



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Μ. Π. Σ. «ΧΩΡΟΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΟΜΗΜΕΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»

Β' ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: «ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΙΣΤΟΡΙΚΟΥ ΔΟΜΗΜΕΝΟΥ

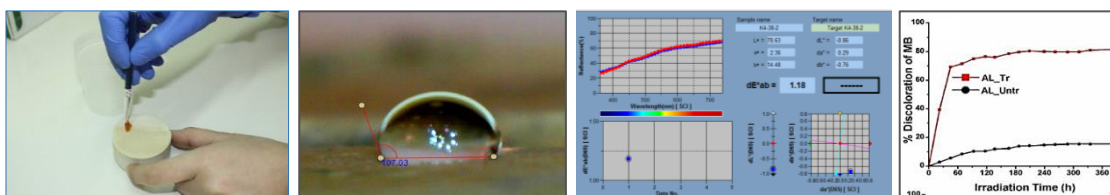
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΜΕ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ»

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΓΧΡΟΝΗΣ ΔΟΜΗΣΗΣ

## ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# «ΕΞΥΠΝΑ ΥΛΙΚΑ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΠΩΡΟΛΙΘΩΝ, ΜΑΡΜΑΡΩΝ, ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΟΙΧΟΓΡΑΦΙΩΝ»

ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΟΥ ΠΙΠΙΝΑ – ΣΥΝΤΗΡΗΤΡΙΑ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ & ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ



ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΡΙΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΠΑΓΩΝΑ ΜΑΡΑΒΕΛΑΚΗ

ΧΑΝΙΑ - ΙΟΥΝΙΟΣ 2018

## Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες .....	4
Περίληψη .....	6
1 Εισαγωγή - Θεωρητικό μέρος .....	8
1.1. Φθορές λίθων και κονιαμάτων – Αιτίες πρόκλησής τους .....	8
1.2. Επιθυμητές ιδιότητες στερεωτικών – προστατευτικών υλικών .....	9
1.3. Νανο-τεχνολογία .....	10
1.4. Σκοπός εργασίας.....	11
2 Πειραματικό μέρος.....	11
2.1. Μέθοδοι αξιολόγησης των ιδιοτήτων των δομικών υλικών.....	11
2.1.1. Μακροσκοπική παρατήρηση .....	11
2.1.2. Εξέταση με στερεοσκόπιο .....	11
2.1.3. Έλεγχος των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ορατού .....	12
2.1.4. Έλεγχος της συνοχής των επιφανειών εύθρυπτων υλικών με Scotch tape Test ....	13
2.1.5. Υπολογισμός της υδροφοβικότητας μέσω της μέτρησης της γωνίας επαφής σταγόνας επιφάνειας (Contact Angle) .....	14
2.1.6. Μέθοδος προσδιορισμού του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης και υδαταπορρόφησης των υλικών (WCA).....	15
2.1.7. Έλεγχος της διαπερατότητας υδρατμών – Υπολογισμός του συντελεστή Διαπνοής (WVP) .....	17
2.1.8. Υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας με τη χρήση υπερήχων .....	18
2.1.9. Φασματοσκοπία υπέρυθρου τύπου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) .....	18
3 Σύνθεση – ιδιότητες των υπό εξέταση υλικών.....	23
3.1. Surfapore FX .....	23
3.2. SP + T.....	26
3.3. Προετοιμασία των υποστρωμάτων εφαρμογής των υλικών .....	29
3.4. Εφαρμογή του SurfaPore FX SB . .....	29
3.4.1. Υποστρώματα εφαρμογής του υλικού .....	29
3.4.2. Τρόπος εφαρμογής του Surfapore FX SB.....	30
3.4.3. Εφαρμογή του Surfapore FX στο πεδίο .....	31
3.4.4. Εφαρμογή σε τοιχογραφίες .....	38

3.5.	Εφαρμογή των SP και T .....	40
3.5.1.	Υποστρώματα εφαρμογής υλικών .....	40
4	Αποτελέσματα και σχολιασμός .....	41
4.1.	Μετά την εφαρμογή του Surfapore FX SB .....	41
4.1.1.	Μέτρηση της μάζας κολλοειδούς προϊόντος που απορροφάται (Up take) και μέτρηση της τελικής μάζας του προκύπτοντος πηκτώματος (Residue) .....	41
4.1.2.	Φωτογράφιση – Μακροσκοπική γενική παρατήρηση .....	42
4.1.3.	Φωτογράφιση της επιφάνειας με στερεομικροσκόπιο .....	43
4.1.4.	Έλεγχος της μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας με φασματοφωτόμετρο ορατού .....	47
4.1.5.	Εφαρμογή της μεθόδου υπολογισμού της υδροφοβικότητας μέσω της μέτρησης των γωνιών επαφής επιφάνειας – σταγόνας (Contact Angle) .....	48
4.1.6.	Υπολογισμός της μεταβολής του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης και της υδαταπορρόφησης των δοκιμών (WCA) .....	49
4.1.7.	Υπολογισμός του συντελεστή διαπνοής και της διαπερατότητας υδρατμών μέσα από τα υποστρώματα (WVP) .....	50
4.1.8.	Εφαρμογή Scotch tape test .....	51
4.1.9.	Υπολογισμός της μεταβολής του μέτρου ελαστικότητας με τη χρήση υπερήχων .....	52
4.1.10.	Έρευνα της δημιουργίας παραπροϊόντων με αναλύσεις FTIR .....	53
4.1.11.	Εκτίμηση της συμπεριφοράς του Surfapore FX SB .....	54
4.2.	Μετά την εφαρμογή των SP και T .....	54
4.2.1.	Μέτρηση Up take .....	54
4.2.2.	Φωτογράφιση με μικρο-στερεοσκόπιο .....	55
4.2.3.	Έλεγχος των χρωματικών παραμέτρων με φασματοφωτόμετρο ορατού .....	57
4.2.4.	Υπολογισμός της υδροφοβικότητας μέσω της μέτρησης των γωνιών επαφής επιφάνειας – σταγόνας (Contact Angle) .....	59
4.2.5.	Υπολογισμός της μεταβολής του Συντελεστή Τριχοειδούς Αναρρίχησης και της Σχετικής Απορρόφησης των δοκιμών .....	60
4.2.6.	Εφαρμογή Scotch Tape Test .....	63
4.2.7.	Έλεγχος της αυτο-καθαριστικής δράσης των υλικών .....	63
4.2.7.1	Προσομοίωση των οργανικών ρύπων στις επιφάνειες των δοκιμών .....	63
4.2.7.2	Μακροσκοπική παρατήρηση του αποχρωματισμού του (MB) – Σύγκριση Treated – Untreated δοκιμών .....	65

4.2.7.3	Σταδιακός έλεγχος των χρωματικών παραμέτρων με φασματο-φωτόμετρο ορατού.....	67
4.2.7.4	Μικροσκοπική παρατήρηση και φωτογράφιση της επιφάνειας των δοκιμίων .....	68
4.2.7.5	Αξιολόγηση της χρήσης των SP και T .....	72
5	Συμπεράσματα – Τελική αποτίμηση των προϊόντων .....	73
6	Βιβλιογραφία .....	75

## Ευχαριστίες

Η συγκεκριμένη μελέτη αποτελεί την μεταπτυχιακή μου διατριβή στο τμήμα Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Χώρος, Σχεδιασμός και Δομημένο Περιβάλλον», της κατεύθυνσης: «Ολοκληρωμένη προστασία ιστορικού δομημένου περιβάλλοντος με προηγμένες τεχνολογίες και υλικά» της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης. Περιέλαβε σημαντικό πειραματικό μέρος, το οποίο πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο «Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης (ΥΛΠΟΚ)» του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Κατά την εκπόνησή της είχα την τιμή να κατατοπιστώ για τις μεθόδους που στη συνέχεια εφαρμόστηκαν και την λειτουργία του εργαστηρίου, καθώς και να συνεργαστώ άψογα με την κ. Χρυσή Καπριδάκη, Διδάκτορα της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών και επιβλέπουσα των πειραματικών διαδικασιών του εργαστηρίου ΥΛΠΟΚ, μια εξαιρετική επιστήμονα και ιδιαίτερα γλυκιά προσωπικότητα, την οποία ευχαριστώ πολύ.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Δ/ντή του Εργαστηρίου Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας, για την ευγένεια και την προθυμία του να καλύψει κάθε ανάγκη χημικών αναλύσεων που προέκυπταν καθώς και τον κ. Ιωάννη Καραπαναγιώτη, Αναπληρωτή Καθηγητή, Διευθυντή του Προγράμματος Διαχείρισης Εκκλησιαστικών Κειμηλίων, Ανώτατης Εκκλησιαστικής Ακαδημίας Θεσσαλονίκης για την συμβολή σε πειραματικό και θεωρητικό επίπεδο σε αυτή την εργασία.

Σημαντικά συνέβαλαν στην πληρότητα της εργασίας, η άδεια εφαρμογής των υπό εξέταση υλικών στο πεδίο από την Εφορεία Αρχαιοτήτων Χανίων, καθώς και η αποστολή ειδικά διαμορφωμένων δοκιμών πρόθυμα και άμεσα, από την Επιτροπή Ακροπόλεως ώστε προχωρήσει η έρευνά μας.

Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, καθοριστικό ρόλο έπαιξε και η άψογη συνεργασία με την κ. Κ.Καπετανάκη και τις προπτυχιακές φοιτήτριες κκ. Π.Δανιά, Ε.Νταουντάκη, Ν.Σταυρουλάκη, Β.Δημητρίου, ενώ σε επίπεδο ψυχολογικής υποστήριξης κάθε φορά που το είχα ανάγκη, ήμουν τυχερή που είχα στο πλάι μου σε κάθε δυσκολία τις εξαιρετικές μου φίλες Θεανώ, Αγγελική κι Αναστασία.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ οφείλω πάνω απ' όλα στην επιβλέπουσα καθηγήτριά μου κ. Νόννη Μαραβελάκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών και Δ/ντρια του ΥΛΠΟΚ. Ήταν πάντα δίπλα μου, άμεσα κατατοπιστική σε κάθε απορία μου, υποστηρικτική στις περιπτώσεις που η αγωνία μου και το άγχος δυσκόλευαν το έργο μου και πάντα με την εξαιρετική ικανότητα σύνθετους όρους και πολύπλοκες πληροφορίες να τις

μεταδίδει απλά και κατανοητά, ειδικά με το δεδομένο ότι λόγω ειδικότητας και ηλικίας δεν διέθετα σε επαρκή βαθμό το ανάλογο γνωστικό υπόβαθρο.

Τέλος, αξίζει να ευχαριστήσω το σύζυγο και τα παιδιά μου, για την υπομονή τους και για τον προσωπικό μου χρόνο που τους στερήσα. Ελπίζω όμως να έχω σταθεί αξιοπρεπές παράδειγμα για τον 14χρονο γιό μου και της 10χρονης κόρης μου σε ότι αφορά τους μελλοντικούς τους στόχους και την μόρφωσή τους!!!

## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα: «Εξυπνα υλικά νανοτεχνολογίας για την προστασία πωρόλιθων, μαρμάρων, κονιαμάτων και τοιχογραφιών», πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Χώρος, Σχεδιασμός και Δομημένο Περιβάλλον», της κατεύθυνσης: «Ολοκληρωμένη προστασία ιστορικού δομημένου περιβάλλοντος με προηγμένες τεχνολογίες και υλικά» της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης. Περιέλαβε σημαντικό πειραματικό μέρος, το οποίο πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο «Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης» του Πολυτεχνείου Κρήτης» όπου ερευνήθηκαν υλικά με προστατευτική δράση σε δομικά υλικά αρχιτεκτονικών κατασκευών, μνημείων και σύγχρονων κτιρίων. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν

α) Η συμπεριφορά ενός καινοτόμου υβριδικού νανο-υλικού για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων και την αύξηση της ανθεκτικότητας ασβεστόλιθων και ασβεστοκονιαμάτων, του Surfapore FX SB

β) Η αποτίμηση της δραστηριότητάς των προϊόντων SP και T, οικολογικών νανοςύνθετων υλικών με προστατευτική, στερεωτική και αυτο-καθαριστική δράση [1].

Στην παρούσα μελέτη, έγινε εφαρμογή των υπό εξέταση υλικών σε δοκίμια από διάφορα υλικά, ώστε να εκτιμηθεί η συμπεριφορά τους σε υποστρώματα με διαφορετικά χαρακτηριστικά, σύσταση και πορώδες. Η αποτελεσματικότητα τους αποτιμήθηκε μέσα από μια σειρά μεθόδων αξιολόγησης, καθιερωμένες από τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN, όπως:

- Η διαμόρφωση των χαρακτηριστικών της επιφάνειας των δοκιμών σε ότι αφορά:
  - Την μακροσκοπική τους εικόνα,
  - Τη δομή της επιφάνειας όπως εικονίζεται από μικροσκόπιο,
  - Την υδροφοβικότητά της και
  - Τις χρωματικές παραμέτρους, ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας, αφού η επέμβαση σε έργα τέχνης δεν επιτρέπει χρωματικές αλλοιώσεις
- Την επίτευξη της απαιτούμενης στερέωσης:
  - Την βελτίωση της συνοχής εύθρυπτων επιφανειών
  - Την ενίσχυση της δομής των υποστρωμάτων στο εσωτερικό τους
- Τη διαφοροποίηση του βαθμού υδαταπορρόφησης μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης (WCA)
- Τον έλεγχο της δυνατότητας διαπερατότητας υδρατμών (WVP ) και
- Την πιθανότητα δημιουργίας παραπροϊόντων από την εφαρμογή του Surfapore FX SB, που θα μπορούσε μακροπρόθεσμα να παρουσιάσουν αλλοιώσεις

- Τέλος, ελέγχθηκε η αποτελεσματικότητα των αυτο-καθοριστικών υλικών με προσομοίωση των ρύπων που μπορεί να προσβάλουν τα δομικά υλικά και των συνθηκών του περιβάλλοντός τους.

Τα αποτελέσματα την έρευνας μετά την εφαρμογή των υπό εξέταση υλικών, είναι άκρως ικανοποιητικά. Ενισχύουν πολύ αποτελεσματικά την επιφάνεια και την δομή των φθαρμένων επιφανειών και τις προστατεύουν από μελλοντική φθορά. Ταυτόχρονα, στα υποστρώματα στα οποία εφαρμόζονται προσδίδουν βελτιωμένες ιδιότητες χωρίς να διαταράσσουν τη δομή του συνόλου στο οποίο περιέχονται. Κατά την χρήση τους δεν δημιουργούνται παραπροϊόντα ούτε και μικρορηγματώσεις.

Τα συμπεράσματα αυτά, καθιστούν τα υλικά που μελετήθηκαν ως εξαιρετικά αποτελεσματικά στον τομέα της στερέωσης και προστασίας των δομικών υλικών ιστορικών και μη κατασκευών, ενώ κρίνονται και απολύτως συμβατά και σε ότι αφορά την συντήρηση κι αποκατάσταση λίθων, κονιαμάτων και τοιχογραφιών.



# 1 Εισαγωγή - Θεωρητικό μέρος

## 1.1. Φθορές λίθων και κονιαμάτων – Αιτίες πρόκλησής τους

Οι παράγοντες που συντελούν στη φθορά των δομικών λίθων και των κονιαμάτων των κτιρίων ποικίλουν. Συνήθως οφείλονται σε φυσικούς, χημικούς, βιολογικούς και κλιματολογικούς παράγοντες, ενώ συχνά και η χρήση τους επιβαρύνει την κατάσταση διατήρησής τους [2, 3, 28, 30]. Αναλυτικότερα:

- Η μηχανική αντοχή τους μειώνεται λόγω γήρανσης των υλικών.
- Η μεταφορά, κρυστάλλωση και ανακρυστάλλωση διαλυτών αλάτων που εισέρχονται μέσω της υγρασίας, ειδικά σε συνδυασμό με μικρό πορώδες, δυσχεραίνει την ελεύθερη εξάτμιση του νερού, οδηγεί στην απόθεση και κρυστάλλωση αλάτων στα τοιχώματα των πόρων των δομικών υλικών και κατά συνέπεια στην δημιουργία κρυσταλλικών πιέσεων.
- Οι ακραίες μεταβολές των τιμών της θερμοκρασίας που προκαλούν διαδοχικούς κύκλους ψύξης – απόψυξης του υλικού μεταβάλλουν τον όγκο του νερού που υπάρχει στο εσωτερικό του, με αποτέλεσμα την χαλάρωση της δομής του και δημιουργία ρηγματώσεων μικρής ή μεγάλης έκτασης.
- Η διαρκής έκθεση των δομικών υλικών στον άνεμο που δημιουργεί μια μορφή αμμοβολής όπως και η συνεχής ροή νερού σε κάποιες περιοχές, φθείρει μηχανικά τις επιφάνειές των υλικών.
- Η δράση του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και του διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) της ατμόσφαιρας προκαλούν χημικές φθορές των δομικών λίθων και ιδιαίτερα αυτών με ασβεστολιθική σύσταση (γυψοποίηση του ασβεστόλιθου). Επίσης, η ενανθράκωση αυξάνει το πορώδες του κονιάματος με αποτέλεσμα την αύξηση του ερπυσμού και της ταχύτητας ανάπτυξής του.
- Μικροοργανισμοί, φυτά και ζώα είναι δυνατόν να προκαλέσουν εκτεταμένες ζημιές με την έκκριση ποσοτήτων οργανικών οξέων, με την κατακράτηση νερού, ή ακόμη και με τις μηχανικές τάσεις που δύναται να ασκήσουν, αφού συχνά παρατηρείται το φαινόμενο διείδυσης του ριζικού τμήματος των φυτών στο εσωτερικό κονιαμάτων. Επιπλέον, η σήψη τους δίνει χουμικό οξύ το οποίο προκαλεί διάβρωση του υλικού.
- Οι βλάβες που προέρχονται από σεισμούς, από καθιζήσεις ή δονήσεις του εδάφους μπορεί να είναι καταστρεπτικές για την ευστάθεια του ιστορικού κτιρίου και την αρτιότητα των δομικών του στοιχείων.

- Τέλος, οι επεμβάσεις από τον ανθρώπινο παράγοντα, είτε με πρόθεση να προστατευθούν τα μνημεία (πχ επιχρίσεις, εφαρμογή αδρανών ασύμβατα με τα αρχικά υλικά κ.α.), είτε με σκοπό βεβήλωσής τους (δημιουργία γκράφιτι, μηχανικές καταστροφές, κ.α.).

## 1.2. Επιθυμητές ιδιότητες στερεωτικών – προστατευτικών υλικών

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την στερέωση – προστασία των δομικών υλικών, ειδικά εάν αναφερόμαστε σε υλικά ιστορικών κτιρίων, είναι απαραίτητο να πληρούν μια σειρά από προϋποθέσεις. Ακατάλληλα υλικά μπορεί μακροπρόθεσμα να δημιουργήσουν, στις υπό στερέωση επιφάνειες, προβλήματα πολύ σημαντικότερα από αυτά που καλούνται να επιλύσουν, με ολέθριες συνέπειες για το κτίριο ή το μνημείο. Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να εμφανίζουν τα στερεωτικά υλικά [3, 4, 28, 30] είναι:

- Επαρκές βάθος διείσδυσης, καθώς το προϊόν στερέωσης θα πρέπει να έχει τη δυνατότητα εισχώρησης σε όλο το διαβρωμένο στρώμα έως και στα πρώτα στρώματα του υγιούς τμήματος. Έτσι, επιτυγχάνεται «δέσιμο» μεταξύ των στερεωμένων και των υγιών στρωμάτων, που θα αποτρέψει φαινόμενα αποκόλλησης ή αποφλοίωσης.
- Η εφαρμογή του στερεωτικού υλικού θα πρέπει να έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του λίθου ή του κονιάματος, όπως για παράδειγμα τη θλιπτική και καμπτική αντοχή, την αντοχή σε τριβή και διάβρωση. Ταυτόχρονα όμως, δεν θα πρέπει να προκαλείται υπερενίσχυση και μεταβολή των ιδιοτήτων του υπό στερέωση υλικού, γεγονός του θα μπορούσε να προκαλέσει διατάραξη της ισορροπίας του συνόλου.
- Η στερέωση δεν θα πρέπει να επηρεάζει διαπερατότητα του υλικού σε υδρατμούς. Το αντίθετο θα είχε ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση υγρασίας στο εσωτερικό του αντικειμένου. Παράλληλα, η περιοχή όπου γίνεται η στερέωση θα πρέπει να παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση που προκαλεί το νερό από την ακατέργαστη.
- Γενικά, θα πρέπει να εξασφαλίζεται όσο το δυνατόν παρόμοια συμπεριφορά του στερεωτικού με τα ανόργανα υλικά, ώστε οι περιοχές οι οποίες αποκαθίστανται να έχουν ανάλογες ιδιότητες με τις υπόλοιπες (πχ ο στερεωμένος λίθος θα πρέπει να παρουσιάζει παρόμοιο θερμικό συντελεστή με αυτό του ακατέργαστου λίθου, κάτι που θα προκαλεί ανάλογη συμπεριφορά στις μεταβολές της θερμοκρασίας). Έτσι εξασφαλίζεται η απαραίτητη συνοχή και πορεία στο πέρασμα των χρόνων και στις μεταβολές των διάφορων συνθηκών.
- Σημαντικό, ειδικά για τις περιπτώσεις στερέωσης μνημείων και έργων τέχνης, είναι το στερεωτικό υλικό να μην επιφέρει αλλαγές στην εμφάνιση του κατεργασμένου λίθου ή του κονιάματος, όπως για παράδειγμα στην υφή, το χρώμα, τη στιλπνότητα ή την ανακλαστικότητα.

- Να μην δημιουργούνται παραπροϊόντα και υπολείμματα, με άγνωστες συνέπειες στην πορεία του χρόνου.
  - Το στερεωτικό υλικό θα πρέπει να παρέχει συστατικά που να αποτρέπουν την ανάπτυξη αποικοδομητικών ειδών μικρο-χλωρίδας, βακτηρίων και ανώτερων φυτών.
  - Σημαντικό είναι να είναι εύκολη η εργασιμότητα και η εφαρμογή του υλικού, να μην είναι τοξικό και επικίνδυνο για τον χρήστη καθώς και το κόστος του να μην είναι εξαιρετικά υψηλό.
  - Να μην επιβαρύνει το περιβάλλον είτε κατά την παραγωγή είτε κατά την χρήση του.
- [5, 33]

### 1.3. Νανο-τεχνολογία

Ο όρος Νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100 νανόμετρων, της τάξεως δηλαδή του  $10^{-9}$  μέτρων. Η πρώτη αναφορά στην επιστήμη αυτή έγινε το 1959 από το φυσικό Richard Feynman, ωστόσο με την ανακάλυψη των μικροσκοπίων σάρωσης (Scanning Tunneling Microscope-STM) και (Atomic Force Microscope- AFM) τα οποία παρείχαν τη δυνατότητα απεικόνισης νανοδομών ξεκίνησε ουσιαστικά η έρευνα στον τομέα αυτό. [5, 6]

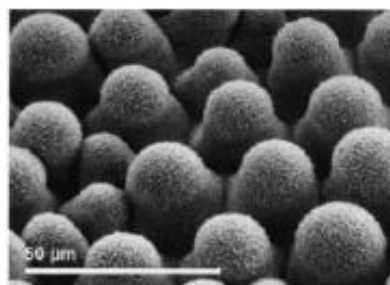
Τα νέα υλικά που δημιουργούνται μέσω της συγκεκριμένης επιστήμης (Νανοϋλικά), κατασκευάζονται σε μοριακό επίπεδο και χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ιδιότητες καθώς εμφανίζουν μοναδικές οπτικές, μαγνητικές, ηλεκτρικές, μηχανικές ακόμα και αντιβακτηριδιακές ιδιότητες, οι οποίες υπερτερούν σε σχέση με τις αντίστοιχες ιδιότητες των συμβατικών υλικών, τις οποίες προσδίδουν και στα δομικά υλικά που εφαρμόζονται. Η σημαντικότερη ιδιότητα που προσδίδουν στις επιφάνειες που εφαρμόζονται είναι η αύξηση της υδροφοβίας τους. Δημιουργώντας επιφανειακά εξογκώματα με μέγεθος περίπου 10  $\mu\text{m}$ , μιμούνται την μορφολογία της επιφάνειας των φύλλων του λωτού και εμποδίζουν την είσοδο του νερού. Για το λόγω αυτό, το φαινόμενο της υπερυδροφοβοποίησης συχνά αναφέρεται και ως “Lotus effect” (Εικ.1 - 2).

Σταδιακά, η χρήση των νανοϋλικών επεκτείνεται στον τομέα την συντήρησης κι αποκατάστασης των μνημείων και των έργων τέχνης, με αποτελέσματα εξαιρετικά και σημαντικά καλύτερων σε σχέση με τα πολυμερή προϊόντα που χρησιμοποιούνταν έως τώρα.

[7]



Εικόνα 1: Σταγόνες νερού πάνω σε φύλλο φυτού Lady's Mantle



Εικόνα 2: Μικρο-νανοδομή στην επιφάνεια φύλλου του λωτού (SEM)

#### 1.4. Σκοπός εργασίας

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας, απετέλεσε ο έλεγχος δύο υβριδικών καινοτόμων νανοϋλικών τα οποία συνετέθησαν στο Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς & Σύγχρονης Δόμησης: του Surfapore FX SB που είναι τροποποιημένη νανοσίλικά με νανο-οξαλικό ασβέστιο και ήδη διατίθεται στο εμπόριο και του STP που αποτελείται από νανοσίλικά με ενσωματωμένο πολύ-δυμεθυλοσιλοξάνιο και νανο-τιτανία.

- Το Surfapore FX SB ενισχύει εύθρυπτα κονιάματα και λίθους και
- Το STP, το οποίο έχει επίσης στερεωτικές ιδιότητες, κυρίως όμως προκαλεί σημαντική υδροφοβία στις επιφάνειες εφαρμογής του, ενώ έχει αυτο-καθαριστική δράση. Η συμπεριφορά του υλικού αυτού (όπως και του Surfapore) έχει εξεταστεί διεξοδικά και σε παλαιότερες μελέτες. Στην συγκεκριμένη περίπτωση όμως ελέγχεται η αποτελεσματικότητά του με μία διαφορετική στρατηγική στην εφαρμογή του, όπου διαχωρίζονται και εφαρμόζονται διαδοχικά τα δύο μέρη του: το υδρόφοβο SP και το αυτο-καθαριστικό T. Επιπλέον θεωρήθηκε σημαντική η εφαρμογή του αυτο-καθαριστικού τμήματος T ως το εξώτατο υμένιο στην επιφάνεια υποστρωμάτων, με σκοπό την ενίσχυση του αυτο-καθαρισμού, αφού η νανο-τιτανία επηρεάζεται άμεσα από το φως.
- Τέλος, εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα και η σταθερότητα συνδυασμού και των τριών υλικών, με εφαρμογή αρχικά του Surfapore και στη συνέχεια των SP και T, σε μεγάλο αριθμό δοκιμών από υλικά διαφόρων συνθέσεων, ώστε τα συμπεράσματά μας να είναι κατά το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικά.

Σημαντικός στόχος της έρευνας περιέλαβε, εκτός από τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας, την εξέταση των ιδιοτήτων που τα υλικά αυτά προσδίδουν στα δοκίμια (αλλοίωση της επιφάνειας εφαρμογής, των μηχανικών ιδιοτήτων του υποστρώματος, κ.α.), μέσα από μια σειρά μεθόδων, βασισμένων σε διεθνή πρότυπα,

προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι η μεταβολή τους περιορίζεται σε επιθυμητά πλαίσια, χωρίς να προκαλεί αλλοιώσεις ή υπερενίσχυση των δομικών υλικών.

## 2 Πειραματικό μέρος

### 2.1. Μέθοδοι αξιολόγησης των ιδιοτήτων των δομικών υλικών

#### 2.1.1. Μακροσκοπική παρατήρηση

Σημαντικές πληροφορίες για το κατά πόσο επηρεάζεται η επιφάνεια των δοκιμών από την εφαρμογή των υλικών, παρέχει η μακροσκοπική παρατήρηση και η φωτογράφησή τους πριν και μετά την εφαρμογή. Με τον τρόπο αυτό εντοπίζονται μεταβολές στο χρώμα της επιφάνειας, πιθανές γυαλάδες ή λεκέδες, στοιχεία απαραίτητα για να κριθεί η καταλληλότητα των υλικών στερέωσης και προστασίας, ειδικά εάν αυτά προορίζονται για μνημεία και ιστορικά κτίρια.

#### 2.1.2. Εξέταση με στερεοσκόπιο

Η παρατήρηση και φωτογράφιση με μικροσκόπιο, επιτρέπει τον έλεγχο των επιφανειών με μεγάλη λεπτομέρεια. Υπάρχει η δυνατότητα εντοπισμού διάφορων στοιχείων (κρυστάλλων, ρηγματώσεων, συσσωματώσεων κ.α.), που ενώ δεν είναι αντιληπτά δια γυμνού οφθαλμού και δεν επηρεάζουν την εικόνα της επιφάνειας, συμβάλουν όμως καθοριστικά στην ανθεκτικότητα και στην αποτελεσματικότητα των εφαρμοζόμενων υλικών. Η εξέταση της επιφάνειας των δοκιμών έγινε με σταθερό μικροσκόπιο και με φορητό USB μικροσκόπιο Dino Lite.



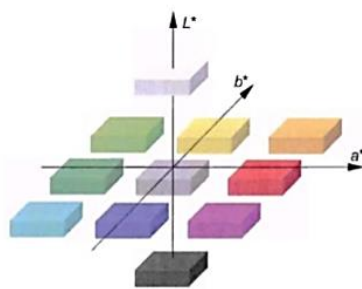
Εικόνα 3: Σταθερό στερεομικροσκόπιο



Εικόνα 4: Φορητό μικροσκόπιο Dino Lite

### 2.1.3. Έλεγχος των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ορατού

Η Φασματοφωτομετρία ορατού (Colorimetry) είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων (πριν και μετά την κατεργασία) και την εκτίμηση της επίδρασης των υλικών στερέωσης και προστασίας από αισθητική άποψη, χρησιμοποιώντας τον ενιαίο χρωματικό χώρο CIE L\*a\*b\* του 1976.[8]



Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση του ενιαίου χρωματικού χώρου CIE Lab [23]

Συγκεκριμένα, γίνεται μέτρηση της περιοχής πριν την επέμβαση, η οποία επαναλαμβάνεται στο ίδιο σημείο μετά την εφαρμογή του εκάστοτε υλικού. Με χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού, υπολογίζονται οι μεταβολές της ανακλαστικότητας των επιφανειών και των τιμών L\* που δηλώνει την φωτεινότητα, a\* την απόχρωση πράσινου → κόκκινου και b\* την απόχρωση μπλε → κίτρινο. [6] Η συνολική χρωματική μεταβολή, υπολογίζεται από τον τύπο:

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

Όπου  $\Delta L^* = L^* \text{ treated} - L^* \text{ untreated}$

$\Delta a^* = a^* \text{ treated} - a^* \text{ untreated}$

$\Delta b^* = b^* \text{ treated} - b^* \text{ untreated}$

Τιμές του  $\Delta E^* < 3$  δεν είναι αντιληπτές από το ανθρώπινο μάτι. Εάν  $\Delta E^* = 3-5$  σημαίνει ότι υπάρχει χρωματική μεταβολή ανάμεσα στα συγκρινόμενα δείγματα αλλά είναι ανεκτή, ενώ εάν  $\Delta E^* > 5$ , η απόκλιση είναι σημαντική και μη αποδεκτή για μεταβολές ειδικά σε μνημεία ή έργα τέχνης.

Η μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων στα υπό εξέταση δοκίμια έγινε με τη χρήση φασματοφωτομέτρου Konica Minolta, CM-2600d, Vis, προσαρμοσμένο με ένα φωτιστικό D65 σε προβολή 8 μοιρών, σε ένα εύρος μήκους κύματος από 360 έως 740 nm. Ο υπολογισμός της

μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων έγινε βάσει του προτύπου **UNI-EN 15886:2010.218**.

[19]



*Εικόνα 6: Φασματοφωτόμετρο Konica Minolta*

#### 2.1.4. Έλεγχος της συνοχής των επιφανειών εύθρυπτων υλικών με Scotch tape Test

Το Scotch tape test είναι μία τεχνική ελέγχου της συνοχής της επιφάνειας εύθρυπτων δομικών υλικών. Κολητική ταινία εφαρμόζεται στην υπό εξέταση επιφάνεια και υπολογίζεται η ποσότητα του υλικού που αφαιρείται όταν αυτή αποκολληθεί. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται πριν και μετά την εφαρμογή του υλικού στερέωσης, ώστε να ελεγχθεί η μείωση της απώλειας, κάτι που αποδεικνύει τη βελτίωση της συνοχής της συγκεκριμένης επιφάνειας. [9, 10]

Μεγάλη σημασία για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων από το τεστ, έχει η αυστηρή επαναληψιμότητα της διαδικασίας: εφαρμογή της ταινίας στα ίδια σημεία, πριν και μετά την εφαρμογή του υλικού στερέωσης και ακριβώς με τον ίδιο τρόπο- να ασκείται δηλαδή η ίδια πίεση στην τοποθέτησή της και να αφαιρείται με την ίδια δύναμη, την ίδια ταχύτητα και υπό την ίδια γωνία, ώστε όλοι αυτοί οι παράγοντες να μην επηρεάζουν την αφαιρούμενη ποσότητα υλικού από την υπό εξέταση περιοχή.

Η εφαρμογή του Scotch tape test στην συγκεκριμένη εργασία έγινε σε δοκίμια που η δομή τους παρουσίαζε περιορισμένη συνοχή. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε σε δοκίμια από ασβεστοκονίαμα. Χρησιμοποιήθηκε η ταινία διπλής όψης με ισχυρή κολλητική ικανότητα Tesa Powerbond Indoor (55740). Σε κάθε δοκίμιο έγιναν δύο λήψεις πριν την εφαρμογή του Surfapore FX SB. Η ταινία ζυγίστηκε σε μικροζυγό πριν και μετά την τοποθέτησή της στην επιφάνεια του κονιάματος και η διαφορά βάρους μας έδειξε την απώλεια του υλικού. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και μετά εφαρμογή του υλικού στερέωσης και την περίοδο ωρίμανσής του. [9, 10]

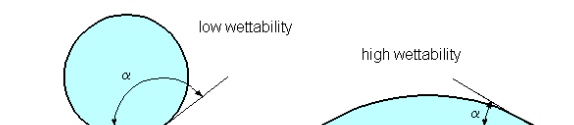
### 2.1.5. Υπολογισμός της υδροφοβικότητας μέσω της μέτρησης της γωνίας επαφής σταγόνας επιφάνειας (Contact Angle)

Ο έλεγχος της υδροφιλικότητας - υδροφοβικότητας μιας επιφάνειας, εξετάζεται με την μέτρηση των στατικών γωνιών επαφής που σχηματίζονται μεταξύ των σταγόνων του νερού και της επιφάνειας του δομικού υλικού. Στην υπό εξέταση επιφάνεια γίνεται εναπόθεση από χαμηλό ύψος (ώστε να μην υπάρχει επίδραση από την κινητική ενέργεια) σταγόνας νερού 0,15 mL. Η σταγόνα που σχηματίζεται, φωτογραφίζεται με την χρήση συγκεκριμένης διάταξης και με ειδικό λογισμικό υπολογίζεται η γωνία της εφαπτόμενης ευθείας στον δίσκο της σταγόνας και της επιφάνειας του δοκιμίου (Contact Angle). Η φωτογράφιση πραγματοποιείται τη στιγμή εναπόθεσης της σταγόνας, δηλαδή στα 0 sec και στα 20 sec.

Μία επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλη όταν η σχηματιζόμενη γωνία επαφής είναι μικρότερη από  $90^\circ$ , ως υδρόφοβη όταν η γωνία είναι μεγαλύτερη από  $90^\circ$  και ως υπέρ-υδρόφοβη όταν είναι μεγαλύτερη από  $150^\circ$ . [5, 6, 28]



Εικόνα 7: Διάταξη φωτογράφισης της Contact Angle



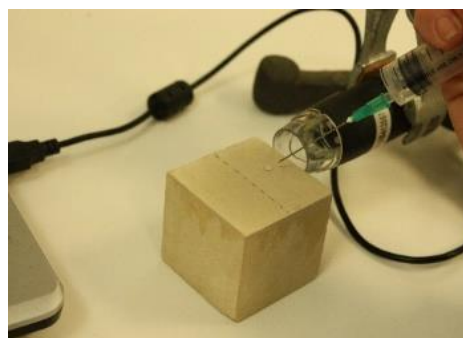
Εικόνα 8: Υπολογισμός υδροφιλικότητας – υδροφοβικότητας μέσω Contact Angle [33]

Για την μέτρηση των γωνιών επαφής της σταγόνας (απιονισμένου) νερού στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκε φορητό μικροσκόπιο USB, το οποίο τοποθετήθηκε παράλληλα με την επιφάνεια του δοκιμίου. Η σταγόνα εναποτέθηκε στην υπό εξέταση επιφάνεια με την χρήση σύριγγας, που επαληθεύτηκε με ζύγιση ότι δημιουργεί σταγόνα επιθυμητού μεγέθους (0,15 mL). Η φωτογράφησή της έγινε στα 0 και στα 20 sec. Ακολούθησε ο υπολογισμός της γωνίας επαφής κάθε σταγόνας με τη χρήση ειδικού λογισμικού.

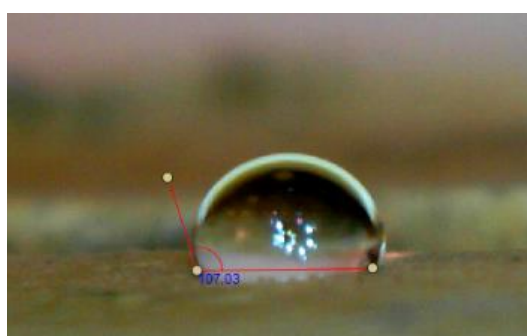




*Εικόνα 9: Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της γωνίας επαφής σταγόνας - επιφάνειας*



*Εικόνα 10: Τρόπος εναπόθεσης σταγόνας*



*Εικόνα 11: Παράδειγμα υπολογισμού Contact Angle*

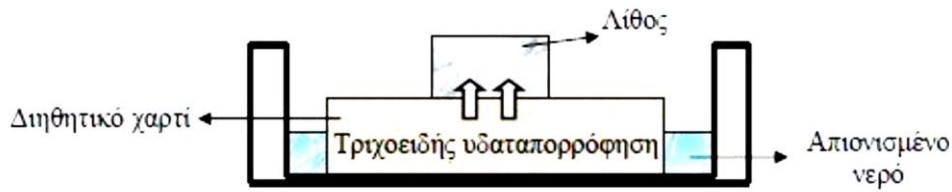
Η μέτρηση των γωνιών επαφής πριν και μετά την εφαρμογή των νανοϋλικών, αποδεικνύει κατά πόσο επιτυγχάνεται η αδιαβροχοποίηση επιφανειών ή όχι.

#### **2.1.6. Μέθοδος προσδιορισμού του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης και υδαταπορρόφησης των υλικών (WCA)**

Η ικανότητα απορρόφησης ύδατος μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης οφείλεται στις δυνάμεις συνάφειας που αναπτύσσονται ανάμεσα στα τοιχώματα των πόρων του υλικού και των μορίων του νερού. [6] Οι δυνάμεις αυτές που υπερνικούν την βαρύτητα, επηρεάζονται από το μέγεθος και το δίκτυο του πορώδους κάθε υλικού, καθώς το νερό τείνει να εξαπλωθεί σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο βαθμό στο εσωτερικό του. [5, 25]

Ο υπολογισμός του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης (Water Capillary Absorption, WCA) πριν και μετά την εφαρμογή των στερεωτικών και προστατευτικών υλικών σε κονιάματα και λίθους, μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για την διαμόρφωση του πορώδους και για της τάσης απορρόφησης νερού στο εσωτερικό του δομικού υλικού.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό της υδαταπορρόφησης του νερού στηρίχθηκε στο πρότυπο **UNI-EN 15801:2010**. [20] Τα δοκίμια



Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας μέτρησης της τριχοειδούς απορρόφησης του λίθου [28]

ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε στρώματα διηθητικού χαρτιού, τα οποία είχαν εμποτιστεί με απιονισμένο νερό. Τα δοκίμια ζυγίστηκαν ανά συγκεκριμένα τακτά χρονικά διαστήματα και συγκεκριμένα στους χρόνους: 1-10 min, 15 min, 30 min, 1 h, 1.30 h, 2-8 h, 24 h και 48 h. Πριν ζυγιστούν σκουπίζονταν ελαφρά με δερμάτινο πανί ώστε να απομακρυνθούν τυχόν σταγόνες νερού από την επιφάνεια.

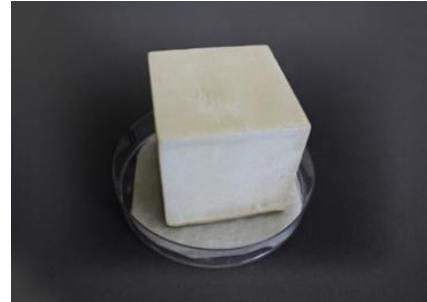
Ακολούθησαν οι εξής υπολογισμοί:

$$ICa = \frac{\int_{t_0}^{t_f} f(Q)dt}{Q_{t_f} \cdot t_f}$$

όπου  $ICa$  είναι ο δείκτης τριχοειδούς αναρρίχησης,  $\int_{t_0}^{t_f} f(Q)dt$  η ποσότητα του νερού που απορροφήθηκε κατά τη διάρκεια του τεστ ( $\text{mg}/\text{cm}^2\text{s}^{1/2}$ ),  $Q_{t_f}$  η συνολική ποσότητα του νερού που απορροφήθηκε ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),  $t_0$  όταν αρχίζουμε την μέτρηση δηλ.  $t=0$  και  $t_f$  ο συνολικός χρόνος ( $\text{s}^{1/2}$ ). Παράλληλα υπολογίστηκε:

$$ICr = \frac{\int_{t_0}^{t_f} f(Q_e)dt}{\int_{t_0}^{t_f} f(Q_R)dt}$$

όπου  $ICr$  η σχετική απορρόφηση,  $\int_{t_0}^{t_f} f(Q_e)dt$  η ποσότητα απορροφημένου νερού κατά τη διάρκεια του τεστ ( $\text{mg}/\text{cm}^2\text{s}^{1/2}$ ) από το υπό εξέταση δείγμα (δηλαδή το treated δοκίμιο) και  $\int_{t_0}^{t_f} f(Q_R)dt$  η ποσότητα απορροφημένου νερού (κατά τη διάρκεια του τεστ) ( $\text{mg}/\text{cm}^2\text{s}^{1/2}$ ) από το δείγμα αναφοράς (δηλαδή το untreated δοκίμιο). Εάν  $ICr < 1$  έχουμε μείωση της σχετικής απορρόφησης, ενώ εάν  $ICr > 1$  παρουσιάζεται αύξηση της σχετικής απορρόφησης. [21]



Εικόνα 13: Διαδικασίας μέτρησης της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης κυβικού δοκιμίου

### 2.1.7. Έλεγχος της διαπερατότητας υδρατμών – Υπολογισμός του συντελεστή Διαπνοής (WVP)

Ο έλεγχος της διαπερατότητας σε υδρατμούς κρίνεται απαραίτητος όταν εφαρμόζονται προστατευτικά υλικά σε επιφάνειες δομικών υλικών. Κατά την εξέτασή του, ελέγχεται η δυνατότητα του υποστρώματος να διαπνέει και να μην συγκρατεί υγρασία στο εσωτερικό του. Η μείωση του συντελεστή διαπερατότητας μετά από την εφαρμογή υλικών στις υπό στερέωση επιφάνειες αποδεικνύει ότι γίνεται συγκράτηση υγρασίας στο εσωτερικό του με μακροπρόθεσμα επιβλαβή δράση για το δομικό υλικό. [5, 6]

Η διαπερατότητα σε υδρατμούς διαμορφωμένων δοκιμών μελετήθηκε σε ειδική συσκευή από PVC που κατασκευάστηκε σε εργαστήριο σύμφωνα με την προτυποποιημένη μεθοδολογία του **UNI-EN 15803:2010** και παρουσιάζονται στην Εικ.14. [22] Για την εκτίμηση της διαπερατότητας σε υδρατμούς τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στη συσκευή στην οποία προηγουμένως, στο κάτω εσωτερικό της μέρος, είχαν τοποθετηθεί 30 mL νερού. Εκτός από τα υπό εξέταση δοκίμια, σε συσκευή τοποθετήθηκε και «τυφλό» δοκίμιο, καλυμμένο με μεμβράνη, ώστε να μετρηθούν οι πιθανές απώλειες του συστήματος. Στη συνέχεια, οι συσκευές με τα δοκίμια, αφού ζυγίστηκαν, τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα με silica gel όπου παρέμειναν για 9 ημέρες. Η ζύγιση του συστήματος δοκιμών - συσκευών επαναλαμβάνονταν κάθε 24 h.

Μετά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας, συνυπολογίζοντας και τις αποκλείσεις από το «τυφλό» δοκίμιο, σχεδιάστηκαν οι καμπύλες της διαπερατότητας σε υδρατμούς οι οποίες εκφράζουν την μείωση του βάρους ανά επιφάνεια προς τον χρόνο. Από τις καμπύλες αυτές υπολογίστηκαν οι κλίσεις των ευθειών, από τις οποίες προέκυψε ο συντελεστής διαπνοής των δοκιμών.

Ο υπολογισμός του συντελεστή διαπνοής άρα και η δυνατότητα διαπερατότητας υδρατμών, έγινε πριν και μετά την εφαρμογή του Surfapore FX SB. Εξαιτίας του σχήματος της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε,

ήταν μικρός ο αριθμός των δοκιμών στα οποία ήταν εφικτό να γίνουν οι μετρήσεις, αφού απαιτούνταν συγκεκριμένο σχήμα και διαστάσεις ώστε να εφαρμόσει σωστά το δοκίμιο και να μην υπάρχουν απώλειες που να αλλοιώνουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Έτσι, ο



Εικόνα 14: Συσκευή μέτρησης της διαπερατότητας υδρατμών

συντελεστής διαπνοής υπολογίστηκε μόνο σε κυλινδρικά δοκίμια Αλφά και Υδραυλικού κονιάματος.

#### 2.1.8. Υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας με τη χρήση υπερήχων

Με τον όρο «υπέρηχοι» αναφερόμαστε σε διαμήκη ελαστικά κύματα με συχνότητα μεγαλύτερη από 20 kHz, που είναι το ανώτατο όριο της ανθρώπινης ακοής. [35] Βρίσκουν εφαρμογή σε πλήθος διαγνωστικών μεθόδων, γεγονός που οφείλεται στην ιδιότητά τους να ανακλώνται στις διαχωριστικές επιφάνειες κοιλιοτήτων των υλικών από όπου διέρχονται. Συνεπώς, η ταχύτητα των υπερήχων ( $υ$ ), όπως και του ήχου, μέσα από ένα υλικό ποικίλει ανάλογα με την δομή του και το πόσο συμπαγές είναι αυτό [27, 29] και συνδέεται με το δυναμικό μέτρο ελαστικότητάς του  $E_d$  (Dynamic Modulus of Elasticity) και την πυκνότητα  $\rho$  του υλικού με τη σχέση:

$$E_d = \rho \cdot u^2$$

Η αύξηση του  $E_d$  σημαίνει επιτυχή ενίσχυση της δομής του υλικού, άρα επίτευξη του επιθυμητού στόχου. Παρόλα αυτά, η αύξηση της τιμής του  $E_d$  δεν θα πρέπει να είναι εξαιρετικά υψηλότερη της αρχικής γιατί αυτό θα σήμαινε υπερίσχυση, άρα αλλαγή των ιδιοτήτων του υλικού και ασυμβατότητα με τα υπόλοιπα στοιχεία του μνημείου. [6, 11]

Η μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων στην παρούσα εργασία έγινε με τη συσκευή TICO ultrasonic instrument της εταιρίας Proseq. Τα ηλεκτρόδια της συσκευής τοποθετούνται στην επιφάνεια που γίνεται το Treatment με το υλικό στερέωσης και στην απέναντι πλευρά του δοκιμίου. Κατόπιν προγραμματισμού της συσκευής, υπολογίζεται η ταχύτητα διέλευσης των υπερήχων μέσα από το εξεταζόμενο δοκίμιο. Η μέθοδος εφαρμόστηκε βάση του προτύπου **EN 14579** (2004). [23]



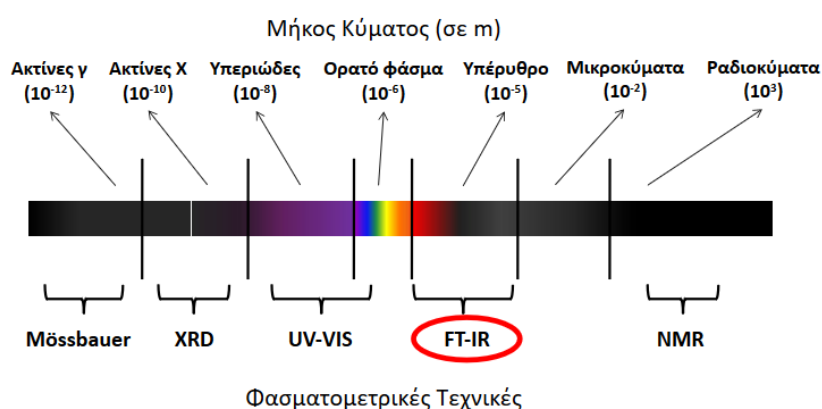
Εικόνα 15: Η συσκευή μέτρησης της ταχύτητας υπερήχων TICO

#### 2.1.9. Φασματοσκοπία υπέρυθρου τύπου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής και είναι μία από τις καλύτερες τεχνικές για την διερεύνηση της μοριακής δομής και ταυτοποίησης των οργανικών ουσιών ενώσεων που

αποτελούν το εξεταζόμενο δείγμα. Η προέλευση των απορροφήσεων στο IR φάσμα είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου. [33, 23] Στην ανάλυση Fourier κάθε καμπύλη διαιρείται σε ένα άθροισμα σειρών ημίτονων και συνημίτονων (σειρές Fourier). [13, 14, 15]

Η υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα και περιλαμβάνει ακτινοβολίες των οποίων οι κυματαριθμοί κυμαίνονται από 12.800 έως  $10\text{ cm}^{-1}$  (Εικ.16). Η περιοχή του υπέρυθρου διακρίνεται από τις επιμέρους περιοχές: εγγύς ( $12.800\text{ έως }4000\text{ cm}^{-1}$ ), μέσο ( $4000\text{ έως }200\text{ cm}^{-1}$ ) και άπω ( $200\text{ έως }10\text{ cm}^{-1}$ ) υπέρυθρο. Η πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη περιοχή του υπέρυθρου φάσματος είναι αυτή που καλύπτεται από το μέσο υπέρυθρο, από 4000 έως και  $400\text{ cm}^{-1}$ . [6, 15]



Εικόνα 16: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και φασματομετρικές τεχνικές που συνδέονται με κάθε περιοχή[6]

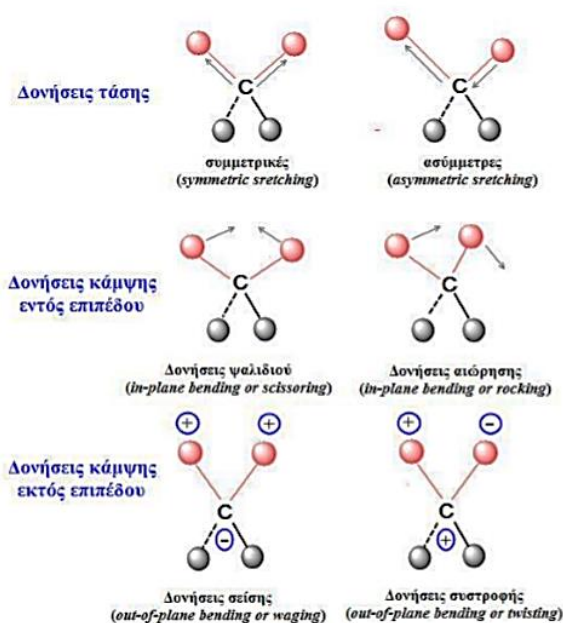
Η υπέρυθη ακτινοβολία, λόγω της μικρής της ενέργειας, δεν προκαλεί ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις αλλά διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δόνησης και περιστροφής των μορίων, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ενεργειακή του κατάσταση. Ένα μόριο είναι ικανό να απορροφήσει υπέρυθη ακτινοβολία μόνο στην περίπτωση που μπορεί να μεταβληθεί η διπολική του ροπή κατά τη διάρκεια της δόνησης και η οποία θα έχει ως αποτέλεσμα τη δονητική ή την περιστροφική κίνησή του. [6]

Χαρακτηριστικό είναι και το γεγονός ότι όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση. Γνωρίζοντας τον αριθμό ατόμων του μορίου και τη γεωμετρία του, είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο αριθμός των βασικών δονήσεων του μορίου. Οι ταινίες απορρόφησης του φάσματος οδηγούν στην ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων. Η παρουσία μεγάλου αριθμού ταινιών απορρόφησης σε παρατηρούμενο φάσμα το καθιστά αρκετά πολύπλοκο αλλά η πολυπλοκότητα αυτή προσδίδει ιδιαίτερο και μοναδικό χαρακτήρα στην τεχνική IR, η οποία επιτρέπει την ταυτοποίηση ενώσεων με μεγάλη αξιοπιστία. [6]

Συνήθως στα μόρια συναντώνται οι ακόλουθοι βασικοί τύποι δονήσεων οι οποίοι παρουσιάζονται επίσης στην Εικ.17:

A. **Δονήσεις τάσης** (stretching vibrations) οι οποίες παράγονται όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνεχώς μεταξύ τους, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση κατά μήκος του άξονα του δεσμού.

B. **Δονήσεις κάμψης** (bending vibrations) οι οποίες χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών και διακρίνονται στους εξής τέσσερις τύπους στις δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης, στις δονήσεις αιώρησης, στις δονήσεις σείσης και στις δονήσεις συστροφής (Εικ.17 Κατά τον συμβολισμό, το (+) σημαίνει κίνηση πάνω από το επίπεδο της σελίδας ενώ το (–) σημαίνει κίνηση έξω από αυτό):

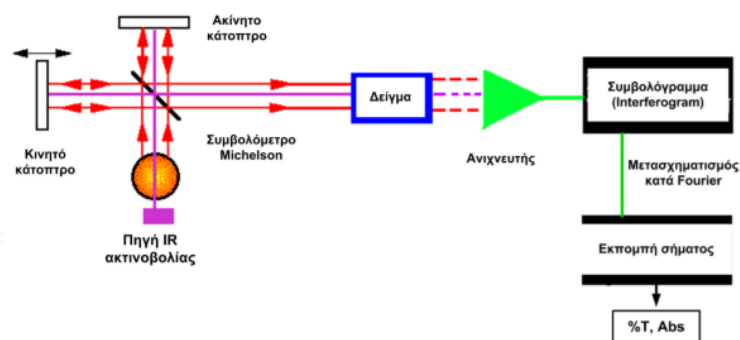


Εικόνα 17: Βασικοί τύποι δονήσεων τάσης και κάμψης των μοριακών δομών στην IR φασματοσκοπία [6]

Οι δονήσεις τάσης, οι οποίες σημειώνονται με το σύμβολο  $\nu$  ακολουθούμενο από την χημική ομάδα όπως π.χ.  $\nu$  (C=O), απαιτούν συνήθως μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης οι οποίες γενικά αποδίδονται με το σύμβολο  $\delta$ , όπως π.χ.  $\delta$  (C-H). Επιπλέον τα συμμετρικά μόρια εμφανίζουν λιγότερες ενεργά υπέρυθρες (IR-active) δονήσεις σε σχέση με τα ασύμμετρα μόρια. Το παραπάνω συνεπάγεται ότι οι συμμετρικές δονήσεις αναμένονται να είναι σε γενικές γραμμές πιο ασθενείς εν συγκρίσει με τις ασύμμετρες δονήσεις, λόγω της μικρής μεταβολής της διπολικής ροπής του μορίου.

Συνδυάζοντας τις διαφορετικές απορροφήσεις των δεσμών, προκύπτουν πίνακες με χαρακτηριστικές απορροφήσεις υλικών. Ανατρέχοντας σε αυτούς και συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των αναλύσεων, μπορεί να προσδιοριστεί η ταυτότητα - σύνθεση του υπό εξέταση υλικού.

Η καταγραφή των απορροφήσεων των απορροφούμενων ακτινοβολιών, γίνεται με τη χρήση ειδικών φασματοφωτόμετρων. Τα κλασικά φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου απαρτίζονται από: την πηγή της ακτινοβολίας, την κυψελίδα του δείγματος, τον μονοχρωμάτορα και τον ανιχνευτή σήματος. Τα ευρέως πλέον χρησιμοποιούμενα όργανα υπέρυθρης φασματοσκοπίας υπέρυθρου είναι εκείνα στα οποία ο μονοχρωμάτορας έχει αντικατασταθεί από συμβολόμετρο Michelson (Interferometer). Στα όργανα αυτά η υπέρυθρη ακτινοβολία υφίσταται το φαινόμενο της συμβολής μέσω του συμβολόμετρου, το οποίο όπως φαίνεται και στην Εικ.18, αποτελείται από έναν διαιρέτη ακτινοβολίας και δύο, κάθετα μεταξύ τους, κάτοπτρα. Η διερχόμενη από το δείγμα ακτινοβολία συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Τελικά, το λαμβανόμενο σήμα (συμβολόγραμμα) μετασχηματίζεται κατά Fourier σε τυπικό φάσμα IR. [6]



Εικόνα 18: Διάταξη υπέρυθρου φασματοφωτόμετρου με μετασχηματισμό Fourier [6]

Η χρήση των υπολογιστών στην φασματοσκοπία FTIR προσφέρει την δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων. Τούτο συνεπώς οδηγεί στην μέτρηση φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων (difference spectroscopy) και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο στην μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στην φυσική κατάσταση του δείγματος.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου Φασματοσκοπίας υπέρυθρου τύπου μετασχηματισμού Fourier είναι πολλά και σημαντικά:

- παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια
- η συλλογή των φασμάτων είναι πολύ γρήγορη
- έχει πολύ μεγάλη ευαισθησία
- έχει τη δυνατότητα μέσω του κινούμενου κατόπτρου να μεταβάλλει τη διαχωριστική της ικανότητα
- απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος



Τα υπό εξέταση δείγματα μπορεί να είναι σε αέρια, υγρή ή στερεή κατάσταση. Στην παρούσα μελέτη τα δείγματα ήταν σε στερεή κατάσταση και έγινε επεξεργασία τους με τον εξής τρόπο: λειοτριβήθηκε δείγμα από την επιφάνεια του δοκιμίου πριν και μετά την εφαρμογή του υλικού. Κάθε δείγμα αναμείχθηκε με βρωμιούχο κάλιο (KBr) σε αναλογία 1:100 κ.β. ώστε να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη λεπτόκοκκη μάζα, η οποία στη συνέχεια συμπίεστηκε και μετατράπηκε σε πεπιεσμένους σβώλους (pellets). Οι πελέτες τοποθετήθηκαν στον αναλυτή, από τον οποίο προέκυψε μια σειρά απορροφήσεων, η μελέτη των οποίων μας έδωσε σημαντικές πληροφορίες.



Εικόνα 19:

a: πρέσα δημιουργία pellets,

b: εξαρτήματα κατασκευής των pellets,

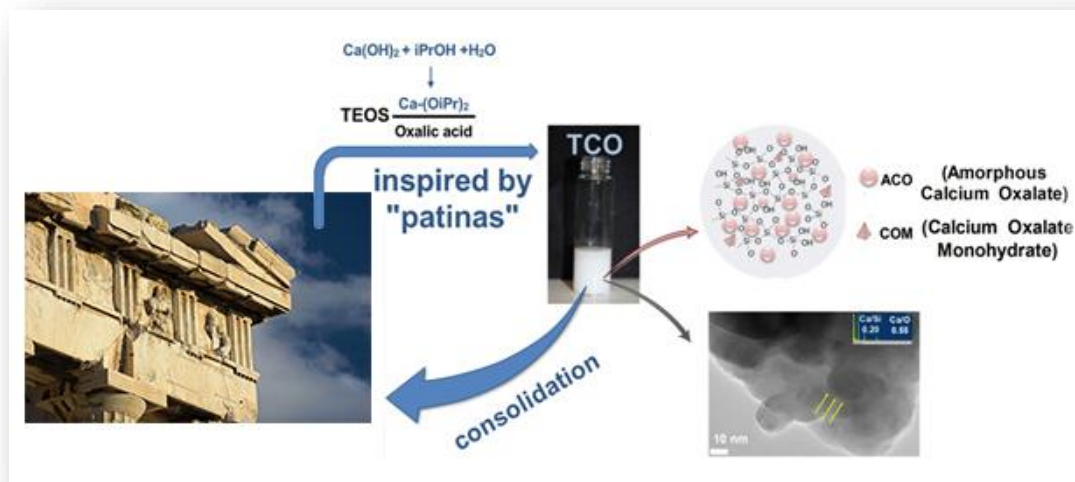
c: διαδικασία λειοτρίβησης του δείγματος,

d: Η συσκευή FTIR του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης (FTIR, Perkin-Elmer 1000 spectrometer) [23] στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις



### 3 Σύνθεση – ιδιότητες των υπό εξέταση υλικών

#### 3.1. SurfaPore FX



Εικόνα 20: Σχηματική απόδοση της σύνθεσης του SurfaPore FX SB [16]

Το SurfaPore FX είναι ένα καινοτόμο προϊόν που δημιουργήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ 2009 με κωδικό 09ΣΥΝ-42-789 (NANOΒΙΟΔΟΜΥΛ). Συντονιστής της Ενότητας Εργασίας το «Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς & Σύγχρονης Δόμησης» του Πολυτεχνείου Κρήτης με εμπλεκόμενους φορείς το Πολυτεχνείο Κρήτης, το ΕΚΕΦΕ - Δημόκριτο, την NanoPhos Α.Ε. και την ΕΒΕΤΑΜ Α.Ε. Το εν λόγω πρόγραμμα ολοκληρώθηκε με την αποτίμηση των προϊόντων σε σχέση με την δράση του στα δομικά υλικά. [41] Στα πλαίσια της ΕΕ5, επίσης συγκεντρώθηκαν όλα τα δεδομένα από την έρευνα σε εργαστηριακή κλίμακα και εφαρμογές πεδίου, ούτως ώστε να συνταχθούν οι προδιαγραφές και τα τεχνικά δελτία όλων των υλικών Si-Ox (αλκοολούχου και υδατικού). Οι μορφές στις οποίες παράγεται είναι το αλκοολούχο διάλυμα με διαλύτη την ισοπροπανόλη (SurfaPore FX SB) και το υδατικό (SurfaPore FX WB) με διαλύτη το νερό. [1, 41]

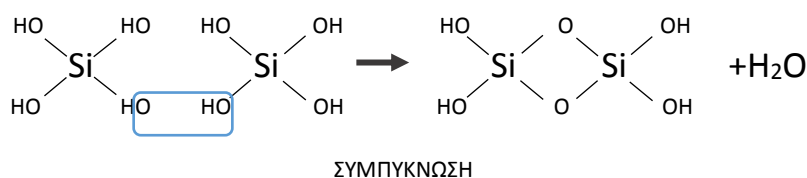
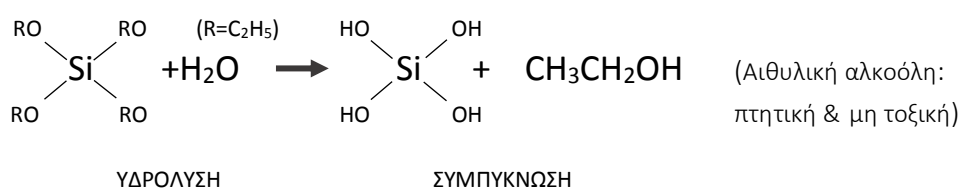
Αναλυτικότερα, το SurfaPore FX είναι ένα υβριδικό νανο-υλικό για την ενίσχυση των μηχανικών αντοχών των οικοδομικών επιφανειών και τη σταθεροποίηση των σαθρών, ευαίσθητων επιφανειών. Η καινοτομία του είναι ότι βασίζεται στην νανο-



Εικόνα 21: Εμπορική συσκευασία του προϊόντος

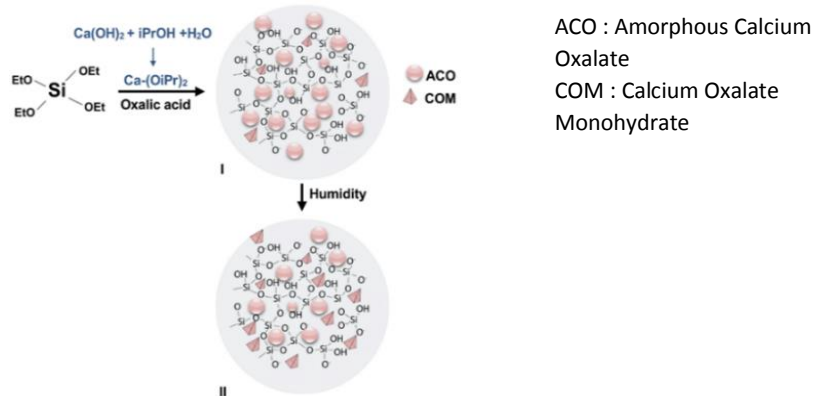
πυριτία και το νανο-οξαλικό ασβέστιο, που του προσδίδει βιομιμητικό χαρακτήρα, καθώς είναι εμπνευσμένο από τα συστατικά των καλύτερα διατηρημένων επιφανειακών στρωμάτων των αρχαίων μνημείων, γνωστά ως πάτινα <sup>1</sup>.

Η πλήρης απουσία οργανικών συστατικών και ρητινωδών ενώσεων, εξασφαλίζει μακροπρόθεσμη αποτελεσματικότητα και ανθεκτικότητά του, ενώ εξαιτίας της ανόργανης σύνθεσής του παρουσιάζει χημική συμβατότητα με τα δομικά υλικά και δεν αλλάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Λόγω του μικρού μεγέθους τους, τα νανοσωματίδια σε συνδυασμό και με τον διαλύτη, διεισδύουν σε σημαντικό βάθος στο υπό στερέωση υλικό (σε ιδιαίτερα πορώδη και εύθρυπτα υλικά μπορεί να φτάσει και σε βάθος 520 mm) και διασυνδέονται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις με τα μόρια των υποστρωμάτων των δομικών υλικών. Ως εκ τούτου, δημιουργούν ένα πυκνό δίκτυο, ενισχύοντας τις μηχανικές ιδιότητες των φθαρμένων επιφανειών. Τα νανοσωματίδια δεν σφραγίζουν τους πόρους, αλλά επικάθονται στα τοιχώματά τους και στις μικρο-ρωγμές του φθαρμένου υποστρώματος.



Εικόνα 22: Αντιδράσεις ωρίμανσης TEOS

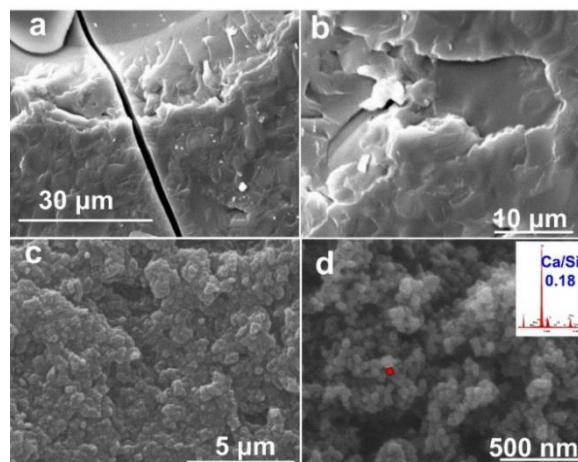
<sup>1</sup> *Πάτινα*: Επιδερμίδα για το λίθινο υπόστρωμα που λειτουργεί προστατευτικά έναντι όξινων και αλκαλικών συνθηκών. Είναι προϊόν τεχνητής σύνθεσης για προστατευτικούς ή αισθητικούς λόγους (λινέλαιο, γάλα, ασπράδι αυγού, κόλλες ζωικής προέλευσης + Ασβέστη ή/και γύψο + νερό + φυτικές βαφές) ή φυσικής - βιογενούς προέλευσης (έκκριση οξαλικού οξέος από διάφορους μικρο-οργανισμούς, κυρίως λειχήνες). Η ορυκτολογική σύνθεσή της ποικίλει, σταθερά όμως περιέχει φωσφορικό ασβέστιο, οξαλικό ασβέστιο και χαλαζία.



Εικόνα 23: Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης του υλικού [16]

Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις του τετρα-αιθοξυ-σιλανίου ( $\text{TEOS}^2 - \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), σχηματίζεται το πυριτικό πλέγμα μέσα από μια διαδικασία (sol-gel)<sup>3</sup>. [28] Επειδή υπάρχει πιθανότητα συρρίκνωσης, προστίθεται νανο-οξαλικό ασβέστιο  $\text{Ca}(\text{COO})_2$ , το οποίο ενσωματώνεται στην πυριτική μήτρα με αποτέλεσμα την αποτροπή δημιουργίας μικρορωγμών. Στην Εικ. 23 παρατηρούμε τον μηχανισμό σύνθεσης του υβριδικού νανοϋλικού μας, στην οποία απεικονίζεται η ενσωμάτωση των νανο-σωματιδίων άμορφου και κρυσταλλικού οξαλικού ασβεστίου στην πυριτική μήτρα TEOS (απεικόνιση I) και η μετατροπή μέρους των νανოსωματιδίων του άμορφου σε μονο-ένυδρο οξαλικό ασβέστιο ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) σε περιβάλλον με υψηλά ποσοστά υγρασίας (απεικόνιση II), κάτι που προσδίδει στο υλικό μεγάλη σταθερότητα σε υγρό περιβάλλον.

Σε εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)<sup>4</sup> παρουσιάζεται η εξέλιξη του υλικού σε βάθος χρόνου. Στις α και β εικονίζεται η επιφάνεια του TEOS σε διάφορα στάδια ωρίμανσής του (τον 1ο και τον 4ο μήνα) και μετατροπής του σε γέλη (όπου παρατηρούνται μικρο-ρωγμές), ενώ στην c και d, παρουσιάζεται το πώς διαμορφώνεται το



Εικόνες 24: Εικόνες από τα στάδια ωρίμανσης του TEOS (a-b) και του Surfactore FX (c-d) [16]

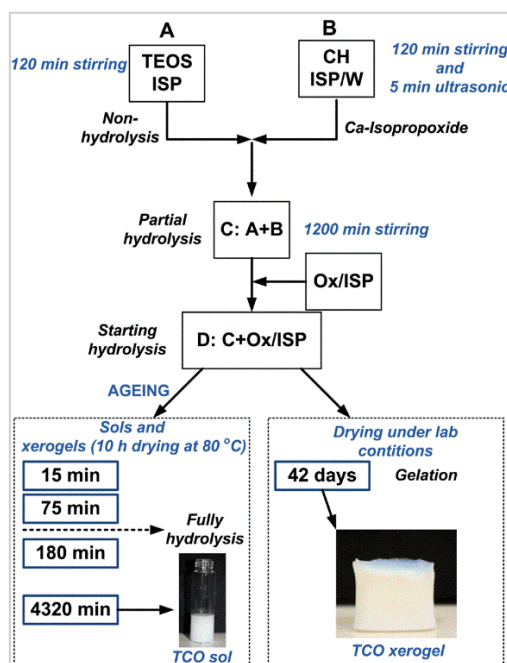
<sup>2</sup> TEOS: Ο τετρα-αιθυλεστέρας του πυριτικού οξέος (τετρα-αιθοξυσιλάνιο). Η σύνθεση του εντοπίζεται στο 19ο αιώνα, όταν αρκετοί χημικοί διερευνούσαν τη σχέση μεταξύ της χημείας των ανόργανων πυριτικών ενώσεων και των οργανικών ενώσεων άνθρακα.

<sup>3</sup> Sol-gel διαδικασία: Η μετατροπή του κολλοειδούς διαλύματος σε πήκτωμα, όπου παρουσιάζεται απότομη αλλαγή στις ρεολογικές του ιδιότητες [6].

<sup>4</sup> SEM: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

TEOS στα αντίστοιχα χρονικά διαστήματα με την προσθήκη οξαλικού ασβεστίου, όπου το προκύπτουν υλικό είναι απαλλαγμένο από μικρορηγματώσεις.

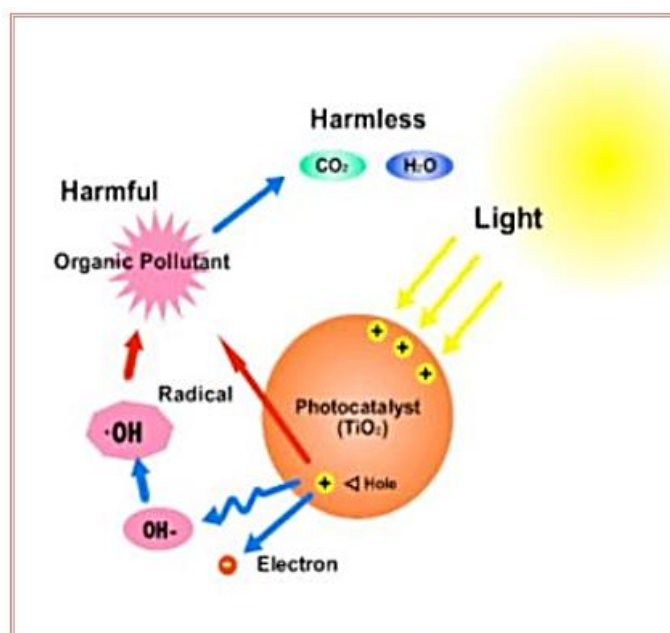
Στην Εικ.25 παρουσιάζονται αναλυτικά τα στάδια σύνθεσης του TCO (Surfapore FX SB), σε εργαστηριακή κλίμακα, όπου διαπιστώνεται ότι η διαδικασία είναι απλή και μη ενεργοβόρα.



Εικόνα 25: Διαδικασία σύνθεσης Surfapore FX [16]

### 3.2. SP + T

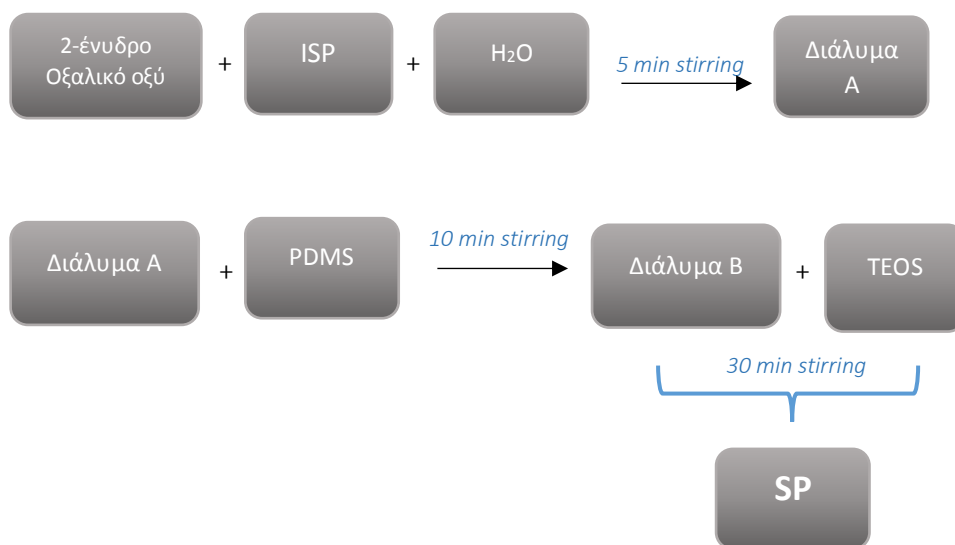
Με δεδομένο ότι η αποτελεσματικότητα ενός προϊόντος με στερεωτικές ιδιότητες δεν συνεπάγεται και περαιτέρω προστατευτική δράση, σχεδιάστηκε στο «Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης» του Πολυτεχνείου Κρήτης της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης, μια διαφορετική σύνθεση προστατευτικών υβριδικών νανο-σύνθετων, που παρέχουν ταυτόχρονα υδρόφοβες και αυτο-καθαριστικές ιδιότητες στα δομικά υποστρώματα. Αυτά τα υβριδικά νανο-σύνθετα σχεδιάστηκαν αξιοποιώντας τις εξαιρετικές ιδιότητες του  $\text{TiO}_2$  ως ένα μη τοξικό φωτοενεργοποιούμενο ημιαγωγό που εμφανίζει αυτο-καθαριστική δράση. Η συγκεκριμένη έρευνα έδωσε τρία νανο-σύνθετα (STP) που συντέθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος και περιλαμβάναν TEOS, PDMS, TTIP και διένυδρο οξαλικό οξύ (Ox), τα οποία αποδείχθηκε ότι ανταποκρίθηκαν πολύ αποτελεσματικά στις προσδοκώμενες ιδιότητές τους.



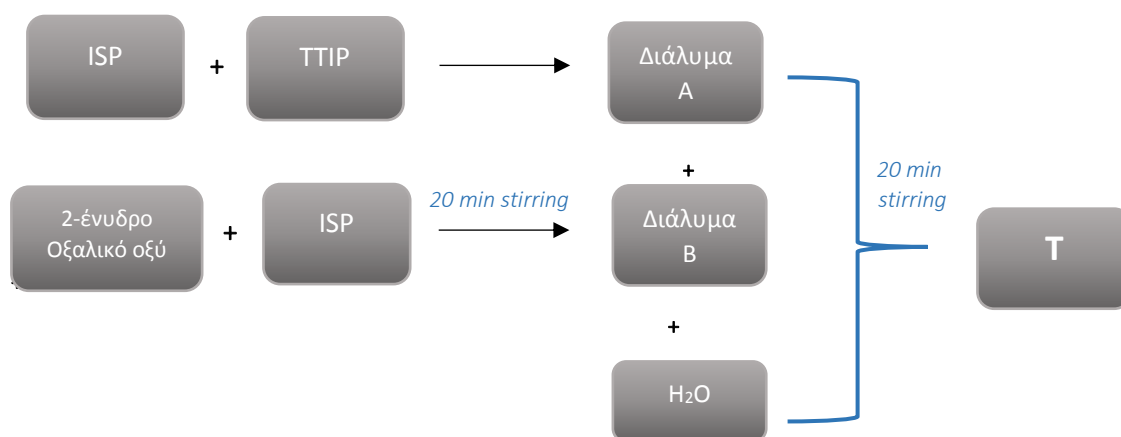
Εικόνα 26: Σχηματική αναπαράσταση της αυτο-καθαριστικής δράσης του  $\text{TiO}_2$  [16]

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε το προϊόν STP-2 (το προϊόν από τη σειρά των STP-1, STP-2 & STP-4, που παρουσίασε την ισχυρότερη αυτο-καθαριστική δράση) [38], διασπασμένο όμως σε δύο μέρη: (α) την υδρόφοβη στρώση (SP) του TEOS - PDMS<sup>5</sup> και (γ) το αυτο-καθαριστικό στρώμα (T) των νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> τα οποία συντέθηκαν εργαστηριακά από το τετρα-ισοπροποξειδίο του τιτανίου (TTIP) με οξαλικό οξύ (Ox) ως καταλύτη. Η τελική γραμμομοριακή αναλογία των προδρόμων και των διαλυτών TEOS / EtOH / H<sub>2</sub>O / PDMS / TTIP ήταν ίση με 1 / 5,6 / 4 / 0,04 / 0.017. Αυτή η στρατηγική επέτρεψε στο TiO<sub>2</sub> να φτάσει σε υψηλότερο επίπεδο φωτοενεργοποίησης, καθώς συγκεντρώθηκε στην εξωτερική στρώση, περιορίζοντας εκεί την υδροφιλικότητα του και εμποδίζοντας το υπόλοιπο της επιφάνειας να επηρεαστεί από το νερό. Παρά την υδροφιλία TiO<sub>2</sub>, η συνολική προστασία δεν επηρεάζεται, λόγω της εφαρμογής του υποκείμενου στρώματος, που λειτουργεί σαν υδρόφοβη προστατευτική ασπίδα για το υπόστρωμα.

<sup>5</sup> PDMS: Οργανοσιλάνιο με υδροξυλιωμένα άκρα, πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο



Εικόνα 27: Διαδικασία σύνθεσης του τμήματος με τις αυτο-καθαριστικές ιδιότητες SP



Εικόνα 28: Διαδικασία σύνθεσης του υδρόφοβου τμήματος T

Το  $\text{TiO}_2$  δρα αυτο-καθαριστικά ως εξής: μετά την έκθεσή του σε UV, μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας, επειδή είναι ημιαγωγός, ενεργοποιείται και δημιουργεί ελεύθερα ηλεκτρόνια και άρα επαγόμενες οπές (μετακίνηση  $e^-$  από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας). Αυτά στη συνέχεια προσβάλλουν τα περιβάλλοντα μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{OH}^-$  και δημιουργούν ελεύθερες δραστικές ρίζες. Οι τελευταίες οξειδώνουν και διασπούν τους οργανικούς ρύπους, με αποτέλεσμα το σχηματισμό  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  τα οποία διαχέονται στην ατμόσφαιρα (το  $\text{CO}_2$  ως αέριο, ενώ το  $\text{H}_2\text{O}$  εξατμίζεται στην ατμόσφαιρα αφού το υδρόφοβο τμήμα του SP εμποδίζει την απορρόφησή του από το υπόστρωμα) (Εικ.26).

Η επιτυχία στη νέα εφαρμογή (διάσπασης του STP στα δύο του μέρη), είναι ότι το T ( $\text{TiO}_2$ ) που συγκεντρώνεται στο εξώτατο τμήμα, ενεργοποιείται αποτελεσματικότερα από το UV, ώστε να παράγει ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές.

### 3.3. Προετοιμασία των υποστρωμάτων εφαρμογής των υλικών

Πριν την εφαρμογή των μεθόδων που θα έδιναν σημαντικές πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των υπό εξέταση δοκιμίων πριν και μετά την εφαρμογή των υλικών, η επιφάνεια κάθε δοκιμίου υπέστη την ακόλουθη προετοιμασία [17]:

- Λείανση με γυαλόχαρτο No 180
- Πλύσιμο με απιονισμένο νερό
- Στέγνωμα σε φούρνο στους 60 °C για 48h ώστε να απομακρυνθεί η υπάρχουσα υγρασία (επειδή σε πολλές κατά την εφαρμογή των μεθόδων αξιολόγησης απαιτούνταν η επαφή του δοκιμίου με νερό, πριν την εφαρμογή της επόμενης μεθόδου επαναλαμβάνονταν η τοποθέτηση του δοκιμίου στο φούρνο στους 60 °C για 48h)

Η φύλαξη των δοκιμίων για τα διαστήματα που δεν γινόταν επεξεργασία ή εξέτάσή τους, γινόταν σε κλειστό δοχείο με παρουσία silica gel ώστε να αποφευχθεί η εισχώρηση υγρασίας στο εσωτερικό τους.

### 3.4. Εφαρμογή του SurfaPore FX SB

#### 3.4.1. Υποστρώματα εφαρμογής του υλικού

Τα δοκίμια στα οποία έγινε η εφαρμογή του υλικού είναι κυβικά, ορθογώνια ή κυλινδρικά τμήματα διαφόρων διαστάσεων από:

- Αλφά (Al) βιοκλαστικός ασβεστόλιθος που αποτελεί δομικό λίθο σε ευρύ φάσμα δομικών και διακοσμητικών κατασκευών. [18]
- Μάρμαρο Carrara (CM) ένα είδος λευκού μαρμάρου με μπλε και γκριζα νερά. Εξορύσσεται στην Massa - Carrara (επαρχία) και στη σύγχρονη πόλη Carrara της Τοσκάνης, στην Ιταλία. Χρησιμοποιείται, κυρίως, για γλυπτική και διακόσμηση κτιρίων. [36]



Εικόνα 29: Δοκίμια στα οποία έγινε εφαρμογή



- Υδραυλικό κονίαμα (NHL) (υδραυλική άσβεστος- χαλαζιακή άμμος 1:3),
- Ασβεστοκονίαμα (ASBK), (ασβέστης, άμμος και νερό, σε αναλογία 1:3)
- Πεντελικό μάρμαρο που είχε χρησιμοποιηθεί από τον Νικόλαο Μπαλάνο την εποχή που αυτός είχε κάνει επεμβάσεις αποκατάστασης σε μνημεία της Ακροπόλεως (τέλη 19<sup>ου</sup> αι. αρχές 20<sup>ου</sup>), τα οποία είχαν αφαιρεθεί κατά τις νεότερες επεμβάσεις συντήρησης. Τα δοκίμια αυτά, όπως και αυτά που περιγράφονται στη συνέχεια, είχαν αποσταλεί από την Επιτροπή Ακροπόλεως διαμορφωμένα σε κυβικά ή ορθογώνια σχήματα, ειδικά για την έρευνά μας. Τα συγκεκριμένα δοκίμια έφεραν φυσική πάτινα και μαύρη κρούστα και ήταν ιδιαίτερα χρήσιμα στην έρευνά μας,
- Νέου Πεντελικού μαρμάρου [37] το οποίο εξορύσσεται από την Πεντέλη αποκλειστικά και μόνο για τις ανάγκες αποκατάστασης των μνημείων της Ακροπόλεως, και
- Νέου Πεντελικού μαρμάρου στα οποία, σε πειραματικό στάδιο - σαν αισθητική επέμβαση, είχε δημιουργηθεί τεχνητή πάτινα από διάφορα οξείδια σιδήρου (κάτι που πιθανότατα θα χρησιμοποιηθεί για την αισθητική προσέγγιση των νεότερων προσθηκών – συμπληρώσεων με το αρχαίο υλικό στα μνημεία της Ακρόπολης)

Οι μέθοδοι αξιολόγησης εφαρμόστηκαν επιλεκτικά στα δοκίμια όπου η δομή του υλικού και οι διαστάσεις επέτρεπαν την εφαρμογή της κάθε μεθόδου.

#### 3.4.2. Τρόπος εφαρμογής του Surfapore FX SB

Μετά την εφαρμογή μιας σειράς μεθόδων, που περιγράφονται αναλυτικά στην συνέχεια και που μας έδωσαν πληροφορίες για την αρχική κατάσταση των δοκιμίων, εφαρμόστηκε το Surfapore FX SB στην επιφάνεια τους με την χρήση πλατιού και μαλακού πινέλου. Προηγουμένως η επιφάνεια είχε καλυφθεί με ισοπροπανόλη, ώστε να ανοίξουν οι πόροι του δομικού υλικού και τα εισέλθει το στερεωτικό σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο βάθος. Η εφαρμογή του Surfapore έγινε σε αρκετά στρώματα έως ότου να διαπιστωθεί κορεσμός της επιφάνειάς του δοκιμίου και να μην μπορεί να απορροφήσει άλλο υλικό. Η κίνηση του πινέλου έγινε και προς τις δύο κατευθύνσεις (πάνω – κάτω και



*Εικόνα 30: Εφαρμογή του υλικού*



αριστερά – δεξιά) ώστε να διευκολυνθεί η εισχώρηση του στερεωτικού, αλλά και για να έχουμε ομοιογενή κάλυψη της επιφάνειας και όχι συγκέντρωσή του σε κάποια περιοχή. Συνήθως, ανάμεσα στα στρώματα του Surfapore στην επιφάνεια εφαρμοζόταν και ισοπροπανόλη, προκειμένου να μεταφερθούν τα συστατικά του υλικού σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο βάθος στους πόρους του δοκιμίου.

Αφού διαπιστώθηκε ο κορεσμός της επιφάνειας από το στερεωτικό υλικό, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε χώρο με αυξημένη υγρασία, για να διευκολυνθεί η διαδικασία υδρόλυσης του νανοϋλικού, όπου παρέμειναν για 45 ημέρες.

Εξαιτίας του γεγονότος ότι η εφαρμογή έγινε στα πλαίσια διπλωματικής εργασίας και χρονικά δεν μπορούσαν να υπάρξουν μεγάλες καθυστερήσεις, οι κλιματολογικές συνθήκες της περιόδου ήταν αρκετά ακραίες (θερμοκρασία > 30 °C), κάτι που εννόησε την γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη και πιθανότατα δεν επέτρεψε την εισαγωγή του Surfapore σε πολύ μεγάλο βάθος. Σε κάθε δοκίμιο έγινε ζύγιση κάθε δοκιμίου πριν και μετά την εφαρμογή ώστε να υπολογιστεί η ποσότητα υλικού που εισήλθε στην υπό στερέωση επιφάνεια.

#### 3.4.3. Εφαρμογή του Surfapore FX στο πεδίο

Η εφαρμογή των προϊόντων Surfapore FX, έγινε σε τμήμα των Ενετικών Τειχών της πόλης των Χανίων και συγκεκριμένα στον Προμαχώνα του San Salvatore, κατόπιν σχετικής άδειας της αρμόδιας Υπηρεσίας (Εφορεία Αρχαιοτήτων Χανίων). Το σημείο που επιλέχθηκε ήταν η στοά που οδηγεί στην χαμηλή πλατεία, το οποίο ήταν στεγασμένο και προστατευμένο από τα καιρικά φαινόμενα, που πιθανότατα θα επηρέαζαν τα αποτελέσματα της έρευνάς μας.

Επιλέχθηκαν λίθοι από ψαμμίτη που παρουσίαζαν έντονα προβλήματα και είχαν καταστεί ιδιαίτερα εύθρυπτα, καθώς και ιστορικά κονιάματα που συνέδεαν τους λίθους.

Τα υλικά που εφαρμόστηκαν σε αυτή την περίπτωση ήταν και οι δύο τύποι Surfapore FX: το SB (με διαλύτη ισοπροπανόλη) και το WB (με διαλύτη το νερό). Σε μία περιοχή έγινε συνδυασμός και των δύο. Αρχικά προετοιμάστηκαν οι επιφάνειες με ισοπροπανόλη (με ψεκασμό) και στη συνέχεια εφαρμόστηκαν τα υλικά με πινέλο ή με σύριγγα, μέχρι το σημείο που διαπιστώθηκε κορεσμός.

Αφού ολοκληρώθηκε η εφαρμογή και μετά το πέρας των 45 ημερών ωρίμανσης του Surfapore, έγινε έλεγχος των περιοχών με:

- Μακροσκοπική παρατήρηση, όπου δεν διαπιστώθηκε απολύτως καμία μεταβολή της επιφάνειάς τους, και
- Scotch tape test, ο οποίος είχε εφαρμοστεί και πριν την εφαρμογή. Τα αποτελέσματα του test, που παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 5 ( που παρατίθεται σε επόμενη

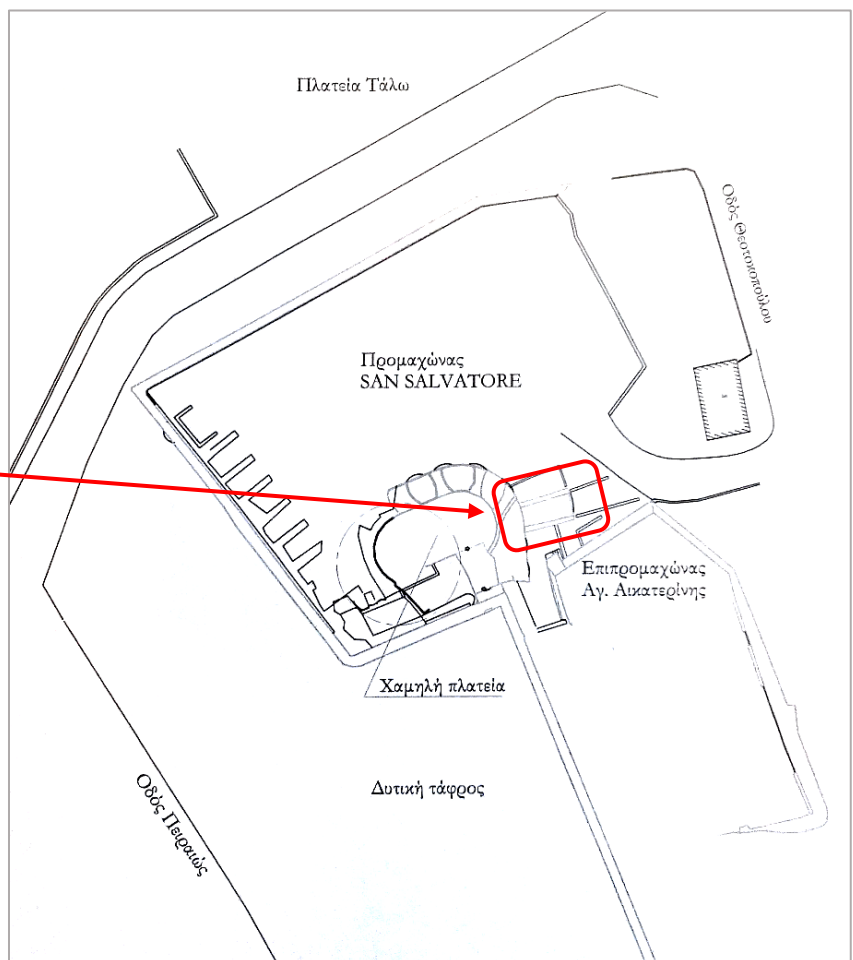
ενότητα) έδειξαν μεγάλη βελτίωση της συνοχής των υποστρωμάτων, ειδικά στα σημεία που είχε γίνει εφαρμογή του Surfapore FX WB.

Ακολουθεί φωτογραφική απεικόνιση των περιοχών που έγινε η εφαρμογή.



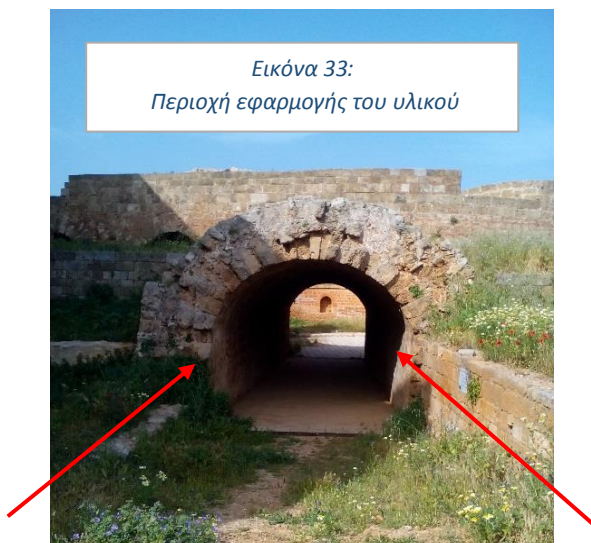
Εικόνα 31: Κάτοψη της πόλης των Χανίων

Περιοχή εφαρμογής



Εικόνα 32: Κάτοψη του Προμαχώνα του San Salvatore (Αρχείο ΕΦ.Α.Χ.)

Εικόνα 33:  
Περιοχή εφαρμογής του υλικού



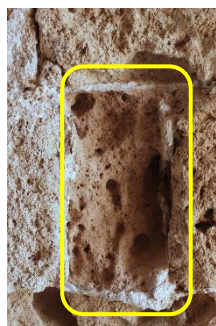
Εικόνες 34 - 35: Αριστερός τοίχος



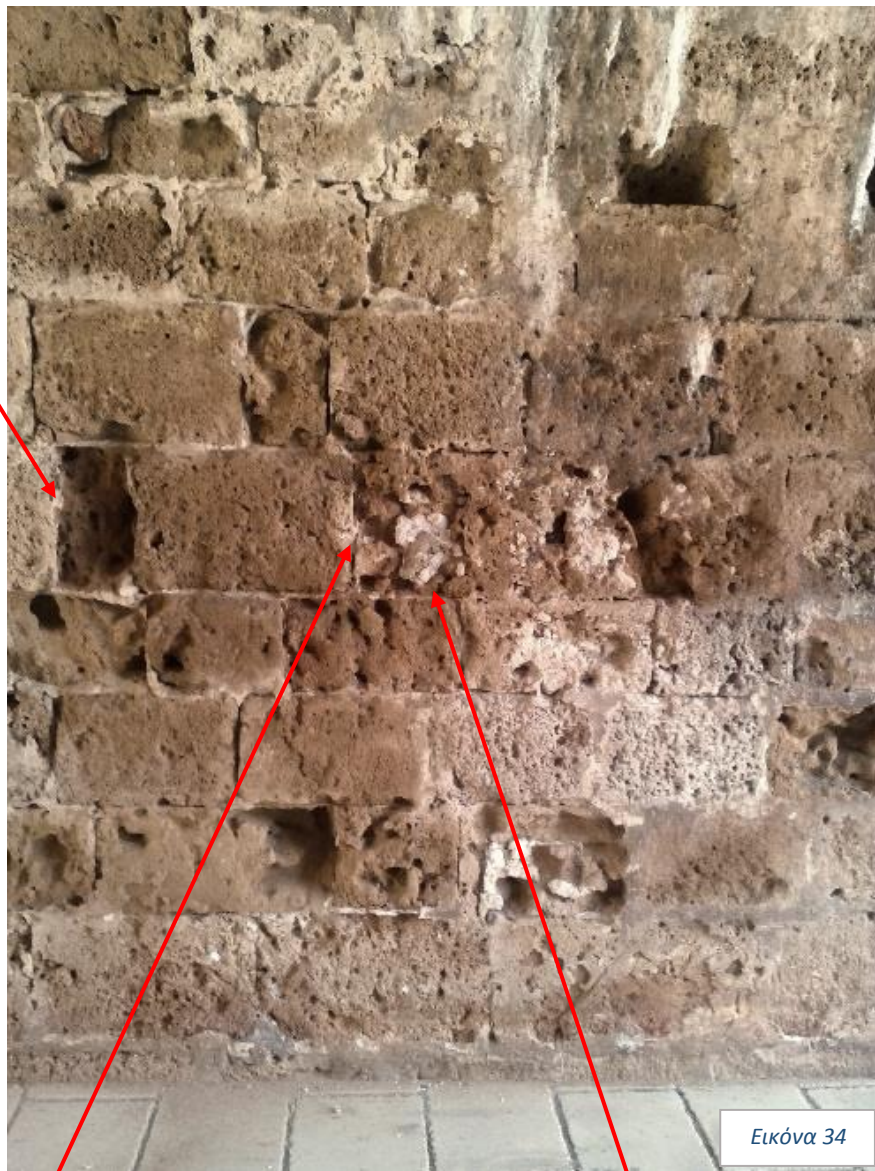
Εικόνες 36 - 37: Δεξιός τοίχος



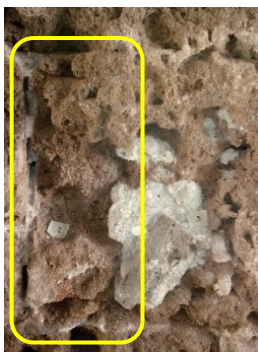




Εικόνες 38 - 39:  
Σημείο 1 (untr-tr)



Εικόνα 34



Εικόνες 40 - 41: Σημείο 2 (untr-tr)



Εικόνες 42 - 43: Σημείο 3 (untr-tr)





Εικόνες 44 - 45: Σημείο 9 (untr-tr)



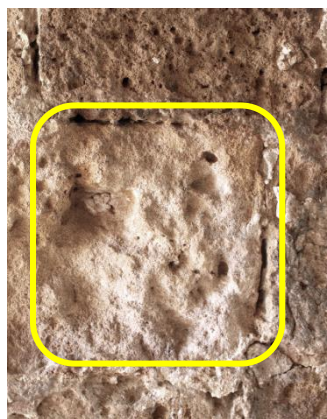
Εικόνες 46 - 47: Σημείο 10 (untr-tr)





Εικόνες 48 - 49: Περιοχή εφαρμογής του υλικού 4





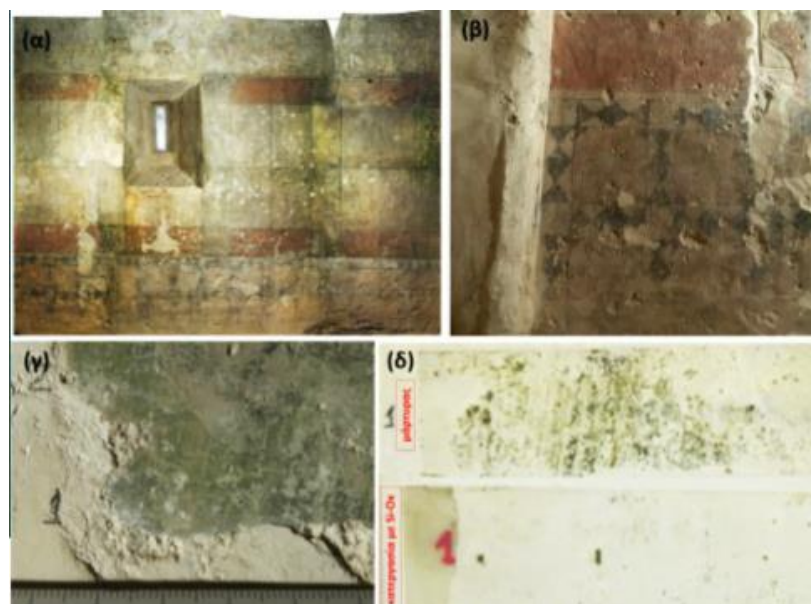
Εικόνες 50 - 51: Περιοχή εφαρμογής του υλικού 8

#### 3.4.4. Εφαρμογή σε τοιχογραφίες

Πεδίο στο οποίο η νανοτεχνολογία βρίσκει όλο και συχνότερη εφαρμογή, είναι και ο τομέας της στερέωσης ζωγραφικών έργων τέχνης. Νανοϋλικά διαφόρων συνθέσεων έχουν ήδη βρει εφαρμογή στη συντήρηση τοιχογραφιών, κυρίως στη Φλωρεντία και στο Μεξικό, ενώ νανο-μόρια ασβεστίου και μαγνησίου έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην αναδόμηση και στην προστασία τοιχογραφιών όπως αυτές των Μάγια στο Μεξικό, καθώς και στην αποκατάσταση αριστουργημάτων της Ιταλικής σχολής του 15ου αιώνα. [7]

Γενικά, τα νανοϋλικά αποτελούν ιδανική εναλλακτική λύση στη χρήση πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν σε τοιχογραφίες και προκάλεσαν μετά από λίγα χρόνια αποκολλήσεις και επιτάχυνση χημικών φθορών.

Στα πλαίσια παλαιότερης έρευνας της συμπεριφοράς του Surfapore FX SB, ελέγχθηκε η αποτελεσματικότητά του και στον τομέα αποκατάστασης τοιχογραφιών. Σε συνεργασία με την εταιρεία συντήρησης με την επωνυμία «ΛΙΘΟΥ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ», έγινε εφαρμογή των αλκοολούχων προϊόντων Si-Ox σε πραγματικά υποστρώματα. Η εταιρεία εφάρμοσε τα υλικά Si-Ox στη Μονή Αγίας Αικατερίνης στο Σινά και στον Ιερό ναό της Παναγίας Παντοβασίλισσας στην Τριγλία. [24] Τα Si-Ox τα οποία εφαρμόστηκαν με πινέλο σε τοιχογραφίες, δεν αλλοίωσαν την απόχρωση και την υφή του επιχρίσματος, τα προϊόντα που σχηματίστηκαν ήταν συμβατά προς αυτά του υποστρώματος, ενώ στερέωσαν πολύ ικανοποιητικά τις μέχρι πρότινος εύθρυπτες χρωστικές στην επιφάνεια του επιχρίσματος.



Εικόνες 52: (α-γ) Τοιχογραφημένες περιοχές στις οποίες έχει γίνει στερέωση με Surfapore FX, (δ) Αποτελέσματα Scotch tape test που αποδεικνύουν την επίτευξη της στερέωσης της ζωγραφικής επιφάνειας [24].



Στη δική μας προσπάθεια να γίνει εφαρμογή στο πεδίο ή σε αυθεντικά σπαράγματα βυζαντινών τοιχογραφιών, στάθηκε εμπόδιο η αυστηρή νομοθεσία για την προστασία των αρχαίων. Οι γραφειοκρατικές διαδικασίες που απαιτούνταν ήταν ιδιαίτερα χρονοβόρες, ενώ η κατασκευή δοκιμών δεν θα προσομοίωνε με απόλυτη αξιοπιστία τα ιστορικά αντικείμενα. Έγινε κατασκευή δοκιμών τοιχογραφίας, όμως για να ολοκληρωθεί η ενανθράκωσή τους και να αρχίσει η εφαρμογή των στερεωτικών και προστατευτικών υλικών να περάσει τουλάχιστον ένας χρόνος μετά την κατασκευή τους, κάτι που θα καθυστερούσε ιδιαίτερα την ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης, οπότε δεν συμπεριελήφθησαν στην έρευνά μας.

Παρόλα αυτά, οι μελέτες που έχουν γίνει κατά καιρούς αλλά και στην παρούσα εργασία για την εφαρμογή του Surfapore FX SB σε δοκίμια κονιαμάτων, δίνουν πολύ αξιόπιστες πληροφορίες για την ασφαλή εφαρμογή του υλικού σαν στερεωτικό σε τοιχογραφίες. Επιπλέον, με δεδομένο ότι το υπόστρωμα των τοιχογραφιών, το οποίο καλύπτει η ζωγραφική επιφάνεια, είναι υδραυλικό κονίαμα με σύνθεση 1:3 υδράσβεστο – αδρανή (μαρμαρόσκονη, χαλαζιακή ή νταμαρίσια άμμο, θηραϊκή γη – ανάλογα με την διαθεσιμότητα της κάθε περιοχής) [26, 30], η αποτελεσματικότητά του Surfapore θα ήταν εντυπωσιακή, αφού όπως αναφέρεται και στη συνέχεια αποδεικνύεται ότι:

- Το Surfapore επιτυγχάνει σημαντική αποκατάσταση της συνοχής εύθρυπτων κονιαμάτων,
- Το χαμηλό ιξώδες του επιτρέπει στο υλικό να εισχωρήσει σε σημαντικό βάθος,
- Μειώνει, έστω και οριακά την τριχοειδή αναρρίχηση άρα την είσοδο υγρασίας στο υπόστρωμα της τοιχογραφίας,
- Επιτρέπει τη διαπνοή, άρα δεν εγκλωβίζεται υγρασία στο εσωτερικό των κονιαμάτων και
- Η σύνθεσή του είναι εξαιρετικά συμβατή με τα υλικά του τοιχογραφικού διακόσμου, ειδικά συγκρινόμενο με τα έως τώρα χρησιμοποιούμενα ακρυλικά υλικά

Συστήνεται μελλοντική πιλοτική εφαρμογή του υλικού σε τοιχογραφίες, ιδανικά όχι μόνο σε σπαράγματα τοιχογραφιών αλλά και στο πεδίο και η συνεχής παρακολούθηση της συμπεριφοράς του σε βάθος χρόνου, ώστε να επιβεβαιωθεί η κατά πάσα πιθανότητα πολύ ασφαλή κι αποτελεσματική χρήση του και στον τομέα συντήρησης ζωγραφικών έργων.

### 3.5. Εφαρμογή των SP και T

Η εφαρμογή των υλικών σε δοκίμια στα οποία είχε ήδη προηγηθεί κατεργασία με Surfapore FX SB έγινε με μαλακό πινέλο. Αρχικά οι επιφάνειες καλύφθηκαν με ισοπροπανόλη ώστε να διευκολυνθεί η εισχώρηση το υλικού και στη συνέχεια με το στρώμα ST.

Τρεις ημέρες αργότερα έγινε εφαρμογή του T με τον ίδιο τρόπο.

#### 3.5.1. Υποστρώματα εφαρμογής υλικών

Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την μελέτη του Surfapore FX SB ως υλικό στερέωσης, μας οδήγησαν στο συμπέρασμα της εξαιρετικής αποτελεσματικότητάς του σε αυτόν τον τομέα. Ιδανικά, θα έπρεπε να προστατεύει τις υπό στερέωση περιοχές και από την υγρασία. Αυτό όμως δεν διαπιστώθηκε ότι συμβαίνει στον απαραίτητο βαθμό, καθώς δεν αυξήθηκε η υδροφοβικότητα όλων των επιφανειών και δεν μειώθηκε ο δείκτης της τριχοειδούς αναρρίχησης και της υδαταπορρόφησης σε όλα τα δοκίμια.

Για να επιτευχθεί η πλήρης προστασία των δομικών υλικών, συμπληρωματικά με την χρήση του Surfapore στην παρούσα εργασία, ελέγχθηκε η συμπεριφορά του SP που παρουσιάζει έντονα υδρόφοβη συμπεριφορά και του T που εμφανίζει αυτο-καθαριστικές ιδιότητες.

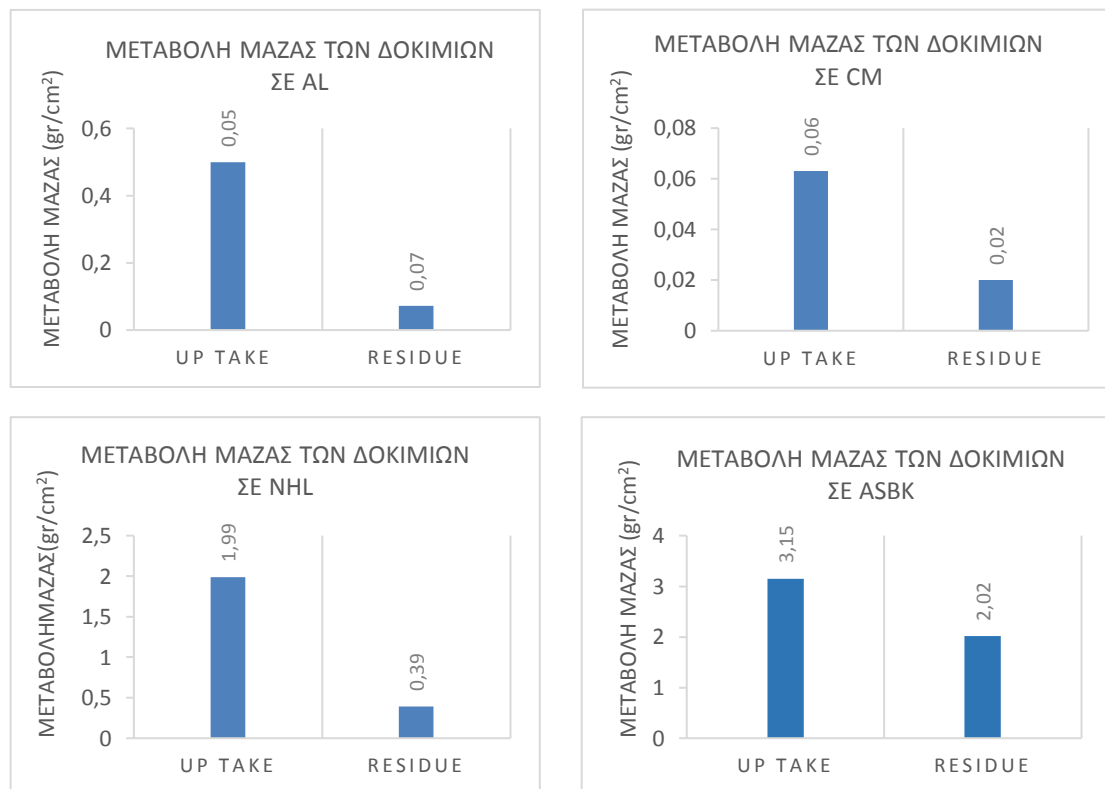
Στην έρευνα αυτή χρησιμοποιήθηκαν δύο ομάδες κυβικών, ορθογώνιων ή κυλινδρικών δοκιμών διαφόρων διαστάσεων, ώστε να ελεγχθεί το κατά πόσο μεταβάλλονται οι ιδιότητες των υποστρωμάτων. Η πρώτη ομάδα περιλάμβανε τα δοκίμια Αλφά (AL), Μάρμαρο Carrara (CM), Ασβεστοκονίαμα (ASBK), Υδραυλικό κονίαμα (NHL) (υδραυλική άσβεστος- χαλαζιακή 1:3), Πεντελικό μάρμαρο με φυσική πάτινα (PMB), νέο Πεντελικό μάρμαρο (PMN) που δεν έφερε καμία επεξεργασία και Πεντελικό μάρμαρο που είχε προστεθεί τεχνητή πάτινα (PMTP) στα οποία είχε εξεταστεί πρόσφατα η εφαρμογή του Surfapore, ενώ η δεύτερη Αλφά (AL), Τραβερτίνη (TR) που παρουσιάζει πολύ συμπαγή δομή [39,40], Πωρόλιθο (PRC), Κεραμικό υλικό (CER) και δύο ομάδες τσιμεντοκονιάματος, χαρακτηρισμένες ως CLM (Τσιμέντο / ασβέστη / άμμος: 2/1/9) και CEM (Τσιμέντο / άμμος: 1/3), στα οποία η εφαρμογή του Surfapore είχε γίνει το 2016. Στη δεύτερη ομάδα πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια και έλεγχος των αυτο-καθαριστικών ιδιοτήτων του τελευταίου στρώματος T.

Η επιλογή δοκιμών διαφορετικής προέλευσης, επέτρεψε τη σύγκριση των επιδόσεων των εφαρμογών σε υποστρώματα με διαφορετική σύνθεση και πορώδες, ώστε τα συμπεράσματα να είναι περισσότερο αντιπροσωπευτικά.

## 4 Αποτελέσματα και σχολιασμός

### 4.1. Μετά την εφαρμογή του Surfapore FX SB

#### 4.1.1. Μέτρηση της μάζας κολλοειδούς προϊόντος που απορροφάται (Up Take) και μέτρηση της τελικής μάζας του προκύπτοντος πηκτώματος (Residue)



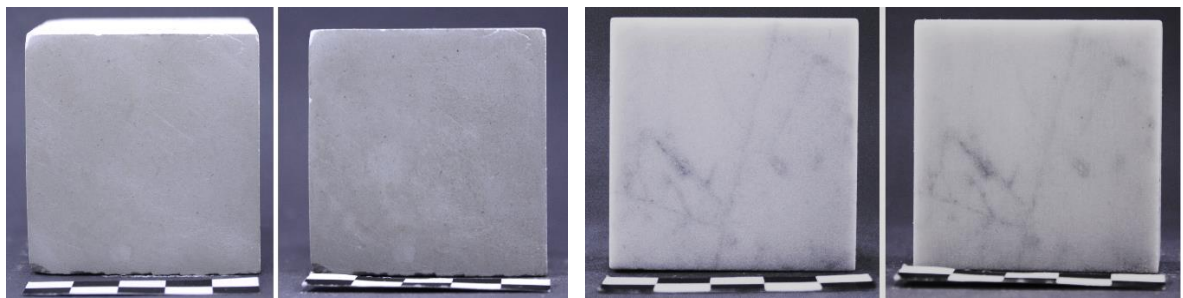
Γραφικές παραστάσεις 1 – 4: Μεταβολή του βάρους (ενδεικτικά) σε δοκίμια Αλφά, Carrara, Υδραυλικού κονιάματος & Ασβεστοκονιάματος μετά την εφαρμογή του Surfapore FX SB (Up Take) και μετά την ωρίμανσή του (Residue)

Πίνακας 1: Μεταβολή του βάρους των δοκιμίων μετά την εφαρμογή του Surfapore FX SB (Up Take) και μετά την ωρίμανσή του υλικού (Residue)

ΕΙΔΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΜΕΤΡΗΣΗ UP TAKE g/cm <sup>2</sup>	ΜΕΤΡΗΣΗ RESIDUE g/cm <sup>2</sup>
AL	0,50 (±0,10)	0,07 (±0,10)
CM	0,06 (±0,01)	0,02 (±0,02)
ASBK	3,15 (±0,60)	2,02 (±0,70)
NHL	1,99 (±0,00)	0,39 (±0,00)
PMTP	0,37 (±0,00)	0,11 (±0,05)
PMN	0,16 (±0,03)	0,03 (±0,01)
PMTP	0,16 (±0,00)	0,02 (±0,00)

Από τον υπολογισμό των μετρήσεων Up Take και Residue, δηλαδή από την ζύγιση αμέσως μετά την εφαρμογή του Surfapore FX SB στα δοκίμια και αυτή μετά το πέρας των 45 ημερών, διαπιστώνουμε ότι όσο πιο πορώδης και εύθρυπτη ήταν η επιφάνεια εφαρμογής, τόσο περισσότερο υλικό απορροφήθηκε. Συγκεκριμένα, την μεγαλύτερη ποσότητα απορρόφησε το Ασβεστοκονίαμα, ενώ σημαντικά μικρότερη απορρόφησε το μάρμαρο Carrara.

#### 4.1.2. Φωτογράφιση – Μακροσκοπική γενική παρατήρηση



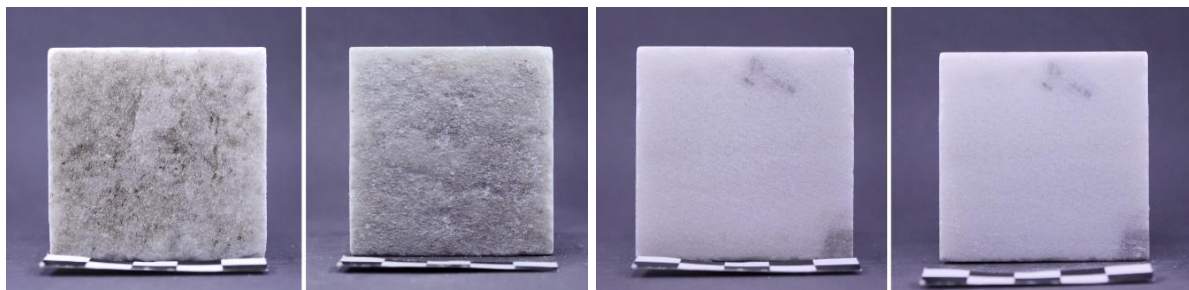
Εικόνες 53 – 54: Untreated - Treated δοκίμιο Αλφά

Εικόνες 55 -56: Untreated - Treated δοκίμιο Carrara



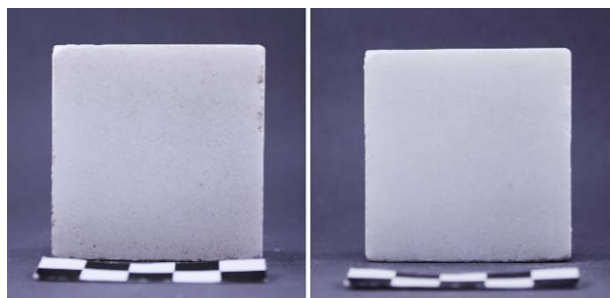
Εικόνες 57 – 58: Untreated - Treated δοκίμιο  
Υδραυλικού κονιάματος

Εικόνες 59 – 60: Untreated - Treated δοκίμιο  
Ασβεστοκονιάματος



Εικόνες 61 - 62: Untreated - Treated δοκίμιο  
Πεντελικού μαρμάρου με φυσική πάτινα

Εικόνες 63 - 64: Untreated - Treated δοκίμιο νέου  
Πεντελικού μαρμάρου



*Εικόνες 65 - 66: Untreated - Treated δοκίμιο Πεντελικού μαρμάρου με τεχνητή πάτινα*

Κατά την παρατήρηση της επιφάνειας των δοκιμών των διαφόρων υλικών όπως έχουν αποτυπωθεί από ψηφιακή κάμερα, δεν παρατηρείται καμία μεταβολή πριν και μετά την εφαρμογή του Surfarore FX SB στα περισσότερα δοκίμια.

Μεταβολή παρατηρείται στο δοκίμιο που φέρει φυσική πάτινα, το οποίο μετά την εφαρμογή φαίνεται λευκότερο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ιδιαίτερα αδρή επιφάνεια του δοκιμίου, συγκράτησε μεγαλύτερη ποσότητα Surfarore με αποτέλεσμα να σχηματιστούν ελαφρώς υπόλευκοι, ημιδιάφανοι κρύσταλλοι. Αυτοί κάλυψαν τα σωματίδια των οργανικών ρύπων που δημιουργούν την μαύρη κρούστα, οπότε η μεταβολή είναι αισθητική χωρίς να έχει προκύψει από κάποια χημική αντίδραση. Το ίδιο αλλά σε πιο περιορισμένο βαθμό παρατηρείται και στο δοκίμιο με την τεχνητή πάτινα.

#### 4.1.3. Φωτογράφιση της επιφάνειας με στερεομικροσκόπιο

Η εικόνα της επιφάνειας των Treated δοκιμών όπου παρατηρήθηκε κατά την μακροσκοπική φωτογράφιση, ότι δεν διαφέρει από αυτή των Untreated, εντοπίζεται και με την μικροσκοπική λήψη σε μικρή κλίμακα (x 10 – x 50) με σταθερό στερεομικροσκόπιο (CETI).

Μεταβολές παρατηρούνται σε αυτή την περίπτωση, μόνο στα δοκίμια Πεντελικού μαρμάρου με φυσική πάτινα, όπου η επιπλέον ποσότητα Surfarore FX SB που έχει επικαθήσει στην επιφάνεια του δοκιμίου, έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μικροκρυστάλλων και την κάνει να φαίνεται πιο λεία και ομοιόμορφη.

1 cm

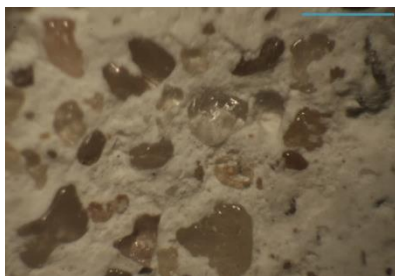


*Εικόνες 67 - 68:  
Untreated - Treated  
δοκίμιο Αλφά*





Εικόνες 69 - 70: *Untreated -  
Treated δοκίμιο Carrara*



Εικόνες 71 -72: *Untreated -  
Treated δοκίμιο Υδραυλικού  
κονιάματος*



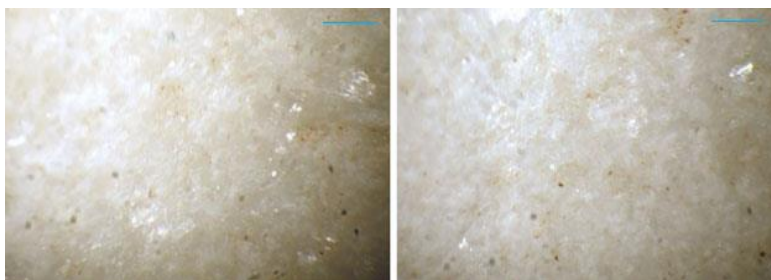
Εικόνες 73 - 74: *Untreated -  
Treated δοκίμιο  
Ασβεστοκονιάματος*



Εικόνες 75 -76: *Untreated -  
Treated δοκίμιο Πεντελικού  
μαρμάρου με φυσική πάτινα*



Εικόνες 77 - 78: *Untreated -  
Treated δοκίμιο νεότερου  
Πεντελικού μαρμάρου*

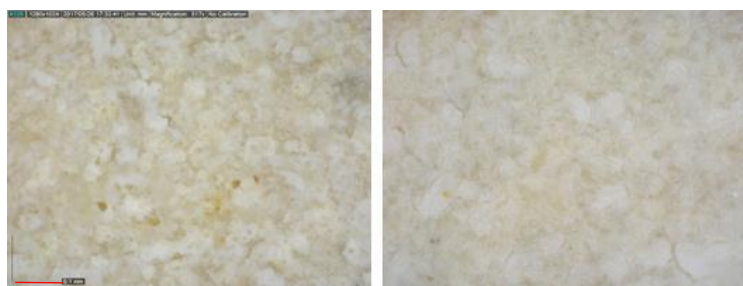


*Εικόνες 79 - 80: Untreated -  
Treated δοκίμιο Πεντελικού  
μαρμάρου με τεχνητή  
πάτινα*

Προκειμένου η εικόνα που έχουμε για την επιφάνεια των δοκιμών μετά το Treatment να είναι πιο ολοκληρωμένη, έγινε μικροσκοπική παρατήρηση και αποτύπωση της και με USB φορητό μικροσκόπιο Dino Lite σε πολύ υψηλή μεγέθυνση ( x 520). Στις επιφάνειες του Μαρμάρου Carrara, του Ασβεστοκονιάματος, του νέου Πεντελικού μαρμάρου και του Πεντελικού μαρμάρου με τεχνητή πάτινα, η επιφάνεια παρατηρείται λεία και ομαλή όπως πριν την εφαρμογή του Surfapore FX SB. Στο δοκίμιο του Αλφά, καθώς και του Υδραυλικού κονιάματος εμφανίζονται τοπικά ελάχιστες μικρορηγματώσεις, σε σημεία που υπάρχει αυξημένη συγκέντρωση υλικού. Εντυπωσιακή είναι η εικόνα στο Πεντελικό με φυσική πάτινα, στο οποίο εξαιτίας της μη ομαλής επιφάνειας έχουμε σημαντική συγκέντρωση υλικού. Αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος είναι ο σχηματισμός μικροκρυστάλλων, με υφή πολύ συμβατή με την αυτή του δοκιμίου, που όπως προαναφέρθηκε ομαλοποιούν την επιφάνεια καλύπτοντας τα

α μαύρα στίγματα - ρύπους να δίνουν την εντύπωση εξυγίανσής της.

0,1mm



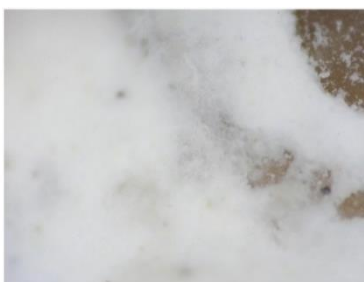
*Εικόνες 81 - 82: Untreated -  
Treated δοκίμιο Αλφά*



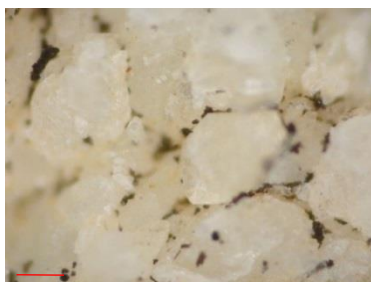
*Εικόνες 83 - 84: Untreated -  
Treated δοκίμιο Carrara*



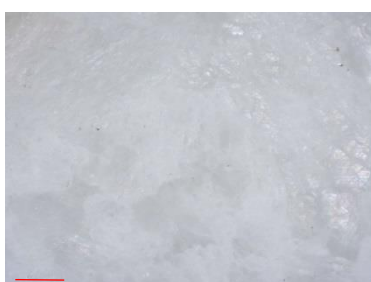
Εικόνες 85 - 86: *Untreated - Treated*  
δοκίμιο Υδραυλικού κονιάματος



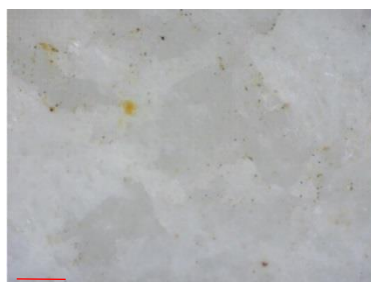
Εικόνες 87 - 88: *Untreated - Treated*  
δοκίμιο Ασβεστοκονιάματος



Εικόνες 89 - 90: *Untreated - Treated*  
δοκίμιο Πεντελικού μαρμάρου με  
φυσική πάτινα



Εικόνες 91 - 92: *Untreated - Treated*  
δοκίμιο νέου Πεντελικού μαρμάρου



Εικόνες 93 - 94: *Untreated - Treated*  
δοκίμιο νέου Πεντελικού μαρμάρου  
με τεχνητή πάτινα



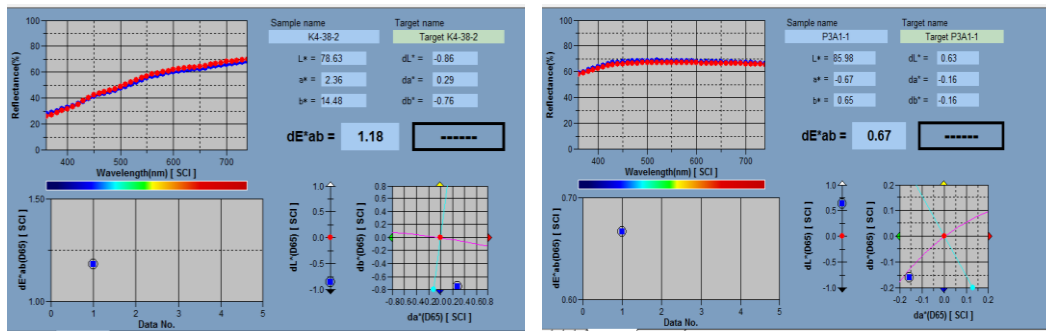
#### 4.1.4. Έλεγχος της μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας με φασματοφωτόμετρο ορατού

Με τη χρήση φασματοφωτομέτρου Konica Minolta, CM-2600d, Vis, έγιναν μετρήσεις στην επιφάνεια κάθε δοκιμίου με μάσκα των 8mm. Από το μέσο όρο των τιμών των χρωματικών παραμέτρων  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$  και υπολογισμό του  $\Delta E^*$  σε κάθε υπόστρωμα όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνουμε ότι οι χρωματικές μεταβολές που προκύπτουν από την εφαρμογή του Surfarore είναι εξαιρετικά χαμηλές, αφού  $\Delta E^* < 3$ . Οριακά μη αποδεκτή είναι η τιμή του  $\Delta E^*$  στο Πεντελικό μάρμαρο με φυσική πάτινα ( $\Delta E^*=5,56$ ) γεγονός που εξηγείται και από τα συμπεράσματα που εξήχθησαν και από την μακροσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση, ότι δηλαδή οι μικροκρύσταλλοι του Surfarore κάλυψαν τα στίγματα της μαύρης κρούστας που δημιουργεί η ατμοσφαιρική ρύπανση και η επιφάνεια δίνει την εντύπωση ότι είναι «καθαρότερη».

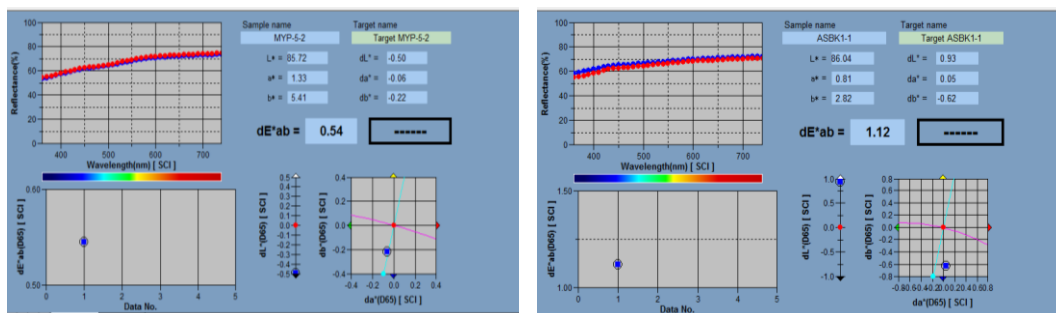
Πίνακας 2: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων πριν και μετά το treatment

ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	$\Delta E^*$ UNTR-SUR
AL	2,60 ( $\pm 1,30$ )
CM	1,30 ( $\pm 0,30$ )
ASBK	2,40 ( $\pm 1,20$ )
NHL	1,22 ( $\pm 0,00$ )
PMB	5,56 ( $\pm 1,92$ )
PMN	0,67 ( $\pm 0,31$ )
PMTP	1,29 ( $\pm 0,00$ )

Μια ακόμη παράμετρος που υπολογίζεται από το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε, είναι τα φάσματα ανάκλασης της επιφάνειας του υλικού στην περιοχή του ορατού. Όπως παρουσιάζονται ενδεικτικά, στις εικόνες από την καταγραφή των αποτελεσμάτων σε AL, CM, ASBK και NHL οι καμπύλες των φασμάτων ανάκλαστικότητας που διακρίνονται επάνω αριστερά, σχεδόν συμπίπτουν σε όλα τα υλικά και πριν και μετά την εφαρμογή. Παρατηρούμε δηλαδή ότι δεν υπάρχει σχεδόν καμία χρωματική αλλοίωση στην επιφάνεια των δοκιμίων.



Εικόνες 95 - 96: Αποτελέσματα φασματοφωτομέτρου σε μετά τις μετρήσεις σε Untreated – Treated δοκίμια Αλφά και Carrara

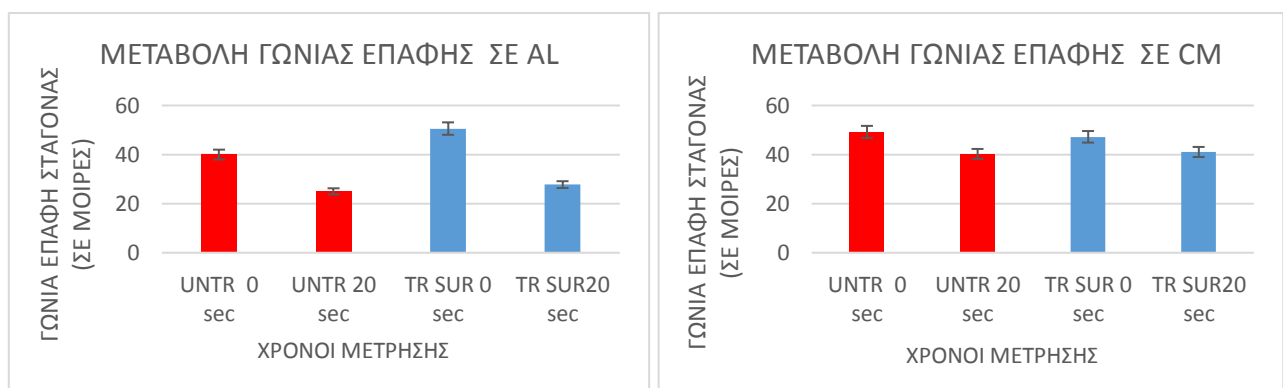


Εικόνες 97 - 98: Αποτελέσματα φασματοφωτομέτρου σε μετά τις μετρήσεις σε Untreated – Treated δοκίμια Υδραυλικού κονιάματος και Ασβεστοκονιάματος

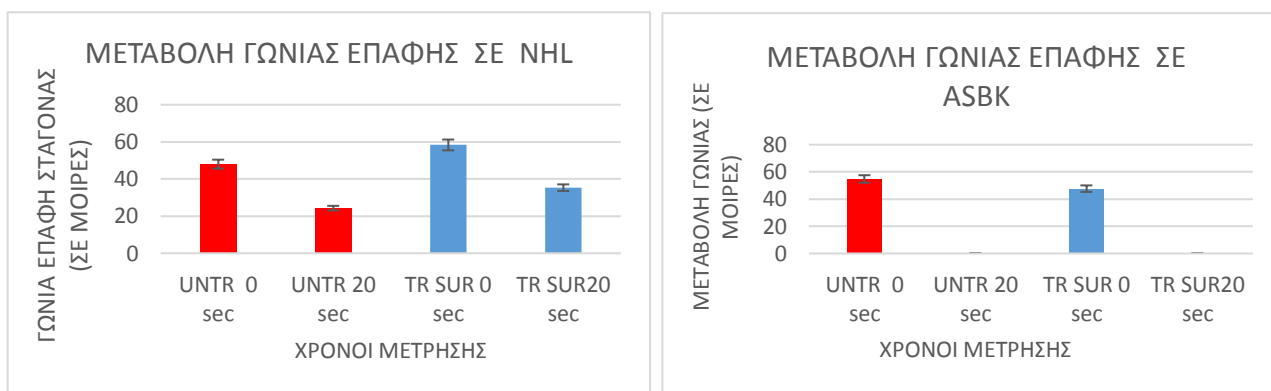
#### 4.1.5. Εφαρμογή της μεθόδου υπολογισμού της υδροφοβικότητας μέσω της μέτρησης των γωνιών επαφής επιφάνειας – σταγόνας (Contact Angle)

Η φωτογράφησή της σταγόνας και στη συνέχεια ο υπολογισμός των γωνιών επαφής επιφάνειας – σταγόνας, έγινε στα 0 και στα 20 sec.

Σε δοκίμια Αλφά (AL), μαρμάρου Carrara (CM), Υδραυλικού κονιάματος (NHL) και Ασβεστοκονιάματος (ASBK), έγινε μέτρηση της γωνίας επαφής επιφάνειας - σταγόνας πριν την εφαρμογή του Surfapore FX SB και 45 ημέρες μετά από την εφαρμογή του.



Γραφικές παραστάσεις 5 - 6: Μεταβολή της γωνίας επαφής επιφάνειας – σταγόνας σε δοκίμια Αλφά και Carrara



Γραφικές παραστάσεις 7 - 8: Μεταβολή της γωνίας επαφής επιφάνειας – σταγόνas σε δοκίμια Υδραυλικού κονιάματος και Ασβεστοκονιάματος

Πίνακας 3: Μεταβολή της Contact Angle πριν και μετά την εφαρμογή του Surfarore

ΕΙΔΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΓΩΝΙΑ ΕΠΑΦΗΣ ΣΤΑΓΟΝΑΣ UNTR 0 sec	ΓΩΝΙΑ ΕΠΑΦΗΣ ΣΤΑΓΟΝΑΣ UNTR 20 sec	ΓΩΝΙΑ ΕΠΑΦΗΣ ΣΤΑΓΟΝΑΣ TR SUR 0 sec	ΓΩΝΙΑ ΕΠΑΦΗΣ ΣΤΑΓΟΝΑΣ TR SUR 20 sec
AL	40 <sup>0</sup> (±18)	25 <sup>0</sup> (±25)	51 <sup>0</sup> (±9)	28 <sup>0</sup> (±12)
CM	49 <sup>0</sup> (±7)	40 <sup>0</sup> (±3)	47 <sup>0</sup> (±4)	41 <sup>0</sup> (±6)
NHL	48 <sup>0</sup> (±9)	24 <sup>0</sup> (±18)	58 <sup>0</sup> (±2)	35 <sup>0</sup> (±9)
ASBK	55 <sup>0</sup> (±21)	0 <sup>0</sup> (±0)	48 <sup>0</sup> (±8)	0 <sup>0</sup> (±0)

Όπως διακρίνεται στον Πίνακα 3 αλλά και στα Γραφήματα, από την μέτρηση των γωνιών επαφής του νερού με την επιφάνεια των δοκιμών, διαπιστώνουμε ότι στα δοκίμια του Αλφά και του Υδραυλικού κονιάματος μετά την εφαρμογή, στα 0 sec και στα 20 sec εμφανίζεται σημαντική αύξηση της υδροφοβικότητας. Στην περίπτωση του μαρμάρου Carrara η αύξηση της υδροφοβικότητας είναι ελάχιστη και στις δύο χρονικές στιγμές μέτρησης, ενώ μικρή μείωση της υδροφοβικότητας παρατηρείται στα δοκίμια Ασβεστοκονιάματος με μείωση της γωνίας κατά 7° στην αρχική μέτρηση και πλήρη απορρόφηση της σταγόνas στο διάστημα των 20 sec και στα Untreated και στα Treated δοκίμια.

#### 4.1.6. Υπολογισμός της μεταβολής του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης και της υδαταπορρόφησης των δοκιμών (WCA)

Μετά την εφαρμογή του Surfarore FX SB στα δοκίμια, υπολογίστηκε ο Δείκτης Τριχοειδούς Αναρρίχησης και το πώς αυτός διαμορφώνεται σε σχέση με τα Untreated δοκίμια. Στα δοκίμια του Αλφά παραμένει ο ίδιος, στο νέο Πεντελικό με τεχνητή πάτινα αυξάνεται ελαφρώς, ενώ στα υπόλοιπα υλικά μειώνεται, όπως διακρίνουμε αλλά και στον Πίνακα που ακολουθεί.

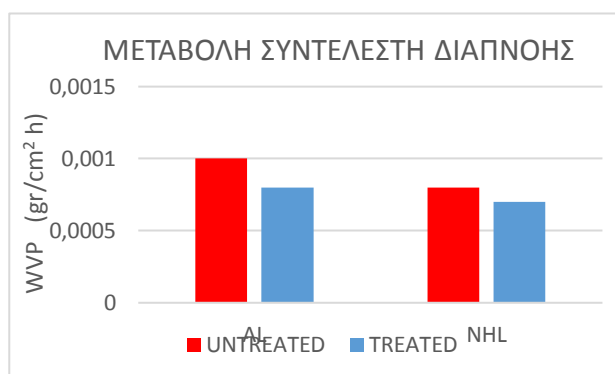
Επίσης υπολογίστηκαν οι τιμές της Σχετικής Απορρόφησης Ύδατος ( $ICr$ ). Στο Μάρμαρο Carrara, στο νέο Πεντελικό και στο νέο Πεντελικό με τεχνητή πάτινα έχουμε οριακή αύξηση της Σχετικής Απορρόφησης αφού  $ICr > 1$ , ενώ στα υπόλοιπα είναι λίγο μικρότερη του 1 άρα έχουμε οριακή μείωση της Σχετικής Απορρόφησης.

Πίνακας 4: Μεταβολή συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης και η Σχετική απορρόφηση νερού σε Untreated – Treated δοκίμια

ΕΙΔΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΤΡΙΧΟΕΙΔΟΥΣ ΑΝΑΡΡΙΧΗΣΗΣ ( $\text{mg}/\text{cm}^2\text{s}^{1/2}$ )		ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ
	UNTR	TR SUR	UNTR – TR SUR
AL	0,83 ( $\pm 0,04$ )	0,83 ( $\pm 0,03$ )	0,98 ( $\pm 0,06$ )
CM	0,94 ( $\pm 0,02$ )	0,86 ( $\pm 0,04$ )	1,09 ( $\pm 0,10$ )
NHL	0,94 ( $\pm 0,00$ )	0,91 ( $\pm 0,00$ )	0,96 ( $\pm 0,00$ )
PMB	0,81 ( $\pm 0,00$ )	0,79 ( $\pm 0,00$ )	0,96 ( $\pm 0,11$ )
PMN	0,82 ( $\pm 0,05$ )	0,77 ( $\pm 0,12$ )	1,03 ( $\pm 0,25$ )
PMTP	0,84 ( $\pm 0,00$ )	0,98 ( $\pm 0,00$ )	1,07 ( $\pm 0,00$ )

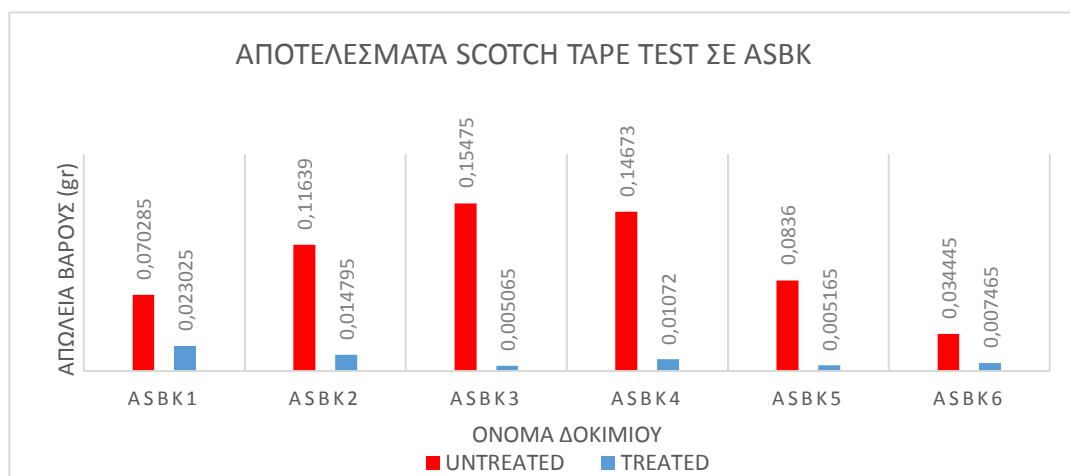
#### 4.1.7. Υπολογισμός του συντελεστή διαπνοής και της διαπερατότητας υδρατμών μέσα από τα υποστρώματα (WVP)

Όπως προαναφέρθηκε, ο συντελεστής διαπνοής των δοκιμίων πριν και μετά την εφαρμογή του Surfapore, έγινε με βάση την προτυποποιημένη μεθοδολογία του **UNI-EN 15803:2010**. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί, όπου παρατηρούμε ελάχιστη μείωση του συντελεστή διαπνοής στο δοκίμιο του Αλφά και του Υδραυλικού κονιάματος. Συμπεραίνουμε δηλαδή ότι μετά την στερέωση με Surfapore δεν εγκλωβίζεται υγρασία στο εσωτερικό των δοκιμίων, κάτι που θα δημιουργούσε πολύ σοβαρά προβλήματα στα δομικά υλικά.



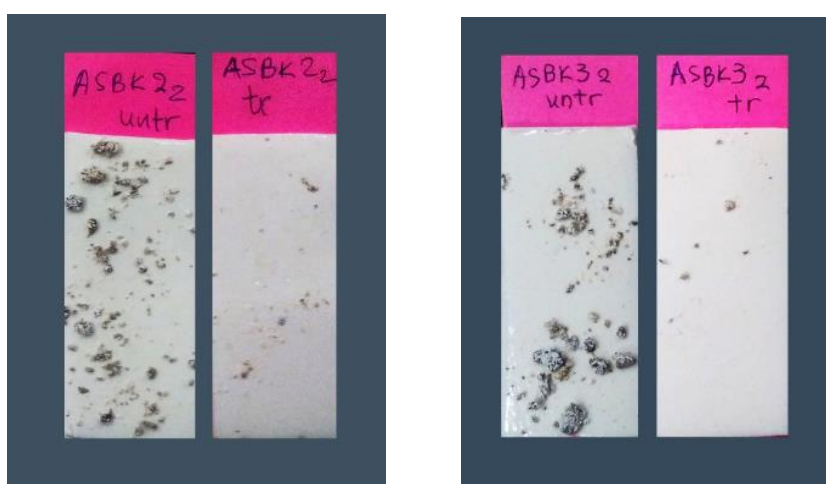
Γραφική παράσταση 9: Μεταβολή του Συντελεστή Διαπνοής σε δοκίμια Αλφά και Υδραυλικού κονιάματος

#### 4.1.8. Εφαρμογή Scotch tape test



*Γραφική παράσταση 10: Η μεταβολή απώλειας υλικού στα δοκίμια του ασβεστοκονιάματος πριν και μετά την εφαρμογή του Surfapore FX SB*

Η εφαρμογή του Scotch Tape Test στο δοκίμιο από ασβεστοκονίαμα στα οποία έγινε Treatment, απέδειξε την ισχυρή αποτελεσματικότητα του Surfapore FX SB σαν υλικό στερέωσης εύθρυπτων λίθων κονιαμάτων. Το υλικό που αφαίρεσε η ταινία μετά την εφαρμογή είναι εντυπωσιακά λιγότερο από αυτό πριν την στερέωση. Αυτό αποδεικνύεται όχι μόνο από την διαφορά βάρους της απώλειας υλικού όπως παρουσιάζεται στο Γράφημα 10 αλλά και από την μακροσκοπική παρατήρηση των τμημάτων της ταινίας που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή του test σε δύο διαφορετικά δοκίμια που παρατίθενται ενδεικτικά (Εικ.99-100).



*Εικόνες 99 - 100: Παραδείγματα ταινιών από την εφαρμογή του Scotch tape test πριν και μετά το Treatment στα δοκίμια ASBK2 και ASBK3*

Εξαιρετικά αποδεικνύονται και τα αποτελέσματα κατά την εφαρμογή του υλικού και στο πεδίο, όπως παρατηρείται και στον Πίνακα 5.

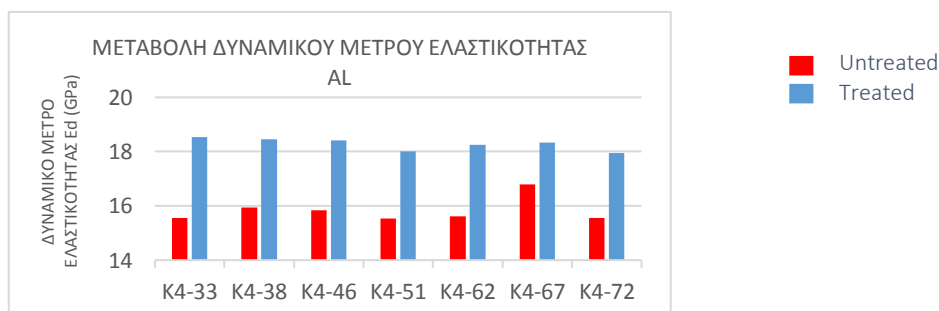
Πίνακας 5: Αποτελέσματα του Scotch tape test μετά την εφαρμογή των Surfapore FX SB & WB στο πεδίο

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΕΦΑΡΜΟΓΗ SURFAPORE FX	ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ (g)	ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ (g)	ΜΕΙΩΣΗ ΑΠΩΛΕΙΑΣ (g)	% ΜΕΙΩΣΗ ΑΠΩΛΕΙΑΣ
1	SB	0,005 (±0,005)	0,004 (±0,006)	0,001	-20
2	SB + WB	0,009 (±0,006)	0,006 (±0,005)	0,003	-33
3	WB	0,003 (±0,000)	0,000 (±0,000)	0,003	-100
4	SB	0,018 (±0,001)	0,016 (±0,014)	0,002	-11
8	WB	0,003 (±0,000)	0,000 (±0,000)	0,003	-100
9	SB	0,032 (±0,029)	0,012 (±0,008)	0,020	-62,5
10	SB	0,065 (±0,052)	0,030 (±0,016)	0,035	-54

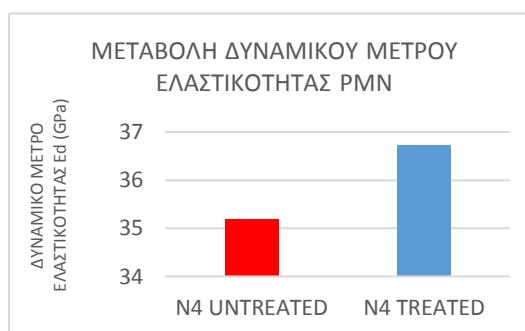
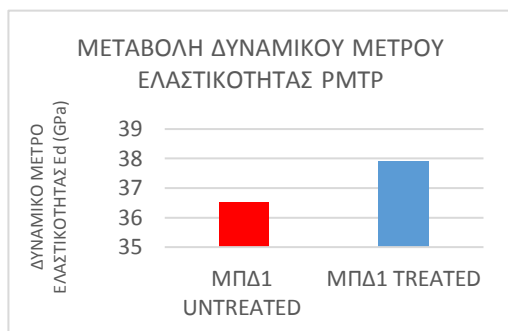
#### 4.1.9. Υπολογισμός της μεταβολής του μέτρου ελαστικότητας με τη χρήση υπερήχων

Το Δυναμικό Μέτρο Ελαστικότητας ( $E_d$ ) στην συγκεκριμένη έρευνα υπολογίστηκε αποκλειστικά σε κυβικά δοκίμια των οποίων το ύψος ήταν μεγαλύτερο ή ίσο με το πλάτος του κάθε δοκιμίου (προϋπόθεση για την λήψη ασφαλών αποτελεσμάτων). Η μέτρηση έγινε πριν και μετά την εφαρμογή του Surfapore FX SB για να διαπιστωθεί εάν έχει εισχωρήσει το υλικό σε βάθος κι αν έχει επιτευχθεί ενίσχυση της δομής του δοκιμίου. Με την χρήση της συσκευής TICO, έγινε μέτρηση της ταχύτητας διέλευσης των υπερήχων μέσα από τα δοκίμια και μέσω του τύπου  $E_d = u^2 \rho$ , υπολογίστηκε το Δυναμικό Μέτρο Ελαστικότητας. Σε όλες τις περιπτώσεις, η ταχύτητα διέλευσης των υπερήχων και κατά συνέπεια το Δυναμικό Μέτρο Ελαστικότητας  $E_d$ , αυξήθηκαν εντυπωσιακά.

Αυτό αποδεικνύει ότι η μάζα των δοκιμών έχει γίνει πιο συνεκτική (σε αποδεκτά όρια, χωρίς να προκαλείται υπερενίσχυση), άρα επιτυγχάνεται ιδανικά ο σκοπός εφαρμογής του υπό εξέταση υλικού. Στα διαγράμματα που ακολουθούν είναι παρουσιάζεται η μεταβολή του  $E_d$  στα δοκίμια Αλφά, Νέου Πεντελικού Μαρμάρου με φυσική πάτινα και Νέου Πεντελικού Μαρμάρου.



Γραφική παράσταση 11: Η μεταβολή του Δυναμικού Μέτρου Ελαστικότητας σε δοκίμια Αλφά πριν και μετά την εφαρμογή του Surfapore FX SB



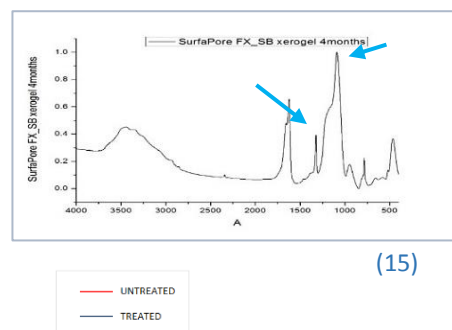
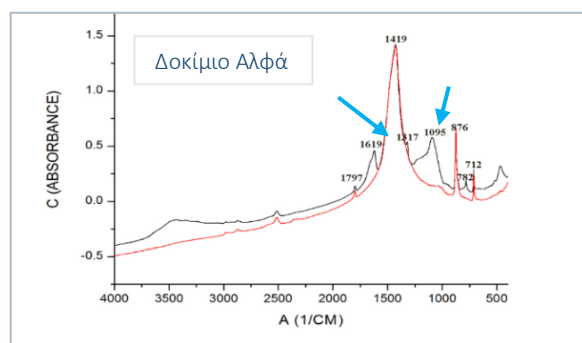
Γραφικές παραστάσεις 12 - 13: Η μεταβολή του Δυναμικού μέτρου ελαστικότητας σε δοκίμια Πεντελικού μαρμάρου με φυσική πάτινα και Νέου Πεντελικού μαρμάρου πριν και μετά την εφαρμογή του SurfaPore FX SB

#### 4.1.10. Έρευνα της δημιουργίας παραπροϊόντων με αναλύσεις FTIR

Με σκοπό να διαπιστωθεί, εάν μετά την εφαρμογή του SurfaPore FX SB δημιουργούνται παραπροϊόντα, ελέγχθηκε η επιφάνεια των δοκιμών με Φασματοσκοπία υπέρυθρου τύπου μετασχηματισμού Fourier (FTIR).

Κατά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, σε καμία περίπτωση δεν παρατηρήθηκε η δημιουργία παραπροϊόντων, αφού οι οργανικές ουσίες που ανιχνεύονται είναι ακριβώς οι αναμενόμενες. Ενδεικτικά παρουσιάζουμε τα διαγράμματα των φασμάτων του Αλφά: Στα Untreated δοκίμια, από τα διαγράμματα της ανάλυσης FTIR παρατηρούμε την ύπαρξη των κορυφών ασβεστίτη στις κορυφές 1419, 876 και 712  $\text{cm}^{-1}$ . Στα Treated, παρατηρούμε τις ίδιες κορυφές του ασβεστίτη και επιπλέον τις ενώσεις που συναντάμε και στο διάγραμμα FTIR του SurfaPore FX SB (που παρατίθεται):

- Τις κορυφές 1619, 1317 και 782 που επιβεβαιώνουν την ύπαρξη οξαλικού οξέος
- Την κορυφή 1095 που αποδεικνύει την παρουσία του άμορφου πυριτικού πλέγματος Si – O – Si



(14)

(15)

Γραφικές παραστάσεις 14 - 15: Αποτελέσματα αναλύσεων FTIR Αλφά και του SurfaPore FX SB

#### 4.1.11. Εκτίμηση της συμπεριφοράς του Surfapore FX SB

Συνοψίζοντας από τα παραπάνω

- Το Surfapore FX SB προκύπτει από ενσωμάτωση νανο-σωματιδίων οξαλικού ασβεστίου σε πυριτικές μήτρες, δημιουργώντας συνεκτικές και απαλλαγμένες από μικρο-ρωγμές δομές
- Εμφανίζει χημική συγγένεια και συμβατότητα με ασβεστιτικής φύσεως υποστρώματα
- Έχει χαμηλό ιξώδες και εισχωρεί σε σημαντικό βάθος στη διαβρωμένη επιφάνεια
- Ενισχύει ιδανικά την συνοχή εύθρυπτων κονιαμάτων
- Δεν δημιουργεί παραπροϊόντα
- Δεν μεταβάλλει την εμφάνιση και τη δομή της επιφάνειας των υπό στερέωση επιφανειών
- Επιτρέπει την διαπερατότητα υδρατμών από τις επιφάνειες που εφαρμόζεται
- Σε κάποιες περιπτώσεις προκαλεί αύξηση και σε άλλες μείωση της υδροφοβικότητας (στη δεύτερη περίπτωση συστήνεται η χρήση και προστατευτικού υλικού)
- Βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες των δομικών υποστρωμάτων ασβεστιτικής φύσεως
- Είναι «Πράσινο», μη-τοξικό νανοϋλικό, που παράγεται από φτηνές πρώτες ύλες με απλό, μη ενεργοβόρο εργαστηριακό εξοπλισμό

## 4.2. Μετά την εφαρμογή των SP και T

### 4.2.1. Μέτρηση Up take

*Πίνακας 6: Ποσότητα υλικού SP και T που εισχώρησε στα δοκίμια (Η ζύγιση έγινε μετά την εξάτμιση του διαλύτη)*

Υπόστρωμα	Treatment_SP (mg/cm <sup>2</sup> )	Treatment_ T (mg/cm <sup>2</sup> )
AL	14,62 (±2,10)	0,63 (±0,10)
TR	5,60 (±0,33)	0,25 (±0,01)
CER	12,23 (±2,30)	0,50 (±0,01)
PRC	22,00 (±3,10)	0,51 (±0,02)
CLM	8,15 (±1,10)	0,51 (±0,01)
CEM	12,23 (±1,08)	0,51 (±0,02)

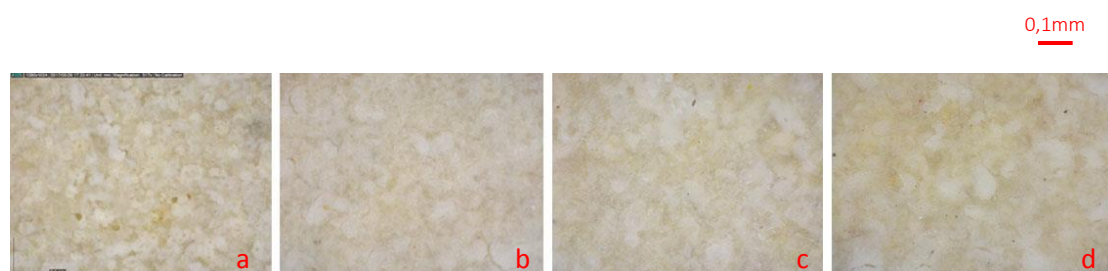
Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι τιμές απορρόφησης της ποσότητας ξηράς ουσίας των στρωμάτων SP και T που εφαρμόστηκαν σε επιφάνειες AL, TR, CER, PRC, CLM και CEM, ήδη κατεργασμένες με Surfapore FX SB. Στα δοκίμια με το μεγαλύτερο πορώδες (PRC), όπως έχει ήδη παρατηρηθεί και για το Surfapore, απορροφήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα των προϊόντων. Τα δείγματα AL, CER και CEM απορρόφησαν παρόμοιες ποσότητες υλικού, που



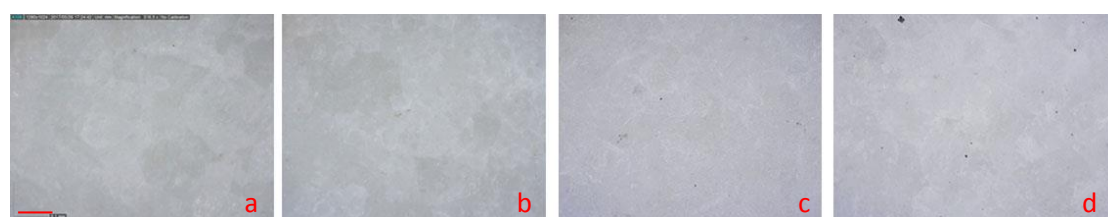
κυμαίνονταν από 14,62 έως 12,23 mg / cm<sup>2</sup>. Την μικρότερη ποσότητα απορρόφησε το υπόστρωμα TR, λόγω του χαμηλού πορώδους του.

Όπως ήταν αναμενόμενο, το εξωτερικό στρώμα T απορρόφησε σχεδόν όμοιες ποσότητες από όλα τα υποβληθέντα σε αγωγή δοκίμια, λόγω της ήδη ομοιογενώς κατανεμημένης υδρόφοβης στρώσης SP. Η στρώση αυτή, προχώρησε σταδιακά στην αγκύρωση των νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> επί της πυριτικής μήτρας, εμποδίζοντας την περαιτέρω διείσδυση στους πόρους.

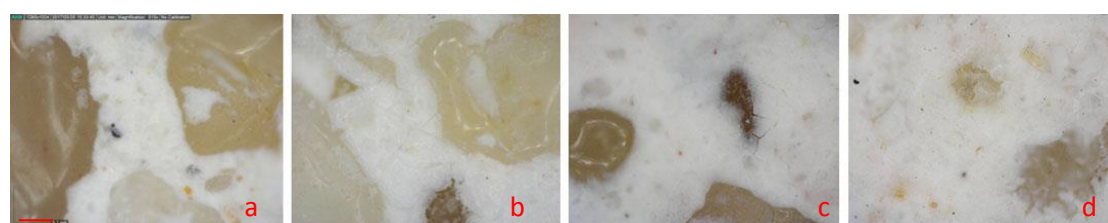
#### 4.2.2. Φωτογράφιση με μικρο-στερεοσκόπιο



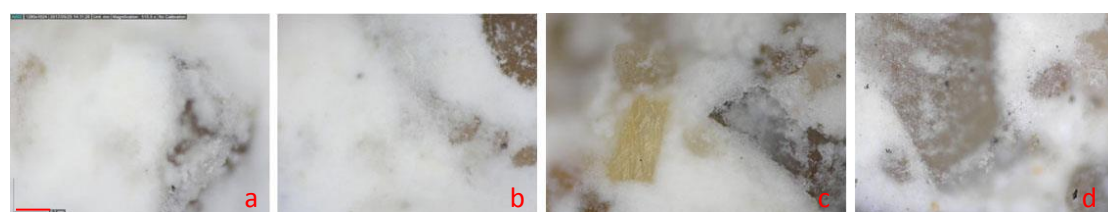
Εικόνες 101 (α-d) : Untreated - tr Surfapore - tr SP - tr T δοκίμιο Αλφά



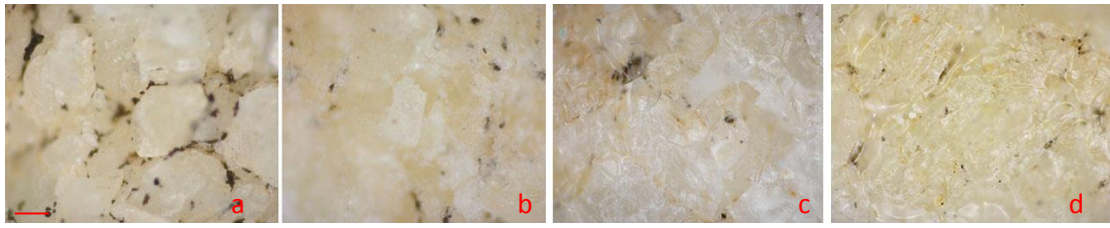
Εικόνες 102 (α-d) : Untreated - tr Surfapore - tr SP - tr T δοκίμιο Carrara



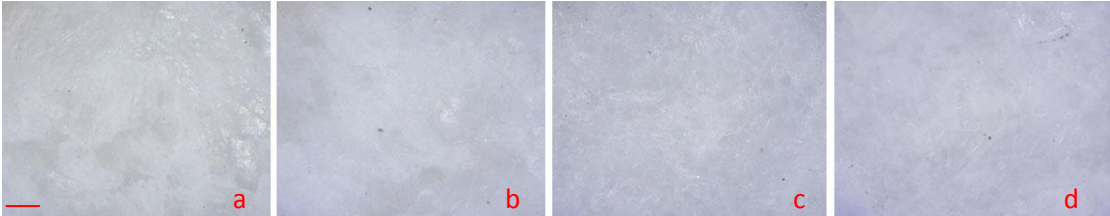
Εικόνες 103 (α-d): Untreated - tr Surfapore - tr SP - tr T δοκίμιο Υδραυλικού κονιάματος



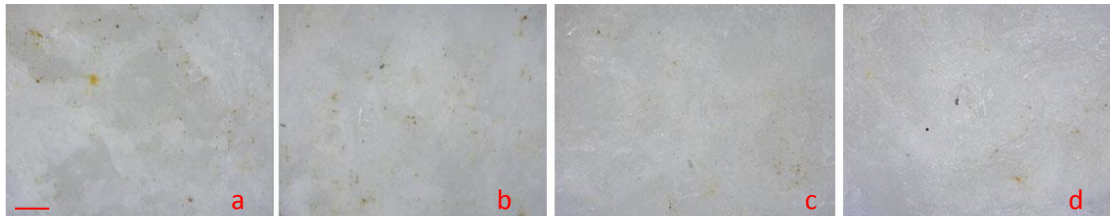
Εικόνες 104 (α-d): Untreated - tr Surfapore - tr SP - tr T δοκίμιο Ασβεστοκονιάματος



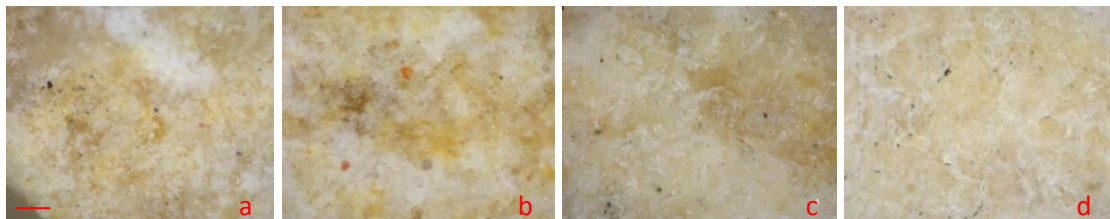
Εικόνες 105 (α-d): Untreated - tr Surfa-pore - tr SP - tr T δοκίμιο Πεντελικού μαρμάρου με φυσική πάτινα



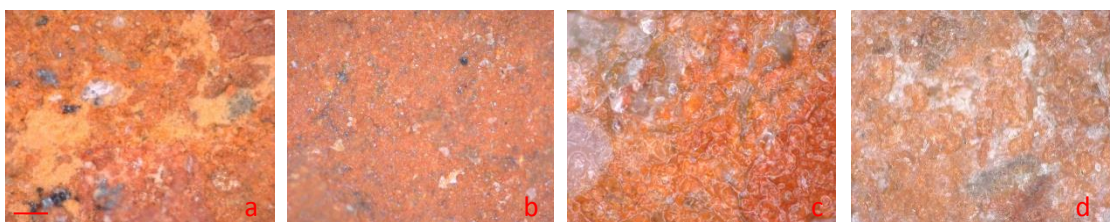
Εικόνες 106 (α-d): Untreated - tr Surfa-pore - tr SP - tr T δοκίμιο νέου Πεντελικού μαρμάρου



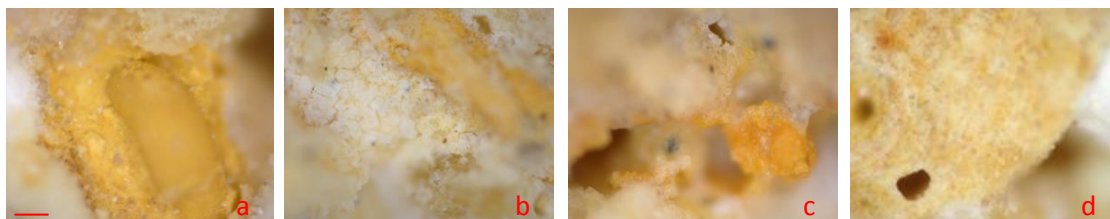
Εικόνες 107 (α-d): Untreated - tr Surfa-pore - tr SP - tr T δοκίμιο Πεντελικού μαρμάρου με τεχνητή πάτινα



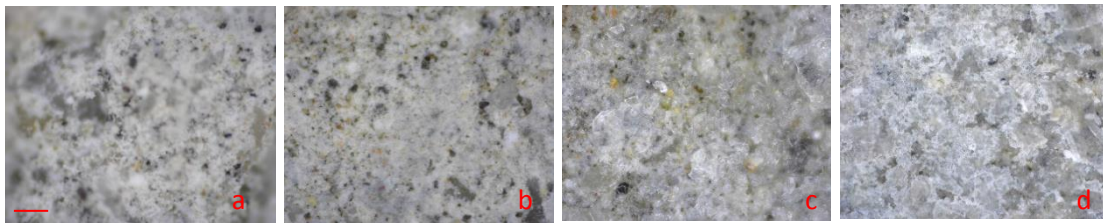
Εικόνες 108 (α-d): Untreated - tr Surfa-pore - tr SP - tr T δοκίμιο Τραβερίνη



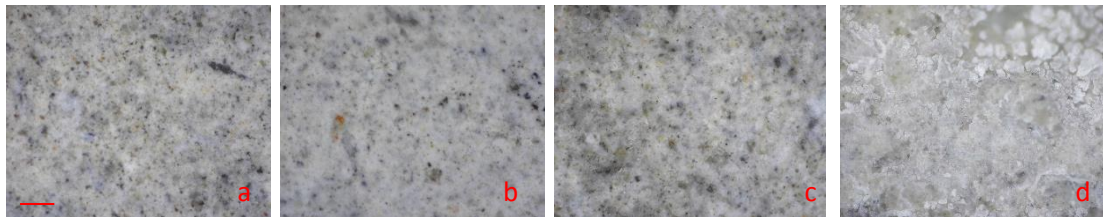
Εικόνες 109 (α-d): Untreated - tr Surfa-pore - tr SP - tr T δοκίμιο Κεραμικού



Εικόνες 110 (α-d): Untreated - tr Surfa-pore - tr SP - tr T δοκίμιο Πωρόλιθου



Εικόνες 111 (α-d): Untreated - tr Surfarore - tr SP - tr T δοκίμιο Ασβεστο-Τσιμεντοκονιάματος



Εικόνες 112 (α-d): Untreated - tr Surfarore - tr SP - tr T δοκίμιο Τσιμεντοκονιάματος

Στις παραπάνω εικόνες παρουσιάζονται μικροσκοπικές λήψεις της κατεργασμένης επιφάνειας με Dino Lite. Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται είναι της τάξης του 520%, οπότε η παρατήρηση για πως διαμορφώνεται η επιφάνεια κάθε υποστρώματος μετά την εφαρμογή κάθε υλικού, μπορεί να γίνει με μεγάλη λεπτομέρεια.

Η εφαρμογή του Surfarore FX SB αφήνει σχεδόν ανεπηρέαστη την επιφάνεια των δοκιμών εκτός από ελάχιστες περιπτώσεις μικρορηγματώσεων σε σημεία με αυξημένη εναπόθεση υλικού και την δημιουργία μικροκρυστάλλων στην επιφάνεια του Πεντελικού μαρμάρου με φυσική πάτινα, όπως προαναφέρθηκε.

Μετά την εφαρμογή του SP, η εικόνα της επιφάνειας των δοκιμών δεν αλλοιώνεται, σε κάποια μόνο υποστρώματα (CER,TR) μοιάζει σαν να καλύπτεται ένα λεπτό προστατευτικό υμένιο, που δικαιολογεί την υδρόφοβη συμπεριφορά του υλικού. Αποδεκτή είναι και η εικόνα των υποστρωμάτων και μετά την εφαρμογή του T, αφού σε κάποιες μόνο περιπτώσεις (CLM, CEM, PMB ) διακρίνεται ο σχηματισμός μικροκρυστάλλων και μικρορηγματώσεων, ενώ ένα «θάμπωμα» παρατηρείται στην επιφάνεια του CER.

#### 4.2.3. Έλεγχος των χρωματικών παραμέτρων με φασματοφωτόμετρο ορατού

Η σταδιακή μεταβολή της επιφάνειας των δοκιμών κατά την εφαρμογή των διαφόρων στρωμάτων θεραπείας, σε δοκίμια Αλφά (AL), Μαρμάρου Carrara (CM), Υδραυλικού κονιάματος (NHL), Ασβεστοκονιάματος (ASBK), Πεντελικού Μαρμάρου με Φυσική πάτινα (PMB), νέου Πεντελικού Μαρμάρου νεότερου (PMN) και νέου Πεντελικού Μαρμάρου με τεχνητή πάτινα (PMTP) παρουσιάζεται στον Πίνακα 7. Οι χρωματικές μεταβολές είναι σχεδόν



ασήμαντες σε όλα τα δοκίμια, με  $\Delta E^* < 3$  που σημαίνει ότι δεν γίνονται αντιληπτές με το ανθρώπινο μάτι. Εξαίρεση αποτελούν το ASBK που μετά την εφαρμογή του SP και του T η τιμή του  $\Delta E^*$  είναι ιδιαίτερα αυξημένη ( $\Delta E^* = 10,05$  &  $\Delta E^* = 8,4$  αντίστοιχα) και μη αποδεκτή αφού πρέπει  $\Delta E < 5$ , όριο που έχει υιοθετηθεί για εφαρμογές σε ιστορικά κτίρια και μνημεία. Οριακά μη αποδεκτές είναι οι τιμές στην περίπτωση του Πεντελικού μάρμαρου με φυσική πάτινα, μόνο μετά την εφαρμογή του Surfarore όπως έχει ήδη αναφερθεί.

*Πίνακας 7: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων στα δοκίμια Αλφά, Μαρμάρου Carrara, Υδραυλικού κονιάματος, Ασβεστοκονιάματος, Πεντελικού Μαρμάρου με Φυσική πάτινα, νέου Πεντελικού Μαρμάρου νεότερου και νέου Πεντελικού Μαρμάρου με τεχνητή πάτινα στα διάφορα στάδια εφαρμογών των υπό εξέταση υλικών*

ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	$\Delta E^* \text{ UNTR-SUR}$	$\Delta E^* \text{ UNTR- SP}$	$\Delta E^* \text{ UNTR-T}$
AL	2,60 ( $\pm 1,30$ )	2,70 ( $\pm 0,80$ )	2,12 ( $\pm 0,40$ )
CM	1,30	0,59	2,04
NHL	1,22	1,75	1,15
ASBK	2,40	10,05	8,42
PMB	5,56 ( $\pm 2,56$ )	4,16 ( $\pm 1,35$ )	4,68 ( $\pm 2,91$ )
PMN	0,67	1,70	2,22
PMTF	1,29	0,66	0,54

*Πίνακας 8: Αναλυτική μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$  στα δοκίμια Αλφά, Τραβερίνη, Κεραμικού, Πωρόλιθου, Ασβεστο-τσιμεντοκονιάματος και Τσιμεντοκονιάματος πριν και μετά την εφαρμογή του συνόλου των υλικών*

ΧΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ				
ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
AL	-4,55 ( $\pm 0,45$ )	0,14 ( $\pm 0,03$ )	0,14 ( $\pm 0,07$ )	4,55 ( $\pm 1,06$ )
TR	-1,91 ( $\pm 0,61$ )	-1,48 ( $\pm 0,19$ )	-4,04 ( $\pm 0,18$ )	4,71 ( $\pm 0,96$ )
CER	6,19 ( $\pm 0,96$ )	-7,15 ( $\pm 0,87$ )	-11,38 ( $\pm 0,89$ )	14,85 ( $\pm 1,36$ )
PRC	0,86 ( $\pm 0,77$ )	0,75 ( $\pm 0,10$ )	-1,02 ( $\pm 0,17$ )	1,53 ( $\pm 0,54$ )
CLM	-1,02 ( $\pm 0,39$ )	-0,83 ( $\pm 0,31$ )	-6,43 ( $\pm 0,11$ )	6,57 ( $\pm 1,01$ )
CEM	-7,82 ( $\pm 0,92$ )	-0,09 ( $\pm 0,01$ )	-1,34 ( $\pm 0,27$ )	7,94 ( $\pm 1,02$ )

Η μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων που προκαλούνται από την εφαρμογή των μελετώμενων υλικών στερέωσης και προστασίας σε δοκίμια Αλφά (AL), Τραβερίνη (TR), Κεραμικού (CER), Πωρόλιθου (PRC), Ασβεστο-τσιμεντοκονιάματος (CLM) και

Τσιμεντοκονιάματος (CEM), αναλύεται στον Πίνακα 8, όπου καταγράφονται οι μεταβολές της κάθε χρωματικής παραμέτρου στα Untreated και τα Treated δοκίμια (μετά την εφαρμογή του συνόλου των υλικών). [19] Γενικά, οι τιμές του ΔΕ\* που λαμβάνονται για τον AL, τον TR και τον PRC κυμαίνονται στα αποδεκτά όρια. Σημαντική μεταβολή υπάρχει στο δοκίμιο CER, στο οποίο όλες οι χρωματικές παράμετροι μεταβάλλονται σε μεγάλο βαθμό, με αποτέλεσμα η τιμή του ΔΕ\* να είναι ιδιαίτερα υψηλή ( $\Delta E^*=14,85 (\pm 1,36)$ ).

Εξετάζοντας τις μετρήσεις πιο αναλυτικά, διαπιστώνουμε ότι όλα τα επεξεργασμένα δείγματα, εκτός από CER και PRC, έγιναν πιο σκούρα μετά την επεξεργασία όπως εκφράζεται από τη μείωση της χρωματικής παραμέτρου L\*. Τα δοκίμια CER και PRC έγιναν φωτεινότερα από την εναπόθεση του προϊόντος στην επιφάνεια, ενώ η μεταβολή των a\* και b\* που σχετίζεται με την επικράτηση του πράσινου - κόκκινου και του κίτρινου - μπλε χρώματος στην επιφάνεια των επεξεργασμένων δειγμάτων αντίστοιχα είναι ελάχιστη, παρουσιάζει σημαντική μεταβολή μόνο στο δοκίμιο CER. Τα επεξεργασμένα κονιάματα CLM και CEM ξεπερνούν ελαφρώς το αποδεκτό όριο καθώς οι διαφορές των χρωμάτων τους σχετίζονται με τους μπλε τόνους στο CLM και με το κατά πόσο σκουραίνει η επιφάνεια στο CEM.

#### 4.2.5. Υπολογισμός της υδροφοβικότητας μέσω της μέτρησης των γωνιών επαφής επιφάνειας – σταγόνας (Contact Angle)

Πίνακας 9: Μεταβολή της Contact Angle πριν την εφαρμογή και μετά την εφαρμογή των Surfactore FX SB, SP & T

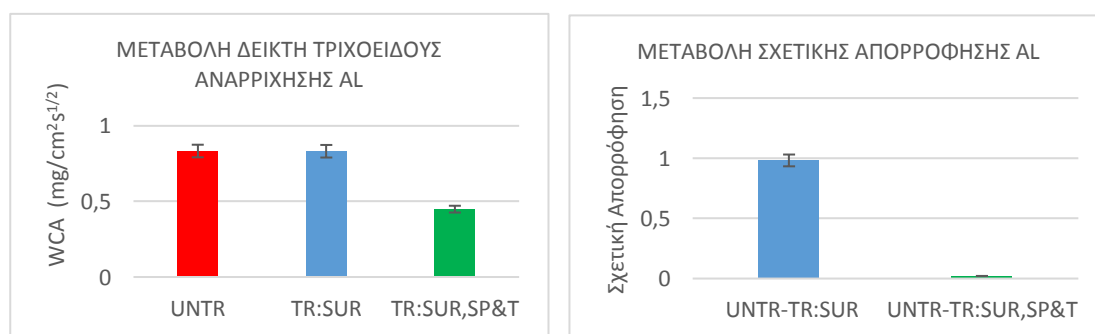
ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	UNTREATED		TREATED SUR, SP & T	
	0 sec	20 sec	0 sec	20 sec
AL	-	-	107 ( $\pm 7$ )	99 ( $\pm 7$ )
TR	84 ( $\pm 9$ )	41 ( $\pm 12$ )	126 ( $\pm 9$ )	121 ( $\pm 10$ )
CER	34 ( $\pm 11$ )	-	121 ( $\pm 10$ )	112 ( $\pm 9$ )
PRC	-	-	111 ( $\pm 7$ )	110 ( $\pm 6$ )
CLM	40 ( $\pm 7$ )	-	95 ( $\pm 8$ )	82 ( $\pm 8$ )
CEM	-	-	110 ( $\pm 13$ )	102 ( $\pm 12$ )
CM	49 ( $\pm 7$ )	40 ( $\pm 3$ )	80 ( $\pm 1$ )	78 ( $\pm 3$ )
NHL	48 ( $\pm 9$ )	24 ( $\pm 18$ )	54 ( $\pm 16$ )	34 ( $\pm 20$ )
ASBK	55 ( $\pm 21$ )	-	114 ( $\pm 5$ )	47 ( $\pm 7$ )
PMB	53 ( $\pm 25$ )	21 ( $\pm 18$ )	86 ( $\pm 36$ )	77 ( $\pm 40$ )
PMN	72 ( $\pm 9$ )	60 ( $\pm 7$ )	85 ( $\pm 10$ )	62 ( $\pm 9$ )
PMTP	73 ( $\pm 22$ )	58 ( $\pm 18$ )	99 ( $\pm 9$ )	89 ( $\pm 10$ )

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται οι τιμές της στατικής γωνίας επαφής (Contact Angle) και γίνεται σύγκριση τους στα μη επεξεργασμένα δοκίμια και σε αυτά που έχει γίνει εφαρμογή και με τα τρία υλικά (Surfapore FX SB, ST & T), η οποία μετρήθηκε στα 0 & 20 sec. Στα Untreated δοκίμια των AL, PRC και CEM η υδροφιλικότητα της επιφάνειας ήταν τόσο αυξημένη που οδήγησε στην απορρόφηση των σταγόνων νερού και δεν επέτρεψε τη μέτρησή της ακόμη και σε 0 sec.

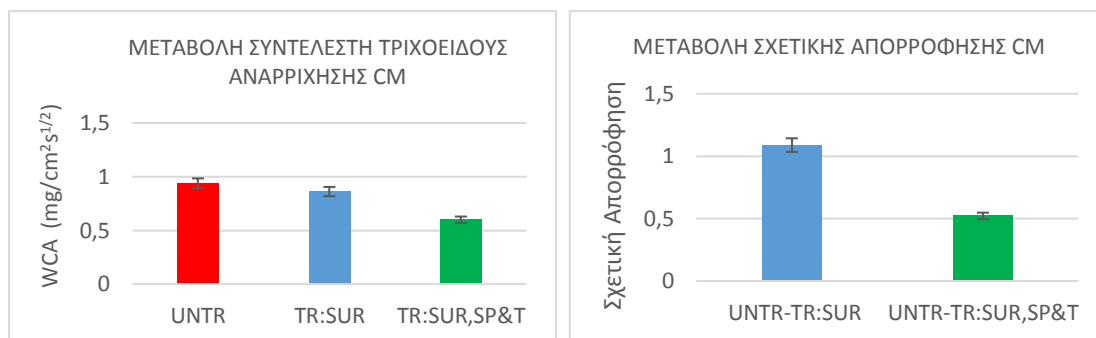
Αξιοσημείωτη αύξηση της Contact Angle, επετεύχθη με το SP & T, γεγονός που αποδίδεται στην τραχύτητα που παρέχεται τόσο από τις αλυσίδες PDMS, οι οποίες συρρικνώνονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας ξήρανσης, όσο και από τα νανοσωματίδια  $TiO_2$  που αγκιστρώνονται στο εξωτερικό στρώμα που παράγει το λεγόμενο “Lotus effect”, που μιμείται το φύλλο του λωτού και κάνει την επιφάνεια εξαιρετικά υδρόφοβη. [23, 22, 24, 32]

#### 4.2.5. Υπολογισμός της μεταβολής του Συντελεστή Τριχοειδούς Αναρρίχησης και της Σχετικής Απορρόφησης των δοκιμών

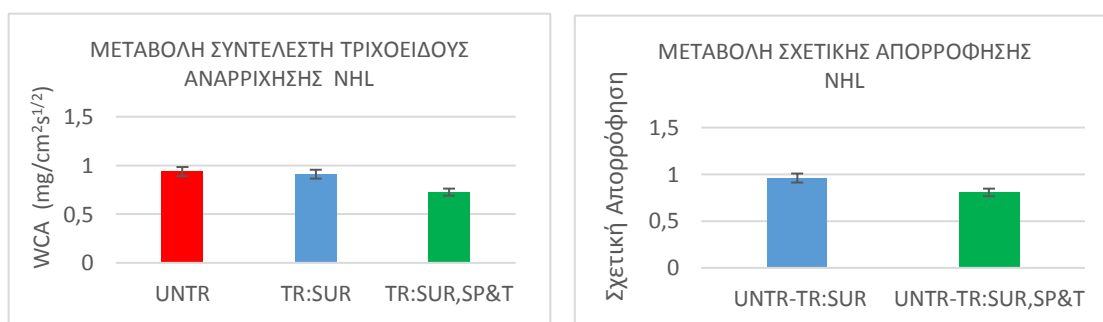
Για να μελετηθεί η απορροφητικότητα νερού από την τριχοειδή αναρρίχηση των δοκιμών κατά την διάρκεια των διαφόρων κατεργασιών, υπολογίστηκε η διαμόρφωση του Συντελεστή Τριχοειδούς Αναρρίχησης και η μεταβολή της Σχετικής Απορρόφησης. Ακολουθούν τα συγκριτικά διαγράμματα για τα δοκίμια Αλφά (AL), Μαρμάρου Carrara (CM), Υδραυλικού κονιάματος (NHL), Πεντελικού μαρμάρου με φυσική πάτινα (PMB), νέου Πεντελικού Μαρμάρου (PMN) και νέου Πεντελικού Μαρμάρου με τεχνητή πάτινα (PMTP).



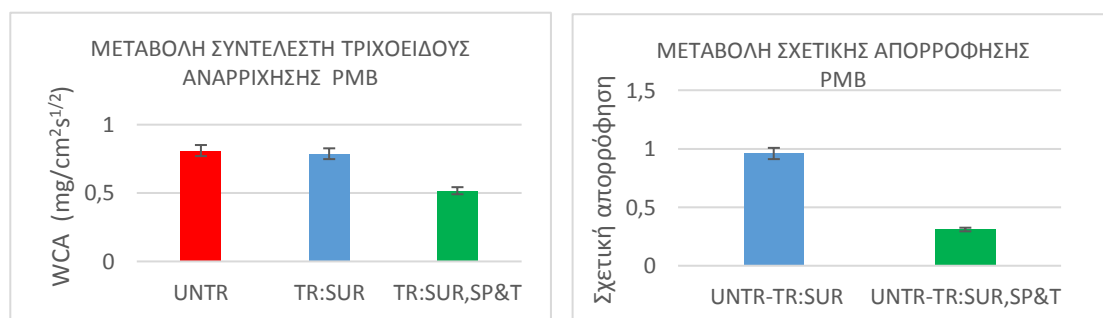
Γραφικές παραστάσεις 16 - 17: Μεταβολή του Συντελεστή Τριχοειδούς Αναρρίχησης και της Σχετικής Απορρόφησης ανάμεσα στα Untreated και στα Treated δοκίμια Αλφά



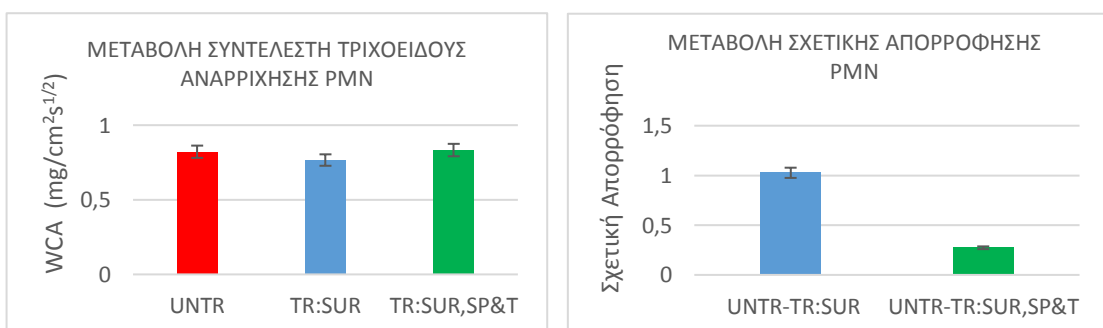
Γραφικές παραστάσεις 18 - 19: Μεταβολή του Συντελεστή Τριχοειδούς Αναρρίχησης και της Σχετικής Απορρόφησης ανάμεσα στα Untreated και στα Treated δοκίμια μαρμάρου Carrara



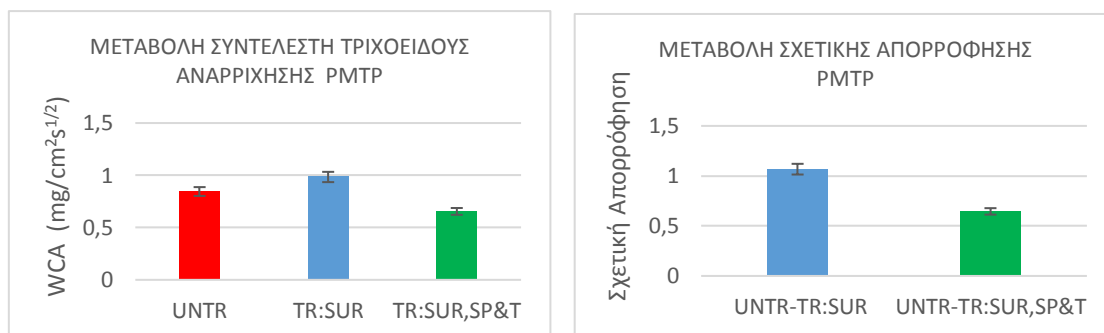
Γραφικές παραστάσεις 20 - 21: Μεταβολή του Συντελεστή Τριχοειδούς Αναρρίχησης και της Σχετικής Απορρόφησης ανάμεσα στα Untreated και στα Treated δοκίμια Υδραυλικού κονιάματος



Γραφικές παραστάσεις 22 - 23: Μεταβολή του Συντελεστή Τριχοειδούς Αναρρίχησης και της Σχετικής Απορρόφησης ανάμεσα στα Untreated και στα Treated δοκίμια Πεντελικού μαρμάρου με φυσική πάτινα



Γραφικές παραστάσεις 24 - 25: Μεταβολή του Συντελεστή Τριχοειδούς Αναρρίχησης και της Σχετικής Απορρόφησης ανάμεσα στα Untreated και στα Treated δοκίμια νέου Πεντελικού μαρμάρου



Γραφικές παραστάσεις 26 - 27: Μεταβολή του Συντελεστή Τριχοειδούς Αναρρίχησης και της Σχετικής Απορρόφησης ανάμεσα στα Untreated και στα Treated δοκίμια Πεντελικού μαρμάρου με τεχνητή πάτινα

Είναι πολύ χαρακτηριστική η μείωση του δείκτη τριχοειδούς αναρρίχησης μετά την εφαρμογή και των τριών υλικών, αφού τα στρώματα SP & T τον βελτιώνουν ακόμη και στα δοκίμια που μετά την εφαρμογή του Surfarore παρουσιαζόταν μικρή αύξησή του. Ανάλογα διαμορφώνεται και Σχετική Ποσότητα Απορρόφησης Ύδατος (*ICr*). Η μείωση του απορροφούμενου νερού είναι εξαιρετικά μικρότερη σε όλα τα δοκίμια, με ιδιαίτερα εντυπωσιακή την μείωση στα δοκίμια του Αλφά και του Κεραμικού.

Πίνακας 10: Μεταβολή του Συντελεστή Τριχοειδούς Αναρρίχησης και της Σχετικής Απορρόφησης πριν και μετά την εφαρμογή των Surfarore FX SB, ST & T στα δοκίμια

ΕΙΔΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΡΙΧΟΕΙΔΟΥΣ ΑΝΑΡΡΙΧΗΣΗΣ		ΣΧΕΤΙΚΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ
	UNTR (mg/cm²s¹/²)	TR SUR,SP&T(mg/cm²s¹/²)	UNTR – TR SUR,SP&T
AL	0,83 (±0,04)	0,45 (±0,03)	0,02 (±0,00)
CM	0,94 (±0,02)	0,60 (±0,00)	0,52 (±0,00)
NHL	0,94 (±0,00)	0,73 (±0,00)	0,81 (±0,00)
PMB	0,81 (±0,00)	0,52 (±0,00)	0,31 (±0,00)
PMN	0,82 (±0,05)	0,83 (±0,00)	0,27 (±0,00)
PMTP	0,84 (±0,00)	0,65 (±0,00)	0,65 (±0,00)
TR	0,72 (±0,02)	0,40 (±0,01)	0,11 (±0,02)
CER	0,86 (±0,02)	0,46 (±0,02)	0,02 (±0,01)
PRC	0,89 (±0,01)	0,65 (±0,01)	0,30 (±0,04)
CLM	0,90 (±0,00)	0,47 (±0,00)	0,17 (±0,01)
CEM	0,87 (±0,01)	0,38 (±0,03)	0,16 (±0,01)

Στον Πίνακα 10 παρατίθενται:

- 1) Οι τιμές του Συντελεστή Τριχοειδούς Αναρρίχησης στα Untreated δοκίμια και στα Treated (Surfarore, SP & T) σε όλα τα υποστρώματα και
- 2) Η Σχετική Ποσότητα Απορρόφησης συγκρίνοντας τις τιμές των Untreated και των Treated δοκιμών (Surfarore, SP & T)



Και από τις δύο μετρήσεις διακρίνουμε ότι στα Treated δοκίμια παρουσιάζεται έντονη μείωση της απορρόφησης νερού σε σχέση με την αρχική τους κατάσταση, αποτέλεσμα ιδανικό για την προστασία των δομικών υλικών από την υγρασία.

#### 4.2.6. Εφαρμογή Scotch Tape Test

Τα αποτελέσματα του Scotch Tape Test από τις επιφάνειες δοκιμών: Αλφά, Τραβερίνη, Κεραμικού, Πωρόλιθου, Ασβεστο-τσιμεντοκονιάματος και Τσιμεντοκονιάματος που ελέγχθησαν παρατίθενται στον Πίνακα 11, αποδεικνύουν όχι μόνο ότι έχει επιτευχθεί πολύ ικανοποιητική στερέωση των υπό εξέταση δοκιμών αλλά και ότι υπάρχει πολύ καλή σύνδεση των στρωμάτων των τριών υλικών που έχουν εφαρμοστεί, τόσο μεταξύ τους όσο και με την επιφάνεια του δοκιμίου.

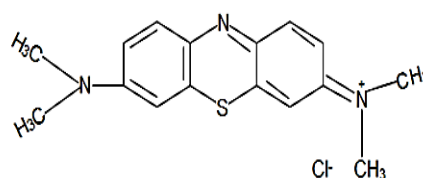
*Πίνακας 11: Ποσότητα υλικού που αφαιρείται με Scotch Tape Test από τις επιφάνειες των untreated δοκιμών και των treated με Surfapore + SP + T*

ΔΟΚΙΜΙΟ	ΑΠΩΛΕΙΑ ΥΛΙΚΟΥ		% ΜΕΙΩΣΗ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ
	UNTREATED (g)	TREATED (g) (SURFAPORE + SP+T)	
AL	0,37 (±0,01)	0,02 (±0,00)	-95
TR	2,00 (±0,05)	0,18 (±0,01)	-91
CER	1,03 (±0,04)	0,09 (±0,01)	-91
PRC	6,59 (±0,60)	0,42 (±0,04)	-94
CLM	2,85 (±0,50)	1,09 (±0,01)	-62
CEM	1,54 (±0,10)	0,03 (±0,00)	-98

#### 4.2.7. Έλεγχος της αυτο-καθαριστικής δράσης των υλικών

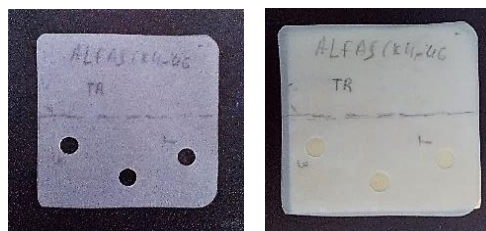
##### 4.2.7.1. Προσομοίωση των οργανικών ρύπων στις επιφάνειες των δοκιμών

Για να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα του SP & T ως αυτο-καθαριστικού στρώματος για λίθους και κονιάματα, και να προσομοιωθεί η φωτο-αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων, χρησιμοποιήθηκε Μπλε του Μεθυλενίου (MB). 1 mL διαλύματος MB σε αιθανόλη εφαρμόστηκε σε κάθε είδος δοκιμίου με την χρήση πιπέτας και τα δείγματα διατηρήθηκαν στο σκοτάδι για 42 ώρες.

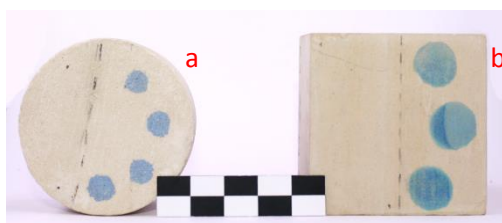


*Εικόνα 109: Συντακτικός τύπος της οργανικής ουσίας Μπλε του Μεθυλενίου [6]*

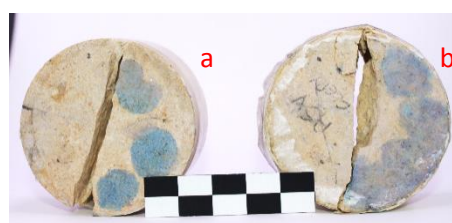
Μεγάλη προσοχή δόθηκε και στα σημεία στα οποία έγινε η εναπόθεση της σταγόνας, ώστε οι μετρήσεις με το φασματοφωτόμετρο να γίνονται πάντα ακριβώς στις ίδιες περιοχές. Για τον λόγο αυτό, κατασκευάστηκαν πατρόν ειδικά διαμορφωμένα για κάθε δοκίμιο, με σπές ακριβώς στο μέγεθος της περιοχής μέτρησης του οργάνου, όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες.



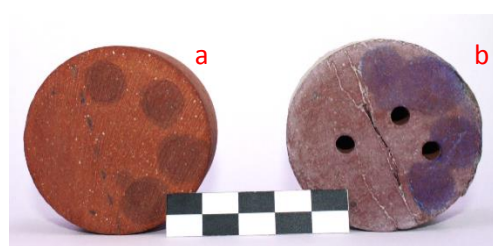
Εικόνες 110: α-β Το πατρόν που κατασκευάστηκε για να ελέγχονται οι περιοχές εφαρμογής του MB



Εικόνες 111 (α – β): Untreated & Treated δοκίμια AL αμέσως μετά την εφαρμογή του MB



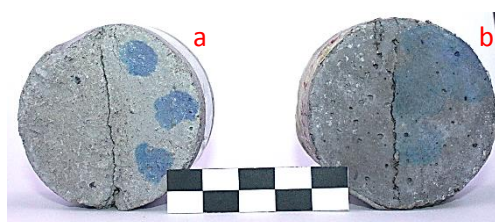
Εικόνες 112 (α – β): Untreated & Treated δοκίμια TR αμέσως μετά την εφαρμογή του MB



Εικόνες 113 (α – β): Untreated & Treated δοκίμια CER αμέσως μετά την εφαρμογή του MB



Εικόνες 114 (α – β): Untreated & Treated δοκίμια PRC αμέσως μετά την εφαρμογή του MB



Εικόνες 115 (α – β): Untreated & Treated δοκίμια CLM αμέσως μετά την εφαρμογή του MB



Εικόνες 116 (α – β): Untreated & Treated δοκίμια CEM αμέσως μετά την εφαρμογή του MB

Παρατηρώντας τις φωτογραφίες των Untreated και Treated δοκιμών ( με Surfapore, SP & T), αξίζει να αναφερθεί ότι η επιφάνεια τους και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζει ακριβώς την ίδια μορφή, με εξαίρεση αυτή του CER όπου το Treated καλύπτεται από ένα υπόλευκο στρώμα. Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι στα Untreated δοκίμια (αριστερά) στα

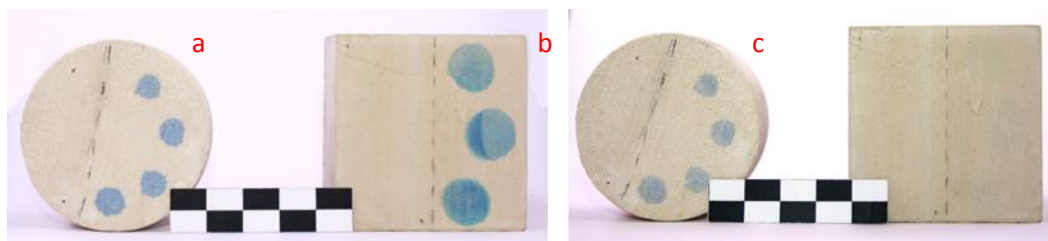
οποία τοποθετήθηκε MB, η σταγόνα έχει απορροφηθεί άμεσα, ενώ στα Treated (δεξιά) το MB έχει απλωθεί σε μεγαλύτερη έκταση. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη του υδρόφοβου τμήματος SP, που δεν επέτρεψε την ταχεία απορρόφηση της σταγόνας παρά το γεγονός ότι η αιθυλική αλκοόλη (διαλύτης του MB) διευκόλυνε την εισχώρησή του.

Στη συνέχεια, σε όλα τα χρωματισμένα δοκίμια, στην περιοχή που υπήρχε Μπλε του Μεθυλενίου, έγιναν μετρήσεις των χρωματικών παραμέτρων ( διαδικασία που είχε προηγηθεί και της εφαρμογής του MB), χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο Konica Minolta Vis. Έτσι, συγκεντρώθηκαν οι απαραίτητες πληροφορίες ώστε να παρακολουθήσουμε την μεταβολή του  $b^*$  (της παραμέτρου που συνδέεται με το κίτρινο- μπλε) κατά την διάρκεια της εξέτασης του αποχρωματισμού του MB. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε θάλαμο υπεριώδους ακτινοβολίας εξοπλισμένο με τέσσερις λάμπες 8 W UV "Black Light Blue", που εκπέμπουν σε περιοχή κοντά στο UV (315-400 nm, 3 mW cm<sup>-2</sup>). Οι μετρήσεις των χρωματικών παραμέτρων επαναλαμβάνονταν σχεδόν ανά 24ωρο. Σημαντικός παράγοντας κατά την διενέργεια του πειράματος η ύπαρξη υγρασίας στο εσωτερικό του θαλάμου, ώστε να πραγματοποιούνται οι απαραίτητες αντιδράσεις υδρόλυσης. [23]

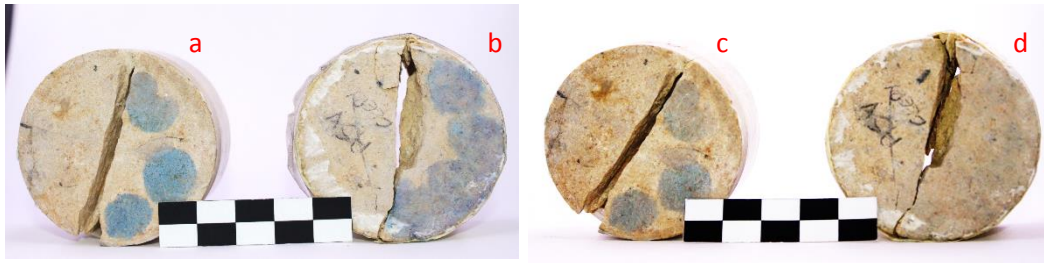
#### *4.2.7.2. Μακροσκοπική παρατήρηση του αποχρωματισμού του (MB) – Σύγκριση Treated – Untreated δοκιμών*

Η αποτελεσματικότητα της αυτο-καθαριστικής δράσης του στρώματος T είναι έντονα εμφανής στην μακροσκοπική παρατήρηση των δοκιμών που έχει εφαρμοστεί το Μπλε του Μεθυλενίου, εάν συγκρίνουμε τα Treated και τα Untreated δοκίμια μετά την έκθεσή τους σε ακτινοβολία UV.

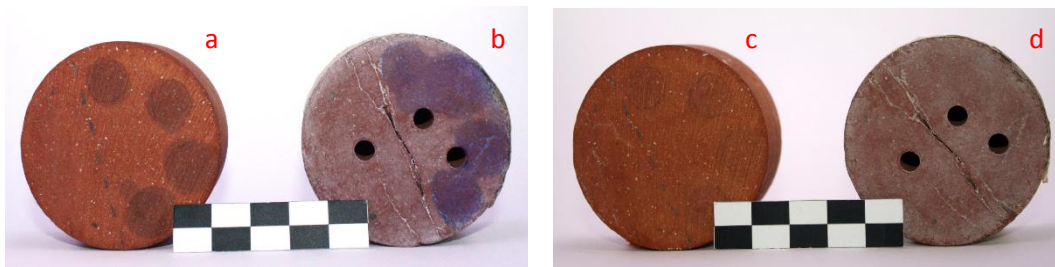
Πολύ έντονη είναι η διαφορά στα δοκίμια του Αλφά και του Τραβερίνη, μικρότερη αλλά αισθητή στο Κεραμικό και στον Πωρόλιθο, ενώ στα Τσιμεντοκονιάματα είναι σχεδόν ανεπαίσθητη.



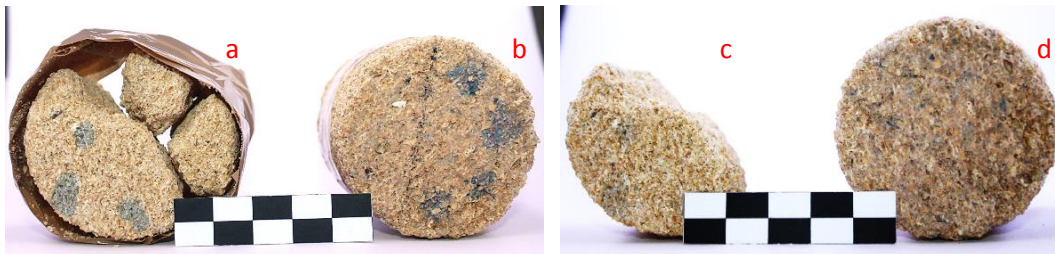
*Εικόνες 117 (a - b): Untreated & Treated δοκίμια AL αμέσως μετά την εφαρμογή του MB και (c-d): μετά τον αποχρωματισμό τους*



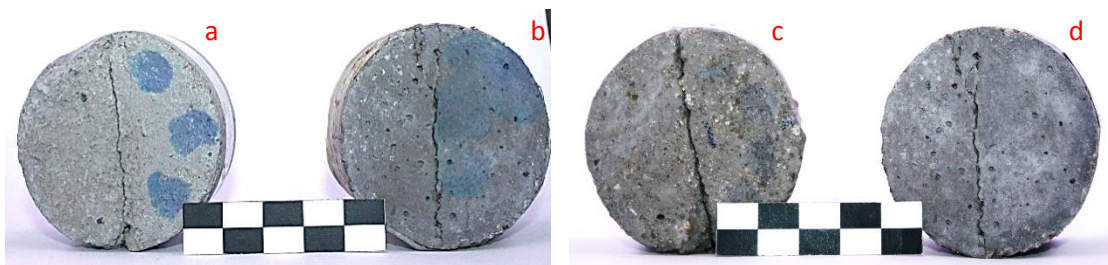
Εικόνες 118 (a - b): Untreated & Treated δοκίμια TR αμέσως μετά την εφαρμογή του MB και (c-d): μετά τον αποχρωματισμό τους



Εικόνες 119 (a - b): Untreated & Treated δοκίμια CER αμέσως μετά την εφαρμογή του MB και (c-d): μετά τον αποχρωματισμό τους

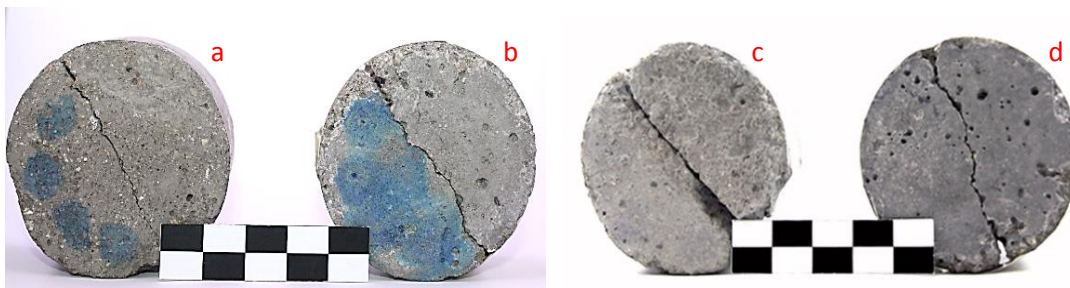


Εικόνες 120 (a - b): Untreated & Treated δοκίμια PRC αμέσως μετά την εφαρμογή του MB και (c-d): μετά τον αποχρωματισμό τους



Εικόνες 121 (a - b): Untreated & Treated δοκίμια CLM αμέσως μετά την εφαρμογή του MB και (c-d): μετά τον αποχρωματισμό τους





Εικόνες 122 (a - b): Untreated & Treated δοκίμια CEM αμέσως μετά την εφαρμογή του MB και (c-d): μετά τον αποχρωματισμό τους

#### 4.2.7.3. Σταδιακός έλεγχος των χρωματικών παραμέτρων με φασματοφωτόμετρο ορατού

Αξιόλογη είναι η ικανότητα του SP & T να αποχρωματίσει το Μπλε του Μεθυλενίου (MB) μετά την έκθεση των δοκιμών σε ακτινοβολία UV. Η ποσότητα του υλικού T που απορροφήθηκε από κάθε επιφάνεια διέφερε ελάχιστα στα Treated δοκίμια (με εξαίρεση τον Τραβερίνη που απορρόφησε την μισή ποσότητα του T σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δοκίμια). Παρόλα αυτά ο ρυθμός αποχρωματισμού διέφερε σημαντικά ανάμεσα στα διάφορα υποστρώματα. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε, ότι καθοριστικό ρόλο στον αποχρωματισμό του MB διαδραμάτισε η σύσταση της επιφάνειας του κάθε δοκιμίου στο οποίο έγινε η εφαρμογή και στη συνέχεια οι μετρήσεις.

Αναλυτικότερα, ο βαθμός αποχρωματισμού για τον πωρόλιθο κυμάνθηκε στο 70% ενώ στα υπόλοιπα δοκίμια στο 80-100%. Το μπλε του μεθυλενίου αποχρωματίστηκε εντελώς στα τσιμεντοκονιάματα στο μικρότερο χρονικό διάστημα. Η ύπαρξη ασβέστη στο δοκίμιο CLM έπαιξε πολύ σημαντικό ρόλο στην αποδόμηση του MB αφού και στο μη επεξεργασμένο δοκίμιο CLM, όπως φαίνεται στο γράφημα του, ο αποχρωματισμός έφτασε στο 60% σε 90 ώρες.

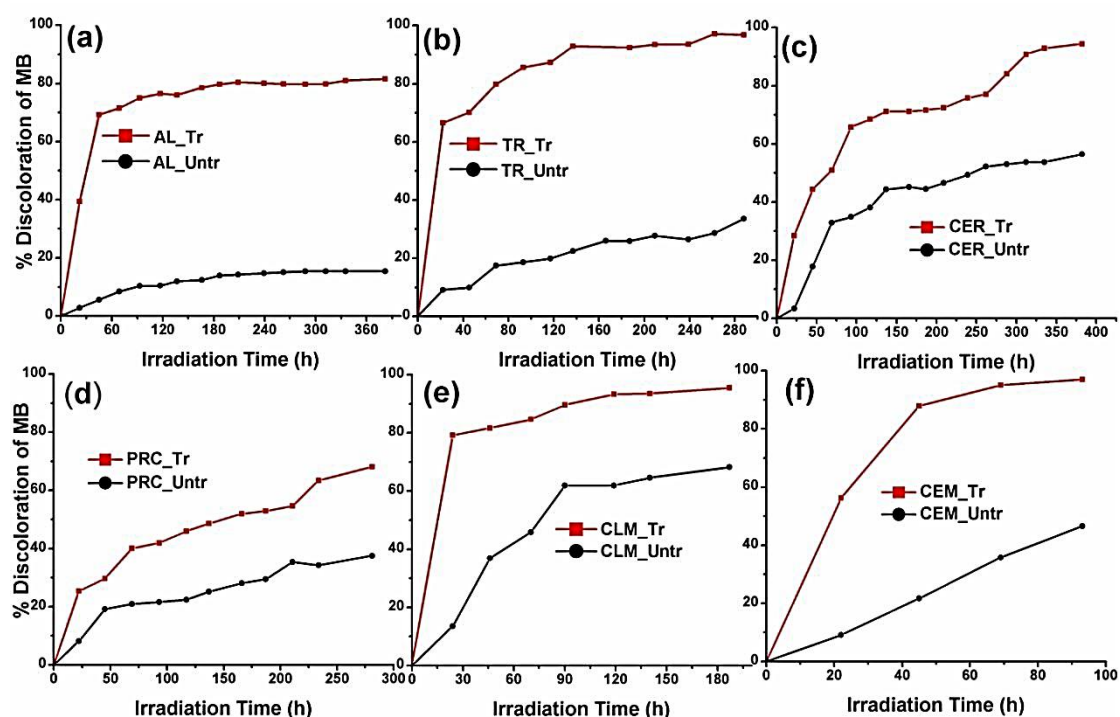
Καλή φωτοκαταλυτική απόδοση παρατηρείται στους ασβεστόλιθους: Αλφά και Τραβερίνη, οι οποίες σε περίπου 150 ώρες ακτινοβολίας, έφθασαν σε αποχρωματισμό 80% και 90% αντίστοιχα. Η καλή φωτοκαταλυτική απόδοση των Ασβεστολιθικών δοκιμών μπορεί να συνδεθεί με τα υψηλά ποσοστά υδροφοβικότητας όπως εκφράζονται από την γωνία επαφής CA που περιέχουν, που σημαίνει ότι τα νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$ , σχηματίζουν ένα "Lotus effect" στη στιβάδα T μέσω των δεσμών Si-O-Ti και ενεργοποιούνται σε υψηλότερο βαθμό. Είναι γεγονός, ότι η καλή διασπορά, συμβάλλει στην αποφυγή των αδρανών  $\text{TiO}_2$  διευκολύνοντας έτσι την φωτοκαταλυτική ικανότητά του. Παρά το άμορφο  $\text{TiO}_2$  στο Treatment των τριών στρωμάτων, η πυριτική μήτρα  $\text{SiO}_2$  λειτουργεί ως μέσο απορρόφησης, αυξάνοντας

τη διασπορά του νανο-TiO<sub>2</sub> και οδηγώντας στους ετερο-δεσμούς Si-O-Ti κατά την εφαρμογή SP & T σε υγρή κατάσταση. [6, 23]

Το ποσοστό αποχρωματισμού του Μπλε του Μεθυλενίου (%D) υπολογίζεται από την διαμόρφωση των τιμών της χρωματικής παραμέτρου  $b^*$  με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου Konica Minolta Vis και συγκεκριμένα σύμφωνα με τον τύπο:

$$\%D = (|b^*(t) - b^*(MB)| / |b^*(MB) - b^*(int)|) * 100$$

όπου  $b^*(t)$  = η τιμή του  $b^*$  t ώρες μετά την έκθεση σε UV  $b^*(int)$  = η τιμή της παραμέτρου πριν την εναπόθεση του MB και  $b^*(MB)$  = η τιμή του  $b^*$  σε 0 ώρες πριν δηλαδή τοποθετηθεί η επιφάνεια με το MB στο UV. [23]



Γραφικές παραστάσεις 28 (α-φ): Ρυθμός αποχρωματισμού του Μπλε του Μεθυλενίου μετά την εφαρμογή των SP & T στα: (α) AL, (β) T, (γ) CER, (δ) PRC, (ε) CLM (φ) CEM δοκίμια

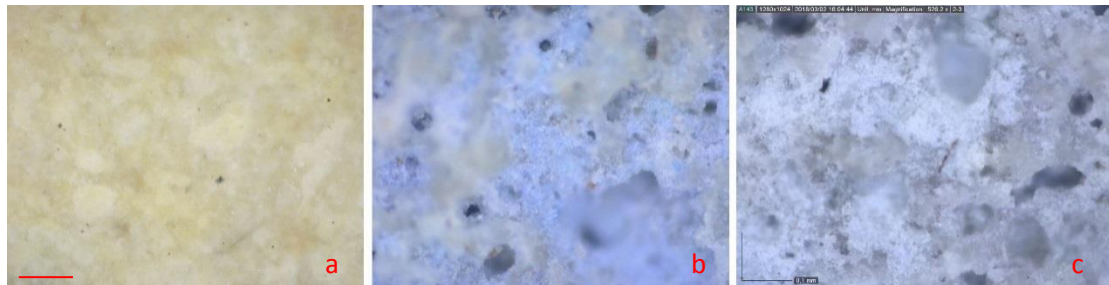
#### 4.2.7.4. Μικροσκοπική παρατήρηση και φωτογράφιση της επιφάνειας των δοκιμών

Όπως προαναφέρθηκε δοκίμια στα οποία τοποθετήθηκε Μπλε του Μεθυλενίου (MB) και τα οποία εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία, εξετάστηκαν με φασματοφωτόμετρο ώστε να διαπιστωθεί ο βαθμός και ο ρυθμός αποχρωματισμού τους. Παράλληλα, ελήφθησαν εικόνες της επιφάνειάς τους με οπτικό μικροσκόπιο Dino Lite. Από τις εικόνες αυτές, επαληθεύεται η δράση του αυτο-καθαριστικού στρώματος SP & T, αφού οι περιοχές που έχουν καλυφθεί με Μπλε του Μεθυλενίου αποχρωματίζονται πολύ περισσότερο στα Treated σε σύγκριση με τα Untreated δοκίμια. Εξάιρεση αποτελεί η επιφάνεια του CER, στο οποίο εξαιτίας



του υπόλευκου στρώματος που δημιουργείται μετά το treatment, η αντίληψη του μπλε χρώματος είναι ισχυρότερη σε αυτό αντίθετα με το untreated δοκίμιο. Ταυτόχρονα διαπιστώνεται η σταθερότητα της δομής των προστατευτικών υλικών αφού η έκθεσή τους σε ακτινοβολία UV δεν οδήγησε στη δημιουργία μικρορρηγματώσεων.

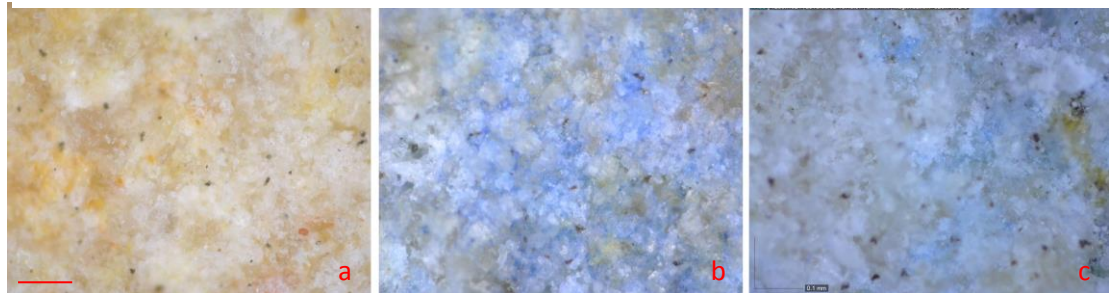
0.1mm



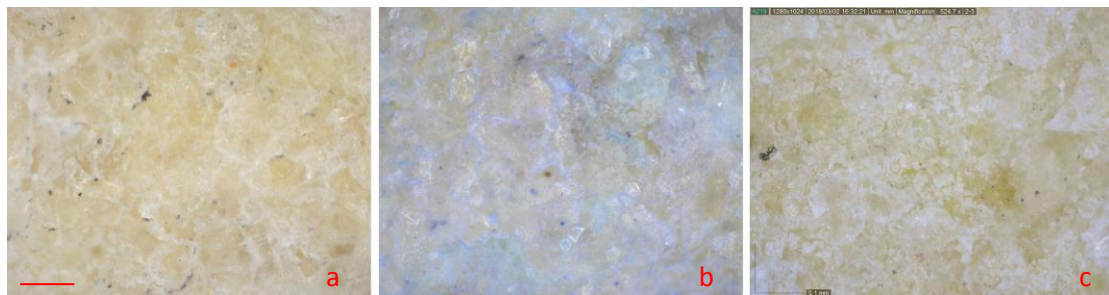
Εικόνες 123 (a - c): Untreated δοκίμια AL πριν την εφαρμογή του MB, αμέσως μετά τον χρωματισμό και μετά την έκθεση στο UV



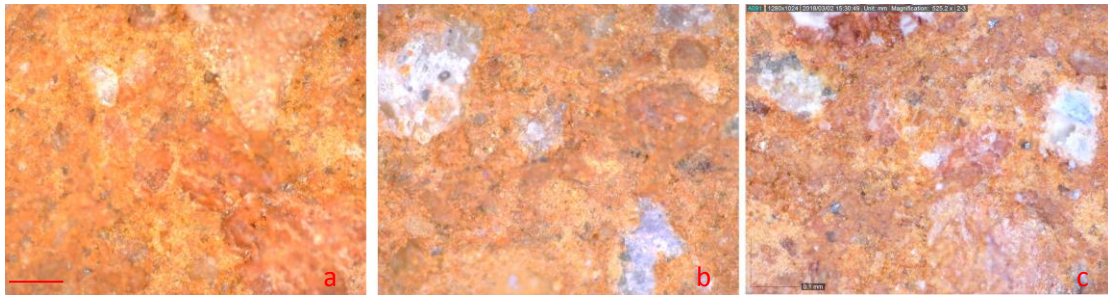
Εικόνες 124 (a - c): Treated δοκίμια AL πριν την εφαρμογή του MB, αμέσως μετά τον χρωματισμό και μετά την έκθεση στο UV



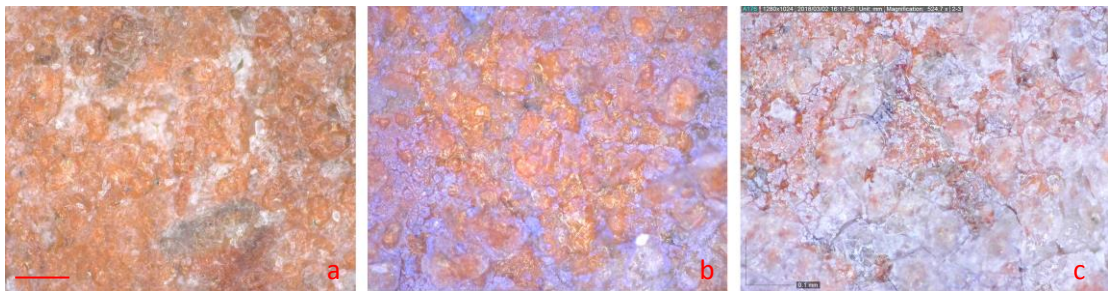
Εικόνες 125 (a - c): Untreated δοκίμια TR πριν την εφαρμογή του MB, αμέσως μετά τον χρωματισμό και μετά την έκθεση στο UV



Εικόνες 126 (a - c): Treated δοκίμια TR πριν την εφαρμογή του MB, αμέσως μετά τον χρωματισμό και μετά την έκθεση στο UV



Εικόνες 127 (a - c): Untreated δοκίμια CER πριν την εφαρμογή του MB, αμέσως μετά τον χρωματισμό και μετά την έκθεση στο UV



Εικόνες 128 (a - c): Treated δοκίμια CER πριν την εφαρμογή του MB, αμέσως μετά τον χρωματισμό και μετά την έκθεση στο UV

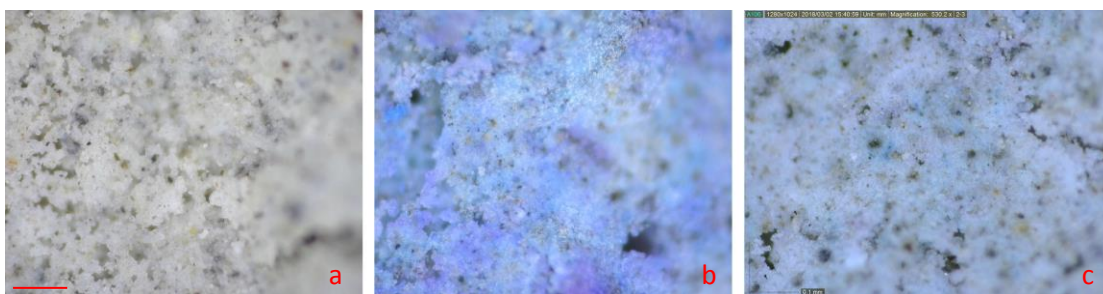


Εικόνες 129 (a - c): Untreated δοκίμια PRC πριν την εφαρμογή του MB, αμέσως μετά τον χρωματισμό και μετά την έκθεση στο UV

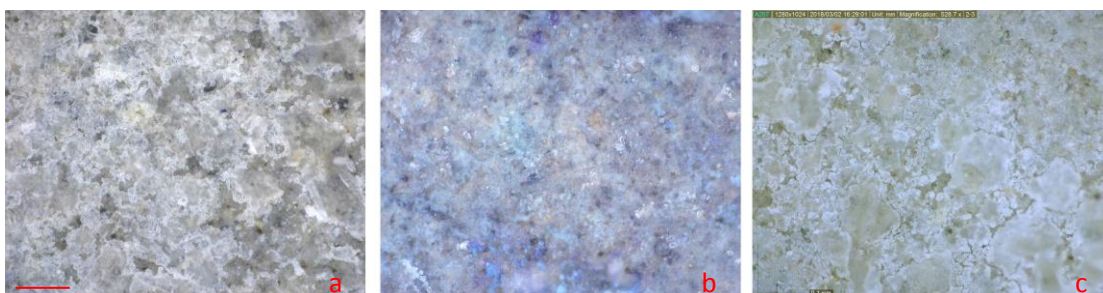


Εικόνες 130 (a - c): Treated δοκίμια PRC πριν την εφαρμογή του MB, αμέσως μετά τον χρωματισμό και μετά την έκθεση στο UV

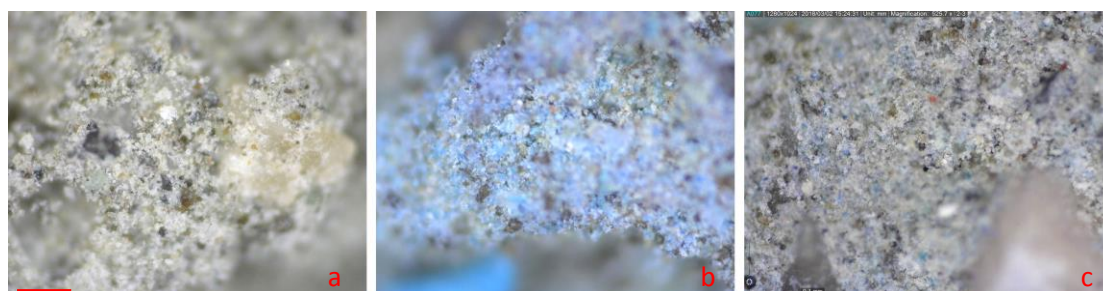




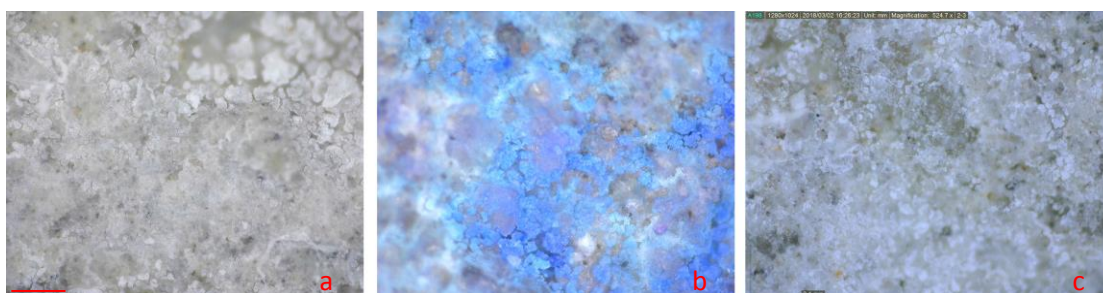
Εικόνες 131 (a - c): Untreated δοκίμια CLM μετά την εφαρμογή του MB, αμέσως μετά τον χρωματισμό και μετά την έκθεση στο UV



Εικόνες 132 (a - c): Treated δοκίμια CLM μετά την εφαρμογή του MB, αμέσως μετά τον χρωματισμό και μετά την έκθεση στο UV



Εικόνες 133 (a - c): Untreated δοκίμια CEM πριν την εφαρμογή του MB, αμέσως μετά τον χρωματισμό και μετά την έκθεση στο UV



Εικόνες 134 (a - c): Treated δοκίμια CEM μετά την εφαρμογή του MB, αμέσως μετά τον χρωματισμό και μετά την έκθεση στο UV

#### 4.2.7.5. Αξιολόγηση της χρήσης των SP και T

Η αξιολόγηση των προϊόντων SP (υδροφόβη στρώση TEOS - PDMS) και T (αυτο-καθοριστικό στρώμα νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , από το τετρα-ισοπροποξειδίο του τιτανίου (TTIP) με το οξαλικό οξύ (Ox)) σε δοκίμια διαφόρων υποστρωμάτων, κατέληξε σε πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα:

- Είναι προϊόντα που παρασκευάζονται εύκολα σε εργαστηριακή κλίμακα, χωρίς ιδιαίτερο και ενεργοβόρο εξοπλισμό
- Υπάρχει πολύ καλή σύνδεση και συμβατότητα των στρωμάτων των υλικών, τόσο μεταξύ τους (και με το Surfarore που είχε εφαρμοστεί παλαιότερα), όσο και με την επιφάνεια του δοκιμίου
- Η μακροσκοπική παρατήρηση αποδεικνύει ότι στην πλειοψηφία των δοκιμών η επιφάνεια δεν αλλοιώνεται
- Μικροσκοπικά παρατηρούνται μικρές μεταβολές σε κάποια υποστρώματα (εικόνα σχηματισμού μιας μορφής υμενίου μετά την εφαρμογή του SP και μικροκρυστάλλων μετά το T), που όμως είναι σε απολύτως αποδεκτή κλίμακα
- Στα περισσότερα δοκίμια οι χρωματικές μεταβολές είναι σχεδόν ασήμαντες, ενώ σε κάποια που η μεταβολή είναι μεγαλύτερη η επιφάνεια γίνεται σκουρότερη ή πιο θαμπή
- Αξιοσημείωτη αύξηση της υδροφοβικότητας της επιφάνειας διαπιστώθηκε με την μέτρηση της Contact Angle
- Με το SP & T επετεύχθη πολύ χαρακτηριστική μείωση του δείκτη τριχοειδούς αναρρίχησης, ενώ ανάλογα διαμορφώνεται και η Σχετική ποσότητα απορρόφησης ύδατος
- Εντυπωσιακή είναι η ικανότητα του SP & T να αποχρωματίζει το Μπλε του Μεθυλενίου (MB) μετά την έκθεση των δοκιμών σε ακτινοβολία UV, κάτι που διαπιστώθηκε τόσο με Φασματοφωτόμετρο ορατού όσο και με μικροσκοπική παρατήρηση. Το γεγονός ότι ο ρυθμός αποχρωματισμού του MB διέφερε σημαντικά ανάμεσα στα δοκίμια μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η σύσταση της επιφάνειας του κάθε υποστρώματος επηρεάζει σημαντικά το αποτέλεσμα
- Τέλος, το σύνολο των στρωμάτων είναι εξαιρετικά σταθερό στην έκθεση σε UV, αφού δεν δημιουργούνται φθορές και μικρο-ρηγματώσεις

## 5 Συμπεράσματα – Τελική αποτίμηση των προϊόντων

Η ανάγκη για οικολογικές και ελάχιστες ενεργοβόρες λύσεις για την συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, επιβάλλει τη βελτίωση των προϊόντων με ενισχυτικές, υδρόφοβες και αυτο-καθαριστικές ιδιότητες. Μέσα από μια σειρά μεθόδων αξιολόγησης, διαπιστώθηκε ότι ο στόχος αυτός επιτυγχάνεται σε εξαιρετικό βαθμό με την εφαρμογή τριών στρωμάτων νανοϋλικών: (α) ένα τροποποιημένο με TEOS με νανοςύνθετο οξαλικό νάτριο-ασβέστιο (TCO - Surfarore FX) με ιδιότητες ενίσχυσης σε ασβεστόλιθους και τσιμεντοκονιάματα, σε ανθρακικά και πυριτικά υποστρώματα, (β) ένα νανοςύνθετο TEOS-PDMS (SP), με οξαλικό οξύ ως καταλύτη, που παρέχει υδροφοβικότητα στις επεξεργασμένες επιφάνειες και (γ) νανოსωματίδια  $\text{TiO}_2$ , από διασπορά TTIP και οξαλικού οξέος, με αυτο-καθαριστική ικανότητα λόγω της ενσωμάτωσης νανο- $\text{TiO}_2$  στο υδρόφοβο στρώμα TEOS - PDMS σε νανοδομή στη διεπιφάνεια με την ατμόσφαιρα, ενισχύοντας την φωτοενεργοποίηση.

Αξίζει να επισημανθεί ότι σε αυτή την έρευνα επιχειρήθηκε για πρώτη φορά ένας συνδυασμός εφαρμογής Surfarore FX SB και του νανοςύνθετου PDMS -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{TiO}_2$  STP σε δύο τμήματα (SP-υδρόφοβου, T - αυτο-καθαριστικό), στοχεύοντας στην ενίσχυση της φωτοκατάλυσης. Ο συνδυασμός των νανοπροϊόντων SP & T στις επιφάνειες των δοκιμών, αποδείχθηκε ανθεκτικός στη γήρανση με υπεριώδη ακτινοβολία και ενσωματώθηκε εξαιρετικά στο πυριτικό πλέγμα.

Τα επεξεργασμένα δοκίμια λίθων και κονιαμάτων με TCO (Surfarore FX SB) ενισχυθήκαν αποτελεσματικά και οι ιδιότητες τους μεταβλήθηκαν σε επιτρεπτά όρια. Μετά την επεξεργασία με SP & T οι υδροφοβία των επιφανειών βελτιώθηκε σε όλα τα υποστρώματα που μελετήθηκαν, κάτι που αποδεικνύεται από τον υπολογισμό της γωνίας επαφής σταγόνας νερού με την επιφάνεια (Contact Angle) και τις τιμές του Συντελεστή Τριχοειδούς Απορρόφησης και Σχετικής Απορρόφησης ύδατος. Η εφαρμογή των τριών στρωμάτων, επανασυνέδεσε και στερέωσε τη δομή του υποστρώματος και προσκολλήθηκε καλά στην επιφάνεια, καθώς ασήμαντη ποσότητα υλικού απομακρύνθηκε με το Scotch tape test ενώ το αισθητικό αποτέλεσμα μεταβάλλεται μόνο στην περίπτωση του κεραμικού με τιμές που υπερβαίνουν τα αποδεκτά όρια.

Ο έλεγχος αποχρωματισμού του Μπλε του Μεθυλενίου (MB) στα διάφορα δοκίμια έδειξαν ότι το Treatment: TCO & SP & T παρουσιάζει ισχυρή αυτο-καθαριστική δράση, επιτυγχάνοντας ολικό αποχρωματισμό του MB στην πλειονότητα των υποστρωμάτων, ως αποτέλεσμα της ενσωμάτωσης του νανο- $\text{TiO}_2$  σε δίκτυο πυριτίας, σχηματίζοντας σταθερό στρώμα, με δεσμούς Si-O-Ti ακόμη και υπό την επίδραση UV.

Σύμφωνα λοιπόν με τις παραπάνω διαπιστώσεις, εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο συνδυασμός των Surfapore FX SB, SP & T προστατεύει αποτελεσματικότερα τις επιφάνειες στις οποίες γίνεται η κατεργασία και με το δεδομένο ότι η σύνθεση τους είναι μη ενεργοβόρα και η εφαρμογή τους ιδιαίτερα απλή, η χρήση τους προτείνεται ως μια εξαιρετική λύση για τον τομέα συντήρησης κι αποκατάστασης μνημείων.



## 6 Βιβλιογραφία

1. Χ.Καπριδάκη, «Νανοσύνθετα βιο-εμπνευσμένα υλικά για στερέωση δομικών υλικών», newsletter\_v5
2. Ε.Παπανικολάου, «Διερεύνηση των αιτιών διάβρωσης των δομικών λίθων από τα ιερά της Δήμητρας και του Ασκληπιού στο Δίον», Διδακτορική διατριβή - Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2016
3. Αικ.Φτίκου, «Κριτήρια επιλογής υλικών και τεχνικών για την αποκατάσταση του υποστρώματος ιστορικών ψηφιδωτών», Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2016
4. Ευ.Σκαπέτη, «Περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε δομικούς λίθους μνημείων», Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2004
5. Α. Βεργανελάκη, «Βιομιμητικά, βιοδιασπώμενα νανο-σύνθετα και μη τοξικά προϊόντα για βελτιωτικές επεμβάσεις σε δομικά υλικά», Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2015
6. Χ.Καπριδάκη, «Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με Νανοτεχνολογία», Διδακτορική διατριβή Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2015
7. Κ.Παπασταματιου, «Η Νανοτεχνολογία στη συντήρηση λίθου και άλλων υλικών» Εργασία στα πλαίσια εκπαιδευτικής άδειας του 2011
8. Ε.Αρβανίτη, «Νάνο-σωματίδια του υδροξειδίου του ασβεστίου σε συνδυασμό με ενώσεις του πυριτίου για την στερέωση λίθων», Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2013
9. M.Drdácký & Z. Slížková, « *In situ peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic plaster and render surfaces*» Studies in Conservation 2015 VOL. 60 NO. 2
10. De Rosario, I.; Elhaddad, F.; Pan, A.; Benavides, R.; Rivas, T.; Mosquera, M. J., «Effectiveness of a novel consolidant on granite: Laboratory and in situ results», *Constr. Build. Mater.* 2015
11. Κ. Καπετανάκη, «Υδραυλικά κονιάματα με νανο-τιτανία, μια καινοτόμα λύση στις αποκαταστάσεις μνημείων και μνημειακών κατασκευών», Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2017
12. Κ. Τσιτσιλιάνης, Ου. Κούλη, Διδακτικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο Πολυμερών, Ενότητα : «Ταυτοποίηση πολυμερών με την υπέρυθρη φασματοσκοπία, FTIR », Τμήμα Χημικών Μηχανικών , Πανεπιστήμιο Πατρών - Πολυτεχνική Σχολή.

13. Θ.Ανδρουλάκη, Α.Ανδρέου, Π.Δημητριάδου, «Μέθοδοι ανάλυσης αρχαιολογικών ευρημάτων και εφαρμογές σε κονιάματα και ανασκαφικά χώματα» Εργασία στο μάθημα «Επίδραση Περιβάλλοντος σε Μνημεία και Κτίρια: Μηχανισμοί Μέθοδοι Αποτίμησης & Αποκατάστασης» Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2017
14. Μ. Κουή κ.α., «Μη Καταστρεπτικές και Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης των Υλικών Θεωρία, Τεχνικές και Εφαρμογές», Σύνδεσμος ελληνικών ακαδημαϊκών βιβλιοθηκών Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2015.
15. Δ. Κορακάκη, «Έλεγχος της συμπεριφοράς σιλικονών για τη συντήρηση διαβρωμένων από το περιβάλλον ασβεστόλιθων», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2004.
16. A. Verganelaki, C. Kapridaki, P. Maravelaki-Kalaitzaki, «*Modified Tetraethoxysilane with Nanocalcium Oxalate in One-Pot Synthesis for Protection of Building Materials*» Industrial Engineering Chemistry Research 54(29) (2015): 7195-7206, American Chemical Society.
17. Dr. F. Gherardi, Dr. Arch. D.Gulotta, Dr. M. Roveri, « *Phase 3. Laboratory testing of conservation treatments for Carrara marble*», Politecnico Milan, July 20th,2016
18. Κ.Κακλής, Ζ.Αγιουτάντης, Α. Βαφείδης, Στ.Μαυριγιαννάκης, Μ.Κουβελάς, Γ.Φεγγος, «Χαρακτηρισμός του βιοκλαστικού ασβεστόλιθου Αλφά Ρεθύμνου με εργαστηριακές και επί τόπου δοκιμές » 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα, 21-23 Μαΐου, 2008
19. UNI EN 15886 (2010) (English/Italian): *Conservation of cultural property - Test methods - Colour measurement of surfaces*
20. UNI EN 15801 (2010) (English/Italian): *Conservation of cultural property - Test methods - Determination of water absorption by capillarity*
21. Roberto Peruzzi, Tommaso Poli, Lucia Toniolo, «*The experimental test for the evaluation of protective treatments: a critical survey of the “capillary absorption index”*» Journal of Cultural Heritage 4 (2003) 251–254
22. UNI EN 15803 (2010) (English/Italian): *Conservation of cultural property - Test methods - Determination of water vapour permeability*
23. C.Kapridaki, A.Verganelaki, P.Dimitriadou and P.Maravelaki-Kalaitzaki «*Conservation of Monuments by a Three-layered Compatible Treatment of TEOS-nano-Calcium Oxalate Consolidant and TEOS-PDMS-TiO<sub>2</sub> Hydrophobic / Photoactive Hybrid Nanomaterials*» Article - Materials 2018,

24. Χ.Καπριδάκη, «Νανοσύνθετα βιο-εμπνευσμένα υλικά για στερέωση δομικών λίθων» newsletter-v5
25. S.Plattner, R.Reale, G. Visco, M.Grazia Papa and M.Sammartino, «*Proposal of a new analytical procedure for the measurement of water absorption by stone. Preliminary study for an alternative to the Italian technical normative NORMAL 07-81*» Plattner et al. Chemistry Central Journal 2012
26. Χ.Αντρέας, «Εφαρμογή των τεχνικών της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD) και του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) στη μελέτη τοιχογραφιών της Ύστερο –Ρωμαϊκής περιόδου από το Κούριο, Κύπρος», Μεταπτυχιακή Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2010
27. Ε.Αρβανίτη, «Νάνο-σωματίδια του υδροξειδίου του ασβεστίου σε συνδυασμό με ενώσεις του πυριτίου για την στερέωση λίθων» Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Αθήνα, Οκτώβριος 2013
28. Δ.Μεραχτσάκη, «Μελέτη της προστασίας του μαρμάρου από τη διάβρωση με προηγμένα σύνθετα πολυμερικά επιστρώματα» Μεταπτυχιακή Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2013
29. Π.Πιλικάκη, Μ.Κατσιτίης, Γ.Παπαβασιλείου, Μ.Χανιτάκης, Μ.Κατσιτίη, «Χρήση μη καταστρεπτικών μεθόδων για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τσιμεντοκονιαμάτων» 16ο Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, 21-23/10/ 2009, Πάφος, Κύπρος
30. Μ.Γκιάλη, «Μέθοδοι ταξινόμησης και καταγραφής αποσπασμένων τοιχογραφιών» Πτυχιακή Εργασία Τ.Ε.Ι. Αθήνας, Στόλη Γ.Τ.Κ.Σ. Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης Αθήνα, 2004
31. Ε.Δρακοπούλου, «Διερεύνηση μεθόδων στερέωσης και προστασίας του Πεντελικού Μαρμάρου», Μεταπτυχιακή Εργασία Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο,, Αθήνα 2013
32. D.Aslanidou, I.Karapanagiotis, D.Lampakis, «*Waterborne Superhydrophobic and Superoleophobic Coatings for the Protection of Marble and Sandstone*», Materials 2018, 11(4), 585

## ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

33. [http://library.tee.gr/digital/m2198/m2198\\_moropoulou.pdf](http://library.tee.gr/digital/m2198/m2198_moropoulou.pdf)
34. <https://www.911metallurgist.com/blog/surface-tension-contact-angle-flotation-bubble>
35. <https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/MED684/Κεφάλαιο%2015%3A%YΠΕΡΗΧΟΙ%20οδοντιατρική.pdf>

36. [https://el.wikipedia.org/wiki/Μάρμαρο\\_Καρράρα](https://el.wikipedia.org/wiki/Μάρμαρο_Καρράρα)
37. [http://www.oryktosploutos.net/2011/04/blog-post\\_15.html#.Wvxjp39x2Uk,](http://www.oryktosploutos.net/2011/04/blog-post_15.html#.Wvxjp39x2Uk)
38. [https://www.tuc.gr/fileadmin/users\\_data/iraklitos/polytexneio\\_ereyna\\_20140703/Kαπριδάκη\\_Έλεγχος\\_χημικής\\_συμβατότητας\\_Ηράκλειτος\\_II.pdf](https://www.tuc.gr/fileadmin/users_data/iraklitos/polytexneio_ereyna_20140703/Kαπριδάκη_Έλεγχος_χημικής_συμβατότητας_Ηράκλειτος_II.pdf)
39. [http://www.geo.auth.gr/106/theory/pet\\_sedimentary.htm](http://www.geo.auth.gr/106/theory/pet_sedimentary.htm)
40. <http://www.lhilna.gr/naturalheritage/el/content/τραβερτίνης-0>
41. <http://www.nanophos.com/gre/proion/surfapore/surfapore-fx-detail>