντα που τροποποιούνται χημικά για να μπορέσουν γα συνδεθούν χημικά με τις ίνες του δέρματος. Μερικά παραδείγματα είναι τα ιχθυέλαια (φαλαινέλαια), η λανολίνη (λίπος του μαλλιού), ο κρόκος του αυγού, το ελαιόλαδο και η σόγια, συνθετικοί λιπαροί εστέρες, παραφινέλαια, κ.ά.

Φινίρισμα (Finishing)

Μετά την ολοκλήρωση των κατεργασιών, το δέρμα είναι έτοιμο για το τελικό φινίρισμα, το οποίο μπορεί να είναι μια ξηρή επεξεργασία ή μια προσθήκη ενός στρώματος επικάλυψης. Το ξηρό φινίρισμα έχει στόχο να κάνει το δέρμα ευχάριστο στην αφή, να το προστατεύσει, καθώς και να εξομαλύνει τις ατέλειες της επιφάνειας και του χρώματος των κόκκων. Η προσθήκη ενός στρώματος επικάλυψης μπορεί να βελτιώσει το δέρμα χωρίς να του αλλοιώσει το χαρακτήρα, αλλά μπορεί να είναι και τόσο παχύ που να κάνει το δέρμα να μοιάζει με απομίμηση δέρματος. [15,16]

- Υδατοδιαλυτά Φινιρίσματα

Το συνδετικό μέσο των υδατοδιαλυτών φινιρισμάτων αποτελείται από μια πρωτεΐνη, όπως η καζεΐνη, η αλβουμίνη ή η ζελατίνη, οι οποίες εφαρμόζονται μόνες ή σε συνδυασμό. Έχουν χρησιμοποιηθεί φυσικές και συνθετικές χρωστικές και σουλφονωμένα έλαια (καστορέλαιο) ως πλαστικοποιητές, για να δώσουν στο στρώμα του χρώματος την απαραίτητη ελαστικότητα. Προστίθενται επίσης γαλακτοποιημένοι κήροι για λάμψη και αν κριθεί απαραίτητο φαινολικές ενώσεις ως βακτηριοκτόνα και μυκητοκτόνα. Για να βελτιωθεί η συγκόλληση του δέρματος με το στρώμα του χρώματος χρησιμοποιούνται στερεωτικά, όπως διαλύματα φορμόλης ή αλάτων του χρωμίου.

- Φινιρίσματα βασισμένα σε οργανικούς διαλύτες (Solvent-based finishes)

Συχνά το συνδετικό μέσο αυτών είναι η νιτρική κυτταρίνη και ως βαφικές ύλες έχουν χρησιμοποιηθεί φυσικές αλλά και συνθετικές χρωστικές. Η νιτρική κυτταρίνη είναι διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες που αποτελούνται από κετόνες ή και εστέρες. Το παρασκεύασμα αραιώνεται με αλκοόλες ή και εστέρες στους οποίους έχουν προστεθεί πλαστικοποιητές, όπως σουλφονωμένο καστορέλαιο και λινέλαιο

- Φινιρίσματα βασισμένα σε υδατικές διασπορές (Dispersion-based finishes)

Το συνδετικό μέσο αυτής της κατηγορίας αποτελείται από συνθετικά πολυμερή και συμπολυμερή, τα οποία διατίθενται ως υδατικές διασπορές αναμεμειγμένα με καζεΐνη. Ως βαφικές ύλες χρησιμοποιούνται φυσικές και συνθετικές χρωστικές.

Εικόνα 1.2.3.3.1. *Λεπτομέρεια από τη βυρσοδεψική βαρέλα*

1.3. Φθορά δέρματος

Το δέρμα, όντας οργανικό υλικό υφίσταται φθορά με το πέρασμα του χρόνου. Η αντοχή του επεξεργασμένου δέρματος καθορίζεται κυρίως από το είδος της δέψης που έχει υποστεί, με οργανικά ή ανόργανα υλικά, αλλά και από το είδος του ζώου και το μέρος του σώματος από το οποίο προέρχεται. Η κατεργασία με τανίνες και άλατα χρωμίου ή αργιλίου ενισχύει το δέρμα μηχανικά αλλά κυρίως χημικά. Αντιθέτως, η κατεργασία με καπνό, στυπτηρία και λιπαρές ύλες ενισχύει το δέρμα περισσότερο μηχανικά και λιγότερο χημικά. Το δέρμα επηρρεάζεται, εκτός από το είδος της δέψης του, από τις συνθήκες περιβάλλοντος οι οποίες του προκαλούν φθορά. Αίτια των φθορών αυτών είναι βιολογικοί, χημικοί, περιβαλλοντικοί και ανθρώπινοι παράγοντες. Η υγρασία, το φως, η θερμοκρασία και οι ατμοσφαιρικοί ρύποι είναι οι βασικοί περιβαλλοντικοί παράγοντες που συντελούν στην αποδόμηση του βασικού συστατικού του δέρματος, του κολλαγόνου. Επίσης ιδρώτας, λίπη και λανθασμένος χειρισμός είναι κάποιες περαιτέρω αιτίες φθορών. [17,18]

Θερμοκρασία - Υγρασία

Το δέρμα υπόκειται στις αλλαγές της σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας και με την πάροδο του χρόνου υφίσταται σημαντικές φθορές. Οι πιο δυσμενείς συνθήκες για το δέρμα είναι ο συνδυασμός υψηλών επιπέδων σχετικής υγρασίας και μέτριας ως υψηλής θερμοκρασίας. Κάτω από αυτές τις συνθήκες λαμβάνει χώρα σταδιακή υδρολυτική αποδόμηση του κολλαγόνου, όπως προαναφέρθηκε σε παραπάνω παράγραφο, με συνέπεια την απώλεια της μηχανικής αντοχής του δέρματος. Το δέρμα χάνει την ελαστικότητά του λόγω των ινών που κολλούν μεταξύ τους και η επιφάνεια του γίνεται εύθρυπτη και σκουραίνει εξαιτίας της απελευθέρωσης και μετακίνησης δεψικού υλικού από το εσωτερικό προς αυτήν. Σε περιπτώσεις συνεχόμενων αυξομειώσεων

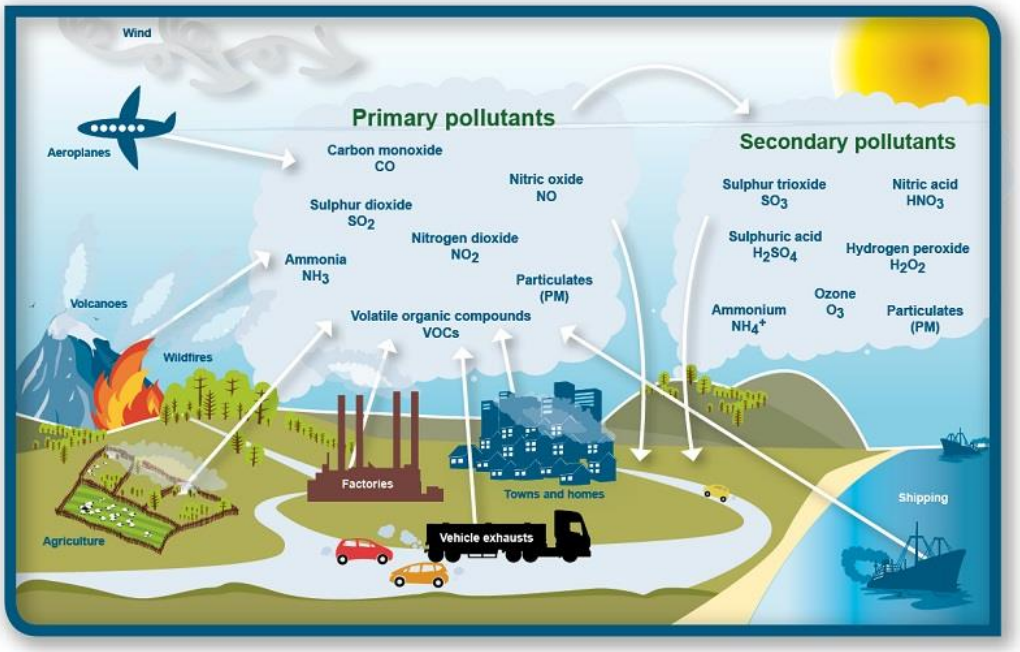
υγρασίας και θερμοκρασίας στον χώρο που φυλάσσονται τα αντικείμενα, προκαλούνται αλλεπάλληλες διαστολές - συστολές, με αποτέλεσμα την μείωση των αρχικών τους διαστάσεων, προκαλώντας μια μη αντιστρεπτή φθορά. Στις συνθήκες αυτές μετά από ένα διάστημα, οι ίνες του δέρματος κολλούν μεταξύ τους, το αντικείμενο σκληραίνει, χάνει σταδιακά την ευκαμψία του αλλά το χρώμα του δεν αλλοιώνεται σημαντικά.
Επίσης, ενισχύεται η ανάπτυξη μυκήτων και λοιπών μικροοργανισμών που συμβάλλουν στην περαιτέρω βιολογική αποσύνθεσή του. Σε πρώτη φάση αναπτύσσονται βακτηρίδια τα οποία αδυνατίζουν το δέρμα, δημιουργούν λεκέδες και προσβάλλουν αισθητικά την επιφάνειά του. Σε δεύτερη φάση αναπτύσσονται διάφοροι μύκητες και μικροοργανισμοί συναρτήσει των τιμών θερμοκρασίας, της υγρασίας, του τύπου δέρματος και του pH του.
Ένδειξη της γενικότερης φθοράς του δέρματος και ειδικότερα της κακής συνοχής των κολλαγονικών ινών, είναι η έντονη ανταπόκριση του δέρματος στην αυξομειούμενη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος. Οι αλλαγές αυτές προκαλούν θερμοκρασιακές αλλαγές στην επιφάνεια του δέρματος, με αποτέλεσμα το δέρμα να αποβάλλει και να ανακτά ξανά και ξανά υγρασία. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με τη λανθάνουσα θερμοκρασία εξάτμισης ή συμπύκνωσης του νερού μέσα στο δέρμα. Με το πέρασμα του χρόνου, λόγω της προκαλούμενης φθοράς, αλλάζει ο ρυθμός και ο βαθμός αυτής της ανταπόκρισης στις εξωτερικές αλλαγές. Δέρμα που έχει αποσυντεθεί πολύ και δεν έχει πυκνή δομή αποβάλλει και ανακτά υγρασία εντονότερα από ένα δέρμα που είναι λιγότερο διαβρωμένο και η δομή του είναι πιο συμπαγής. Ιδανικές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας για τη σωστή διατήρηση δερμάτινων συλλογών είναι 35%-55% και 18-25˚C αντίστοιχα. [17,18,19]

Ατμοσφαιρική ρύπανση

Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι ίσως η πιο σημαντική απειλή για τη διατήρηση των μουσειακών συλλογών. Η εισροή ατμοσφαιρικών ρύπων, όπως του θείου και του αζώτου, του όζοντος, σωματιδίων και άλλων συνδυασμών και της ικανότητάς τους να υποβαθμίζουν και να καταστρέφουν τα διάφορα εκθέματα τόσο σε εσωτερικούς όσο και σε εξωτερικούς χώρους, είναι σημαντικά θέματα που προκαλούν ανησυχία. [20,21]. Η ολοένα και πιο έντονη καύση καυσίμων έχει αυξήσει την παρουσία των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα των αστικών περιοχών. Η χρήση σύγχρονων φίλτρων αέρα σε βασικές πηγές τους, όπως εργοστάσια, μπορεί να προκαλέσει την αφαίρεση του 90% των σωματιδίων των οποίων η διάμετρος είναι έως 2 nm. Παρόλα αυτά, ένα 20% των αιωρούμενων σωματιδίων καταφέρνουν να περνάνε, ιδιαίτερα ο καπνός, τόσο σε κλειστούς όσο και σε ανοιχτούς χώρους, με αποτέλεσμα να προκαλούν:
1. διάβρωση της επιφάνειας των μουσειακών εκθεμάτων,
2. αυξημένη πιθανότητα ανάπτυξης μικροοργανισμών,
3. ίχνη αισθητικής ανομοιομορφίας και χημικής ρύπανσης στην περιοχή της επιφάνειας τους

Συγκεκριμένα:
♦ Σε εξωτερικούς χώρους, σε υψηλά επίπεδα υγρασίας, τα όξινα αέρια συσσωματώνονται σε πολύ ψιλά, αιωρούμενα σταγονίδια ή αερολύματα, προκαλώντας το γνωστό φαινόμενο της όξινης βροχής. Ένα παρόμοιο φαινόμενο προκαλείται και σε εσωτερικούς χώρους, όπου αυτά τα όξινα αέρια εναποτίθενται σε επιφάνειες, προκαλώντας μεγάλη ζημιά. Το διοξείδιο του θείου, SO_2, αντιδρά με τους υδρατμούς του αέρα και το οξυγόνο σχηματίζει H_2SO_3 και $H2SO_4$, θειώδες και θειικό οξύ αντίστοιχα. Επιδράει στα δέρματα και διασπάει τη μοριακή δομή τους αποδυναμώνοντας το υλικό. Η επιφάνεια τους γίνεται εύθρυπτη και δημιουργεί χρωματικές αλλαγές, τα λεγόμενα "red rot", φαινόμενο κονιοποίησης, το οποίο οφείλεται στην παρουσία κοκκινόχρωμων φλοβαφενιών, από τον πολυμερισμό των φυτικών τανινών παρουσία θειικού οξέος.

α) $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ & $H_2SO_3 + ½\ O_2 \rightarrow H_2SO_4$
β) $SO_2 + ½\ O_2 \rightarrow S0_3$ & $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$



Εικόνα 1.3.1. *Πηγές περιβαλλοντικών ρυπαντών (Πηγή Google: earth pollution)*

♦ Το μονοξείδιο του αζώτου NO της ατμόσφαιρας παρουσία του ηλιακού φωτός παράγει δραστικές οξειδωτικές ουσίες, οι οποίες επιδρούν αρνητικά στο δέρμα. Αντιδρά με άλλα χημικά είδη που βρίσκονται στον αέρα ενός χώρου και παράγει διοξείδιο του αζώτου, NO_2, ένα καυστικό κόκκινο αέριο, υπεύθυνο για το φωτοχημικό νέφος. Η οξείδωση των νιτρικών οξειδίων παράγει νιτρώδες οξέα (HNO_2) και νιτρικά οξέα (HNO_3), εξίσου σε κλειστούς και ανοιχτούς χώρους. Το NO, εντείνει την αποικοδομητική επίδραση του SO_2 στα δέρματα, υφίσταται χημική φθορά και όταν βρεθεί σε έντονα αλκαλικές συνθήκες τα μαυρίζει, ενώ καταστρέφονται σιγά-σιγά οι δεσμοί κολλαγόνου-τανινών.

♦ Ένας βασικός δευτερογενής ρύπος στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας είναι το όζον. Εξαιτίας της ελάττωσης του όζοντος στη στρατόσφαιρα, η ποσότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας που φθάνει στη Γη γίνεται όλο και μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η πιθανότητα για τις δυσμενείς επιπτώσεις της στους οργανισμούς αλλά και στα έργα τέχνης. Το όζον διασπά τη δομή των οργανικών υλικών μέσω της διάσπασης των διπλών δεσμών C-C. Αυτό, αποδυναμώνει το υλικό και σταδιακά αποσυντίθεται. Όταν σε ένα χώρο παρευρεθεί συνδυαστικά με άλλους αέριους ρυπαντές, η δράση τους είναι καταστρεπτική για ένα αντικείμενο σε σύντομο χρονικό διάστημα.

Φως

Το ηλιακό και το τεχνητό φως είναι συχνά υπεύθυνα για τη φυσικοχημική αποικοδόμηση των οργανικών ουσιών. Η υπεριώδης ακτινοβολία UV του φωτός είναι η περισσότερο καταστρεπτική σε σχέση με την ορατή ή την υπέρυθρη. Η ελαστικότητα του δέρματος κάτω από έντονο και συνεχές φως μειώνεται, το φυσικό του χρώμα ξεθωριάζει και σκουραίνει. Το πρώτο φαινόμενο οφείλεται στη δημιουργία νέων παράπλευρων δεσμών μεταξύ των πρωτεϊνικών αλυσίδων του κολλαγόνου, ενώ το δεύτερο στη φωτοοξείδωση των πρωτεϊνικών αλυσίδων του κολλαγόνου από την UV ακτινοβολία αλλά και τον έντονο φωτισμό του ορατού φάσματος, με αποτέλεσμα το σπάσιμο των αμιδικών και θειούχων δεσμών του κολλαγόνου. Αν το δέρμα έχει υποστεί βαφή ή χρωματική διακοσμητική επίστρωση, με την επίδραση του φωτός οι βαφές ξεθωριάζουν και το άσπρο κιτρινίζει. [22]

Εικόνα 1.3.2. *Λεπτομέρεια φθοράς σε δέρμα βιβλιακού αρχείου χρονολογίας 1760 μΧ*

Ανθρώπινος παράγοντας

Ιδρώτας

Ο ανθρώπινος ιδρώτας προκαλεί συνήθως μόνιμους λεκέδες στο δέρμα. Επειδή περιέχει οργανικά οξέα, όπως γαλακτικό οξύ, συμβάλλει στη φθορά των δεσμών υδρογόνου μεταξύ κολλαγόνου και παραγόντων δέψης. Στη συνέχεια συμβάλλει και στην αποδόμηση του κολλαγόνου λόγω των οξέων και των αλκαλικών διαβρωτικών ουσιών που περιέχει (σε μικρά ποσοστά). Όταν τα πτητικά οργανικά οξέα που περιέχονται στον ιδρώτα εξατμιστούν, επικρατούν τα αλκαλικά συστατικά και έτσι ο παλαιός ιδρώτας συνεχίζει τη φθοροποιό του δράση. Επιπλέον, η συγκράτηση υγρασίας μέσα στο δέρμα συμβάλλει στην αργή υδρολιτική αποικοδόμηση του ιστορικού δέρματος. [23]

Μηχανικές φθορές – Σκόνη

Μηχανικές φθορές χαρακτηρίζονται τα διάφορα σκισίματα, γδαρσίματα και συγκεκριμένα ο διαχωρισμός της επιφάνειας του δέρματος από το χορίο ή βαθύτερα και οφείλονται σε έναν συνδυασμό χειρισμών, οφειλουμένων κυρίως στον ανθρώπινο παράγοντα. Η υπερβολική καταπόνηση του δέρματος από την πολυχρησία είναι φυσικό να προκαλέσει μηχανική φθορά ιδίως όταν έχει υποστεί και χημική, καθώς έτσι μειώνεται η αντοχή του σημαντικά. Συνεισφορά στην μηχανική φθορά έχει και ο τρόπος κατασκευής και δέψης του δέρματος, όπως η υπερβολική μείωση του πάχους του. Από μια λανθασμένη φύλαξη μπορεί να υποστούν παραμόρφωση, σκίσιμο ή και προσβολή του υλικού τους από βιολογικούς παράγοντες, δηλαδή έντομα ως προέκταση συνδυασμού υλικών, όπως ζωικές κόλλες, χαρτί, ύφασμα κ.α.
Από μια λανθασμένη φύλαξη και αποθήκευση, σημαντική φθορά αποτελεί η εναπόθεση της σκόνης στην επιφάνεια του δέρματος. Η σκόνη περιέχει αιθάλη, αισμηρούς κρυστάλλους πυριτίου, οξείδια μετάλλων, χλωριούχα και θειούχα άλατα, ίχνη βαρέων μετάλλων και σπόρους μυκητών. Η εισχώρηση της σκόνης στο εσωτερικό του δέρματος μπορει να προκαλέσει μηχανική, χημική και βιολογική φθορά αλλά και μη αντιστρεπτούς λεκέδες, ιδιαίτερα όταν συνδυαστεί με αυξημένη υγρασία, θερμοκρασία ή έντονο και ακατάλληλο φωτισμό. [23]

Λιπαντικές ουσίες

Τα λίπη και τα έλαια οξειδώνονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας στους διπλούς τους δεσμούς. Η οξείδωση λαμβάνει χώρα μέσω ενός μηχανισμού παραγωγής ασταθών υπεροξειδίων, τα οποία αποικοδομούν τις λιπαντικές ουσίες σε διάφορες οργανικές ενώσεις. Οι λιπαντικές ουσίες, οξειδούμενες πολυμερίζονται και μετατρέπονται σε σκληρά, δυσδιάλυτα, ρητινόμορφα προιόντα τα οποία παραμένουν μέσα στη μάζα του δέρματος και το μετατρέπουν σε σκληρό και άκαμπτο. Όταν οι λιπαντικές ουσίες φθαρούν, μετακινούνται προς την επιφάνεια του αντικειμένου υπό τη μορφή επανθισμάτων. Τα επανθίσματα μπορεί να έχουν τη μορφή λευκού λιπαρού ή κρυσταλλικού εμέσματος αλλά και τη μορφή ρητινόμορφων κηλίδων με υφή κομμιώδους εμέσματος. Τα πρώτα είναι αδιάλυτα στο νερό, λιώνουν αμέσως μόλις θερμανθούν και μοιάζουν με ανεπτυγμένη παροικία μούχλας. Τα δεύτερα εμφανίζονται λόγω οξείδωσης του περιεχομένου σε ξηραινόμενα έλαια σε συνδυασμό με έντονη υγρασία και θερμοκρασία. [23]

Πίνακας 1.3.1. Συνοπτική παρουσίαση φθορών και αιτιών

ΦΘΟΡΕΣ	ΠΙΘΑΝΕΣ ΑΙΤΙΕΣ
Παραμόρφωση του δέρματος, ζάρωμα, συρρίκνωση κλπ.	Φυσική γήρανση, ξήρανση, εναλλαγές ύγρανσης-ξήρανσης, υπερβολική θέρμανση, φωτοχημική οξείδωση
Ψαθυροποίηση του δέρματος, αποξηραμένη και εύθρυπτη δομή	Φωτοχημική οξείδωση, ξήρανση, καταστροφή από νερό
Δέρμα με χαλαρή δομή ή κονιοποιημένη δομή	Κακή κατεργασία, ξήρανση, μηχανική φθορά φωτοχημική οξείδωση, ατμοσφαιρική ρύποι
Φθορά από τριβή, σχίσιμο, ρωγμή, απώλεια τμήματος, αποκολλήσεις δηλαδή φυσικές καταστροφές	Φυσική γήρανση από την χρήση, βιολογική προσβολή, μετακίνηση, ακατάλληλη κόλλα, ανθρώπινος παράγοντας
Επικάθιση ρύπων, σκόνης, εμφάνιση κηλίδων	Ανθρώπινη αμέλεια, ακατάλληλη χώροι αποθήκευσης, φυσική γήρανση, βιολογική προσβολή,
Αποχρωματισμός ξεθώριασμα-μαύρισμα	Οξείδωση, επαφή με νερό, βλαβερή ακτινοβολία

1.4. Μέθοδοι προστασίας

Η συντήρηση και η προστασία των δερμάτινων συλλογών αποτελεί τον κύριο στόχο της διεξοδικής μελέτης τους. Για την καλύτερη διατήρηση των αντικειμένων αυτών, μεγάλη σημασία έχει η προληπτική συντήρηση, δηλαδή η εφαρμογή κατάλληλων συνθηκών περιβάλλοντος (μικρόκλιμα) στους χώρους φύλαξης ή έκθεσης, σε σταθερή βάση.

1.4.1. Προληπτική συντήρηση - φύλαξη δέρματος βιβλιοδεσίας

Όλες οι μέθοδοι συντήρησης μπορούν αν εφαρμοστούν σωστά να περισώσουν την πνευματική και πολιτιστική μας κληρονομιά. Μπορούν όμως και να την υποβαθμίσουν, στερώντας της πολύτιμα στοιχεία τα οποία αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της. Η διατήρηση της πληροφορίας είναι ο σημαντικότερος και ο πιο φανερός λόγος των επεμβάσεων της συντήρησης. Έτσι, μια επέμβαση συντήρησης πρέπει να είναι πρωτίστως μια διαδικασία λήψης σωστών αποφάσεων σχετικά με τις πληροφορίες που πρέπει να διατηρηθούν. Το καθήκον ενός ιδρύματος ή ενός μουσείου είναι η μέγιστη δυνατή επιμήκυνση του χρόνου ζωής των συλλογών του. Είναι σημαντικό να αναγνωριστεί ότι ο αποτελεσματικότερος και οικονομικότερος τρόπος επίτευξης του παραπάνω στόχου είναι το να παρεμποδιστεί η υποβάθμιση του υλικού στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό, δηλαδή η προληπτική συντήρηση. [24]

1. Θερμοκρασία και Σχετική Υγρασία

Η μεταβολή της θερμοκρασίας προκαλεί ανάπτυξή τάσεων, ιδιαίτερα σε αντικείμενα που αποτελούνται από διαφορετικά υλικά. Η υψηλή θερμοκρασία προκαλεί αυξημένη ατομική διάχυση, χημική αντιδραστικότητα και αύξηση της βιολογικής δραστηριότητας. Αλλά η σημαντικότερη επίπτωση της θερμοκρασίας είναι έμμεση μέσω επίδρασης επί της σχετικής υγρασίας και προκαλεί τοπική ξήρανση. Κανένα έκθεμα δεν πρέπει να βρίσκεται κοντά σε πηγή θέρμανσης. Επίσης οι λάμπες φωτισμού δεν πρέπει να βρίσκονται κοντά σε εκθέματα και πρέπει να είναι πάντα εκτός των θηκών έκθεσης. Η επιθυμητή μέση θερμοκρασία των εκθεσιακών χώρων είναι 21°C και θα πρέπει να διατηρείται σταθερή όλο τον χρόνο. Η σχετική υγρασία πρέπει να διατηρείται σε όρια ανάλογα

με τις ιδιότητες των υλικών, να αποφεύγονται απότομες διακυμάνσεις της και να εξασφαλίζεται η συνεχής κυκλοφορία αέρα γύρω από τα μουσειακά αντικείμενα. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας και της υγρασίας γίνεται με κεντρικές και τοπικές εγκαταστάσεις θέρμανσης και κλιματισμού, καθώς είναι παράγοντας μεγίστης σημασίας στη διατήρηση των δερμάτινων συλλογών γιατί μη αποδεκτά επίπεδά τους συντελούν σημαντικά στην υποβάθμιση των υλικών. Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας μπορεί να είναι ακόμα πιο βλαπτικές από τις ακραίες τιμές τους. Ένα σύστημα κλιματισμού (air conditioning system) που θα παρέχει τις βέλτιστες συνθήκες διατηρώντας σταθερές μέσα σε στενά όρια τη θερμοκρασία και την σχετική υγρασία και παρέχοντας τον κατάλληλο αερισμό σε σταθερή βάση, μέρα και νύχτα όλο το χρόνο, είναι ο σημαντικότερος παράγοντας προληπτικής συντήρησης.[24,25]

• Θερμοκρασία: σταθερή 20-25°C
• Σχετική Υγρασία: σταθερή 40-45%

2. Φωτισμός

Το φως επιταχύνει τη υποβάθμιση του υλικού προκαλώντας φωτοχημικές αντιδράσεις οξείδωσης και αποπολυμερισμού. Οδηγεί στην εξασθένηση και ψαθυροποίηση του και προκαλεί χρωματικές αλλαγές. Κάθε έκθεση στο φως, ακόμα και μικρής διάρκειας, είναι βλαπτική. Τα παράθυρα πρέπει να καλύπτονται με βαριές κουρτίνες και παντζούρια, ώστε το ηλιακό φως να εμποδίζεται απόλυτα να διεισδύσει στους αποθηκευτικούς χώρους. Το μέτρο αυτό βοηθά επίσης στον έλεγχο της θερμοκρασίας ελαχιστοποιώντας τις απώλειες θερμότητας και περιορίζοντας τη δημιουργία θερμότητας λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας. Φίλτρα πρέπει να τοποθετηθούν σε λάμπες φθορισμού που υπάρχουν σε σημεία που υπάρχει έκθεμα. Η ακτινοβολία του φωτός όσον αφορά στο ορατό φάσμα δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τα 150 lux ενώ στα αντικείμενα που έχουν μελάνια ή χρώματα δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 50 lux. Όσον αφορά την υπεριώδη (UV) και την υπέρυθρη (IR) ακτινοβολία θα πρέπει να επιδιώκεται η μεγαλύτερη μείωσή τους, ειδικότερα της υπεριώδους που είναι και πιο επικίνδυνη. Η ύπαρξη ενός επιτρεπόμενου ετήσιου χρόνου έκθεσης είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο μέτρο, ειδικά για τις περιπτώσεις που για κάποιο λόγο (π.χ. σύνταξη εκθέσεων συντήρησης, φωτογράφηση, βλάβη συστήματος ελέγχου φωτισμού) απαιτείται ο φωτισμός σε υψηλότερα από τα επιτρεπόμενα επίπεδα. Τα αντικείμενα που είναι ευαίσθητα στο φως μπορούν να εκτίθενται ικανοποιητικά κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες φυσικού φωτισμού και ο συνολικός χρόνος έκθεσης τους δεν θα πρέπει να ξεπερνά τις 650 KLuxh. Τέλος, για τα αντικείμενα που δεν είναι ευαίσθητα στο φως, δεν υπάρχει ανάγκη θέσπισης συνολικού χρόνου έκθεσης και στην πραγματικότητα η έκθεση τους περιορίζεται μόνο από τις συνθήκες έκθεσης των λοιπών αντικειμένων που βρίσκονται στον ίδιο χώρο. [25,26]

3.Ατμοσφαιρικοί ρύποι

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι θα πρέπει να απομακρύνονται πλήρως. Δεν θα πρέπει να υπάρχουν στο χώρο επικίνδυνοι ρύποι όπως αιθάλη, σκόνη, διοξείδιο του θείου, οξείδια αζώτου, όζον. Όπως συζητήθηκε παραπάνω, οι ατμοσφαιρικοί ρύποι, μπορεί να προκαλέσουν και να επιταχύνουν την υποβάθμιση και τη φθορά των εκθεμάτων. Είναι δυνατή η απομάκρυνση των ατμοσφαιρικών ρύπων και η αποφυγή όλων των άλλων περιβαλλοντικών παραμέτρων που επιδεινώνουν τα μουσειακά εκθέματα με την εγκατάσταση α) συστήματων κλιματισμού με ψεκασμό νερού, ο οποίος μπορεί να απομακρύνει τα οξείδια θείου και αζώτου από το περιβάλλον ενός κλειστού χώρου ή β) ενεργού άνθρακα. Παρ 'όλα αυτά, κατά την εγκατάσταση του δεύτερου θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι, αν και μπορούν να μειώσουν τα οξείδια του θείου σε ικανοποιητικό βαθμό, δεν μπορούν πάντα να κάνουν το ίδιο για τα οξείδια του αζώτου. Όσον αφορά το όζον, μπορεί να αντιμετωπιστεί από τον κλιματισμό με ενεργό άνθρακα.[26,27,28]

4. Η αποθήκευση θα πρέπει να γίνεται σε καθαρούς χώρους και με ιδιαίτερη προσοχή για να μη δημιουργούνται μηχανικές φθορές και τριβές στα αντικείμενα. Φύλαξη και αποθήκευση με ειδικά αντιόξινα χαρτιά και κουτιά, σε ειδικά ράφια και βιτρίνες, κατασκευασμένα από συγκεκριμένα υλικά που πληρούν τις παραμέτρους για την λιγότερο ενεργή οξύτητα. [29]

1.4.2. Επεμβατική συντήρηση

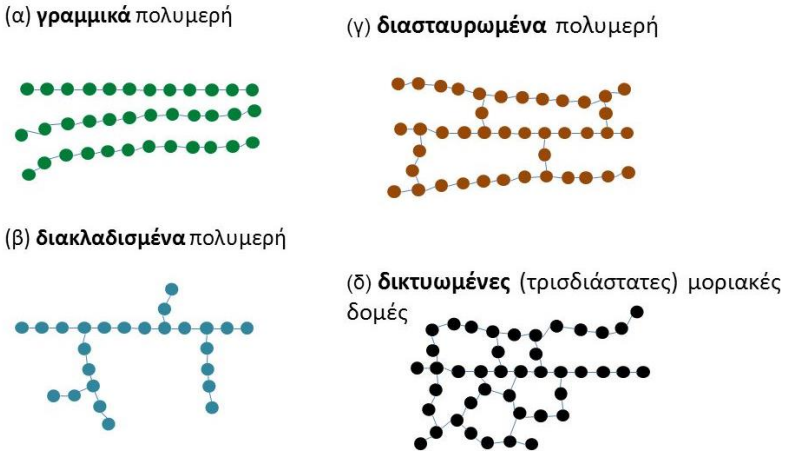
Η επεμβατική συντήρηση δεν αποτελεί έναν οδηγό προκαθορισμένων ενεργειών καθώς κάθε περίπτωση αντικειμένου είναι διαφορετική και μοναδική. Κύριο μέλημα ενός συντηρητή είναι να προκαλέσει τη μικρότερη παρέμβαση με τα λιγότερο τοξικά υλικά τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το αντικείμενο. Οποιαδήποτε παρέμβαση θα πρέπει να είναι αντιστρεπτή και να μην προκαλεί αλλοίωση στη δομή και στην επιφάνεια του αντικειμένου. Με τη χρήση των φυσικοχημικών μεθόδων ανάλυσης που υπάρχουν πλέον στη διάθεσή μας, δύναται η προκαταρκτική μελέτη του αντικειμένου μας, εξωτερικά (μορφολογία) και εσωτερικά (δομή), κατευθύνοντας τον συντηρητή στην κατάλληλη μεταχείριση και επιλογή των υλικών του.[29]

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, για την συντήρηση δέρματος υπάρχουν κάποια βήματα που ακολουθούνται και θα αναφερθούν παρακάτω αναφορικά, καθώς είναι ένα θέμα το οποίο μπορεί να επεκταθεί εκτενώς σε εργασία αντίστοιχου θέματος:

α) Απολύμανση – αντιμετώπιση προβλημάτων από βιολογικούς παράγοντες, όπως μύκητες και έντομα με χρήση τοξικών και μη τοξικών μεθόδων
β) Καθαρισμός – μηχανικά και χημικά
γ) Ύγρανση αντικειμένου με στόχο το μαλάκωμα και την ευθυγράμμιση ξηρού-αφυδατωμένου δέρματος
δ) Λίπανση αντικειμένου
ε) Στερέωση, συμπλήρωση και προστασία
στ) Αισθητική αποκατάσταση

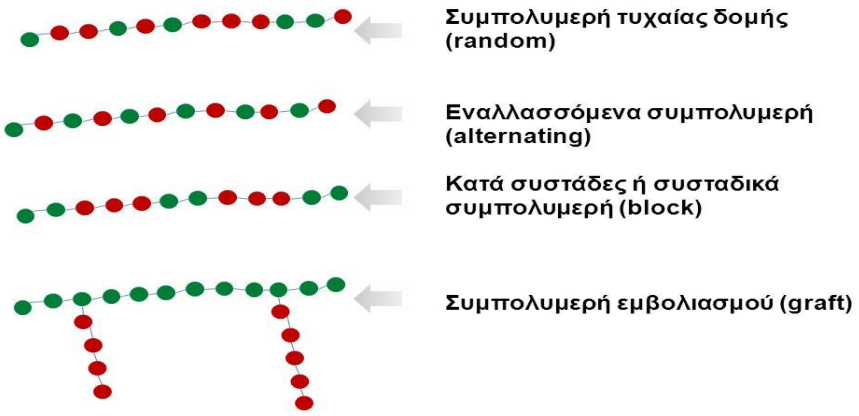
1.5. Πολυμερή – Ο ρόλος τους στην προστασία του πολιτισμού

Η επιστήμη των πολυμερών έχει επηρεάσει σημαντικά τον τρόπο ζωής αλλά και τις καθημερινές συνήθειες των ανθρώπων. Υλικά που μέχρι πριν μερικά χρόνια δεν υπήρχαν πλέον τα θεωρούμε δεδομένα. Τα πολυμερικά υλικά βρίσκουν ολοένα και περισσότερες εφαρμογές σε διάφορους τομείς της καθημερινής μας ζωής καθώς έχουν χαμηλό κόστος, μορφοποιούνται εύκολα με πολλές τεχνικές και προσφέρουν ένα ευρύ φάσμα επιθυμητών ιδιοτήτων. Ορισμένες κατηγορίες πολυμερών θεωρούνται ως οι πλέον κατάλληλες για την προστασία των μνημείων.
Τα πολυμερή είναι σύνθετες χημικές ενώσεις, οι οποίες αποτελούνται από άλλες απλές ενότητες μορίων που ονομάζονται μονομερή. Εάν αυτά τα μόρια είναι όμοια μεταξύ τους τότε προκύπτει ένα ομοπολυμερές ενώ σε περίπτωση που έχουν διαφορετικές ενότητες μορίων τότε η διάταξη που προκύπτει είναι ένα σύνθετο πολυμερές ή συμπολυμερές. Η διεργασία σχηματισμού ενός μονομερούς ή μίγμα μονομερών σε πολυμερές ονομάζεται πολυμερισμός. Ο συνολικός αριθμός των επαναλαμβανόμενων μονάδων ενός μακρομορίου αλυσιδωτού πολυμερισμού καλείται βαθμός πολυμερισμού του μακρομορίου και είναι αυτός που καθορίζει το μοριακό βάρος.
Τα πολυμερή ταξινομούνται αναλόγως της πολυμερικής τους αλυσίδας, των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή της κύριας αλυσίδας τους, την οργάνωση της κύριας αλυσίδας, την προέλευση, τη χημική τους σύσταση, τις θερμομηχανικές τους ιδιότητες και τη χρήση τους. Τα πολυμερή που ταξινομούνται βάσει της δομής τους διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: τα γραμμικά (linear), διακλαδισμένα (branched) και διασταυρωμένα ή πλέγματος (cross-linked). [30,31,32]



Εικόνα 1.5.1. *Μοριακή δομή των πολυμερών ανάλογα με τον τρόπο επανάληψης και σύνδεσης των ομάδων μονομερούς*

Άλλη μέθοδος ταξινόμησης των πολυμερών είναι με βάση την οργάνωση της κύριας αλυσίδας, σε ομοπολυμερή και συμπολυμερή, όπου τα τελυταία ανάλογα με την κατανομή των μονομερών μονάδων στην αλυσίδα χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες: εναλλασσόμενα, τυχαία, συσταδικά και εμβολιασμένα συμπολυμερή.



Εικόνα 1.5.2. *Ταξινόμηση πολυμερών σύμφωνα με την οργάνωση της κύριας αλυσίδας*

1.5.1. Επιθυμητές ιδιότητες πολυμερών

"Όπως προαναφέρθηκε, ορισμένες κατηγορίες πολυμερών θεωρούνται ως οι πλέον κατάλληλες για την προστασία των μνημείων κυρίως γιατί ανταποκρίνονται σε δύο βασικές απαιτήσεις: την υδροφοβοποίηση και τη δημιουργία διαφανούς υμενίου πάνω στην επιφάνεια του αντικειμένου. Μία μέθοδος προστασίας των υλικών από παράγοντες που συμβάλλουν στη φθορά τους, όπως το νερό και η δράση του, αποτελεί η χρήση υδρόφοβων πολυμερών, καθώς τα υδρόφοβα πολυμερή περιορίζουν τη διείσδυση του νερού στα υλικά και επομένως ελαττώνουν τις επιπτώσεις της φθοράς που οφείλονται σε αυτό. Πέραν όμως της βασικής απαίτησης της υδροφοβοποίησης ένα επικαλυπτικό πολυμερές πρέπει να πληροί και κάποιες άλλες βασικές προδιαγραφές. [33] Οι ιδιότητες των πολυμερών παίζουν τον κύριο ρόλο στην επιλογή για την εφαρμογή τους σε συγκεκριμένες επεμβάσεις στα έργα τέχνης και κάποιες από τις οποίες μας αφορούν και εξετάζονται στην παρούσα διπλωματική είναι:

▪ Μοριακό βάρος και μεγέθη μορίου (Molecular weight and size)

Το μοριακό βάρος και το μέγεθος μορίου των πολυμερών είναι ουσιώδης ιδιότητα που επηράζει την συμπεριφορά του πολυμερούς. Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζεται από το μοριακό βάρος είναι το ιξώδες του πολυμερικού διαλύματος , διότι το μεγάλο μέγεθος δημιουργεί αύξηση του

ιξώδους οφειλόμενη στην αντίσταση που δέχονται τα μόρια κατά τη ροή του πολυμερικού διαλύματος. Το φαινόμενο αυτό καθορίζει και την επιλογή του διαλύτη του πολυμερούς. Ιδανικός διαλύτης ανάμειξης είναι αυτός του οποίου τα μόρια παρουσιάζουν εξάπλωση μέσα στο διάλυμα και κατάλληλος είναι ο διαλύτης που μειώνει το ιξώδες του πολυμερικού διαλύματος.

▪ Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Glass transition temperature)

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης υποδηλώνει την ελαστικότητα του υλικού, συνεπώς είναι καθοριστική ιδιότητα για την επιλογή πολυμερικών υλικών που χρησιμοποιούνται ως προστατευτικά. Όλα τα πολυμερικά υλικά βρίσκονται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζουν ευθραυστότητα της στερεάς μάζας τους. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται το πολυμερές μεταβάλλεται από υαλώδη κατάσταση σε ελαστική. Αυτή η μετατροπή είναι σταδιακή σε μικρό θερμοκρασιακό εύρος, επομένως η ακριβής θερμοκρασιακή τιμή όπου καταγράφεται η μεταβολή της κατάστασης του πολυμερούς ανταποκρίνεται στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του υλικού.

▪ Οπτικές ιδιότητες (Optical properties)

Οι οπτικές ιδιότητες των πολυμερών που χρησιμοποιούνται για τις επεμβάσεις προστασίας των κειμηλίων πρέπει να είναι καθοριστικές για την χρωματική απόδοση της επιφάνειας και θεωρείται δεδομένο ότι η προσθήκη της επίστρωσης δεν πρέπει να επηρεάζει την εμφάνισή ενός αντικειμένου με ιστορική αξία, έτσι ώστε να διατηρηθεί η οπτική αντίληψη που έχει προβλέψει ο δημιουργός. Αυτό σημαίνει ότι οι τιμές των οπτικών του ιδιοτήτων, όπως το χρώμα, πρέπει να μην παρουσιάζουν σημαντική μεταβολή μετά την επικάλυψη του. Η απόκλιση από τις αρχικές τιμές αλλάζει την εικόνα του αντικειμένου και κατά συνέπεια αλλοιώνει την αισθητική που ήθελε να προσδώσει ο δημιουργός. Απόκλιση δεν θα πρέπει να παρατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια της προστασίας του αντικειμένου. Ο δείκτης διάθλασης των πολυμερών που χρησιμοποιούνται στην προστασία των μνημείων είναι κοντά στην τιμή του δείκτη διάθλασης του νερού, με αποτέλεσμα να είναι διαφανή ή ελαφρό γαλακτώδες. Παρόλα αυτά επηρεάζουν άλλες παραμέτρους των οπτικών ιδιοτήτων, όπως η γυαλάδα, κυρίως κατά το πρώτο διάστημα μετά την εφαρμογή τους. Επειδή όμως, οποιαδήποτε μεταβολή της δομής των πολυμερών οδηγεί σε μεταβολή των οπτικών τους ιδιοτήτων, π.χ. κιτρίνισμα, η σταθερότητα της επίστρωσης έναντι των περιβαλλοντικών επιδράσεων είναι και πάλι το ζητούμενο.

▪ Αναπνοή υποστρώματος

Ο ρυθμός αναπνοής δεν πρέπει να επηρεαστεί από την προσθήκη του πολυμερούς, ώστε να μη διαταραχτεί η ισορροπία με το περιβάλλον. Σε αντίθετη περίπτωση, η συμπύκνωση νερού μπορεί να προκαλέσει βλάβες τόσο στο υπόστρωμα όσο και στο προστατευτικό υλικό. Πιο συγκεκριμένα, η συμπύκνωση νερού κάτω ή στο ίδιο το πολυμερές μπορεί να οδηγήσει σε αποκόλληση του πολυμερούς από το υπόστρωμα. Σε γενικές γραμμές η χρησιμοποίηση πολυμερών με υδρόφοβες ιδιότητες περιορίζει τη διαπερατότητα από υδρατμούς, επομένως, αυτό που επιδιώκεται είναι η μείωση της διαπερατότητας να είναι όσο το δυνατόν περιορισμένη.

▪ Ανθεκτικότητα σε περιβαλλοντικούς παράγοντες

Τα αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς είναι εκτεθειμένα, ανάλογα με την τοποθεσία στην οποία βρίσκεται το καθένα, στις καιρικές μεταβολές, στις θερμοκρασιακές μεταβολές, στην ηλιακή ακτινοβολία αλλά και σε ατμοσφαιρικούς ρύπους. Επομένως πρέπει να εξασφαλίζεται ότι η πολυμερική επίστρωση θα πρέπει και αυτή να είναι σταθερή στους παραπάνω παράγοντες για μεγάλο χρονικό διάστημα. Στο διάστημα αυτό, το πολυμερές θα πρέπει να διατηρεί τη δομή του αναλλοίωτη όπως και τις ιδιότητές του. Σύνηθες μειονέκτημα των πολυμερών που χρησιμοποιούνται για την προστασία των μνημείων είναι η φθορά που υφίστανται κατά την έκθεσή τους στο περιβάλλον από την υπεριώδη ακτινοβολία, η οποία προκαλεί σχάσεις δεσμών του πολυμερούς (φωτο-αποικοδόμηση). Η φθορά των πολυμερών επιταχύνεται από παράγοντες όπως η υγρασία, οι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές, άλατα κ.α.

▪ Εφαρμογή επίστρωσης με δυνατότητα αντιστρεψιμότητας

Σύμφωνα με το Χάρτη της Βενετίας (1964), κάθε επέμβαση σε μνημείο/αντικείμενο πολιτισμού είναι απαραίτητο να εξασφαλίζει την αρχή της αντιστρεψιμότητας. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να είναι δυνατή η πλήρης απομάκρυνση της επίστρωσης από το υλικό, όποτε αυτή είναι επιθυμητή. Κατά συνέπεια, το πολυμερές δεν πρέπει να αντιδρά χημικά με το υπόστρωμα, γιατί κάτι τέτοιο θα προκαλούσε αλλαγή στη δομή του και θα καθιστούσε αδύνατη την απομάκρυνσή του υλικού. Στην πραγματικότητα, πλήρης απομάκρυνση τόσο των πολυμερών όσο και γενικότερα οποιουδήποτε υλικού χρησιμοποιείται σε μία επέμβαση σε μνημείο ή έργο τέχνης, είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί. Επομένως, σε μία επέμβαση υδροφοβοποίησης επιδιώκεται ο περιορισμός της διείσδυσης του πολυμερούς σε μεγάλο βάθος ώστε η επέμβαση να περιορίζεται μόνο στην επιφάνεια. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι η αντιστρεψιμότητα της επέμβασης δεν αφορά τα σύγχρονα υλικά.

▪ Η χρήση της επίστρωσης να είναι αβλαβής για τον άνθρωπο και το περιβάλλον

Η προστασία των μνημείων πολιτισμού δεν είναι δυνατό να έχει βλαβερές συνέπειες στην υγεία του συντηρητή, αλλά και στο περιβάλλον. Για αυτό και διαλύτες που θεωρούνται κατάλληλοι για κάποιες κατηγορίες πολυμερών, αλλά είναι επικίνδυνοι είτε για το περιβάλλον είτε για την ανθρώπινη υγεία πρέπει να αποφεύγονται.

1.5.2. Παράγοντες φθοράς πολυμερών

Τα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούνται στα πλαίσια της συντήρησης των έργων τέχνης πρέπει να παρουσιάζουν σταθερότητα δομής γιατί οποιαδήποτε αλλοίωση αυτής επιφέρει και φθορά στο αντικείμενο. Τα πολυμερή εφαρμόζονται με την προσδοκία να διατηρήσουν τις ιδιότητες τους για ένα ελάχιστο διάστημα είκοσι ετών μέχρις ότου καταστεί αναγκαία η επαναλήπτική συντήρησή τους.[33]

• Θερμική φθορά (Thermal deterioration)

Η θερμική διάβρωση συντελείται σε υψηλές θερμοκρασίες του χώρου ή λόγω της αύξησης της επιφανειακής θερμοκρασίας από απευθείας έκεθση στον ήλιο, με αποτέλεσμα τη σταδιακή αποδόμηση των πολυμερών. Για το λόγο αυτό, η εξέταση των πολυμερών κατόπιν έκθεσής τους σε υψηλές θερμοκρασίες παρέχει πληροφορίες με βάση την τροποποίηση των ιδιοτήτων του ως αποτέλεσμα της απορρόφησης της θερμότητας και της ακόλουθης διάβρωσης αυτών.

• Φωτολυτική φθορά και οξείδωση (Photolytic deterioration and Oxidation)

Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην συντήρηση είναι αυτά που εκτίθενται στους βλαβερούς εξωγενείς παράγοντες όπως είναι το φως, το οποίο απαρτίζεται από διαφορετικά μήκη κύματος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η φωτοχημική αλλοίωση είναι αποτέλεσμα της απορρόφησης ενός φωτονίου από μια χημική ουσία με αποτέλεσμα τη διάσπαση ενός δεσμού. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται φωτόλυση ή φωτολυτική διάσπαση δεσμών. Κάθε χημική αντίδραση που πραγματοποιείται στο μόριο του πολυμερούς χρειάζεται μικρή ποσότητα ενέργειας για να γίνει διάσπαση του πρώτου χημικού δεσμού της ένωσης. Η υπέρυθρη ακτινοβολία, αν και ηπιότερη, είναι επαρκής για να διασπάσει αρκετούς δεσμούς των χημικών ενώσεων.

• Ατμοσφαιρικοί ρυπαντές (Gaseous pollution)

Η παρουσία ατμοσφαιρικών ρύπων στα μνημεία αποτελεί σημαντικό παράγοντα φθοράς των αντικειμένων και των μνημείων της πολιτιστικής κληρονομιάς. Οι ρυπαντές είναι κυρίως ενώσεις θείου και αζώτου που παράγονται από την καύση των υδρογονανθράκων και παρουσιάζονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα των πόλεων και των βιομηχανικών περιοχών. Με το φαινόμενο της αερομεταφοράς οι ατμοσφαιρικοί ρύποι εισέρχονται και σε εσωτερικούς, εκθεσιακούς χώρους και σε συνδυασμό με την υπεριώδη ακτινοβολία αυξάνουν την ταχύτητα

οξείδωσης των υλικών με αποτέλεσμα τη διάσπαση της αλυσίδας των χημικών ενώσεων.

• **Βιολογική φθορά (Biodeterioration)**

Η διάβρωση από βιολογικό παράγοντα είναι μη αναστρέψιμη διαδικασία ως προς τη μεταβολή των ιδιοτήτων των υλικών οφειλόμενη σε δράση μικροοργανισμών ή και οργανισμών. Αποτέλεσμα της βιολογικής ανάπτυξης είναι η παραγωγή ενζύμων, αλλαγές στο ιξώδες, στο pH και στο χρώμα καθώς και παραγωγή οσμών και αερίων στο περιβάλλον. Η ανάπτυξη μικροοργανισμών στο πολυμερικό υλικό δημιουργεί τη διάβρωση του υλικού με αποτέλεσμα τη μεταβολή των φυσικοχημικών και τη μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων του και πιθανή απώλεια βάρους του.

• **Φυσική φθορά (Physical deterioration)**

Η φυσική φθορά των πολυμερών μπορεί να εξελιχθεί με τη μεταβολή ιδιοτήτων με αποτέλεσμα τη συρρίκνωση, επέκταση, ροή και κατακράτηση σκόνης και ρύπων στην επιφάνειά του. Οι αλλαγές αυτές προκύπτουν λόγω έκθεσης του πολυμερούς σε ασταθείς περιβαλλοντικές συνθήκες ή λόγω μεταβολής των ιδιοτήτων του υλικού οφειλόμενες στη διαδικασία της γήρανσης.

1.6. Βιβλιογραφία

(1) Ε. Ανδρεοπούλου-Μάγκου & Θ. Μαριολόπουλος, *ΤΟ ΔΕΡΜΑ, Δομή – Τεχνολογία – Φθορά – Συντήρηση – Ανάλυση*, Εκδόσεις ΙΩΝ, Αθήνα, **2005**

(2) Ε. Ιωακείμογλου, *Τα οργανικά Υλικά στην Τέχνη και την Αρχαιολογία, Τόμος Β': Πρωτεϊνικά υλικά ζωγραφικής,* Εκδόσεις ΙΩΝ, **2010**

(3) M. Kite, & R. Thomson, *Conservation of leather and related materials*, Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, **2006**

(4) B. M. Haines., *Parchment: In The physical and chemical characteristics of parchment and the materials used in its conservation*, Northampton: The Leather Conservation Centre, **1999**

(5) B. M. Haines., *The structure of Leather,* Petherbridge, Guy, Conservation of Library of Archive Materials and the Graphic Arts, London: Butterworths, **1987**

(6) R. Larsen, D. V. Poulsen, M. Vest, L. Jensen, *Amino Acid Analysis of new and historical Parchments*, Micro Analysis of parchment (EU project: SMT4-CT96-2106), Archetype publications, London, pp. 93-99

(7) Krahn, A. Howatt, *Conservation: Skin and Native-Tanned Leather*, American Indian Art Magazine (Spring), **1987**

(8) B. M. Haines., *The Structure, Manufacture and Mechanism of Deterioration of Bookbinding Leathers: Part 1. The Structure of Leather*, The Conservation of Library and Archive Materials and the Graphic Arts, Preprints of a conference sponsored by the Society of Archivists and the Institute of Paper Conservation, Cambridge, **1980**

(9) Appleyard, H.M., *Guide to the Identification of Animal Fibers*, Leeds, WIRA, **1978**

(10) Canadian Conservation Institute, *Leather Skin and Fur*, CCI Notes, No. 1-4, Ottawa: Canadian Conservation Institute, **1986**

(11) T. Covington, *Tanning Chemistry, The Science of Leather*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2009**

(12) Calnan, Christopher and B. M. Haines, *Leather: Its Composition and Changes with Time*, The Leather Conservation Centre, London **1991**, pp. 89

(13) Leather Conservation Center, *The Fibre Structure of Leather*, Leather Conservation Center, London, **1981**

(14) H. Shenton, & Institute of Paper Conservation, *Vellum and parchment*, Worcestershire, England: Institute of Paper Conservation, **1992**

(15) B. R. Mann and M. M. McMillan, *The Chemistry of the Leather Industry*, **2008**

(16) A. Gansser, *Early History of Tanning*, Ciba Review, 81, **1950**, pp. 2938-2962

(17) R. Larsen, *Improved damage assessment of parchment assessment, data collection and sharing*

of knowledge, Research Report (IDAP)

(18) R. Larsen, *Experiments and observations in the study of environmental impact on historical vegetable tanned leathers,* Thermochimica Acta, 365, **2000**, pp. 85-99

(19) L. G. Gonzalez, T. J. Wess, *The effects of hydration on the collagen and gelatine phases within parchment artefacts*, Heritage Science, **2013**, pp 1-8
(20) B. M. Haines, *Deterioration in Leather Book Bindings — Our Present State of Knowledge*, British Library Journal 3, **1977**, pp.59-70

(21) R. Larsen, *Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leathers: The Environment Leather Project*, Leather Conservation News 12, no. 1, Spring **1996**, pp. 1-7

(22) T.T. Schaeffer, *Effects of light on materials in collections*, Data on photoflash and related sources, The Getty Conservation Institute, **2001**

[23] C. J. Wessel, *Environmental Factors Affecting the Permanence of Library Materials in Deterioration and Preservation of Library Materials*, Howard W. Winger and Richard Daniel Smith, University of Chicago Press, **1970**, pp. 60

(24) B. M. Haines, *The Conservation of Bookbinding Leather, A Report by the British Leather Manufactures' Research Association for the British Library*, London: The British Library, **1984**

(25) C. M. Grzywach, *Monitoring for Gaseous Pollutants in Museum Environment,* Tools for Conservation, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, **2006**

(26) R. F. Innes, *Preservation of Vegetable Tanned Leather against Deterioration*, Progress in Leather Science London: British manufacturer's Research Association, **1948**

(27) D. Camuffo, *Indoor Dynamic Climatology: Investigations on the Interactions between Walls and Indoor Environment*, Atmospheric Environment 17, **1983**, 1803-1809

[28] Canadian Council of Archives, *Basic Conservation of Archival Materials*, Chapter 3, Revised Edition, **2003**

[29] S. Ogden, *Preservation of library and archival materials*, Northeast Document Conservation Center, Andover, Massachusetts, **1999**

[30] N.S. Allen, M. Edge, C.V. Horie, *Polymers in Conservation*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1992**

[31] Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου, Δ.Αχιλιάς, Δ.Μπικιάρης, *Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη**, 2009**

[32] P. C. Hiemenz, T. P.Lodge, *Χημεία Πολυμερών*, Απόδοση στα ελληνικά: Σ. Βράτολης, Η. Κακουλίδης, Θ. Πρεβεδώρος, επιστημονική επιμέλεια Σ. Χ. Αναστασιάδης, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, **2014**

[33] Διδακτορική Διατριβή Π. Μανούδη, *Μελέτη και αξιολόγηση προστατευτικών επιστρώσεων για την επιφανειακή συντήρηση και προστασία μνημείων πολιτισμού,* ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, **2009**

2

Τεχνικές μελέτης και χαρακτηρισμού

Με την ανάπτυξη της σύγχρονης τεχνολογίας και των τεχνικών ανάλυσης και εξέτασης, είναι δυνατή η εφαρμογή και η προσαρμογή πολλών αναλυτικών τεχνικών στα αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς που είναι κατασκευασμένα από δέρμα, με στόχο να εξαχθούν χρήσιμες πληροφορίες οι οποίες αφορούν την κατανόηση της κατάστασης του αντικειμένου και την εκτίμηση της ποιότητάς του.
Για να πραγματοποιηθεί μια ολοκληρωμένη επιστημονική μελέτη έργων τέχνης από δέρμα, θα πρέπει να συνυπολογιστούν η αναγκαιότητα και ο στόχος της μελέτης και το βασικότερο, να οργανωθεί μια σαφής και εμπεριστατωμένη μεθοδολογία των εργασιών. Πρώτο τμήμα της έρευνας είναι η προκαταρκτική μελέτη των δειγμάτων ώστε να ελεγχθούν όλες οι παράμετροι που μας αφορούν, πριν την επιταχυνόμενη γήρανση. Οι μελέτες αυτές κατηγοριοποιούνται στις φυσικές μεθόδους εξέτασης, στις χημικές και στις θερμικές, αναλόγως την κατηγορία της οργανολογίας που χρησιμοποιήθηκε. Οι μέθοδοι αυτές επαναλαμβάνονται και μετά την επιταχυνόμενη γήρανση για όλα τα δείγματα. Επιπλέον, μελετήθηκαν κάποια αντιπροσωπευτικά δείγματα με άλλες δύο μεθόδους ανάλυσης, ως συμπληρωματικές προς τις ήδη υπάρχουσες, για την απόκτηση μιας πιο ολοκληρωμένης εικόνας. Στο συγκεκριμένο μέρος της εργασίας αυτής θα γίνει μια γενική περιγραφή των μεθόδων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο σε θεωρητικό επίπεδο και θα αιτιολογηθεί η χρήση της κάθε μιας. Σε συνδυασμό με το επόμενο κεφάλαιο όπου θα παρουσιαστούν τα πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα, θα παρουσιαστεί μια γενική μεθοδολογία, οι μέθοδοι ελέγχου των ιδιοτήτων των δειγμάτων και οι μεταβολές που υφίστανται ελέγχοντας παράλληλα τις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους, αλλά και των πολυμερών που θα χρησιμοποιηθούν σε αυτά ως προστατευτικές επιφανειακές επιστρώσεις. [1]

2.1. Φυσικές μέθοδοι εξέτασης

2.1.1. Οπτική μικροσκοπία – Optical microscopy

Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με τη βοήθεια του φωτός. Στην οπτική μικροσκοπία η προσπίπτουσα (πρωτογενής) ακτινοβολία, αντιστοιχεί στην περιοχή του ορατού, δηλαδή 380-780 nm, όπως επίσης και η δευτερογενής ακτινοβολία, την οποία βλέπει το ανθρώπινο μάτι. Η παρατήρηση μπορεί να γίνεται είτε μέσω του διερχόμενου, είτε μέσω του ανακλώμενου, από τα προς παρατήρηση αντικείμενα, φωτός. [1,2] Το κοινό οπτικό μικροσκόπιο απαρτίζεται από:

- Φωτεινή πηγή
- Κοχλίες εστίασης
- Συγκεντρωτικός φακός
- Τράπεζα μικροσκοπίου
- Αντικειμενικό φακό
- Αντικειμενοφόρο
- Σύστημα προσοφθάλμιων φακών

• Περιφερειακά συστήματα πχ ηλεκτρονικός υπολογιστής, κάμερα κτλ

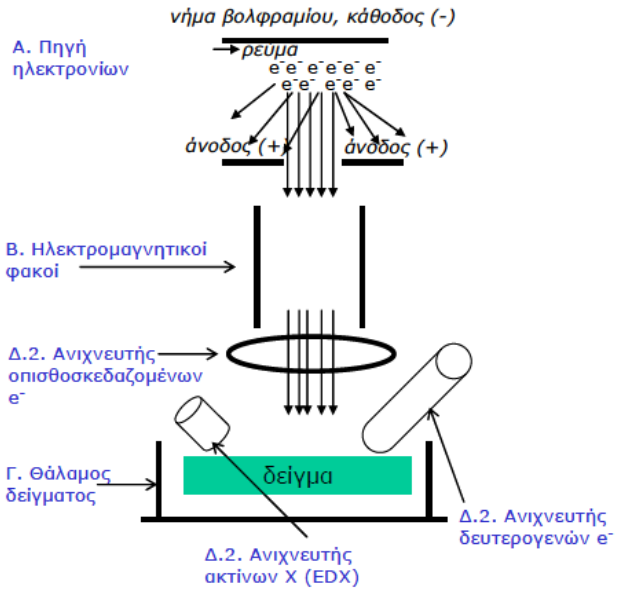
Στην περίπτωσή εξέτασης των δερμάτων, η οπτική μικροσκοπία χρησιμοποιείται για την επιφανειακή τους μελέτη, τον προσδιορισμο της κατάστασης στην οποία βρίσκονται οι επιφάνειές τους αλλά και για την ταυτοποίηση του ζώου προέλευσής τους, μέσω της μελέτης των ινών τους. Εργαστήκαμε με το οπτικό διοφθάλμιο μικροσκόπιο ανάκλασης λόγω αδιαφανών δειγμάτων, της Ανώτατης Εκκλησιαστικής Ακαδημίας του οίκου Zeiss με αντικειμενικούς φακούς διαφορετικής μεγένθυσης, x10 και x20. Έπειτα με τη χρήση της φωτογραφικής μηχανής λάβαμε τις επιθυμητές εικόνες και μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή τις παραλάβαμε για την μελέτη και εργασία μας.

Εικόνα 2.1.1. *Οπτικό μικροσκόπιο ΑΕΑΘ*

2.1.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αποτελεί τεχνική της ευρύτερης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία, σε αντίθεση με την οπτική μικροσκοπία όπου γίνεται χρήση των ιδιοτήτων της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού, χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία προσπίπτει στο δείγμα. Ειδικότερα, μια δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνειά του με πολύ μεγάλη ταχύτητα. Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από ένα νήμα βολφραμίου. Για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται το σύστημα ανόδου καθόδου, όπου εφαρμόζεται υψηλή τάση, συνήθως της τάξης των 15-40 kV. Η δέσμη των ηλεκτρονίων αφού εστιαστεί από σύστημα συγκεντρωτικών φακών βομβαρδίζει το δείγμα με αποτέλεσμα κάποια από τα ηλεκτρόνια να το διαπερνούν, κάποια να σκεδάζονται ή να άγονται ενώ συγχρόνως να προκαλείται η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1.2.1
Επίσης παράγονται και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (back-scattered electrons-BSE). Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια ακτινών που ανακλώνται από το δείγμα με ελαστική διασπορά, τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά στην αναλυτική ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μαζί με τα φάσματα που παράγονται από τις χαρακτηριστικές ακτίνες Χ. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, που προέρχονται από την επιφάνεια του παρασκευάσματος έχουν μικρή σχετικά ενέργεια που σχετίζεται με τη τοπογραφία του. Αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται και στέλνονται σαν ένα ηλεκτρονικό σήμα μέσω ενός ενισχυτή εικόνας σε ένα καθοδικό σωλήνα (CRT) όπου γίνεται η παρατήρηση και η φωτογράφηση του δείγματος. Τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ή ακτινοβολίες που παράγονται μπορούν να μας δώσουν άλλες πληροφορίες σχετικές με το δείγμα. Έχει ικανότητα υψηλής μεγέθυνσης (~10-150.000Χ), μεγάλη διακριτική ικανότητα (~1 nm) και μεγάλο βάθος πεδίου (~300Χ) δίνοντας έτσι τη δυνατότητα απεικόνισης πολύπλοκης επιφανειακής τοπογραφίας με υψηλή ποιότητα. Ορισμένα μη αγώγιμα υλικά, όπως π.χ. τα πολυμερή καλύπτονται

με ένα στρώμα αγώγιμου υλικού, όπως χρυσός, κράμα χρυσού/παλλαδίου, πλατίνα ή γραφίτης.[2,3]. Στην παρούσα εργασία το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ανήκει στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ του ΙΤΕ, με τάση 20 kV και ποικίλες μεγεθύνσεις, όπως θα παρουσιαστεί και στις εικόνες που λάβαμε.

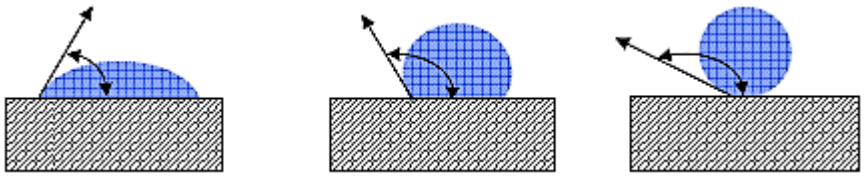


Εικόνα 2.1.2.1 *Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (Ι.Καραπαναγιώτης)*

2.1.3. Μέτρηση Γωνίας Επαφής (Contact angle measurements)

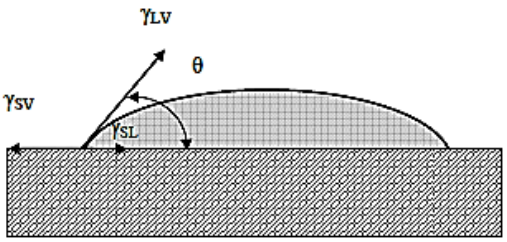
Εάν μία σταγόνα ενός υγρού αποτεθεί επάνω σε μια επίπεδη στερεά επιφάνεια, τότε θα δημιουργηθεί ένα σύστημα, στο οποίο θα υπάρχουν τρεις διεπιφάνειες: μία υγρού-αερίου, μία υγρού-στερεού και μία στερεού-αερίου. Κάθε μία από αυτές τις διεπιφάνειες χαρακτηρίζεται από μία διεπιφανειακή τάση γαβ, όπου οι δείκτες α και β δηλώνουν τις διαχωριζόμενες φάσεις α και β. [3]

Το σχήμα, το οποίο θα λάβει η σταγόνα του υγρού κατά την εναπόθεση της πάνω σε μία στερεά επιφάνεια, εξαρτάται (εξαιρώντας την επίδραση της βαρύτητας), από τα σχετικά μεγέθη των διεπιφανειακών τάσεων γαβ, οι οποίες με τη σειρά τους καθορίζονται από τις σχετικές εντάσεις διαφόρων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Αν τα μόρια του υγρού έλκονται περισσότερο από τα μόρια του στερεού από ότι μεταξύ τους, τότε το υγρό εφαπλώνεται πάνω στην επιφάνεια ή διαβρέχει το στερεό. Στην περίπτωση που η διαφορά μεταξύ των διαμοριακών δυνάμεων υγρού – στερεού και υγρού – υγρού είναι σημαντική τότε το υγρό εφαπλώνεται πλήρως στο στερεό σχηματίζοντας ένα μονομοριακό στρώμα. Στην άλλη περίπτωση, που οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του υγρού είναι σημαντικά μεγαλύτερες από ότι μεταξύ των μορίων υγρού – στερεού, η διεπιφάνεια υγρού – στερεού τείνει στο μηδέν και το στερεό είναι πλήρως αδιάβροχο από το υγρό. Μεταξύ των δύο οριακών καταστάσεων που αναφέρθηκαν, υπάρχουν οι ενδιάμεσες καταστάσεις μερικής διαβροχής. Σε αυτές η σταγόνα του υγρού σχηματίζει μια γωνία ισορροπίας με τη στερεή επιφάνεια, η οποία ονομάζεται γωνία επαφής. [3]



Εικόνα 2.1.3.1. *Γωνία επαφής υγρού σε επιφάνεια στερεού α) Υδρόφιλη επιφάνεια: οξεία γωνία, β) Υδρόφοβη επιφάνεια: αμβλεία γωνία γ) Υπερυδρόφοβη γωνία: αμβλεία > 150°*

Η περίπτωση (γ) του πλήρους αδιάβροχου στερεού παρατηρείται σπάνια. Η γωνία επαφής είναι το αποτέλεσμα της πρόσθετης ελεύθερης ενέργειας του συστήματος λόγω της παρουσίας διεπιφανειών. Επομένως πρόκειται για δύο άρρηκτα συνδεδεμένα μεγέθη, όχι όμως ταυτόσημα.



Εικόνα 2.1.3.2. *Η σχέση μεταξύ γωνίας επαφής και διεπιφανειακών τάσεων*

Η διεπιφάνεια υγρού-αερίου καθορίζεται από διεπιφανειακή τάση γLV , η διεπιφάνεια υγρού-στερεού από τάση γSL και η διεπιφάνεια αερίου-στερεού από τάση γSV. Τα σχετικά μεγέθη αυτών των διεπιφανειακών τάσεων καθορίζουν το σχήμα της σταγόνας σε ισορροπία. Στην ισορροπία θα πρέπει η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών να ισούται με μηδέν. Από το μηδενισμό της συνισταμένης των προβολών των δυνάμεων στη στερεή επιφάνεια προκύπτει η σχέση:

$$\gamma_{SV}=\gamma_{LS}+\gamma_{LV}\cos\theta \qquad (1)$$

ή

$$\cos\theta=\frac{\gamma_{SV}-\gamma_{LS}}{\gamma_{LV}} \qquad (2)$$

Η εξίσωση (2) είναι η εξίσωση Young για τη γωνία επαφής. Η ποσότητα cosθ ονομάζεται διαβροχή και μεταβάλλεται από +1 (πλήρης διαβροχή, θ=0°) μέχρι -1 (αδιάβροχη επιφάνεια, θ=180°). Επομένως, για να υπάρχει πλήρης διαβροχή πρέπει να είναι (γSV- γLS) / γLV = 1, οπότε θ=0°. Βέβαια αποδεικνύεται ότι δεν υπάρχει φυσικό σύστημα που να πληροί την παραπάνω συνθήκη. Έτσι για να υπάρχει μερική διαβροχή μιας επιφάνειας αρκεί να είναι γSV>γLS. Πιο συγκεκριμένα, πλήρης διαβροχή υπάρχει όταν η γωνία επαφής τείνει στις 0°, ενώ μερική όταν 0<θ<90°. Η τελευταία κατάσταση είναι και η πιο συνηθισμένη στη φύση. Ένα υλικό θεωρείται υδρόφοβο όταν η γωνία Young είναι μεγαλύτερη από 90°. [3]

Υστέρηση γωνίας επαφής

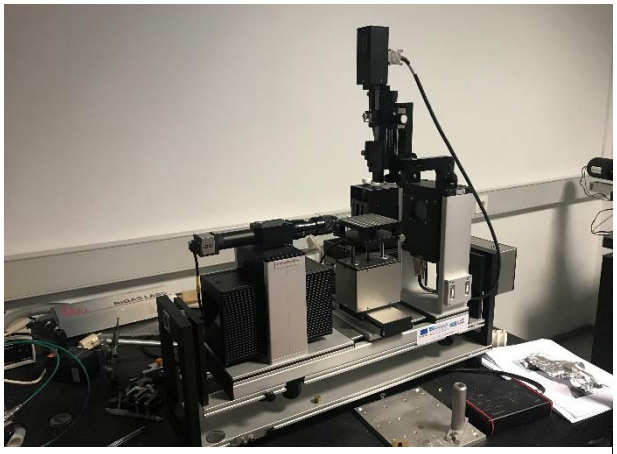
Τα στερεά είναι συνήθως χημικά ετερογενή τα οποία παρουσιάζουν επιφανειακή τραχύτητα και ως εκ τούτου απέχουν σημαντικά από την ιδανική κατάσταση της εξίσωσης Young. Οι ετερογένειες έχουν συχνά μέγεθος κάποιων μm. Έτσι, τα περισσότερα στερεά μοιάζουν λεία με το γυμνό μάτι και η τραχύτητά τους είναι μη ορατή. Επιπλέον, οι περισσότεροι ρύποι με τη μορφή στερεών σωματιδίων μεταφέρονται με τον αέρα ή με την υγρασία και έχουν επίσης μέγεθος μερικών μm. Η παρουσία της τραχύτητας και των ρύπων έχει δύο σημαντικές επιπτώσεις στην ικανότητα διαβροχής ενός στερεού, καθώς η επιφανειακή τραχύτητα επηρεάζει την εφάπλωση της σταγόνας ή γενικώς τη μετακίνηση του υγρού: α) επηρεάζει την τιμή της γωνίας επαφής καθώς μία σταγόνα αλληλεπιδρά με πολλές ετερογένειες της επιφάνειας, β) επιτρέπει στην γραμμή επαφής του υγρού με το στερεό να αλληλεπιδρά με τις ετερογένειες δημιουργώντας πολλές διαφορετικές τιμές της γωνίας επαφής. Αυτή προκαλεί την υστέρηση της γωνίας επαφής, ένα πολύ σημαντικό μέγεθος για την αξιολόγηση της υδροφοβικότητας των επιφανειών. Καθορίζει την ευκολία της κίνησης μιας σταγόνας πάνω σε επιφάνεια και ως αποτέλεσμα την ευκολία απομάκρυνσής της. Σε επιφάνειες με μικρή υστέρηση της γωνίας επαφής, οι σταγόνες μπορούν να κυλήσουν με την εφαρμογή μικρής δύναμης. Αντίθετα, σε επιφάνειες με μεγάλη υστέρηση, η σταγόνα θα «κολλάει» και θα απαιτείται μεγάλη δύναμη προκειμένου να απομακρυνθεί.

Επομένως η αδιαβροχοποίηση ή η δυνατότητα μιας επιφάνειας να απομακρύνει (απωθεί) πλήρως το νερό, δεν καθορίζεται μόνο από την τιμή της γωνίας επαφής, αλλά και από την υστέρησή της.[3]
Στην περιοχή της ενέργειας των επιφανειών σημαντικό ρόλο κατέχουν οι μετρήσεις της γωνίας επαφής μεταξύ μιας στερεής επιφάνειας και μια σταγόνας υγρού. Οι δυο κυριότερες μέθοδοι μετρήσεως είναι αυτές της στατικής και της δυναμικής θέσεως της σταγόνας. Κατά τη στατική μέθοδο, η στερεή επιφάνεια βρίσκεται σε οριζόντια θέση, ενώ κατά τη δυναμική μέθοδο μπορούμε, είτε να μετρήσουμε τη γωνία επαφής μεταξύ υγρού και στερεού έχοντας δώσει μια κλίση στη στερεή επιφάνεια, είτε να χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο της υποχωρούσας και προωθούμενης γωνίας. Για την μέτρηση των δειγμάτων μας χρησιμοποιήθηκε η στατική θέση της σταγόνας που αφέθηκε στο δείγμα με τη χρήση συγκεκριμένης μέτρησης, η οποία θα αναλυθεί σε επόμενη παράγραφο.

Μέτρηση της γωνίας επαφής: Μέθοδος της επικαθήμενης σταγόνας (Sessile Drop Method)

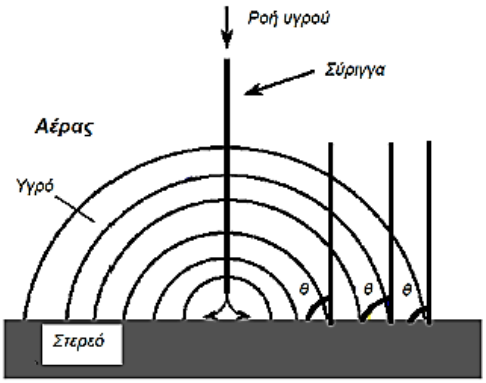
Η μέτρηση της γωνίας επαφής μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις διαφορετικές τεχνικές: με τη μέθοδο της επικαθήμενης σταγόνας (Sessile Drop Method), με τη μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας (Pendant Drop Method) και με τη μέθοδο του πλακιδίου του Wilhelmy.
Όταν εναποθέτουμε μία σταγόνα σε μία στερεά επιφάνεια, το ακριβές σχήμα της επικαθήμενης σταγόνας καθορίζεται όχι μόνο από τις διεπιφανειακές τάσεις αλλά και από την επίδραση της βαρύτητας. Σε κάθε σημείο της διεπιφάνειας υγρού-αερίου, σε κατακόρυφη απόσταση z από την κορυφή της σταγόνας, η διαφορά τριχοειδούς πίεσης θα πρέπει να ισούται με την αντίστοιχη διαφορά στην κορυφή της σταγόνας, προσαυξημένη κατά την υδροστατική πίεση της υπερκείμενης στήλης υγρού, δηλαδή κατά gz(ρl-ρg). Αν R1 και R2 είναι οι ακτίνες καμπυλότητας στην κορυφή της σταγόνας και R3 και R4 οι αντίστοιχες σε ένα σημείο σε απόσταση zαπό την κορυφή, θα πρέπει να ισχύει η σχέση:

$$\gamma\left(\frac{1}{R_3}+\frac{1}{R_4}\right)=\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)+gz(\rho_l-\rho_g)$$



Εικόνα 2.1.3.3. *Όργανο μέτρησης γωνίας επαφής (ΙΤΕ)*

Στα σύγχρονα όργανα μέτρησης της γωνίας επαφής, μετριέται η τιμή της γωνίας μεταξύ της εφαπτομένης της επικαθήμενης σταγόνας και της στερεής επιφάνειας. Η τιμή αυτή της γωνίας επαφής είναι η στατική γωνία επαφής (Static contact angle, θs). Η υστέρηση της γωνίας επαφής μετριέται με τη δυναμική μέθοδο της επικαθήμενης σταγόνας (dynamic sessile drop). Για τη μέτρηση της προελαύνουσας γωνίας επαφής, ελευθερώνεται υγρό από τον τριχοειδή σωλήνα σύριγγας, ενώ για τη μέτρηση της υποχωρούσας γωνίας επαφής ακολουθείται η αντίστροφη διαδικασία.



Εικόνα 2.1.3.4. *Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου της επικαθήμενης σταγόνας*

2.2. Χημικές μέθοδοι εξέτασης

2.2.1. Τριχοειδής υδαταπορρόφηση – Water capillary absorption

Ένας από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους αξιολόγησης της δυνατότητας διείσδυσης του νερού στο εσωτερικό των υλικών είναι η μέτρηση της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης. Αυτό που ενδιαφέρει είναι η επίδραση της επίστρωσης και πως μπορούμε να αντιληφθούμε τη διαφορά από ένα υλικό με επίστρωση και ένα χωρίς. Για το λόγο αυτό οι μετρήσεις γίνονται συγκριτικά, σε ένα δείγμα χωρίς επίστρωση και σε δείγμα που φέρει επίστρωση, ως εξής: Τα δοκίμια αφού ζυγιστούν, τοποθετούνται με την επικαλυμμένη πλευρά πάνω σε διηθητικά χαρτιά μερικώς εμβαπτισμένα σε απιονισμένο νερό. Μετά από 1 h το δείγμα απομακρύνεται από το διηθητικό χαρτί και αφού αφαιρεθούν οι σταγόνες, σε περίπτωση που έχουν απομείνει, από την επιφάνεια με τη βοήθεια ενός κομματιού δέρματος, ζυγίζονταν και πάλι προκειμένου να υπολογιστεί το βάρος του νερού που απορροφήθηκε λόγω τριχοειδών δυνάμεων. [3]
Στην παρούσα φάση, οι μετρήσεις της τριχοειδούς απορρόφησης έγιναν ως εξής: Τα δοκίμια αφού ζυγίστηκαν, τοποθετήθηκαν με την εχέτριχη πλευρά, τόσο χωρίς την επίστρωση όσο και με αυτήν, πριν και μετά από τα στάδια γήρανσης, πάνω σε διηθητικά χαρτιά τύπου Whatman, No 4, μερικώς εμβαπτισμένα σε απιονισμένο νερό. Μετά από 1 h το δείγμα αφαιρουνταν από το διηθητικό χαρτί και ζυγίζονταν ξανά προκειμένου να υπολογιστεί το βάρος του νερού που απορροφήθηκε λόγω τριχοειδών δυνάμεων. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για 3 h. Ωστόσο, αυτό που παρατηρήθηκε στα πειράματά μας (αναφέρεται και στη βιβλιογραφία) είναι ότι η μεγαλύτερη ποσότητα νερού απορροφάται κατά τα πρώτα 20 λεπτά. Για το λόγο αυτό ως τελική τιμή της μάζας του νερού που απορροφάται από το δείγμα, χρησιμοποιείται η μέτρηση της πρώτης ώρας.

2.2.2. Χρωματομετρία CIEL*a*b* (Φασματοφωτόμετρο) – Colorimetry CIEL*a*b*

Η χρωματομετρία είναι ο επιστημονικός κλάδος που ασχολείται με τη μέτρηση και τον αριθμητικό προσδιορισμό του χρώματος ενός ορατού χρωματικού ερεθισμού από παρατηρητή και υπό απόλυτα καθορισμένες συνθήκες παρατήρησης.

Έννοια και περιγραφή του χρώματος

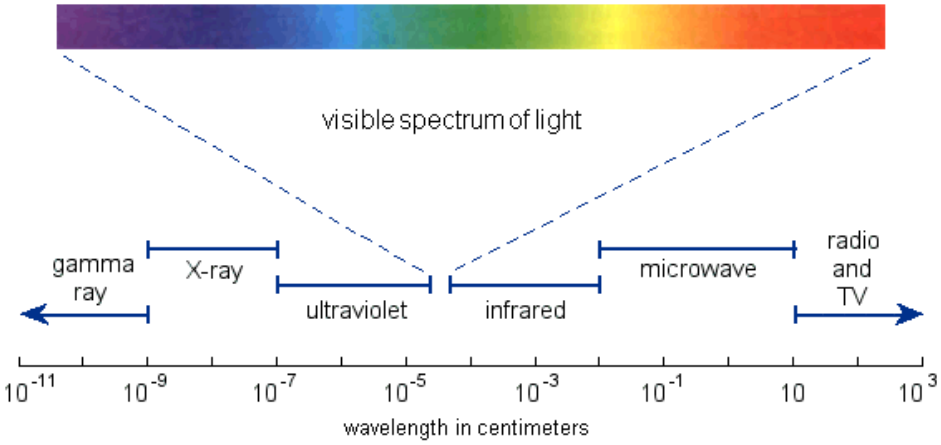
Χρώμα είναι το οπτικό αποτέλεσμα το οποίο προκαλείται από τη φασματική σύνθεση του φωτός που εκπέμπεται ή ανακλάται από τα αντικείμενα.
Για τους περισσότερους ανθρώπους τα χρώματα αποτελούν ένα φαινόμενο, το οποίο θεωρούν αναπόσπαστο κομμάτι του κόσμου που τους περιβάλλει. Έχει δημιουργηθεί η λανθασμένη αντίληψη ότι τα χρώματα ενυπάρχουν στα διάφορα αντικείμενα, τα οποία και πρέπει να φωτιστούν

προκειμένου να τα αποκαλύψουν. Το ίδιο το χρώμα όμως, δεν είναι εγγενής ιδιότητα του αντικειμένου, σε αντίθεση με την ικανότητά του να απορροφά συγκεκριμένο τμήμα ακτινοβολίας του ορατού φάσματος. Στην πραγματικότητα, τα χρώματα ενυπάρχουν στο φαινομενικά λευκό φως. Η πρόσπτωση του στα διάφορα αντικείμενα συνοδεύεται από την απορρόφηση από αυτά ορισμένων περιοχών μηκών κύματος και από την σκέδαση ορισμένων άλλων. Η διέγερση που προκαλείται στο μάτι από τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε διάφορες περιοχές μηκών κύματος αποτελεί και την αιτία δημιουργίας της αίσθησης των χρωμάτων. [3,4,5]

Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό κάθε ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι η συχνότητα της, f, που καθορίζεται από την πηγή της και η ταχύτητα διάδοσης της, u, που εξαρτάται από το μέσο διάδοσης. Τα δύο αυτά μεγέθη καθορίζουν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, λ, που στην περίπτωση του κενού ή του αέρα όπου η ταχύτητα διάδοσης, u, είναι ίση με την ταχύτητα φωτός c, ισχύει η σχέση:

$$c = \lambda * f$$

Το σύνολο των ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών κάθε μήκους κύματος ορίζει το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Το ορατό φως είναι η μόνη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που μπορεί να διεγείρει τους δέκτες του ματιού, τα ραβδία και τα κωνία. Η περιοχή αυτή χαρακτηρίζεται από μήκη κύματος μεταξύ των 380nm και των 750nm. Η αντίδραση του ματιού στα διάφορα μήκη κύματος της παραπάνω περιοχής περιλαμβάνει την αποστολή του κατάλληλου κάθε φορά σήματος στον εγκέφαλο, όπου και δημιουργείται η αίσθηση των διαφόρων χρωμάτων.



Εικόνα 2.2.2.1. *Ζώνες του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος*

Πίνακας 2.2.2.1. Αντιστοίχιση αντιλαμβανόμενου χρώματος στο μήκος κύματος της ορατής περιοχής του φάσματος

Μήκη κύματος (nm)	Αντιλαμβανόμενο Χρώμα
380-436	ιώδες
436-485	κυανό
485-495	κυανοπράσινο
495-566	πράσινο
566-589	κίτρινο
589-627	πορτοκαλί
627-780	ερυθρό

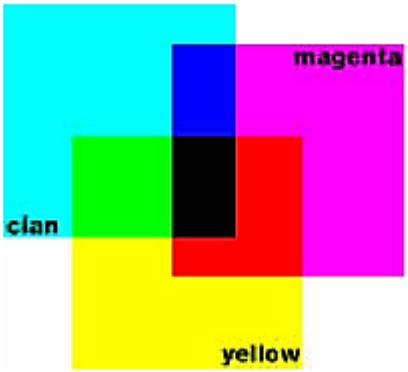
Οι συναρτήσεις σύνθεσης χρώματος, r(λ) ,g(λ) και b(λ), είναι οι τιμές των πρωταρχικών ερεθισμών του κόκκινου (R), του πράσινου (G) και του μπλε (B), για όλους τους μονοχρωματικούς ερεθισμούς, που αποτελούν το ορατό φάσμα, υπό την προϋπόθεση ότι αναφέρονται σε σταθερή ένταση και κανένας

από αυτούς τους τρεις ερεθισμούς δεν μπορεί να προκύψει από την ανάμειξη των δύο άλλων. Ο συνολικός χρωματικός ερεθισμός, που οφείλεται στην πρόσθεση όλων των μονοχρωματικών ερεθισμών του ορατού φάσματος, ονομάζεται ισοενεργός ερεθισμός και γίνεται αντιληπτός ως αχρωματικός ή ουδέτερος ερεθισμός και δίνεται από την σχέση:

$$E_{\lambda}=r(\lambda)R+ g(\lambda)G +b(\lambda)B$$

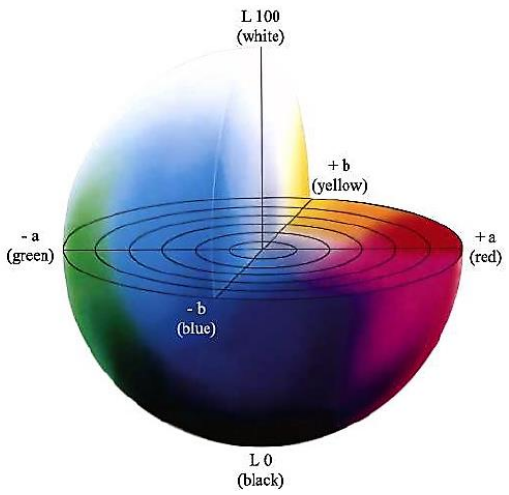
Οι συναρτήσεις σύνθεσης χρώματος είναι συνεχείς σε όλο το φάσμα του ορατού και παίρνουν θετικές και αρνητικές τιμές. Το γεγονός ότι οι τιμές των συναρτήσεων χρωματικής προσομοίωσης r(λ), g(λ) και b(λ) είναι θετικές και αρνητικές, είναι ιδιαίτερα προβληματικό στις αριθμητικές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό, το 1931 η CIE (Commision Internationale de l'Eclairage), όρισε ένα χρωματικό χώρο, όπου κάθε πιθανό χρώμα, καθορίζεται από τρεις χρωματικές συντεταγμένες x,y και Y. Οι συντεταγμένες x,y καθορίζουν τη θέση κάθε χρώματος στο χρωματικό διάγραμμα και η Y περιγράφει τη φωτεινότητα. Η παραγωγή ενός πλήθους χρωματικών ερεθισμών είναι δυνατή από την ανάμιξη τριών πρωταρχικών βασικών ερεθισμών: του κόκκινου, του πράσινου και του μπλε, με την προϋπόθεση ότι κανένας από αυτούς τους τρεις ερεθισμούς δεν μπορεί να προκύψει από την ανάμιξη των δύο άλλων. Όταν τοποθετούνται τρία φίλτρα το ένα πάνω από το άλλο, το καθένα απορροφά τα τρία συμπληρωματικά χρώματα (κίτρινο, κυανό και ματζέντα), προκαλώντας την ολική απορρόφηση του χρώματος (μαύρο χρώμα). Οι συντεταγμένες χρωματικότητας x, y και Z στο σύστημα XYZ της CIE ενός τυχαίου χρωματικού ερεθισμού συσχετίζονται με τις τριερεθισμικές τιμές X, Y, Z με τις σχέσεις:

$$x=X/(X+Y+Z)\ ,\ y=Y/(X+Y+Z)\ ,\ z=Z/(X+Y+Z) \text{ και } x+y+z=1$$



Εικόνα 2.2.2.2. *Αφαιρετική σύνθεση των χρωμάτων*

Η γραφική παράσταση της συντεταγμένης x συναρτήσει της y, δίνει το διάγραμμα χρωματικότητας, δηλαδή ένα γεωμετρικό τόπο μέσα στον οποίο μπορεί να παρασταθεί ένα χρώμα κατά CIE. Τα χρωματικά σημεία των πρωταρχικών ερεθισμών του ορατού φάσματος ορίζουν την φασματική καμπύλη ενώ τα δύο άκρα της καμπύλης αυτής συνδέονται με ευθεία που καλείται πορφυρή γραμμή. Τα σημεία αυτά αντιστοιχούν σε ερεθισμούς μήκους κύματος λ=380 nm (μπλε) και λ=770 nm (κόκκινο), δίνοντας αναμειγνυόμενα πορφυρό χρωματικό ερεθισμό. Τα χρωματικά σημεία που βρίσκονται μέσα στην περιοχή, που ορίζουν η φασματική καμπύλη και η πορφυρή γραμμή, αντιστοιχούν σε πραγματικούς ερεθισμούς, σε αντίθεση με αυτά που βρίσκονται έξω από αυτήν και αντιστοιχούν σε φανταστικούς ερεθισμούς. Το διάγραμμα χρωματικότητας (x,y) χρησιμοποιείται μόνο για την δισδιάστατη απεικόνιση του χρώματος, δηλαδή δεν επιτρέπει να συγκρίνουμε χρωματικούς ερεθισμούς που έχουν την ίδια χρωματικότητα αλλά διαφορετική φωτεινότητα. [3,4,5,6,7]



Εικόνα 2.2.2.3. *Χρωματικός χώρος CIELAB (1976)*

Τα διαγράμματα χρωματικότητας (x,y) και (x,y,Y) δεν είναι ενιαίοι χώροι, αλλά ανομοιογενείς. Η ανομοιογένεια αυτή οδήγησε στον χρωματικό χώρο CIE 1976 (L*a*b*), ο οποίος είναι κατά προσέγγιση ενιαίος χώρος. Η βασική αρχή του CIELAB είναι ότι όλα τα χρώματα της ορατής περιοχής του φάσματος μπορούν να παρασταθούν στη φασματική καμπύλη ως συνάρτηση τριών συντεταγμένων L*,a*,b* στο χρωματικό αυτό χώρο. [3,4,5,6,7]
Στο σύστημα CIELAB η χρωματική απόσταση, δηλαδή η χρωματική διαφορά, μεταξύ δύο σημείων δίνεται από τη σχέση:

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

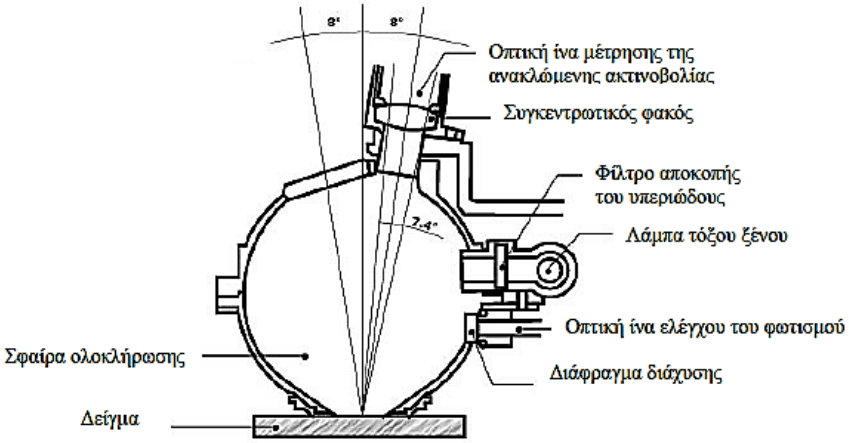
$$\Delta L^* = L^*_2 - L^*_1$$
$$\Delta a^* = a^*_2 - a^*_1$$
$$\Delta b^* = b^*_2 - b^*_1$$

Η σχέση αυτή εκφράζει τη συνολική διαφορά ενός χρωματικού ερεθισμού από έναν άλλο και έχει πάντα θετικές τιμές.
Οι συντεταγμένες του συστήματος είναι:
L*: φωτεινότητα (0 για το μαύρο – 100 για το λευκό)
a* : Κόκκινη – πράσινη χρωματική συνιστώσα (θετικές τιμές για τα κόκκινα χρώματα και αρνητικές για τα πράσινα)
b* : Κίτρινη – μπλε χρωματική συνιστώσα (θετικές τιμές για τα κίτρινα χρώματα και αρνητικές για τα μπλε)

Φασματοφωτόμετρα ανάκλασης

Για την αξιολόγηση της μετρούμενης ανακλαστικής ικανότητας είναι απαιτούμενη η μετατροπή της σε χρωματικές συντεταγμένες. Συγκεκριμένα με τη χρήση *φασματοφωτομέτρων* μετριέται η ανακλαστική ικανότητα των χρωματικών ερεθισμών στην ορατή περιοχή του φάσματος. [3,4,5,6,7]
Η αρχή λειτουργίας των φασματοφωτομέτρων μέτρησης χρώματος βασίζεται στην ταυτόχρονη μέτρηση του υπό εξέταση δείγματος και ενός δείγματος αναφοράς, το οποίο είναι κατασκευασμένο από ένα υλικό ιδανικής διαχεόμενης ανάκλασης. Ένα σύστημα ανίχνευσης, λαμβάνει τη φασματική ισχύ ακτινοβολίας που ανακλάται από το δείγμα αναφοράς και από το υπό εξέταση δείγμα και στη συνέχεια εκπέμπει σήμα, το οποίο είναι ανάλογο προς το πηλίκο των δύο αυτών τιμών ισχύος. Το σήμα οδηγείται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή και υπόκειται σε επεξεργασία. Το διάγραμμα της τιμής του φασματικού συντελεστή ανάκλασης με το μήκος κύματος του φάσματος δίνει την καμπύλη

κατανομής φασματικής ισχύος, από την οποία μπορούν να προσδιορισθούν με σχετικά καλή προσέγγιση τα χρωματομετρικά μεγέθη. Πρέπει όμως να τονιστεί ότι ο συντελεστής ανάκλασης εξαρτάται επίσης και από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του σώματος, από την υφή της επιφάνειας αλλά και από τη γεωμετρία φωτισμού-παρατήρησης.



Εικόνα 2.2.2.4. *Σχηματική αναπαράσταση φορητού φασματοφωτόμετρου, (Χρυσουλάκης Ι., Σωτηροπούλου Σ. 1998)*

Μία από τις σημαντικότερες απαιτήσεις για τα υλικά που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση των μνημείων πολιτισμού είναι να μην επηρεάζουν το χρώμα. Επομένως η αξιολόγηση της επίδρασης μιας επέμβασης συντήρησης ή προστασίας στο χρώμα του αντικειμένου είναι ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα φορητό φασματοφωτόμετρο της Ανώτατης Εκκλησιαστικής Ακαδημίας τύπου Miniscan EZ για τη μέτρηση του χρώματος της επιφάνειας του δείγματός μας, με μια προσαρμοσμένη κωνική κεφαλή κατάλληλη για επίπεδα και μικρού μεγέθους δείγματα (45◦/0◦ LAV Nose Cone with Lower Glass Assembly HL#A02-1014-374) στην προεπιλεγμένη ρύθμιση Setup 89. Η μέτρηση επαναλήφθηκε τρεις φορές σε κάθε δείγμα ώστε να έχουμε μια πληρέστερη εικόνα της επιφάνειας του δείγματος και λάβαμε τον μέσο όρο.

Εικόνα 2.2.2.5. *Φασματοφωτόμετρο Miniscan EZ/colorflex της Hunterlab,εργαστήριο ΑΕΑΘ*

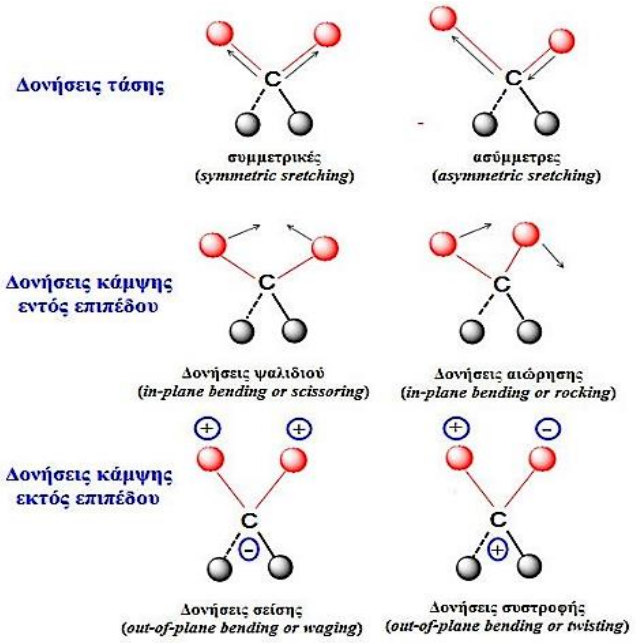
2.2.3. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflection, ATR)

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα άτομα ή τα μόρια του δείγματος, από την οποία προκύπτει το φάσμα μιας ουσίας, που χρησιμεύει για την ταυτοποίησή της, μέσω της ερμηνείας των αποτελεσμάτων των μετρήσων και η σχέση μεταξύ συγκέντρωσης και ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό της. Η επιλεκτική απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από την ύλη, εξαρτάται από τη δομή των μορίων της και έχει επιπτώσεις τόσο στην ακτινοβολία, όσο και στην ύλη. Σκοπός των φασματοσκοπικών μελετών είναι η απόκτηση πληροφοριών για τη δομή των μορίων ενώ αποτελούν μεθόδους ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού ανόργανων και οργανικών ενώσεων. [10,11,12,13]

Σε ένα πολυατομικό μόριο οι δυνάμεις των ομοιοπολικών δεσμών που συνδέουν τα άτομα μεταξύ τους έχουν μεταβλητή ένταση και τα άτομα μπορούν να δονούνται γύρω από τις καταστάσεις ηρεμίας τους, όπως δονούνται δύο σφαιρίδια συνδεδεμένα με ένα ελατήριο. Ο θεωρητικός αριθμός των βασικών δονήσεων ενός μορίου (κανονικοί τρόποι δόνησης) είναι συνάρτηση του αριθμού των ατόμων και της γεωμετρίας του. Οι κανονικοί τρόποι δόνησης διακρίνονται σε δονήσεις τάσεως και δονήσεις κάμψεως. Στις δονήσεις τάσεως, που συμβολίζονται με ν, η δόνηση γίνεται κατά μήκος του χημικού δεσμού που συνδέει τα δονούμενα άτομα και αλλάζει η απόσταση μεταξύ τους, χωρίς όμως να μεταβάλλονται οι γωνίες των δεσμών. Η δόνηση μπορεί να είναι συμμετρική vs ή ασύμμετρη vas. Στις δονήσεις κάμψεως, που συμβολίζονται με δ, αλλάζει η γωνία μεταξύ δύο δεσμών και διακρίνονται σε ψαλιδοειδείς, s, λικνιζόμενες, r, παλλόμενες, w, και συστρεφόμενες, t. Κάθε είδος χημικού δεσμού σε ένα μόριο έχει διαφορετικές τιμές ενέργειας (συχνότητας) δόνησης.

Όταν μέσα από το δείγμα περάσουν διαφορετικές συχνότητες της υπέρυθρης ακτινοβολίας θα εμφανιστεί μια σειρά από ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης. Απαραίτητη προϋπόθεση για την απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής λόγω της διέγερσης της δόνησης του δεσμού. Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πλάτους των ατομικών δονήσεων και προκαλεί τη διέγερση του μορίου σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Έτσι η υπέρυθρη ακτινοβολία παρουσιάζει τη δυνατότητα να διαχωρίζει τους συνδυασμούς δύο όμοιων ατόμων, που συνδέονται διαφορετικά. Κάθε μία από τις δονήσεις αυτές έχει τη χαρακτηριστική της συχνότητα, η οποία επηρεάζεται από την ισχύ του δεσμού και τη μάζα των ατόμων. Όσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός και όσο μικρότερη η μάζα των ατόμων που συμμετέχουν σε αυτόν, τόσο υψηλότερη είναι η συχνότητα δόνησης . [10,11,12]

Το υπέρυθρο φάσμα δίνει σημαντικές πληροφορίες για τα βασικά χαρακτηριστικά του μορίου και κυρίως για τη φύση των ατόμων, τη διάταξη τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν. Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα, αλλά οι κυριότερες δονήσεις παραμόρφωσης συμβαίνουν στη μέση υπέρυθρη περιοχή μεταξύ 4000-400 cm^{-1}. Το φάσμα που λαμβάνεται είναι ένα διάγραμμα με τεταγμένη τη διαπερατότητα του δείγματος επί τοις εκατό 100% και τετμημένη τον κυματάριθμο σε cm^{-1}. Γενικά, στα φάσματα, διακρίνονται δυο φασματικές περιοχές: α) η περιοχή ταυτοποίησης με συχνότητες χαρακτηριστικών ομάδων μεταξύ 4000-1400 cm^{-1} β) η περιοχή ταυτοποίησης μεταξύ 1400-400 cm^{-1}. Κατά την ερμηνεία των φασμάτων γίνεται αρχικά η αναγνώριση των διάφορων δραστικών ομάδων που υπάρχουν στο μόριο χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους πίνακες, οι οποίοι δίνουν τις περιοχές συχνοτήτων και έντασης κάθε δραστικής ομάδας.



Εικόνα 2.2.3.1. *Σχηματική αναπαράσταση δόνησεων των μορίων*

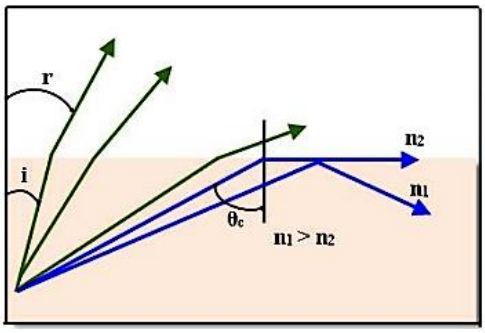
Οι τεχνικές ανάκλασης στην υπέρυθρη φασματοσκοπία χρησιμοποιούνται για την ανάλυση υλικών και δειγμάτων τα οποία είναι δύσκολο να μελετηθούν με τις συμβατικές φασματοσκοπικές μεθόδους διαπερατότητας. Μία από τις σημαντικότερες τεχνικές ανάκλασης που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιείται ευρέως από τα φασματοφωτόμετρα FTIR κυρίως για επιφανειακές αναλύσεις είναι η τεχνική της αποσβενόμενης ολικής ανάκλασης (attenuated total reflectance, ATR), η οποία είναι κατάλληλη για τη μελέτη δειγμάτων μεγάλου πάχους ή υψηλά απορροφητικών και αδιαφανών στερεών ή υγρών υλικών που περιλαμβάνουν λεπτά φιλμ και επικαλύψεις, κονιοποιημένα υλικά (σκόνες), νήματα, πάστες, κόλλες, λεπτά υμένια πολυμερών και υδατικά διαλύματα. [12,13,14]
Η λειτουργία της τεχνικής ATR βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής εσωτερικής ανάκλασης (total internal reflection) το οποίο συμβαίνει όταν μία δέσμη ακτινοβολίας εισάγεται από ένα μέσο υψηλής πυκνότητας (με υψηλότερο δείκτη διάθλασης, n1 σε ένα με χαμηλότερο δείκτη διάθλασης, n2. Το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που ανακλάται αυξάνεται όσο μεγαλώνει η γωνίας πρόσπτωσης της ακτινοβολίας. Όταν η γωνία πρόσπτωσης είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη γωνία, η οποία αποτελεί συνάρτηση των δεικτών διάθλασης των δύο μέσων και ορίζεται ως:

$$\theta_c = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

Τότε όλες οι προσπίπτουσες ακτινοβολίες ανακλώνται πλήρως στη διεπιφάνεια των δύο μέσων με αποτέλεσμα να συμβαίνει ολική εσωτερική ανάκλαση. Στα ATR εξαρτήματα χρησιμοποιείται ως στοιχείο εσωτερικής ανάκλασης (internal reflection element, IRE) ένας διαφανής κρύσταλλος στην υπέρυθρη ακτινοβολία με υψηλό δείκτη διάθλασης πάνω στον οποίο τοποθετείται το δείγμα. Η δέσμη της υπέρυθρης ακτινοβολίας που προσπίπτει στον κρύσταλλο (συνήθως υπό γωνία 45°) υφίσταται πολλαπλές ολικές ανακλάσεις στον κρύσταλλο, με αποτέλεσμα να διέρχεται από το δείγμα πολλές φορές, από το οποίο και απορροφάται. Η εσωτερική ολική ανάκλαση της ακτινοβολίας στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο μέσων με διαφορετικούς δείκτες διάθλασης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φθίνοντος κύματος (evanescent wave), το οποίο διεισδύει κι εκτείνεται στο μέσο με τον χαμηλότερο δείκτη διάθλασης (δείγμα) και εξασθενεί στις περιοχές του υπέρυθρου ηλεκτρομαγνητικού φάσματος όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια. Η ένταση του κύματος αυτού μειώνεται εκθετικά με την απόσταση από την επιφάνεια του κρυστάλλου σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$I_{ev} = I_o \exp[-z/d_p]$$

όπου είναι: Iev η ένταση φθίνοντος κύματος κάθετα στην οπτική διεπιφάνεια, Io η ένταση στο σημείο = 0, και dp το βάθος διείσδυσης, επιτρέποντας κατ' αυτόν τον τρόπο την ανάλυση δειγμάτων μεγάλου πάχους ή υψηλής απορροφητικότητας.

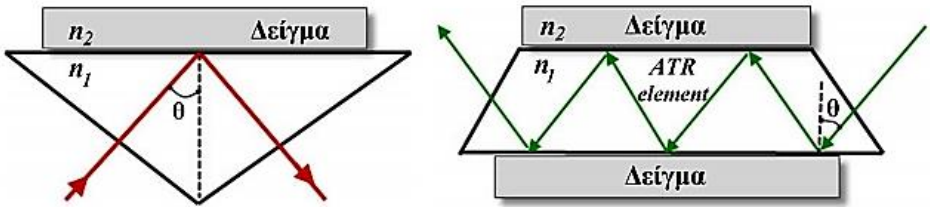


Εικόνα 2.2.3.2*. Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της εσωτερικής ολικής ανάκλασης*

Μία πολύ σημαντική παράμετρος είναι το βάθος διείσδυσης (depth of penetration) του φθίνοντος πεδίου ή αλλιώς της υπέρυθρης ακτινοβολίας στο δείγμα, που προσδιορίζεται ως η απόσταση από τη διεπιφάνεια κρυστάλλου-δείγματος στην οποία η ένταση του φθίνοντος κύματος πέφτει στο 1⁄e (προσεγγιστικά 37%) της αρχικής του τιμής στην επιφάνεια. Το βάθος διείσδυσης dp αποτελεί συνάρτηση του μήκους κύματος λ, του δείκτη διάθλασης του κρυστάλλου n1, του δείκτη διάθλασης του δείγματος n2, και της γωνίας πρόσπτωσης της ακτινοβολίας ως προς την κάθετο στην επιφάνεια του κρυστάλλου θ, και υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2\theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

Ένα φάσμα μπορεί να προκύψει μέσω της μέτρησης της αλληλεπίδρασης του φθίνοντος κύματος με το δείγμα: όταν ένα απορροφητικό υλικό τοποθετηθεί σε επαφή με τον ATR κρύσταλλο, το φθίνον κύμα θα απορροφηθεί από το δείγμα και η ένταση του θα εξασθενήσει στις περιοχές μήκους κύματος του IR φάσματος όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια, με αποτέλεσμα η ανάκλαση να είναι χαμηλότερης έντασης (attenuated total reflection). Η μέτρηση και καταγραφή της προκύπτουσας αποσβενόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος παράγει ένα φάσμα IR που παρουσιάζει ομοιότητα με ένα συμβατικό φάσμα απορρόφησης, ωστόσο διαφοροποιείται ως προς την ένταση των ταινιών απορρόφησης σε υψηλότερα μήκη κύματος.
Τα τυπικά βάθη διείσδυσης στην τεχνική ATR είναι της τάξης των μερικών μm (συνήθως μέχρι 10 μm) και ως εκ τούτου είναι προφανές ότι ένα φάσμα μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με την επιφάνεια ενός δείγματος. Επιπλέον, ο βαθμός της φυσικής επαφής μεταξύ του στοιχείου εσωτερικής ανάκλασης και του δείγματος επηρεάζει σε πολύ σημαντικό βαθμό την ευαισθησία, που σημαίνει ότι, προκειμένου να ληφθούν φάσματα υψηλής ποιότητας, θα πρέπει να υπάρχει πολύ καλή επαφή ανάμεσα στο δείγμα και στον κρύσταλλο. Όσον αφορά τις διατάξεις των ATR τεχνικών, υπάρχουν δύο διαθέσιμοι τύποι διατάξεων όπου στην πρώτη συμβαίνει μόνο μία εσωτερική ανάκλαση με τη χρήση πρίσματος (single Bounce-ATR), ενώ στη δεύτερη η IR ακτινοβολία υπόκειται σε πολλαπλές διαδοχικές εσωτερικές ανακλάσεις με τη χρήση ειδικών πρισμάτων (Multi Bounce-ATR). Πολλαπλές ανακλάσεις της IR ακτινοβολίας στο δείγμα έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του λόγου του σήματος προς τον θόρυβο (signalto-noise ratio, SNR) και επομένως την αύξηση της έντασης των ταινιών του φάσματος ακόμα και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις. [12,13,14]



Εικόνα 2.2.3.3. *Σχηματική αναπαράσταση της διαδρομής της δέσμης της ATR ανάλυσης σε μονή εσωτερική ανάκλαση (αριστερά) και πολλαπλές διαδοχικές εσωτερικές ανακλάσεις (δεξιά)*

Οι κρύσταλλοι ATR κατασκευάζονται από υλικά που έχουν πολύ υψηλό δείκτη διάθλασης και χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Μερικά από τα πιο διαδεδομένα υλικά που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στους ATR κρυστάλλους είναι το διαμάντι, ο σεληνιούχος ψευδάργυρος (ZnSe), το γερμάνιο (Ge) και το ιωδιούχο θάλλιο/ βρομιούχο θάλλιο (TiI2/TiBr2 , κρύσταλλος KRS-5), του οποίου η χρήση όμως έχει περιοριστεί λόγω της τοξικότητας του. Επίσης το μήκος του ATR κρυστάλλου καθορίζει την ευαισθησία της τεχνικής.

Η φασματοσκοπία ATR-FTIR αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μη καταστρεπτικές και πιο ευέλικτες μεθόδους, η οποία παρέχει φάσματα πολύ υψηλής ποιότητας για μία πολύ μεγάλη ποικιλία υλικών. Το βασικό πλεονέκτημα της ATR-FTIR μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι δεν απαιτεί οποιαδήποτε επεξεργασία του δείγματος ή ομοιογενοποίηση για τον σχηματισμό δισκίου του δείγματος με σκόνη KBr, παρά μόνο μία απειροελάχιστη ποσότητα δείγματος που τοποθετείται σε επαφή με τον κρύσταλλο ως έχει. Για την επίτευξη καλή επαφής, που όπως προαναφέρθηκε παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ακρίβεια των ληφθέντων φασμάτων, χρησιμοποιείται κατάλληλος εξοπλισμός που πιέζει το δείγμα πάνω στον κρύσταλλο. Το δείγμα τοποθετείται στον υποδοχέα κρύσταλλο και η ακτινοβολία προσπίπτει πάνω στο δείγμα μέσω συστήματος που επιτρέπει την απόλυτη επαφή. [12,13,14]
Τα φάσματα συλλέχθηκαν από το φασματοφωτόμετρο Vertex 70v σε λειτουργία με το παρελκόμενο μηχανισμό υποδοχής διαμαντιού Platinum ATR Bruker με ανάλυση 4 cm^{-1} στη περιοχή του φάσματος από 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} κυματαρίθμους και κατόπιν τα δεδομένα αναλύθηκαν στο λογισμικό Origin.

Εικόνα 2.2.3.4. *Οργανολογία φασματοσκοπίας ATR-IR Vertex 70v Platinum ATR Bruker (ITE FORTH)*

2.3. Θερμοχημικές Μέθοδοι Ανάλυσης

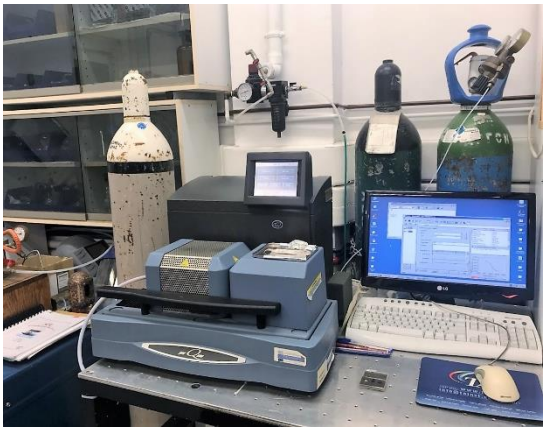
2.3.1. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA: Thermal Gravimetric Analysis)

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) είναι μέθοδος που βασίζεται στην μέτρηση της μείωσης της μάζας του υλικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ένα διάγραμμα αλλαγής της μάζας με την θερμοκρασία αναφέρεται ως μια θερμοσταθμική καμπύλη (TG curve), (Εικόνα 2.3.1.1). Η καμπύλη βοηθάει στη αποκάλυψη της καθαρότητας των αναλυτικών δειγμάτων και στον καθορισμό του τρόπου μετατροπής τους σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασίας.[15]

Η αρχική θερμοκρασία καθορίζεται ως η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να ανιχνευτεί από την θερμική εξισορρόπηση η πρώτη αλλαγή της μάζας σε ειδικές περιπτώσεις και ως τελική θερμοκρασία καθορίζεται η θερμοκρασία στην οποία η αποσύνθεση του υλικού ολοκληρώνεται. Σε μία δυναμική θερμοσταθμική ανάλυση ένα δείγμα υπόκειται σε συνεχη αυξήση της θερμοκρασίας συνήθως γραμμικά με το χρόνο ενώ στην ισοθερμική ή στατική θερμοσταθμική ανάλυση το δείγμα διατηρείται σε μια σταθερή θερμοκρασία για μια χρονική περίοδο κατά την διάρκεια της οποία παρατηρείται αλλαγή μάζας. Βασικά στοιχεία ενός τυπικού θερμοζυγού είναι:

- Ο ζυγός με μεγάλη ευαισθησία και ακρίβεια
- Ο φούρνος μέσα στον οποίο θερμαίνεται το υλικό
- Σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει αδρανή ή δραστική ατμόσφαιρα
- Ο μικροϋπολογιστής - μικροεπεξεργαστής για τον έλεγχο του οργάνου και για τη συλλογή και την παρουσίαση των δεδομένων.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν SDT600 TGA/DTA (TA instruments) σε εύρος θερμοκρασίας από 25°-700°C, ώστε να έχουμε μια πλήρη εικόνα της διαδικασίας αποικοδόμησης του υλικού μας, με βήμα 10°C/min. Το βάρος των δειγμάτων κυμάνθηκε από 3 ως 10mg, ενώ το σημείο δειγματοληψίας που επιλέχθηκε για τη μέτρηση βρισκόταν στο κέντρο των δειγμάτων ώστε να υπάρχει σωστή κατανομή του πολυμερούς.



Εικόνα 2.3.1.1. *Οργανολογία TGA (ITE FORTH)*

2.3.2. Τεχνητή επιταχυνόμενη γήρανση - Accelerated aging

Τα έργα τέχνης τόσο κατά την έκθεση τους όσο και κατά την αποθήκευση τους υφίστανται φθορά που οφείλεται στην φυσική γήρανση των υλικών τους και στην επίδραση εξωτερικών παραγόντων, οι σημαντικότεροι εκ των οποίων είναι το φως, η υγρασία, η θερμοκρασία και οι αέριοι ρύποι. Ο επιστήμονας συντήρησης καλείται να μελετήσει τους μηχανισμούς φθοράς των υλικών των έργων τέχνης, υποβάλλοντας πειραματικούς πίνακες των υλικών αυτών σε τεχνητή επιταχυνόμενη γήρανση. Με τον τρόπο αυτό επιταχύνεται ο ρυθμός της φυσικής φθοράς και αποκαλύπτονται στοιχεία για την χημική σταθερότητα και την φυσική αντοχή των υλικών. Επίσης, μελετώνται οι φυσικοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις φυσικές διαδικασίες γήρανσης και εξετάζεται η συσχέτιση τους με τις αλλοιώσεις στην οπτική εμφάνιση. Στο κατά πόσο όμως μπορούν οι τεχνητές συνθήκες στο θάλαμο να προσεγγίσουν τις φυσικές αιτίες γήρανσης, υπάρχουν περιορισμοί δεδομένου ότι η αποσύνθεση αποτελείται ταυτόχρονα από πολλές χημικές διαδικασίες καθώς και αντίθετες αντιδράσεις. Η συγκεκριμένη μελέτη εκτός από τον έλεγχο της κατάστασης του δέρματος και την κατανόηση της επίδρασης των εξωτερικών παραγόντων σε αυτό, έχει στόχο να αξιοποιήσει όλα τα

παραπάνω για την επιλογή του καταλληλότερου πολυμερικού υλικού που θα έχει τις περισσότερο επιθυμητές ιδιότητες.

Οι μελέτες επιταχυνόμενης γήρανσης υλικών βασίζονται στην παρακολούθηση των φυσικοχημικών αλλαγών. Οι χημικές μεταβολές είναι η βασική αιτία των φυσικών αλλαγών που συμβαίνουν στα οργανικά υλικά με το χρόνο. Στόχος είναι η συσχέτιση μεταξύ συγκεκριμένης χημικής μεταβολής και την αλλαγή που προκαλεί αυτή σε κάποια φυσική ιδιότητα. Η ιδιότητα που επιλέγεται να μετρηθεί θα πρέπει να είναι ικανή να μαρτυρήσει τόσο τις πρώτες αλλαγές στο υλικό όσο και το σύνολο των αλλαγών που θα ακολουθήσουν. [18,19,20,21]
Όταν το υλικό ή το αντικείμενο υπόκειται σε δυσμενείς συνθήκες υγρασίας, θερμοκρασίας, φωτός ή ατμοσφαιρικών ρύπων, οι χημικοί και φυσικοί μηχανισμοί της γήρανσης επιταχύνονται. Οι αιτίας φθοράς των αντικειμένων στο φυσικό κόσμο προσβάλλουν το υλικό ταυτόχρονα και η ένταση τους κυμαίνεται ανάλογα με το περιβάλλον, την εποχή και την τοποθεσία του υλικού. Επίσης το ίδιο υλικό μπορεί να είναι ανομοιογενές. Στην πραγματικότητα τα περισσότερα υλικά αποτελούν περίπλοκα συστήματα με άλλα υλικά. Αυτό σημαίνει ότι οι αιτίες γήρανσης δεν έχουν ισοδύναμη επίδραση σε όλα τα υλικά του συστήματος και επίσης τα ίδια υλικά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Κατά συνέπεια η αποσύνθεση αποτελείται ταυτόχρονα από πολλές χημικές διαδικασίες καθώς και αντίθετες αντιδράσεις. Ακόμα οι χημικές και φυσικές μεταβολές δεν λαμβάνουν χώρα με τον ίδιο ρυθμό για να δημιουργούν γραμμικές σχέσεις, αλλά συνήθως επιταχύνονται ή επιβραδύνονται με το χρόνο. Το γεγονός αυτό δυσχεραίνει την εφαρμογή απλών προσεγγίσεων μαθηματικών και την ακριβή πρόβλεψη χρόνου ζωής ενός υλικού.

Η φθορά των έργων τέχνης οφείλεται στην φυσική γήρανση των υλικών τους, στην αλληλεπίδραση τους με το περιβάλλον και στην επίδραση σημαντικών εξωτερικών παραγόντων. Οι παράγοντες του περιβάλλοντος που επιδρούν σημαντικά στα έργα τέχνης και θα μας απασχολήσουν στην παρούσα διατριβή είναι :

• Υγρασία – Θερμοκρασία

Πολλές χημικές αντιδράσεις απαιτούν κάποια ποσότητα υγρασίας για να πραγματοποιηθούν. Ο ακριβής ρόλος της δεν έχει εξακριβωθεί πλήρως, μπορεί όμως να θεωρηθεί ότι δρα ως καταλύτης. Ως σχετική υγρασία (RH) ορίζεται ο λόγος της ποσότητας υδρατμών σε δεδομένο όγκο αέρα, προς την μέγιστη δυνατή ποσότητα υδρατμών, σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση, επί τις εκατό.
Η ποσότητα υγρασίας που μπορεί να περιέχει ένα υλικό εξαρτάται από την σχετική υγρασία του αέρα που το περιβάλλει. Όταν ελαττώνεται η σχετική υγρασία του αέρα τότε το υλικό χάνει μέρος της ποσότητας του νερού που περιέχει. Αντίθετα όταν αυξάνεται η σχετική υγρασία του αέρα τότε το υλικό προσλαμβάνει νερό. Όταν η σχετική υγρασία και η θερμοκρασία είναι σταθερές τότε η συγκέντρωση του νερού στο υλικό παραμένει σταθερή.
Η επίδραση της υγρασίας πρέπει πάντα να ελέγχεται στα πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας που επιλέγεται σε κάποιο στάδιο γήρανσης ή προκαλείται εξαιτίας της έκθεσης των υλικών σε πηγή ακτινοβολίας υψηλής έντασης, τείνει να ελαττώσει την υγρασία που περιέχει το δείγμα κάτω από κανονικές συνθήκες, ως συνέπεια λανθασμένα συμπεράσματα μπορεί να προκύψουν για την σταθερότητα του υλικού σε κανονικές συνθήκες. Επίσης, η φωτοχημική αντίδραση επιταχύνεται με την αύξηση της ατμοσφαιρικής υγρασίας και η παρουσία κάποιου ποσοστού σχετικής υγρασίας τουλάχιστον 20-25% κρίνεται απαραίτητη, καθώς υπάρχουν διαδικασίες που είναι αδύνατον να ενεργοποιηθούν σε απόλυτα ξηρό περιβάλλον, όπως η φωτοχημική δραστικότητα του διοξειδίου του τιτανίου. Ακατάλληλα επίπεδα σχετικής υγρασίας μπορούν να προκαλέσουν αύξηση της βιολογικής δραστηριότητας και αλλαγή των φυσικών διαστάσεων (μέγεθος και σχήμα) των υλικών. Η θερμοκρασία είναι λιγότερο σημαντικός παράγοντας για το μουσειακό περιβάλλον. Ενδιαφέρει στο βαθμό που επηρεάζει την τιμή της σχετικής υγρασίας και στο βαθμό που επιταχύνει ορισμένες χημικές αντιδράσεις. Η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει τη σχετική υγρασία στο περιβάλλον και συνεπώς και το περιεχόμενο της υγρασίας των δειγμάτων. [18,19,20,21]

Σε πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης, για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων. Χρησιμοποιείται η εξίσωση Arrhenius δίνεται από την σχέση:

$$k=A\cdot e^{-Ea/RT},$$

όπου k η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης,
Ea, η ενέργεια ενεργοποίησης της,
T, η απόλυτη θερμοκρασία,
A, σταθερά γνωστή ως συντελεστής Arrhenius και
R, η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Η τεχνητή γήρανση, λοιπόν, μπορεί να προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για τη διαδικασία φυσικής γήρανσης, η οποία συμβαίνει σταδιακά σ' ένα υλικό. Αρκεί να απομονώνεται μια συγκεκριμένη ιδιότητα για μέτρηση ως ένδειξη της έκτασης της γήρανσης ή να ελέγχεται μια συγκεκριμένη φυσική μεταβολή.[8]

Τεχνητή γήρανση σε συνθετικά συνδετικά μέσα - πολυμερή

Τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί η γήρανση ενός μεγάλου αριθμού ομοπολυμερών και συμπολυμερών που χρησιμοποιούνται στα έργα τέχνης ως συνδετικά υλικά. Κατά την θερμική γήρανση τους δύο είναι οι βασικοί μηχανισμοί: ο αποπολυμερισμός και οι αντιδράσεις πλευρικής αλυσίδας. Στον αποπολυμερισμό το πολυμερές διασπάται σε μονομερή, διμερή, τριμερή και γενικά σε μόρια με μικρότερο μήκος αλυσίδας. Οι αντιδράσεις πλευρικών αλυσίδων περιλαμβάνουν δύο τύπους αντιδράσεων, την διάσπαση πλευρικής αλυσίδας και την κυκλοποίηση. [21]
Κατά την μελέτη της θερμικής γήρανσης ακρυλικών και μεθακρυλικών ρητινών που χρησιμοποιούνται ευρέως ως συνδετικά μέσα στα έργα τέχνης, αποδείχθηκε ότι η σταθερότητα τους εξαρτάται από την δραστικότητα των άλκυλο πλευρικών τους ομάδων, των οποίων η οξειδωτική αποσύνθεση ευνοείται όσο μεγαλύτερες είναι οι εστερικές ομάδες.
Τα πρώτα στάδια τις γήρανσης περιλαμβάνουν θερμική αποσύνθεση ασταθών δομών που είτε σχηματίζονται κατά την διαδικασία της σύνθεσης είτε υπάρχουν στο φιλμ ως ίχνη ακαθαρσιών. Στα επόμενα στάδια ακρυλικές ρητίνες με μακριές εστερικές ομάδες υφίστανται οξείδωση της πλευρικής τους αλυσίδας. Οι άλκοξυ ρίζες που σχηματίζονται από την αποσύνθεση των δευτεροταγών υδρο-υπεροξειδίων μπορεί να οδηγηθούν σε β-σχάση συνοδευμένη από δέσμευση υδρογόνου ή αποσύνθεση μέσω σχηματισμού σταυροδεσμών.
Για να προκληθεί φωτόλυση σε ένα πολυμερές πρέπει να απορροφηθεί υπεριώδης ακτινοβολία. Αυτό προϋποθέτει την ύπαρξη χρωμοφόρας ομάδας. Αυτή μπορεί να είναι ομάδα στο πολυμερές, όπως δομές με καρβονυλική ομάδα. Μπορεί όπως να προκληθεί και φωτογήρανση κατά την οποία η απορρόφηση ακτινοβολίας γίνεται από κάποιο προσθετικό που μεταφέρει την ενέργεια στο πολυμερές. Οι ρίζες που σχηματίζονται στη συνέχεια μπορεί να οδηγήσουν σε πολλές αντιδράσεις και περιγράφονται παρακάτω:

1. Απορρόφηση ακτινοβολίας:

α) από το πολυμερές → διέγερση μορίων P → P*

β) από προσθετικό/ ακαθαρσία → διέγερση μορίων S → S*

2. Μεταφορά ενέργειας από το προσθετικό στο πολυμερές:

S*+ P →S + P*

3. Ομόλυση του διεγερμένου μορίου του πολυμερούς (διάσπαση αλυσίδας ή πλευρικής ομάδας):
P* → Ra* + Rb*,όπου Ra* και Rb* είναι ρίζες που η μία ή και οι δύο είναι ρίζες μάκρο-μορίου.

4. Αντιδράσεις μάκρο-ριζών, π.χ σχηματισμός σταυροδεσμών, σχάση αλυσίδων κτλ.

Τα περισσότερα εργαστηριακά πρωτόκολλα για την τεχνητή γήρανση αφορούν δομικά υλικά, όπως για παράδειγμα το American Society of Testing Materials (ASTM) και το Canadian Conservation Institute (CCI). Ερευνητές που ασχολούνται με τον χώρο της πολιτισμικής κληρονομιάς έχουν περιορισμένες επιλογές πιστοποιημένων πρωτοκόλλων για την επιταχυνόμενη γήρανση, όπως εντοπίστηκε και από τη μελέτη της βιβλιογραφίας. Η διαπίστωση αυτή επιβεβαιώθηκε και από την επικοινωνία μας με το Εθνικό Μουσείο Ρουμάνικης Ιστορίας στο Βουκουρέστι, συγκεκριμένα με την ερευνήτρια του αντίστοιχου τμήματος Έρευνας και Επιστήμης, Dr. Cristina Carsote, η οποία έχει ασχοληθεί λεπτομερώς με τον τομέα της μελέτης του δέρματος. Προτάθηκε λοιπόν, ύστερα από διεξοδική μελέτη, η χρήση του πρωτόκολλου IDAP (Improved Damage Assessment of Parchment), μιας επιστημονικής μελέτης και έρευνας που χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση, με σκοπό την μελέτη και συλλογή πληροφοριών για την προστασία του δέρματος ως υλικό πολιτισμικής κληρονομιάς, κατόπιν αναλύσεως της δομής και σύνθεσής του, της συμπεριφοράς του και των παραγόντων φθοράς του.

Στο πρωτόκολλο αυτό, εκτός από το τμήμα της μεθόδου κατασκευής του δέρματος ως υλικό ποικίλων αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς, μελετήθηκε εκτενώς μέσω διαφόρων τεχνικών η επιφάνεια και η δομή του, τόσο σε μεγάλης παλαιότητας δείγματα όσο και σε νέα, ακόμη και μετά από τη χρήση της τεχνητής επιταχυνόμενης γήρανσης. Χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι περιβαλλοντικοί παράμετροι, μεταβάλλοντας τις τιμές θερμοκρασίας, υγρασίας ή αέριων ρύπων, ώστε να υπάρχει μια ευρύτερη γνώση σε διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος.

Στην παρούσα εργασία, λόγω προκαθορισμένου χρονικού περιθώριου, αποφασίσαμε να επιλέξουμε δυο περιβαλλοντικά πρότυπα, τα οποία να είναι αντιπροσωπευτικά για να ελέγξουμε τις ιδιότητες του δέρματος και του πολυμερούς , τις οποίες επιθυμούμε.

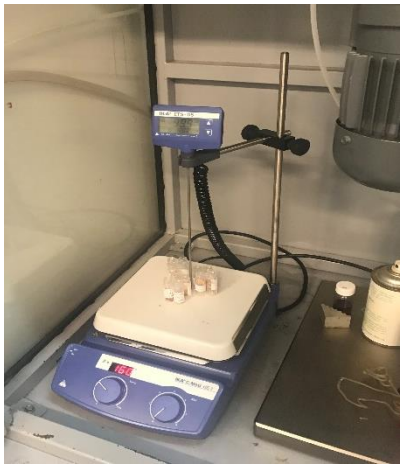
Η διαδικασία της γήρανσης πραγματοποιήθηκε σε κλειστό φούρνο ελεγχόμενης θερμοκρασίας τύπου VCC³ model by Vötsch, ο οποίος μας επιτρέπει τη ρύθμιση των επιθυμητών παραμέτρων, τόσο της θερμοκρασίας όσο και της υγρασίας, οι οποίες βρίσκονται μέσα στο επιτρεπόμενο πεδίο θερμοκρασίας που του έχει οριστεί (15°<T<60°).

Εικόνα 2.3.2.1. *Θάλαμος επιταχυνόμενης γήρανσης τύπου VCC³ by Vötsch στην Ανώτατη Εκκλησιαστική Ακαδημία Θεσσαλονίκης*

Οι παράμετροι που επιλέχθηκαν αντιπροσώπευαν δυο δοκιμαστικά περιβάλλοντα, τα οποία διαφέρουν μόνο στην έντονη θέρμανση για 24 ώρες , με σκοπό την μελέτη της δομής δέρματος αλλά και των πολυμερικών επιφανειών, ώστε να ελεγχθεί η συμπεριφορά τους και η αντίδρασή τους σε διαφορετικές συνθήκες.

▫ Περιβάλλον N°1: Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο θάλαμο γήρανσης σε συνθήκες T=35°C και RH%=40%, με αποκλίση για την κάθε παράμετρο +/- 5 βαθμούς, καθόλη τη διάρκεια του πειράματος (28 ημέρες). Οι κατηγορίες στις οποίες χωρίστηκαν τα δείγματα βασίστηκαν στο χρονικό διάστημα παραμονής τους στο θάλαμο γήρανσης, οι οποίες είναι από μια ως τέσσερις εβδομάδες, δηλαδή 168h, 336h, 504h, 672h αντίστοιχα.

▫ Περιβάλλον N°2: Τα δείγματα θερμάνθηκαν σε επιφάνεια θέρμανσης για 24h σε θερμοκρασία T=100°C και έπειτα τοποθετήθηκαν στο θάλαμο γήρανσης σε συνθήκες T=35°C και RH%=40%, για το ίδιο χρονικό διάστημα με το Περιβάλλον N°1, δηλαδή από μια ως τέσσερις εβδομάδες, 168h, 336h, 504h, 672h αντίστοιχα.
Για τη θέρμανση των δειγμάτων στους T=100°C, τα δείγματα αφού τοποθετήθηκαν σε υάλινες επίπεδες επιφάνειες οι οποίες αντέχουν την θερμοκρασία αυτή, τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενη κεραμική εστία με υψηλή χημική ανθεκτικότητα και ηλεκτρονικό θερμόμετρο σε οθόνη LED. Συνοδεύεται από ηλεκτρονικό θερμόμετρο επαφής με αισθητήρα από ανοξείδωτο χάλυβα H62 (ETS-D5:Electronic contact thermometer) με ρυθμιζόμενες παραμέτρους, ώστε να μπορέσει να επαληθεύεται εκ νέου η θερμοκρασία της κεραμικής εστίας.



Εικόνα 2.3.2.2. *Μαγνητικός αναδευτήρας με θερμαινόμενη κεραμική εστία και ηλεκτρονικό θερμόμετρο H62 (ETS-D5:Electronic contact thermometer), ITE*

Τα αναλυτικά δεδομένα που προκύπτουν από μια τέτοια διεξοδική επιστημονική μελέτη του δέρματος και από τις δοκιμασίες της τεχνητής επιταχυνόμενης γήρανσης με την αναπαραγωγή των μηχανισμών και των φθορών της φυσικής του γήρανσης στο πέρασμα του χρόνου, αποτελούν θεμελιώδη και χρήσιμα δεδομένα για μια ορθολογική και αποτελεσματική κατανόηση του υλικού αυτού και συμβάλλει στην ελεγχόμενη συντήρησή του.

2.4. Βιβλιογραφία

[1] Α. Αλεξοπούλου, Γ. Χρυσουλάκης, *Θετικές Επιστήμες και Έργα Τέχνης*, Εκδόσεις Γκόνη, Αθήνα, **1993**

[2] R. Larsen, *Microanalysis of parchment*, London: Archetype, **2002**

[3] Π. Μανούδης, Διδακτορική διατριβή, *Μελέτη και αξιολόγηση προστατευτικών επιστρώσεων για την επιφανειακή συντήρηση και προστασία μνημείων πολιτισμού,* Θεσσαλονίκη, **2009**

[4] Ε. Τσατσαρώνη, Ι. Ελευθεριάδης, *Χημεία και τεχνολογία του χρώματος: Σύνθεση, ιδιότητες, εφαρμογή*, Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη, **2009**

[5] Β.Κ. Ορφανάκος, *Χρωματομετρία, Βασικές Αρχές*, Αθήνα, **2004**

[6] Σημειώσεις Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Πολυτεχνικής Σχολής Α.Π.Θ: *Προστασία, Συντήρηση και Αποκατάσταση Μνημείων Πολιτισμού, Συστήματα Ταξινόμησης των Χρωμάτων, Μέτρηση του Χρώματος,* Ορμύλια, **2005**

[7] Γ. Χρυσουλάκης και Σ. Σωτηροπούλου, *Η Συμβολή της Επιστήμης του Χρώματος στη Χρωματομετρική Μελέτη των Ζωγραφικών Έργων Τέχνης και των Εικονογραφημένων Ιστορικών Μνημείων*, Διαγνωστικό Κέντρο Έρευνας και Μελέτης Βυζαντινής Αγιογραφίας, Ορμύλια, **1998**

[8] Προσωπικές σημειώσεις μαθήματος *«Φυσικοχημικές Μέθοδοι Ανάλυσης»* κατά τη διάρκεια φοίτησης στην Ανώτατη Εκκλησιαστική Ακαδημία, υπεύθυνοι καθηγητές Δρ. Καραπαναγιώτης, Δρ. Μανούδης, **2012-14**

[9] D. A. Skoog, *Αρχές Ενόργανης ανάλυσης*, Πέμπτη Έκδοση, **2005**

[10] Glassford SE, Byrne B, Kazarian SG, *Recent applications of ATR-FTIR spectroscopy and imaging to proteins*, Biochim Biophys Acta, **2013**

[11] Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου, *Φυσικοχημικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Φασματομετρικές Μέθοδοι*, Γ' Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, **2002**

[12] J. Coates, Interpretation of Infrared Spectra, A practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.E. Meyers (Ed.), **2000**, pp. 10815-10837

[13] Μ. Κουή, Ν. Αβδελίδης, Π. Θεοδωρακέας, Ε. Χειλάκου, *Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση,* Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Αθήνα, **2015,** κεφ 7.

[14] ATR- Theory and Applications, Application Note: www.perkinelmer.com

[15] T. Hatakeyama, J. Wiley & Sons, *Thermal Analysis Fundamentals and application to polymer science*, second edition, , Buffins Lane Chichester England, **1999**

[16] R. Larsen, *STEP Leather Project: Evaluation of the Correlation between Natural and Artificial Aging of Vegetable Tanned Leather and Determination of Parameters for Standardization of an Artificial Aging Method Protection and Conservation of European Cultural Heritage Research Report No. 1*, The Royal Danish Academy of Fine Arts, Copenhagen, Denmark, **1994**

[17] R.L. Feller, *Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects*, the Getty Conservation Institute, **1994**

[18] E. Selli, P.L. Beltrame ,G. Testa , A.M. Bonfatti , E. Rossi, A. Sevew, *Kinetic studies on the accelerated aging of cellulosic materials* , Die Angewante Makromolekulare Chemie 257, **1998**

[19] Β. Ε. Φαρμακαλίδου, *Φυσικοχημικές αλλοιώσεις πολυμερών και προσθέτων κατά την χρήση τους ως στερεωτικών υλικών στην συντήρηση των ζωγραφικών έργων τέχνης,* Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Αθήνα, **2016**

3

Πειραματικό μέρος

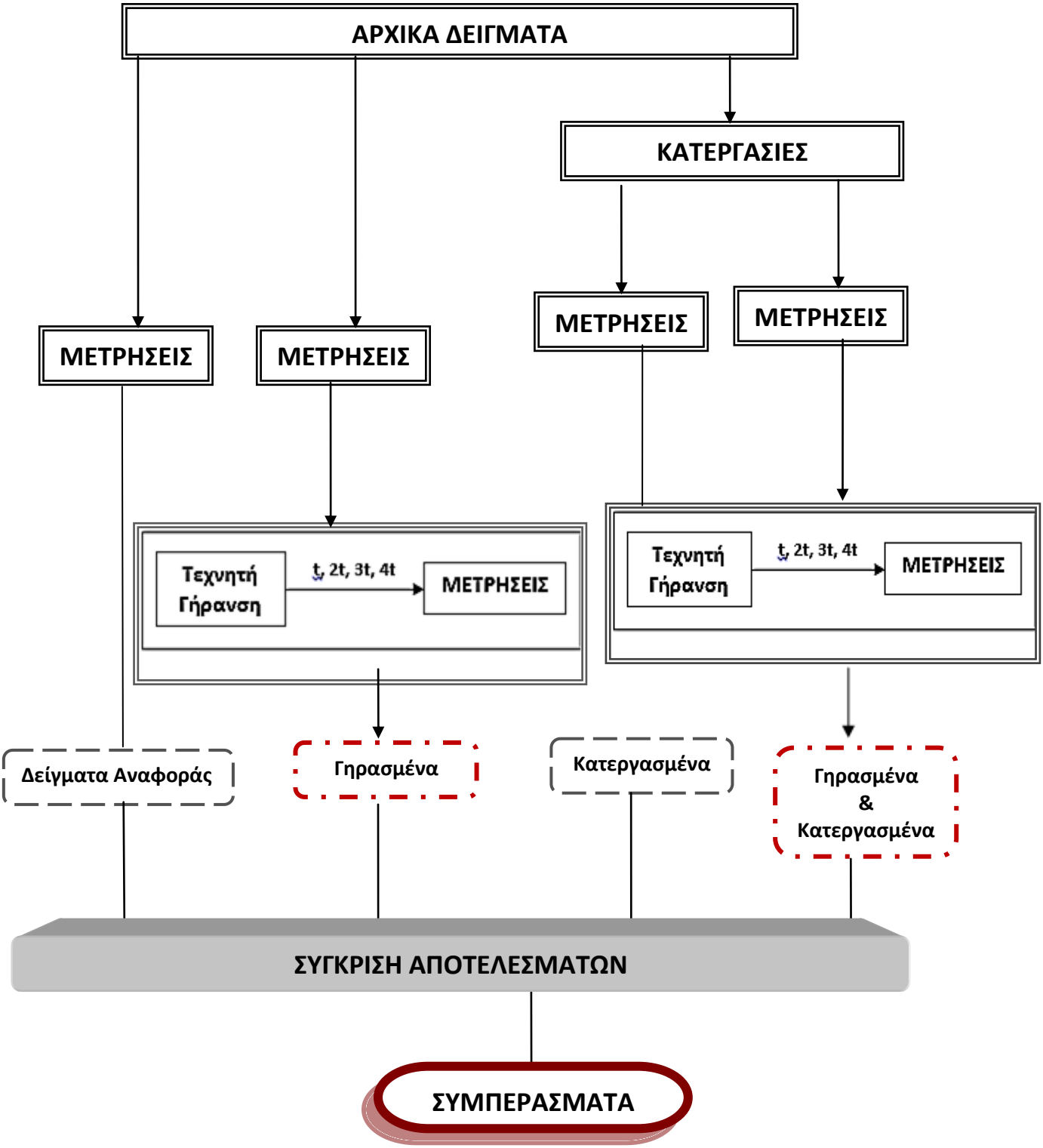
3.1. Εισαγωγή

Το δέρμα είναι ένα σύνθετο βιολογικό υλικό. Παρασκευάζεται παραδοσιακά από ζωικά δέρματα μετά από μια συγκεκριμένη διαδικασία, όπως αναλύθηκε λεπτομερώς στο πρώτο κεφάλαιο, η οποία περιλαμβάνει την επεξεργασία πριν τη δέψη, την κυρίως δέψη και τη μετάδεψη. Καθ'όλη τη διάρκεια της διαδικασίας της δέψης υφίσταται επεξεργασία από μια πληθώρα χημικών ουσιών, ανόργανων και οργανικών, οι οποίες επηρεάζουν την υφή και την σκληρότητα του υλικού, κυρίως όμως έχει επιζήμια αποτελέσματα σε κάποια επίπεδα στη δομή του. Επομένως, τα διάφορα βήματα προετοιμασίας καθιστούν ένα υλικό που έχει σημαντικές διαφορές από εκείνες του αρχικού δέρματος. Αυτό σημαίνει ότι οποιαδήποτε περαιτέρω αλλοίωση του λόγω περιβαλλοντικών, βιολογικών και μηχανικών παραγόντων, προκαλούν ελαττωματικά κέντρα στο υλικό. Ιδιαίτερα, η όξινη υδρόλυση μπορεί να μειώσει τα ινίδια κολλαγόνου αλλάζοντας σοβαρά τη διαμόρφωση τους και επομένως των δευτεροταγών και τριτοταγών δομών. Η οξειδωτική αποικοδόμηση επηρεάζει κυρίως τις λειτουργικές πλευρικές ομάδες, μειώνοντας το ποσοστό αμίνης που περιέχονται στα βασικά αμινοξέα και αυξάνει τις όξινες, ενώ σε πιο ακραίες συνθήκες διάσπασης του, μπορεί να εμφανιστούν οι δεσμοί C-N. Πρόσφατες αναλυτικές και τεχνολογικές βελτιώσεις επέτρεψαν την αποκάλυψη των αιτιών των υποβαθμίσεων και την αξιολόγηση του επίπεδου ζημιών τέτοιων υλικών. Αυτή η πληροφορία παρέχει ανεκτίμητες ενδείξεις για να βοηθήσει τους συντηρητές και τους επιστήμονες να καθορίσουν τα αρχικά κριτήρια διατήρησης ή αποκατάστασης. [1]

Ο χαρακτηρισμός και η μελέτη των μηχανισμών υποβάθμισης των πολυμερών που χρησιμοποιούνται στα έργα τέχνης και στα μνημεία πολιτιστικής κληρονομιάς έχει προσελκύσει διαχρονικά σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον και υπάρχει πλούσια σχετική βιβλιογραφία. Ωστόσο, η βιβλιογραφία σχετικά με πολυμερικά υλικά σε δέρματα ιστορικής σημασίας ως προστατευτικές επιφανειακές επιστρώσεις είναι αρκετά περιορισμένη λόγω της μικρής χρονικής διάρκειας εφαρμογή. Η ανθεκτικότητά τους σε συνθήκες φυσικής γήρανσης κατά την έκθεσή τους σε κάποιο μουσειακό περιβάλλον δεν έχει ερευνηθεί πλήρως. Έτσι επιλέχθηκαν τα παρακάτω πολυμερή, ύστερα από βιβλιογραφική ανασκόπηση για να συγκεντρωθούν πληροφορίες σχετικά με παρεμφερή πειράματα. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στις μεθόδους εξέτασης, στο χαρακτηρισμό δομής καθώς και στη διαδικασία επιταχυνόμενης γήρανσης ώστε να μελετηθεί το φαινόμενο της συμπεριφοράς και της υποβάθμισης. [2]

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων πριν την επιταχυνόμενη γήρανση αλλά και μετά από αυτήν, τα οποία επιτελέστηκαν σε όλες τις σειρές δοκιμίων δειγμάτων δέρματος με τις μονοστρωματικές επιστρώσεις του κάθε πολυμερικού υλικού αλλά και δίχως αυτές ώστε να διασταυρώσουμε τα δεδομένα. Η μελέτη και εξέταση των δειγμάτων έγινε με οπτική μικροσκοπία για την εξέταση της επιφανειακής δομής των δειγμάτων, με χρωματομετρία για την πιστοποίηση πιθανών χρωματικών διαφοροποιήσεων με τη χρήση φορητού φασματοφωτόμετρου και με τη χρήση φασματοσκοπικής μεθόδου FT-IR, ATR για τον εντοπισμό φυσικοχημικών αλλοιώσεων και η θερμοσταθμική ανάλυση των δειγμάτων για τη μελέτη μεταβολής της μάζας των δειγμάτων. Τέλος, εφαρμόστηκε δοκιμή για τον έλεγχο της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης, ενώ στο παράρτημα που ακολουθεί εφαρμόστηκε μέτρηση γωνίας επαφής και ηλεκτρονική μικροσκοπία σε κάποια αντιπροσωπευτικά δείγματα. Τα αποτελέσματα παρατίθενται για κάθε περίπτωση

ξεχωριστά ενώ παράλληλα παρουσιάζονται και οι τεχνικές μελέτης που εφαρμόστηκαν. Για να μπορέσουμενα καταγράψουμε, να μελετήσουμε και να αξιολογήσουμε την συμπεριφορά τόσο των δερμάτινων δειγμάτων όσο και των πολυμερών που επιλέχθηκαν πριν και μετά την υποβολή τους σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης, παρουσιάζουμε σε ένα σχεδιάγραμμα την πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε.



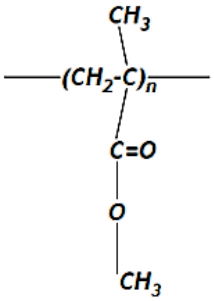
Εικόνα 3.1. *Διάγραμμα ροής εργασιών για την αποτίμηση της καταλληλότητας επεμβάσεων*

3.1.1. Επιλογή υλικών – Περιγραφή προετοιμασίας δειγμάτων

○ **Δέρμα βιβλιοδεσίας:** Το δέρμα που επιλέχθηκε κατόπιν μελέτης της βιβλιογραφίας, ανήκει στην οικογένεια βοοειδών, στο είδος αίγας (κατσίκα) καθώς αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο ποσοστό σε είδος ζώου που χρησιμοποιείται στον τομέα της βιβλιοδεσίας και κατασκευής δερμάτινων αντικειμένων. Αυτό οφείλεται στην εύκολη πρόσβαση εύρεσης του, στην τιμή του και στις καλές ιδιότητες που παρέχει. Επιλέχθηκε είδος δίχως επεξεργασία ή κάποιο προστατευτικό υλικό στην επιφάνεια του. Το δέρμα κόπηκε σε ισόποσα τμήματα, μετρήθηκε το πάχος και το βάρος του και ταξινομήθηκε ανά κατηγορία που επρόκειτο να επεξεργαστεί, σε διαστάσεις οι οποίες του επιτρέπουν να μελετηθεί από τις επιλεγόμενες τεχνικές.

○ **Πολυμερικά υλικά:** Τα χαρακτηριστικά των πολυμερικών υλικών που επιλέχθηκαν και κάποιες ιδιότητές τους αναπτύσσονται στις επόμενες παραγράφους με σκοπό να γίνουν κατανοητοί οι λόγοι διαλογής τους.

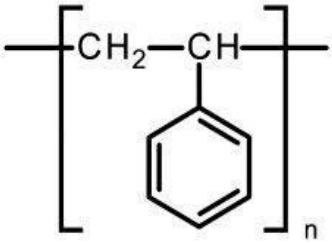
◊ **Πολύ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) - [Poly(methyl methacrylate), PMMA]**
Το PMMA παράγεται από πολυμερισμό του μονομερούς με ελεύθερες ρίζες που προέρχονται από υπεροξείδια ή άζω-ενώσεις ενώ πολυμερίζεται φωτοχημικά. Ως υλικά είναι άμορφα και διαφανή, ιδιότητα ιδιαίτερα σημαντική για τη χρήση τους σε μνημεία. Ακόμη, η σύνθεση τους είναι απλή ενώ για να υποστούν θερμική αποικοδόμηση, η θερμοκρασία πρέπει να υπερβεί τους 200 °C.[2]
Ανήκει στην κατηγορία των βινυλοπολυμερών με πολικές πλευρικές ομάδες, γνωστά στο εμπόριο και ως ακρυλικά πολυμερή (polyacrylates). Σε ότι αφορά τις ιδιότητές τους, τα ακρυλικά παρουσιάζουν καλές οπτικές ιδιότητες ενώ μεταδίδουν το 90-95% του ηλιακού φωτός που ισοδυναμεί με τη διαφάνεια του γυαλιού. Παρουσιάζουν σημαντική σταθερότητα χρώματος και φυσικών ιδιοτήτων κατά τη μακροχρόνια έκθεση τους στις καιρικές συνθήκες, όπως επίσης και μια ανθεκτική ποιότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία. Τα ακρυλικά δεν επηρεάζονται από οικιακά απορρυπαντικά, καθαριστικά υγρά και διαλύματα ανόργανων οξέων, αλκάλια και αλειφατικούς υδρογονάνθρακες Χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως προστατευτικές μεμβράνες σε διάφορες επιφάνειες και γενικότερα στη συντήρηση των έργων τέχνης, σε επεμβάσεις στερέωσης, αλλά και προστασίας, καθώς σχηματίζουν υδρόφοβες και με καλή πρόσφυση επιστρώσεις. [2]
Το πολυμερές Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Sigma – Aldrich, Fluka Analytics, με μοριακό βάρος 100.000 gr/mol και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g= 105 °C.



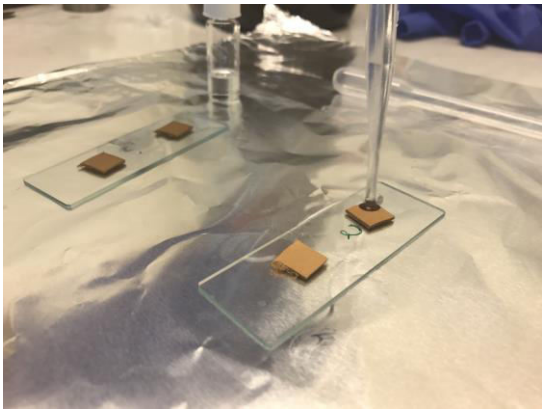
PMMA

◊ **Πολυμερή στυρενίου**: Πολυστυρένιο (Polystyrene, PS)
Το πολυστυρένιο είναι ένα γραμμικό ατακτικό θερμοπλαστικό πολυμερές. Το πολυμερές που προκύπτει είναι λευκό και ανθεκτικό στην κρούση και για αυτό χαρακτηρίζεται ως “High Impact PS (HIPS)” και μορφοποιείται εύκολα με εξώθηση. Το ποσοστό της ελαστομερούς φάσης καθορίζει την ανθεκτικότητα του πλαστικού. Το PS είναι εύφλεκτο, προσβάλλεται από διαλύτες, ιδιαιτέρως αυτούς που χρησιμοποιούνται στο στεγνό καθάρισμα, δεν αντέχει τις καιρικές συνθήκες και κιτρινίζει κατά την μακροχρόνια έκθεσή του στο φως. [1]

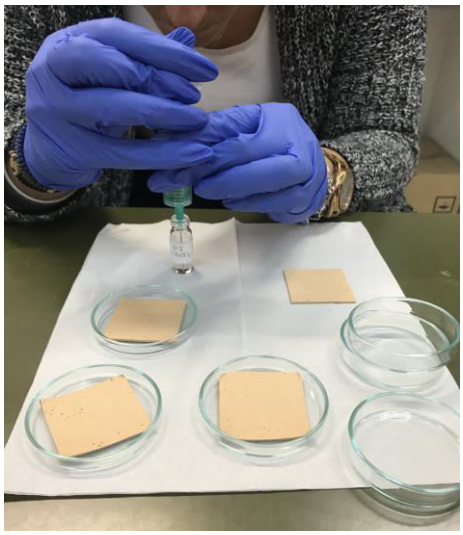
Το πολυμερές Polystyrene (PS) που χρησιμοποιήθηκε, είναι της ίδιας εταιρίας κατασκευής με το PMMA, Sigma – Aldrich, Fluka Analytics, με μοριακό βάρος 200.000 gr/mol και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g= 100 °C.



Για την παρασκευή των διαλυμάτων επιλέχθηκε ο διαλύτης χλωροφορμίου (Chloroform),καθώς είναι αρκετά πτητικός και όπως εξετάσαμε με οπτική μικροσκοπία αλλά και φασματοσκοπία ATR-IR, δεν προκαλεί κάποια αλλοίωση στα δείγματα δέρματος. Τα διαλύματα περιεκτικότητας 5% σε PMMA και 5% σε PS αντίστοιχα, αφέθηκαν για 24h σε συσκευή ανάδευσης. Η επίστρωση των πολυμερικών υλικών έγινε με εφαρμογή σταγόνας ποσότητας 1 mL με σύριγγα, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1.1.1. και 3.1.1.2. Η εξάτμιση του εμπεριεχόμενου διαλύτη του πολυμερούς έγινε σε θάλαμο υπό κενό σε διάστημα μιας ημέρας (24h). Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν οι προκαταρκτικές μελέτες και στη συνέχεια η τεχνητή επιταχυνόμενη γήρανση.



Εικόνα 3.1.1.1. *Λεπτομέρεια εναπόθεσης σταγόνας διαλύματος PS 5% $CHCL_3$ / PMMA 5% $CHCL_3$ σε δείγματα δέρματος*

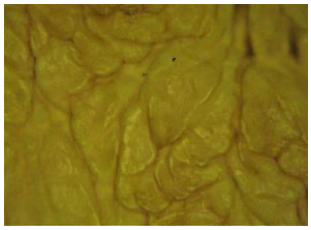


Εικόνα 3.1.1.2. *Λεπτομέρεια εναπόθεσης σταγόνας 1mL διαλύματος PS 5% $CHCL_3$ / PMMA 5% $CHCL_3$ σε δείγματα δέρματος*

3.2. Τεχνικές μελέτης και χαρακτηρισμού των δειγμάτων δέρματος πριν την τεχνητή επιταχυνόμενη γήρανση

3.2.1. Οπτική μικροσκοπία – Optical Microscopy

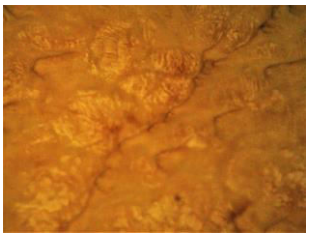
Δείγματα χωρίς επιφανειακή επίστρωση – untreated



Εικόνα 3.2.1.1.. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος σε μεγέθυνση x10*

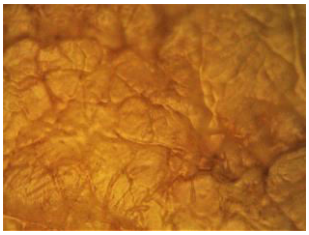
Εικόνα 3.2.1.2. *Εχέσαρκη πλευρά δέρματος σε μεγέθυνση x20*

Δείγματα με επιφανειακή επίστρωση PS



Εικόνα 3.2.1.1. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος σε μεγέθυνση x10*

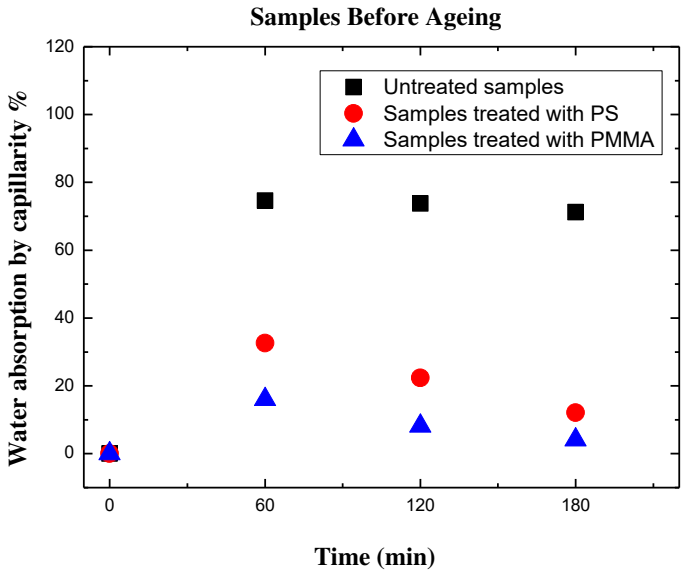
Δείγματα με επιφανειακή επίστρωση PMMA



Εικόνα 3.2. 1.1. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x10*

Όπως παρατηρείται, η επιφάνεια των δειγμάτων έχει μια χαρακτηριστική δομή ενός δέρματος βιβλιοδεσίας από αίγα. Πιο συγκεκριμένα, αυτό το είδος δέρματος αποτελείται από γραμμές πόρων, οι οποίες είναι παράλληλες και βρίσκονται σε αυλακιές του κοκκώδους στρώματος, το οποίο παρουσιάζει πολλές παραλλαγές, όπως προαναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1. Η επιφάνεια του δέρματος της κατσίκας έχει μεσαίου μεγέθους πόρους, σε ομάδες των 2-4 πόρων που συμπληρώνονται απο 4-8 μικρότερους πόρους για κάθε ομάδα μεγάλων, ενώ το χορίο αποτελείται από σχετικά λεπτές δέσμες ινών που διαπλέκονται σχεδόν παράλληλα προς την επιφάνεια. [2,3,4] Ακόμη και με πολυμερική επίστρωση η επιφάνεια των δειγμάτων δεν αλλοιώθηκε ούτε εμφάνισε κάποιας μορφής τραχύτητα λόγω του διαλύτη χλωροφορμίου, αφού όπως σημειώθηκε στις προκαταρκτικές μελέτες ελέγχθηκε η καταλληλότητα του. Η μελέτη της επιφανειακής κατάστασης των δειγμάτων εφαρμόστηκε ώστε να έχουμε συγκρίσιμα αποτελέσματα ύστερα από τη γήρανση και να διαπιστώσουμε αν υπάρχει μορφολογική αλλαγή.

3.2.2. Τριχοειδής υδαταπορρόφηση - Water capillary absorption



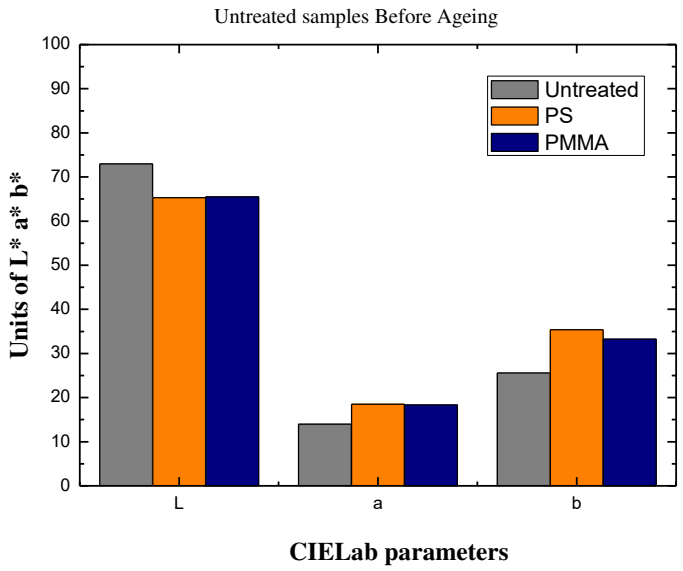
***Εικόνα 3.2.2.1**. Διάγραμμα απορρόφησης νερού επί τοις εκατό % μέσω τριχοειδούς απορρόφησης σε σχέση με το χρόνο για 3 δείγματα, χωρίς επίστρωση, με επίστρωση PS και με επίστρωση PMMA, πριν την επιταχυνόμενη γήρανση.*

Δείγμα	Untreated	PS	PMMA
Αρχικό βάρος	0,0375 gr	0,0380 gr	0,0294 gr
1h	0,0655 gr	0,0504 gr	0,0341 gr
2h	0,0652 gr	0,0465 gr	0,0318 gr
3h	0,0642 gr	0,0426 gr	0,0306 gr

Στο παραπάνω διάγραμμα σημειώνεται η υδατική απορρόφηση σε ποσοστό επι τοις εκατό σε σχέση με το χρόνο εξέτασης του δείγματος, από μια ως τρεις ώρες. Όπως παρατηρήθηκε από τις μετρήσεις αλλά και σύμφωνα με την βιβλιογραφία, τα πρώτα 60 λεπτά της μέτρησης αντιστοιχούν στην προσρόφηση του νερού από τα δείγματα ενώ στις επόμενες ώρες μετρήσεως η μείωση του βάρους των δειγμάτων που παρατηρείται οφείλεται στο οτι τα διηθητικά χαρτιά δεν εμποτίζονται με περαιτέρω ποσότητα νερού και έτσι η ήδη υπάρχουσα ποσότητα φθίνει λόγω εξάτμισης. Οπότε τα διαγράμματα που ακολουθούν μετά τη γήρανση στο επόμενο υποκεφάλαιο, περιλαμβάνουν τις τιμές ανά δείγμα μόνο για την πρώτη ώρα μέτρησης. Αυτό που παρατηρείται λοιπόν στο διάγραμμα της Εικόνας 3.2.2.1., είναι ότι στο δέρμα χωρίς προστατευτική επίστρωση απορροφάται μεγάλη ποσότητα νερού κατά την πρώτη ώρα αφού το βάρος του δείγματος διπλασιάζεται κ έπειτα ακολουθεί μια σταθερή πορεία, ενώ τα δείγματα με τις δυο διαφορετικές επιστρώσεις, PMMA και PS, απορροφούν μεν μια ποσότητα νερού η οποία είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με το αρχικό αλλά έπειτα η ποσότητα αυτή του νερού τείνει να μειωθεί, όπως φαίνεται και στον πίνακα με τα δεδομένα. Ο σημειωτέος με χρώμα αριθμός στον πίνακα είναι αυτός με τη μέγιστη απορρόφηση.[5,6]

3.2.3. Χρωματομετρία - Colorimetry CIEL*a*b*

Στον πίνακα αναγράφονται οι τιμές κάθε παραμέτρου πριν από την τεχνητή γήρανση. Για να έχουμε ολοκληρωμένο αποτέλεσμα μετρήσαμε σε τρία διαφορετικά σημεία του δείγματος και λάβαμε το μέσο όρο για κάθε παράμετρο.



Εικόνα 3.2.3.1. *Χρωματικές συντεταγμένες των τριών δειγμάτων πριν την επιταχυνόμενη γήρανση*

	Untreated	*PS*	*PMMA*
*L**	72,98	65,31	65,48
*a**	14	18,49	18,34
*b**	25,6	35,4	33,24

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το φορητό φασματοφωτόμετρο τύπου Miniscan EZ για τη μέτρηση του χρώματος της επιφάνειας των δειγμάτων, με μια προσαρμοσμένη κωνική κεφαλή κατάλληλη για επίπεδα και μικρού μεγέθους δείγματα (45°/0° LAV Nose Cone with Lower Glass Assembly HL#A02-1014-374) στην προεπιλεγμένη ρύθμιση Setup 89. Η μέτρηση επαναλήφθηκε τρεις φορές σε κάθε δείγμα ώστε να έχουμε μια πληρέστερη εικόνα της επιφάνειας του δείγματος και λάβαμε τον μέσο όρο. Η βασική αρχή του CIEL*a*b* είναι ότι όλα τα χρώματα της ορατής περιοχής του φάσματος μπορούν να παρασταθούν στη φασματική καμπύλη ως συνάρτηση τριών συντεταγμένων L*,a*,b* στο χρωματικό αυτό χώρο, όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2.2.3., δίνοντας μας τις τιμές των παραπάνω παραμέτρων οι οποίες αναπαριστούν αντίστοιχα:

L*: φωτεινότητα (0 για το μαύρο – 100 για το λευκό)

a* : Κόκκινη – πράσινη χρωματική συνιστώσα (θετικές τιμές για τα κόκκινα χρώματα και αρνητικές για τα πράσινα)

b* : Κίτρινη – μπλε χρωματική συνιστώσα (θετικές τιμές για τα κίτρινα χρώματα και αρνητικές για τα μπλε)

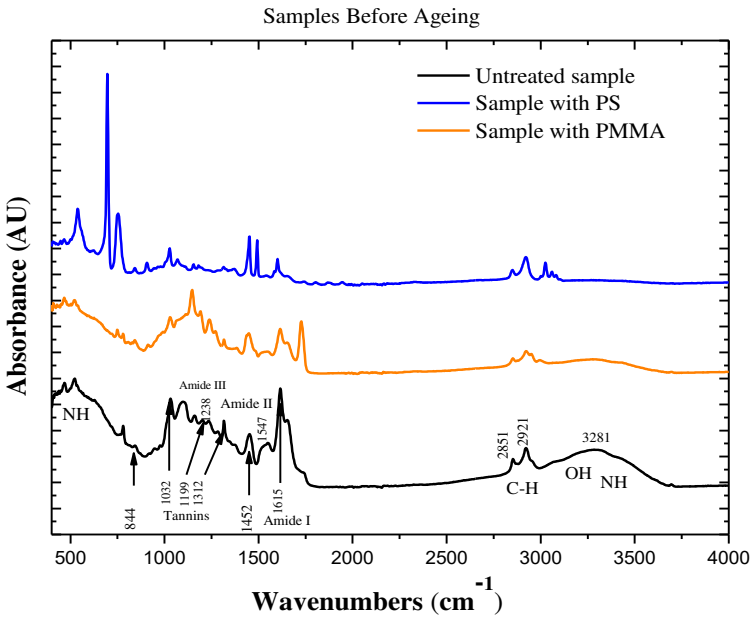
Οι τιμές λοιπόν που φαίνονται στο διάγραμμα, με τις οποίες, ως αρχικές, θα μπορέσουμε να περάσουμε στο στάδιο της σύγκρισης με αυτές των μετά πειραματικών διαδικασιών. Από το σχήμα 3.2.3.1. είναι φανερό ότι τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν ως επίστρωση δεν επέφεραν σημαντική αλλαγή παρά μόνο ελαφρά διακύμανση στην φωτεινότητα κάνοντας το ελαφρώς σκουρότερο με μείωση της παραμέτρου L* από 72 σε 65, κάτι το οποίο θεωρείται φυσιολογικό, λόγω της επίστρωσης που τοποθετήθηκε στην επιφάνειά του. [6]

3.2.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflection, ATR)

Προκειμένου να κατανοηθεί ο μηχανισμός γήρανσης των δειγμάτων που προκαλούνται από την θερμοκρασία και την υγρασία και για να συσχετιστούν αυτές οι πληροφορίες με την υποβάθμιση που ανιχνεύεται με ποσοτικά αποτελέσματα, χαρακτηρίσαμε και παρακολουθήσαμε τη γήρανση του δέρματος χρησιμοποιώντας κάποιες προαναφερθείσες τεχνικές, μια εξ' αυτών η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (ATR). Σημαντική παράμετρος που προσέχτηκε ιδιαιτέρως κατά την λήψη των φασμάτων σχετίζεται με την ύπαρξη CO_2 ή H_2O στο φόντο των μετρήσεων μας, η οποία ελέγχονταν ώστε να μην δημιουργήσει πρόβλημα στα αποτελέσματά μας. [7,8,9,10]

Η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί για να μελετήσει τη δομή του κολλαγόνου ως βασικό συστατικό του δέρματος, και τις αλλαγές διαμόρφωσης σε αυτό. Τα υπέρυθρα φάσματα των πρωτεϊνών παρουσιάζουν χαρακτηριστικές ζώνες, τρεις από τις οποίες είναι γνωστές ως ζώνες αμιδίων. [9]

- Η ζώνη Amide I, η οποία έχει την ισχυρότερη απορρόφηση του υπέρυθρου φωτός, βρίσκεται μεταξύ 1600-1700 cm^{-1}. Προκαλείται κυρίως από δονήσεις τάσης C=O πραγματοποιώντας μια ασθενή σύζευξη με την έκταση C-N και την κάμψη μεταξύ N-H. Η ακριβής θέση της ζώνης προσδιορίζεται από τη διαμόρφωση και το μοτίβο δεσμού υδρογόνου μέσα στο μόριο πρωτεΐνης.
- Η ζώνη Amide II εμφανίζεται στα 1500-1600 cm^{-1} και προέρχεται κυρίως από την έκταση C-N μαζί με την κάμψη N-H στο επίπεδο.
- Τέλος, η ζώνη Amide III βρίσκεται στα 1200-1300 cm^{-1}. Οι δονήσεις που είναι υπεύθυνες για αυτή τη ζώνη είναι ένα πολύπλοκος συνδυασμός κάμψης N-H και C-N που τεντώνονται μαζί με δονήσεις παραμόρφωσης των C-H και N-H.



Εικόνα 3.2.4.1. *Απεικόνιση τριών φασμάτων πριν την επιταχυνόμενη γήρανση α)δέρμα χωρίς επίστρωση (μαύρο) β)δέρμα με επίστρωση PMMA (πορτοκαλί) και γ)δέρμα με επίστρωση PS (μπλε)*

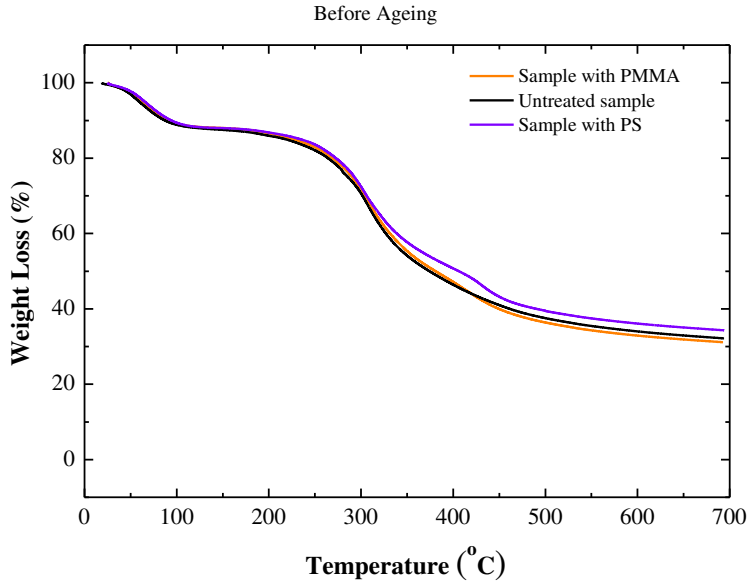
Στην εικόνα 3.2.4.1. απεικονίζονται τα φάσματα των τριών δειγμάτων πριν την επιταχυνόμενη γήρανση. Το πρώτο το οποίο απεικονίζεται με τη μαύρη γραμμή, του σκέτου δέρματος χωρίς καμία επίστρωση, χρησιμοποιείται ως οδηγός ώστε να ξεχωρίσουμε τις ζώνες κ το πώς αλλάζουν με τη χρήση των επιστρώσεων αλλά και σε επόμενο κεφάλαιο πως επηρεάζονται μετά τη γήρανση. Έτσι λοιπόν, κατόπιν ανάλυσης παρατηρούμε τα εξής χαρακτηριστικά:

Η ισχυρή και ευρεία ζώνη κοντά στα 3281 cm^{-1} αποδίδεται στην έκταση των OH και NH ομάδων που είναι συνδεδεμένες με υδρογόνο. Στα 2921 και 2851cm^{-1} υπάρχει η μεσαία ασθενής ζώνη που προέρχεται από τους τρόπους έκτασης C-H των ομάδων $-CH_2-$ και $-CH_3-$ που εμφανίζονται στα

υπολείμματα αμινοξέων των πολυπεπτιδικών αλυσίδων. Οι ομάδες NH επιβεβαιώνονται από την ευρεία απορρόφηση μεταξύ 500 και 600 cm^{-1} που σχετίζονται με τις εκτός επίπεδου κινήσεις της ομάδας NH.
Η χαρακτηριστική ζεύξη κοντά στα 1615 cm^{-1} (αμίδιο I) και 1547 cm^{-1} (αμίδιο II) έδειξε την παρουσία της ομάδας αμιδίου -CONH-, ενώ η ζώνη αμιδίου III σημειώνεται κοντά στα 1238 cm^{-1}.
Στα 1452 και 844 cm^{-1} είναι εμφανής η χαρακτηριστική ζώνη του $CaCO_3$ που προέρχεται από τη διαδικασία κατεργασίας στην οποία υποβλήθηκαν τα δείγματα. Οι κορυφές στα 1032, 1199 και 1312 cm^{-1} είναι χαρακτηριστικές των τανινών, οι οποίες αποτελούν μέρος των διαδικασιών παραγωγής και της επεξεργασίας του δέρματος. Η πρώτη κορυφή οφείλεται στην υπέρθεση του τρόπου έκτασης του εστέρα -C-O-C- και του καρβοξυλικού C-O- ενώ ο δεύτερος οφείλεται στην υπέρθεση μεταξύ του τρόπου έκτασης των C-O-C και τη μορφή λήξης του C-H.

Όσον αφορά τα φάσματα που λαμβάνουμε από τα δύο δείγματα με τις πολυμερικές επιστρώσεις PS και PMMA, διαπιστώνει κανείς από μια πρώτη ματιά τις σημαντικότερες διαφορές. Οι κυματάριθμοι του φάσματος του πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA) με την πορτοκαλί γραμμή, πλησιάζουν περισσότερο αυτές του δείγματος-οδηγού από αυτούς του πολυστυρενίου (PS), εικονιζόμενο με τη μπλε γραμμή.
Πιο αναλυτικά, οι χαρακτηριστικές κορυφές που μαρτυρούν την ύπαρξη του πολυστυρενίου στα 538, 696 και 753 cm^{-1} κάνουν την εμφάνισή τους, όπως επίσης και στα 1025, καθώς μετέπειτα καλύπτει τις κορυφές των ταννινών και των αμιδίων στα 1456 και 1486 cm^{-1} όπου βρίσκονται οι δυο κορυφές, αντιστοίχως. Από την κορυφή στα 1600 cm^{-1} και μετά, ακολουθεί μια μείωση της απορρόφησης μέχρι τα 2849 cm^{-1} , όπου η βαθειά καμπύλη αντικαθιστάται από μικρές κορυφές στους 2849, 2921, 3024, 3058 και 3081 κυματαρίθμους. Στο δείγμα με PMMA ταυτοποιήθηκε η δομή του, με χαρακτηριστικές κορυφές στα 1441 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε ασυμμετρική δόνηση κάμψης (CH_3) μεθυλ-ομάδας. Επιπλέον, μια ισχυρή ζώνη στα 1729 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στην ομάδα καρβονυλίου των τμημάτων PMMA, όπως και η ζώνη της μεθοξυ-ομάδας (OCH_3). Από την άλλη πλευρά, μπορεί να σημειωθεί ότι η εμφάνιση της κορυφής C-Cl που χαρακτηρίζει το χλωροφόρμιο στα 753 cm^{-1} δεικνύει την παρουσία μορίων διαλυτών. [7,8,9,10]

3.2.5. TGA (Thermogravimetric Analysis)



Εικόνα 3.2.5.1. *Διάγραμμα Θερμοσταθμική Ανάλυσης (TGA) για τα τρία δείγματα πριν την επιταχυνόμενη γήρανση*

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) είναι η μέθοδος που βασίζεται στην μέτρηση της μείωσης της μάζας του υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αποκτάται ένα συνεχές γράφημα της αλλαγής της μάζας κατά την θερμοκρασία όταν το υλικό θερμαίνεται με έναν ενιαίο συντελεστή ή διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η μη ισοθερμική θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση του δέρματος συμβαίνει διαδοχικά με διαδικασίες που συνοδεύονται από απώλεια μάζας στο δείγμα και τέλος την ολοκληρωτική καύση του. [11,12] Το διάγραμμα της Εικόνας 3.2.5.1, δείχνει το θερμοσταθμικό διάγραμμα του δέρματος στην πρώτη διαδικασία όπου το νερό αρχίζει να χάνεται στους 46 °C ενώ τα επόμενα δύο βήματα αποτελούνται από την πυρολυτική αποσύνθεση του δέρματος, τη θερμοκρασία αφυδάτωσης με τις δύο χαρακτηριστικές πυρολυτικές θερμοκρασίες στους 260 °C και 341 °C. Η καμπύλη είναι ίδια και για τα τρία δείγματα με μια μικρή διαφορά στο δείγμα με επίστρωση πολυστυρενίου το οποίο αποσυντίθεται με ελάχιστα γρηγορότερο ρυθμό.

3.3. Τεχνικές μελέτης και χαρακτηρισμού των δειγμάτων δέρματος μετά την τεχνητή επιταχυνόμενη γήρανση - Περιβάλλον N°1 (T=35°C, RH=40% for 1, 2, 3, 4 weeks)

Το πρώτο δοκιμαστικό περιβάλλον απαρτίζεται από παραμέτρους θερμοκρασίας και υγρασίας σε ήπια επίπεδα, σε θερμοκρασία 35 °C και υγρασία 40%, σύμφωνα με το πρωτόκολλο IDAP, στο οποίο ομάδες ερευνητών μελέτησαν το δέρμα και τη συμπεριφορά του σε διάφορες παραμέτρους και συνθήκες. Τρεις σειρές δειγμάτων τοποθετήθηκαν στο θάλαμο γήρανσης για μια, δυο, τρεις και τέσσερις εβδομάδες και έπειτα επαναλήφθηκαν οι αρχικές μετρήσεις.

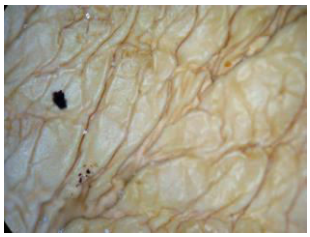
3.3.1. Οπτική μικροσκοπία – Optical Microscopy

Δείγματα χωρίς επιφανειακή επίστρωση – untreated

1 week (168h)

Εικόνα 3.3.1.1. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x20*

2 weeks (336h)



Εικόνα 3.3.1.2. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x20*

3 weeks (504h)

Εικόνα 3.3.1.3. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας* ***σε μεγέθυνση x10***

4 weeks (672h)

Εικόνα 3.3.1.4. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x20*

Δείγματα με επιφανειακή επίστρωση PS

1 week (168h) **2 weeks (336h)**

Εικόνα 3.3.1.5 & 3.3.1.6.
Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x20 & x10

3 weeks (504h) **4 weeks (672h)**

Εικόνα 3.3.1.7. *&* ***3.3.1.8.***
Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x20

Δείγματα με επιφανειακή επίστρωση PMMA

1 week (168h)

Εικόνα 3.3.1.9. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x20*

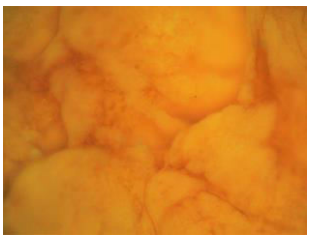
2 weeks (336h)

Εικόνα 3.3.1.10. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x10*

3 weeks (504h)

Εικόνα 3.3.1.11. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x10*

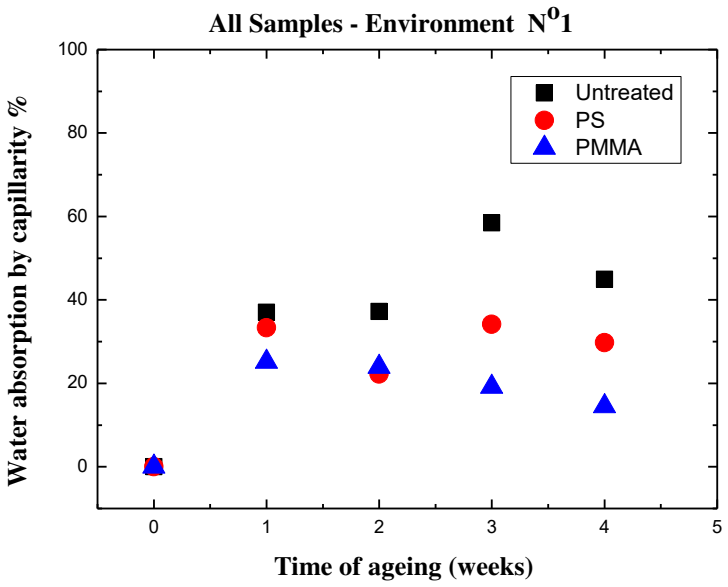
4 weeks (672h)



Εικόνα 3.3.1.12 & 3.3.1.13. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x10 (αριστερά) και x20 (δεξιά)*

Τα εξωτερικά χαρακτηριστικά τόσο των δερμάτων χωρίς επίστρωση όσο και αυτών με πολυμερικό υμένιο στην επιφάνεια τους δεν διαφοροποιήθηκαν από το αρχικό στάδιο. Η δομή και η συνοχή της επιφάνειάς τους παρέμεινε σχεδόν ανεπηρέαστη, ενώ δεν παρατηρείται κάποια έντονη μεταβολή ή διάσπαση των ινών κολλαγόνου, κάτι το οποίο θα οδηγούσε σε αλλοίωση των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών. Οι επιλεγμένες παράμετροι άλλωστε, λόγω της μη μεταβλητότητας τους, διατηρούν σε φυσιολογικά επίπεδα το δείγμα και έτσι το προφυλάσσουν από απρόσμενες αλλαγές.

3.3.2. Τριχοειδής υδαταπορρόφηση - Water capillary absorption

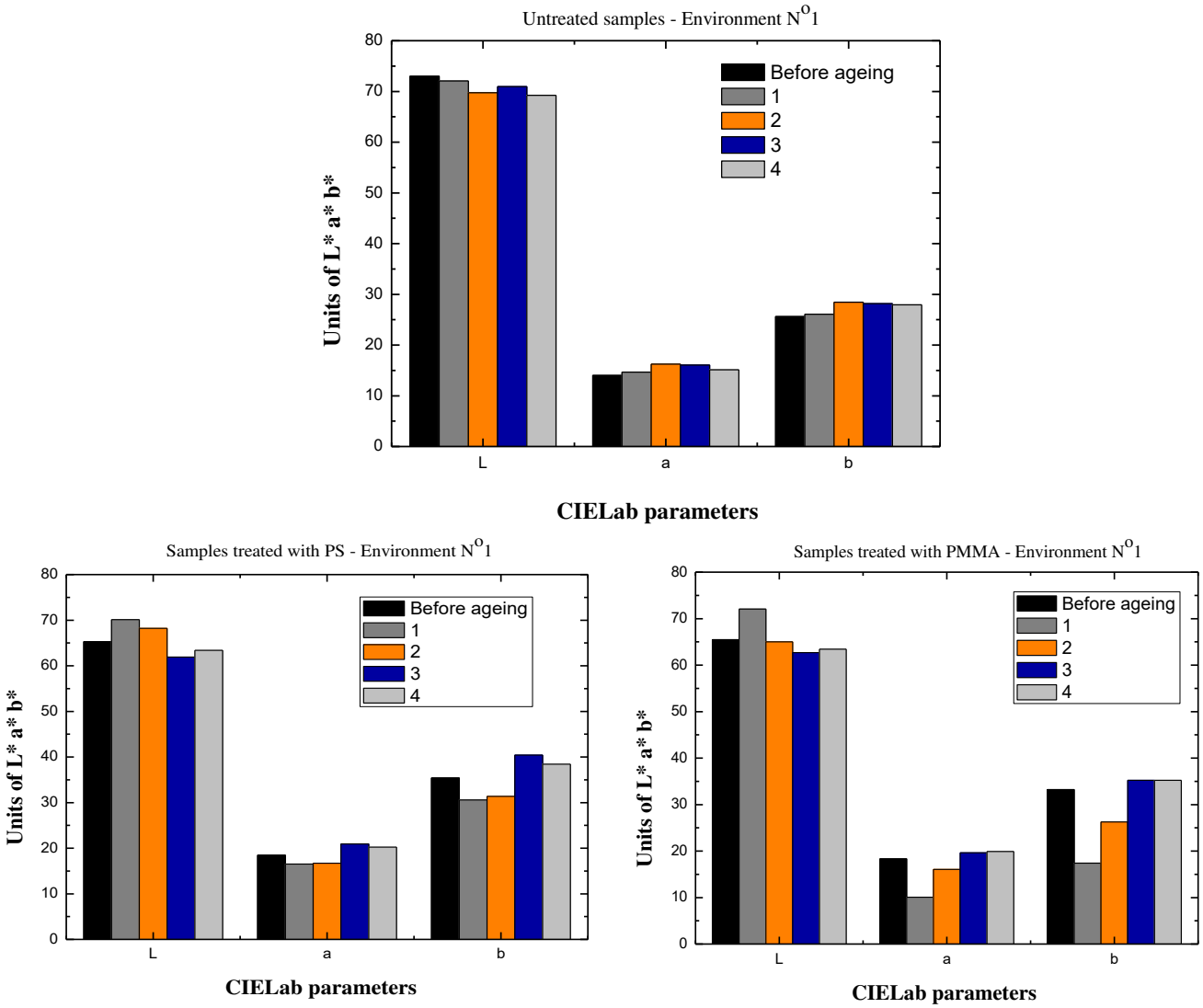


Εικόνα 3.3.2.1. *Διάγραμμα τριχοειδούς υδαταπορρόφησης νερού σε ποσοστό % για την πρώτη ώρα των τριών δειγμάτων χωρίς επίστρωση, με επίστρωση PS και με επίστρωση PMMA στο πρώτο περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης από 1 ως 4 εβδομάδες*

Εν συνεχεία των μετρήσεων, επόμενη μέθοδος είναι αυτή της μέτρησης απορρόφησης νερού με τη διαδικασία που προαναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Όπως σημειώθηκε και στην προηγούμενο κεφάλαιο στην αντίστοιχη μέτρηση σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στις μετρήσεις των δειγμάτων πριν τη γήρανση, τα πρώτα 60 λεπτά της μέτρησης αντιστοιχούν στην προσρόφηση του νερού από τα δείγματα ενώ στις επόμενες ώρες μετρήσεως η μείωση του βάρους των δειγμάτων που παρατηρείται οφείλεται στο οτι τα διηθητικά χαρτιά δεν εμποτίζονται με περαιτέρω ποσότητα νερού και έτσι η ήδη υπάρχουσα ποσότητα φθίνει λόγω εξάτμισης. Τα αποτελέσματα που λάβαμε αυτή την φορά ήταν τα εξής:

Τα δείγματα χωρίς επίστρωση απορρόφησαν μεγαλύτερη ποσότητα νερού σε μικρότερο χρονικό διάστημα σε σχέση με τα δείγματα που φέρουν την πολυμερική επίστρωση, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα της εικόνας 3.3.2.1. Σε γενικά πλαίσια, οι δύο προστατευτικές επίστρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν (PS και PMMA), δεν απέτρεψαν την απορρόφηση του νερού από τα δέρματα, ωστόσο ο χρόνος απορρόφησης αυξήθηκε αλλά και η ποσότητα ύδατος βρισκόταν σε χαμηλότερα επίπεδα από ότι αυτή των δειγμάτων δίχως επίστρωση. Παράλληλα, σημειώθηκε ότι τα δείγματα που παραμένουν σε περιβάλλον με σταθερές τιμές θερμοκρασίας και υγρασίας δεν υφίστανται σημαντική αποικοδόμηση ή αλλοίωση του υλικού.

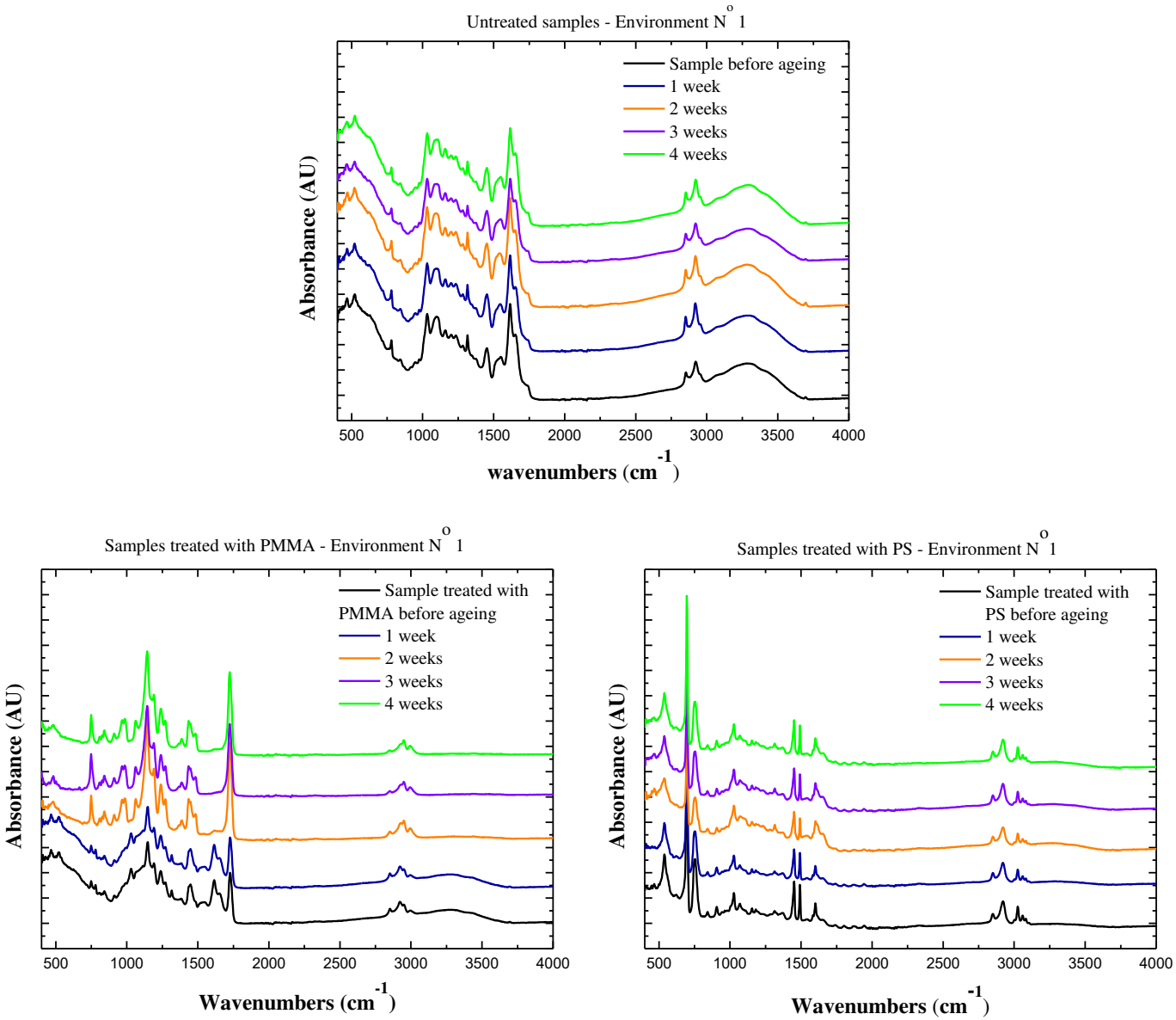
3.3.3. Χρωματομετρία - Colorimetry CIEL*a*b



Εικόνα 3.3.3.1. *Χρωματικές συντεταγμένες των τριών δειγμάτων μετά την επιταχυνόμενη γήρανση του περιβάλλοντος N°1, από 1 ως 4 εβδομάδες, για τα δείγματα α) δέρμα χωρίς επίστρωση, β) δέρμα με επίστρωση PS και γ) δέρμα με επίστρωση PMMA, όπως φαίνονται με τη σειρά παράταξης*

Αυτό που εντοπίστηκε στις χρωματομετρικές μετρήσεις ύστερα από τη γήρανση στις παραμέτρους του πρώτου περιβάλλοντος, είναι ότι οι μεταβολές που υπήρξαν σε όλες τις κατηγορίες δειγμάτων ήταν σε μικρά επίπεδα. Πιο αναλυτικά, τα δείγματα χωρίς επίστρωση κινήθηκαν περίπου στα ίδια επίπεδα για την παράμετρο L* χωρίς σημαντικές διακυμάνσεις, ενώ οι μεταβολές για τις παραμέτρους a* και b* ήταν ±3 μονάδες. Οι παράμετροι των δειγμάτων με επίστρωση PS και PMMA εμφάνισαν ένα παρόμοιο μοτίβο. Υπήρξε μείωση της παραμέτρου L*, δηλαδή τα δείγματα σκούρυναν ελαφρώς, μια λογική αντίδραση λόγω του υμένιο στην επιφάνειά τους και της σταθεροποίησης των επιπέδων υγρασίας, ενώ οι παράμετροι a*, b* μειώθηκαν περίπου στις 2 μονάδες τις πρώτες δυο εβδομάδες γήρανσης, σε σύγκριση με το αντίστοιχο αρχικό δείγμα πριν τη γήρανση και έπειτα, την τρίτη και τέταρτη εβδομάδα αυξήθηκαν σταδιακά κατά 4 μονάδες. [6,7]

3.3.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflection, ATR)



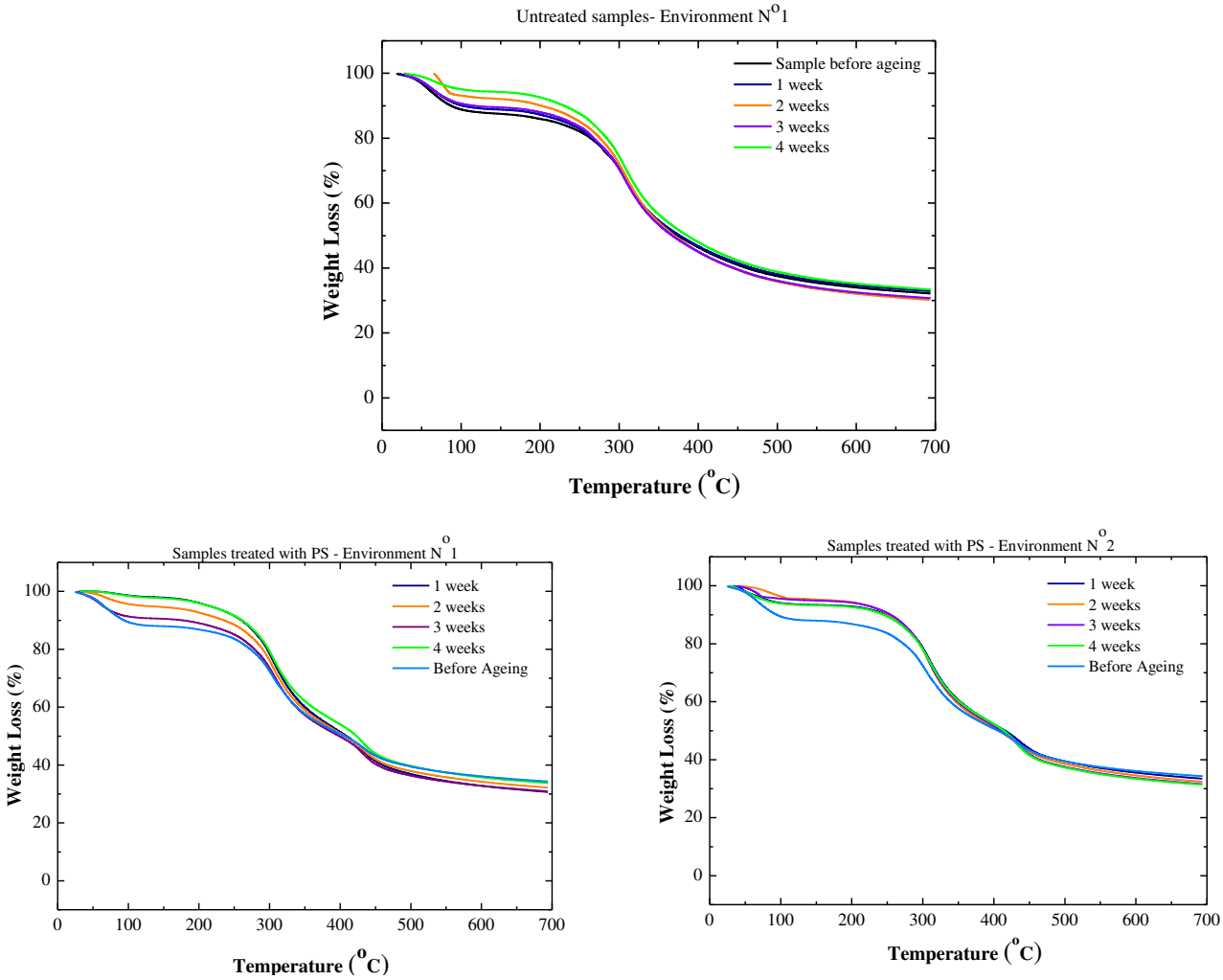
Εικόνα 3.2.4.1. *Απεικόνιση φασμάτων κατόπιν επιταχυνόμενης γήρανσης α) δέρμα με επίστρωση PS, β) δέρμα με επίστρωση PMMA και γ) δέρμα χωρίς επίστρωση, όπως φαίνονται με τη σειρά παράταξης*

Η ανάλυση υπέρυθρης ακτινοβολίας των δειγμάτων στα οποία εφαρμόστηκαν οι επιλεγμένες παράμετροι του περιβάλλοντος δεν παρουσιάζει καμία σημαντική αλλαγή. Ειδικότερα, τα δείγματα χωρίς επίστρωση και τα δείγματα με προστατευτική επίστρωση διαλύματος PS, δεν έφεραν κάποια αλλαγή σε κορυφή ή ένταση ζώνης, που να προκαλεί θέμα για περαιτέρω διερεύνηση. Η γήρανση ωστόσο στα δέρματα της κατηγορίας με PMMA, παρουσίασε μια ομοιότητα στα δείγματα της πρώτης εβδομάδας και του δείγματος πριν τη γήρανση, ενώ τα επόμενα δείγματα που γηράνθηκαν για 2, 3 και 4 εβδομάδες έδειξε στα φάσματα τα εξής: οι δυο μικρές κορυφές στα 466 και 522 cm^{-1} που φαίνονται στην αρχική έντονη καμπύλη μειώνονται σε ένταση όπως και η καμπύλη τείνει να επιπεδοποιηθεί δίνοντας τη θέση των κορυφών της από τα 749 και 779 cm^{-1} σε μια μεγαλύτερης έντασης κορυφή και μια μικρότερη, 748 και 841 cm^{-1} κυματαρίθμους αντίστοιχα. Τέλος η βαθιά καμπύλη από τα 3200 cm^{-1} περίπου, εξομαλύνεται.

Σε γενικά πλαίσια, η περιοχή δονήσεως έκτασης του καρβονυλίου αμιδίου I (1600-1700 cm^{-1}), είναι ευαίσθητη σε λεπτές αλλαγές στην τριπλή ελικοειδή δομή του κολλαγόνου. Τα καρβονύλια αμιδίου

I στην τριπλή έλικα μπορούν να συνδεθούν ενδομοριακά με αδύναμους δεσμούς υδρογόνου και να απορροφηθούν στα περίπου 1660 cm^{-1}, ενώ στους κυματάριθμους περίπου στα 1630 cm^{-1} τα καρβονύλια αμιδίου κατευθύνονται προς τα έξω στην τριπλή έλικα και σχηματίζουν σχετικά ισχυρούς ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου με μόρια νερού. Κατά τη μετουσίωση, οι σχετικές εντάσεις των ζωνών 1660 και 1630 cm^{-1} μετατοπίζονται σημαντικά κάτι που δεν παρατηρήθηκε στην προκειμένη περίπτωση. Για να διασαφηνισθεί η δευτεροταγής δομή μίας πρωτεΐνης, η ζώνη αμιδίου I είναι αυτή που χρησιμοποιείται στην ανάλυση δευτερογενούς δομής. Οι παράγοντες που είναι υπεύθυνοι για την ευαισθησία διαμόρφωσης της ζώνης αμιδίου I περιλαμβάνουν τη δέσμευση υδρογόνου και τη σύζευξη μεταξύ των διπόλων μετάπτωσης, που θα επηρεάσουν τον τρόπο με τον οποίο ένα πρωτεϊνικό μόριο αλληλεπιδρά με το φως IR. [16,17,18,19,20]
Δεδομένου ότι οι αναλύσεις TGA δεν μπόρεσαν να ανιχνεύσουν καμία αξιοσημείωτη αλλαγή που προκλήθηκε η γήρανση, όπως θα παρουσιαστεί στην επόμενη παράγραφο, αυτό υποδεικνύει ότι τα θερμοοξειδωτικά φαινόμενα και η αποικοδόμηση της φάσης που σχετίζονται με την αυτόματη οξείδωση των λιπιδίων δεν εμπλέκονται στη διαδικασία φυσικοχημικής γήρανσης που προκαλείται από τις παραμέτρους του επιλεγμένου περιβάλλοντος. Επιπλέον, η αφυδάτωση και οι πυρολιτικές θερμοκρασίες του δέρματος δεν μεταβάλλονται σημαντικά καθ'όλη τη διάρκεια της γήρανσης.

3.3.5. TGA (Thermogravimetric Analysis)



Εικόνα 3.3.5.1. *Διάγραμμα Θερμοσταθμική Ανάλυσης (TGA) για τα τρία δείγματα πριν την επιταχυνόμενη γήρανσηα) δέρμα χωρίς επίστρωση, β) δέρμα με επίστρωση PS και γ) δέρμα με επίστρωση PMMA , όπως φαίνονται με τη σειρά παράταξης*

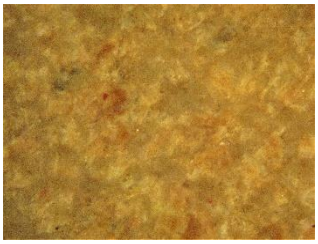
Σε μια περιοχή θερμοκρασιών από το περιβάλλον έως τους 700 °C, το δέρμα ως οργανικό υλικό υποβαθμίζεται σε δυο διαφορετικά στάδια: (α) έως τους 100 °C με απώλεια φυσικά προσροφημένης υγρασίας και (β) στους 270-430 °C με τη θερμική αποσύνθεση του πολυπεπτιδίου, υπολειμμάτων αλυσίδας και αμινοξέων και προϊόντων αποικοδόμησης κολλαγόνου. [12,14] Ωστόσο, η δεύτερη καμπύλη είναι ένα αμφιλεγόμενο θέμα για ορισμένους μελετητές, οι οποίοι θεώρησαν ότι εκτούς του ότι χαρακτηρίζεται ως ενδόθερμη σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η τιμή της θερμοκρασίας τήξης εξαρτάται από το βαθμό διασύνδεσης και την αποικοδόμηση υλικών με βάση το κολλαγόνο.[12,14,22,23,24]

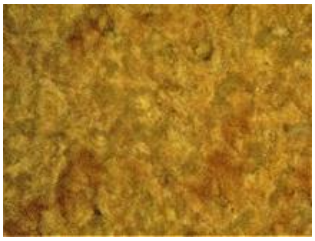
3.4. Τεχνικές μελέτης και χαρακτηρισμού των δειγμάτων δέρματος μετά την τεχνητή επιταχυνόμενη γήρανση - Περιβάλλον N°2 (Heat at T=100°C for 24h, T=35°C, RH=40% for 1,2,3,4 weeks)

3.4.1. Οπτική μικροσκοπία – Optical Microscopy

Δείγματα χωρίς επιφανειακή επίστρωση – untreated

1 week (168h) **2 weeks (336h)**





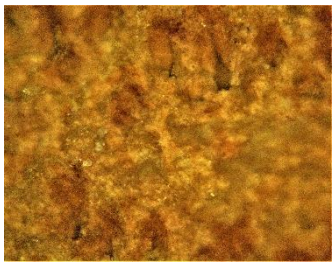
Εικόνα 3.4.1.1. & 3.4.1.2. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x 10*

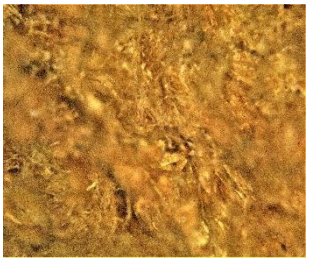
3 weeks (504h) **4 weeks (672h)**

Εικόνα 3.4.1.3. & 3.4.1.4. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x 10*

Δείγματα με επιφανειακή επίστρωση PS

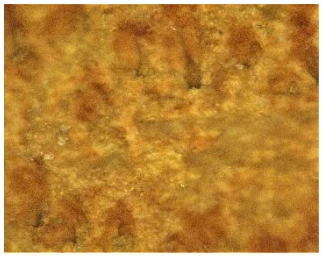
1 week (168h) **2 weeks (336h)**

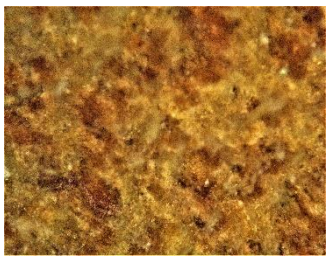




Εικόνα 3.4.1.5. & 3.4.1.6.. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x 10*

3 weeks (504h) **4 weeks (672h)**





Εικόνα 3.4.1.7. & 3.4.1.8. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x 10*

Δείγματα με επιφανειακή επίστρωση PMMA

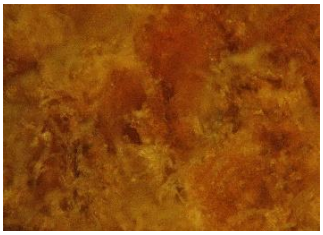
1 week (168h)

Εικόνα 3.4.1.9. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x 10*

2 weeks (336h)

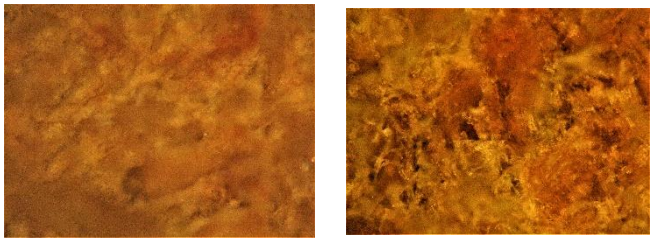
Εικόνα 3.4.1.10. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x 20*

3 weeks (504h)



Εικόνα 3.4.1.11. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x 10*

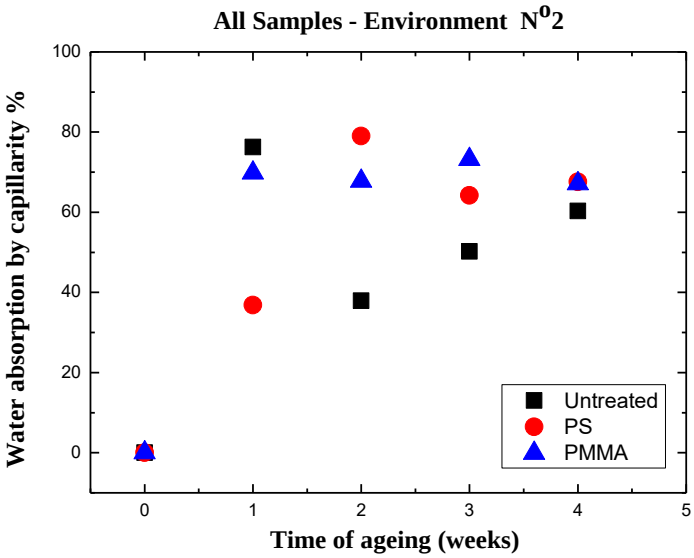
4 weeks (672h)



Εικόνα 3.4.1.12. & 3.4.1.13. *Εχέτριχη πλευρά δέρματος κατσίκας σε μεγέθυνση x10 & x20 αντίστοιχα*

Η επίδραση των περιβαλλοντικών παραμέτρων του δεύτερου δοκιμαστικού περιβάλλοντος της εργασίας αυτής, προσδίδει εντονότερη μορφολογική αλλαγή τόσο στα δείγματα χωρίς προστατευτική επίστρωση όσο και σε αυτά με τα προστατευτικά υμένια αποτελούμενα από PS 5% $CHCL_3$ και PMMA 5% $CHCL_3$, όπως είναι εμφανές στις εικόνες 3.4.1.1. ως 3.4.1.13. Η έντονη θέρμανση στους 100 °C για 24h προκάλεσε απότομη αφυδάτωση των δειγμάτων, η οποία σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αλλά και την παρακολούθηση των δειγμάτων αυτών, επιφέρει συρρίκνωση των ινών κολλαγόνου και απώλεια συνοχής στα ανώτερα στρώματα της επιδερμίδας, δεν παρουσιάζεται δηλαδή μια ενιαία και ομαλή δομή επιφάνειας. Οι αλλαγή λόγω της απότομης αφυδάτωσης μετά τη θέρμανση προκαλεί και αλλαγές στο εσωτερικό των δερμάτων, όπως διαχωρισμός ινών κ.α. με αποτέλεσμα την μεταβολή των επιφανειακών χαρακτηριστικών όπως αναφέρθηκε στις προηγούμενες σειρές αλλά και χρωματική μεταβολή, ανάλυση η οποία θα πραγματοποιηθεί σε επόμενη μέτρηση. [13,14,15]

3.4.2. Τριχοειδής υδαταπορρόφηση - Water capillary absorption

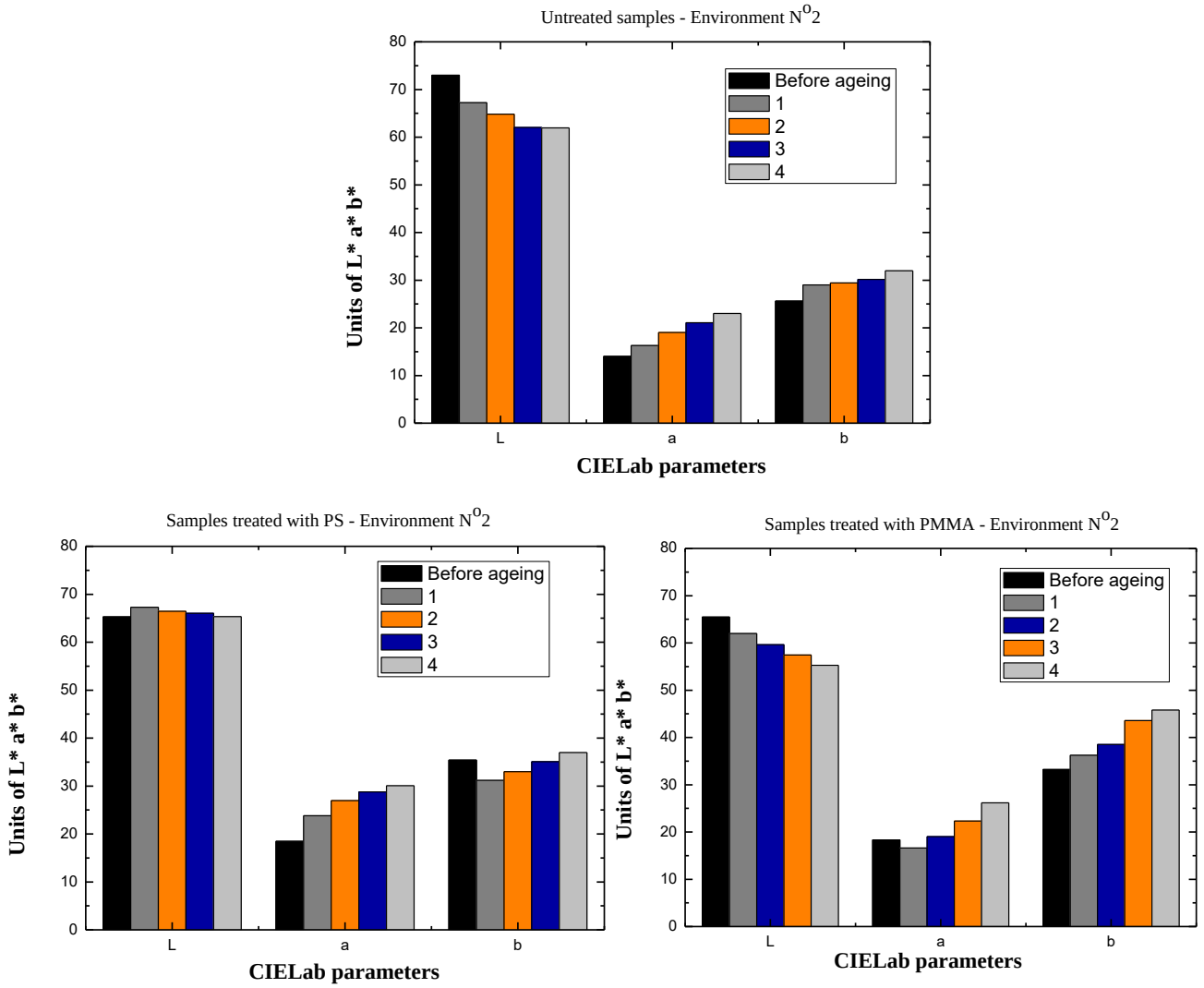


Εικόνα 3.4.2.1. *Διάγραμμα τριχοειδούς υδαταπορρόφησης νερού σε ποσοστό % για την πρώτη ώρα των τριών δειγμάτων χωρίς επίστρωση, με επίστρωση PS και με επίστρωση PMMA στο δεύτερο περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης από 1 ως 4 εβδομάδες*

Στα παραπάνω διαγράμματα της εικόνας 3.4.2.1., σημειώνεται η υδατική απορρόφηση μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης σε σχέση με το χρόνο εξέτασης του δείγματος, από 1h ως 3h, στο δοκιμαστικό περιβάλλον N°2. Τα δείγματα αυτά, μετά από έκθεση στους 100°C, υπόκεινται σε ένα απότομο σοκ με την αλλαγή της θερμοκρασίας, προκαλώντας μια απότομη ξήρανση λόγω αφαίρεσης της υγρασίας από το εσωτερικό τους. Δέρμα που έχει αποσυντεθεί πολύ και δεν έχει πυκνή δομή αποβάλλει και ανακτά υγρασία εντονότερα από ένα δέρμα που είναι λιγότερο διαβρωμένο και η δομή του είναι πιο συμπαγής. Για το λόγο αυτό λοιπόν, τα δείγματα έχουν την τάση και την ανάγκη να

απορροφήσουν όσο το δυνατό περισσότερο υγρασία μπορούν, στο λιγότερο δυνατό διάστημα, για να επανέλθουν στα φυσιολογικά επίπεδα διατήρησής τους. Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι τα δείγματα με τις πολυμερικές επιστρώσεις απορροφούν λιγότερο νερό μέσω της διαδικασίας της τριχοειδούς απορρόφησης, κάτι το οποίο είναι εμφανές συγκρίνοντας το αρχικό βάρος με το τελικό. Ο χρόνος της απορρόφησης του νερού αυξάνεται, δηλαδή η απορρόφηση από δείγματα τα οποία βρίσκονταν σε ξηρό περιβάλλον γίνεται σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, μέχρις ότου να μπορέσουν να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση.[16]

3.4.3. Χρωματομετρία - Colorimetry CIEL*a*b*

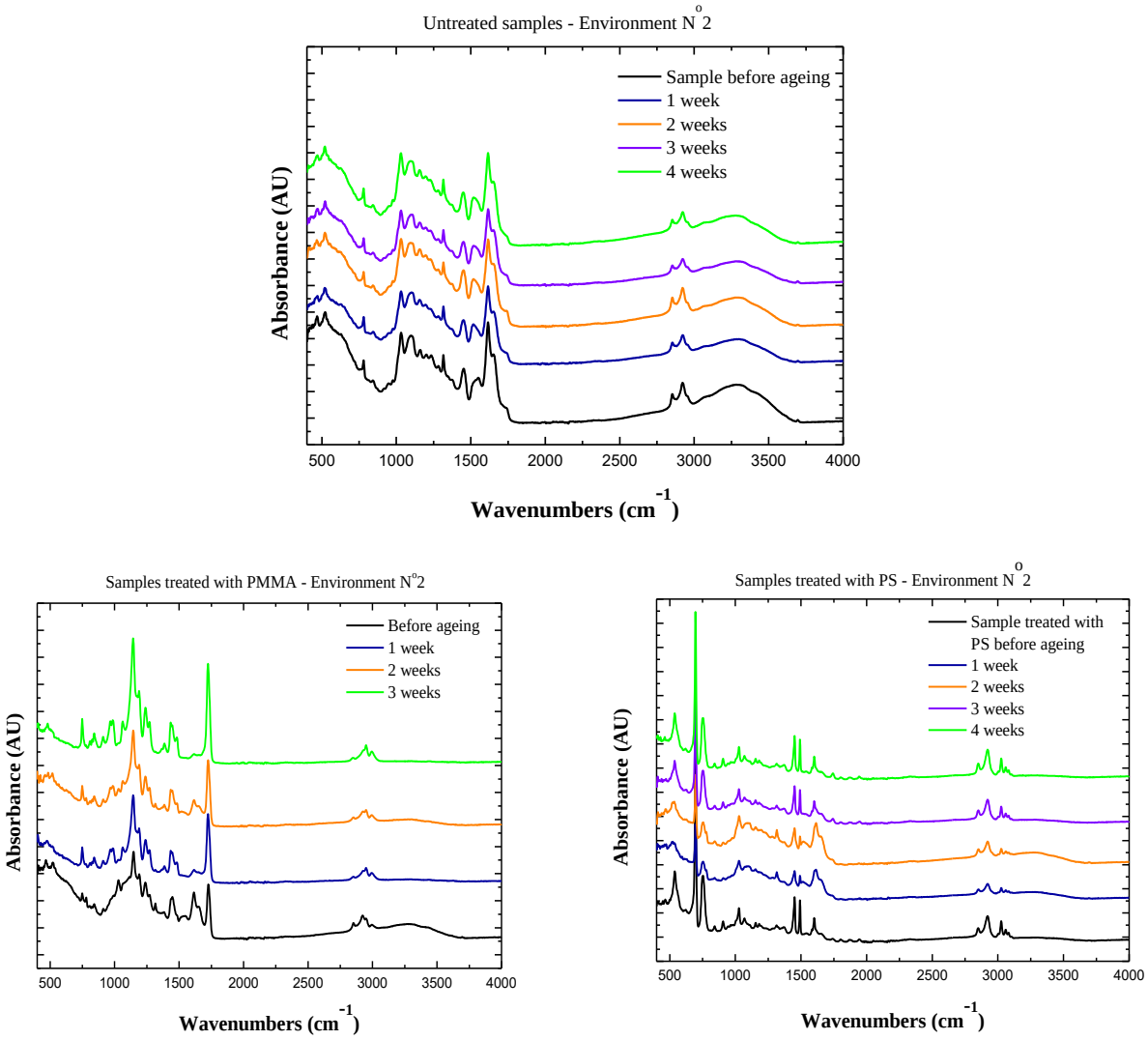


Εικόνα 3.4.3.1. *Χρωματικές συντεταγμένες των τριών δειγμάτων α) πριν την επιταχυνόμενη γήρανση β) δέρμα με επίστρωση PS και γ) δέρμα με επίστρωση PMMA*

Η μέτρηση χρωματομετρίας επαναλήφθηκε τρεις φορές σε κάθε δείγμα και στην προκειμένη περίπτωση, ώστε να έχουμε μια πληρέστερη εικόνα της επιφάνειας του δείγματος και έπειτα υπολογίσαμε το μέσο όρο. Όπως προαναφέρθηκε και στις προηγούμενες μετρήσεις, η περίπτωση αυτή των δειγμάτων λόγω διαφορετικών περιβαλλοντικών παραμέτρων σημειώσε σημαντικότερες αλλαγές από τα δείγματα του πρώτου δοκιμαστικού κύκλου, τόσο ως προς τη μορφολογία τους όσο

και προς τα εξωτερικά χαρακτηριστικά τους. Πιο εκτεταμένα, όταν ένα οργανικό υλικό όπως το δέρμα θερμανθεί σε μεγάλη θερμοκρασία, το χρώμα του επηρεάζεται άμεσα καθώς τείνει προς την καύση του, αρχίζει να σκουραίνει και να απομακρύνεται από τις αρχικές τιμές των χρωμάτων του. Η μείωση των τιμών της παραμέτρου L* επιβεβαίωσε αυτή τη χρωματική μεταβολή, αλλά και η αύξηση των παραμέτρων a*, b* λόγω του πιο έντονου ερυθρού-κίτρινου χρώματος που προκλήθηκε. Οι μεταβολές δεν επηρεάστηκαν σε μεγάλο βαθμό, τόσο δηλαδή που να αναφερόμαστε σε ολοκληρωτική αλλαγή των τιμών, αντιθέτως, κινήθηκαν μέσα σε λογικά πλαίσια, κάτι το οποίο αναμέναμε. [17]

3.4.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflection, ATR)



Εικόνα 3.4.5.1. *Απεικόνιση φασμάτων κατόπιν επιταχυνόμενης γήρανσης α) δέρμα χωρίς επίστρωση, β) δέρμα με επίστρωση PMMA, γ) δέρμα με επίστρωση PS, όπως φαίνονται με τη σειρά παράταξης.*

Στην εικόνα 3.4.5.1. απεικονίζονται τα φάσματα των τριών δειγμάτων ύστερα από την επιταχυνόμενη γήρανση στις παραμέτρους του δευτέρου περιβάλλοντος. Τα δείγματα αυτά, υπέστησαν θέρμανση στους 100 °C και έπειτα τοποθετήθηκαν στο θάλαμο γήρανσης για να παραμείνουν από μια ως τέσσερις εβδομάδες όπως και αυτά του πρώτου περιβάλλοντος, σε συνθήκες με 35 °C θερμοκρασία

και 40% σχετική υγρασία. Στα φάσματα αυτά, παρατίθεται και το αντίστοιχο δείγμα πριν την γήρανση, προκειμένου να υπάρξει μια σύγκριση και καλύτερη κατανόηση των μεταβολών. Έτσι λοιπόν όπως παρατηρούμε, το πρώτο δείγμα, του σκέτου δέρματος χωρίς καμία επίστρωση, ξεκινάει με αρκετά χαμηλής έντασης ζώνη κοντά στα 3281 cm^{-1}, η οποία αποδίδεται στην έκταση των OH και NH ομάδων που είναι συνδεδεμένες με υδρογόνο. Στα 2921 και 2851 cm^{-1} υπάρχει ασθενής ζώνη που προέρχεται από τους τρόπους έκτασης C-H των ομάδων $-CH_2-$ και $-CH_3-$ που εμφανίζονται στα αμινοξέα των πολυπεπτιδικών αλυσίδων, ενώ με το πέρασμα του χρόνου η ζώνη αυτή τείνει να πλησιάζει την αρχική πριν τη γήρανση. Οι ομάδες NH μεταξύ 500 και 600 cm^{-1} φέρονται παρομοίως, καθώς η καμπύλη είναι ασθενής και πλαταίνει ενώ από τις 3 εβδομάδες και μετά πλησιάζει την μορφή της πριν γηρανθεί. Η χαρακτηριστική ζεύξη κοντά στα 1615 cm^{-1} (αμίδιο I) και 1547 cm^{-1} (αμίδιο II) όπως και η ζώνη αμιδίου III που σημειώνεται κοντά στα 1238 cm^{-1} δεν μετατοπίστηκαν αλλά και ούτε αλλοιώθηκαν κατά τη γήρανση. [18,19]

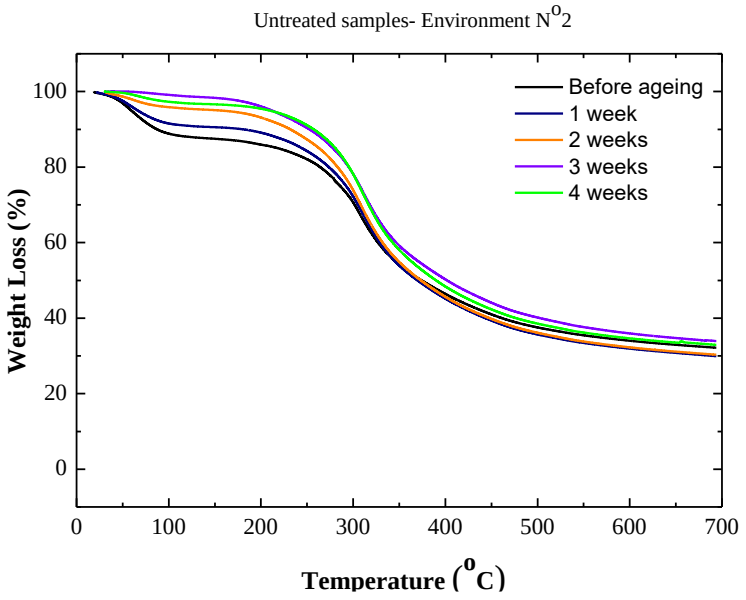
Όσον αφορά τα φάσματα που λαμβάνουμε από τα δύο δείγματα με τις πολυμερικές επιστρώσεις PS και PMMA, διαπιστώνει κανείς και εδώ με μια πρώτη ματιά τις σημαντικότερες διαφορές:

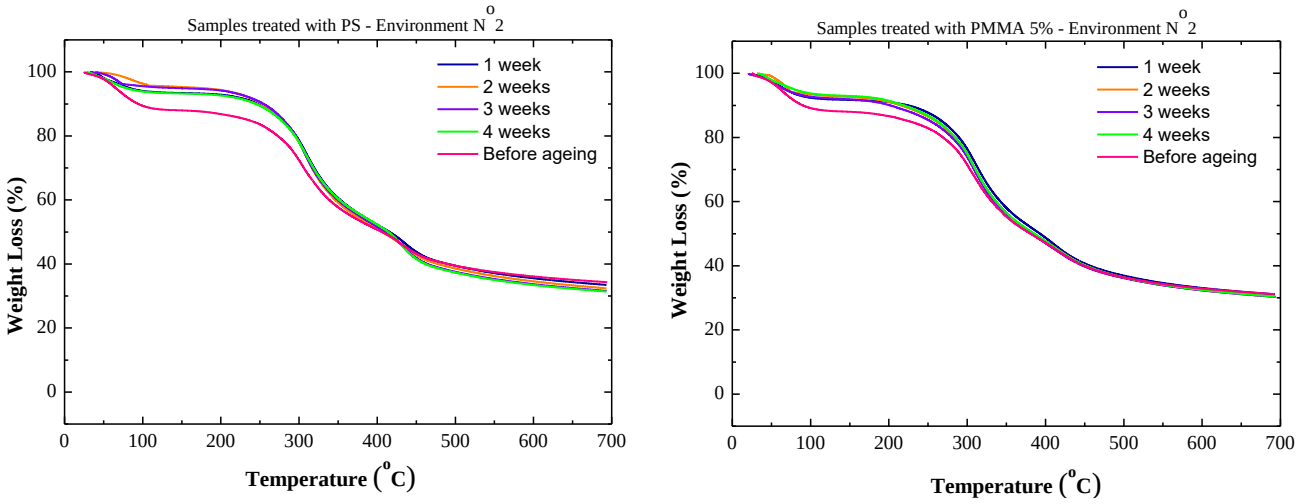
▪ Οι κυματάριθμοι του φάσματος του πολυστυρενίου (PS), που μαρτυρούν την ύπαρξη του στα 538, 696 και 753 cm^{-1} κάνουν την εμφάνισή τους με σημαντική μείωση της έντασης η οποία αυξάνεται όσο περνάει ο χρόνος, όπως και στα 1025, αλλά και στα 1456 και 1486 cm^{-1} από τις οποίες καλύπτονται οι κορυφές των ταννινών και των αμιδίων, αντιστοίχως, ξεκινάνε με μειωμένη ένταση στη $1^{η}$ εβδομάδα και αυξάνονται όταν φτάσουν στην $4^{η}$. Από την κορυφή στα 1600 cm^{-1} και μετά, ακολουθεί μια μείωση της απορρόφησης μέχρι τα 2849cm^{-1} , όπου η βαθειά καμπύλη αντικαθιστάται από μικρές κορυφές στους 2849, 2921, 3024, 3058 και 3081 κυματαρίθμους χαμηλής έντασης, οι οποίοι με τη σειρά τους τείνουν να αυξηθούν πλησιάζονται το πριν τη γήρανση δείγμα.

▪ Στο δείγμα με PMMA παρατηρούνται ορισμένες πολυπλοκότερες αλλαγές, οι οποίες ποικίλουν. Αναλυτικότερα, η πρώτη εβδομάδα ξεκινάει με μείωση της ζώνης στα 400-600 και μια μικρής έντασης κορυφή στα 478. Συγκεκριμένα, κοινές αλλαγές παρατηρούνται στην κορυφή στα 747 cm^{-1} η οποία αυξάνεται όσο παλαιώνεται το δείγμα και χαρακτηρίζει το χλωροφόρμιο, όπως επίσης και οι κορυφές στα 844, 961, 989, 1128 και 1728 cm^{-1}, με την τελευταία να αποδίδεται στην ομάδα καρβονυλίου των τμημάτων PMMA. Τέλος, έχουμε την ολική μείωση της κορυφής στα 1611 από την $1^{η}$, $2^{η}$ και $4^{η}$ εβδομάδας δείγματα**.** Το δείγμα της $3^{ης}$ εβδομάδας δεν καταχωρήθηκε λόγω λανθασμένης λήψης.

Να σημειωθεί ότι στα φάσματα της ανωτέρω τεχνικής δεν σημειώνονται οι κυματάριθμοι μέσα στα πλαίσια λόγω μη ευδιάκριτης εικόνας.

3.4.5. TGA (Thermogravimetric Analysis)





Εικόνα 3.4.5.1. *Διάγραμμα Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) για τα τρία δείγματα μετά την επιταχυνόμενη γήρανση α) δέρμα χωρίς επίστρωση, β) δέρμα με επίστρωση PS και γ) δέρμα με επίστρωση PMMA , όπως φαίνονται με τη σειρά παράταξης*

Η διεργασία που λαμβάνει χώρα μεταξύ της θερμοκρασίας δωματίου και των 100 °C χαρακτηρίζεται ως ενδόθερμη σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ενώ μια δεύτερη διαδικασία αρχίζει γύρω στους 240 °C. Ωστόσο, η προέλευση της δεύτερης καμπύλης είναι ένα αμφιλεγόμενο θέμα για ορισμένους μελετητές, οι οποίοι θεώρησαν ότι η τιμή της θερμοκρασίας τήξης εξαρτάται από το βαθμό διασύνδεσης και την αποικοδόμηση υλικών με βάση το κολλαγόνο. Η πιο λογική παρατήρηση είναι η εξής: τα δείγματα δίχως επίστρωση εμφανίζουν το μηχανισμό γήρανσης καθώς οι καμπύλες μετακινούνται προς τα πάνω, ενώ τα δείγματα δερμάτων και με τις δυο επιστρώσεις δίνουν ομοιόμορφα αποτελέσματα, επιθυμητά σε εμάς, αποτρέποντας κατά ένα μέρος τη μεταβολή της γήρανσης τους σε σχέση με τα πρώτα. Τέλος, σημειωτέα είναι η μικρή κορυφή από τους 410 μέχρι τους 430 °C, στο διάγραμμα του δείγματος με επίστρωση PS, μετά από την φθίνουσα κλίση που ξεκινάει στους 300 °C, η οποία εμφανίστηκε και στο αντίστοιχο δείγμα πριν τη γήρανση. [20]

3.5. Αποτελέσματα – Συμπεράσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων

Κατόπιν ολοκλήρωσης των προκαταρκτικών και των επαναληπτικών μετρήσεων των δειγμάτων μας, φτάνουμε στο σημείο των αποτελεσμάτων και της εκτίμησής τους. Πιο αναλυτικά, στην παρούσα φάση θα παρουσιαστούν και θα σχολιαστούν τα δεδομένα που λάβαμε, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα και η ανάλυση του δέρματος βιβλιοδεσίας, πριν και μετά την επιταχυνόμενη γήρανση, χωρίς καμία πολυμερική επίστρωση στην επιφάνεια του δέρματος, αλλά και τα δείγματα με τη χρήση των πολυμερικών υλικών PS και PMMA στην επιφάνειά τους, αντίστοιχα.

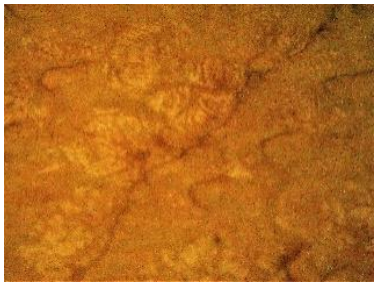
Τα δείγματα που μελετήθηκαν και ανήκουν στην κατηγορία δίχως πολυμερική επίστρωση αποτελούν τον «οδηγό» στην παρούσα διπλωματική εργασία. Στόχος μας είναι η μελέτη τους σε μακροσκοπικό και μικροσκοπικό επίπεδο έτσι ώστε να μελετήσουμε τη δομή τους στην αρχική τους κατάσταση όπως επίσης και τη συμπεριφορά τους ή τις αλλαγές που υφίστανται μετά την τεχνητή επιταχυνόμενη γήρανση. Σε κάθε μία από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν θα επικεντρωθούμε στα στοιχεία που μας ενδιαφέρουν και θα συγκρίνουμε τις αρχικές καταστάσεις των δειγμάτων με αυτές των δυο διαφορετικών περιβαλλόντων που επιλέχθηκαν.

• Οπτική μικροσκοπία

Η πρώτη μέτρηση που πραγματοποιήθηκε ήταν η οπτική μκροσκοπία, η οποία μας παρέχει πληροφορίες για την επιφανειακή κατάσταση των δειγμάτων προσφέροντας μια πρώτη εικόνα στον ερευνητή. Συγκεκριμένα, το δέρμα που παραλήφθηκε από το βυρσοδεψείο σχεδιασμένο και κατασκευασμένο για χρήση βιβλιοδεσίας, έχει ήδη υποστεί μια επεξεργασία λόγω της διαδικασίας παρασκευής του και λόγω της χρήσης χημικών και μη συστατικών, οπότε και αναμένεται ένα πρώτο στάδιο μικρής έντασης φθοράς. Παρατηρούνται τα χαρακτηριστικά που απαρτίζουν ένα είδος δέρματος από αίγα δηλαδή εμφανίζονται γραμμές πόρων, οι οποίες είναι παράλληλες και βρίσκονται σε αυλακιές του κοκκώδους στρώματος, το οποίο παρουσιάζει πολλές παραλλαγές ενώ οι πόροι είναι μεσαίου μεγέθους. [Εικόνα 3.5.1]

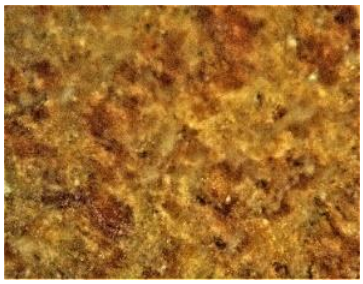
Αρχικά να αναφέρουμε ότι ο διαλύτης χλωροφορμίου, που χρησιμοποιήθκε κατά τη διαδικασία πολυμερικής επίστρωσης, δεν επηρεάζει τα δείγματα των δερμάτων, κάτι το οποίο πιστοποιήθηκε με τις εξετάσεις τόσο της οπτικής μικροσκοπίας αλλά και της υπέρυθρης φασματοσκοπίας ATR-IR. Τα εξωτερικά χαρακτηριστικά τόσο των δερμάτων χωρίς επίστρωση όσο και αυτών με πολυμερικά υμένια στην επιφάνεια τους δεν παρουσίασαν αλλαγές από τη γήρανση στο πρώτο περιβάλλον, καθώς οι τιμές των παραμέτρων του περιβάλλοντος δεν ήταν έντονες. Η δομή και η συνοχή της επιφάνειάς τους παρέμεινε σχεδόν ανεπηρέαστη, ενώ δεν παρατηρείται κάποια έντονη μεταβολή ή διάσπαση των ινών κολλαγόνου, κάτι το οποίο θα οδηγούσε σε αλλοίωση των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών [Εικόνα 3.5.2.] Οι επιλεγμένες παράμετροι του δεύτερου περιβάλλοντος, ως πιο έντονες ως προς τη θέρμανση των δειγμάτων για 24h στους 100 ^{o}C, διατηρούν μεν σε καλά επίπεδα το δείγμα, αλλά οι αλλαγές που συμβαίνουν στην εξωτερική τους μορφή είναι περισσότερο εμφανείς. Έστω για παράδειγμα το δείγμα με πολυμερική επίστρωση PS με τη σειρά εμφάνισης εικόνων πριν την επιταχυνόμενη γήρανση, αλλά και μετά από αυτήν και στα δυο είδη παραμέτρων στις 4 εβδομάδες αντίστοιχα.

Δείγματα με επιφανειακή επίστρωση PS



Εικόνα 3.5.1. *Δείγμα πριν τη γήρανση*

Εικόνα 3.5.2. *Δείγμα μετά τη γήρανση-Περιβάλλον Nº1*



Εικόνα 3.5.3. *Δείγμα μετά τη γήρανση-Περιβάλλον Nº2*

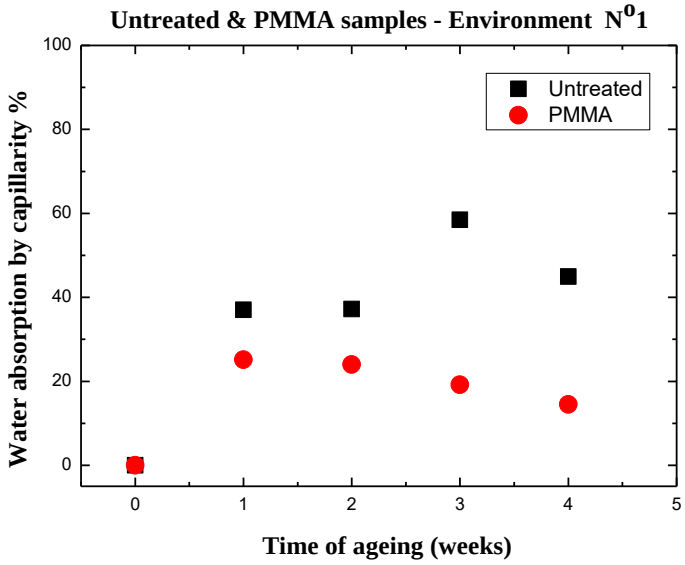
Όπως παρατηρούμε, το δείγμα που διαφέρει είναι αυτό στο δεύτερο περιβάλλον λόγω της έντονης θέρμανσης στην οποία υποβλήθηκε [Εικόνα 3.5.3.]. Με τη θέρμανση αυτή, οι ίνες κολλαγόνου συρρικνώθηκαν προκαλώντας την απώλεια συνοχής στα ανώτερα στρώματα της επιδερμίδας που είναι εμφανή σε εμάς. Στις άθικτες ίνες, η ελικοειδής δομή με τα συσπειρωμένα μικροϊνίδια και τις μικρές ίνες είναι ορατή, καθώς η υγρασία κάνει τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του δείγματος πιο εμφανή.

• Τριχοειδής υδαταπορρόφηση - Water capillary absorption

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για όλους τους συνδυασμούς δειγμάτων που μελετήθηκαν ενώ όλα τα αποτελέσματα παρουσιάζουν την ποσότητα του νερού που απορροφήθηκε από τα δείγματα σε ποσοστό επι τοις εκατό, (water absorption of capillarity*100) σε συνάρτηση με το χρόνο. Το ποσοστό απορρόφησης ύδατος κάθε υποστρώματος μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης, ήταν διαφορετικός σε κάθε περίπτωση. Όπως φαίνεται, από την παραπάνω παρατήρηση συμπεραίνεται

ότι το πολυμερικό υμένιο στην επιφάνεια του δέρματος καθορίζει το βαθμό προστασίας στην τριχοειδή απορρόφηση, χωρίς να υπάρχει υπερυδροφοβικότητα άρα και μεγάλος αποκλεισμός της τριχοειδούς απορρόφησης του νερού, αλλά όπως σημειώθηκε καθυστέρηση της απορρόφησης ή αλλιώς απορρόφηση ύδατος σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από ότι σε δείγματα δίχως πολυμερικό υμένιο.

Δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα από τα οποία μπορεί να γίνει κατανοητή η προαναφερόμενη επεξήγηση είναι αυτή των δειγμάτων δίχως πολυμερική επίστρωση (untreated) και αυτών με επίστρωση πολυ μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA) για το πρώτο περιβάλλον γήρανσης και για τις 4 εβδομάδες, για την 1η ώρα μέτρησης κάθε δείγματος. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι το δέρμα χωρίς κάλυψη έχει την τάση να προσροφά μεγαλύτερη ποσότητα νερού από το δείγμα με την επίστρωση. Η επίστρωση που χρησιμοποιήθηκε λοιπόν, έχει επίδραση στο κομμάτι της προσρόφησης υγρασίας, όχι εξ'ολοκλήρου αλλά σε μεγάλη κλίμακα, κάτι το οποίο παρατηρούμε και στις δυο παραμέτρους που μελετήσαμε.



Εικόνα 3.5.4. *Αποτελέσματα τριχοειδούς υδαταπορρόφησης των δειγμάτων χωρίς πολυμερική επίστρωση (untreated) και αυτών με επίστρωση PMMA για την 1η ώρα μέτρησης ύστερα από τη γήρανση στις παραμέτρους του Περιβάλλοντος N°1*

• Χρωματομετρία - Colorimetry CIEL*a*b*

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας πριν την τεχνητή επιταχυνόμενη γήρανση, δείχνουν πολύ μικρές διαφορές στο χρώμα φανερώνοντας ότι τα πολυμερικά υμένια δεν επηρεάζουν σημαντικά το το χρώμα των δερμάτων. Πιο συγκεκριμένα, για τους δυο συνδυασμούς πολυμερούς/υποστρώματος που εξετάστηκαν η μεταβολή του χρώματος ήταν 1<ΔΕ*<10, η οποία οφείλεται κυρίως σε ελάττωση της φωτεινότητας δηλαδή την παράμετρο L* των δοκιμίων αλλά και μεταβολή της παραμέτρου a* ως προς την κόκκινη απόχρωση, καθώς λόγω της έντονης θέρμανσης στο δεύτερο περιβάλλον τείνει να αυξηθεί. Επομένως, αξίζει να σημειωθεί ότι για μεγαλύτερη από 5% συγκέντρωση του πολυμερικού διαλύματος, η χρωματική μεταβολή των δειγμάτων θα αυξανόταν επηρεάζοντας σε μεγαλύτερο βαθμό τη φωτεινότητα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ύστερα από τη γήρανση των δειγμάτων, παρουσιάσαν μια αλλαγή τόσο ως προς τη φωτεινότητα αλλά και μια διαφοροποίηση της έντασης του χρώματος, μια κατάσταση που επιφέρεται από την αλλοίωση του κολλαγόνου του δέρματος και την αφαίρεση της υπάρχουσας υγρασίας του (διάσπαση και αλλοίωση ινών, ψαθυρροποίηση, συρρίκνωση).

• Φασματοσκοπία Υπερύθρου με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflection, ATR)

Η μοναδική δομή του κολλαγόνου προσδίδει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και χημική σταθερότητα στο δέρμα. Παρόλα αυτά, οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και της υγρασίας, η ακτινοβολία του φωτός, η έκθεση σε αέριους ρύπους και οι μικροοργανισμοί επιτείνουν τη δομή του, η οποία σταδιακά επιδεινώνεται με το χρόνο. Οι κύριοι μηχανισμοί φθοράς που επηρεάζουν το κολλαγόνο, είναι η μετουσίωση, η οξείδωση και η υδρόλυση. Εκτός από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, τις μηχανικές καταπονήσεις καθώς και τις λανθασμένες συμπεριφορές αποκατάστασης, οι φυσικές καταστροφές (πλημμύρες, σεισμοί και ακραίες θερμοκρασίες), μπορούν να συμβάλουν περαιτέρω στην επιδείνωση των αντικειμένων αυτών, όπως προαναφέρθηκε και στην παράγραφο 1.3 του πρώτου κεφαλαίου .

Η φασματοσκοπική μελέτη επβεβαίωσε κάποιες αλλαγές που συμβαίνουν ή δεν συμβαίνουν στη δομή των δερμάτων κατά την εφαρμογή τους στις διαφορετικές παραμέτρους του πρωτοκόλλου. Η σύγκριση των φασμάτων από τη μελέτη του φαινομένου επιταχυνόμενης γήρανσης βοήθησε έτσι ώστε να εντοπιστεί ο συγκεκριμένος χρόνος όπου εμφανίζονται οι συγκεκριμένες αλλοιώσεις στη μοριακή δομή του υλικού, παρουσιάζοντας μεν και ορισμένες φορές μη αναμενόμενα αποτελέσματα τα οποία δεν ακολουθούσαν τον κανόνα. Τα δύο διαφορετικά περιβάλλοντα επιλέχθηκαν με σκοπό τη μελέτη του αποτελέσματος που θα απέδιδε καθένα από αυτά, λόγως της διαφορετικότητάς τους στο σημείο της έντονης θέρμανσης. Το δέρμα ως υλικό έχει την τάση να απορροφά αναγκαίες ή να εκτονώνει περιττές ποσότητες θερμοκρασίας ή υγρασίας αντίστοιχα, τις οποίες χρειάζεται για να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση. Οι τιμές λοιπόν, υγρασίας και θερμοκρασίας που ορίστηκαν για τις εβδομάδες 1 ως 4, δίνουν την ώθηση στο υλικό μας να αποκτήσει σταθερές τιμές, όπως προσδιορίζουν και τα αποτελέσματα των φασμάτων που λάβαμε. Ειδικότερα το πρώτο περιβάλλον το οποίο αντικατοπτρίζει περιοχές φύλαξης σε ένα κλειστό χώρο, όπως ένας θάλαμος μουσείου, δεν επιφέρει αλλαγές στη δομή του υλικού αλλά ούτε και στην εξωτερική εμφάνιση του όπως μελετήθηκε με άλλες μεθόδους. Στο δεύτερο περιβάλλον ωστόσο, η δομική αλλαγή σε συγκεκριμένα σημεία του φάσματος είναι εμφανής ενώ με το πέρασμα του χρόνου και όταν το δείγμα εκτίθεται σε σταθερές τιμές ύστερα από τη θέρμανση στους 100 ^{o}C τείνει να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση. Ένα σημαντικό φαινόμενο για το υλικό μας το οποίο μας ανοίγει το δρόμο για μεγαλύτερη και αναλυτικότερη μελλοντική έρευνα.

Το πώς μπορεί να εντοπιστεί ο μηχανισμός γήρανσης σε κάθε δείγμα, γίνεται αντιληπτό από την ένταση των κορυφών του φάσματος ανάλογα τις μεταβολές που έχει υποστεί. Στα φάσματα όλων των δειγμάτων πριν τη γήρανση και σε αυτά του πρώτου περιβάλλοντος δεν παρατηρούνται αλλοιώσεις ή μεταβολές, αντιθέτως σε ένα σταθερό παραμετρικά περιβάλλον το δέρμα τείνει να έχει πιο σταθερή δομή μορφολογικά. Στις παραμέτρους του δευτέρου περιβάλλοντος ωστόσο τα φάσματα εμφανίζουν τη διαφορά στην ένταση χαρακτηριστικών κορυφών τους, και έπειτα όσο το διάστημα παραμονής στο θάλαμο παρατείνεται το δέρμα τείνει να επιστρέψει στην αρχική του δομή. [Εικόνα 3.4.5.1.]

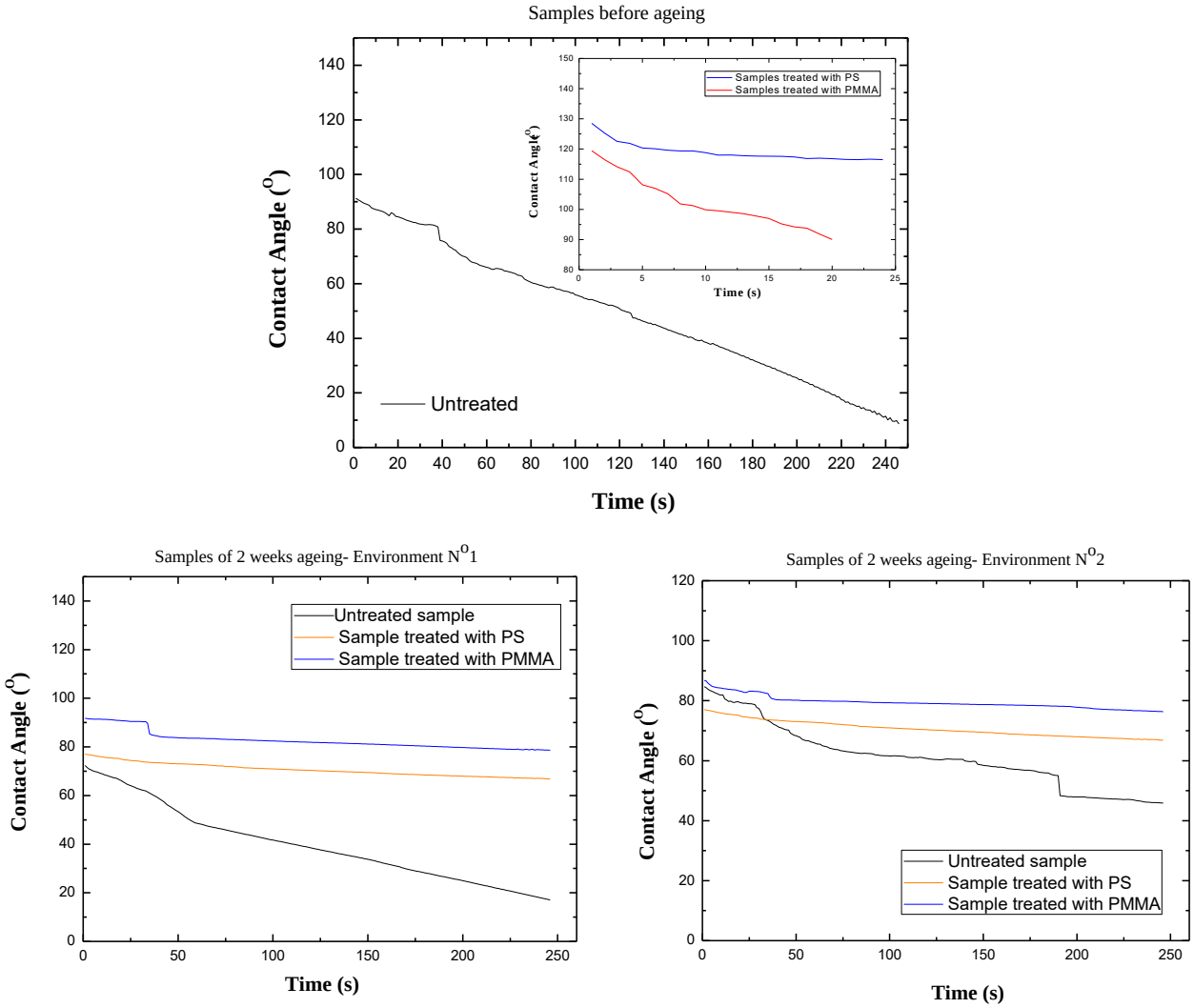
3.5.1. Παράρτημα Ι – Συμπληρωματικές μετρήσεις με τις τεχνικές Μέτρηση Γωνίας Επαφής (Contact angle measurements) & Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy)

• Μέτρηση Γωνίας Επαφής (Contact angle measurements)

Στην παρούσα μέτρηση, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν αντιπροσωπευτικά δείγματα ώστε να λάβουμε μια πληρέστερη εικόνα της κατάστασης και να έχουμε συγκρίσιμα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν τα τρια δείγματα πριν από τη γήρανση αλλά και τα τρία αυτά στις 2 εβδομάδες γήρανσής του από κάθε περιβάλλον που εφαρμόστηκαν.

Παρατηρήθηκε ότι η υδροφοβικότητα των δερμάτων δεν επιτεύχθηκε σε δραστικά επίπεδα, αυτό που όμως σημειώθηκε ήταν ότι ο χρόνος που απορροφήθηκε η σταγόνα στις δυο περιπτώσεις των δειγμάτων με τα πολυμερικά υμένια ως επίστρωση ήταν μεγαλύτερος σε σχέση με αυτόν του αρχικού δείγματος χωρίς επίστρωση. Παρατηρούμε ότι στις παραμέτρους που υπέστη το δέρμα μετά τις πιο

έντονες διεργασίες που του προσδώθηκαν στο δεύτερο περιβάλλον, περνάει σε ένα άλλο στάδιο στο οποίο έχουν προκληθεί φθορά και αλλοιώσεις σε μικρό βαθμό, τόσο στο εσωτερικό του όσο και στην επιφάνειά του, για το δείγμα δίχως επίστρωση, για το δείγμα με επίστρωση PS και για το δείγμα με επίστρωση PMMA. Και στην προκειμένη περίπτωση, η υδροφοβικότητα δεν μεταβλήθηκε, θετικό στοιχείο ακόμη και μετά από την πιο έντονη θέρμανση η οποία θα μπορούσε να τη μεταβάλλει, αλλά σημειώθηκε και πάλι ο μεγαλυτερος βαθμός επιβραδυνόμενης απορρόφησης της σταγόνας στα δείγματα με προστατευτική επίστρωση από ότι στα δείγματα δίχως αυτήν. Στα παρακάτω διαγράμματα της Εικόνας 3.5.1.1. σημειώνεται η γωνία επαφής του κάθε δείγματος σε σχέση με το χρόνο σε δευτερόλεπτα. Το φαινόμενο όπου η σταγόνα νερού απορροφάται σε μεγαλύτερη χρονική περίοδο φαίνεται καλύτερα στα διαγράμματα. Η μαύρη γραμμή που αντιπροσωπεύει το δέρμα χωρίς την επίστρωση έχει γενικότερα μια απότομη καθοδική πορεία ενώ οι πορτοκαλί και μπλε γραμμές των πολυμερικών υλικών PS και PMMA αντίστοιχα, απορροφούνται πολύ αργά, καθώς το υλικό έχει εισχωρήσει στα ανώτερα στρώματα των πόρων της επιφάνειας, εμποδίζοντας την προσρόφηση προς το εσωτερικό, λειτουργώντας σαν προστατευτική ασπίδα. [21,22] Για την καλύτερη κατανόηση των προαναφερόμενων λήφθηκαν πολλαπλά καρέ κατά την εναπόθεση της σταγόνας ύδατος, όπου μπορεί να παρατηρηθεί η χρονική διαφορά απορρόφησης από το κάθε δείγμα, ωστόσο στην παρούσα εργασία το βίντεο δεν μπορεί να τοποθετηθεί για ευνόητους λόγους.

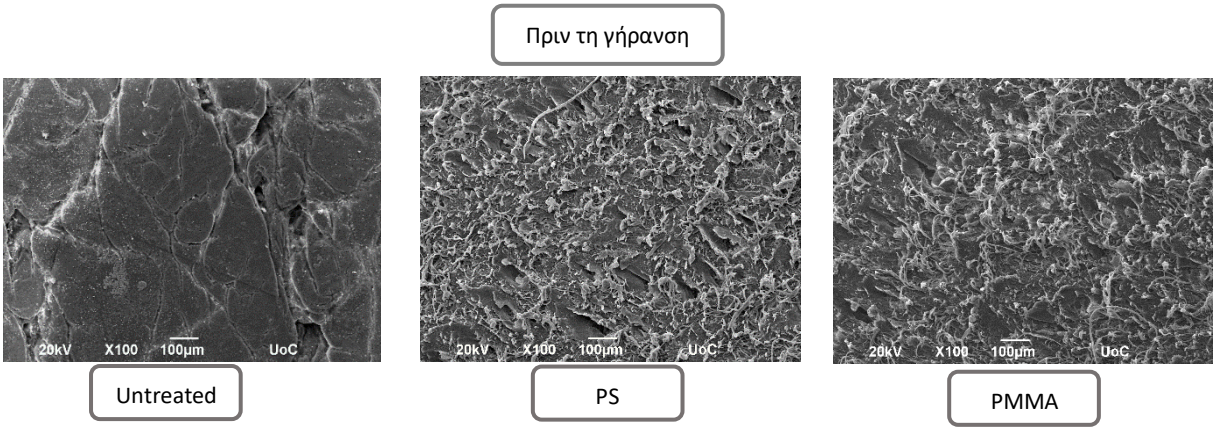


Εικόνα 3.5.1.1. *Διάγραμμα μέτρησης γωνίας επαφής δειγμάτων σε συναρτηση με το χρόνο για τα δείγματα α) πριν την γήρανση, β) για τα δείγματα της 2ης εβδομάδας γήρανσης του περιβάλλοντος No1 και γ) για τα δείγματα της 2ης εβδομάδας γήρανσης του περιβάλλοντος No2*

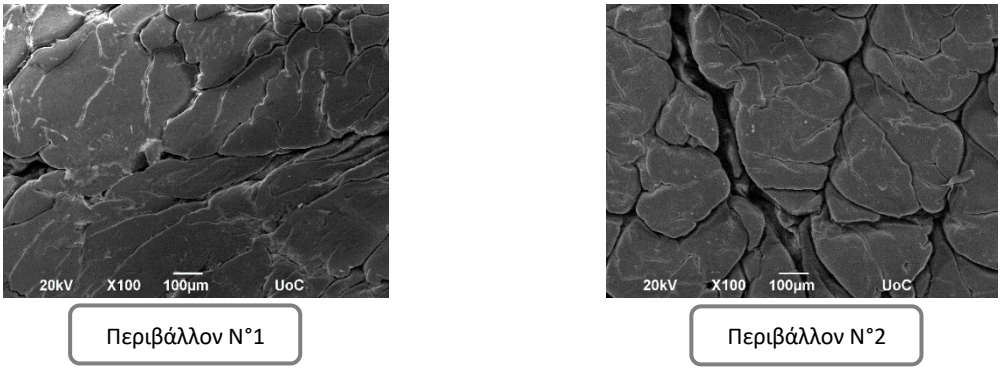
• Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι μια τεχνική απεικόνισης υψηλής ανάλυσης που συνήθως χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς, συμπεριλαμβανομένης και της αξιολόγησης ζημιών των έργων τέχνης. Η μορφολογική εξέταση αποκαλύπτει την αποδυνάμωση ή τη γενικότερη αλλαγή της ιεραρχικής οργάνωσης των ινών του κολλαγόνου και ως εκ τούτου αποτελεί μέσο παρακολούθησης των επιπτώσεων της τεχνητής επιταχυνόμενης γήρανσης σε υλικά με κύριο συστατικό το κολλαγόνο και την αποτελεσματικότητα των προστατευτικών επιστρώσεων με πολυμερικά υλικά.

Τα δέρματα πριν τη γήρανση χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα αναφοράς και χαρακτηρίζονται από ολοκληρωμένες δομές, ενώ καθώς επιταχύνεται η γήρανση οδήγησε σε διάφορες αλλαγές ανάλογα με το τύπο και το χρόνο των συντελεστών φθοράς που εφαρμόζονται. Λόγω της παράθεσης σε σταθερές τιμές περιβάλλοντος, τα δείγματα απέκτησαν μια ομαλότερη μορφή πόρων, δείχνοντας πόσο εύκολα μπορεί το δέρμα να προσαρμοστεί ως υλικό [Εικόνα 3.5.1.2.]. Παραθέτονται εξίσου και τα δείγματα με πολυμερικά υμένια, τα οποία προσφέρουν μια εντονότερη κάλυψη των πόρων των δερμάτων αλλά και μια ομοιογένεια στην επιφάνειά τους. Στην Εικόνα 3.5.1.3. παρατηρείται σημαντική αλλοίωση που ξεκινάει από την διόγκωση των ινών και μια τελική γυαλιστερή επιφάνεια των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε θέρμανση (100 °C και έπειτα σε 35 °C και 40% RH). Ωστόσο, επειδή με το πέρασμα του χρόνου οι πολυμερικές επιστρώσεις και των δύο πολυμερών που χρησιμοποιήσαμε, αφομοιώνονται ομαλά ανάμεσα στους πόρους του δέρματος, εμφανίζεται μια «απαλή» και ομοιόρφη επιφάνεια, στην οποία συνετέλεσαν οι περιβαλλοντικές παράμετροι που ακολούθησαν. Το ινώδες δίκτυο με τις ίνες κολλαγόνου με καθαρά περιγράμματα και αιχμηρές άκρες, υποδηλώνει ότι η φθορά περιορίζεται σε ένα μάλλον λεπτό στρώμα επιφάνειας. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με τις τεχνικές ATR και TGA που επιβεβαιώνουν την παρουσία της καλής δομής του κολλαγόνου ακόμη και μετά από 4 εβδομάδες. [21,22]



Εικόνα 3.5.1.2. *Αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM για το δείγμα χωρίς επίστρωση (untreated), με επίστρωση PS και PMMA πριν από τη γήρανση, σε μεγέθυνση x100*



Εικόνα 3.5.1.3. *Αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM για το δείγμα χωρίς επίστρωση (untreated) μετά από γήρανση στη δεύτερη εβδομάδα κάθε περιβάλλοντος, σε μεγέθυνση x100*

Όπως φαίνεται στις παραπάνω εικόνες, οι πόροι και γενικότερα η δομή στο αρχικό δείγμα έχουν μικρή σχέση μεταξύ τους και πιο εύθραυστη μορφή. Ένα ευρύτερο πάχος της επιφανειακής στοιβάδας του δέρματος (πιο διογκωμένο) μπορεί να χαρακτηριστεί ως μεγαλύτερη ευελιξία από το κολλαγόνο, από οτι σε χαμηλότερα επίπεδα. Το δείγμα στο δεύτερο περιβάλλον γήρανσης έχει μεγαλύτερη περιοχή διαχωρισμού και κενά μεταξύ πόρων από εκείνους του πρώτου, οι σχισμές είναι περισσότερες, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στην απώλεια της υγρασίας και της επίδραση της θερμότητας με αποτέλεσμα την καταστροφή των ινών κολλαγόνου. [21,22]

Συνοψίζοντας λοιπόν, μπορούμε να αναγνωρίσουμε τη χρησιμότητα και των δύο αυτών τεχνικών στη μελέτη του δέρματος βιβλιοδεσίας και του δέρματος γενικότερα καθώς μας παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για την επιφάνεια αλλά και τη καταλληλότητα των πολυμερικών υλικών αντίστοιχα. Στόχος είναι η χρήση και εφαρμογή αυτών των τεχνικών αλλά και τον προαναφερόμενων του δευτέρου κεφαλαίου, σε μελλοντικές μελέτες και η πιο αναλυτική και διεξοδική έρευνα των δειγμάτων με τη χρήση τους.

3.6. Βιβλιογραφία

[1] B. M. Haines, *Parchment: The physical and chemical characteristics of parchment and the materials used in its conservation*, Northampton: The Leather Conservation Centre, **1999**

[2] P. C. Hiemenz, T. P.Lodge, *Χημεία Πολυμερών*, Απόδοση στα ελληνικά: Σ. Βράτολης, Η. Κακουλίδης, Θ.Πρεβεδώρος, επιστημονική επιμέλεια Σπύρος Χ. Αναστασιάδης, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, **2014**

[3] R. Larsen, *Microanalysis of parchment*, London: Archetype, **2002**

[4] E. Badea, D.V.Poulsen Sommer, K. M. Axelsson, G. Della Gatta, R. Larsen, *Standardised methods for damage ranking in parchment: from microscopic evaluation to collagen denaturation assessment*, Preservation Science 9, **2009**, pp. 97-109

[5] A. Tsakalof, P. Manoudis, I. Karapanagiotis, I. Chryssoulakis, C. Panayiotou, *Assessment of synthetic polymeric coatings for the protection and preservation of stone monuments*, Journal of Cultural Heritage, Science Direct, **2007**, pp 69-72

[6] Π. Μανούδης , Διδακτορική διατριβή, *Μελέτη και αξιολόγηση προστατευτικών επιστρώσεων για την επιφανειακή συντήρηση και προστασία μνημείων πολιτισμού*, Θεσσαλονίκη, **2009**

[7] P. J. Flory, R. R. Garrett, *Phase Transitions in Collagen and Gelatin Systems*, J. Am. Chem. *Soc.*, 80 (18), **1958**, pp 4836–4845

[8] Y. Okamoto, K. Saeki, *Phase transition of collagen and gelatin*, Kolloid Z Polymer, **1964**

[9] R. Larsen, *STEP Leather Project: Evaluation of the Correlation between Natural and Artificial Aging of Vegetable Tanned Leather and Determination of Parameters for Standardization of an Artificial Aging Method Protection and Conservation of European Cultural Heritage Research Report No. 1*, The Royal Danish Academy of Fine Arts, Copenhagen, Denmark, **1994**

[10] H. G. M. Edwards, F. R. Perez, *Application of Fourier transform Raman spectroscopy to the characterization of parchment and vellum II – Effect of biodeterioration and chemical deterioration on spectral interpretation*, Journal of Raman Spectroscopy, **2004,** pp. 35:754-760

[11] P. Budrugeac, A. Cucos, L. Miu, *The use of thermal analysis methods for authentication and conservation state determination of historical and/or cultural objects manufactured from leather*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 104, **2011**, pp. 439–450

[12] M. Manfredi, G. Bearman, F. France, P. Shor, E. Marengo, *Quantitative multispectral imaging for the detection of parchment ageing caused by light: A comparison with ATR-FTIR, GC-MS and TGA analyses*, International Journal of Conservation Science, Volume 6, issue 1, **2015**, pp. 3-14

[13] R. Larsen, D. V. Poulsen, M. Vest, L. Jensen, *Amino Acid Analysis of new and historical Parchments*, Micro Analysis of parchment (EU project: SMT4-CT96-2106), Archetype publications, London, pp. 93-99

[14] R. Larsen, *Improved Damage Assessment of Parchment (IDAP), Assessment, data collection and sharing of knowledge,* The Royal Danish Academy of Fine Arts, Copenhagen, Denmark, **2007**

[15] R. M. Ahmed, *Optical Study on Poly(methylmethacrylate)/Poly(vinyl acetate) Blends*, Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Photoenergy, Physics Department, Faculty of Science, Zagazig University, Zagazig 44519, Egypt, **2009**

[16] E. Badea, W. Vetter, I. Petroviciu, C. Carsote, L. Miu, M. Schreiner, G. Della Gatta, *How parchment responds to temperature and relative humidity: a combined micro DSC, MHT, SEM and ATR-FTIR study*, Proceedings Book of ICAMS 2012, Certex Publishers, ISSN 2068- 0783, Bucharest**, 2012**, pp. 487-492

[17] Προσωπικές σημειώσεις μαθήματος «Φυσικοχημικές Μέθοδοι Ανάλυσης» κατά τη διάρκεια φοίτησης στην Ανώτατη Εκκλησιαστική Ακαδημία, υπεύθυνοι καθηγητές Δρ. Καραπαναγιώτης, Δρ. Μανούδης, **2012-14**

[18] S. E. Glassford, B. Byrne, S. G. Kazarian, *Recent applications of ATR FTIR spectroscopy and imaging to proteins*, Biochimica et Biophysica Acta, **2013**, pp. 2849-2858

[19] J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers, Chichester, **2000**, pp. 10815-10837

[20] A. Ershad-Langroudi, A. Mirmontahai, *Thermal analysis on historical leather bookbinding treated with PEG and hydroxyapatite nanoparticles,* J Therm Anal Calorim, Budapest, Hungary, **2015**, pp. 120:1119–1127

[21] Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου, Δ. Αχιλιάς, Δ. Μπικιάρης., *Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη**, 2009**

[22] A. J. Long, *Polymer Impregnation and its effect on the rupture properties of Leather*, British School of Leather Technology, Doctor of Philosophy, University of Leicester, **1998**

Περίληψη - επίλογος

Το κλειδί της επιτυχίας των κατασκευασμένων από δέρμα αντικειμένων βρίσκεται στην περίπλοκη δομή τους που αποτελείται κατά κύριο λόγο (95%) από ένα πυκνό δίκτυο ινών κολλαγόνου αποτελούμενο από μια σειρά ιεραρχημένων υποδομών: μόρια, ινίδια και ίνες. Τα δομικά στοιχεία των ινιδίων κολλαγόνου (πλάτους περίπου 120 nm και αρκετά μικρά σε μήκος) είναι μόρια κολλαγόνου που σχηματίζονται από δεξιόστροφες περιελίξεις γύρω από έναν κοινό άξονα τριών αριστερόστροφων ελίκων (α-αλυσίδων) αποτελούμενων από 1300-1700 αμινοξέα η κάθε μια. Η διάταξη τριπλής έλικας (μήκους 285 nm και διαμέτρου 1,4 nm) κατασκευασμένη από μια επαναλαμβανόμενη τριπλέτα (GXY), όπου το G είναι γλυκίνη και τα X και Y είναι συχνά προλίνη ή υδροξυπρολίνη, σταθεροποιείται με εκτεταμένους δεσμούς υδρογόνου, συνδεδεμένους με υπολείμματα υδροξυπρολίνης, ομοιοπολικούς δεσμούς, ιοντικούς δεσμούς, αναπτύσσοντας ένα υδρόφοβο περιβάλλον μεταξύ των γειτονικών πολυπεπτιδικών αλυσίδων. Μέσα στα ινίδια, τα μόρια κολλαγόνου είναι ταξινομημένα σε άξονες, παρουσιάζοντας ένα κλιμακωτό «πακετάρισμα» με κάθε μόριο μετατοπισμένο σε απόσταση D σε σχέση με τον γείτονά του. Η συνένωση των μορίων κολλαγόνου σταθεροποιείται μέσω των δεσμών υδρογόνου και ενδομοριακών εγκάρσιων συνδέσεων. Οι εγκάρσιες συνδέσεις στο κολλαγόνο I προέρχονται από την λυσίνη οι οποίες εμφανίζονται κυρίως στο ενήλικο δέρμα, ή ως υδροξυλυσίνη, που εμφανίζεται κυρίως στο εμβρυϊκό δέρμα. Οι διαμοριακές διασυνδέσεις μπορούν να ωριμάσουν σε ζωντανούς ιστούς για να παρέχουν περαιτέρω σταθεροποίηση. Μπορεί επίσης να υπάρχει συσσώρευση σταυροειδών δεσμών και έτσι, να αυξάνει τη θερμοδυναμική σταθερότητα του ιστού του κολλαγόνου αυξάνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για τη μετουσίωση του ινιδίου κολλαγόνου. Η αυξημένη ποσότητα κολλαγόνου και των ειδικά διασταυρωμένων δεσμών σε ζωντανούς ιστούς είναι περιορισμένη λόγω της λειτουργικότητας τους, ωστόσο, η διασταύρωση μετά τη σφαγή του ζώου μπορεί να προχωρήσει μέχρι το σημείο όπου ο ιστός και το υλικό μπορεί να γίνουν εύθραυστα. Τα ινίδια οργανώνονται λιγότερο ειδικά σε δέσμες για να σχηματίσουν ίνες κολλαγόνου και τελικά οι ίνες κολλαγόνου σχηματίζουν ιστό κολλαγόνου. Στο δέρμα, τα ινίδια κολλαγόνου γενικά σχηματίζονται δισδιάστατα στο επίπεδο και οι ίνες κολλαγόνου συσσωματώνονται για να σχηματίσουν παχείς δεσμούς, ενώ παράλληλα αλληλεπικαλύπτονται παρέχοντας μηχανική αντοχή σε διάφορες κατευθύνσεις, αν και ο προσανατολισμός της ίνας εξαρτάται από το πού βρίσκονται οι ίνες στο δέρμα του ζώου, το είδος και την ηλικία του. Τα άλλα συστατικά που περιέχονται στο δέρμα είναι η λεγόμενη κρυσταλλική ουσία, ένα μείγμα βλεννοπολυσακχαριτών, βλεννοπρωτεϊνών, άλλων μη ινωδών πρωτεϊνών, λιπιδίων και άλλων μικρότερων οργανικών ενώσεων, ανθρακικού ασβεστίου από φυσικό ασβεστόλιθο, ελαστίνη και κερατίνη από υπολείμματα τριχών και τριχών.

Η οξείδωση και η υδρόλυση ως σημαντικότερες μορφές διάβρωσης των δερμάτινων αντικειμένων, οδηγούν στην καταστροφή της ιεραρχικής δομής του κολλαγόνου και στην προοδευτική μετατροπή του σε ζελατίνη (gelatinization) και διαταραγμένες δομές τυχαίων κυλίνδρων που οδηγούν σε μηχανική ευθραυστότητα. Η σταυροσύνδεση (cross-linking) μπορεί επίσης να συμβεί κατά τη διάρκεια ξηρής θέρμανσης λόγω αφυδάτωσης που ωθεί τα μόρια κολλαγόνου πιο κοντά, οδηγώντας σε ευθραυστότητα και στην πρόκληση απώλειας υλικού. Από την άλλη πλευρά, υπό τη συνδυασμένη επίδραση της υγρασίας και της θερμοκρασίας, γενικά λαμβάνει χώρα η ζελατινοποίηση. Η υψηλή θερμοκρασία προκαλεί μοριακές αναδιατάξεις που μπορούν να προκαλέσουν διάσπαση των δεσμών υδρογόνου και να αποσταθεροποιήσουν την οργανωμένη με κολλαγόνο δομή. Θα πρέπει να τονιστεί ότι, εκτός από τις πολλές μεταβλητές που συμβάλλουν στην επιδείνωση του αντικειμένου, κάθε στοιχείο, λόγω προέλευσης και κατασκευής, είναι μοναδικό, οπότε η εκτίμηση της κατάστασης στην οποία βρίσκεται θα πρέπει να γίνεται με βάση τα δικά του ατομικά χαρακτηριστικά. Για τους προαναφερόμενους λόγους, νέες καινοτόμες ιδέες και λύσεις έπρεπε να μελετηθούν και να παρουσιαστούν με στόχο την προστασία των αντικειμένων πολιτισμικής κληρονομιάς.

Τα πολυμερικά υλικά σε δέρματα είναι μια σημαντική «επινόηση» ως τεχνική καθώς μπορεί να οδηγήσει στη βελτίωση ορισμένων φυσικών ιδιοτήτων τους. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί αυτή

η βελτίωση, σε πιο αρχικά στάδια εφαρμογής πολυμερών σε δέρματα, τα εμπότιζαν σε διάλυμα πολυμερούς, σύμφωνα με πηγές από τη βιβλιογραφία, κατά τη διάρκεια της παρασκευής τους. Αυτό μπορούσε να πραγματοποιηθεί φυσικά ή χημικά, με τη χρήση θερμότητας και πίεσης. Υπήρχαν δύο κατηγορίες αδιαβροχοποίησης για το δέρμα και αυτές ονομάζονταν ανοικτά και κλειστά συστήματα (open/close systems), ανάλογα με τη διαδικασία που επιλέγονταν. Τα κλειστά συστήματα παρήχαν αντοχή στο νερό γεμίζοντας τη δερμάτινη δομή με έλαια και λίπη. Αυτά είχαν πολλά μειονεκτήματα, συμπεριλαμβανομένης της κακής διαπερατότητας των υδρατμών και της τάσης για λιπαρές εκκρίσεις αλλά και την ανάπτυξη μούχλας. Τα ανοικτά συστήματα βασίζονταν στις ίνες που ήταν επικαλυμμένες με υδρόφοβο παράγοντα, ο οποίος εμποδίζε την απορρόφηση και τη μεταφορά του νερού και η μελέτη τους έχει γίνει από τους Stanley και Langridge (1996) χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Οι μέθοδοι αυτές ωστόσο προκαλούσαν την αύξηση της πρόσφυσης του δέρματος και άλλα προβλήματα που κατέστησαν την τεχνική ακατάλληλη για προστατευτικούς λόγους.[27] Με το πέρασμα του χρόνου και την αναγκαιότητα της διατήρησης ιστορικών αντικειμένων από δέρμα τέθηκε η ανάγκη για συντήρηση των ήδη υπάρχοντων αντικειμένων με νέες μεθόδους, μια εξ'αυτών με πολυμερικά υλικά. Λαμβάνοντας υπόψιν όλες τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη «ζωή» και καλή διατήρηση ενός δερμάτινου υλικού, ερευνητές και μελετητές κατέληξαν στο ότι για να μπορέσει ένα υλικό να χαρακτηριστεί ως προστατευτικό για το δέρμα ιστορικής σημασίας και όχι μόνο, έπρεπε να πληροί κάποιες σημαντικές προϋποθέσεις:

• Η χρήση δραστικών ουσιών πρέπει να ελαχιστοποιείται ή να αποφεύγεται κατά την επεξεργασία
• Το διάλυμα δεν πρέπει να φυλάσσεται για παρατεταμένο χρονικό διάστημα πριν από την εφαρμογή για πιθανούς λόγους όπως η γήρανση του
• Να έχει καθορισμένο pH.
• Να έχει σταθερά υψηλή υδρόφοβη απόδοση
• Το μέγεθος σωματιδίων (εάν εμπεριέχονται) πρέπει να ελέγχεται όπως και η θερμοκρασία διατήρησής τους
• Η συνολική διείσδυση πρέπει να επιτευχθεί ως τα επιθυμητά στρώματα του υλικού
• Η δομή να μην επηρεάσει τη στεγανοποίηση του δέρματος αλλά και τις υπόλοιπες ιδιότητές τους στο βαθμό που αυτό είναι δυνατό
•Να επιφέρει τις λιγότερες δυνατό επιφανειακές/μορφολογικές αλλοιώσεις στο υλικό
•Να μελέταται η χρονική αντοχή του
•Να πληροί ιδιότητες που επιθυμούνται σε κάθε περίπτωση, όπως υδροφοβικότητα, αντιμικροβιακή δράση κ.α

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τα δείγματα δέρματων τα οποία έχουν ως βασικό συστατικό το κολλαγόνο, τόσο των νέων όσο και των τεχνητά γηρασμένων στην εργασία μας, επέτρεψαν την ανάπτυξη ενός πρωτοκόλλου αξιολόγησης ζημιών για δέρματα. Η εφαρμογή πρωτοκόλλου σε αντικείμενα κληρονομιάς από δέρμα εξαρτάται από: i) τη δυνατότητα δειγματοληψίας και την ποσότητα του δείγματος και ii) την πρόσβαση στις φυσικοχημικές τεχνικές.
Υπάρχουν πολλές μελέτες σχετικά με την εφαρμογή διαφόρων αναλυτικών μεθόδων για τον χαρακτηρισμό των δερμάτων και της γήρανσης, μερικές μη καταστρεπτικές (οπτική, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, περίθλαση ακτίνων X, φασματικές μεθόδους: υπέρυθρη, υπεριώδης ορατή φασματοσκοπία) (TGA), διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (DSC), διαφορική μηχανική ανάλυση (DMA), θερμομηχανική ανάλυση (TMA) κ.α. Εάν η δειγματοληψία δεν είναι δυνατή, η αξιολόγηση ενός αντικειμένου από δέρμα επιτυγχάνεται μη καταστρεπτικά, μέσω οπτικής ανάλυσης και υπέρυθρης φασματοσκοπίας με εξασθενημένη ολική αντανάκλαση (FTIR-ATR). Πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με το επίπεδο βλάβης των υλικών με κύριο συστατικό το κολλαγόνο μπορούν να εξαχθούν μικρο-καταστρεπτικά, δηλαδή με δειγματοληψία. Σε ιδανικές συνθήκες, όπου υπάρχουν περίπου 5 mg δείγματος και πρόσβαση σε όλους τους αναλυτικούς εξοπλισμούς, η υποβάθμιση του αντικειμένου κληρονομιάς θα πρέπει να αξιολογείται τόσο μη καταστρεπτικά όσο και μικροκαταστρεπτικά, προκειμένου να επιτευχθεί ακριβής και πλήρης εικόνα της βλάβης της δομής του κολλαγόνου σε περγαμηνή ή δέρμα.

Ενώ είναι γνωστά πολλά για τη δομή των δερμάτινων αντικειμένων, για τα φαινόμενα γήρανσης και για τις συνθήκες που μπορούν να προκαλέσουν ζημιά, υπάρχει έλλειψη γνώσης σχετικά με τις διεργασίες αποικοδόμησης τους προκειμένου να αποφευχθούν μη αναστρέψιμες βλάβες. Αυτή η υποβάθμιση σχετίζεται ειδικότερα με τις επιπτώσεις γήρανσης που προκαλούνται από την έκθεση σε συγκεκριμένες παραμέτρους θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας.
Η φυσική εμφάνιση του δέρματος επηρεάζεται από τις κλιματικές συνθήκες που υπάρχουν στο χώρο στον οποίο βρίσκεται. Με τη βοήθεια των θαλάμων προσομοίωσης των περιβαλλοντικών παραμέτρων και την τεχνητή επιταχυνόμενη γήρανση έχουμε καταφέρει ως ένα επίπεδο να μελετήσουμε τον τρόπο και τους μηχανισμούς με τους οποίους αποικοδομείται το βασικό συστατικό του υλικού μας, το κολλαγόνο. Το κολλαγόνο αλλοιώνεται ως αποτέλεσμα των μεταβολών που υφίσταται τόσο στη μοριακή του δομή όσο και στην ιεραρχία της ενδομοριακής του οργάνωσης (ινίδια, ίνες). Η ετερογενής φύση των δερμάτων καθιστά δύσκολη τη συσχέτιση της φθοράς με τις ζημιές, καθώς η επίδραση ενός συγκεκριμένου παράγοντα επιδείνωσης κατανέμεται στα διάφορα διαρθρωτικά επίπεδα του κολλαγόνου του. Επιπλέον, ο αξιόπιστος προσδιορισμός των αιτιών των ζημιών παρεμποδίζεται από τη ρύπανση, τις επεμβατικές μεταχειρίσεις και άλλους παράγοντες. Παρά τις δυσκολίες αυτές, οι μεταβολές των φυσικών και χημικών παραμέτρων των δερμάτων που προκαλούνται από την αλληλεπίδραση τους με το περιβάλλον μπορούν να ανίχνευθούν με τη χρήση συγκεκριμένων βημάτων μελέτης της αλλοίωσης τους.
Οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης των δειγμάτων μας επέτρεψαν να μελετήσουμε τις διαφορές μεταξύ των δειγμάτων που έχουν υποστεί γήρανση στις παραμέτρους του πρώτου περιβάλλοντος, δηλαδή σε φυσιολογικές θερμοκρασίες σε σχέση με τα δείγματα του περιβάλλοντος στο οποίο τα δείγματα υπέστησαν πρώτα απότομη θέρμανση στους 100 °C. Η γήρανση ξηρής θερμότητας μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερο βαθμό εγκάρσιας σύνδεσης εντός της μοριακής δομής του κολλαγόνου, καθώς η διάσπαση της δομής του πεπτιδίου του κολλαγόνου μπορεί να λάβει χώρα σε μεγάλο βαθμό σε αυτές τις συνθήκες γήρανσης απ'ότι με φυσιολογικές παραμέτρους. Η γήρανση ξηρής θερμότητας απομακρύνει το μεγαλύτερο μέρος του νερού από τη δομή του κολλαγόνου αφήνοντας τα μόρια σε στενή επαφή με τις βέλτιστες δυνατότητες αντιδράσεων σταυρωτής σύνδεσης (cross-liking) στο μοριακό επίπεδο. Απέναντι στη γήρανση της ξηρής θερμότητας, τα δείγματα που έχουν υποστεί γήρανση υπό ήπιες συνθήκες το νερό διατηρείται στη δομή του κολλαγόνου. Τα μόρια νερού μπορούν να διατηρήσουν τα μόρια κολλαγόνου μεταξύ τους και έτσι να αποτρέψουν τον σχηματισμό διασταυρωμένων δεσμών. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την υψηλή ευαισθησία του δέρματος στην υγρασία και τη θερμότητα.

Ο στόχος κάθε μεταπτυχιακής μελέτης είναι να δημιουργεί νέα ερωτήματα και να γίνεται κίνητρο για επιπλέον επιστημονική έρευνα. Θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και άλλες φυσικοχημικές μέθοδοι οι οποίες να ενδείκνυται για περαιτέρω μελέτη των δειγμάτων μας αλλά και των πολυμερικών υλικών, όπως και περισσότερα είδη δειγμάτων. Λόγω του περιορισμένου χρόνου όμως και της έκτασης που πρέπει να κατέχει μια μεταπτυχιακή εργασία περιοριστήκαμε σε όσα αναφέρθηκαν στην παρούσα φάση.