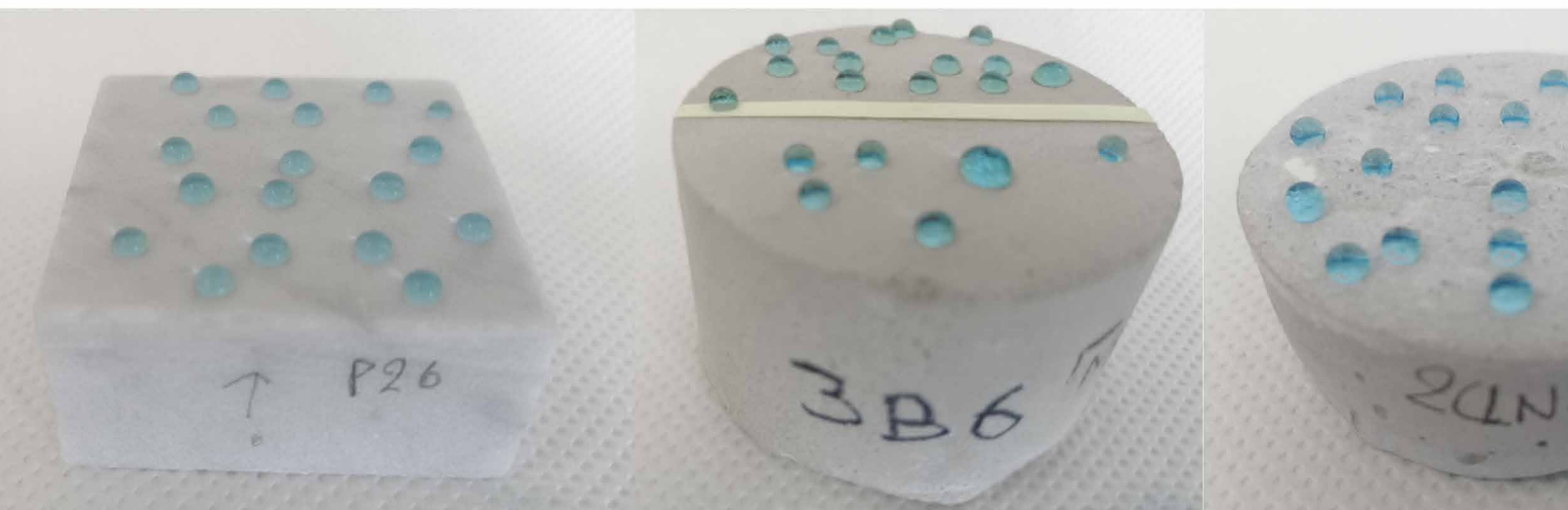
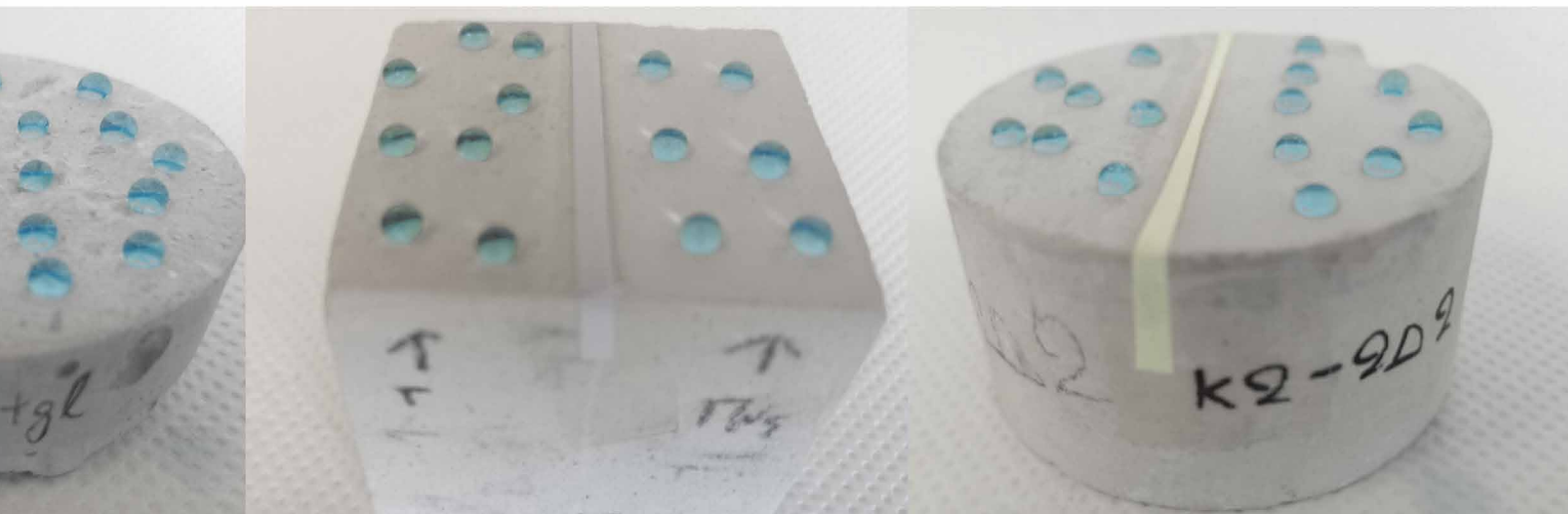


ΚΑΙΝΟΤΟΜΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ, ΜΑΡΜΑΡΩΝ ΚΑΙ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

Επιμέλεια: Κοτσώνη Αρετή

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Παγώνα-Νόνη Μαραβελάκη





ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	7
Ευχαριστίες	9
Σκοπός	10
Μεθοδολογία	11

Θεωρητικό μέρος

Κεφάλαιο 1: Φθορά δομικών υλικών και προστασία με προϊόντα νανοτεχνολογίας	12
1.1 Εισαγωγή.....	13
1.2 Διάβρωση δομικών υλικών - συνέπειες στα μνημεία και τα κτίρια.....	13
1.3 Αναγκαιότητα επεμβάσεων συντήρησης, στερέωσης και προστασίας.....	15
1.4 Υλικά προστασίας και στερέωσης [Πολυμερή που χρησιμοποιούνται για την προστασία των μνημείων].....	17

Κεφάλαιο 2: Στερεωτικά, υδατοαπωθητικά και προστατευτικά υλικά λίθων	20
2.1 Εισαγωγή-Υλικά νανοτεχνολογίας.....	21
2.2 “Εξυπνα” υλικά.....	21
2.3 Νανοτεχνολογία.....	22
2.4 Νανοτεχνολογία στην Αρχιτεκτονική.....	24
2.5 Νανοεπικαλύψεις.....	27

Πειραματικό μέρος

Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι και τεχνικές μελέτης χαρακτηρισμού νανοσύνθετων υλικών	28
3.1 Εισαγωγή- Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης πειραματικών διαδικασιών.....	29
3.2 Βασικές αρχές αναλυτικών τεχνικών.....	29

Κεφάλαιο 4: Σύνθεση STP-Γ, STP-Γns	38
4.1 Εισαγωγή.....	39
4.2 Προετοιμασία των υποστρωμάτων.....	40
4.3 Δημιουργία STP-Γ.....	41
4.4 Δημιουργία του STP-Γns.....	43

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα και χαρακτηρισμός των νανοϋλικών STP-Γ, STP-Γns.....	45
5.1 Σύνολο συνθέσεων που πραγματοποιήθηκαν και ονομασία των δομικών υλικών που Χρησιμοποιήθηκαν.....	46
5.2 Πίνακες συνθέσεων που επιλέχθηκαν για παρουσίαση.....	48
5.3 Μακροσκοπικός χαρακτηρισμός των συνθέσεων STP-Γ και STP-Γns.....	49
5.4 Μικροσκοπικός χαρακτηρισμός των xerogel συνθέσεων STP-Γ και STP-Γns.....	51
5.5 Μικροσκοπικός χαρακτηρισμός των συνθέσεων STP-Γ και STP- Γns.....	53
5.6 Scotch tape.....	58
5.7 Χρωματόμετρο.....	59
5.8 Γωνία επαφής.....	61
5.9 FTIR- Σύγκριση των κορυφών.....	64
5.10 Συμπεράσματα.....	65
 Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και ιδέες για μελλοντική μελέτη.....	67
6.1 Συνολική αποτίμηση των αποτελεσμάτων.....	68
6.2 Μελλοντική μελέτη.....	70
Βιβλιογραφία.....	71
Παράρτημα.....	74

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα έξυπνα υλικά που χρησιμοποιούνται για την προστασία και την προφύλαξη των αρχιτεκτονικών επιφανειών, αποτελούν ένα ευρύ πεδίο μελέτης σήμερα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζεται για τα υλικά που προσφέρουν υπερυδρόφοβες ιδιότητες και επιτρέπουν στις επιφάνειες να απομακρύνουν το νερό και είναι αυτοκαθαριζόμενες. Με αυτό τον τρόπο προστατεύουν τα δομικά υλικά από φθορές που δημιουργούνται τόσο από το νερό όσο και από την περιβαλλοντική και ατμοσφαιρική ρύπανση.

Το αντικείμενο της παρούσας ερευνητικής εργασίας, που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης, υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας κυρίας Νόνης-Παγώνας Μαραβελάκη, αφορά στην εύρεση και την μελέτη καινοτόμων υπερ-υδροφοβικών νανοσύνθετων υλικών. Τα υλικά αυτά παράγονται με την μέθοδο λύματος-πηκτής (Sol-Gel), μια μέθοδο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδροφοβικών και υπερ-υδροφοβικών υμενίων, κατάλληλα για την αδιαβροχοποίηση διαφόρων υλικών. Αρχικά έγιναν 17 πειραματικές συνθέσεις υδρόφοβων και υπερ-υδρόφοβων υλικών, που αξιολογήθηκαν ως προς την προστατευτική τους ικανότητα σε διαφορετικά υποστρώματα (λίθοι, μάρμαρα, τσιμέντα), μερικά από τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μνημείων πολιτισμού. Έπειτα, η μελέτη εστιάστηκε σε ένα συγκεκριμένο δομικά υπόστρωμα (αλφάς), προκειμένου να βρεθεί η βέλτιστη σύνθεση των προστατευτικών υλικών για το συγκεκριμένο υπόστρωμα και να αξιολογηθεί ως προς τις ιδιότητες του. Εξασφαλίσαμε με αυτό τον τρόπο μια σειρά καινοτόμων νανοσύνθετων υλικών, με υπερ-υδροφοβικές ιδιότητες, τα οποία δίνουν γωνίες επαφής μεταξύ 130 και 160 μοιρών, ενώ διαθέτουν λίγες έως και καθόλου μικρορωγμές (crack-ing). Από το σύνολο των συνθέσεων επιλέχθηκαν για πρόταση οι 5 που έδωσαν γωνίες επαφής μεγαλύτερες των 150 μοιρών, ενώ οι υπόλοιπες παρουσιάζονται στο παράρτημα της εργασίας. Συνοψίζοντας, δημιουργήσαμε μια σειρά μη τοξικών, οικολογικών προστατευτικών υλικών, που είναι συμβατά με διάφορα υποστρώματα, ενώ απαιτούν απλή και μη ενεργοβόρα διαδικασία παραγωγής.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Κάνοντας έναν απολογισμό για τα πέντε χρόνια σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης και προτού αναχωρήσω για μεταπτυχιακές σπουδές στις ΗΠΑ, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους ανθρώπους που συνέβαλαν στην προσπάθεια μου να πραγματοποιήσω τους στόχους μου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επιβλέπουσα Καθηγήτρια, κυρία Νόννη-Παγώνα Μαραβελάκη για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω έρευνα σε έναν εξαιρετικά ενδιαφέρον τομέα και να εκπονήσω την παρούσα ερευνητική εργασία στο εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης. Την ευχαριστώ θερμά για την επιστημονική επίβλεψη την υποστήριξη της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου, αλλά και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Ακόμα, ευχαριστώ τον καθηγητή της Ανώτατης Εκκλησιαστικής Ακαδημίας Θεσσαλονίκης κ. Ιωάννη Καραπαναγιώτη, στου οποίου τις δημοσιεύσεις στηρίχθηκε μεγάλο μέρος της παρούσας εργασία, καθώς και για τις διευκρινιστικές υποδείξεις του κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω την ερευνήτρια και Πολιτικό Μηχανικό MSc, Καπετανάκη Καλή, για την καθοδήγησή, την στήριξη και την βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια παραμονής μου στο εργαστήριο. Ευχαριστώ συνολικά όλη την ομάδα του εργαστηρίου Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης, για την συνεργασία που είχαμε. Σημαντική ήταν και η συμβολή της ερευνητικής μονάδας Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων της Σχολής Ορυκτών πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και συγκεκριμένα του Κύριου Νικόλαου Πασαδάκη και της Κυρίας Ελένης Χαμηλάκη για την βοήθεια στην διεξαγωγή πειραμάτων Φασματοσκοπίας υπερύθρου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στην κυρία Δέσποινα Διμέλλη, επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής μου εργασίας, που εκπόνησα στο ίδιο χρονικό διάστημα, της οποίας η στήριξη και εμπιστοσύνη ήταν εξίσου πολύτιμη.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους στενούς μου φίλους, χωρίς τους οποίους δεν θα είχα καταφέρει τίποτα. Ευχαριστώ τους γονείς μου για την κατανόηση που έδειξαν όλο αυτά τα χρόνια. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Βάνα και τον κ. Βασίλη, που μου στάθηκαν και με συμβούλεψαν κάθε φορά που το είχα ανάγκη. Επίσης ευχαριστώ την Κορίνα τόσο για τις συμβουλές τις όσο και για τα κατορθώματα της που με εμπνέουν κάθε μέρα. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Βασίλη, για όλα τα χρόνια που στέκεται δίπλα μου, με εμπνέει και με βοηθά να γίνω καλύτερος άνθρωπος, χωρίς τον οποίο δεν θα είχα φτάσει μέχρι εδώ.

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας, απετέλεσε η σύνθεση και ο έλεγχος δύο καινοτόμων νανο-σύνθετων υλικών. Τα υλικά αυτά συντέθηκαν στο Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς & Σύγχρονης Δόμησης. Το πρώτο, με ονομασία STP-Γ, προσδίδει υδροφοβικές ιδιότητες στην επιφάνεια που εφαρμόζεται. Η συμπεριφορά του υλικού έχει εξεταστεί διεξοδικά σε παλαιότερες μελέτες που έγιναν στο εργαστήριο, όμως στην συγκεκριμένη εργασία ελέγχεται η αποτελεσματικότητα του σε μια διαφορετική εφαρμογή. Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται ως βάση που αναμειγνύεται με νανοσωματίδια πυριτίου, για την δημιουργία ενός υπερ-υδροφοβικού νανο-σύνθετου υλικού που με ονομασία STP-Γns. Μετά την σύνθεση του STP-Γns εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα και η σταθερότητα του καθώς ο η αποτελεσματικότητα του συνδυασμού και του με το STP-Γ.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στην παρούσα ερευνητική εργασία παρασκευάστηκε ένα σύνολο επιφανειοδραστικών νανοϋλικών που προσδίδουν στις επιφάνειες υδροφοβικές και υπερ-υδροφοβικές ιδιότητες. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε αρχικά τον χαρακτηρισμό των υποστρωμάτων και την προετοιμασία τους με τις τεχνικές που περιγράφονται στη συνέχεια της εργασίας. Έπειτα έγινε η σύνθεση των επιφανειοδραστικών υλικών και η εφαρμογή τους στα υποστρώματα. Τέλος, έγινε ο χαρακτηρισμός των υλικών και των υποστρωμάτων στα οποία έγινε η εφαρμογή και η αξιολόγηση τους με την χρήση αναλυτικών τεχνικών όπως ενδεικτικά η μακροσκοπική, μικροσκοπική και χημική ανάλυση. Όλες οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν στο πειραματικό μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Υλικών και Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης του Πολυτεχνείου Κρήτης.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°

Φθορά δομικών υλικών και προστασία με προϊόντα νανοτεχνολογίας

1.1 Εισαγωγή

Από την απαρχή του ανθρώπινου πολιτισμού έως και σήμερα τα δομικά υλικά καθορίζουν ένα μεγάλο κομμάτι του αρχιτεκτονικού σχεδιασμού και της αρχιτεκτονικής έκφρασης. Ωστόσο, εκάστοτε φυσικές, χημικές και βιολογικές συνθήκες επιφέρουν διάβρωση των δομικών υλικών και κατά συνέπεια σημαντική αλλοίωση μνημειακών και σύγχρονων κατασκευών. Μια σημαντική εξέλιξη στον τομέα των υλικών είναι ο έλεγχος της διάβρωσης και η προστασία τους με σύγχρονα προστατευτικά και στερεωτικά υλικά νανοτεχνολογίας, με προηγμένες ιδιότητες. Συγκεκριμένα πρόκειται για υλικά που εκμεταλλεύονται τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των νανოსωματιδίων και μιμούνται τις διεργασίες της φύσης προκειμένου να παράξουν υλικά με ενισχυμένες ιδιότητες. Ενδεικτικά επιτυγχάνεται η σύνθεση νανοϋλικών με αυξημένες αντοχές, ανθεκτικότητα, αυτό-καθαρισμό και προστασία.[1]

1.2 Διάβρωση δομικών υλικών - συνέπειες στα μνημεία και τα κτίρια

Η φθορά-διάβρωση των δομικών υλικών ορίζεται από διάφορους διεθνείς οργανισμούς [ICOMOS, UNESCO, IPAC, COIPM, RILEM] ως η εξής: «Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη και κατ' επέκταση βεβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας (εξωτερικής ή εσωτερικής) των υλικών που οδηγεί σε απώλεια υλικού» [2]. Οι παράγοντες που συντελούν στη φθορά των δομικών υλικών των κτιρίων μπορούν να διακριθούν σε **φυσικούς, χημικούς, βιολογικούς, κλιματολογικούς** παράγοντες και **γεωλογικούς**. [3]

Οι βασικοί μηχανισμοί φθοράς είναι η **μηχανική, η φυσική η χημική, η ηλεκτροχημική και η βιολογική**.

Πιο συγκεκριμένα, η μηχανική ή φυσική φθορά αφορά στη χαλάρωση της σύνδεσης των υλικών και την δημιουργία μικρό-ρωγμών στο υλικό λόγω της μεταβολής της θερμοκρασίας που προκαλείται από θλιπτικές, εφελκυστικές ή διατμητικές τάσεις. Πιθανοί λόγοι για την ανάπτυξη των παραπάνω τάσεων είναι η ανισοτροπία των κρυστάλλων ή διαδικασίες συσχετιζόμενες με την παρουσία διαλυτών αλάτων και των κύκλων ύγρανσης-ψύξης. Παραδείγματος χάριν η δράση των αλάτων επιφέρει στους λίθους διάβρωση όπως απολέπιση. [4]

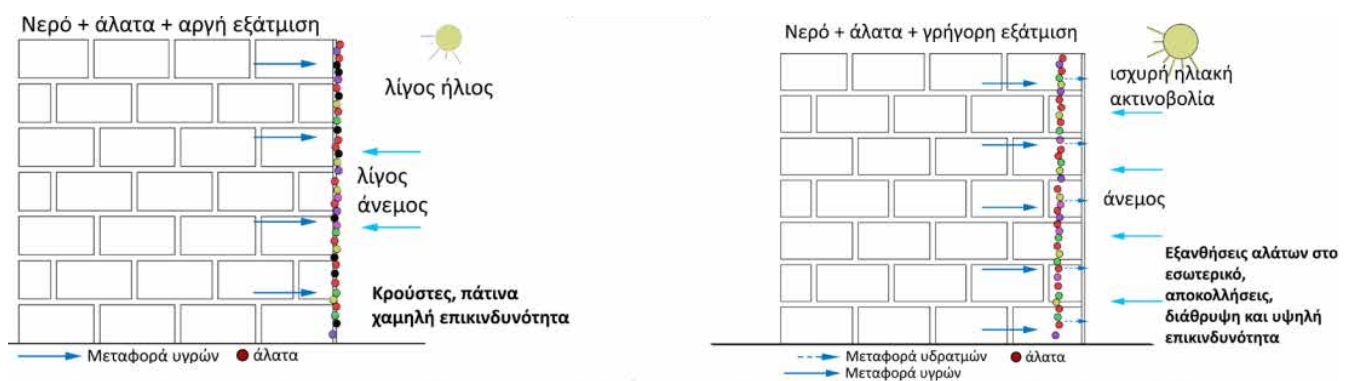


Εικόνα 1.1:
Απολέπιση επιφάνειας [1]

Η χημική φθορά προκαλεί χημικές αντιδράσεις στο υλικό λόγω των περιβαλλοντικών παραγόντων ή της θερμοδυναμικής αστάθειας ορισμένων συστατικών του υλικού. [4] Για παράδειγμα, η όξινη βροχή φθείρει τα δομικά υλικά και οι αέριοι επιβλαβείς ρύποι της ατμόσφαιρας (SO_x , NO_x), δύναται να δημιουργήσουν χρωματικές αλλοιώσεις όπως μαύρες κρούστες στις εκτεθειμένες επιφάνειες των υλικών. Για παράδειγμα, τα δομικά υλικά αντιδρώντας με το ανθρακικό ασβέστιο και τα οξείδια του θείου εμφανίζουν φαινόμενα γυψοποίησης.



Εικόνα 1.2
Γυψοποίηση λόγω όξινης βροχής [5]



Εικόνα 1.3 Διάβρωση λόγω κρυστάλλωσης των αλάτων [1]

Η βιολογική φθορά σχετίζεται με την μηχανική ή φυσική και την χημική φθορά και αφορά στην βιολογική δραστηριότητα και επίδραση των διαφόρων μικροοργανισμών στα υλικά. Οι μικροοργανισμοί, τα φυτά και τα ζώα εκκρίνουν ποσότητες οργανικών οξέων, κατακρατούν νερό και ασκούν μηχανικές πιέσεις. Για τον λόγο αυτό είναι δυνατόν να φθείρουν τα δομικά υλικά. [4,5]

Η φθορά και αλλοίωση των δομικών υλικών οφείλεται σε ποικίλους ενδογενείς και εξωγενείς παράγοντες. Πιο συγκεκριμένα, οι ενδογενείς παράγοντες αφορούν στο είδος των δομικών υλικών και τις ιδιότητες του, στην κατανομή της μάζας του, την προέλευση του, τις τεχνικές και τεχνολογίες παραγωγής, διαμόρφωσης και κατασκευής του, την ιστορία των δομικών υλικών στην κατασκευή και τέλος την συμβατότητα μεταξύ των δομικών υλικών στην εγκατάσταση ή κατασκευή. [4] Αντίστοιχα οι εξωγενείς παράγοντες εξαρτώνται από τα γενικά κλιματολογικά χαρακτηριστικά, το μικροκλίμα, την ατμόσφαιρα, το νερό τους βιολογικούς παράγοντες, τις συνθήκες χρήσης και τις μηχανικές φορτίσεις. [4]



Εικόνα 1.4
Δημιουργία μαύρων δενδριτικών επικαλύψεων (μαύρες κρούστες), Βενετία [1]

ΛΙΘΟΙ + ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ → ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ		
Χαρακτηριστικά	Γενικές Παράμετροι	Μηχανισμοί
<ul style="list-style-type: none">• Είδος πετρώματος• Ορυκτολογική σύσταση• Ιστός• Πορώδες, μικροδομή• Μηχανική αντοχή• Μέτρο ελαστικότητας• Μικροσκληρότητα• Αντοχή στην εκτριβή• Παρουσία ασυνεχειών• Τρόπος λατόμευσης• Κατάσταση επιφάνειας• Προγενέστερες επεμβάσεις	<ul style="list-style-type: none">• Θερμοκρασία• Σχετική υγρασία• Βροχοπτώσεις• Άνεμοι• Ηλιοφάνεια• Σύσταση ατμόσφαιρας• Απόσταση θάλασσας	<ul style="list-style-type: none">• Χημικός• Ηλεκτροχημικός• Φυσικός• Βιολογικός
	Μικροκλίμα <ul style="list-style-type: none">• Προσανατολισμός• Θέση στο μνημείο• Μορφολογία επιφάνειας• Γειτονικά υλικά• Κλίμακα• Τρόπος προσβολής	Τυπολογία - Μορφές <ul style="list-style-type: none">• Επικαθήσεις – μαύρες κρούστες• Γυψοποίηση• Περικρυσταλλική• Ρηγματώσεις• Κυψέλωση• Απολεπίσεις• Βιολογικές κρούστες• κ.ά.

Εικόνα 1.5
Συνοπτική περιγραφή του φαινομένου της διάβρωσης [2]

1.3 Αναγκαιότητα επεμβάσεων συντήρησης, στερέωσης και προστασίας

Τα τελευταία χρόνια η αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχει επιφέρει επιτάχυνση της διάβρωσης των δομικών υλικών των μνημείων, των σύγχρονων κτιρίων και γενικά των αστικών κέντρων. Πολλά είναι τα μνημεία και τα κτίρια των οποίων τα δομικά υλικά απειλούνται από διάφορα συστατικά της ατμόσφαιρας.

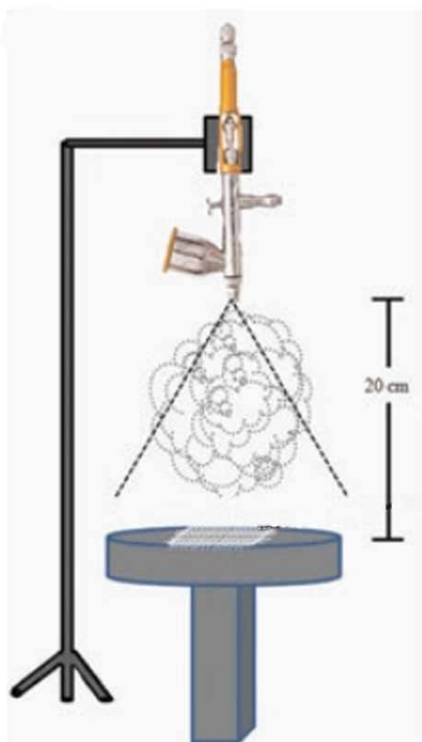
Ιδιαίτερα το νερό μέσω των μηχανισμών του, αποτελεί έναν από τους κυριότερους παράγοντες φθοράς των δομικών υλικών. Γίνεται επομένως αντιληπτό ότι τα μνημεία, οι παραδοσιακές και σύγχρονες κατασκευές υποβαθμίζονται με την πάροδο του χρόνου κάτι που καθιστά αναγκαία την ανάγκη για επέμβαση προστασίας και στερέωσης τους με σεβασμό στην πολιτιστική κληρονομιά τους.

Κατανοώντας τις ανωτέρω φθορές των δομικών υλικών γίνεται αντιληπτή η επιτακτική ανάγκη ανάπτυξης υλικών και μηχανισμών συντήρησης και προστασίας των επιφανειών από τους παράγοντες διάβρωσης και ιδιαίτερα από το νερό. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζεται τελευταία προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης νέων καινοτόμων υλικών που θα αυξάνουν την ανθεκτικότητα των δομικών υλικών και θα κρατούν χαμηλά το κόστος αποκατάστασης τους. Τα υλικά αυτά θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποκατάσταση των μνημείων και κτιριακών κατασκευών εφόσον πληρούν ορισμένες προδιαγραφές.

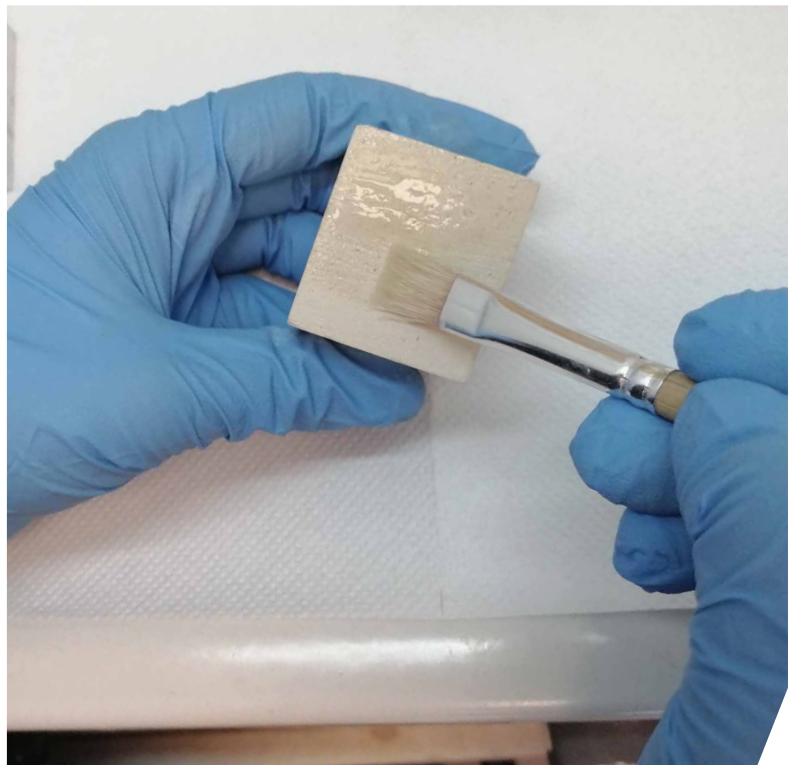
Οι κύριες προϋποθέσεις των εν λόγω υλικών αναγράφονται παρακάτω: [6,7]

- Να είναι χημικώς συμβατά με τα δομικά υλικά και να μην αλλάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους.
- Να επιτυγχάνουν εύκολη διείσδυση στο δομικό υλικό και σε όσον το δυνατόν μεγαλύτερο βάθος.
- Να μην συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του δομικού υλικού, αλλά ταυτόχρονα να προστατεύουν την επιφάνεια από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, την σκόνη και την υγρασία.
- Να επιτρέπουν στην υγρασίας να διαφεύγει και να μην την εγκλωβίζουν στο εσωτερικό προκειμένου να αποφεύγονται περαιτέρω διαβρώσεις.
- Να μην προκαλούν χρωματική αλλοίωση στην επεξεργασμένη επιφάνεια ούτε να την αλλάζουν αισθητικά.
- Να μην αντιδρούν με τα δομικά υλικά.
- Να διατηρούν τις ιδιότητες τους σε βάθος χρόνου.
- Να έχουν χαμηλό θερμικό συντελεστή.
- Να είναι εύκολα στην εφαρμογή και ασφαλή για τον χρήστη.
- Να είναι οικονομικά.
- Να περιέχουν χαμηλά ποσοστά πτητικών διαλυτών VOCs.

Οι παραπάνω προϋποθέσεις αποτελούν βασικά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν τα προστατευτικά υλικά. Οι συνήθεις τρόποι εφαρμογής των υλικών αυτών είναι: με πινέλο, με σπρέι, με πιπέτα, με εμβάπτιση ή μέσω της τριχοειδούς αναρρίχσεως. [8,9]



Εικόνα 1.6
Μέθοδος ψεκασμού [3]



Εικόνα 1.7
Εφαρμογή με το πινέλο [4]

1.4 Υλικά προστασίας και στερέωσης [Πολυμερή που χρησιμοποιούνται για την προστασία των μνημείων]

Μια από τις μεθόδους προστασίας των δομικών υλικών από το νερό αποτελεί η χρήση υδρόφοβων πολυμερών [10]. Η χρήση των υδρόφοβων πολυμερών βοηθά στον περιορισμό των επιπτώσεων φθοράς από το νερό. Εκτός όμως από την υδροφοβοποίηση, ένα προστατευτικό πολυμερές υλικό οφείλει να πληροί και τις εξής βασικές προδιαγραφές:

- **Να επιτρέπει στο υπόστρωμα να αναπνέει:** Η επίστρωση δεν πρέπει να παρεμποδίζει τη μεταφορά υδρατμών από και προς το εσωτερικό του λίθου [11]
- **Να διατηρεί την ανθεκτικότητα του σε ποικίλους περιβαλλοντικούς παράγοντες.** Οι ποικίλες τοποθεσίες των μνημείων τα εκθέτουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, ατμοσφαιρικούς ρύπους και στην ηλιακή ακτινοβολία. Είναι επομένως σημαντικό, τα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν για την προστασία των μνημείων να παραμένουν αναλλοίωτα στους διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες για μεγάλο χρονικό διάστημα, διατηρώντας αναλλοίωτη την δομή και τις ιδιότητες του. Ωστόσο ένα σύνηθες μειονέκτημα των πολυμερών που χρησιμοποιούνται για την προστασία των μνημείων είναι η φθορά τους κατά την έκθεση στο περιβάλλον, λόγω της υπεριώδους ακτινοβολίας που προκαλεί φωτο-αποικοδόμηση. [12,13]
- **Να διατηρεί τις οπτικές ιδιότητες του λίθου αναλλοίωτες.** Στα μνημεία πολιτισμού η προσθήκη διαφόρων επιστρώσεων δεν πρέπει να μεταβάλλει την εμφάνιση τους καθώς έτσι θα αλλοιώσει την αισθητική του μνημείου και την σύλληψη του δημιουργού του. Επομένως, οι οπτικές ιδιότητες πρέπει να είναι σταθερές μετά την εφαρμογή των υλικών και άρα το χρώμα και οι γυαλάδες του μνημείου να παραμένουν αμετάβλητες και γενικότερα δεν θα πρέπει να παρατηρούνται αποκλίσεις κατά την διαδικασία προστασίας του μνημείου. [7] Οι εφαρμογή των επιστρώσεων να είναι μια αντιστρεπτή διαδικασία. Σύμφωνα με το Χάρτη της Βενετίας (1964), κάθε επέμβαση σε μνημείο πολιτισμού είναι απαραίτητο να εξασφαλίζει την αρχή της αντιστρεψιμότητας [14]. Πρέπει να είναι δυνατή η πλήρης απομάκρυνση της επίστρωσης από τον λίθο, όποτε αυτή είναι επιθυμητή. Άρα το πολυμερές δεν πρέπει να αντιδρά χημικά με το υπόστρωμα γιατί κάτι τέτοιο θα προκαλούσε α) αλλαγή στη δομή του λίθου και β) θα καθιστούσε αδύνατη την απομάκρυνση του υλικού [15] Στην πραγματικότητα πλήρης απομάκρυνση των υλικών που χρησιμοποιούνται σε επεμβάσεις είναι δύσκολο να επιτευχθεί, οπότε σε επέμβαση υδροφοβοποίησης επιδιώκεται περιορισμός διείσδυσης του πολυμερούς σε μεγάλο βάθος ώστε η επέμβαση να περιορίζεται μόνο στην επιφάνεια. -η αντιστρεψιμότητα της επέμβασης δεν αφορά τα σύγχρονα υλικά.
- **Η χρήση της επίστρωσης να είναι αβλαβής για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.** Να αποφεύγονται κάποιοι διαλύτες που είναι επικίνδυνοι για τον περιβάλλον ή την ανθρώπινη υγεία.

Πολυμερή που χρησιμοποιούνται για την προστασία των μνημείων

Υπάρχουν ορισμένες κατηγορίες πολυμερών οι οποίες θεωρούνται ως οι πλέον κατάλληλες για την προστασία των μνημείων καθώς ανταποκρίνονται σε δύο βασικές απαιτήσεις, αυτή της υδροφοβοποίησης και της δημιουργίας διαφανούς υμενίου πάνω στην επιφάνεια. Παρακάτω παρουσιάζονται οι ιδιότητες, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των πολυμερικών αυτών ενώσεων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα στο παρελθόν τόσο για την προστασία των μνημείων όσο και των σύγχρονων δομικών υλικών. [16,17]

- **Ακρυλικά πολυμερή (Polyacrylates)**

Τα ακρυλικά πολυμερή είναι ενώσεις που τα αρχικά μονομερή τους περιέχουν την ακρυλική ομάδα στο μόριο τους. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως προστατευτικά υμένια σε διάφορες επιφάνειες. Έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη συντήρηση των έργων τέχνης, σε επεμβάσεις στερέωσης, αλλά και προστασίας, καθώς σχηματίζουν υδρόφοβες και με καλή πρόσφυση, επιστρώσεις στο λίθο. Σήμερα χρησιμοποιούνται περιορισμένα κυρίως σε στερεωτικές επεμβάσεις, όταν αυτό επιβάλλεται για τη σωτηρία του μνημείου [7].

Οι σημαντικότερες ιδιότητες τους -που τα καθιστούν χρηστικά για τα μνημεία- είναι ότι ως υλικά είναι άμορφα και διαφανή. Ακόμη, η σύνθεσή τους είναι απλή και η τιμή τους προσιτή. Επιπλέον έχουν μεγάλη θερμική αντοχή που φτάνει τους 200oC.

Ωστόσο, για να διαλυθούν απαιτείται η χρήση βλαβερών για την ανθρώπινη υγεία διαλυτών, όπως είναι το τολουόλιο. Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι η έλλειψη σταθερότητας στην υπεριώδη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να υφίστανται φωτοοξειδωση κατά την έκθεσή τους στον ήλιο. Σε συνδυασμό με τους ατμοσφαιρικούς ρυπαντές η δράση της γίνεται ακόμα πιο έντονη οπότε δεν ενδείκνυται η χρήση τους σε εξωτερικούς χώρους.

- **Σιλικόνες (Silicones)**

Οι σιλικόνες είναι ενώσεις που περιέχουν άτομα πυριτίου στο μόριό τους. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα για τη στερέωση και προστασία δομικών υλικών [18]. Καθώς και ως επικαλύψεις σύγχρονων κτιρίων, κατασκευών κ.α. Για το σχηματισμό των υλικών αυτών αρχικά τα μονομερή ή ολιγομερή, πολυμερίζονται παρουσία της ατμοσφαιρικής υγρασίας και μορίων νερού, σχηματίζοντας μία ανθεκτική σιλικονούχα ρητίνη, ελαστική και διαπερατή από τον αέρα και τους υδρατμούς [19]. Η αντίδραση πολυμερισμού είναι πιθανόν να επιταχύνεται από την παρουσία μεταλλοϊόντων, τα οποία υπάρχουν στο λίθο [19]. Η τελική επίστρωση, παρουσιάζει εξαιρετικές διηλεκτρικές και αισθητικές ιδιότητες με την πιο σημαντική αυτή της υδροφοβοποίησης της επιφάνειας στην οποία εφαρμόζονται. Ταυτόχρονα παρουσιάζουν άριστη θερμική σταθερότητα (-50oC – 300oC) με μικρές μεταβολές στο ιξώδες τους και μεγαλύτερη σταθερότητα στην ακτινοβολία UV και το όζον, από τα πολυακρυλικά [20]. Το βασικότερο μειονέκτημα των σιλικονών είναι το ότι η εφαρμογή τους είναι μια διαδικασία μη αντιστρεπτή.

- **Φθοριωμένα Πολυμερή**

Είναι πολυολεφινικά πολυμερή όπου άτομα Η έχουν αντικατασταθεί από άτομα F στο μόριο τους [21]. Τα πλεονεκτήματά τους είναι ότι έχουν χαμηλή επιφανειακή ενέργεια και παρουσιάζουν σταθερότητα στην ηλιακή ακτινοβολία, στα διαβρωτικά οξέα, στους οξειδωτικούς παράγοντες καθώς και στις υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, είναι αδιάλυτα στο νερό, άχρωμα, διαφανή, έχουν δείκτη διάθλασης περίπου όμοιο με του νερού οπότε δεν αλλοιώνουν οπτικά τον λίθο μετά την εφαρμογή τους [22,23,24]. Το σημαντικότερο τους μειονέκτημα είναι ότι ως διαλύτες τους χρησιμοποιούνται οι χλώρο φθοράνθρακες (CFC), οι οποίοι θεωρούνται υπεύθυνοι για την τρύπα του όζοντος [19]. Όμως ως διαλύτης τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί CO₂ σε υπερκρίσιμες συνθήκες, κάτι που καθιστά τη διαδικασία εφαρμογής πιο οικολογική [26]. Τέλος, τα φθοριωμένα πολυμερή είναι πιο υδρόφοβα από τα ακρυλικά και τις σιλικόνες -καθώς περιλαμβάνουν ατμών φθορίου στο μόριο τους- όμως η υδροφοβικότητά τους δεν επαρκεί την αδιαβροχοποίηση των υλικών.

- **Συμπολυμερή (Copolymers)**

Τα συμπολυμερή προκύπτουν από τον συνδυασμό των μονομερών ή ολογομερών των προηγούμενων κατηγοριών [27]. Ο σκοπός του συνδυασμού αυτού είναι η δημιουργία μιας επίστρωσης που να συνδυάζει τις επιθυμητές ιδιότητες των προηγούμενων κατηγοριών πολυμερών. Το ποσοστό φθορίου που περιέχουν καθώς και η κατανομή του στη μοριακή δομή του πολυμερούς καθορίζει τις ιδιότητες τους. Παραδείγματος χάριν τα φθοριωμένα ακρυλικά συμπολυμερή είναι μια κατηγορία που απαιτεί απλή και φθηνή διαδικασία σύνθεσης και στα οποία είναι προβλέψιμη και βελτιστοποιήσιμη η ποσότητα φθορίου στο μακρομόριο σε βαθμό που να παρουσιάζει τις κατάλληλες θερμομηχανικές ιδιότητες. Μια ακόμα ιδιότητα τους είναι ότι δεν απορροφούν τους λιπαρούς ρυπαντές της ατμόσφαιρας. Ωστόσο, ένα μειονέκτημα είναι η μέτρια πρόσφυση στο υλικό και η μεγάλη πτητικότητα των διαλυτών τους.

- **Μείγματα πολυμερών**

Τα μίγματα πολυμερών προκύπτουν φυσική ανάμιξη πολυμερών ή συμπολυμερών, με στόχο το συνδυασμό των ιδιοτήτων και των συστατικών τους. Ωστόσο λόγω της χαμηλής αναμιξιμότητας των συστατικών του μίγματος ελλοχεύει ο κίνδυνος διαχωρισμού των συστατικών μετά την εφαρμογή του στο λίθο.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°

Στερεωτικά, υδατοαπωθητικά και προστατευτικά υλικά λίθων

2.1 Εισαγωγή-Υλικά νανοτεχνολογίας

Τα τελευταία χρόνια η εξέλιξη των υλικών έχει κάνει ραγδαία άλματα με ένα από τα σημαντικότερα να είναι η μετάβαση των ιδιοτήτων των υλικών από τις στατικές στις δυναμικές συμπεριφορές τους. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζονται πλέον ενεργά υλικά με διαφορετική λογική από τα παραδοσιακά που ενεργοποιούνται από εξωτερικά ερεθίσματα όπως ο ηλιασμός, οι διαφορετικές εποχές και η φθορά των υλικών στον χρόνο. Τα ενεργά υλικά εμπεριέχουν και επηρεάζονται από την τέταρτη διάσταση, τον χρόνο. Αναλυτικότερα, τα υλικά αυτά μεταβάλλουν την κατάσταση τους συναρτήσει παραγόντων όπως το φως η θερμότητα ή ο ηλεκτρισμός. Πρόκειται λοιπόν για μια δυναμική συμπεριφορά που μεταβάλλεται στον χρόνο. Επιπλέον, οι ιδιότητες των ενεργών υλικών έχουν την δυνατότητα να ελεγχθούν ψηφιακά ή αλλιώς να προγραμματιστούν ώστε να επιτελούν συγκεκριμένες ιδιότητες. Τα υλικά αυτά εκτός από εκφραστικά μπορούν να γίνουν και επικοινωνιακά με ιδιότητες ψηφιακά ελεγχόμενες από εξωτερικούς παράγοντες.

2.2 “Έξυπνα” υλικά

Με τον όρο «έξυπνα» ή «νοήμονα» υλικά γίνεται αναφορά σε τεχνητά συστήματα, εμπνευσμένα από φυσικά μοντέλα και τα οποία εμφανίζουν επιθυμητές ιδιότητες, όπως ακρίβεια, αποτελεσματικότητα, λειτουργικότητα, διάρκεια και προσαρμοστικότητα. Επιπλέον μία ή περισσότερες ιδιότητες των υλικών αυτών μπορούν να μεταβληθούν από κάποιο εξωτερικό ερέθισμα (π.χ. πίεση, θερμοκρασία, υγρασία).

Τα έξυπνα υλικά διαθέτουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- (1) αναγνωρίζουν ένα ερέθισμα,
- (2) «λαμβάνουν» μια έξυπνη απόφαση,
- (3) Με την κατάλληλη ανατροφοδότηση λαμβάνουν διορθωτικά ή προληπτικά μέτρα για να αποφύγουν καταστροφικές συνέπειες [28].

Τα έξυπνα υλικά διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- Τα παθητικά έξυπνα υλικά (πρόκειται για αισθητήρες που αντιλαμβάνονται μια μεταβολή)
- Τα ενεργητικά έξυπνα υλικά (αισθητήρες που αντιδρούν σε ένα ερέθισμα)
- Τα πολύ έξυπνα υλικά (αντιλαμβάνονται μια αίσθηση, αντιδρούν και προσαρμόζονται)

Με τον όρο «ευφυή» υλικά γίνεται αναφορά σε έξυπνα υλικά που έχουν τη δυνατότητα του αυτοελέγχου και της αυτορρύθμισης [29].

Τα έξυπνα υλικά έκαναν εμφανίστηκαν από το 300π.Χ. και διακρίνονταν σε τέσσερις βασικές κατηγορίες:

- υλικά αλλαγής ιδιοτήτων
- ανταλλαγής ενέργειας
- αναστρεψιμότητας
- διακριτού μεγέθους-θέσης

2.3 Νανοτεχνολογία

Ως Νανοτεχνολογία ορίζεται η επιστήμη, η μηχανική και η τεχνολογία που επικεντρώνεται στη νανοκλίμακα, δηλαδή στην κλίμακα διαστάσεων από 1 έως 100 νανόμετρων και που ερευνά τα φαινόμενα και τη χειραγώγηση των υλικών σε ατομικό, μοριακό και μακρομοριακό επίπεδο, όπου οι ιδιότητες διαφέρουν σημαντικά από αυτές σε μεγαλύτερη κλίμακα [30].

Σαν όρος, η Νανοτεχνολογία αναφέρθηκε επίσημα για πρώτη φορά (χωρίς την χρήση αυτού του ονόματος), το 1959, από το Richard Feynman, σε μια διάλεξη του με τίτλο «Υπάρχει Πολύς Χώρος στον Πάτο». Σαν όρος, η Νανοτεχνολογία χρησιμοποιήθηκε σε μία διατριβή του καθηγητή Norio Taniguchi, του Πανεπιστημίου Επιστημών του Τόκιο το 1974, με τίτλο «Σχετικά με τη βασική έννοια της Νανοτεχνολογίας», προκειμένου να περιγράψει την ακρίβεια κατασκευής υλικών με εύρος κλίμακας ενός νανόμετρου. Αργότερα, κατά τη δεκαετία του '80 ο όρος εφευρέθηκε ξανά και η έννοια του προσδιορίστηκε εκ νέου από τον Eric Drexler στο βιβλίο του με τίτλο «Μηχανές Δημιουργίας: Η επερχόμενη Εποχή της Νανοτεχνολογίας», που εκδόθηκε το 1986.

Με άλλα λόγια οι λεγόμενες «Νανοεπιστήμες» και η Νανοτεχνολογία είναι η μελέτη και η χρήση εφαρμογών εξαιρετικά μικρών διαστάσεων σε πολλά επιστημονικά πεδία, όπως η φυσική, η χημεία, η επιστήμη των υλικών και οι μηχανικές επιστήμες [31].

29/12/1959	Διάλεξη Feynman "There is Plenty of Room at the Bottom"
1974	Επινοείται ο όρος «νανοτεχνολογία»
1981	Εφεύρεση μικροσκοπίου σάρωσης σήραγγας (Scanning Tunnelling Microscope)
04/09/1985	Ανακάλυψη των "buckyballs"
1986	Εφεύρεση του μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscope)
1989	Η λέξη "IBM" αναγράφεται με μεμονωμένα άτομα
1990	Πρώτη παραγωγή buckyballs σε μακροσκοπικές ποσότητες
1991	Ανακάλυψη των νανοσωλήνων
μέσα δεκαετίας'90	Τα έθνη αρχίζουν να χρηματοδοτούν τη νανοτεχνολογία, κυρίως την έρευνα και ανάπτυξη
τέλη δεκαετίας'90	Τα πρώτα προϊόντα αρχίζουν να εμφανίζονται στην αγορά
2000	Το άρθρο του Bill Joy "Why the Future Doesn't Need us" (Γιατί το μέλλον δεν μας χρειάζεται) σηματοδοτεί την αρχή της δημόσιας διαβούλευσης σχετικά με τη νανοτεχνολογία
2007	Η πρώτη παγκόσμια πιστοποιημένη σφραγίδα ποιότητας αναπτύσσεται από την TÜV-SÜD στη Γερμανία και την Innovationsgesellschaft mbH, St Gallen, στην Ελβετία

Εικόνα 2.1

Ορόσημα στην Ιστορία της Νανοτεχνολογίας [6]

Η νανοτεχνολογία αφορά την χρήση πολύ μικρών στοιχείων υλικού, της τάξεως του $10^{-9}\text{m} = 1\text{nm}$, που μετά από επεξεργασία είναι εφικτή η δημιουργία νέων υλικών, μεγαλύτερης κλίμακας. Σε αυτά τα νέα υλικά η νανοτεχνολογία επιτρέπει την ανάπτυξη υλικών με βελτιωμένες ή καινούργιες ιδιότητες.

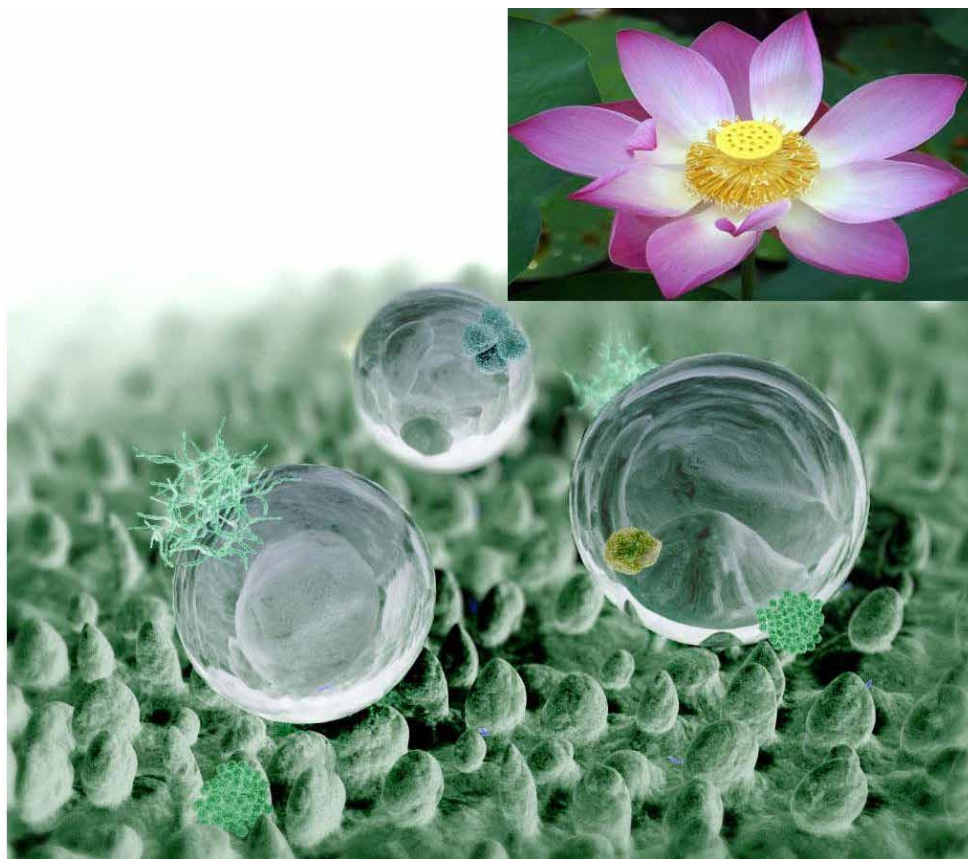
Τα προϊόντα της Νανοτεχνολογίας (Νανοϋλικά) χαρακτηρίζονται από αξιοσημείωτες ιδιότητες που υπερτερούν από εκείνες των συμβατικών υλικών. Τα Νανοϋλικά σποτελούνται από Νανοσωματίδια, δηλαδή απο μικροσκοπικά σωματίδια που έχουν μέγεθος της τάξεως των νανόμετρων.

Προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες των υλικών επιμέρους νανοσωματίδια του συνδέονται χημικά αλλά λειτουργούν ανεξάρτητα. Για την ανάπτυξη νέων ιδιοτήτων στα υλικά αυτά πρέπει τα νανοσωματίδια να βρίσκονται σε επαφή και να σχηματίζουν τρισδιάστατες δομές.

Οι ιδιότητες των υλικών μπορεί να διαφέρουν στη νανοκλίμακα καθώς τα νανοϋλικά έχουν σχετικά μεγαλύτερη επιφάνεια σε σύγκριση με ίδιας μάζας υλικό μεγαλύτερης κλίμακας. Για παράδειγμα εάν το μέγεθος ενός κρυστάλλου μειωθεί από 30 σε 3nm , ο αριθμός των ατόμων που αντιστοιχούν στην επιφάνειά του αυξάνεται από 5% σε 50%.

Ίσως η σημαντικότερη ιδιότητα που προσδίδουν τα νανοϋλικά στις επιφάνειες που εφαρμόζονται είναι η αύξηση της υδροφοβίας τους. Συγκεκριμένα δημιουργούν επιφανειακά εξογκώματα με μέγεθος περίπου $10\text{ }\mu\text{m}$, που

μιμούνται την μορφολογία της επιφάνειας των φύλλων του λωτού και εμποδίζουν την είσοδο του νερού. Για το λόγο αυτό, το φαινόμενο της υπερυδροφοβοποίησης συχνά αναφέρεται και ως "Lotus effect". [32]



Εικόνα 2.2
Απεικόνιση της
επιφάνειας του φύλλου
λωτού σε νανοκλίμακα
[7]

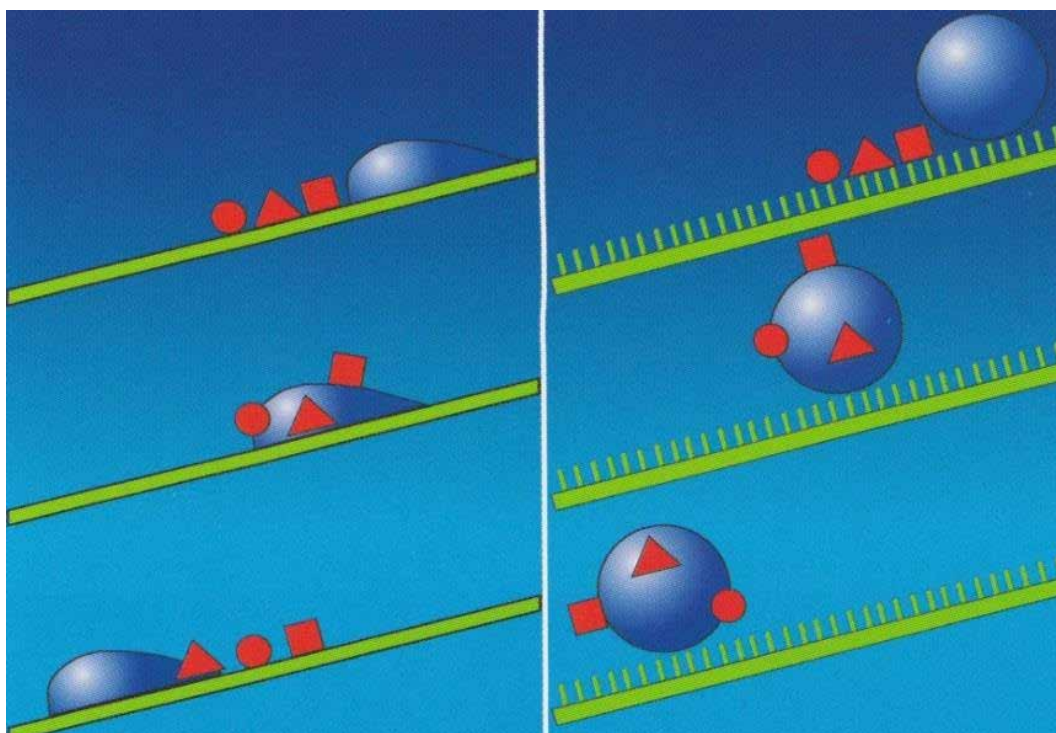
2.4 Νανοτεχνολογία στην Αρχιτεκτονική

Η χρήση των νανοϋλικών γίνεται τόσο στην επιστήμη όσο και στον τομέα την συντήρησης κι αποκατάστασης των μνημείων και των έργων τέχνης, καθώς και στην αρχιτεκτονική.

Η Νανοτεχνολογία εξελίσσεται συνεχώς, προσφέροντας ένα νέο επίπεδο ελέγχου της συμπεριφοράς των υλικών, κάτι που αλλάζει τον τρόπο χρήσης τους από τους αρχιτέκτονες. Συγκεκριμένα οι αρχιτέκτονες σκέφτονται την καινοτομία του σχεδιασμού μέσω της νανοτεχνολογίας με τους εξής τέσσερις τρόπους: μέσω μίμησης, μέσω εφαρμογής, μέσω πειραματισμού και μέσω υπόθεσης. [33]

Εστιάζοντας στην πρώτη μέθοδο, δηλαδή μέσω μίμησης, σημαίνει η αντιγραφή όσων ήδη συμβαίνουν στη φύση προς βελτίωση των τρεχουσών ικανοτήτων μας. Μέσω του μικροσκοπίου δίνεται η δυνατότητα παρατήρησης και χαρακτηρισμού οργανισμών που αναπτύχθηκαν τα τελευταία δυο δισεκατομμύρια χρόνια.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα μιας τέτοιας παρατήρησης είναι η μελέτη της επιφανειακής δομής των φύλλων του λωτού και των φτερών του τζιτζικιού, προκειμένου να δημιουργηθούν βιομιμητικά υλικά που απωθούν το νερό και τη βρωμιά.



Εικόνα 2.3

Διαφορά ανάμεσα σε επιφάνειες συμβατικές (αριστερά) και επιφάνειες με νανοπορώδες υλικό που μιμείται το φαινόμενο του λωτού [6]

Στις μέρες μας τα νανοσύνθετα αυτά υλικά εισχωρούν όλο και περισσότερο στο κτισμένο περιβάλλον είτε ενισχύοντας την απόδοση των υφιστάμενων τεχνολογιών κατασκευής, είτε προσφέροντας νέα προϊόντα. Παραδείγματος χάριν, ο Richard Meier χρησιμοποίησε νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου στο τσιμέντο των τοιχωμάτων της εκκλησίας Jubilee στη Ρώμη.



Εικόνα 2.4 Η εκκλησία Jubilee στη Ρώμη [7]

Υπάρχουν νανοσωματίδια που βοηθούν στη διάσπαση των ατμοσφαιρικών ρύπων, αντιδρώντας απλώς με το φως του ηλίου και άλλα που παραμένουν διακριτικά, όπως για παράδειγμα τα νανοσύνθετα που αυτόματα εντοπίζουν και επιδιορθώνουν ρωγμές.

Ο πειραματισμός στην αρχιτεκτονική δεν απέχει πολύ από τον πειραματισμό στη νανοτεχνολογία, καθώς και στις δύο περιπτώσεις απαιτείται έρευνα, για να παραχθεί νέα γνώση και απαιτείται δοκιμή και έλεγχος. Μέσω υποθέσεων οδηγούμαστε σε αρχιτεκτονικές προτάσεις που μαρτυρούν πως οι εξελίξεις στη νανοτεχνολογία θα είναι καλές και βοηθούν να οραματιστούμε, γιατί τα επιτεύγματα της νανοτεχνολογίας είναι σημαντικά.

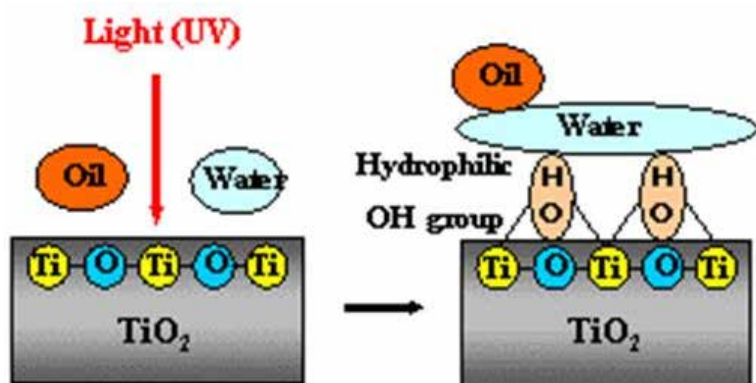
Τα υλικά νανοτεχνολογίας βρίσκουν εφαρμογές στους εξής τομείς [34]: - Τεχνολογία της Πληροφορίας - Υγεία: βιολογικές και ιατρικές εφαρμογές - Κατασκευές - Ενέργεια - Περιβάλλον - Υγεία και Ασφάλεια - Πολιτισμό και Τέχνες. Οι λειτουργίες των νανοϋλικών, που διαθέτουν υψηλές δυνατότητες καινοτομίας, περιλαμβάνουν κυρίως:

- βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες
- νέες ηλεκτρονικές λειτουργίες
- νέες μαγνητικές λειτουργίες
- ενισχυμένες θερμικές ιδιότητες
- βελτιωμένες χημικές ιδιότητες
- νέες οπτικές λειτουργίες
- βιολογικές ιδιότητες

Συγκεκριμένα, τα έξυπνα υλικά που διαθέτουν βιοδιασπώμενες ιδιότητες και «νανοβιοκτιριακές» λειτουργίες απασχολούν άμεσα τον αρχιτεκτονικό σχεδιασμό, καθώς μέσω αυτού καθίσταται δυνατή η επίτευξη αρχιτεκτονικών καινοτομιών. Εφαρμόζοντας τη νανοτεχνολογία σε υλικά κατασκευής έχει επιτευχθεί βελτίωση των πρώτων υλών όπως είναι το σκυρόδεμα (πιο δυνατό, μεγαλύτερης αντοχής, εύκολη τοποθέτηση), το μέταλλο (πιο ισχυρό) και το γυαλί (αυτοκαθαριζόμενο). Τέλος η χρήση της νανοτεχνολογίας έχει βοηθήσει και στη μείωση της μόλυνσης του περιβάλλοντος.

Τα υλικά νανοτεχνολογίας με εφαρμογή στην κατασκευή κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες [35]:

1. δομικά υλικά υψηλής απόδοσης: πρόκειται για συμβατικά υλικά, όπως χάλυβας και σκυρόδεμα ενισχυμένα με νανοσωματίδια.
2. λειτουργικές επιστρώσεις και λεπτά υμένα: επιστρώσεις με επαυξημένες ιδιότητες, όπως είναι αυτοκαθαρισμός, αντιβακτηριδιακές ιδιότητες κ.λ.π.
3. νανοσωματίδια πληρώσεως, πρόσθετα και πρόσμικτα: νανοσωλήνες άνθρακα, μεταλλικά και μη-μεταλλικά οξείδια (π.χ. TiO_2 , SiO_2 , CaCO_3)
4. αισθητήρες παρακολούθησης περιβάλλοντος και απόδοσης
5. νέα υλικά και νέες εφαρμογές.



Εικόνα 2.5
Υδρόφιλη ιδιότητα TiO_2 κάτω από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας [8]

2.5 Νανοεπικαλύψεις

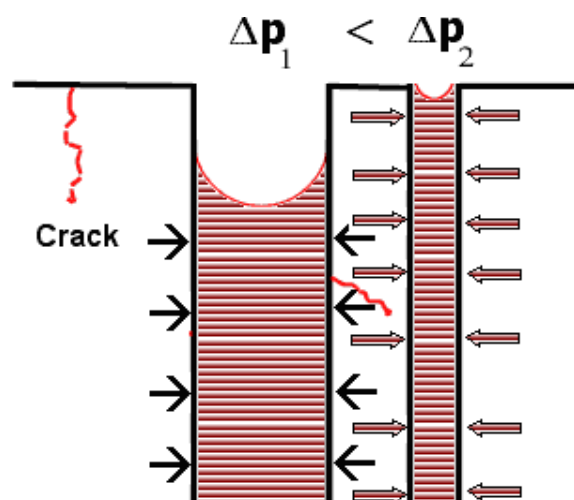
Τα νανოსωματίδια μπορούν να εφαρμοστούν ως επικαλύψεις υλικών και να επιτύχουν διάφορες ιδιότητες όπως θερμομόνωση, ανθεκτικότητα σε ρύπους, αυτοκαθαρισμός, απορρύπανση, ανθεκτικότητα σε εκδορές, αντιψυκτικές και αντιθολωτικές και αντιμικροβιακές. Πιο συγκεκριμένα εφαρμόζοντας στο υπόστρωμα προστατευτικές στρώσεις μπορεί να το καταστήσει υδροφοβικό, με τρόπο που οι επιφάνειες μπορούν να καθαριστούν από τους ρύπους μόνο με τη χρήση νερού. Ακόμα, μέσω φωτοκαταλυτικών επικαλύψεων εμπλουτισμένων με νανოსωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) μπορεί να επιτευχθεί αυτοκαθαρισμός της επιφάνειας.

Ένα ακόμα παράδειγμα είναι η προστασία των υποστρωμάτων από την υπεριώδη ακτινοβολία καθώς τα νανოსωματίδια που ενσωματώνονται στις επιφάνειες μπορούν να την απορροφούν και άρα να αποφεύγεται η φθορά των επιφανειών λόγω ακτινοβολίας.

Επιπλέον με την χρήση νανოსωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί αδιαβροχοποίηση της επιφάνειας και αντίσταση στην υγρασία. Για παράδειγμα υδροφοβικά νανοςωματίδια μπορούν να τοποθετηθούν σε επιφανειοδραστικά υλικά για αυτό-καθαρισμό.



Εικόνα 2.6 Συμπεριφορά σταγονιδίων νερού σε επιφάνεια που έχει επικαλυφθεί με επίστρωση νανοςωματιδίων [4]



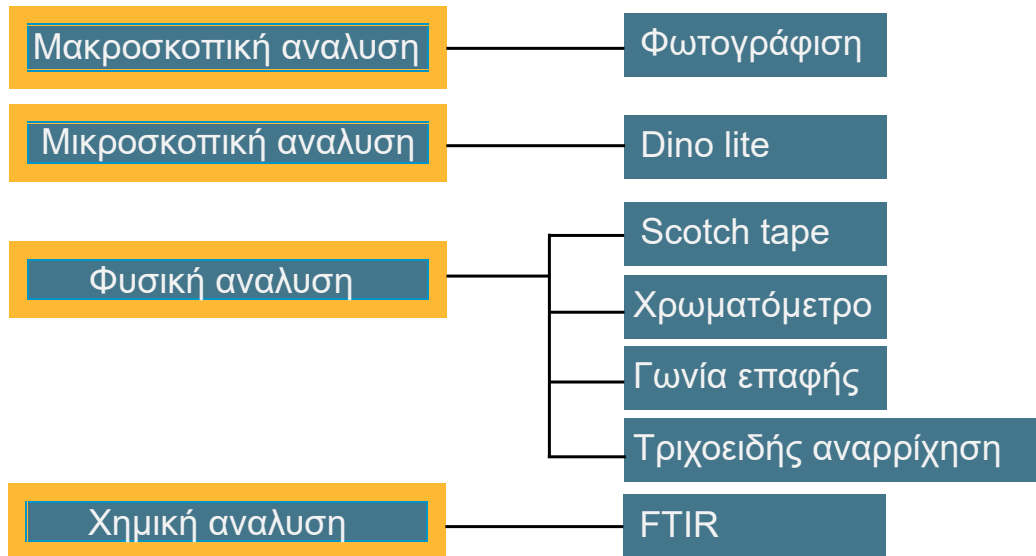
Εικόνα 2.7 Σχηματική παράσταση ασκούμενων τριχοειδών πιέσεων πυριτικού δικτύου

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°

Μέθοδοι και τεχνικές μελέτης χαρακτηρισμού νανοσύνθετων υλικών

3.1 Εισαγωγή- Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης πειραματικών διαδικασιών



3.2 Βασικές αρχές αναλυτικών τεχνικών

- Μακροσκοπική παρατήρηση

Η μακροσκοπική ανάλυση των δοκιμών γίνεται πριν και μετά την εφαρμογή των υλικών προκειμένου να εντοπιστούν πιθανές χρωματικές μεταβολές των επιφανειών ή τυχόν αλλοιώσεις. Το παραπάνω πραγματοποιείται μέσω της φωτογράφισης των επιφανειών σε ένα ειδικά διαμορφωμένο φωτογραφικό περιβάλλον με λευκό φόντο και φυσικό φωτισμό, ώστε να μην αλλοιώνεται ο χρωματισμός τους και να επιτευχθεί ομοιομορφία στο σύνολο των φωτογραφιών. Μπροστά από την επιφάνεια του δοκιμίου τοποθετείται μια κλίμακα για την σωστή καταγραφή του δείγματος. Απέναντι από το τοποθετημένο δείγμα στήνεται ο τρίποδας που στηρίζει την φωτογραφική μηχανή του εργαστηρίου μοντέλο Canon EOS 450D. Με την μέθοδο της φωτογράφισης επιτυγχάνεται η μακροσκοπική σύγκριση των δοκιμών πριν και μετά την εφαρμογή των υδροφοβικών και υπερυδροφοβικών υλικών και να εντοπιστούν τυχόν αλλοιώσεις στις επιφάνειες τους.



Εικόνα 3.1
Φωτογραφική μηχανή Canon EOS 450D [9]

- Μικροσκοπική παρατήρηση

Dino Lite

Για την πιο λεπτομερή παρατήρηση των επιφανειών των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε το φορητό μικροσκόπιο που διαθέτει το εργαστήριο με ονομασία Dino-Lite Edge Digital Microscope, μοντέλο AM4515T5. Η μεγέθυνση του φτάνει πάνω από 500x και διαθέτει οπτικά συστήματα υψηλής ανάλυσης αποκαλύπτοντας λεπτομέρειες μικρότερες από 2,5μm και προσφέροντας εξαιρετική ποιότητα εικόνας [http://www.dino-lite.com/products_detail]

Για την χρήση του οργάνου το τοποθετείται σε θύρα USB στον υπολογιστή και αφού αναγνωρισθεί από το εγκατεστημένο πρόγραμμα (Dino-Lite 2.0) είναι έτοιμο για χρήση. Τοποθετώντας το μικροσκόπιο πάνω στην επιφάνεια του δείγματος προς ανάλυση και με τον ενσωματωμένο μηχανισμό “zoom”, γίνεται εστίαση στον φακό του μηχανήματος και χρησιμοποιώντας το κουμπί λήψης MicroTouch μπορεί να παρθεί η επιθυμητή λήψη. Επιπλέον το μηχάνημα προσφέρει δυνατότητα εγγραφής βίντεο, σάρωσης γραμμωτού κώδικα ενεργοποίηση/απενεργοποίηση των λυχνιών LED.



Εικόνα 3.2
Φορητό μικροσκόπιο Dino Lite [10]

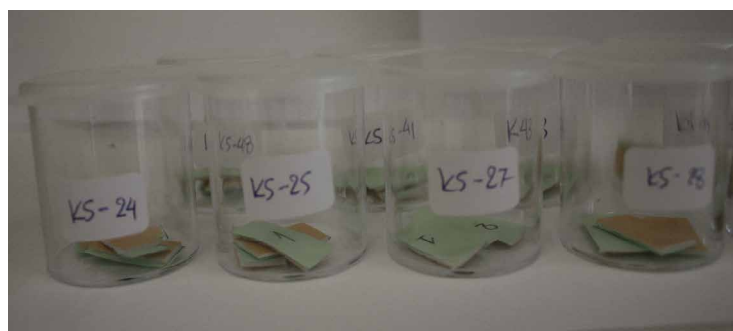
- Φυσική παρατήρηση

Scotch-tape

Η μέθοδος Scotch tape μετράει την συνοχή της επιφάνειας των δομικών υλικών. Αρχικά γίνεται χρήση 2 ή 3 κομματιών 1cm x 2 cm από ρολό ισχυρής κολλητικής ταινίας tesa POWER BOND 19mm, για κάθε επιφάνεια δοκιμίου. Έπειτα τα κομμάτια ταινίας τοποθετούνται μέσα σε μικρά πλαστικά δοχεία και τα ζυγίζονται τα βάρη τους στον ζυγό ακριβείας. Οι ταινίες τοποθετούνται πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια του δείγματος και μετά το πέρας την λήψης επανατοποθετούνται στο πλαστικό δοχείο για την ζύγιση στον ζυγό και την εκ νέου μέτρηση του βάρους τους. Η διαφορά του βάρους του δοχείου πριν και μετά την λήψη είναι αυτή που δίνει την απώλεια του υλικού της εξεταζόμενης επιφάνειας. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και μετά την εφαρμογή των επιφανειοδραστικών υδροφοβικών και υπερυδροφοβικών υλικών προκειμένου να μετρηθεί η αποδοτικότητα τους στα διάφορα υποστρώματα.



Εικόνα 3.3 Προετοιμασία δοκιμών για scotch tape[4]



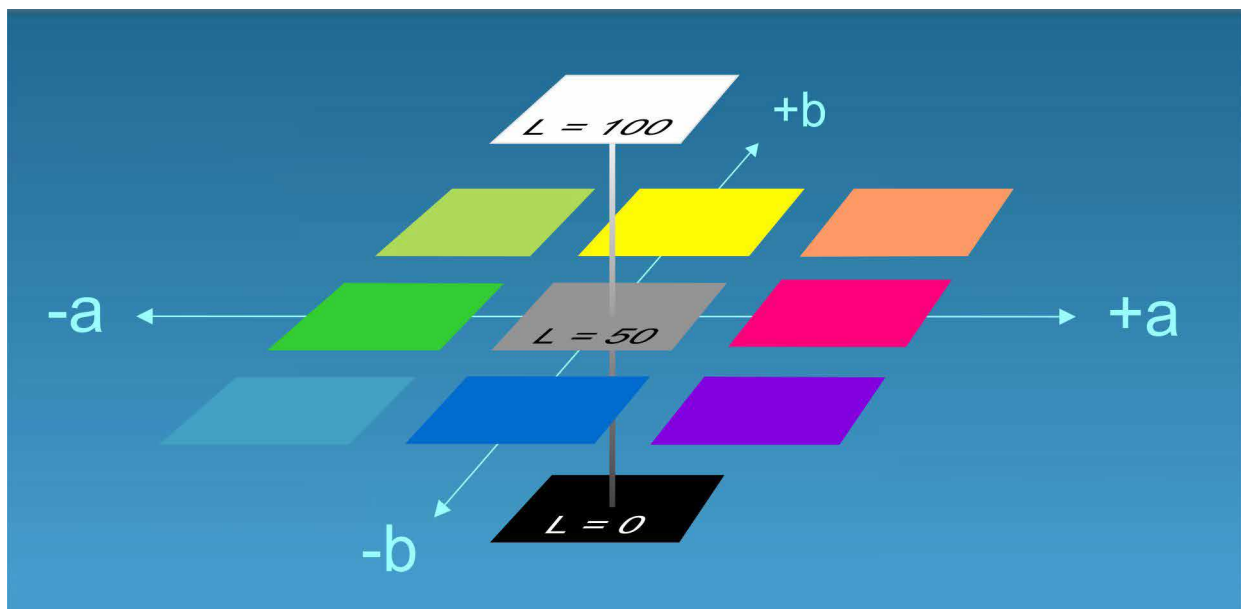
Εικόνα 3.4 Τοποθέτηση κομματιών ταινίας σε πλαστικά δοχεία για μέτρηση του βάρους τους [4]

Χρωματόμετρο

Η Φασματοφωτομετρία ορατού (Colorimetry) χρησιμοποιείται προκειμένου να γίνει αξιολόγηση των χρωματικών παραμέτρων μετά την εφαρμογή του νανοϋλικού και η επίδραση του στην επιφάνεια που εφαρμόστηκε. Ένα βασικό κριτήριο που πρέπει να πληρεί το υλικό προς μελέτη είναι η μη χρωματική αλλοίωση των επιφανειών. Συγκεκριμένα έγινε χρήση φορητού χρωματόμετρου για την μέτρηση των παραμέτρων a^* , b^* , L^* στα υποστρώματα πριν και μετά την εφαρμογή των επιφανειοδραστικών νανοϋλικών. Οι παραπάνω παράμετροι ορίστηκαν βάσει του ενιαίου χρωματικού χώρου CIE $L^*a^*b^*$, που παρουσιάστηκε από την CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE) το 1976[36].

Πιο αναλυτικά, γίνεται μέτρηση 5 σημείων σε κάθε δοκίμιο, τέσσερα από αυτά περιφερικά και ένα στο κέντρο, πριν την επέμβαση και επαναλαμβάνεται η μέτρηση στα ίδια σημεία μετά την εφαρμογή του υλικού. Με τη χρήση του χρωματόμετρου υπολογίζονται οι εξής μεταβολές:

- Ο παράγοντας L^* δηλώνει την φωτεινότητα και παίρνει τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό)
- το a^* εκφράζει τις πράσινες-κόκκινες αποχρώσεις, με θετικές τιμές για τα κόκκινα και αρνητικές για τα πράσινα
- το b^* εκφράζει τις κίτρινες μπλε αποχρώσεις, με θετικές τιμές για τα κίτρινα και αρνητικές για τα μπλε



Εικόνα 3.5 Σχηματική αναπαράσταση του ενιαίου χρωματικού χώρου CIE Lab [11]

Η συνολική διαφορά χρώματος

υπολογίζεται από τον τύπο: $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$

Όπου

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

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

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

Όταν $\Delta E < 3$ δεν είναι αντιληπτές από το ανθρώπινο μάτι.

Όταν $\Delta E^* = 3-5$ θεωρείται ανεκτή.

Όταν $\Delta E^* > 5$, υπάρχει σημαντική απόκλιση και είναι μη αποδεκτή για μεταβολές σε μνημεία ή έργα τέχνης.

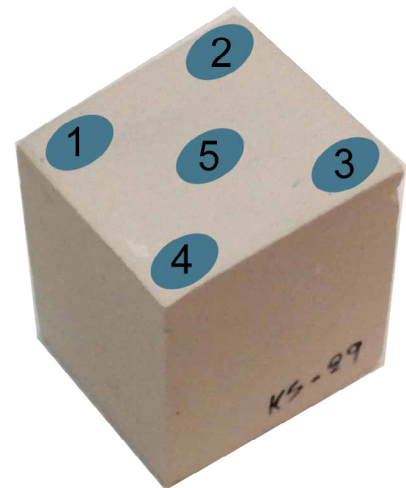
Η μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων, έγινε με τη χρήση φασματοφωτομέτρου Konica Minolta, CM-2600d.

Οι περισσότερες μετρήσεις έγιναν με ένα φωτιστικό D65 με την μάσκα των 0,8 cm, προκειμένου να ελεγχθεί όσο το δυνατό μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας, και σύμφωνα με τις οδηγίες του οργάνου σε κάθε χρήση γινόταν το σωστό Calibration.

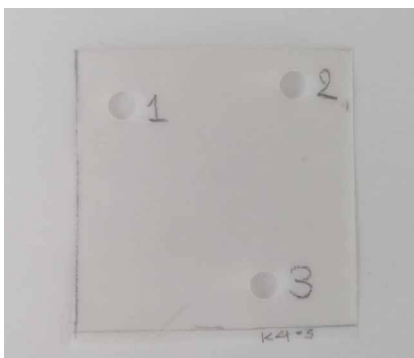
Ο υπολογισμός της χρωματικής μεταβολής έγινε βάσει του προτύπου UNI-EN 15886:2010.218. [37]



Εικόνα 3.6 Φασματοφωτόμετρο Konica Minolta [12]



Εικόνα 3.7 Σημεία μέτρησης επιφάνειας δοκιμίου



Εικόνα 3.8 Παράδειγμα πατρών υπόδειξης 3 σημείων [4]

Υπολογισμός της υδροφοβικότητας με μέτρηση της γωνίας επαφής σταγόνας επιφάνειας (Contact Angle)

Προκειμένου να ελεγχθεί η υδροφοβικότητα των επιφανειών προς εξέταση γίνεται μέτρηση των στατικών γωνιών επαφής θ που σχηματίζονται μεταξύ των σταγόνων του νερού και της επιφάνειας του δομικού υλικού.

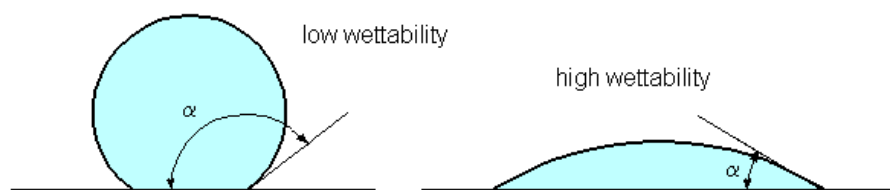
Η διαδικασία μέτρησης της γωνίας επαφής έγινε ως εξής: αρχικά τοποθεείται το μικροσκόπιο-dino lite σε οριζόντια θέση στηριζόμενο σε βάση στήριξης. Απέναντι από τον φακό τοποθετείται το δείγμα υπο εξέτασης. Έπειτα, γίνεται εναπόθεση σταγόνας απιονισμένου νερού με σύριγγα διαμέτρου 11/2" που απελευθερώνει σταγόνες 15 ml ακολουθώντας το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 15802:2010. [38] Η σύριγγα τοποθετείται κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος και εναπόθεση της σταγόνας γίνεται από χαμηλό ύψος και απο σταθερή όσο γίνεται απόσταση. Με τον τρόπο αυτό αποτρέπεται η εξάπλωση του υγρού στην επιφάνεια που θα συνέβαινε αν η απόσταση σύριγγας-επιφάνειας ήταν μεγάλη και υπήρχε επίδραση της κινητικής ενέργειας της σταγόνας.

Για την μέτρηση της γωνίας επαφής χρησιμοποιήθηκε υπολογιστικό πρόγραμμα με την ονομασία, Hotviewer και η φωτογράφιση πραγματοποιείται τη στιγμή εναπόθεσης της σταγόνας στα 0" και στα 20".

[37]

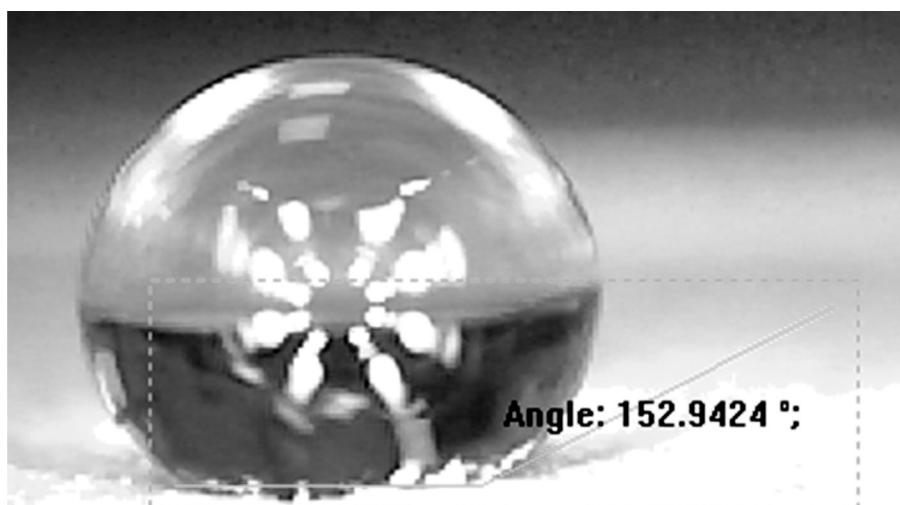


Εικόνα 3.9 Σχηματική αναπαράσταση γωνιομέτρου [12]



Εικόνα 3.10 Υδροφιλικότητα-Υδροφοβικότητα επιφάνειας [12]

Όταν η γωνία επαφής θ είναι μικρότερη των 90 μοιρών τότε η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλη. Αν η θ είναι μεγαλύτερη από 90 μοίρες τότε η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη, ενώ αν η θ είναι μεγαλύτερη από 150 μοίρες τότε η επιφάνεια είναι υπερ-υδρόφοβη.



Εικόνα 3.11 Παράδειγμα μέτρησης γωνίας επαφής [4]

Τριχοειδής αναρρίχηση

Η πειραματική αυτή διαδικασία βασίζεται στις δυνάμεις συνάφειας που αναπτύσσονται μεταξύ των τοιχωμάτων των πόρων του υλικού και των μορίων του νερού. [9] Η μέτρηση της τριχοειδούς αναρρίχησης στηρίχθηκε στο πρότυπο UNI-EN 15801:2010. [39] Η μέτρηση αυτή γίνεται πριν και μετά την εφαρμογή των υλικών προς μελέτη και δίνει πληροφορίες σχετικά με το πορώδες, την τάση απορρόφησης νερού από το δομικό υλικό και τελικά τον βαθμό προστασίας που προσφέρουν τα υπό μελέτη υλικά. Για την εκτέλεση της τριχοειδούς αναρρίχησης ακολουθείται η εξής διαδικασία: Τα δοκίμια καθαρίζονται και τοποθετούνται στο φούρνο (WTC, binder Bacacos Scientific/7200 TUTTLINGEN-GERMANY) στους 60°C για 48 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Μετά από τον φούρνο τα δοκίμια τοποθετούνται σε ξηραντήρα με silica gel, μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C, έτσι ώστε να καταστούν κατάλληλα για την εκτέλεση του πειράματος. Ύστερα, ζυγίζεται το βάρος των δοκιμίων και αμέσως μετά τοποθετούνται σε ειδικά δοχεία επιστρωμένα με διηθητικό χαρτί, το οποίο εμποτίζεται με απιονισμένο νερό. Τα δοκίμια ζυγίζονται ξανά ανά τακτά χρονικά διαστήματα, σε συγκεκριμένους χρόνους: : 1- 10 min, 15 min, 30 min, 1 h, 1.30 h, 2-8 h, 24 h και 48 h.

Σε κάθε ζύγιση η επιφάνεια που είναι σε επαφή με το νερό περνάτε ελαφρά από δερμάτινο πανί, προκειμένου να απομακρυνθούν οι περίσσιες σταγόνες και να μην αλλοιωθεί το αποτέλεσμα. Αφού γίνει συλλογή όλων των τιμών των μετρήσεων που απαιτούνται, σχεδιάζεται η καμπύλη της τριχοειδούς αναρρίχησης για κάθε δοκίμιο, η οποία εκφράζει την ποσότητα του απορροφήσιμου νερού ανά μονάδα επιφάνειας συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου.

Οι υπολογισμοί που ακολουθούν δίνονται από τον τύπο: $ICa = \frac{\int_{t_0}^{t_f} f(Q)dt}{Q_{t_f} \cdot t_f}$
όπου:

ICa ο δείκτης τριχοειδούς αναρρίχησης

$\int_{t_0}^{t_f} f(Q)dt$ η ποσότητα του νερού που απορροφήθηκε κατά τη διάρκεια του τεστ

Q_{t_f} η συνολική ποσότητα του νερού που απορροφήθηκε

t_0 η αρχή μέτρησης του χρόνου ίση με $t=0$

t_f ο συνολικός χρόνος

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 από τα δομίμια που έχει γίνει η χρήση του υλικού

$\int_{t_0}^{t_f} f(Q_R)dt$ η ποσότητα απορροφημένου νερού από το δείγμα αναφοράς

Εάν $ICr < 1$ παρουσιάζεται μείωση της σχετικής απορρόφησης, ενώ εάν $ICr > 1$ σημειώνεται αύξηση της σχετικής απορρόφησης [40]



Εικόνα 3.12 Τριχοειδής αναρρίχηση διαφόρων δοκιμίων στα πρώτα λεπτά (αριστερά) και στις 48 ώρες (δεξιά) [4]

Χημική ανάλυση - Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Πρόκειται για μια πειραματική διαδικασία, που βασίζεται στη συλλογή φασμάτων, μετά από μέτρηση της παροδικής συνοχής μιας ακτινοβολούσας πηγής. Τα μόρια μιας ένωσης απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία και διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες ταλάντωσης ή περιστροφής, κάτι που επιτρέπει τη διερεύνηση της μοριακής δομής και την ταυτοποίηση των οργανικών ουσιών του δείγματος προς μελέτη. Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου έχει ως αποτέλεσμα την προέλευση των απορροφήσεων στο IR φάσμα. [32, 41]

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα, αλλά η πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη περιοχή είναι αυτή που καλύπτεται από το μέσο υπέρυθρο από 4000 έως και 400cm⁻¹. [32, 9]

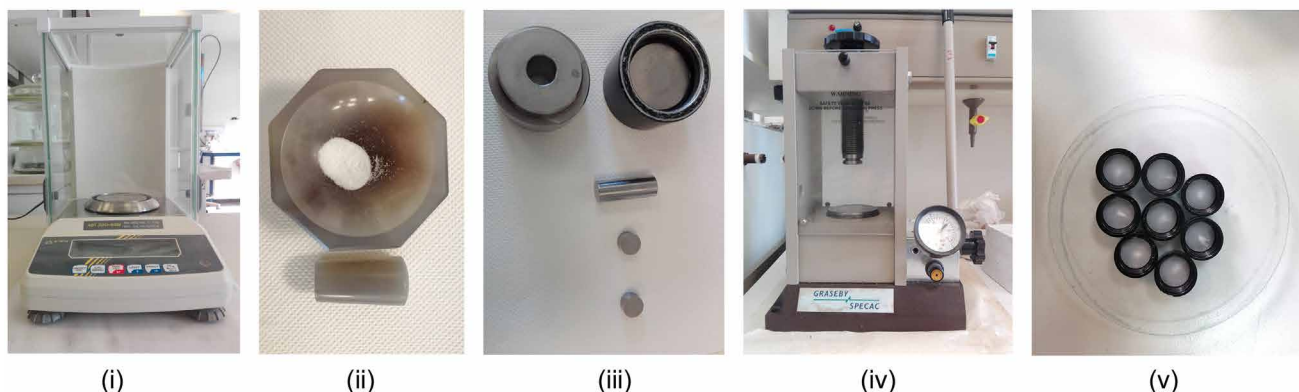
Από τον συνδυασμό των διαφορετικών απορροφήσεων των δεσμών, προκύπτουν οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις υλικών, βάση των οποίων μπορεί να προσδιοριστεί η ταυτότητα-σύνθεση του υπό εξέταση υλικού. Η παραπάνω καταγραφή γίνεται με τη χρήση ειδικών φασματόμετρων που απαρτίζονται από την πηγή ακτινοβολίας, την κυψελίδα δείγματος, τον μονοχρωμάτορα και τον ανιχνευτή σήματος. Πλέον, στα περισσότερα χρησιμοποιούμενα όργανα ο μονοχρωμάτορας έχει αντικατασταθεί από το συμβολόμετρο Michelson (Interferometer). Το συμβολόμετρο αποτελείται από έναν διαιρέτη ακτινοβολίας και δύο κάτοπτρα και είναι μια πλάκα κατασκευασμένη από ημιδιαφανές υλικό, κατά κύριο λόγο βρωμιούχο κάλιο KBr και αντανάκλα το 50/5 της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, η ακτινοβολία διέρχεται στο δείγμα και συλλέγεται από τον ανιχνευτή και το λαμβανόμενο σήμα μετασχηματίζεται κατά Fourier σε τυπικό φάσμα IR. [32,9]

Με τη μέθοδο της φασματοσκοπία FTIR έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως:

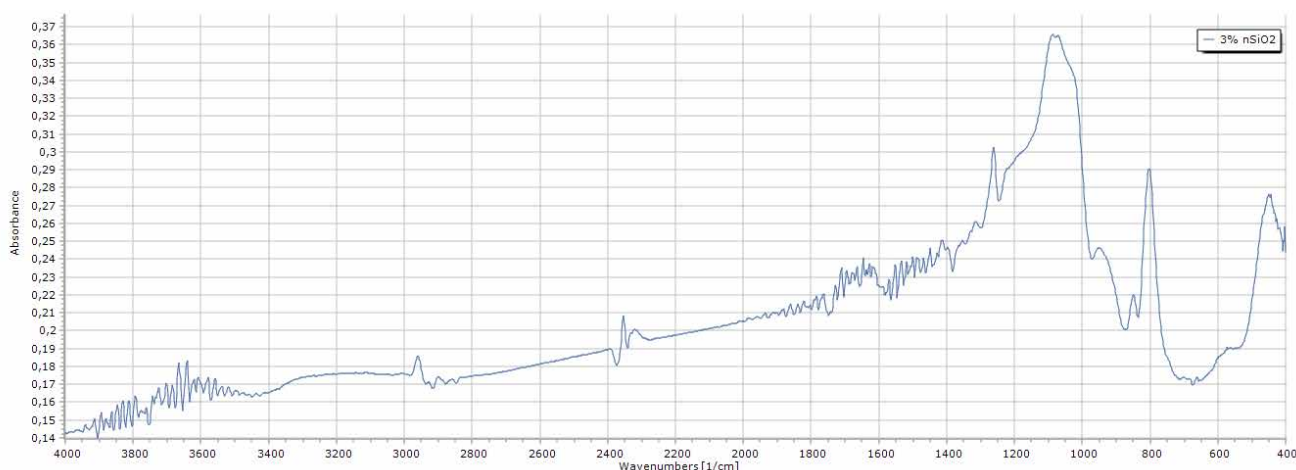
- παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια
- η συλλογή των φασμάτων είναι πολύ γρήγορη
- έχει πολύ μεγάλη ευαισθησία
- έχει τη δυνατότητα μέσω του κινούμενου κατόπτρου να μεταβάλλει τη διαχωριστική της ικανότητα
- απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος

Τα δείγματα μπορούν να εξεταστούν όντας σε αέρια, υγρή ή στερεή κατάσταση. Στην παρούσα ερευνητική εργασία τα δείγματα ήταν σε στερεή κατάσταση και ακολούθησε η εξής μέθοδος προετοιμασίας για την παραγωγή pellets (διαφανείς κυκλικές πλάκες προς μελέτη) :

- Ζύγιση 1mg δείγματος από την επιφάνεια προς μελέτη (συνήθως γίνεται με απόξεση από την επιφάνεια)
- Πλήρης κονιορτοποίηση του υλικού σε γουδί από αχάτη
- Ζύγιση 100mg καθαρού KBr, κονιορτοποίηση στο γουδί και ανάμειξη με το υπόλοιπο δείγμα
- Τοποθέτηση του υλικού σε ειδικό φορέα για την εισαγωγή του σε πρέσα με πίεση 10-15 τόνους
- Μετά την συμπίεση, προκύπτει δισκίο διαμέτρου 1,2 εκατοστά και πάχους 0,3 εκατοστά
- Το δείγμα αυτό εισάγεται στη συσκευή της φασματοσκοπίας για μέτρηση. Σε περίπτωση που η μέτρηση δεν γίνει αμέσως μετά την παραγωγή του, το δισκίο φυλάσσεται σε καλά σφραγισμένο δοχείο με σίλικα.
- Εξαγωγή των αποτελεσμάτων μέσω διαγραμμάτων ανάλυσης που διαβάζονται μέσω των υπολογιστικών προγραμμάτων Spectra και Spectragryph και παρουσιάζουν τη δομή κάθε δείγματος.



Εικόνα 3.13 Προετοιμασία Pellets για μέτρηση [4]



Εικόνα 3.14 Παράδειγμα γραφήματος FTIR απο το spectragryph [4]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Σύνθεση STP-Γ, STP-Γns

4.1 Εισαγωγή

Ο βασικός σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας ήταν η σύνθεση νανοσύνθετων επιφανειοδραστικών υλικών, που προσδίδουν στην επιφάνεια υπερ-υδροφοβικότητα. Τα υλικά αυτά είναι καινοτόμα και ικανοποιούν τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

- Είναι οικολογικά: έχουν χαμηλό ενεργειακό αποτύπωμα, τόσο κατά την προετοιμασία όσο και κατά την σύνθεση τους
- Είναι μη τοξικά, φιλικά προς το περιβάλλον
- Έχουν αποδεκτό χρόνο ζελατινοποίησης και απουσία μικρορωγμών (cracking) κατά την ξήρανση τους.
- Είναι συμβατά με ποικίλα δομικά υποστρώματα όπως πέτρες, κονιάματα, τσιμέντο και σκυρόδεμα
- Επιτρέπουν στο υπόστρωμα να αναπνέει, επιτρέπουν στην υγρασία να διαφεύγει από την δομή και δεν κλείνουν τους πόρους του υποστρώματος.

Η πειραματική έρευνα για τη σύνθεση των υλικών βασίστηκε σε διάφορες πειραματικές διαδικασίες σύνθεσης, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στα κεφάλαια που ακολουθούν. Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται οι βέλτιστες συνθέσεις που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία, αλλά δεν συμπεριλαμβάνονται εκείνες οι συνθέσεις που δεν ικανοποιούσαν τις βασικές προϋποθέσεις που είχαν τεθεί (υπερ-υδροφοβικότητα και ύπαρξη cracking). Οι συνθέσεις αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα της ερευνητικής εργασίας.

Από τις πειραματικές συνθέσεις που έγιναν επιλέχθηκαν έξι τελικές για το STP-Γ και επτά για το STP-Γns που ικανοποιούν τις βασικές προϋποθέσεις που προαναφέρθηκαν παραπάνω. Αξίζει να σημειωθεί πως και οι 11 συνθέσεις του STP-Γ που παράχθηκαν ικανοποιούσαν τις βασικές προϋποθέσεις, ωστόσο επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν εκείνες από τις οποίες προέκυψαν αργότερα οι βέλτιστες συνθέσεις STP-Γns .

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των νανοσύνθετων υλικών είναι ο εξής:

- Μαγνητικοί αναδευτήρες (Heidolph, MP Hei-Standard)
- Μαγνητικές μπάρες ανάδευσης
- Πλαστικές και γυάλινες πιπέτες των 3mL
- Εργαστηριακός ζυγός ακριβείας πέντε δεκαδικών ψηφίων (Kern)
- Ποτήρια ζέσεως των 50, 100, 200 και 500mL
- Φιλμ στεγανοποίησης [Parafilm]

4.2. Προετοιμασία των υποστρωμάτων

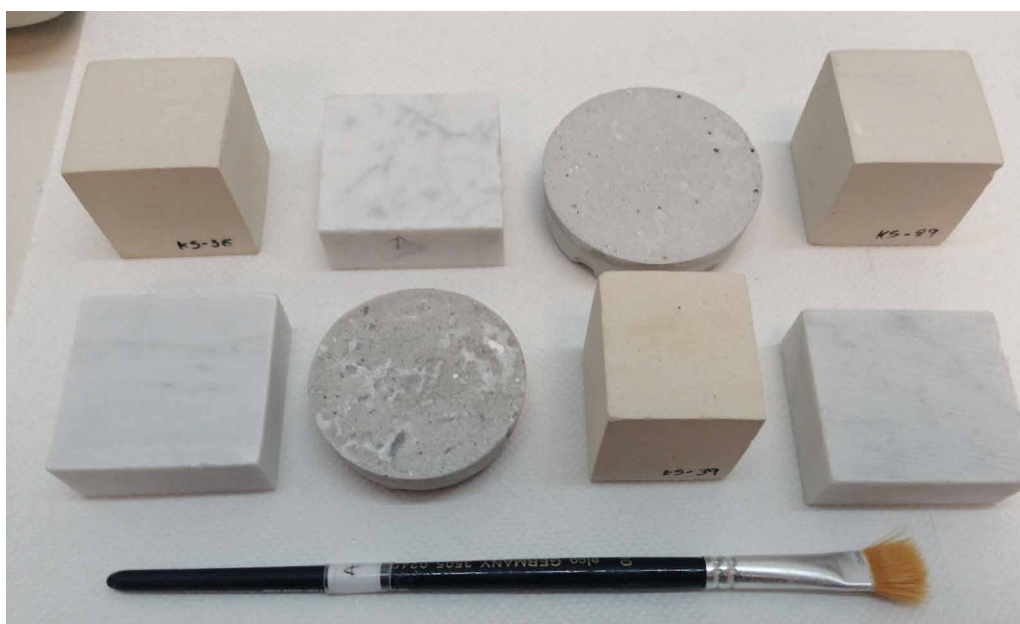
Στην παρούσα ερευνητική χρησιμοποιήθηκαν ποικίλα κυβικά, ορθογώνια και κυλινδρικά υποστρώματα προκειμένου να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα των υλικών σε υποστρώματα με διαφορετική σύνθεση και πορώδες. Συγκεκριμένα τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Αλφάς (AL), Μάρμαρο Carrara (CM) και τρεις ομάδες τσιμεντοκονιαμάτων, χαρακτηρισμένες ως CLM (Τσιμέντο/ασβέστη/ άμμο/ 2/1/9), CLMmr (Τσιμέντο/ασβέστη/ άμμο/ 2/1/9), CLN+gl (Τσιμέντο/ασβέστη/ άμμο/ 2/1/9).

Οι επιφάνειες των υπο εξέταση δοκιμίων υποβάλλονται σε μια προετοιμασία πριν και μετά την εφαρμογή των υλικών STP-Γ, STP-Γns. Η διαδικασία που προηγείται είναι η εξής:

- Λείανση με γυαλόχαρτο No 180
- Πλύσιμο με απιονισμένο νερό
- Στέγνωμα σε φούρνο στους 60οC για 48h ώστε να απομακρυνθεί η υπάρχουσα υγρασία
- Φύλαξη των δοκιμίων σε στεγανοποιημένο δοχείο με silica gel μέχρι να γίνει η εφαρμογή του υλικού
- Ψέκασμα των επιφανειών με ισοπροπανόλη πριν την εφαρμογή του υλικού, προκειμένου να ανοίξουν οι πόροι των υποστρωμάτων.

Επιπλέον, πριν από την εφαρμογή του υλικού έγινε σε κάθε δείγμα ανάλυση χρησιμοποιώντας τις τεχνικές που περιεγράφηκαν στο κεφάλαιο 3.

Επιλέγονται να παρουσιαστούν μόνο οι αλφάδες, ενώ οι εφαρμογές στα υπόλοιπα υποστρώματα παρουσιάζεται στο παράρτημα.



Εικόνα 4.1 Επιλογή διάφορων δομικών υποστρωμάτων για προετοιμασία [4]

4.3. Δημιουργία STP-Γ

Αρχικά έγινε η σύνθεση του υλικού STP-Γ που χρησιμοποιήθηκε ως βάση για την δημιουργία των STP-Γns. Η ονομασία της πειραματικής αυτής σύνθεσης προκύπτει από τα αρχικά γράμματα των βασικών συστατικών που περιέχει, Silica-Titania-PDMS. Πρόκειται για ένα προστατευτικό νανο-σύνθετο υλικό, με υδροφοβικές ιδιότητες, που σχεδιάστηκε στο «Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης» του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Για την δημιουργία του STP-Γ χρησιμοποιήθηκαν:

- Οξαλικό Οξύ (Ox)
- Νερό (H₂O)
- Ισοπροπανόλη (ISP)
- Πολύ-διμεθυλοζάνιο με υδροξυλιωμένα άκαρα (PDMS)
- Τετρα-αιθοξυσιλάνιο (TEOS)

Η χρήση τους TEOS στα στερεωτικά υλικά βοηθούν στον εύκολο πολυμερισμό τους, μέσα στους πόρους των λίθινων υποστρωμάτων, υπό την επίδραση της ατμοσφαιρικής υγρασίας και έτσι δημιουργούν το πυριτικό πλέγμα. Επιπλέον πλεονεκτήματα των υλικών αυτών αποτελούν η διείσδυση στα λίθινα δομικά υλικά που διευκολύνεται από το χαμηλό ιξώδες, καθώς και η εύκολη ζελατινοποίηση και ο σχηματισμό των δεσμών Si-O-Si. Το βασικό μειονέκτημα που σημειώνεται είναι η πολυάριθμες μικρορωγμές (crackings) μετά την ζελατινοποίηση και την εξάτμιση των διαλυτών. Για τον λόγο αυτό, η εισαγωγή του PDMS προσφέρει ανεκτικότητα και ελαστικότητα των πηκτωμάτων, ενώ ενισχύει την δημιουργία μια συνεκτικής δομής χωρίς μικρορωγμές. Ταυτόχρονα το PDMS αποτελεί μια ρητίνη που πολυμερίζεται εύκολα, ενισχύει την τραχύτητα των επιφανειών και μειώνει την επιφανειακή τάση. Έτσι, προσφέρει στην επιφάνεια έναν υδρόφιλο χαρακτήρα. [9]

Όσον αφορά το οξαλικό οξύ ως καταλύτη, επιλέχθηκε λόγω την χημικής δομής του, που η περίσσεια αυτού ενισχύει την σύνθεση του οξαλικού ασβεστίου και τη χημική συμβατότητα με τα δομικά υποστρώματα. Συγκεκριμένα ο ρόλος του εστιάζει στα εξής:

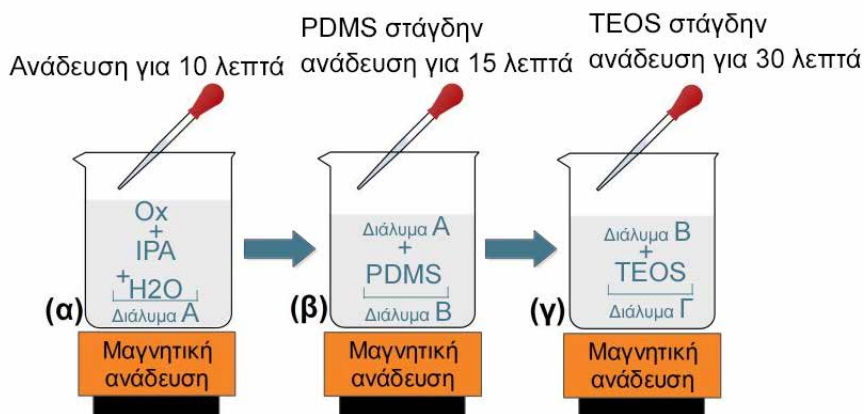
- Την κατάλυση των υδρολύσεων του TEOS
- Την ενίσχυση της δημιουργίας ομοιογενούς πηκτώματος
- Της δράση του ως χημικό πρόσθετο ελέγχου ξήρανσής (Drying Control Chemical Additive-DCCA)
- Να παρέχει μη ρηγματωμένα πηκτώματα

Επιπλέον το οξαλικό οξύ δρα και ως holescavenger. Τέλος, η ισοπροπανόλη εξυπηρετεί τρεις σκοπούς. Αρχικά πρώτο στάδιο της συνθετικής πορείας βοηθά στην σύνθεση σωματιδίων νανο-μεγέθους. Έπειτα, κατά το δεύτερο στάδιο, αποτελεί μέσο ομογενοποίησης του διαλύματος αλκοξυσιλανίου. Τέλος, αποτελεί την λιγότερο πτητική και πιο φιλική προς το περιβάλλον αλκοόλη (συγκριτικά με τις αιθανόλη, βουτανόλη και άλλες αλκοόλες). [42]

Παρακάτω παρουσιάζεται η αναλυτική περιγραφή της βέλτιστης σύνθεσης του STP-Γ.

Αρχικά προστίθεται το οξαλικό οξύ, η ισοπροπανόλη και το νερό και αναδεύονται για 10 λεπτά. Έπειτα προστίθεται το PDMS και το συνολικό διάλυμα αναδεύεται για 15 λεπτά. Τέλος, προστίθεται το PDMS και το διάλυμα STP-Γ αναδεύεται για 30 λεπτά.

Οι γραμμομοριακή αναλογία που χρησιμοποιούνται για τα $Ox/H_2O/ISP/PDMS/TEOS$ είναι ίση με 0,02/4,81/2,31/0,34/1.



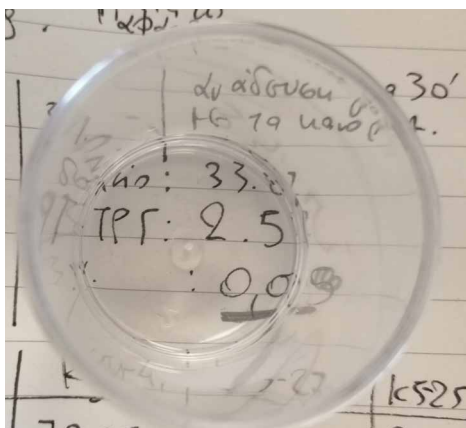
Εικόνα 4.2 Πειραματική διαδικασία σύνθεσης του STP-Γ [4]



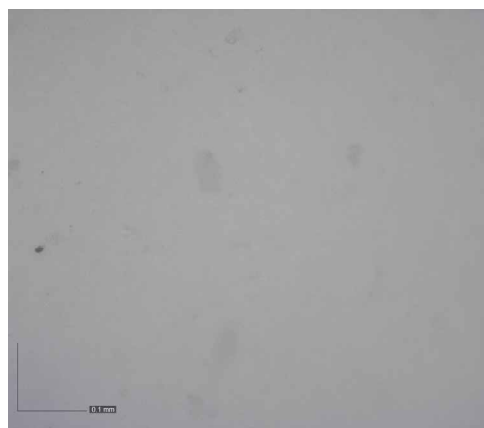
Εικόνα 4.3 Ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα [4]



Εικόνα 4.4 Διαφανές ομογενές διάλυμα πριν στεγνώσει [4]



Εικόνα 4.5 Μακροσκοπική ανάλυση του Xerogel του υλικού [4]



Εικόνα 4.6 Μικροσκοπική ανάλυση του xerogel, υλικό απαλλαγμένο από μικρορωγμές [4]

4.4 Δημιουργία του STP-Γns

Το STP-Γ όπως προαναφέρθηκε αποτελεί ένα καινοτόμο υδροφοβικό νανο-υλικό. Στην παρούσα ερευνητική εργασία μελετήθηκαν εκτενώς η «εξέλιξη» του σε υπερ-υδροφοβικό νανο-υλικό. Για τον λόγο αυτό έγιναν αρκετές πειραματικές διεργασίες σε βάθος μηνών, μέχρι να βρεθεί η βέλτιστη σύνθεση που ικανοποιεί τις προϋποθέσεις που προαναφέρθηκαν για το STP-Γ συν της υπερ-υδροφοβικότητας. Η ονομασία της πειραματικής αυτής σύνθεσης προκύπτει από τα αρχικά γράμματα των βασικών συστατικών που περιέχει το STP-Γ συν το ns από την προσθήκη των νανοσωματιδίων του πυριτίου. Πρόκειται για ένα επιφανειοδραστικό προστατευτικό νανο-σύνθετο υλικό, με υπερ-υδροφοβικές ιδιότητες.

Για την δημιουργία του STP-Γns χρησιμοποιήθηκε ως βάση το STP-Γ στο οποίο προστέθηκαν νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) με μέση διάμετρο 7nm (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, ΗΠΑ). Το ποσοστό συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων του πυριτίου στο αρχικό διάλυμα είναι κρίσιμη. [42] Σε βάθος μηνών πραγματοποιήθηκαν 14 συνθέσεις γαλακτωμάτων, με ποικίλα ποσοστά νανοσωματιδίων SiO_2 και διαφορετικό τρόπο παρασκευής, προκειμένου να επιλεγούν οι βέλτιστες συνθέσεις. Σε αυτές τις 14 συνθέσεις, το ποσοστό των νανοσωματιδίων SiO_2 κυμαίνεται μεταξύ 1 έως 5% β/β. Μέσα σε αυτό το εύρος συγκέντρωσης επιτυγχάνεται υπερ-υδροφοβικότητα των επιφανειών, όπως θα αποδειχθεί στο επόμενο κεφάλαιο από τις στατικές γωνίες επαφής των σταγόνων του νερού με την εμποτισμένο με το υλικό επιφάνεια.

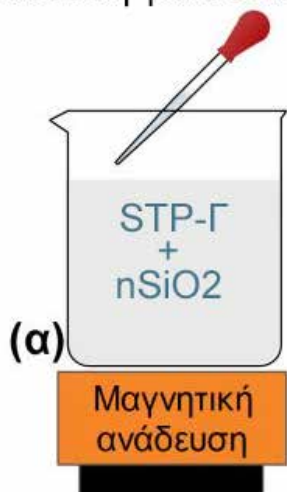
Για την δημιουργία του STP-Γns χρησιμοποιήθηκαν:

- μια ποσότητα του STP-Γ, αμέσως μετά την σύνθεση του και αφού αναδευτεί για 30'
- 1,2,3,4 ή 5% β/β νανοσωματίδια SiO_2 ,) με μέση διάμετρο 7nm (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, ΗΠΑ)
- Ο εργαστηριακό εξοπλισμός που προαναφέρθηκε για την παρασκευή του STP-Γ

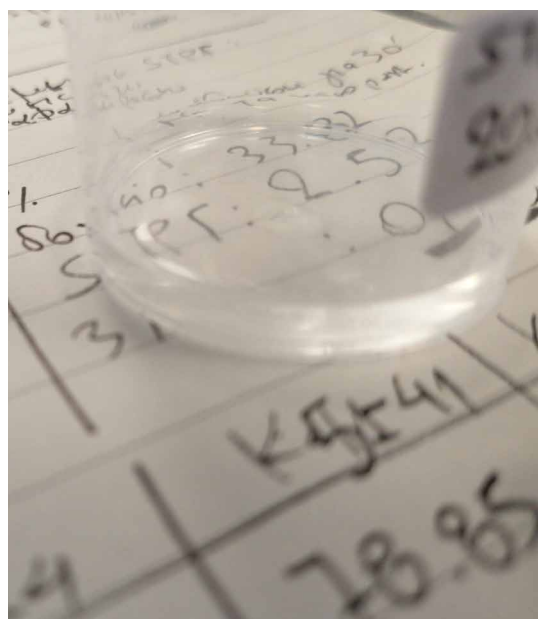
Παρακάτω παρουσιάζεται η αναλυτική περιγραφή της βέλτιστης σύνθεσης του STP-Γns. Αρχικά αποσπάται μια ποσότητα από το διάλυμα του STP-Γ στο οποίο προστίθεται 1-5% νανοσωματίδια SiO_2 . Η διασπορά αναδεύεται έντονα για 30 λεπτά σε μαγνητικό αναδευτήρα και εφαρμόζονται με πινέλο στα δομικά υποστρώματα. Κάθε επικάλυψη έχει μεταξύ 3-5 στρώσεων υλικού. Τα επικαλυμμένα δείγματα διατηρούνται σε θερμοκρασία δωματίου για 48 ώρες. Στη συνέχεια γίνονται οι μετρήσεις που προαναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 3 για να εξαχθούν συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα του υλικού.

Από τις 14 συνθέσεις επιλέχθηκαν οι 3 με ποσοστό συγκέντρωσης νανοσωματιδίων SiO_2 2%, 3% και 5% β/β.

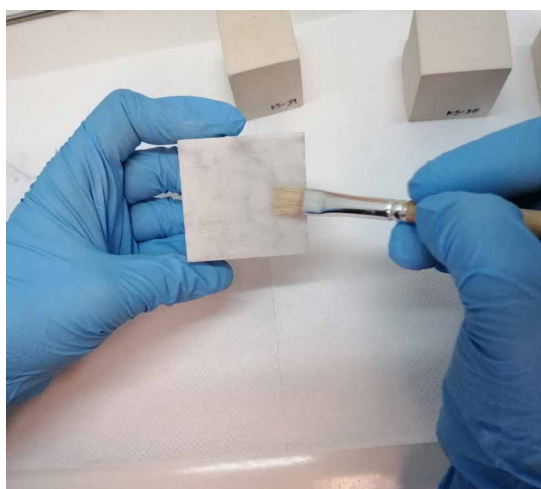
Ανάδευση για 30 λεπτά



Εικόνα 4.7 Δημιουργία STP-Γns [4]



Εικόνα 4.8 Διαφανές ομογενές διάλυμα [4]



Εικόνα 4.9 Επιτόπου εφαρμογή του υλικού στο δοκίμιο με την χρήση πινέλου [4]



Εικόνα 4.10 Xerogel του STP-Γns, απαλλαγμένο από μικρορωγμές [4]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°

Αποτελέσματα και χαρακτηρισμός των νανοϋλικών STPG, STPGns

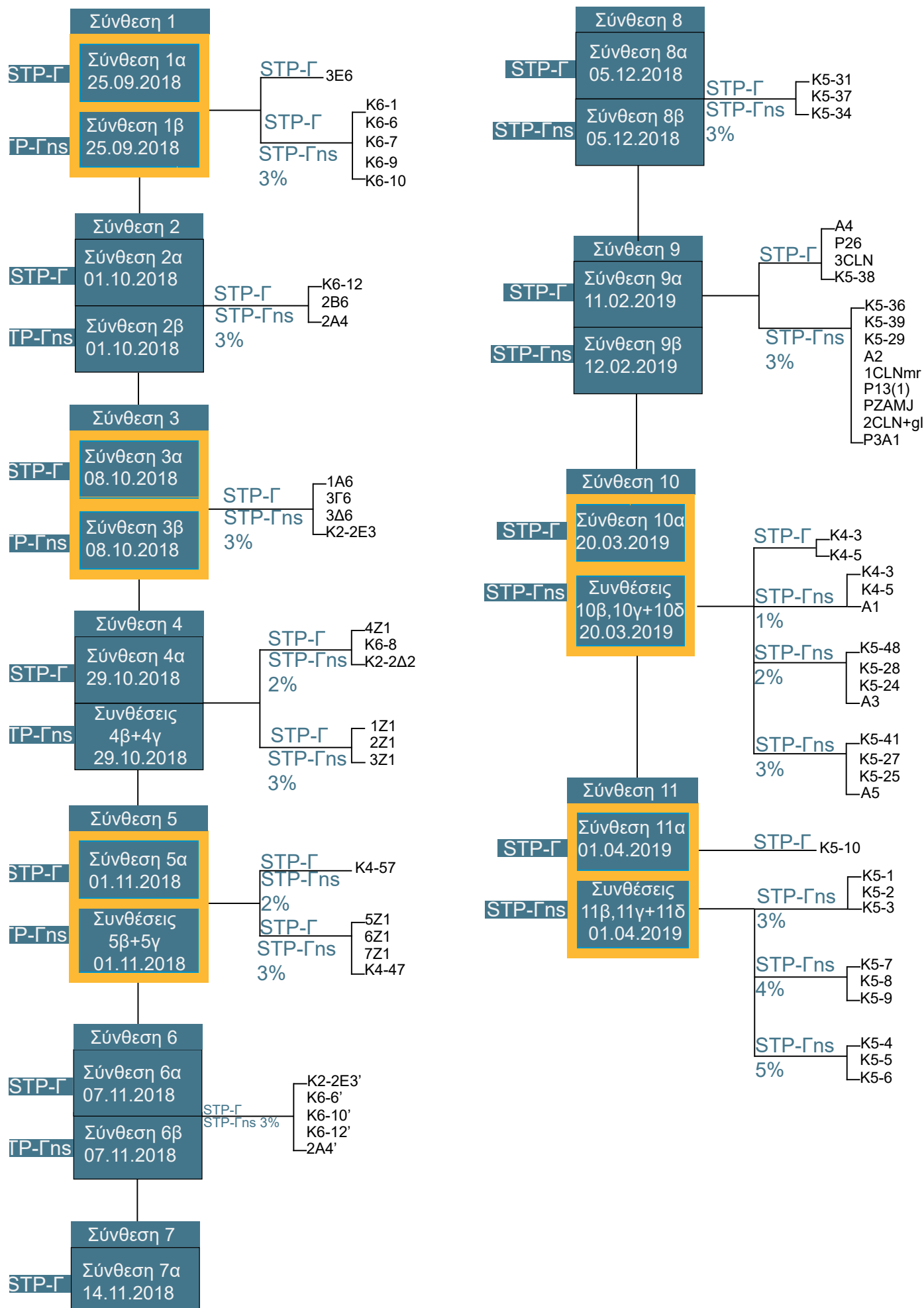
5.1. Εισαγωγή - Σύνολο συνθέσεων που πραγματοποιήθηκαν και ονομασία των δομικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν

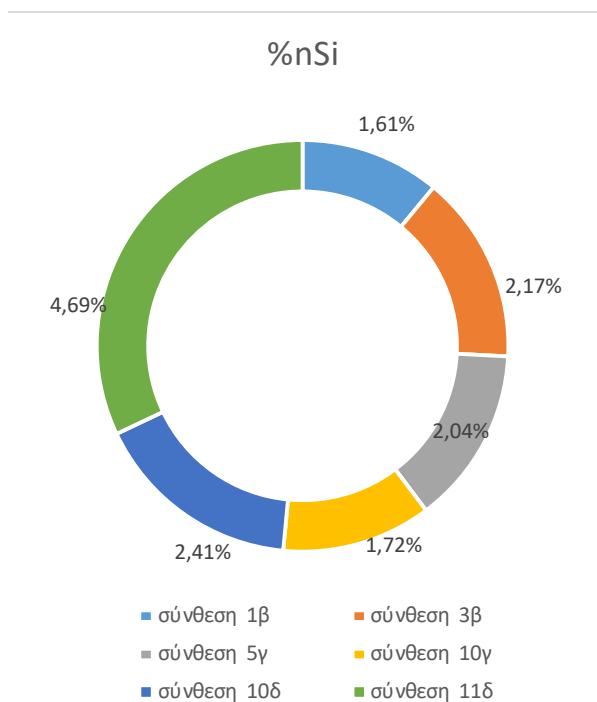
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και ο χαρακτηρισμός των υλικών που πραγματοποιήθηκαν, σύμφωνα με την ανάλυση των αποτελεσμάτων των τεχνικών που ακολουθήθηκαν και παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 4.

Ο χαρακτηρισμός και τα αποτελέσματα χωρίστηκαν σε 2 κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αφορά τον χαρακτηρισμό των υλικών που παράχθηκαν ενώ η δεύτερη κατηγορία αφορά τον χαρακτηρισμό των υποστρωμάτων στα οποία εφαρμόστηκαν τα υλικά.

Επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν οι βέλτιστες συνθέσεις που ικανοποιούσαν όλα τα κριτήρια που τέθηκαν, όπως περιγράφονται στα προηγούμενα κεφάλαια.

Στο σχήμα δεξιά παρουσιάζονται οι συνθέσεις που επιλέχθηκαν ως βέλτιστες σηματοδοτημένες με κίτρινο πλαίσιο.

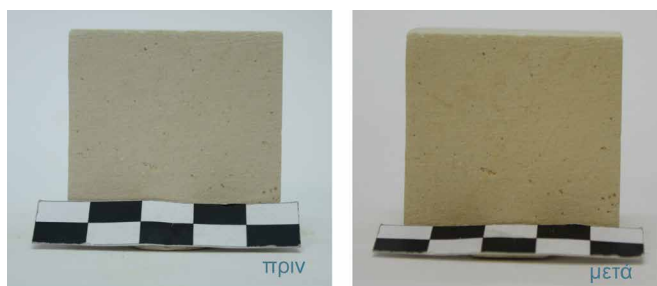




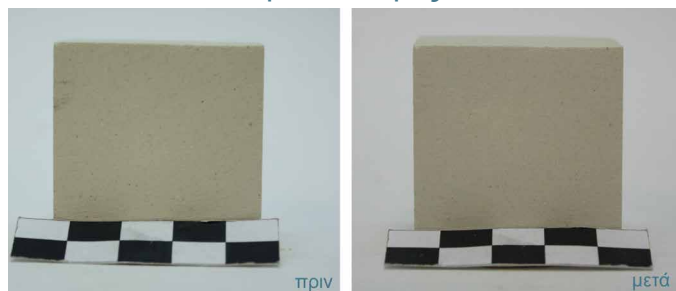
5.3. Μακροσκοπικός χαρακτηρισμός των συνθέσεων STP-Γ και STP-Γns

Η μακροσκοπική ανάλυση περιλαμβάνει την φωτογράφιση των δοκιμίων πριν και μετά την εφαρμογή των προστατευτικών υλικών.

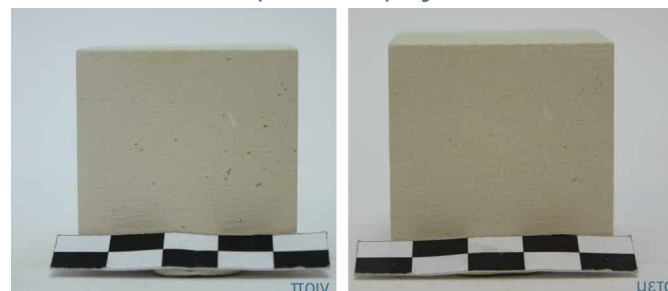
STP-Γ: Σύνθεση 11α, Αλφάς κ5-10



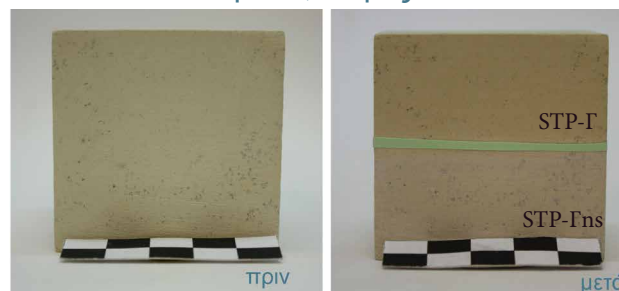
STP-Γns: Σύνθεση 11δ, Αλφάς κ5-4



STP-Γns: Σύνθεση 11δ, Αλφάς κ5-5



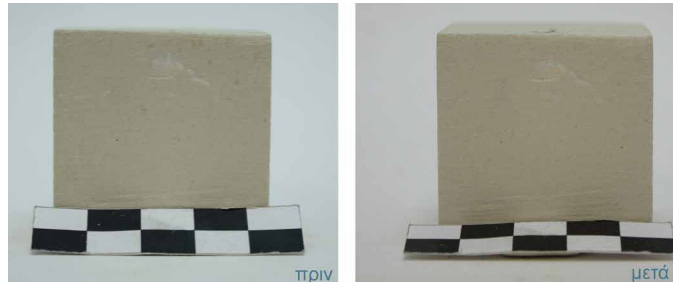
STP-Γ: Σύνθεση 10α, Αλφάς κ4-3



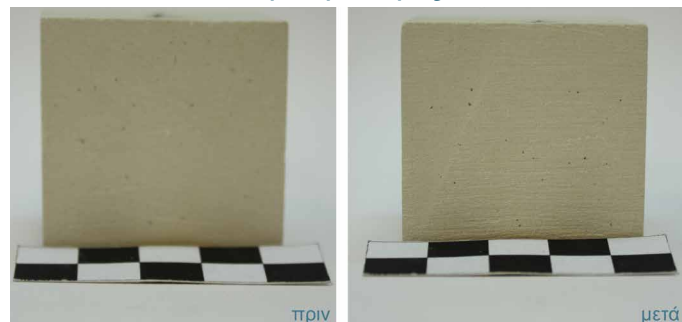
STP-Γns: Σύνθεση 10δ, Αλφάς K5-25



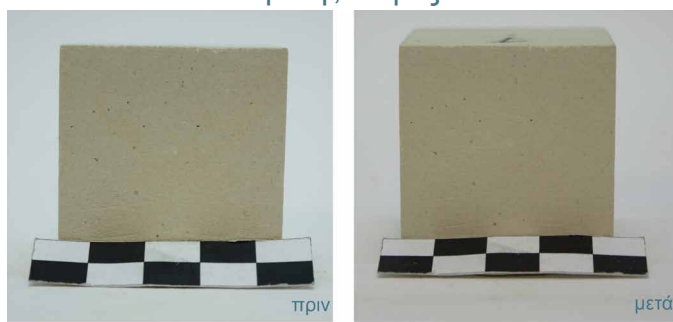
STP-Γns: Σύνθεση 10δ, Αλφάς K5-27



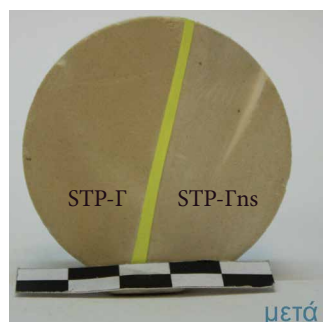
STP-Γns: Σύνθεση 10γ, Αλφάς K5-24



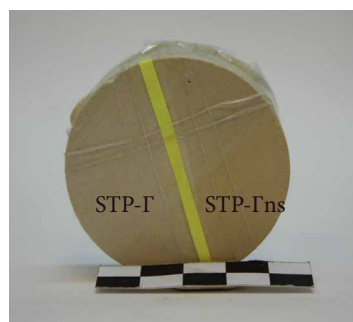
STP-Γns: Σύνθεση 10γ, Αλφάς K5-48



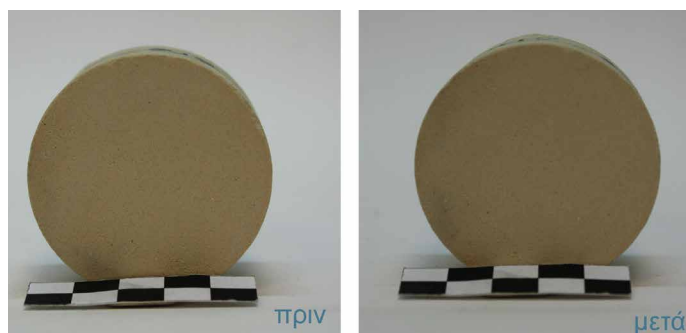
Συνθέσεις 5α, 5γ
Αλφάς 6Z1



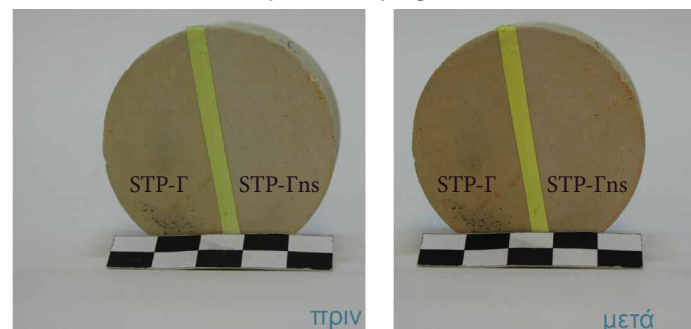
Συνθέσεις 5α, 5γ
Αλφάς 7Z1



STP-Γns: Σύνθεση 3β, Αλφάς 3Γ6



STP-Γ: Σύνθεση 1α,
STP-Γns: Σύνθεση 1α, Αλφάς K6-1



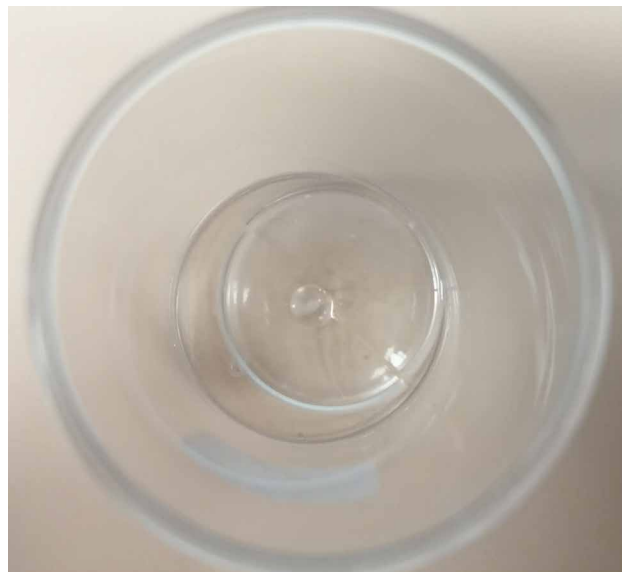
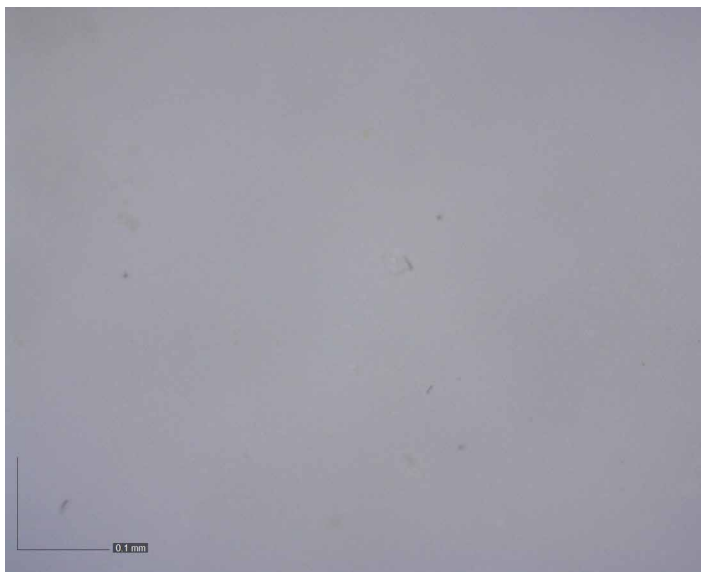
STP-Γns: Σύνθεση 1α, Αλφάς K6-9



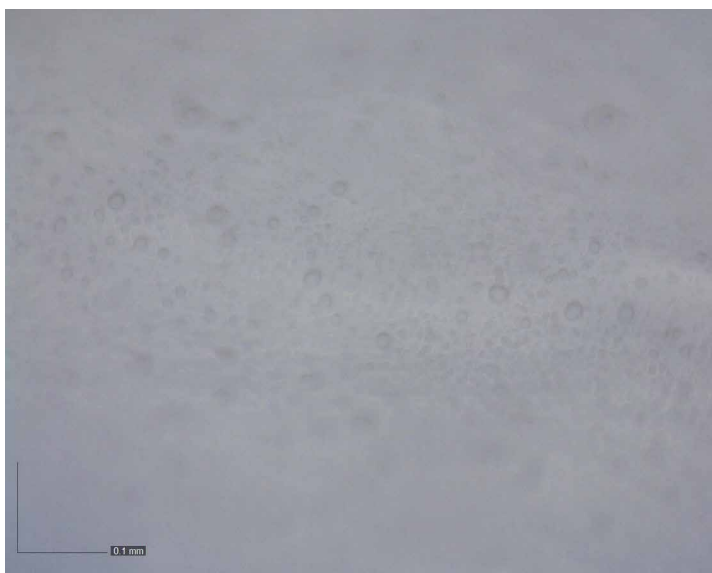
Ορισμένοι αλφάδες (6Z1, 7Z1, K6-1) χωρίστηκαν στα 2 προκειμένου να εφαρμοστούν στο ίδιο υπόστρωμα τόσο οι συνθέσεις STP-Γ, STP-Γns. Είναι φανερό πως η όψη των δοκιμίων στα οποία έχει εφαρμοστεί το STP-Γns παραμένει αναλλοίωτη μετά την εφαρμογή του υλικού. Στα δοκίμια όπου έχει εφαρμοστεί το STP-Γ παρατηρείται ένας ελαφρύς χρωματισμός ή κιτρίνισμα.

5.4. Μικροσκοπικός χαρακτηρισμός των xerogel συνθέσεων STP-Γ και STP-Γns

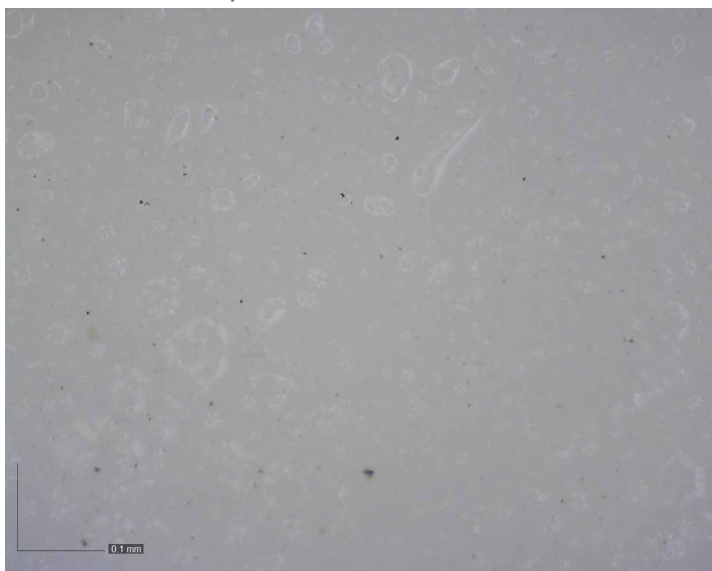
STP-Γ: Σύνθεση 11α



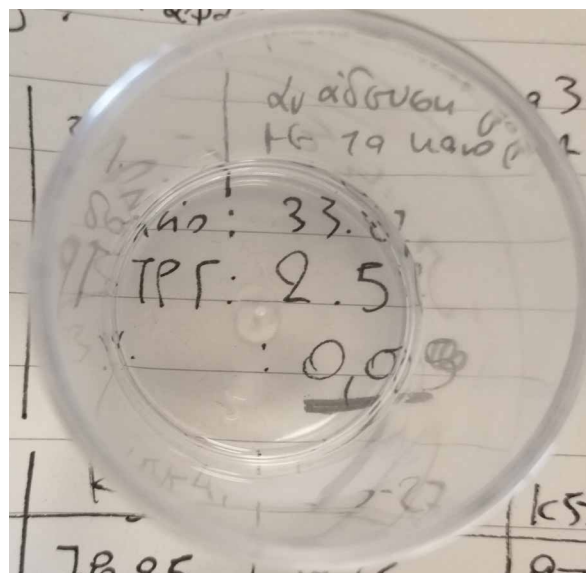
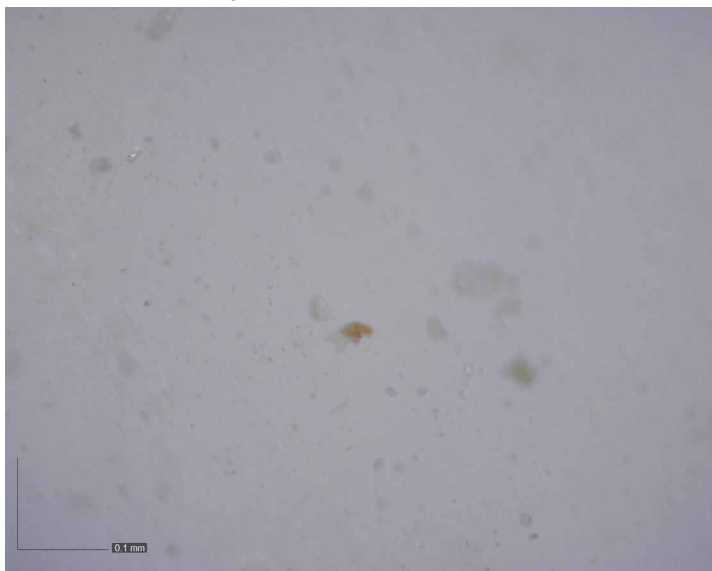
STP-Γ: Σύνθεση 10α



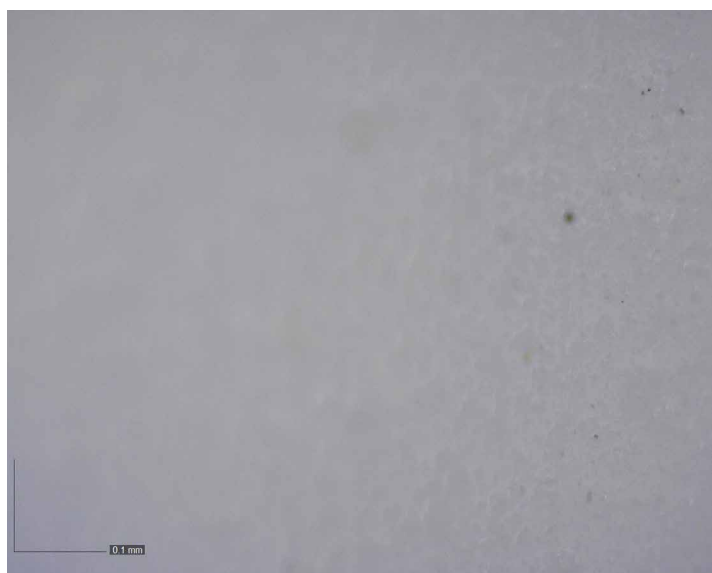
STP-Γ: Σύνθεση 5α



STP-Γ: Σύνθεση 3α



STP-Γ: Σύνθεση 1α



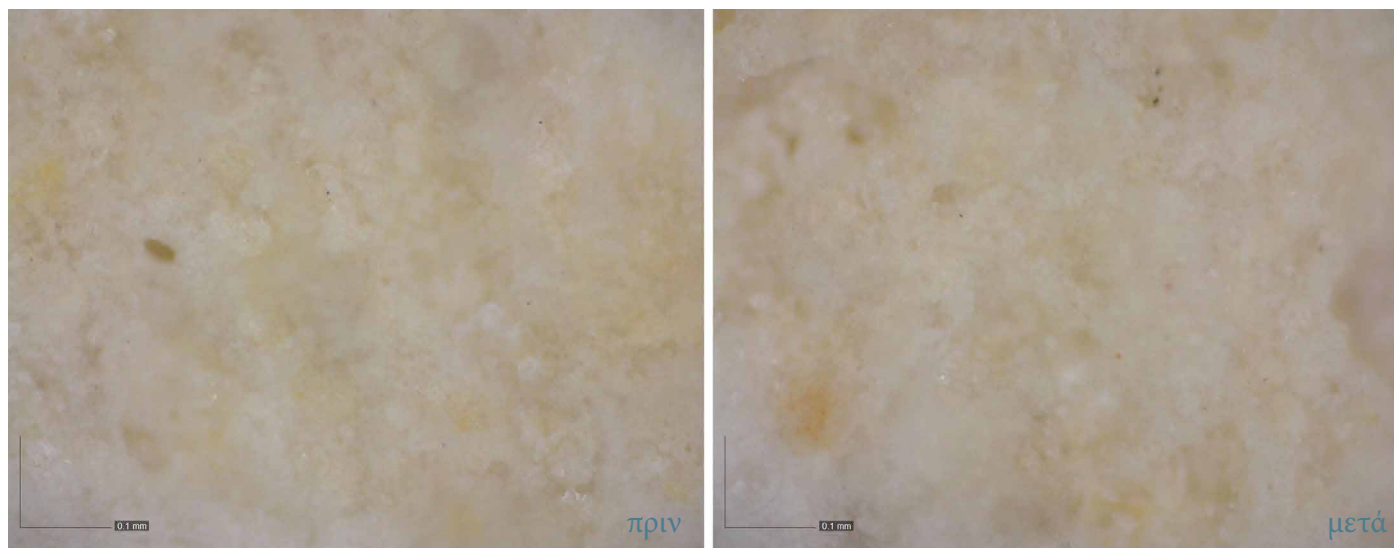
Αφού γίνει η δημιουργία του υλικού STP-Γ, ένα μέρος τοποθετείται σε πλαστικό δοχείο προκειμένου να ξεραθεί. Το πλαστικό αυτό δοχείο έχει διάμετρο βάσης d : 3,5 mm. Η ποσότητα του υλικού που τοποθετείται έχει ύψος h : 3mm. Το υλικό στεγνώνει σε 48 ώρες, και συρρικνώνεται ελάχιστα (η διάμετρος του xerogel έχει τιμή από 2,5 έως 2,7 mm).

Μελετώντας μικροσκοπικά τα xerogel των STP-Γ παρατηρούμε πως πρόκειται για υλικά ομογενή, διαφανή, απαλλαγμένα από μικρο-ρωγμές. Σε κάποιες περιπτώσεις όπως στη σύνθεση 1, παρατηρούμε πως το xerogel έχει σπάσει σε 2 κομμάτια, κάτι που οφείλεται στην μικρή ποσότητα που μπήκε στο πλαστικό δοχείο για να στεγνώσει (λιγότερο από 2mm).

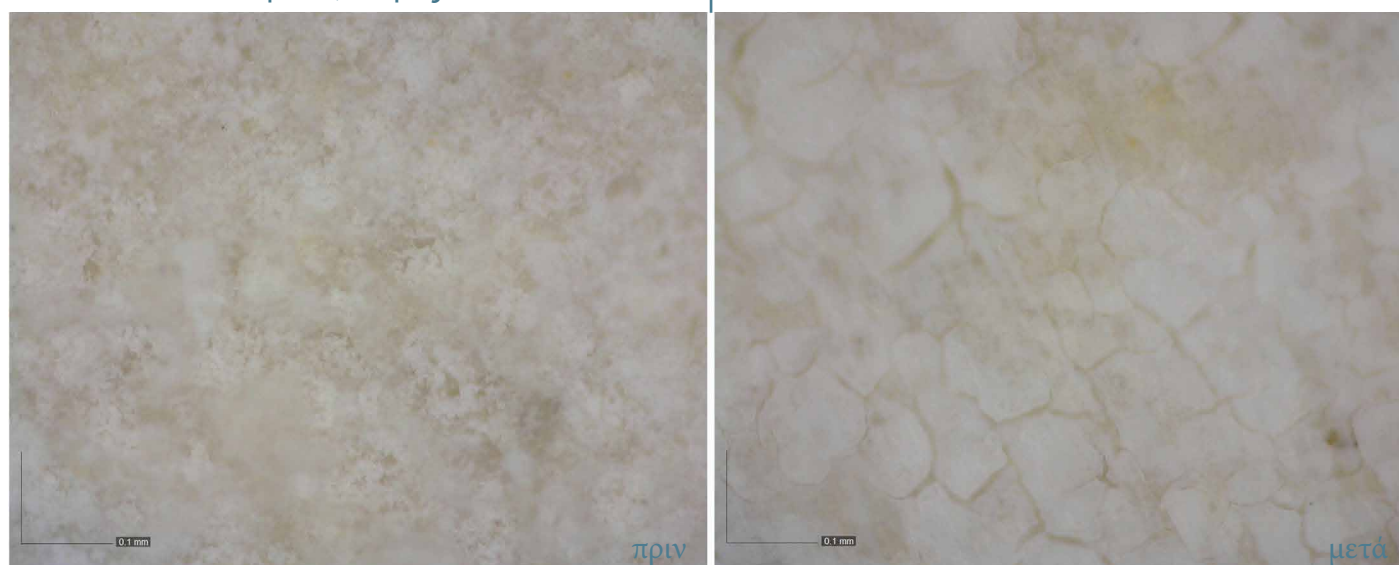
5.5. Μικροσκοπικός χαρακτηρισμός των συνθέσεων STP-Γ και STP-Γns

Η μικροσκοπική ανάλυση γίνεται πριν και μετά την εφαρμογή των προστατευτικών υλικών.

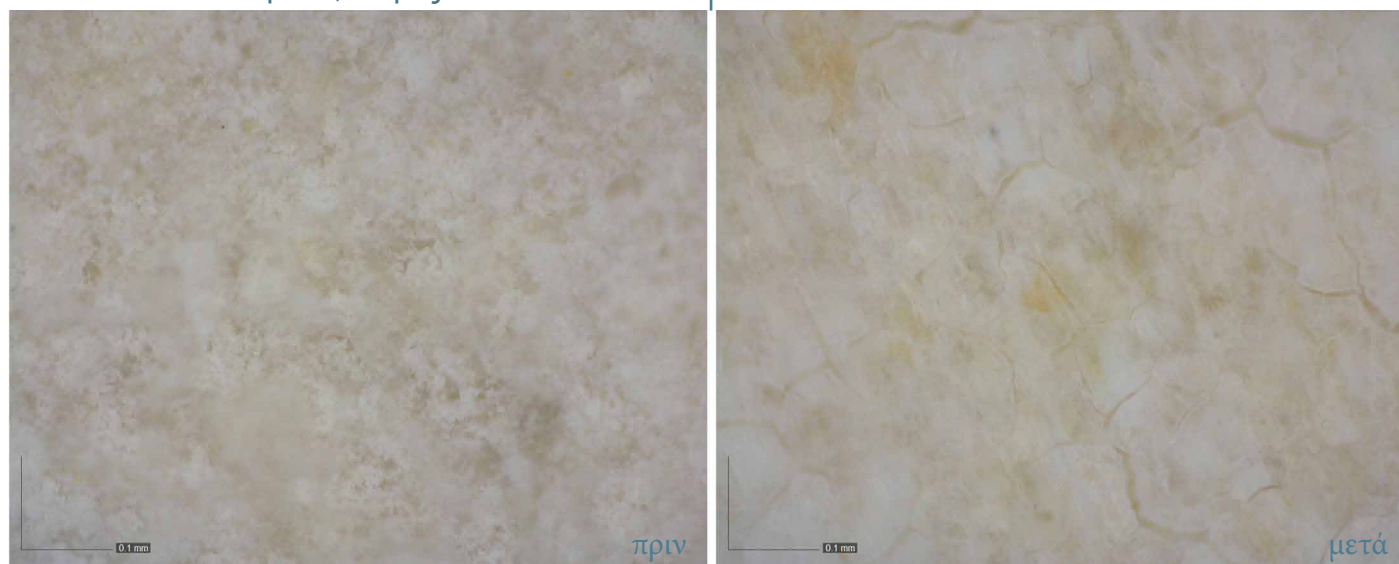
STP-Γ: Σύνθεση 11α, Αλφάς κ5-10



STP-Γns: Σύνθεση 11δ, Αλφάς κ5-4



STP-Γns: Σύνθεση 11δ, Αλφάς κ5-5

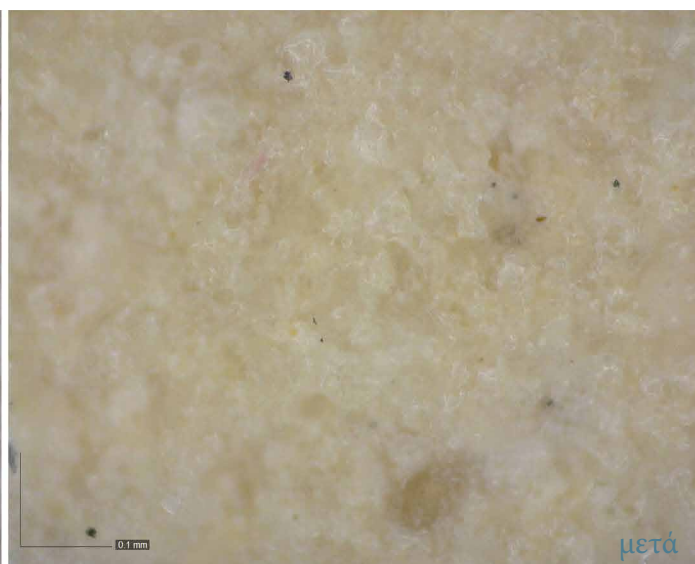
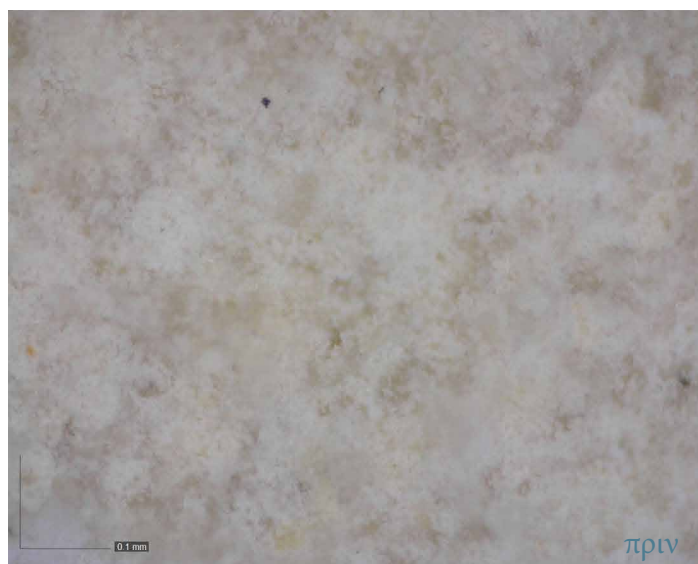


Στον Αλφά Κ5-10 έχει γίνει εφαρμογή του υδρόφοβου νανοσύνθετου υλικού STP-Γ και δεν παρατηρείται κάποιο cracking στην επιφάνεια του.

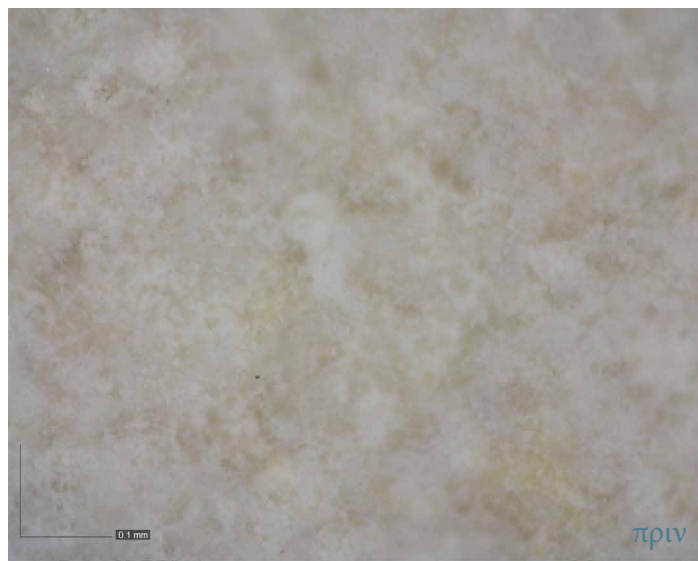
Στον Αλφά κ5-4 έχει γίνει εφαρμογή του υπέρυδρόφοβου νανοσύνθετου υλικού STP-Γns με μεγάλη συγκέντρωση νανοσωματιδίων πυριτίου (5% w/w) και παρατηρούνται ελάχιστα cracking. Ενδεχομένως τα cracking να οφείλονται στα πολυσυλλοξάνια ή στην αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων SiO_2 τα οποία συγκεντρώνονται γύρω από τα κενά στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Στον Αλφά κ5-4 έχει γίνει εφαρμογή της ίδιας σύνθεσης με τον αλφά κ5-4 όμως παρατηρούνται λιγότερα cracking. Αυτό οφείλεται πιθανώς στην μείωση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων SiO_2 .

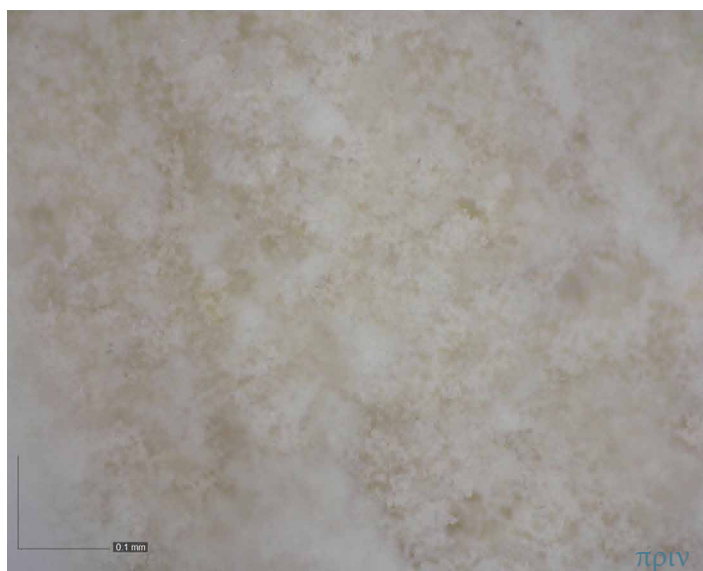
STP-Γ: Σύνθεση 10α, Αλφάς Κ4-3



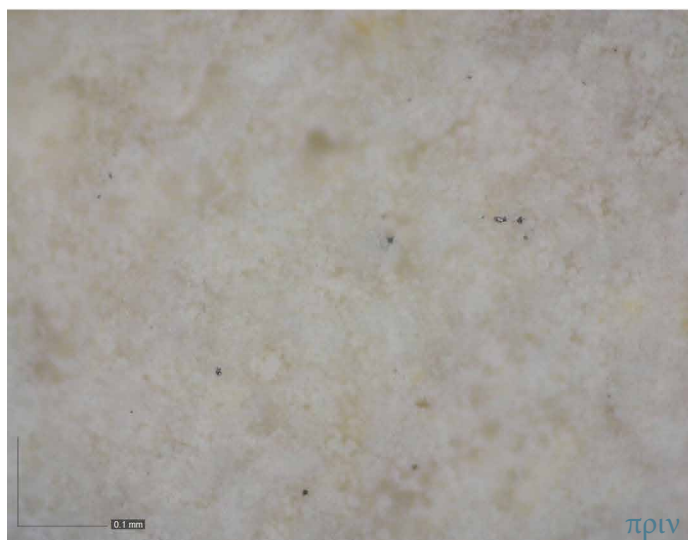
STP-Γns: Σύνθεση 10δ, Αλφάς Κ5-25



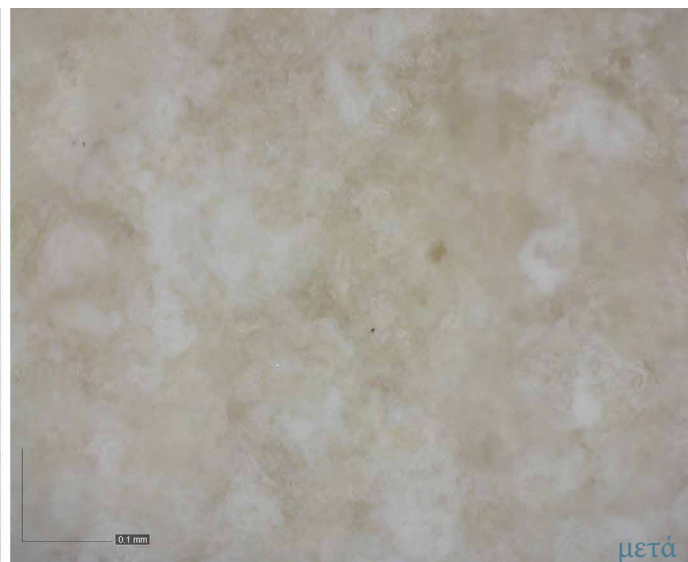
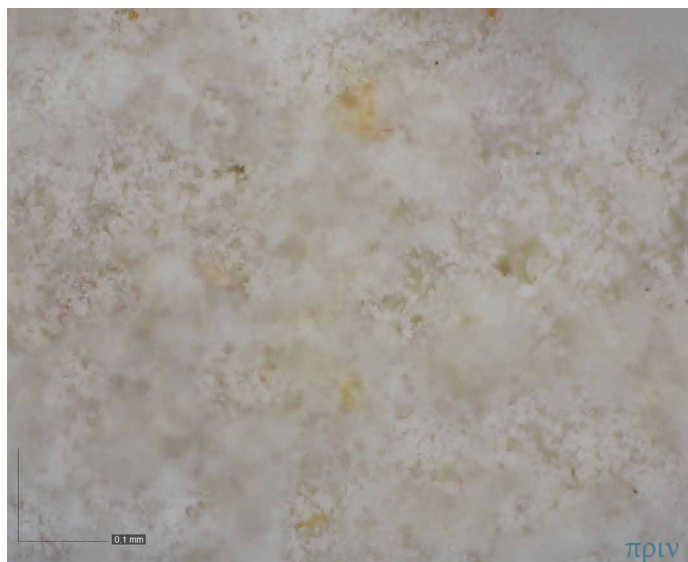
STP-Γns: Σύνθεση 10δ, Αλφάς K5-27



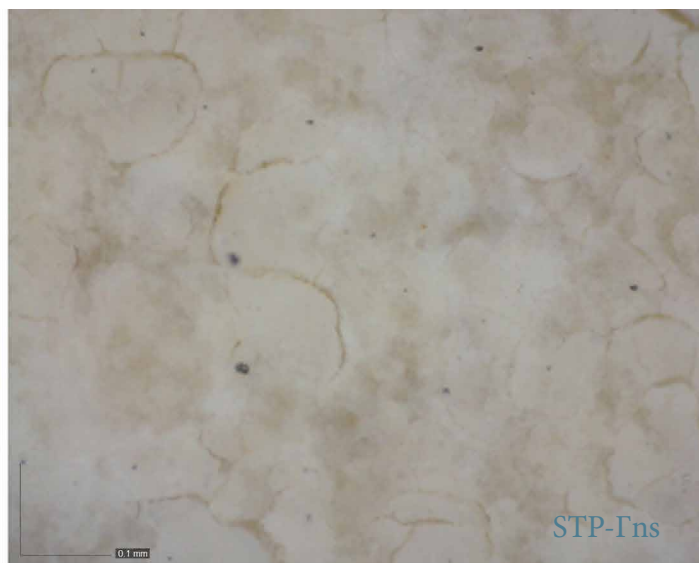
STP-Γns: Σύνθεση 10γ, Αλφάς K5-24



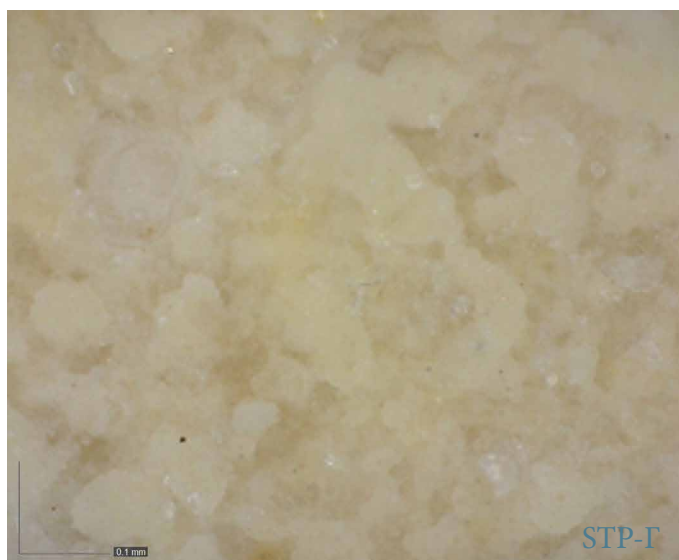
STP-Γns: Σύνθεση 10γ, Αλφάς K5-48



STP-Γ: Σύνθεση 5α,
STP-Γns: Σύνθεση 5γ, Αλφάς 7Z1



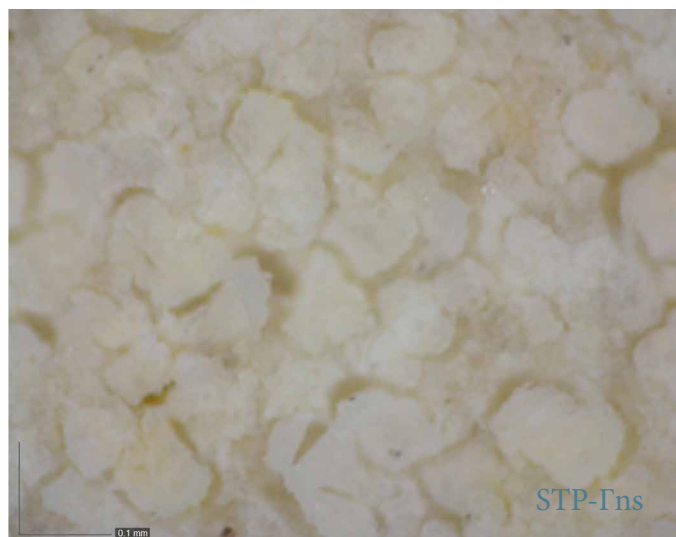
STP-Γ: Σύνθεση 5α,
STP-Γns: Σύνθεση 5γ, Αλφάς 6Z1



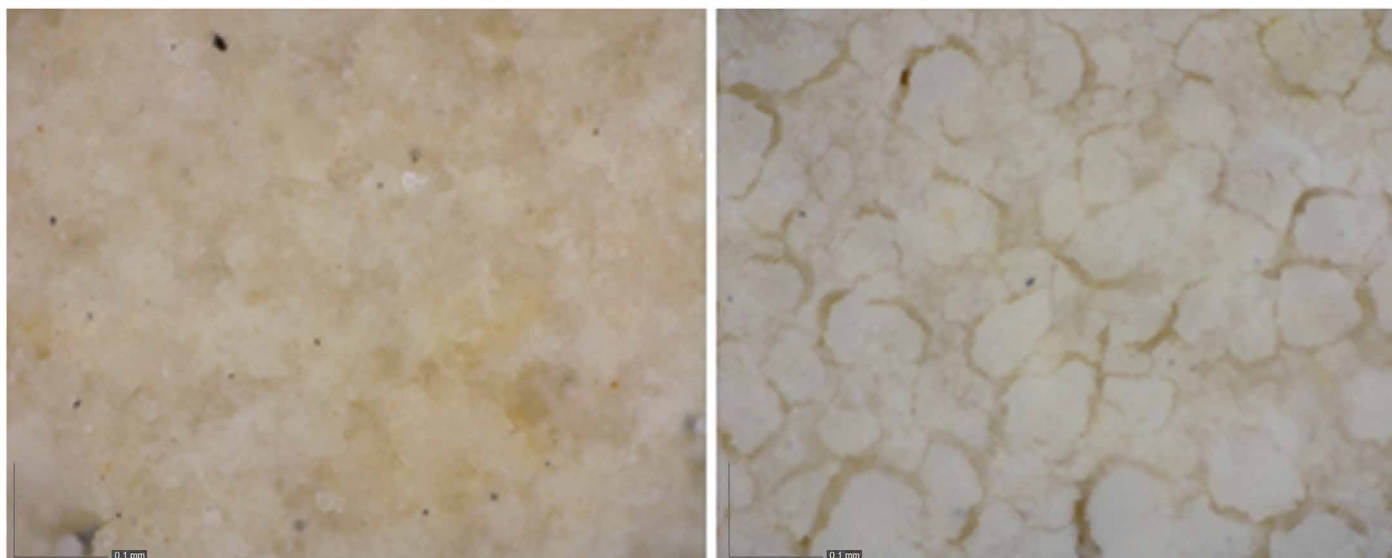
STP-Γns: Σύνθεση 3β, Αλφάς 3Γ6



STP-Γns: Σύνθεση 1β, Αλφάς κ6-9



STP-Γ, STP-Γns: Σύνθεση 1α και 1β Αλφάς K6-1



Στον Αλφά K5-25 έχει γίνει εφαρμογή του υπέρυδρόφοβου νανοσύνθετου υλικού STP-Γns με μεγάλη συγκέντρωση νανοσωματιδίων πυριτίου (3% w/w) και παρατηρούνται cracking τα οποία βρίσκονται σημειακά συγκεντρωμένα και οφείλεται όπως προαναφέρθηκε και για άλλους αλφάδες στην αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων SiO₂.

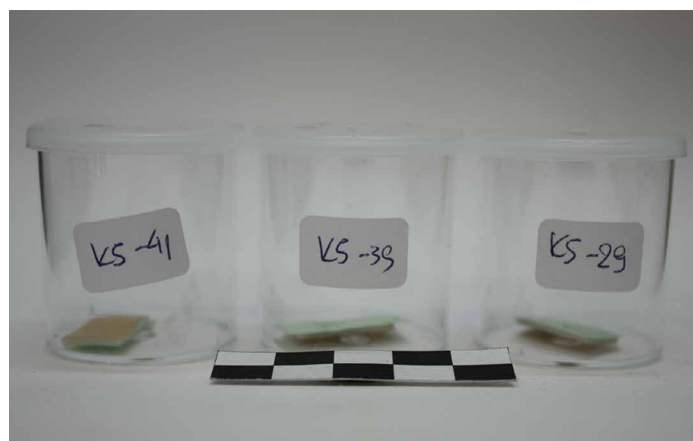
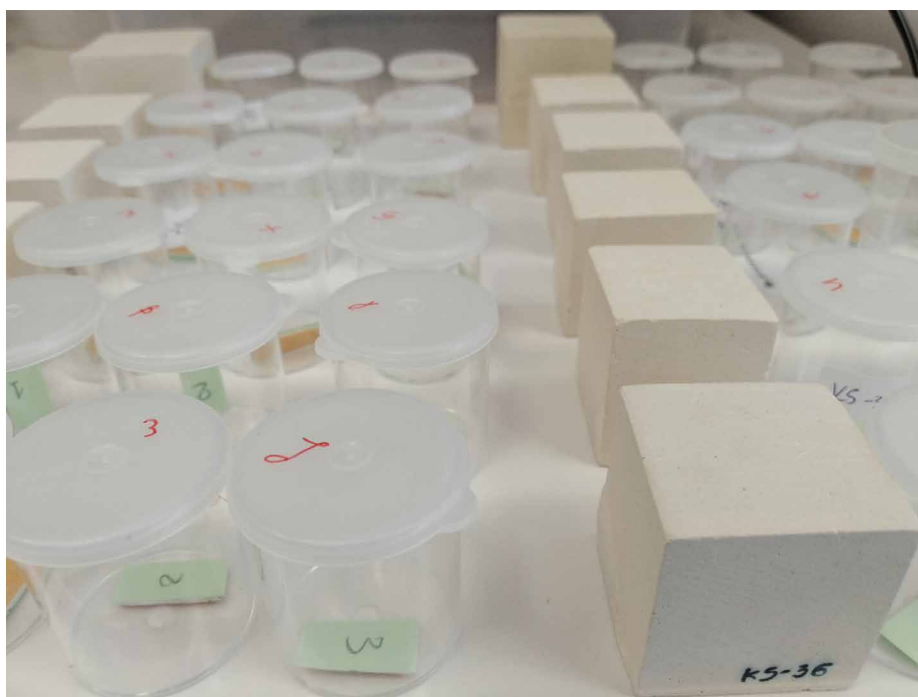
Αντίστοιχα ισχύουν και για τον αλφά K5-27.

Στους Αλφάδες K5-24 και K5-48 έχει γίνει εφαρμογή του STP-Γns με συγκέντρωση νανοσωματιδίων πυριτίου (2% w/w). Σε αυτή την σύνθεση καταφέραμε να μειώσουμε έως και να εξαφανίσουμε τις μικρο-ρωγμές, μειώνοντας την συγκέντρωση των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του δομικού υλικού.

Οι αλφάδες 6Z1, 7Z1, 3Γ6 και K6-1 έχουν χωριστεί στα 2 προκειμένου να εφαρμοστεί στην μισή τους επιφάνεια το STP-Γ και στην άλλη μισή το STP-Γns. Στην μεριά που έχει εφαρμοστεί το STP-Γ δεν παρατηρούνται μικρο-ρωγμές. Στην μεριά που έχει εφαρμοστεί το STP-Γns με συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων από 1-3% w/w και μεγάλη ποσότητα νερού, παρατηρούνται πολλές και έντονες μικρο-ρωγμές.

5.6. Scotch tape

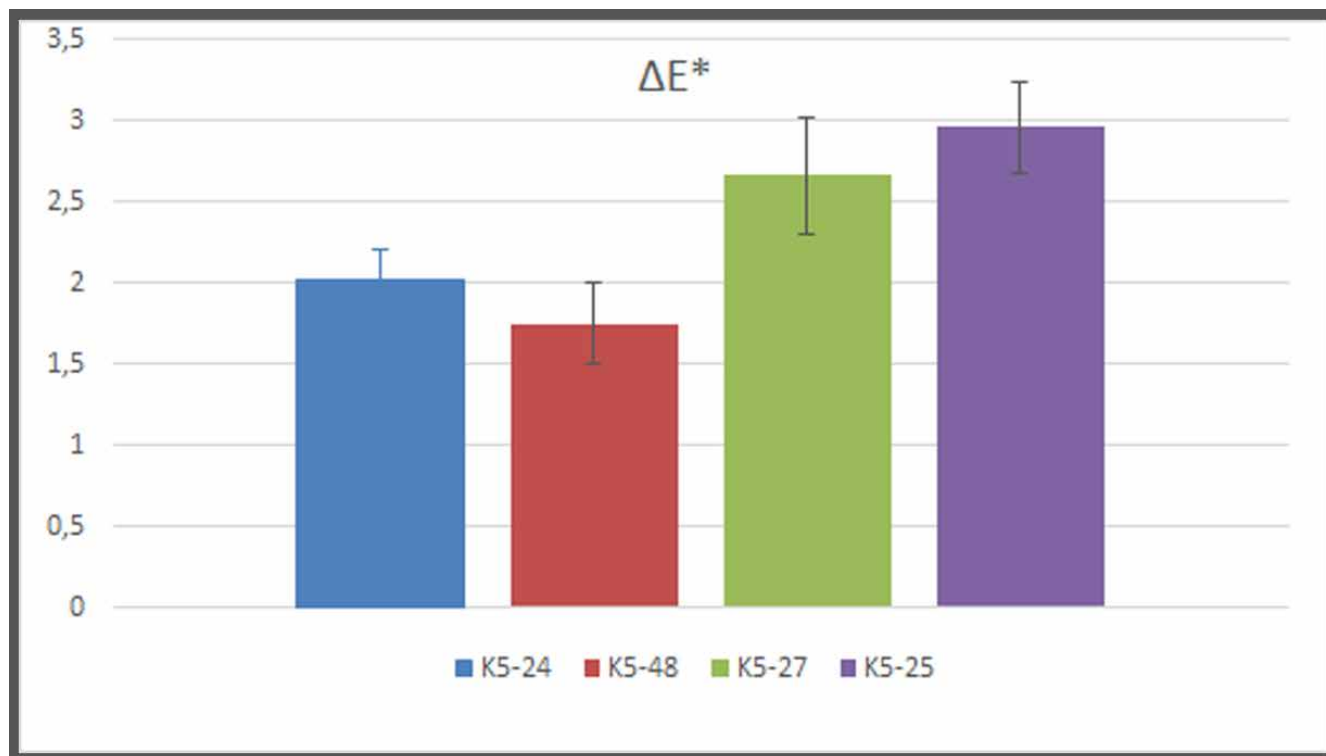
Σύνθεση 5γ, Αλφάς 7Ζ1



Πραγματοποιήθηκε η ανάλυση των υλικών με την μέθοδο scotch tape αλλά η απώλεια υλικού ήταν αμελητέα οπότε δεν παρουσιάζονται οι μετρήσεις που πάρθηκαν.

5.7. Χρωματόμετρο

Σύγκριση αλφάδων K5-24, K5-25, K5-37 και K5-48



k5-24	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	k5-24 STP-Γns	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ*
AVERAGE	85,01	1,20	11,89	AVERAGE	83,25	1,68	11,09	-1,76	0,48	-0,79	2,01
STDEV	0,20	0,05	0,28	STDEV	0,48	0,03	0,24	0,30	0,04	0,16	0,19

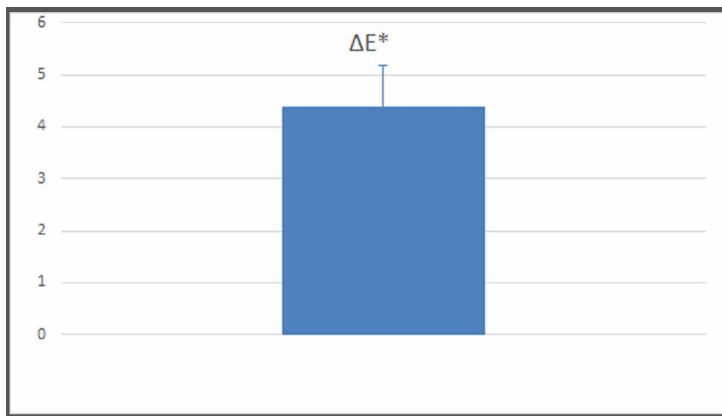
k5-25	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	k5-25 STP-Γns	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ*
AVERAGE	85,07	1,05	10,71	AVERAGE	85,08	1,31	7,78	0,01	0,26	-2,94	2,96
STDEV	0,22	0,08	0,15	STDEV	0,22	0,07	0,28	0,30	0,03	0,28	0,28

k5-27	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	k5-27 STP-Γns	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ*
AVERAGE	85,35	1,02	10,21	AVERAGE	84,89	1,26	7,63	-0,46	0,24	-2,59	2,66
STDEV	0,40	0,07	0,63	STDEV	0,29	0,10	0,22	0,28	0,03	0,40	0,36

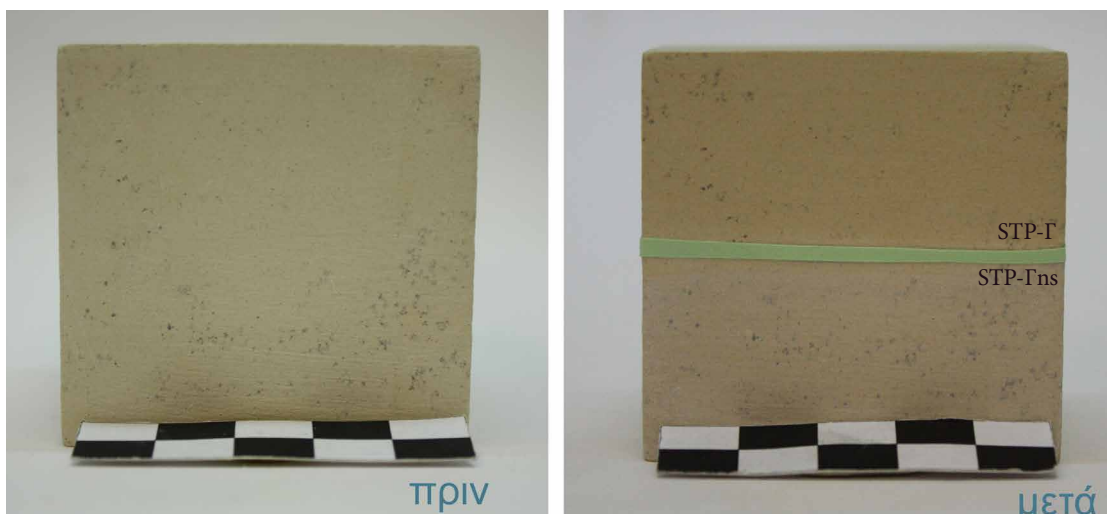
k5-48	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	k5-48 STP-Γns	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ*
AVERAGE	84,58	1,13	10,91	AVERAGE	82,94	1,60	11,23	-1,64	0,47	0,32	1,75
STDEV	0,23	0,03	0,20	STDEV	0,00	0,01	0,00	0,23	0,02	0,21	0,25

Οι τιμές του ΔΕ* στους παραπάνω αλφάδες που έχει γίνει εφαρμογή του STP-Γns λαμβάνουν τιμές μικρότερες του 3 και άρα χρωματικές αλλαγές δεν είναι αντιληπτές δια γυμνού οφθαλμού.

ΔΕ* του αλφά Κ4-3



Μακροσκοπική παρατήρηση του αλφά Κ4-3

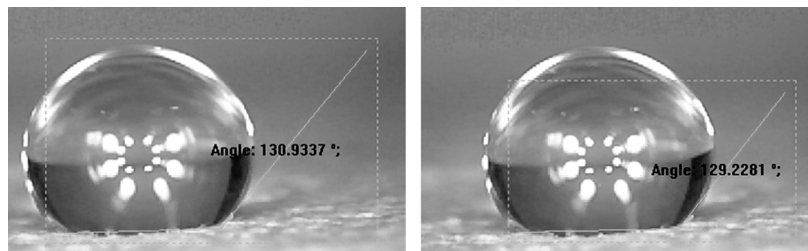


k4-3	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)		k5-48 STP-Γ	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ*
AVERAGE	82,84	1,41	12,49		AVERAGE	80,94	1,94	11,52	-1,90	0,53	-0,97	4,36
STDEV	0,20	0,03	0,60		STDEV	1,28	0,33	3,99	1,10	0,31	3,67	0,81

Η τιμή του ΔΕ* στον αλφά κ5-10 που έχει γίνει εφαρμογή του STP-Γ ξεπερνά το 3 αλλά βρίσκεται εντός του επιτρεπτού ορίου που είναι το 5. Όπως φαίνεται και στην μακροσκοπική παρατήρηση υπάρχει ένας ελαφρύς χρωματισμός του δοκιμίου μετά την εφαρμογή του υλικού STP-Γ που αρχίζει να γίνεται αντιληπτός με το γυμνό μάτι. Ο χρωματισμός ίσως να οφείλεται στην παραπάνω ποσότητα του υλικού στην επιφάνεια του δοκιμίου.

5.8. Γωνία επαφής

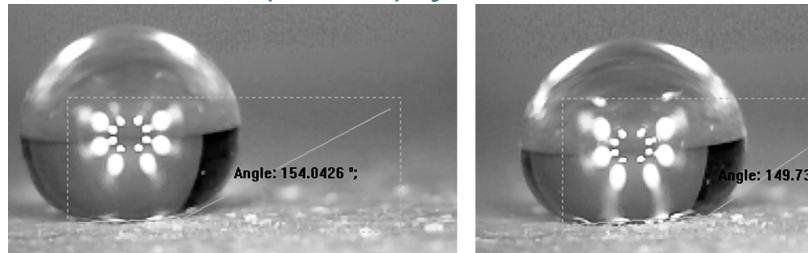
STP-Γ: Σύνθεση 11α, Αλφάς κ5-10



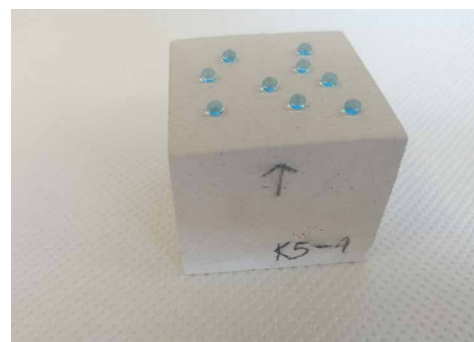
	AVG 0"	AVG 20"	StD 0"	StD 20"
K5-10	130,20	126,10	2,85	2,63



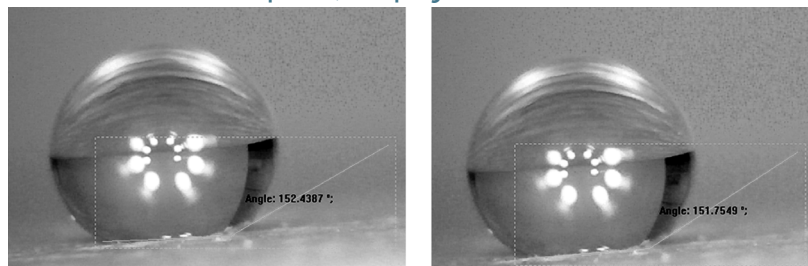
STP-Γns: Σύνθεση 11δ, Αλφάς κ5-4



	AVG 0"	AVG 20"	StD 0"	StD 20"
K5-4	149,97	143,60	2,88	8,02



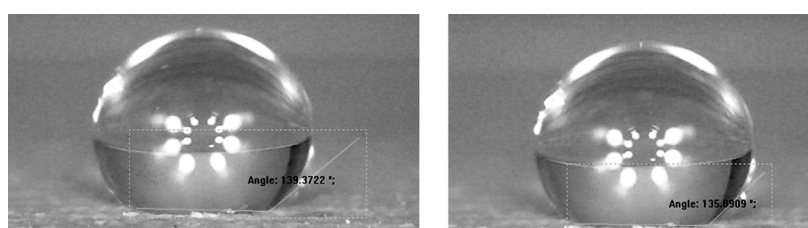
STP-Γns: Σύνθεση 11δ, Αλφάς κ5-5



	AVG 0"	AVG 20"	StD 0"	StD 20"
K5-5	144,55	139,79	7,07	8,99



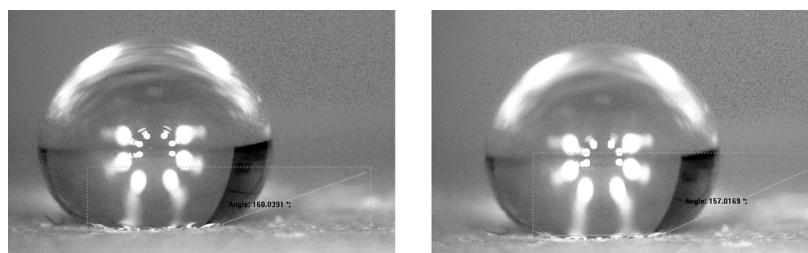
STP-Γ: Σύνθεση 10α, Αλφάς κ4-3



	AVG 0"	AVG 20"	StD 0"	StD 20"
K4-3	139,70	135,37	0,89	1,92



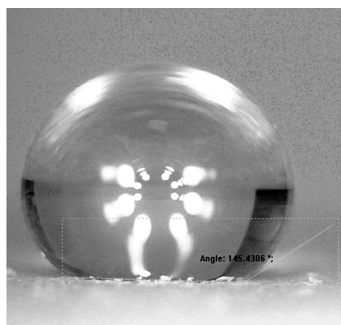
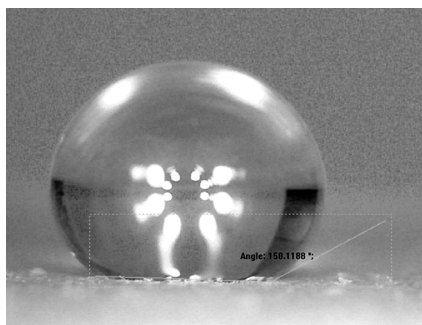
STP-Γns: Σύνθεση 10δ, Αλφάς K5-25



	AVG 0"	AVG 20"	StD 0"	StD 20"
K5-25	150,66	146,14	7,88	7,80



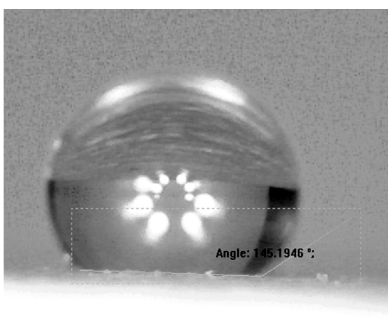
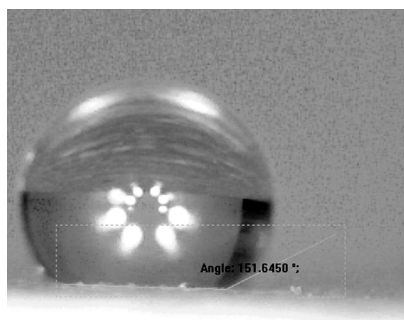
STP-Γns: Σύνθεση 10δ, Αλφάς K5-27



	AVG 0"	AVG 20"	StD 0"	StD 20"
K5-27	141,78	138,88	6,94	5,88



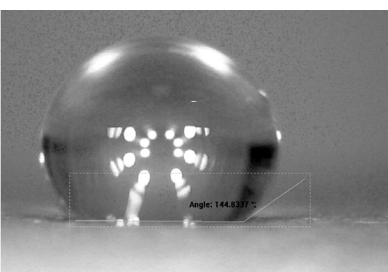
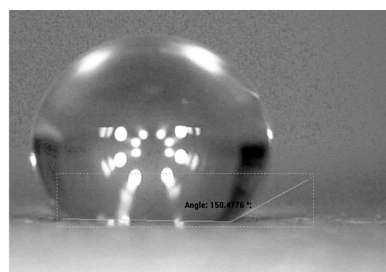
STP-Γns: Σύνθεση 10γ, Αλφάς K5-24



	AVG 0"	AVG 20"	StD 0"	StD 20"
K5-24	144,26	139,98	5,22	4,43



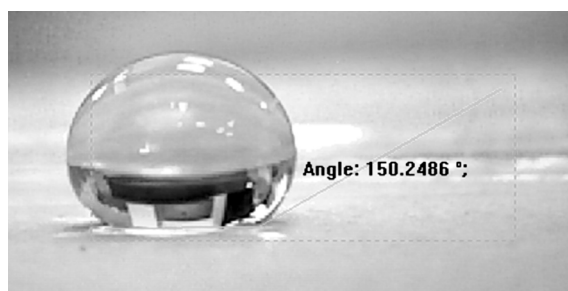
Σύνθεση 10γ, Αλφάς K5-48



	AVG 0"	AVG 20"	StD 0"	StD 20"
K5-48	142,94	138,72	5,77	4,40

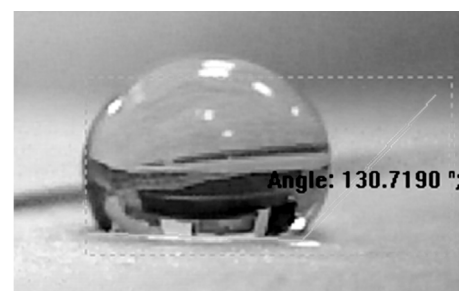


STP-Γ: Σύνθεση 5α, Αλφάς 7Z1



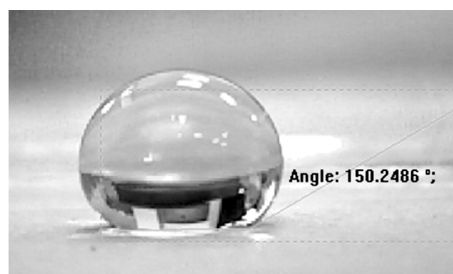
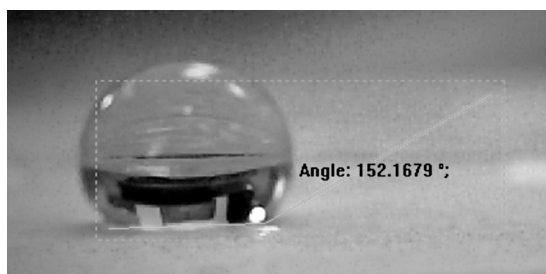
	STP-Γ AVG 0"	STP-Γ-StD 0"
7Z1	151,19	0,96

STP-Γ: Σύνθεση 5α, Αλφάς 6Z1



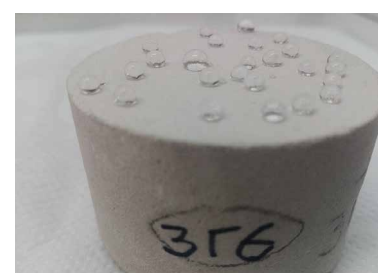
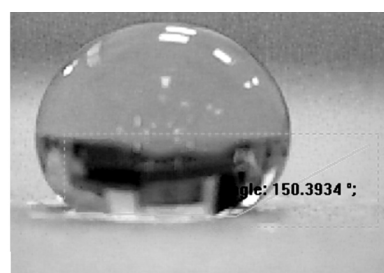
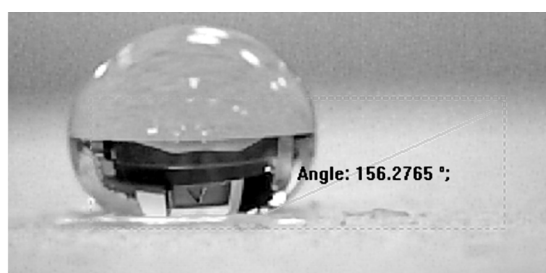
	STP-Γ AVG 0"	STP-Γ-StD 0"
6Z1	130,80	0,09

STP-Γns: Σύνθεση 5γ, Αλφάς 7Ζ1



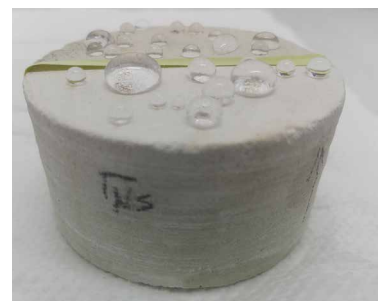
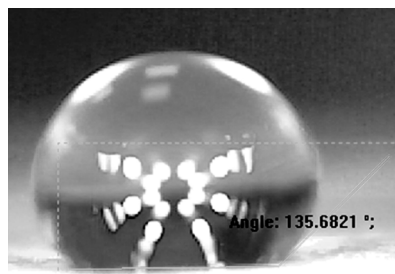
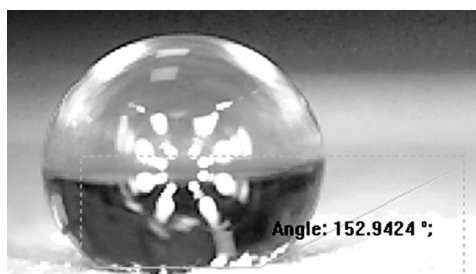
7Ζ1	STP-Γns AVG	STP-Γns-StD 0"
	150,30	0,30

STP-Γns: Σύνθεση 3β, Αλφάς 3Γ6



3Γ6	STP-Γns AVG	STP-Γns-StD 0"
	153,35	2,40

STP-Γns: Σύνθεση 1β Αλφάς Κ6-1



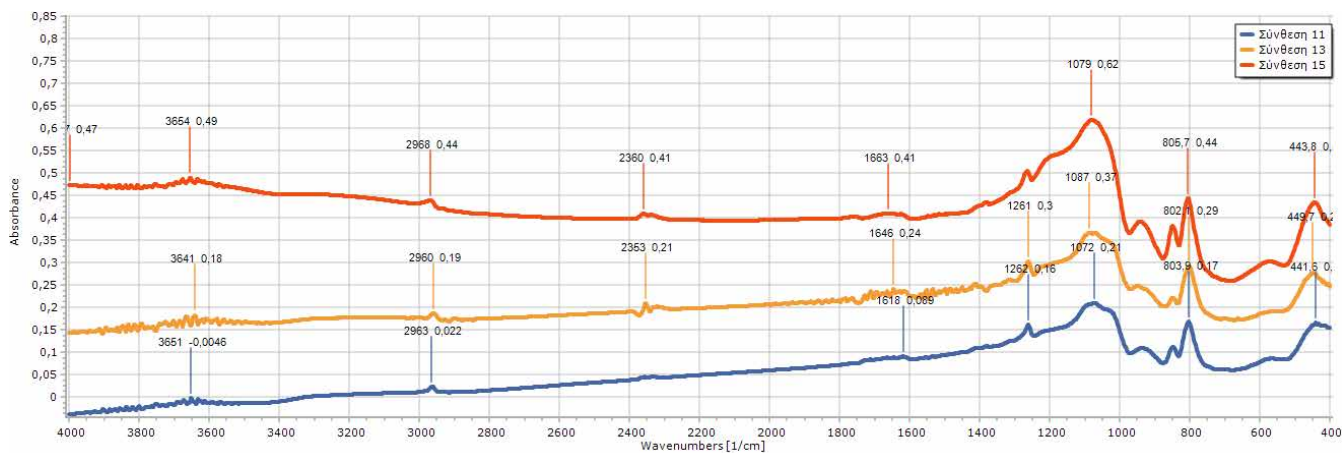
STP-Γns: Σύνθεση 1β, Αλφάς κ6-9



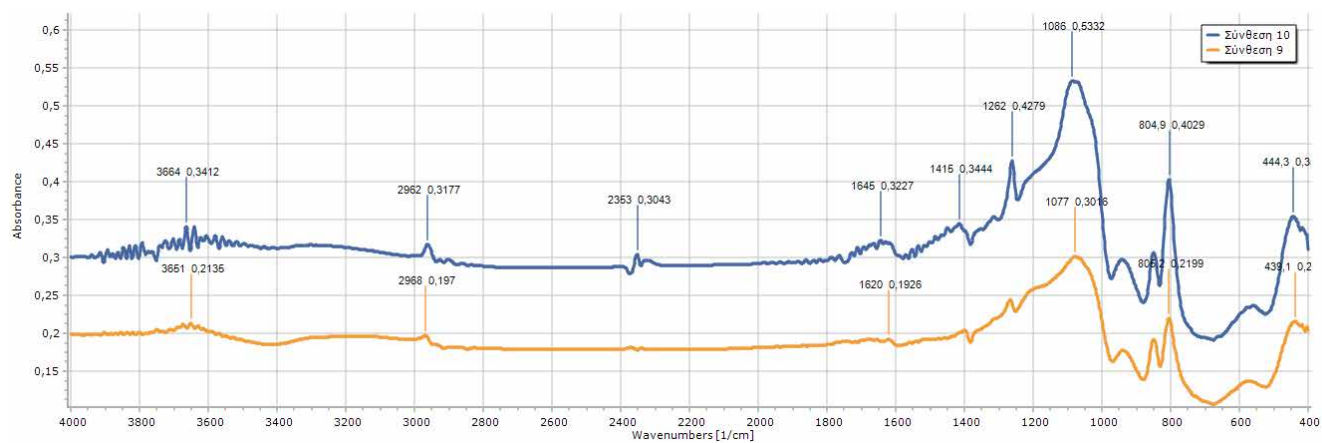
Οι τιμές των γωνιών επαφής που παρουσιάζονται είναι μεγαλύτερες των 150 μοιρών. Ωστόσο, η τυπική απόκλιση μπορεί να πάρει τιμές από 138,72. Παρόλα αυτά το υλικό χαρακτηρίζεται ως υπερυδρόφοβο καθώς προσδίδει τουλάχιστον μια γωνία μεγαλύτερη των 150 μοιρών.

5.9. FTIR- Σύγκριση των κορυφών

Συνθέσεις 9α και 10α STP-Γ



Συνθέσεις 10β, 10δ και 11δ STP-Γns



5.10. Συμπεράσματα

Μακροσκοπική παρατήρηση

Ο σκοπός της μακροσκοπικής ανάλυσης των δοκιμίων, δηλαδή η φωτογράφιση τους, είναι η οπτική παρατήρηση των αλλαγών στην όψη του, μετά την εφαρμογή των προστατευτικών υλικών. Στα δείγματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω παρατηρήσαμε πως δεν υπάρχουν αλλαγές ή αλλοιώσεις στην επιφάνεια των δοκιμίων.

Μικροσκοπική παρατήρηση

Η μικροσκοπική παρατήρηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το φορητό μικροσκόπιο Dino-Lite. Με το βάθος εστίασης που διαθέτει, αυτή η μέθοδος επιτρέπει την παρατήρηση συγκέντρωσης του υλικού στην επιφάνεια και τις τυχόν μικρό-ρωγμές που έχουν δημιουργηθεί. Στις πρώτες πειραματικές συνθέσεις που δεν είχαμε καταλήξει ακόμα στις ποσότητες ισοπροπανόλης, νερού και νανοσωματιδίων SiO_2 (συνθέσεις 1,3 και 5) παρατηρούμε μεγάλες μικρό-ρωγμές. Επιπλέον παρατηρούμε πως όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση νανοσωματιδίων στην επιφάνεια τόσο περισσότερες μικρό-ρωγμές υπάρχουν. Ένας ακόμα λόγος στον οποίο οφείλονται οι μικρό-ρωγμές είναι η ενδεχόμενη γρήγορη εξάτμιση του υλικού μετά την εφαρμογή.

Αρχικά τοποθετούσαμε μεγάλη ποσότητα νερού προκειμένου να ομογενοποιηθούν τα νανοσωματίδια και να δημιουργήσουμε έτσι ένα διάλυμα με μικρά ποσοστά αλκοόλης. Ωστόσο δοκιμάσαμε να μειώσουμε το νερό και να αυξήσουμε το PDMS σε μια προσπάθεια μείωσης των μικρό-ρωγμές και κρατώντας σταθερές τις υπόλοιπες δοσολογίες μπορέσαμε να παραγάγουμε ένα υλικό (STP-Γns) με μεγαλύτερη πυκνότητα νανοσωματιδίων που προσδίδει υπερυδροφοβικότητα στις επιφάνειές που εφαρμόζεται.

Αλλάζοντας με αυτό τον τρόπο τόσο τις δοσολογίες όσο και την προετοιμασία των δομικών υλικών πριν την εφαρμογή του υλικού παρατηρούμε πως οι μικρό-ρωγμές μειώθηκαν ή και εξαφανίστηκαν. Η σύνθεση με τις λιγότερες μικρό-ρωγμές είναι η 12 (2% nSiO_2 w/w), η οποία δίνει ταυτόχρονα και γωνίες επαφής μεγαλύτερες των 150 μοιρών.

Φυσική ανάλυση

Η φυσική ανάλυση των δοκιμίων έγινε με μια σειρά δοκιμών στα δομικά υλικά πριν και μετά την εφαρμογή των προστατευτικών υλικών. Στα περισσότερα δείγματα έγινε έλεγχος με χρωματόμετρο και τεστ υδροφοβικότητας (γωνία επαφής).

Χρωματόμετρο

Οι επιφάνειες των δοκιμίων ελέγχθηκαν προκειμένου να εντοπιστούν τυχόν χρωματισμοί ή αλλοιώσεις μετά την χρήση του υλικού. Παρατηρούμε λοιπόν αν ο συντελεστής ΔE^* έχει τιμές μικρότερες του 3, κάτι που συμβαίνει με τις συνθέσεις που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Επομένως οι αλλαγές που έχει επιφέρει το υλικό δεν είναι ορατές με γυμνό οφθαλμό. Σε περίπτωση που η τιμή του ΔE^* ξεπερνούσε το 3 τότε οι αλλαγές θα ξεκινούσαν να είναι ορατές με το γυμνό μάτι. Κάτι τέτοιο θα οφειλόταν ενδεχομένως σε μεγάλη συγκέντρωση του υλικού στην επιφάνεια.

Οι επιφάνειες των δοκιμίων ελέγχθηκαν προκειμένου να εντοπιστούν τυχόν χρωματισμοί ή αλλοιώσεις μετά την χρήση του υλικού. Παρατηρούμε λοιπόν ότι αν ο συντελεστής ΔE^* έχει τιμές μικρότερες του 3, κάτι που συμβαίνει με τις συνθέσεις που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Επομένως οι αλλαγές που έχει επιφέρει το υλικό δεν είναι ορατές με γυμνό οφθαλμό. Σε περίπτωση που η τιμή του ΔE^* ξεπερνούσε το 3 τότε οι αλλαγές θα ξεκινούσαν να είναι ορατές με το γυμνό μάτι. Κάτι τέτοιο θα οφειλόταν ενδεχομένως σε μεγάλη συγκέντρωση του υλικού στην επιφάνεια.

Υδροφοβικότητα

Μελετώντας τις γωνίες επαφής των αλφάδων πριν την εφαρμογή των προστατευτικών υλικών παρατηρούμε πως οι επιφάνειες του είναι υδρόφιλες και απορροφούν σχεδόν αμέσως το νερό. Συγκεκριμένα στα 0° η γωνία επαφής δεν ξεπερνά τις 25 μοίρες, ενώ στα 20° η γωνία επαφής είναι ίση με 0 μοίρες. Μόλις εφαρμοστούν τα υλικά STP-Γ, STP-Γns οι επιφάνειες γίνονται υδροφοβικές και υπερυδροφοβικές αντίστοιχα.

Χημική ανάλυση

Για την χημική ανάλυση των δειγμάτων ακολουθήθηκε η μέθοδος της Φασματοσκοπίας Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°

Συμπεράσματα και ιδέες για μελλοντική μελέτη

6.1. Συνολική αποτίμηση των αποτελεσμάτων

Η μελέτη ξεκίνησε με διάφορες πειραματικές συνθέσεις του υδρόφοβου υλικού STP-Γ. Αρχικά οι πειραματικές συνθέσεις εφαρμόστηκαν σε διάφορα υποστρώματα από τα οποία επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν μόνο οι αλφάδες, προερχόμενοι από την περιοχή Αλφάς του Ρεθύμνου. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν μάρμαρα με φυσική πατίνα από σημεία επεμβάσεων του Νικολάου Μπαλάνου στην Ακρόπολη, μάρμαρα Carrara και τέλος διάφορα τσιμεντιτικά κονιάματα τα οποία παρουσιάζονται στο παράρτημα.

Πριν από κάθε εφαρμογή του υλικού τα υποστρώματα ελέγχθηκαν μακροσκοπικά και μικροσκοπικά. Οι αναλύσεις επαναλήφθηκαν μετά την εφαρμογή των προστατευτικών υλικών και συγκεκριμένα 2 μέρες μετά. Έπειτα ακολούθησε η φυσική και χημική παρατήρηση των υποστρωμάτων προκειμένου να γίνει μια συνολική αποτίμηση των προστατευτικών υλικών. Από τις πρώτες πειραματικές συνθέσεις έως και τις τελικές και βέλτιστες η μακροσκοπική παρατήρηση των υλικών μέσω της φωτογράφισης τους ικανοποιούσε τις βασικές προϋποθέσεις.

Σε μικροσκοπικό επίπεδο οι αρχικές πειραματικές συνθέσεις τόσο των υλικών STP-Γ όσο και των υλικών STP-Γns ενώ έδιναν γωνίες επαφής μεγαλύτερες των 130 και 150 μοιρών αντίστοιχα που τα καθιστούσαν υδρόφοβα και υπερυδρόφοβα, δεν ικανοποιούσαν άλλες βασικές προϋποθέσεις. Πιο συγκεκριμένα το xerogel των υλικών έσπαγαν σε πολλά μικροσκοπικά κομμάτια. Παρατηρώντας τα υποστρώματα στα οποία είχε εφαρμοστεί το υλικό με το φορητό μικροσκόπιο dino-lite παρατηρήσαμε κα έντονες μικρό-ρωγμές. Αυτό δεν ικανοποιούσε τις προϋποθέσεις που είχαμε θέσει για τα υλικά που θέλαμε να παραγάγουμε και έτσι ένας από τους στόχους για τις επόμενες συνθέσεις ήταν να μειώσουμε όσο το δυνατόν περισσότερο τις μικρό-ρωγμές του υλικού, κάτι που τελικά πετύχαμε με τον τρόπο



Στην πρώτη φωτογραφία απεικονίζεται το xerogel μιας από τις πρώτες πειραματικές συνθέσεις, το οποίο είναι γεμάτο μικρο-ρωγμές. Στην τελευταία φωτογραφία απεικονίζεται το xerogel της τελευταίας σύνθεσης πλήρως απαλλαγμένο από τις μικρο-ρωγμές.

Εξετάζοντας τις γωνίες επαφής μετά την εφαρμογή των υλικών STP-Γ, STP-Γns το πρώτο έδινε ικανοποιητικές γωνίες επαφής (>130 μοιρών) στα υποστρώματα των αλφάδων, αλλά το δεύτερο δεν ξεπερνούσε τις 130 μοίρες προκειμένου να το χαρακτηρίσουμε υπερυδρόφοβο. Δοκιμάσαμε να κάνουμε αλλαγές τόσο στη σύνθεση του υλικού, όσο και στον τρόπο εναπόθεσης του, καθώς και στην προετοιμασία των επιφανειών πριν την εφαρμογή των νανοϋλικών. Τελικά οι αλλαγές που κάναμε απέφεραν το αποτέλεσμα που επιθυμούσαμε.

Επιπλέον, ο έλεγχος των υλικών μέσω του χρωματόμετρου ικανοποιούσε εξ αρχής την προϋπόθεση το ΔE^* να έχει τιμές μικρότερες του 3. Σε κάποιες περιπτώσεις συνθέσεων που παρουσιάζονται στο παράρτημα, το ΔE^* παίρνει τιμές μεταξύ 3 και 5 κάτι που ενδεχομένως οφείλεται στην υπερβολική συγκέντρωση υλικού στην επιφάνεια των δοκιμίων.

Οι πειραματικές συνθέσεις ξεκίνησαν τον Σεπτέμβριο του 2018 και συνεχίστηκαν μέχρι τον Απρίλιο του 2019 όπου βρέθηκαν και οι βέλτιστες συνθέσεις των υλικών που μελετούσαμε. Τα δοκίμια στα οποία έγιναν οι χρήσεις των διάφορων πειραματικών συνθέσεων εκτέθηκαν σε περιβαλλοντικές συνθήκες και αναλύθηκαν ξανά 5 με έξι μήνες μετά προκειμένου να διαπιστωθεί η αντοχή του υλικού στο χρόνο. Παρατηρήσαμε πως τόσο σε μακροσκοπικό όσο και σε μικροσκοπικό επίπεδο τα υλικά έδιναν τα ίδια αποτελέσματα. Συγκεκριμένα οι γωνίες επαφής παρέμειναν οι ίδιες και οι μικρό-ρωγμές στην επιφάνεια παρέμειναν σταθερές.

Συνολικά καταφέραμε να παραγάγουμε υδρόφοβα και υπερυδρόφοβα υλικά που ικανοποιούσαν τις προϋποθέσεις που έχουν τεθεί από τα διεθνή πρότυπα. Πρόκειται για καινοτόμα οικολογικά υλικά, που είναι συμβατά με διαφορετικά υποστρώματα ενώ απαιτούν απλή και μη ενεργοβόρα διαδικασία παραγωγής.

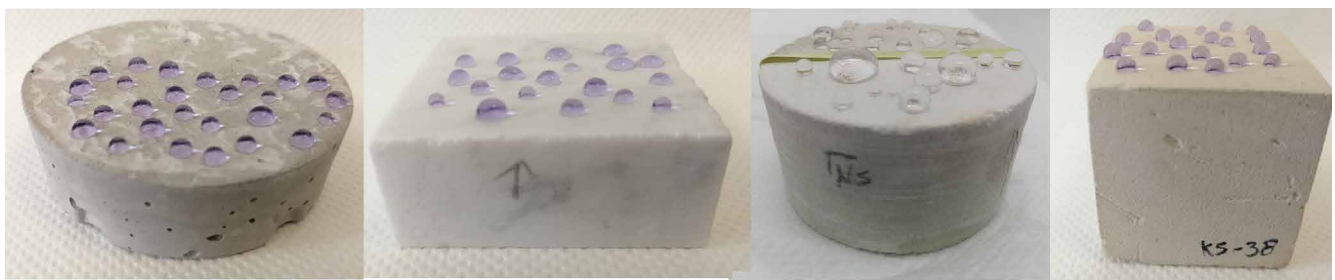


Στην πρώτη φωτογραφία μιας εκ των πρώτων πειραματικών συνθέσεων παρατηρούνται πολλές μικρο-ρηγμές, ενώ στην τελευταία φωτογραφία της τελευταίας σύνθεσης, φαίνεται πως καταφέραμε να μειώσουμε έως και να εξαφανίσουμε τις μικρο-ρωγμές.

6.2. Μελλοντική μελέτη

Προκειμένου να βελτιστοποιήσουμε τις συνθέσεις των υλικών που τελικά παράξαμε, αποφασίσαμε να εστιάσουμε σε ένα συγκεκριμένο δομικό υπόστρωμα αυτό του Αλφά. Ωστόσο, προηγουμένως είχαμε δοκιμάσει να εφαρμόσουμε τα υλικά και σε άλλα υποστρώματα όπως προαναφέρθηκε, με μικρότερη επιτυχία καθώς δεν είχαμε τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Μια πρόταση λοιπόν για μελλοντική αναζήτηση θα ήταν χρήση των υλικών που παράχθηκαν σε διαφορετικά υποστρώματα και η μελέτη τους ώστε να δίνουν τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα για τα εκάστοτε δομικά υλικά.



Στην φωτογραφία απεικονίζονται δείγματα ορισμένων δομικών υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα ερευνητική εργασία. Απο αριστερά προς τα δεξιά απεικονίζονται τα εξής: τσιμεντιτικό κονίαμα, μάρμαρο Carrara, κυλινδρικός αλφάς και κυβικός αλφάς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Παρθενοπούλου Ν., «Η επίδραση των Υλικών Νανοτεχνολογίας στον Αρχιτεκτονικό σχεδιασμό», Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Πολυτεχνική Σχολή- Τμήμα Αρχιτεκτόνων, 2017.
2. Σκουλικίδης Θ., «Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000.
3. Μανίτα, Π. & Πανταζόπουλος Σ., «Παθολογία και Μηχανισμοί φθοράς Ιστορικών Κτιρίων», Πρακτικά 1ου Εθνικού Συνεδρίου Ήπιες επεμβάσεις για την προστασία ιστορικών κατασκευών, Θεσσαλονίκη, 2000.
4. Μοροπούλου Α., «Περιβαλλοντικά αίτια - Φαινόμενα και μηχανισμοί της φθοράς- Σχέση φθοράς και παθολογίας», Δ.Π.Μ.Σ. «Προστασία Μνημείων», ntua Academic open courses
5. Θεοδωρίδης Χ.Δ., «Συμβατά Υλικά και Μέθοδοι Συντήρησης και Αποκατάστασης Ιστορικών Κτιρίων», 15ο Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, Αλεξανδρούπολη, 2006.
6. Doehne E. and Price C., "Stone Conservation, An Overview of Current Research" Getty Publications, USA, 2010.
7. Μανούδης Π., «Μελέτη και αξιολόγηση προστατευτικών επιστρώσεων για την επιφανειακή συντήρηση και προστασία μνημείων πολιτισμού» Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2009.
8. Ferreira Pinto and Delgado Rodrigues J., "Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants" J. Cult. Herit., vol. 13, no. 2, 2012.
9. Καπριδάκη Χ., «Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία», Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Χανιά 2015.
10. D'Arienzo L., Scarfato P., Incarnato L., "New polymeric nanocomposites for improving the protective and consolidating efficiency of tuff stone", J. Cult. Her., 9, 2008.
11. Farci A., Floris D., Meloni P., "Water permeability vs porosity in samples of Roman mortars", L.Cult. Heritage 6, 2005.
12. Chiantore O., Lazzari M., "Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers" Polymer, 2001.
13. Qiang L. Zhang B., Mei L., "The harmful effects of surface chemical protection of historic stones" Sciences of conservation and archaeology, 2006.
14. Καραδέδος Γ., «Ιστορία & θεωρία της Αποκατάστασης», Θεσσαλονίκη, 1998.
15. Alessandrini G., Aglietto M., Castelvetro V., Giardelli F., Peruzzi R., Toniolo L., "Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellant coating materials for stone", 2000.

16. Casadio F., Toniolo L., "Polymer treatments for stone conservation: methods for evaluating penetration depth", JAIC, 2004.
17. Mark E.J., "Polymer data Handbook" Oxford university Press, 1999.
18. Wheeler G., "Alkoxysilanes and the consolidation of stone" Getty Conservation Institute, Los Angeles, United States, 2005.
19. Puterman M., Jansen B. and Kober H.m "Development of organosilicone-polyurethanes as stone preservation and consolidation materials", 1996.
20. Rizzarelli P., C. La Rpsa and Torrisi A., "Testing a fluorinated compound as protective material for calcarenite", J. Cult. 2001.
21. Torrisi A., "Evaluation of five fluorinated compounds as calcarenite protectives" Cult. Her.,9 2008.
22. Ciardelli F., Aglietto M., Castelvetro V., Chiantore O. Toniolo L., "Fluorinated polymeric materials fot the protection of monumental buildings", Macromol. Symp., 2000.
23. Imae T., "Fluorinated polymers", Cur, Opin. In coll & Interface Sc., 8, 2003.
24. Poli t., Tonilo L., Cchiantore "The protection of different Italian marbles with two partially flourinated acrylic copolymers" J., App.Pol. Sc.,59, 1996.
25. Henon E., Camaiti M., Burke A.L.C., Carbonell R.G., DeSimone J.M., Piacenti F., "Supercritical CO2 as a solvent for polymeric stone protective materials", J. Supercrit Fluids, 1999.
26. Price C.A., "Stone conservation: an overview of current research", Santa Monica, C.A: Getty Conservation Institute, 1996.
27. MIT Open CourseWare, Retrieved from MIT edu (<http://ocw.mit.edu/terms/>)
28. Schramm, L., "Nano and Microtechnology from A-Z", Wiley-VCH Verlag GmbH&Co., Germany, 2014.
29. Logothetidis, S. "Nanotechnology: Principles and Applications", 2012.
30. N&N PostGraduate Program of Nanosciences & Nanotechnologies,
31. Δημητριάδου Π., «Έξυπνα υλικά Νανοτεχνολογίας για την προστασία πωρόλιθων, μαρμάρων, κονιαμάτων και τοιχογραφιών», Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Χανιά, 2018
32. Schröpfer, T., "Material Design. Basel". Birkhäuser, 2010.
33. GENNESYS, "A new european partnership", H. Dosch, & M. Van de Voorde, Eds, Max-Planck-Institut, Stuttgart, 2009.
34. Zhu, W., Gibbs, J., & Bartos, P., "Application of Nanotechnology in Construction – Current Status and Future Potential", 1st International Symposium in Nanotechnology in Construction, Royal Society of Chemistry, Paisley Scotland, 2004.
35. Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, "Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications" Nano Energy, vol. 2, no. 5, 2013.

36. UNI EN 15886 (English/Italian): "Conservation of cultural property" - Test methods - Colour measurement of surfaces, 2010.
37. P. Pichat, "Some views about indoor air photocatalytic treatment using TiO₂: Conceptualization of humidity effects, active oxygen species, problem of C1–C3 carbonyl pollutants" Appl. Catal. B Environ., vol. 99, no. 3–4, 2010.
38. UNI EN 15801 (English/Italian): Conservation of cultural property - Test methods- Determination of water absorption by capillarity, 2010.
39. 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.
40. Μοροπούλου Α., «Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης: κριτήρια, μεθοδολογία και τεχνικές αποτίμησης και σχεδιασμού», Δ.Π.Μ.Σ. «Προστασία Μνημείων», ntua Academic open courses
41. Αναστασία Βεργανελάκη, «Βιομιμητικά, Βιοδιασπώμενα νανοσύνθετα και μη τοξικά προϊόντα για βελτιωτικές επεμβάσεις σε δομικά υλικά, Διδακτορική διατριβή, Χανιά, 2015
42. Karapanagiotis I., Hosseini M., «Superhydrophobic Coating for the protection of Natural Stone, Chapter 1.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

1. Μαραβελάκη Ν., «Παρουσία ύδατος σε πορώδη δομικά υλικά», διάλεξη μαθήματος «φθορά και συντήρηση δομικών υλικών», open eclass, TUC.
2. Ανδρίτσος Ν. 2002.
3. Aslanidou D, Karapanagiotis I, Panayiotou C. Superhydrophobic, superoleophobic coatings for the protection of silk textiles. Prog Org Coat. 2016.
4. Προσωπικό αρχείο.
5. <http://georgiavardaka.weebly.com/omicronxiotanuetabetarhoomicronchieta.html>
6. Leydecker, S., Nano Materials, Berlin: Birkhauser Verlag AG, 2008.
7. https://www.google.com/search?q=Jubilee+%CF%83%CF%84%CE%B7+%CE%A1%CF%8E%CE%BC%CE%B7.&source=Inms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiV5tDr1qLiAhXxysQBHY-kBZUQ_AUIDigB&biw=1242&bih=553#imgsrc=8MzqhOk7IyrRWM:
8. KAST
9. Canon EOS 450D- Wikipedia.
10. <https://www.dino-lite.com/products>
11. zeiss.fr
12. Δημητριάδου Π., «Έξυπνα υλικά Νανοτεχνολογίας για την προστασία πωρόλιθων, μαρμάρων, κονιαμάτων και τοιχογραφιών», Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Χανιά, 2018.

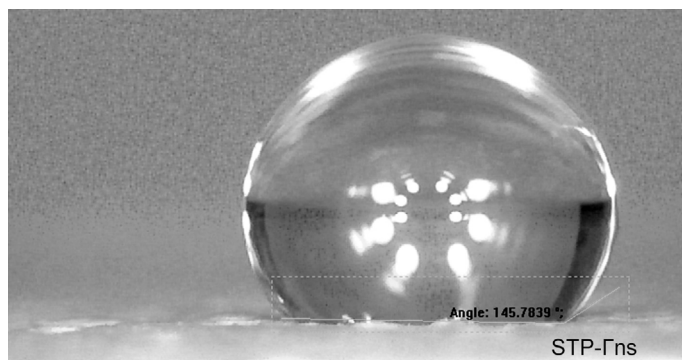
Σύνθεση 11

Μακροσκοπική παρατήρηση

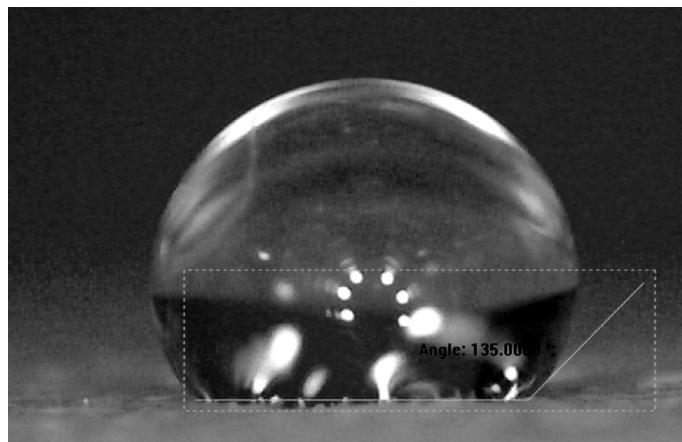
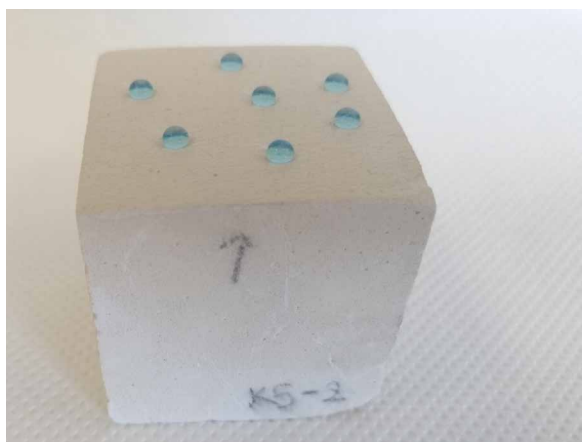
Αλφάς K5-1



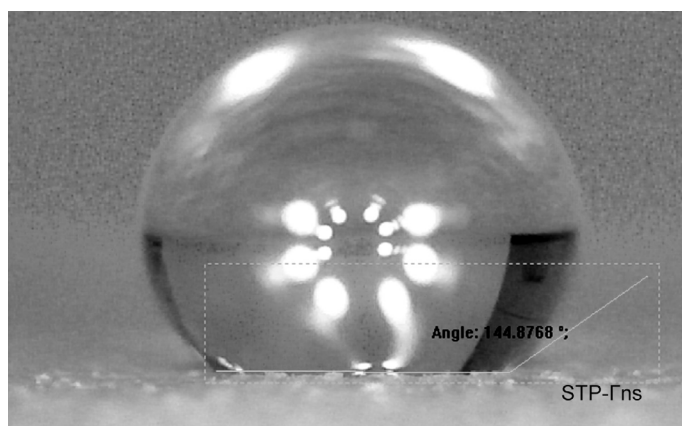
Γωνία επαφής



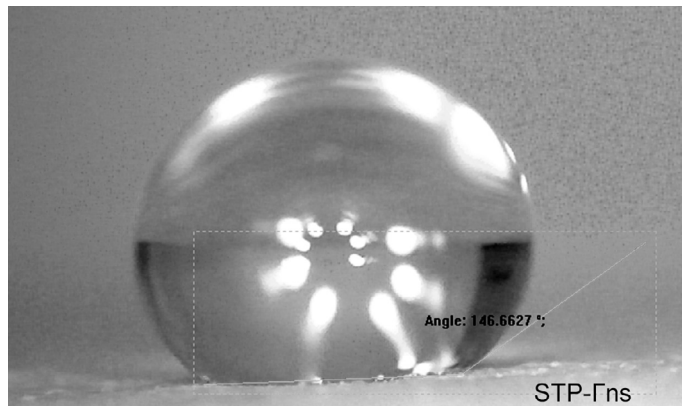
Αλφάς K5-2



Αλφάς K5-3



Αλφάς K5-6



Μικροσκοπική παρατήρηση- dino lite

untreated

treated



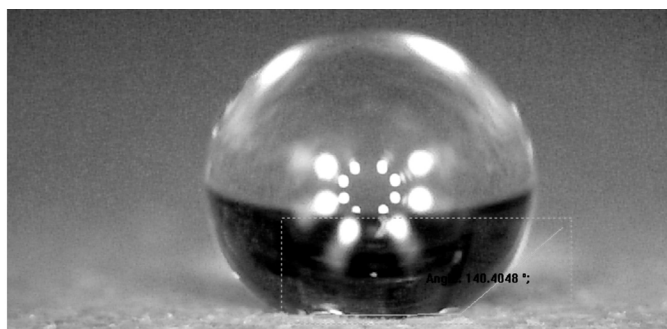
Σύνθεση 10

Μακροσκοπική παρατήρηση

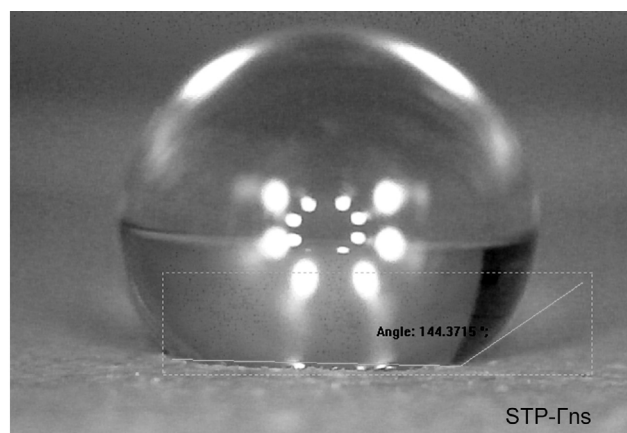
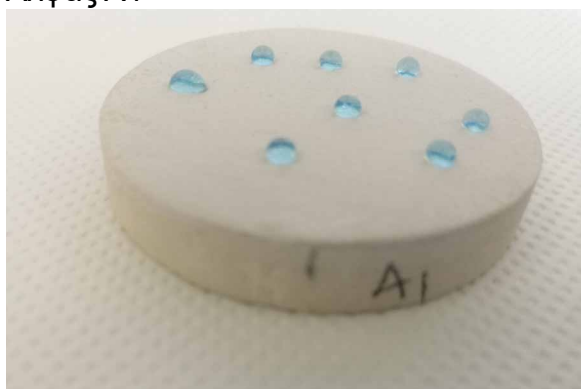
Αλφάς Κ4-5



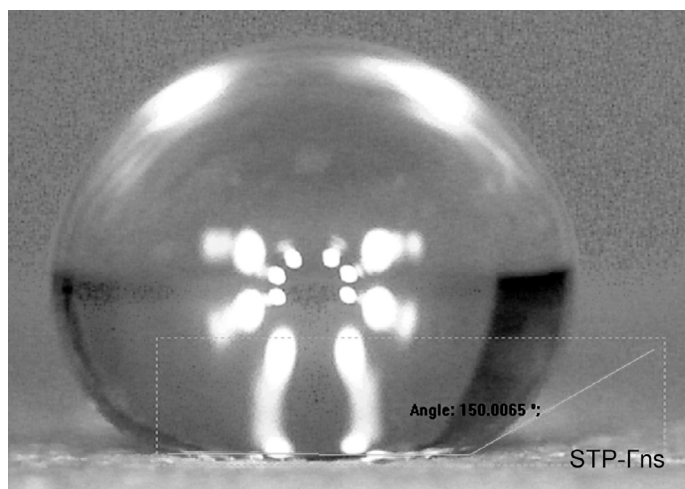
Γωνία επαφής



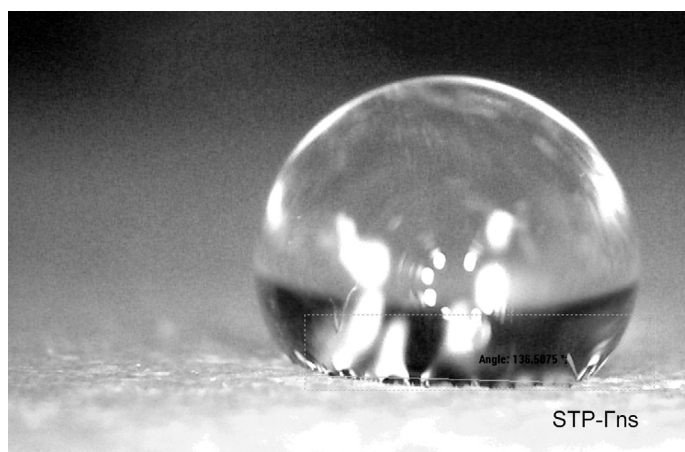
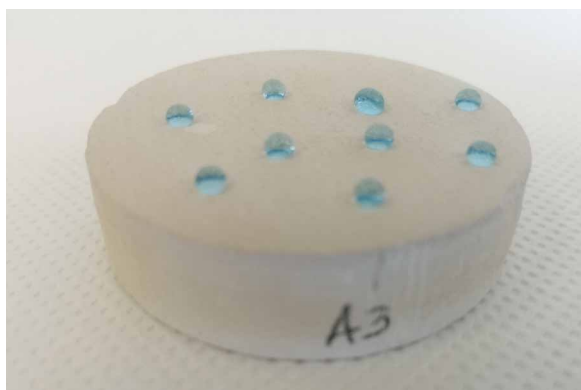
Αλφάς Α1



Αλφάς Κ5-28



Αλφάς Α3

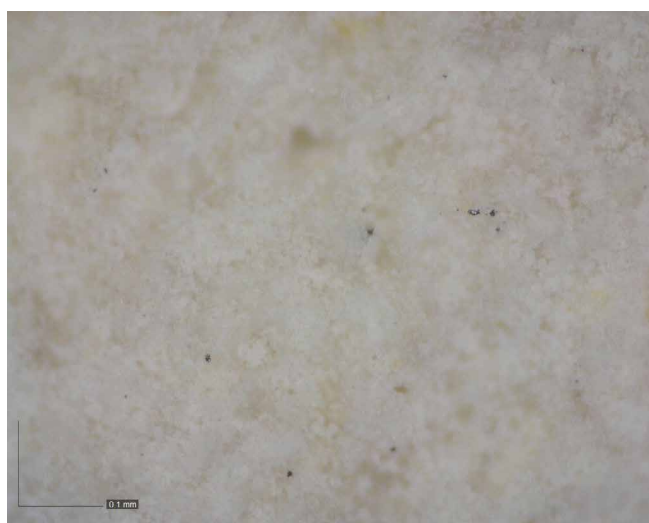
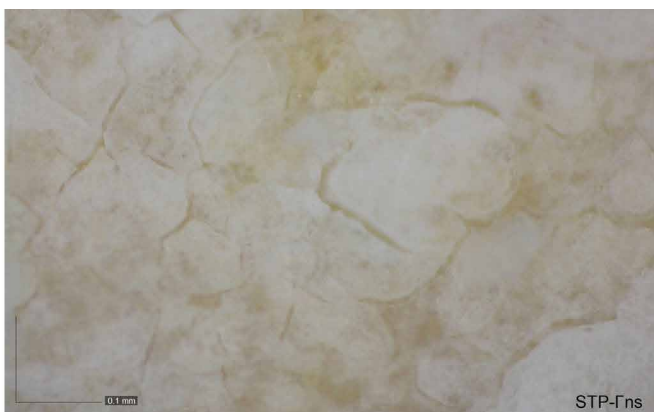




untreated



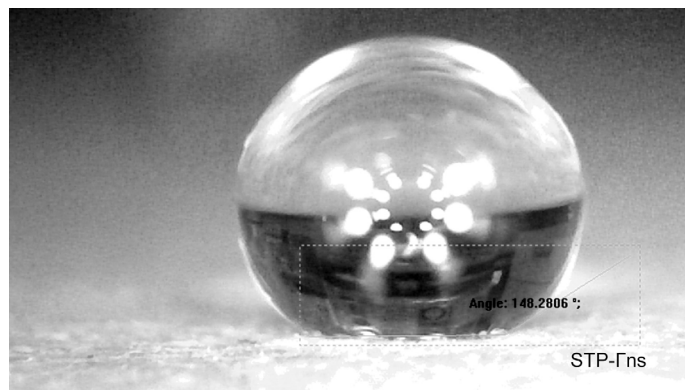
treated



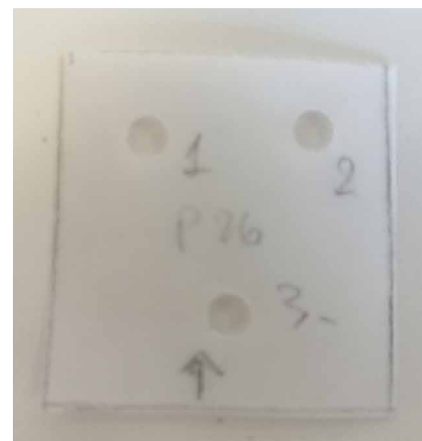
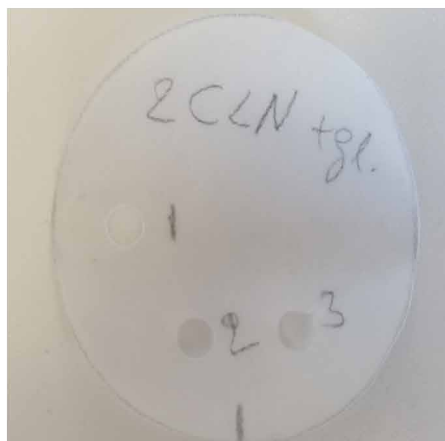
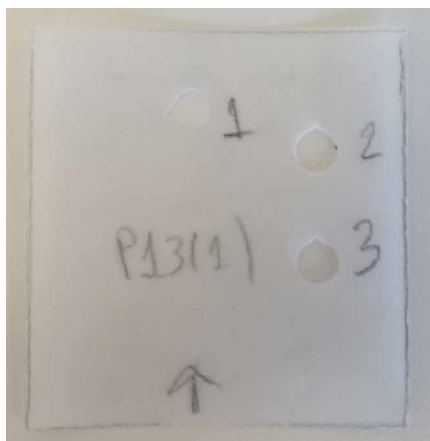
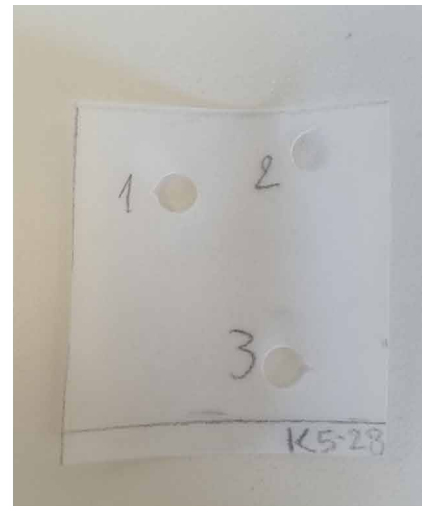
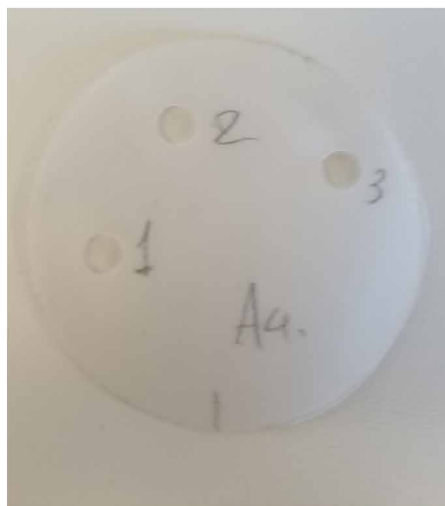
Αλφάς K5-41



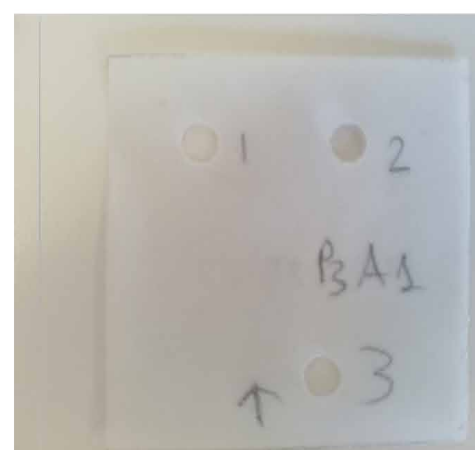
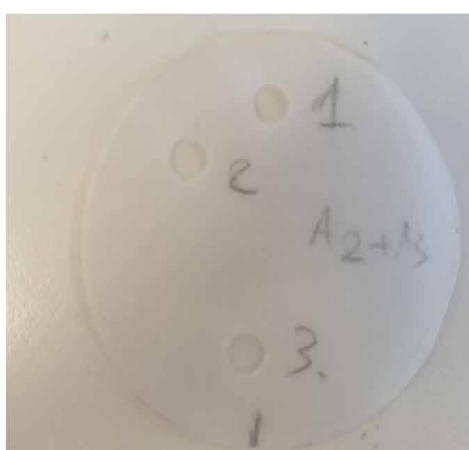
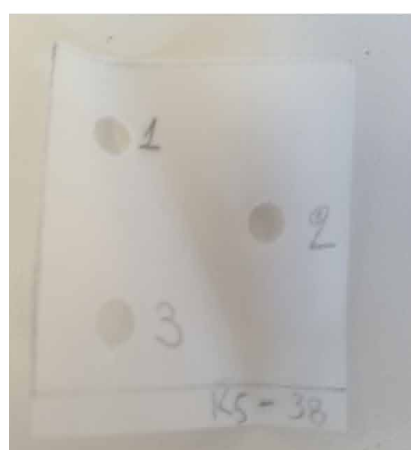
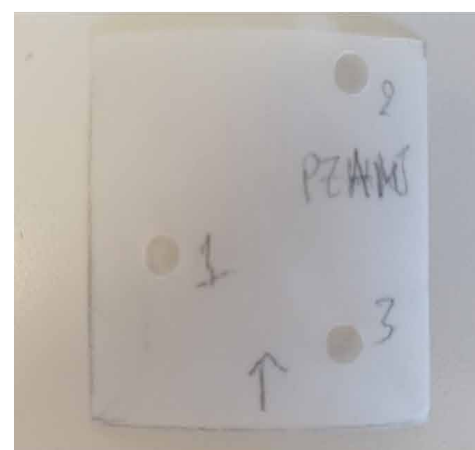
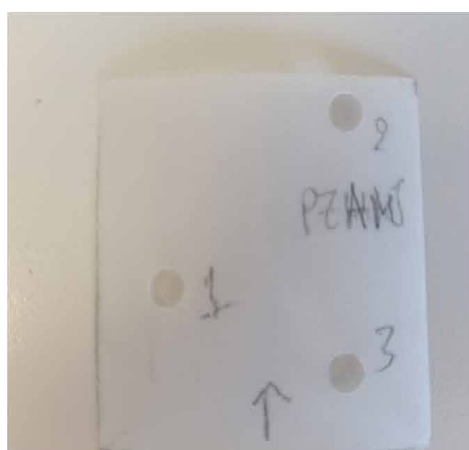
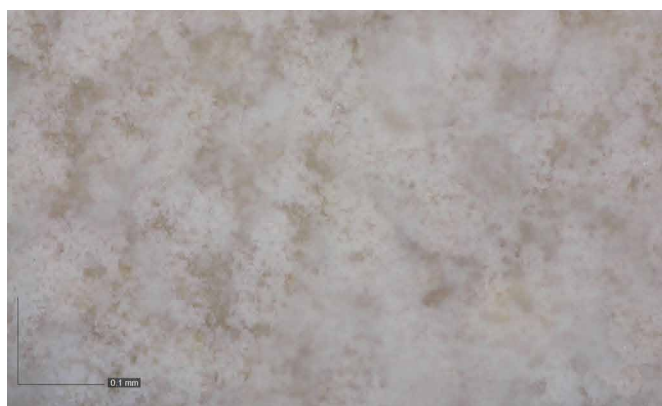
Αλφάς A5



Πατρόν με σημεία μετρήσεων για κάθε δείγμα



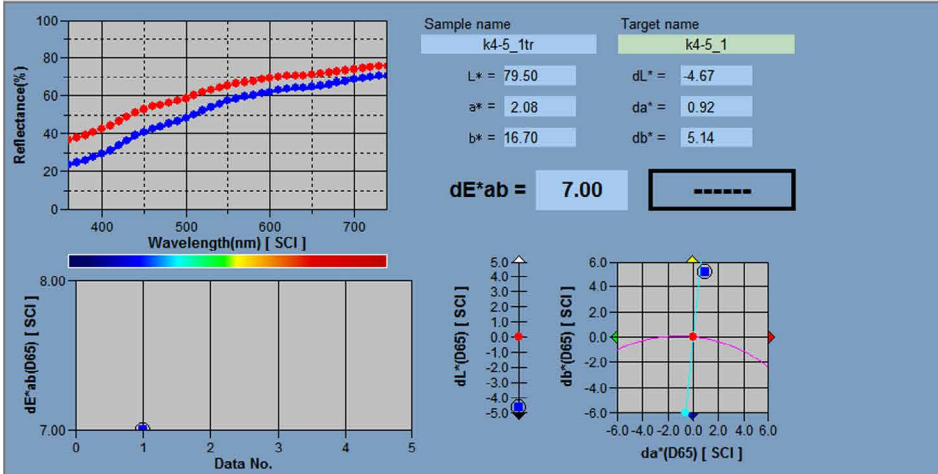
Μικροσκοπική παρατήρηση- dino lite



Χρωματόμετρο K4-5

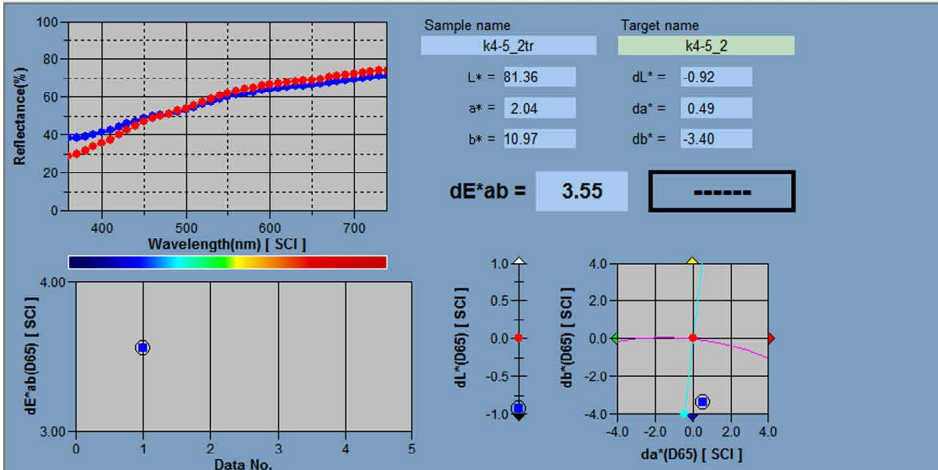
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k4-5_1	---	---	---	84.17	1.16	11.56	---	---	---
	k4-5_2	---	---	---	83.73	1.19	11.54	---	---	---
1	k4-5_1tr	1	7.00	---	79.50	2.08	16.70	-4.67	0.92	5.14
	k4-5_2tr	1	6.93	---	79.13	2.09	16.64	-4.60	0.91	5.11

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



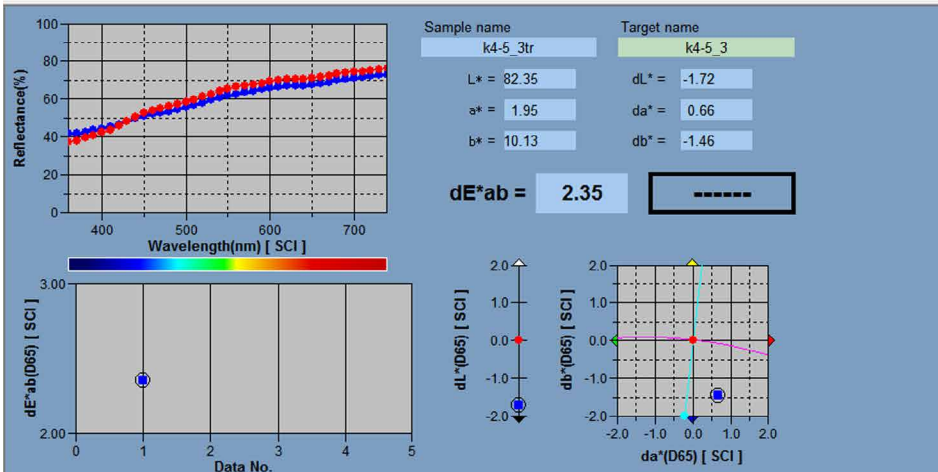
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k4-5_2	---	---	---	82.28	1.55	14.37	---	---	---
	k4-5_3	---	---	---	81.79	1.57	14.34	---	---	---
1	k4-5_2tr	2	3.55	---	81.36	2.04	10.97	-0.92	0.49	-3.40
	k4-5_3tr	2	3.54	---	80.87	2.05	10.95	-0.92	0.48	-3.39

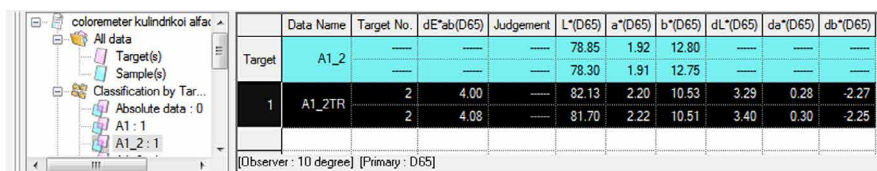
[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k4-5_3	---	---	---	84.06	1.29	11.59	---	---	---
	k4-5_4	---	---	---	83.62	1.31	11.57	---	---	---
1	k4-5_3tr	3	2.35	---	82.35	1.95	10.13	-1.72	0.66	-1.46
	k4-5_4tr	3	2.35	---	81.90	1.96	10.12	-1.73	0.65	-1.45

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]

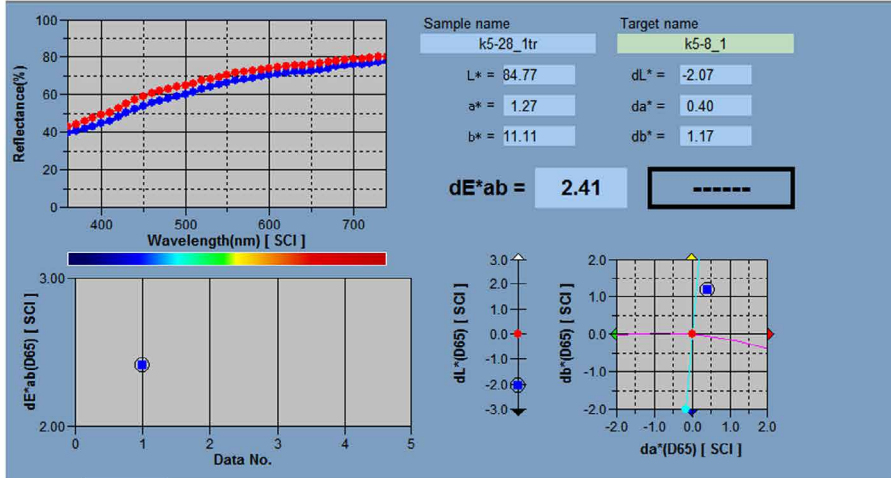




Χρωματόμετρο K5-28

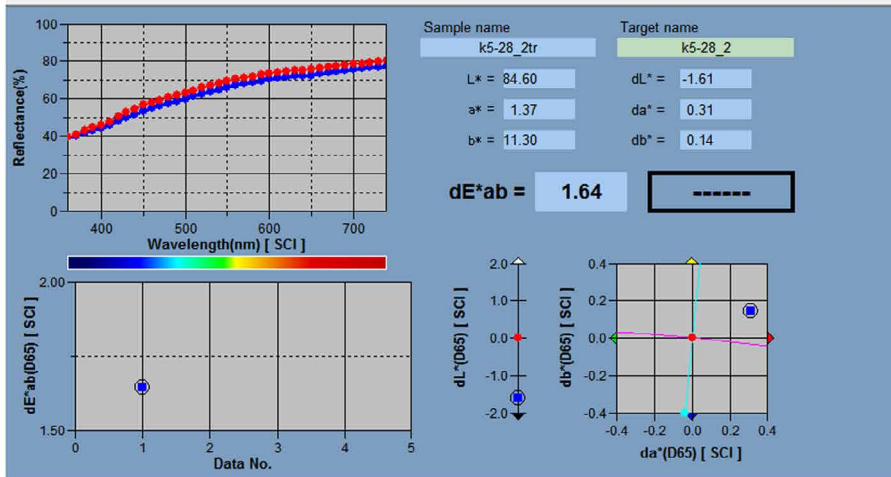
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k5-8_1	---	---	---	86.84	0.86	9.94	---	---	---
					86.39	0.88	9.94	---	---	---
1	k5-28_1tr	16	2.41	---	84.77	1.27	11.11	-2.07	0.40	1.17
		16	2.39	---	84.33	1.29	11.10	-2.06	0.40	1.16

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



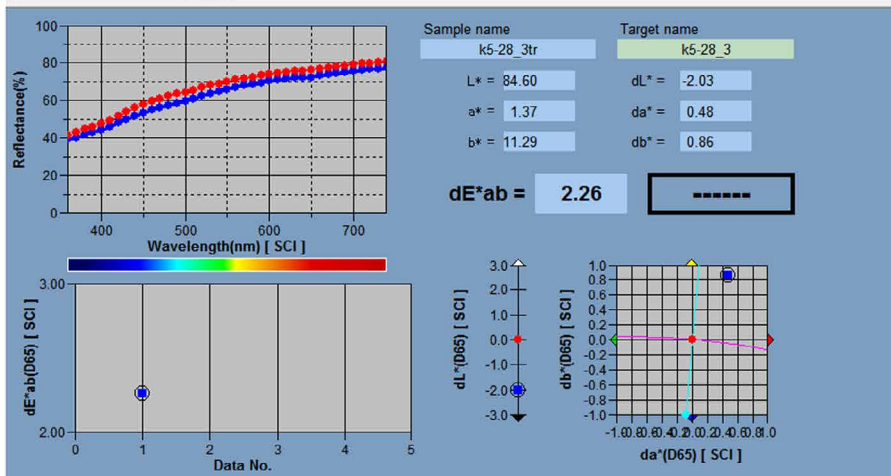
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k5-28_2	---	---	---	86.21	1.06	11.15	---	---	---
					85.75	1.08	11.14	---	---	---
1	k5-28_2tr	17	1.64	---	84.60	1.37	11.30	-1.61	0.31	0.14
		17	1.62	---	84.17	1.39	11.29	-1.58	0.32	0.15

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k5-28_3	---	---	---	86.64	0.90	10.43	---	---	---
					86.19	0.92	10.44	---	---	---
1	k5-28_3tr	18	2.26	---	84.60	1.37	11.29	-2.03	0.48	0.86
		18	2.24	---	84.17	1.39	11.27	-2.02	0.47	0.83

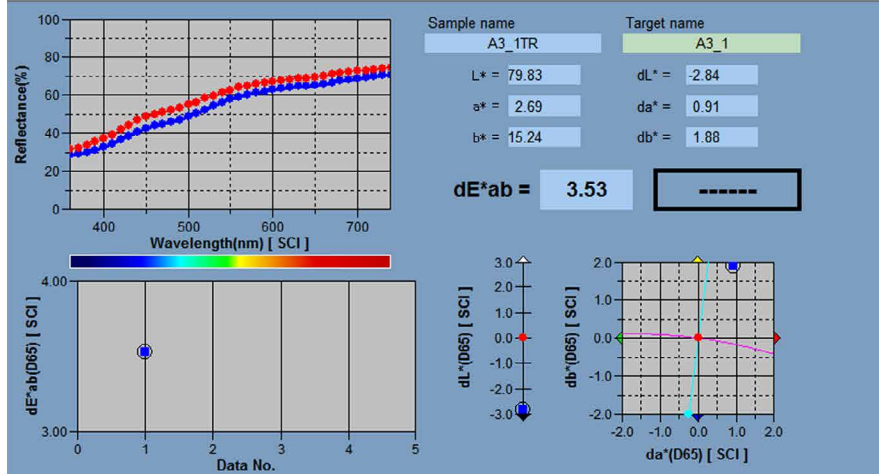
[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



Χρωματόμετρο A3

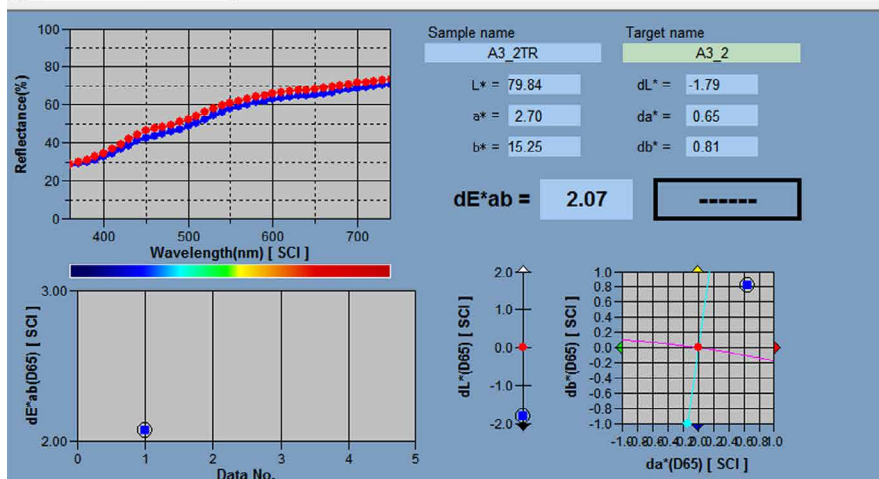
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	A3_1	---	---	---	82.67	1.77	13.36	---	---	---
	A3_1TR	10	3.53	---	79.83	2.69	15.24	-2.84	0.91	1.88
	A3_1TR	10	3.50	---	79.40	2.70	15.20	-2.81	0.91	1.87

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



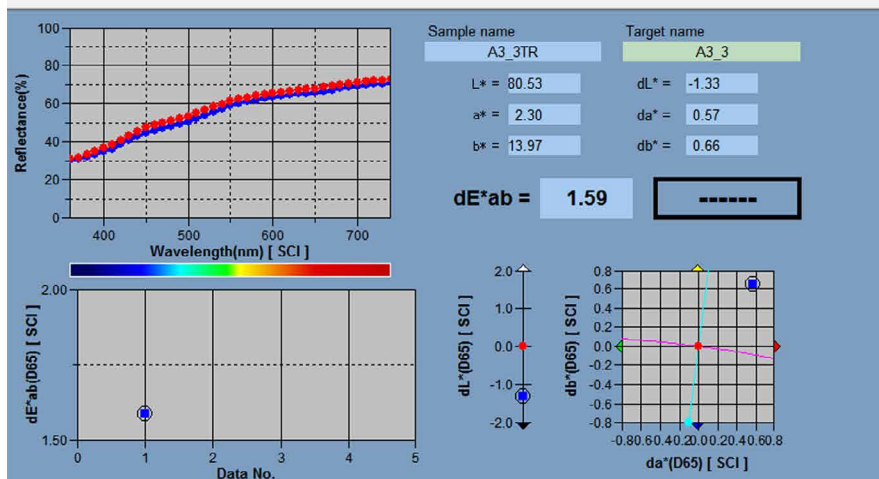
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	A3_2	---	---	---	81.63	2.05	14.44	---	---	---
	A3_2TR	11	2.07	---	79.84	2.70	15.25	-1.79	0.65	0.81
	A3_2TR	11	2.06	---	79.41	2.72	15.20	-1.79	0.64	0.80

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]

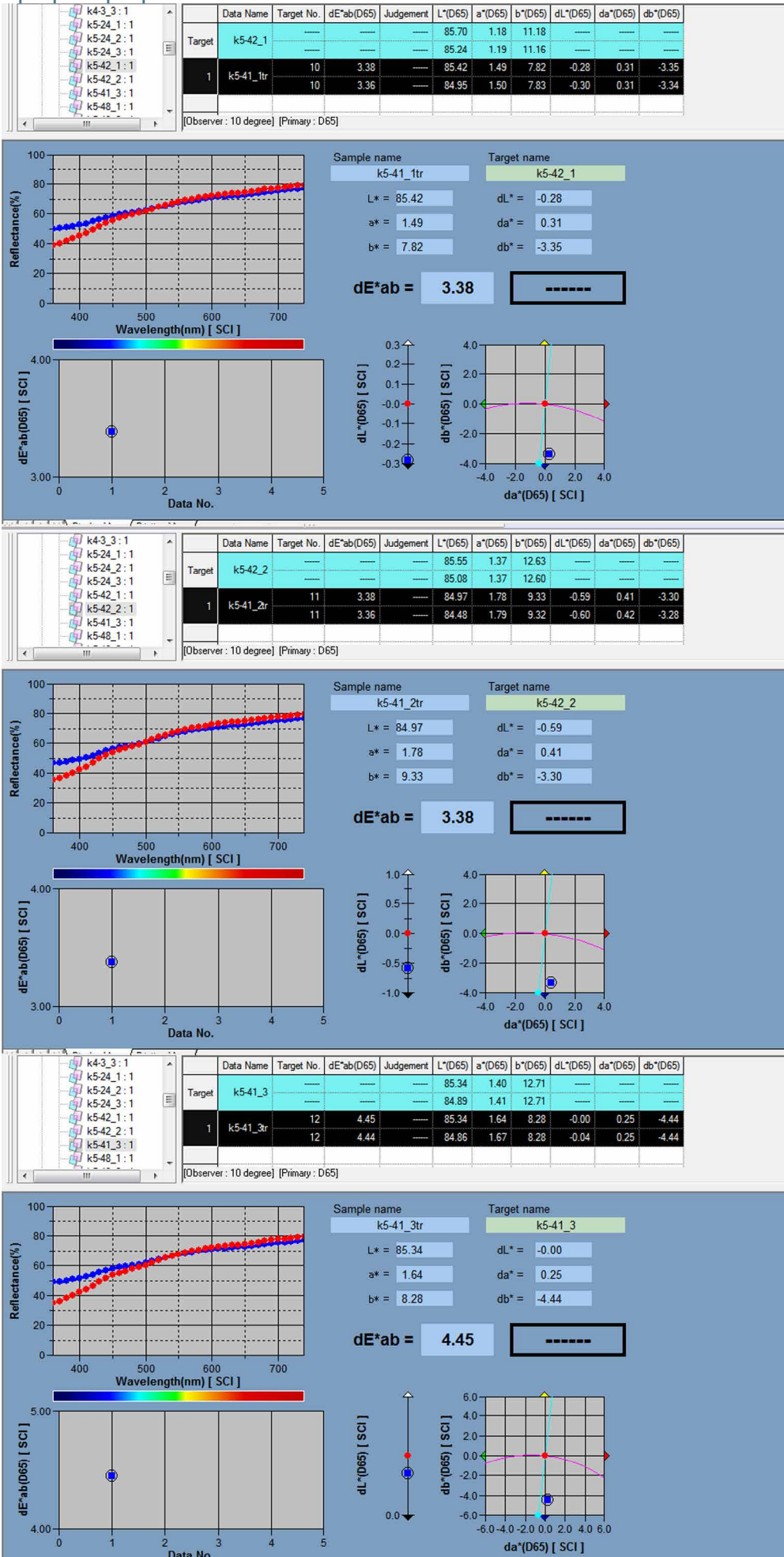


	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	A3_3	---	---	---	81.86	1.73	13.31	---	---	---
	A3_3TR	12	1.59	---	80.53	2.30	13.97	-1.33	0.57	0.66
	A3_3TR	12	1.57	---	80.12	2.32	13.92	-1.32	0.57	0.63

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



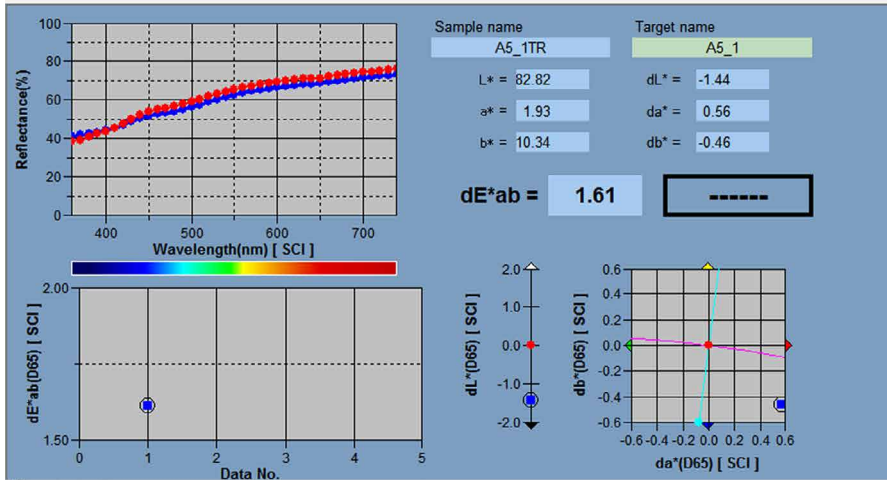
Χρωματόμετρο K5-41



Χρωματόμετρο A5

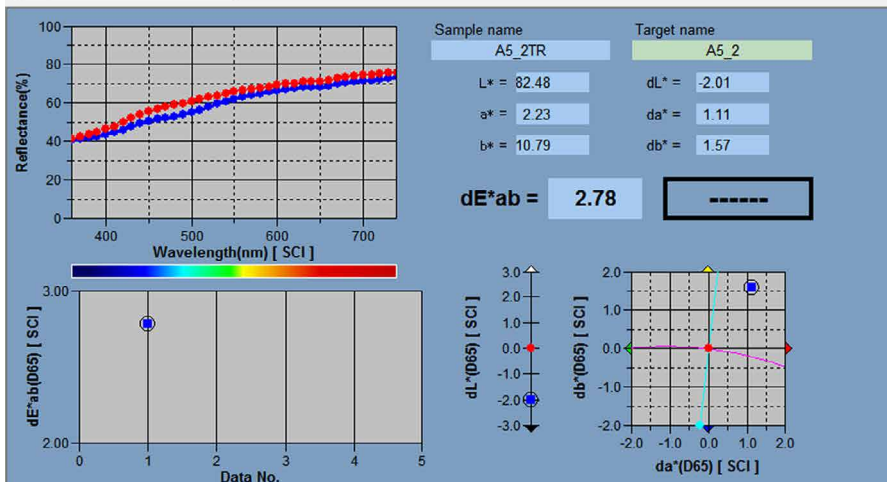
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
	Target	A5_1			84.26	1.37	10.80			
					83.83	1.38	10.80			
1	A5_1TR	7	1.61		82.82	1.93	10.34	-1.44	0.56	-0.46
		7	1.63		82.38	1.96	10.32	-1.45	0.57	-0.48

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



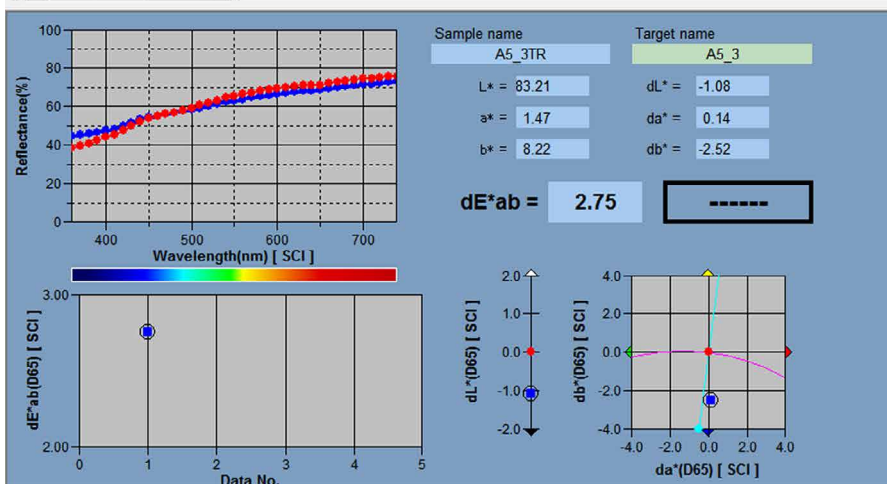
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
	Target	A5_2			84.48	1.12	9.22			
					84.05	1.13	9.23			
1	A5_2TR	8	2.78		82.48	2.23	10.79	-2.01	1.11	1.57
		8	2.77		82.03	2.23	10.77	-2.02	1.10	1.54

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



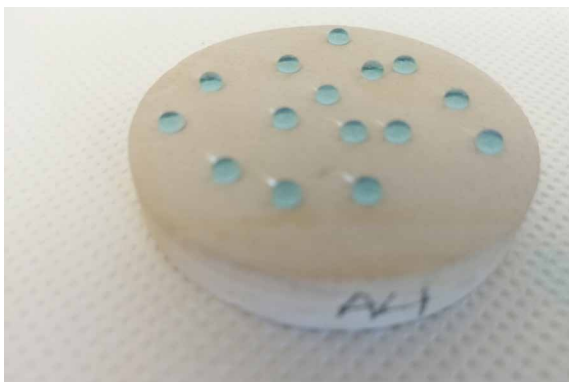
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
	Target	A5_3			84.29	1.33	10.74			
					83.84	1.34	10.72			
1	A5_3TR	9	2.75		83.21	1.47	8.22	-1.08	0.14	-2.52
		9	2.75		82.74	1.49	8.20	-1.10	0.15	-2.52

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]

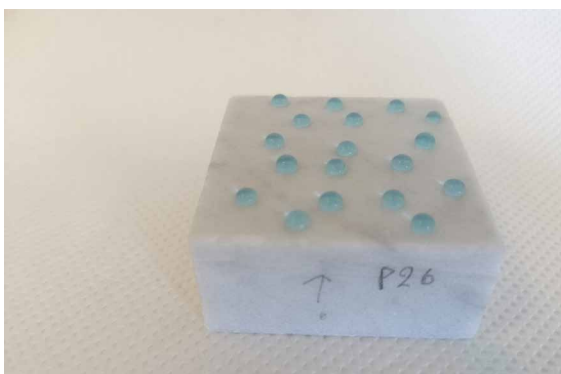


Σύνθεση 9

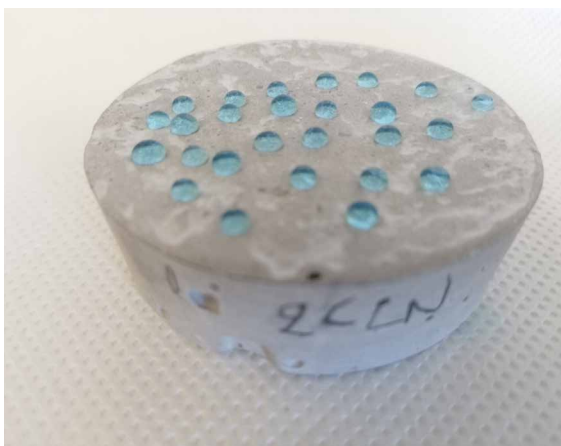
Μακροσκοπική παρατήρηση
Αλφάς Α4



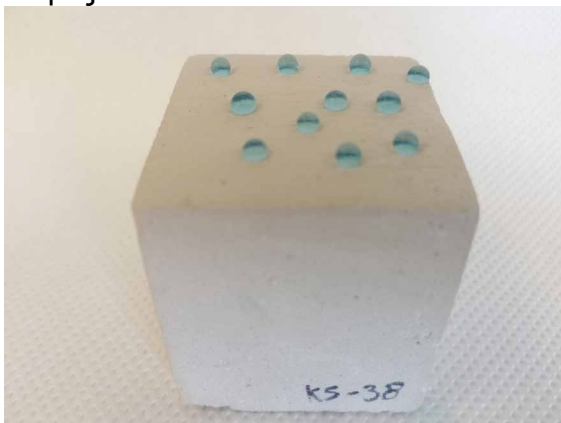
Μάρμαρο P26



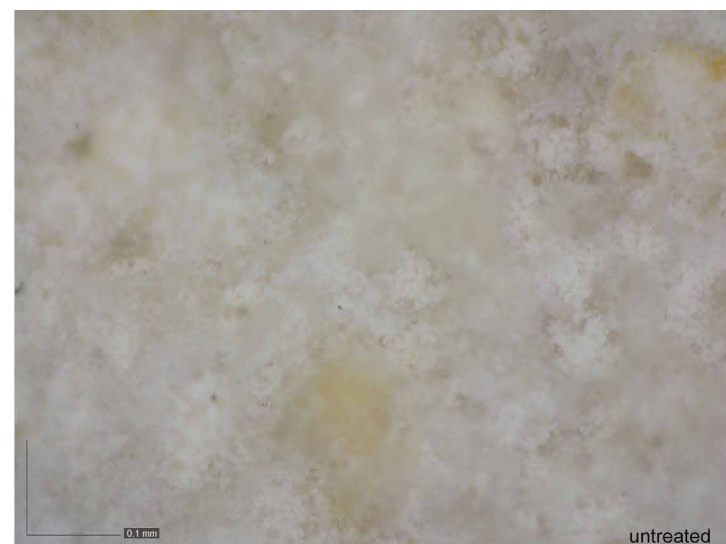
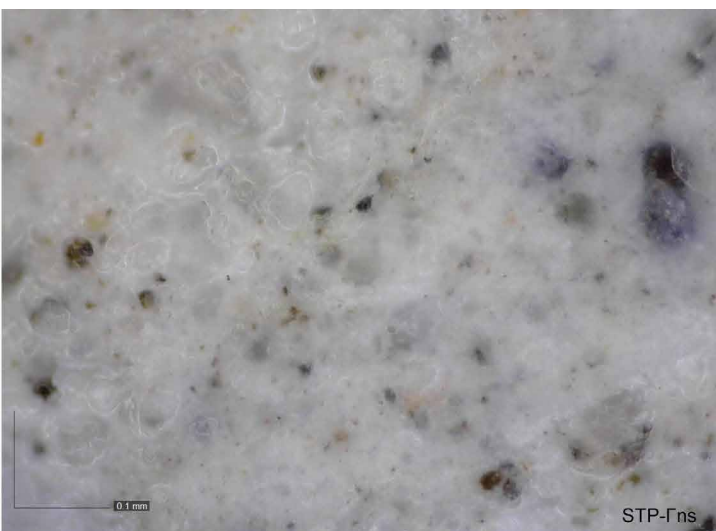
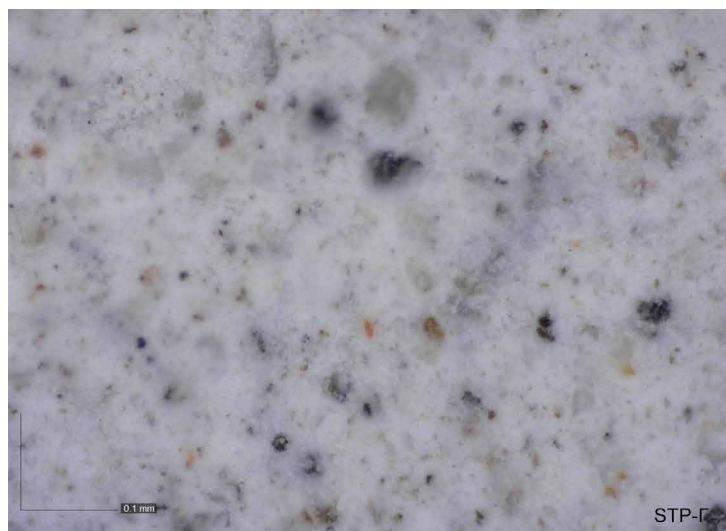
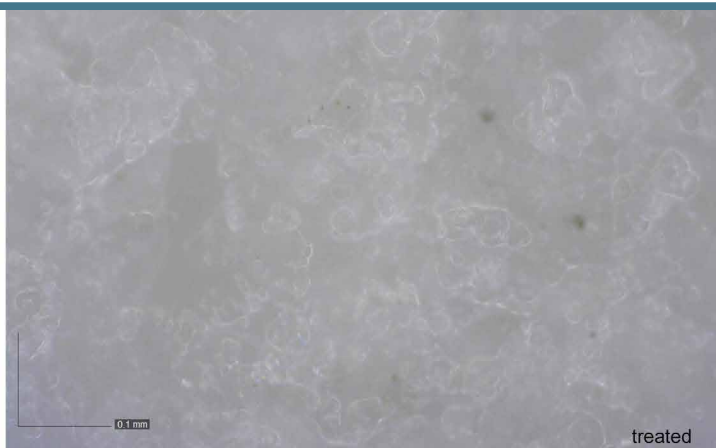
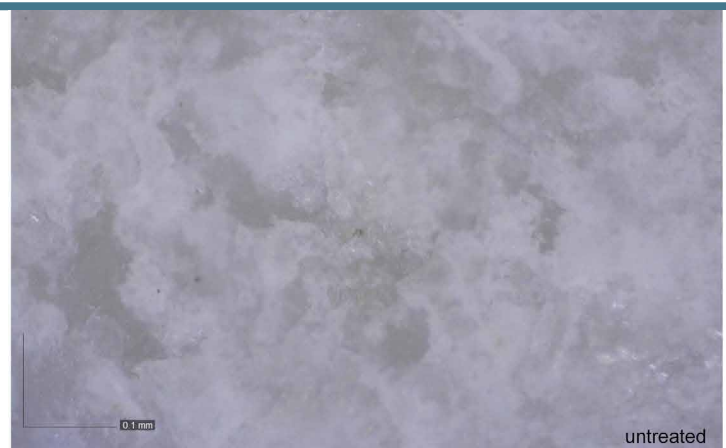
Τσιμεντοκονίαμα 3CLN



Αλφάς K5-38

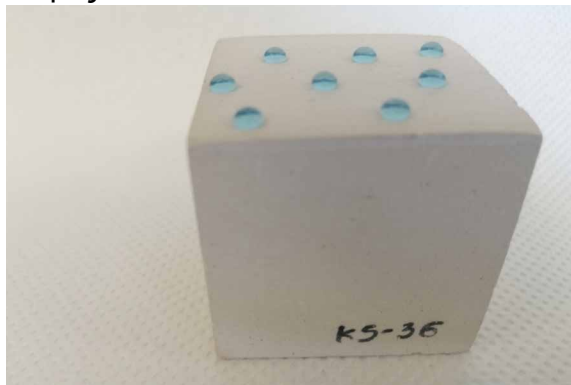


Μικροσκοπική παρατήρηση- dino lite

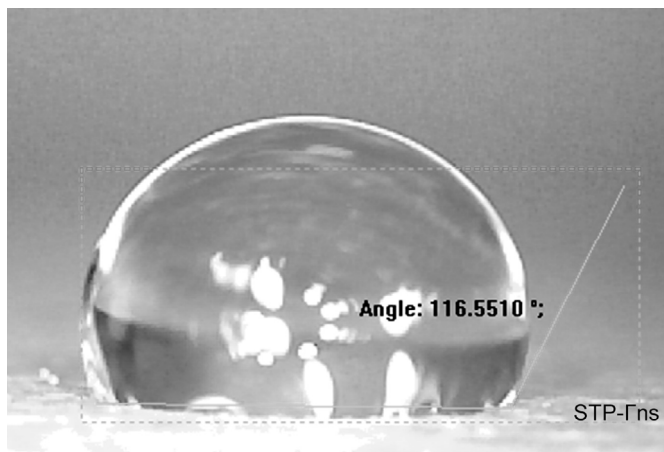


Μακροσκοπική παρατήρηση

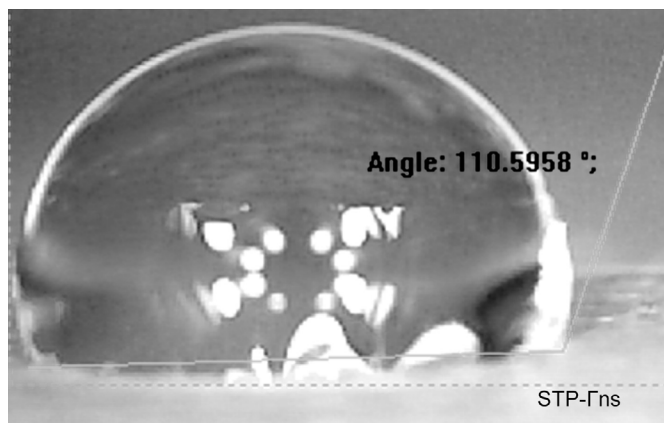
Αλφάς K5-36



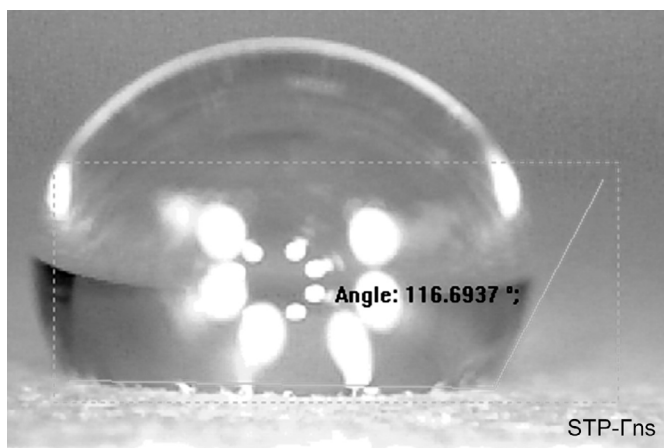
Γωνία επαφής



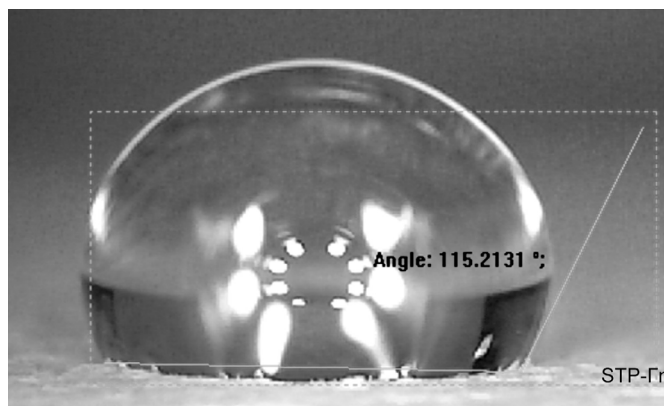
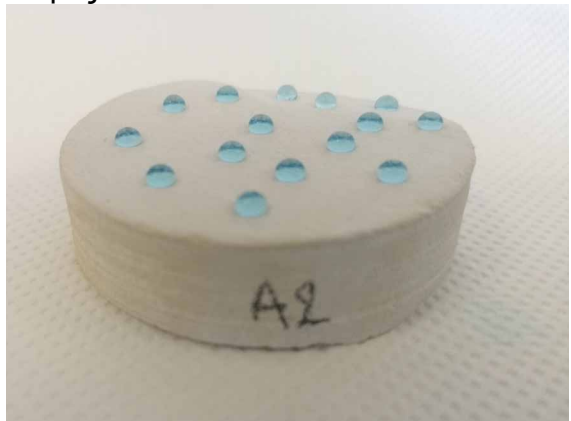
Αλφάς K5-39



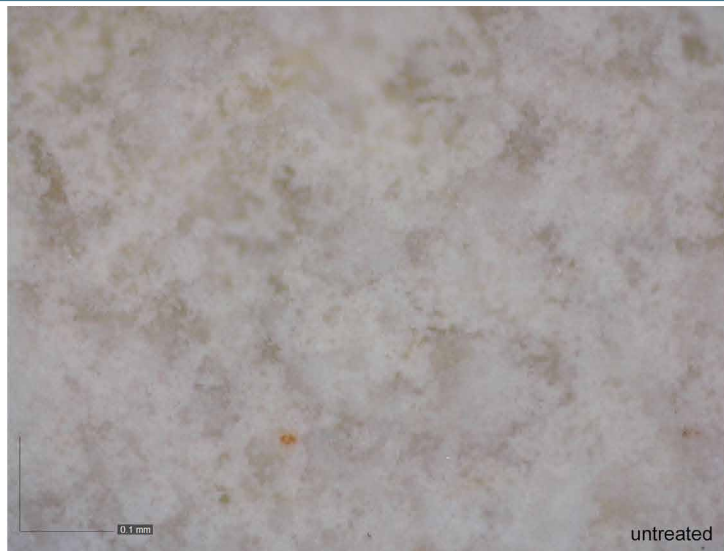
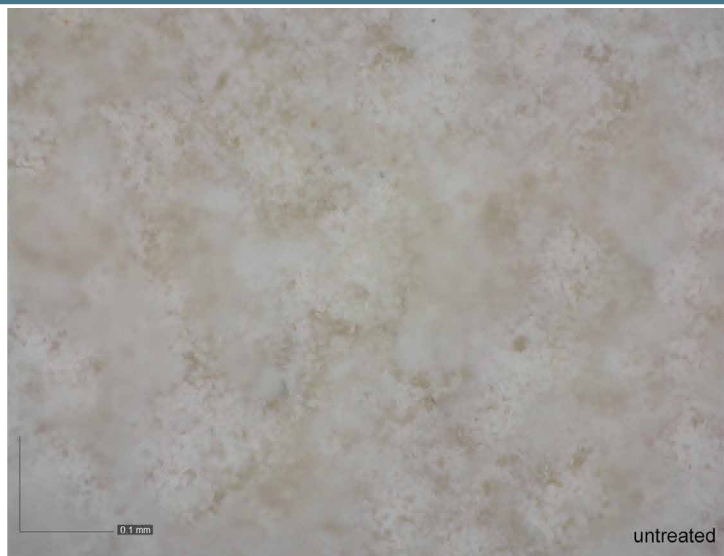
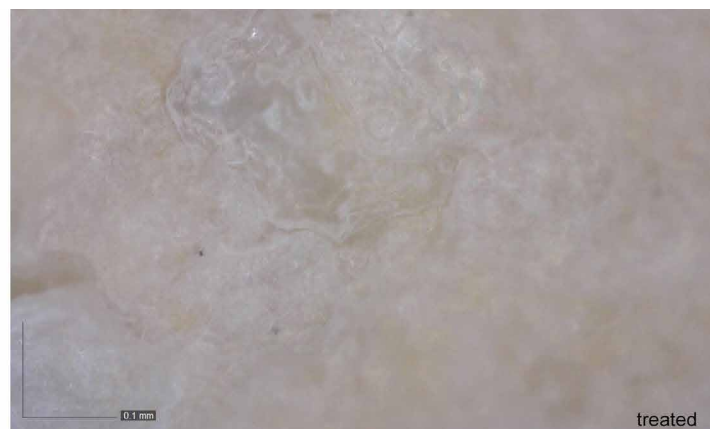
Αλφάς K5-29



Αλφάς A2



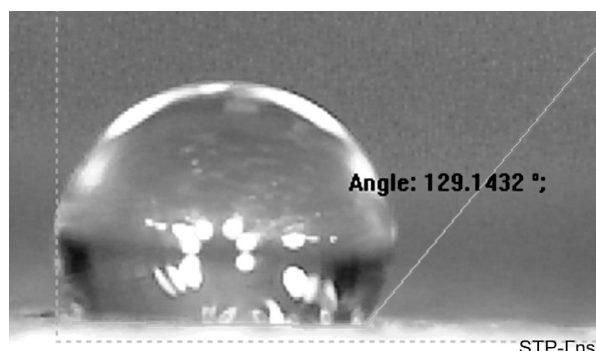
Μικροσκοπική παρατήρηση- dino lite



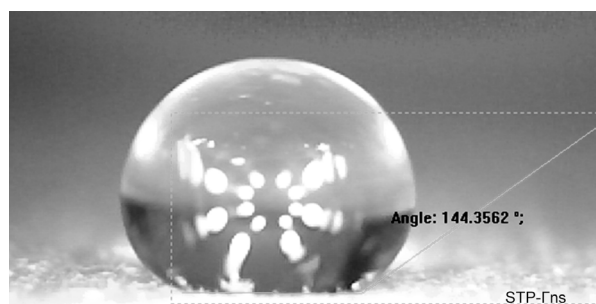
Μακροσκοπική παρατήρηση
Τσιμεντοκονίαμα 1CLNmr



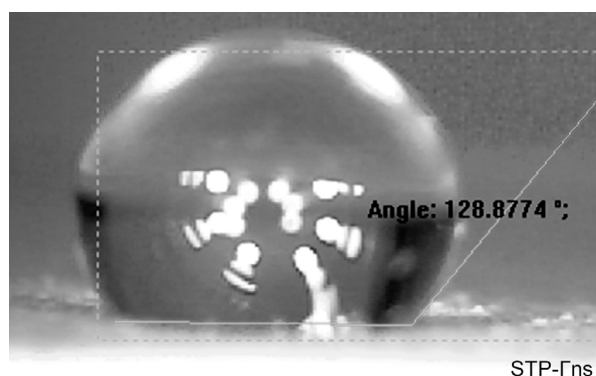
Γωνία επαφής



Μάρμαρο P13(1)



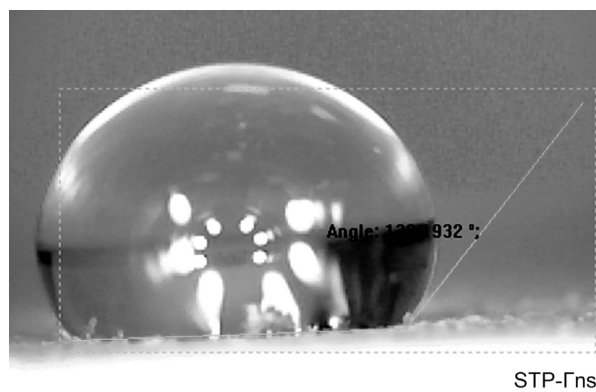
Μάρμαρο PZAMJ



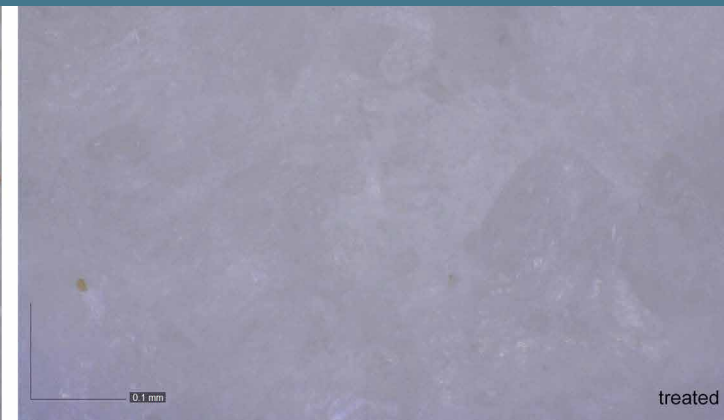
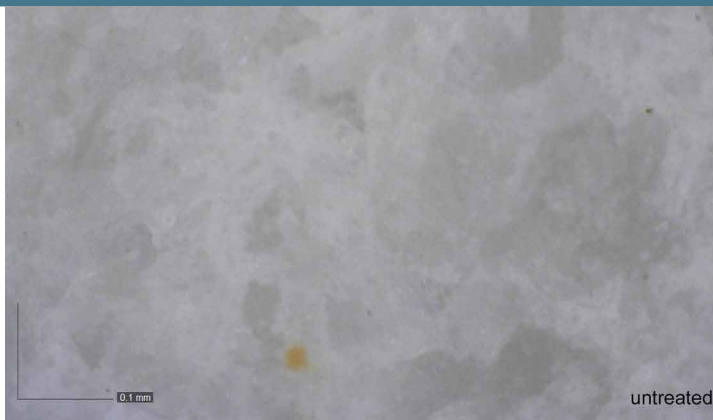
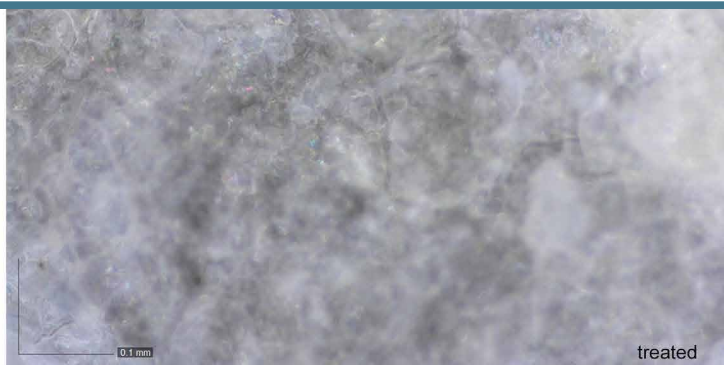
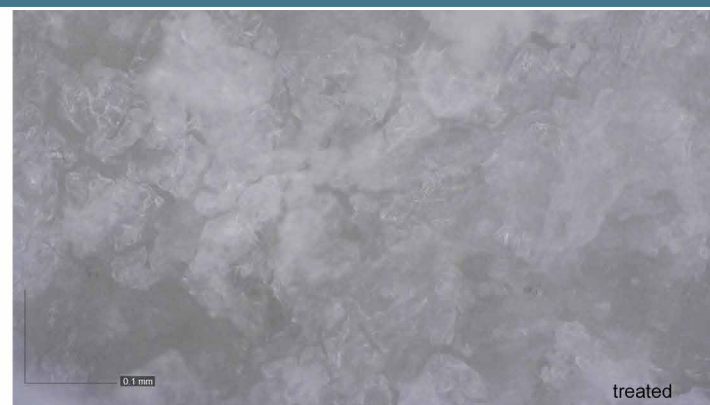
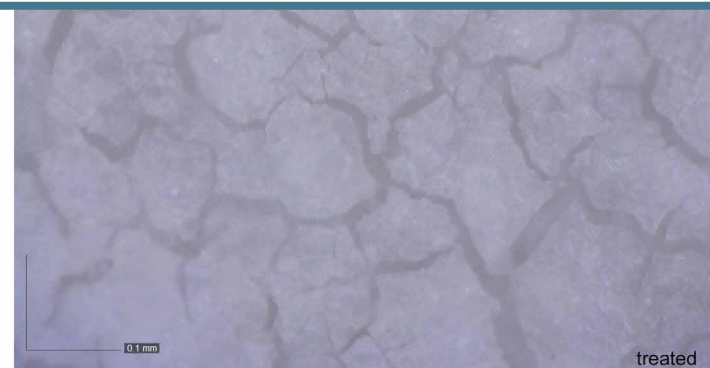
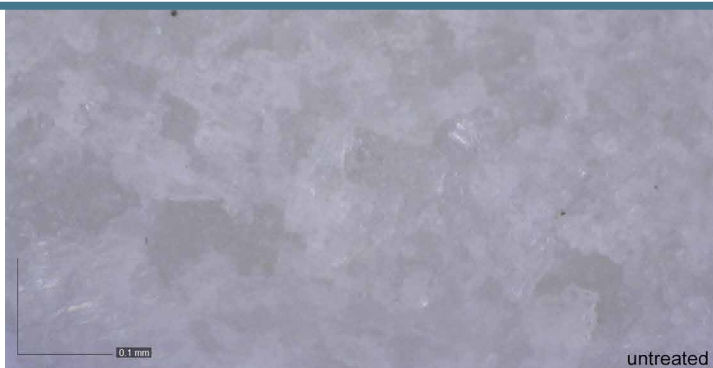
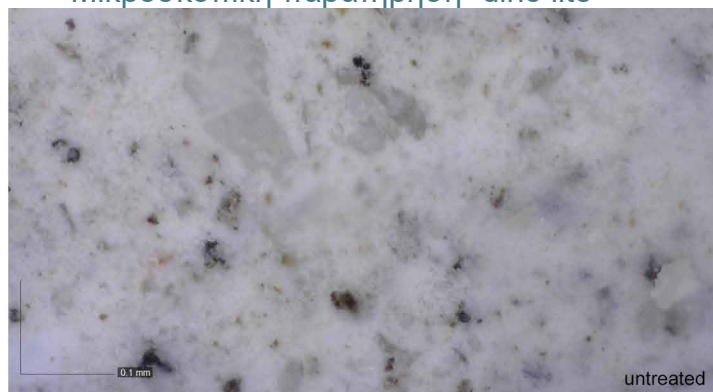
Τσιμεντοκονίαμα 2CLN+gl



Μάρμαρο P3A1



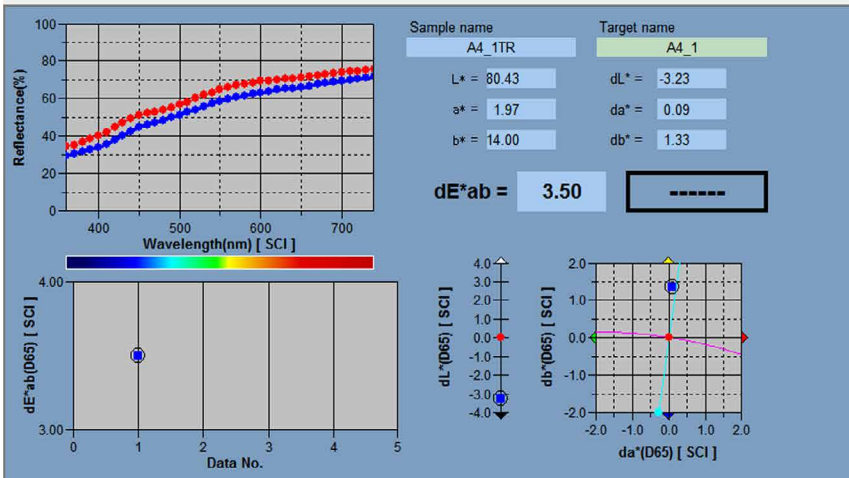
Μικροσκοπική παρατήρηση- dino lite



Χρωματόμετρο A4

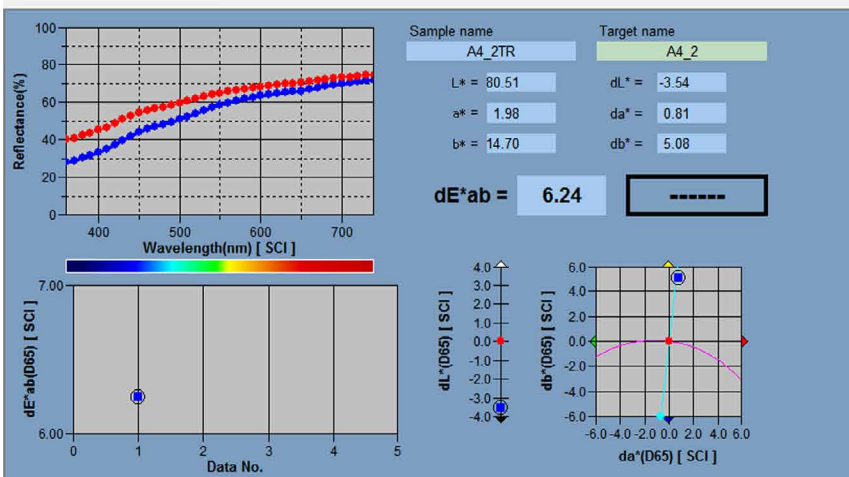
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	A4_1	---	---	---	83.67	1.88	12.67	---	---	---
	A4_1TR	13	3.50	---	80.43	1.97	14.00	-3.23	0.09	1.33
1	A4_1TR	13	3.48	---	79.99	2.00	13.98	-3.21	0.12	1.33

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



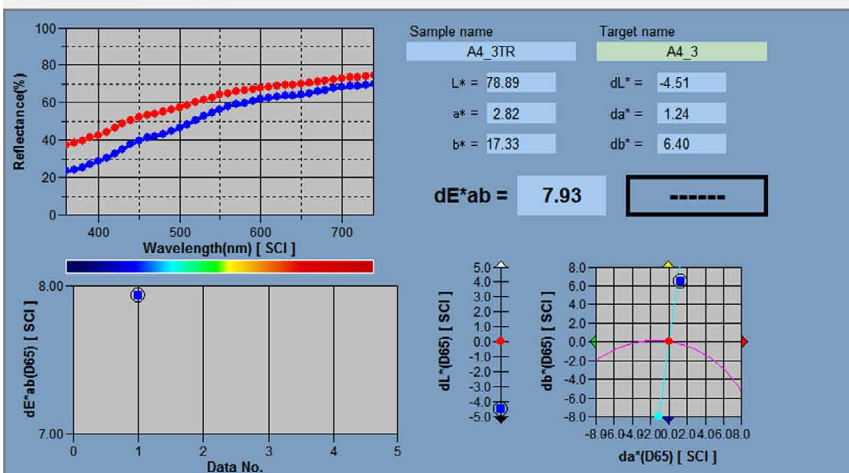
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	A4_2	---	---	---	84.06	1.17	9.62	---	---	---
	A4_2TR	14	6.24	---	80.51	1.98	14.70	-3.54	0.81	5.08
1	A4_2TR	14	6.18	---	80.10	2.00	14.66	-3.48	0.83	5.04

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	A4_3	---	---	---	83.41	1.58	10.93	---	---	---
	A4_3TR	15	7.93	---	78.89	2.82	17.33	-4.51	1.24	6.40
1	A4_3TR	15	7.93	---	78.49	2.83	17.32	-4.47	1.24	6.43

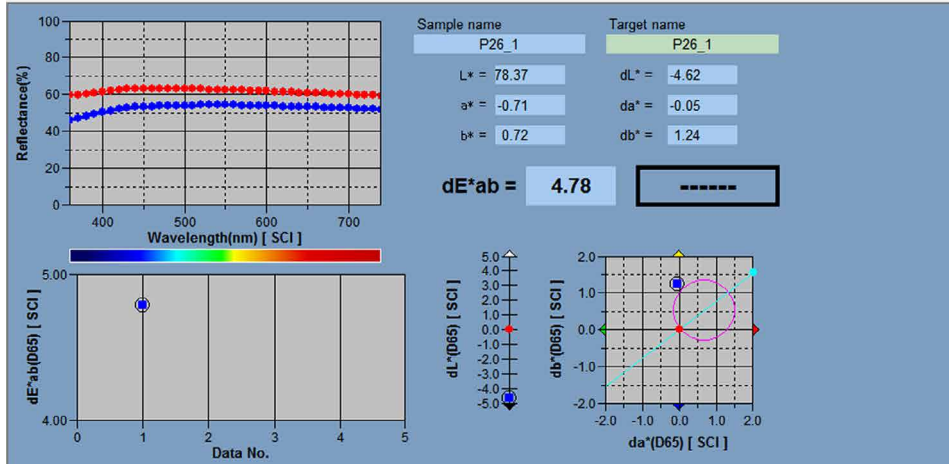
[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



Χρωματόμετρο P26

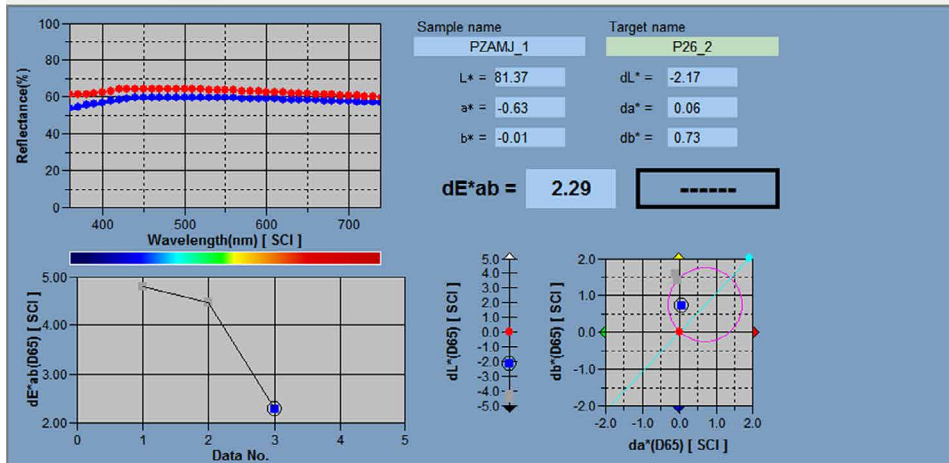
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	P26_1	---	---	---	82.99	-0.67	-0.51	---	---	---
	P13(1)_1	---	---	---	82.51	-0.65	-0.42	---	---	---
	P13(1)_2 : 1	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	P13(1)_3 : 1	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1	P26_1	4	4.78	---	78.37	-0.71	0.72	-4.62	-0.05	1.24
	P26_1 : 1	4	4.97	---	77.70	-0.68	0.83	-4.82	-0.03	1.25

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



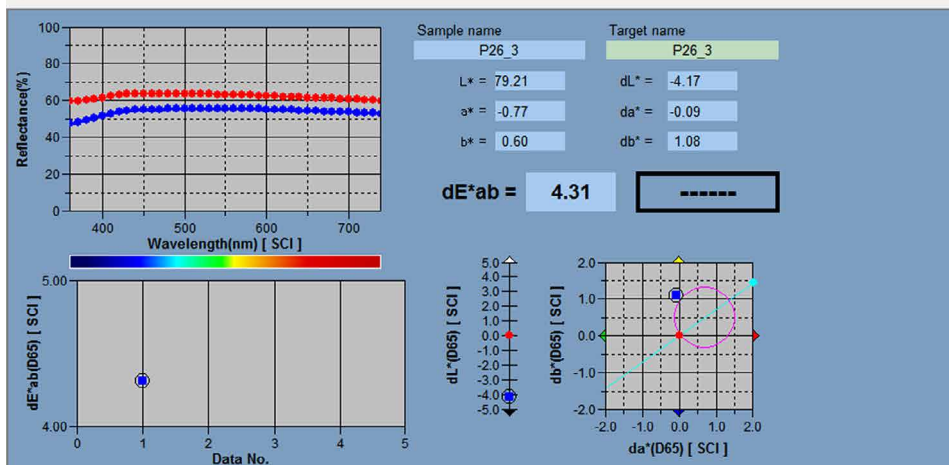
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	P26_2	---	---	---	83.53	-0.70	-0.74	---	---	---
	P13(1)_3 : 1	---	---	---	82.97	-0.66	-0.65	---	---	---
	P26_1 : 1	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	P26_2 : 3	---	---	---	---	---	---	---	---	---
3	PZAMJ_1	6	2.29	---	81.37	-0.63	-0.01	-2.17	0.06	0.73
	P13(2)_1 : 0	6	2.18	---	80.91	-0.61	0.07	-2.06	0.05	0.72

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	P26_3	---	---	---	83.39	-0.68	-0.49	---	---	---
	P13(1)_1	---	---	---	82.90	-0.65	-0.39	---	---	---
	P13(1)_2 : 1	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	P13(1)_3 : 1	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1	P26_3	5	4.31	---	79.21	-0.77	0.60	-4.17	-0.09	1.08
	P26_1 : 1	5	4.54	---	78.49	-0.74	0.70	-4.41	-0.09	1.09

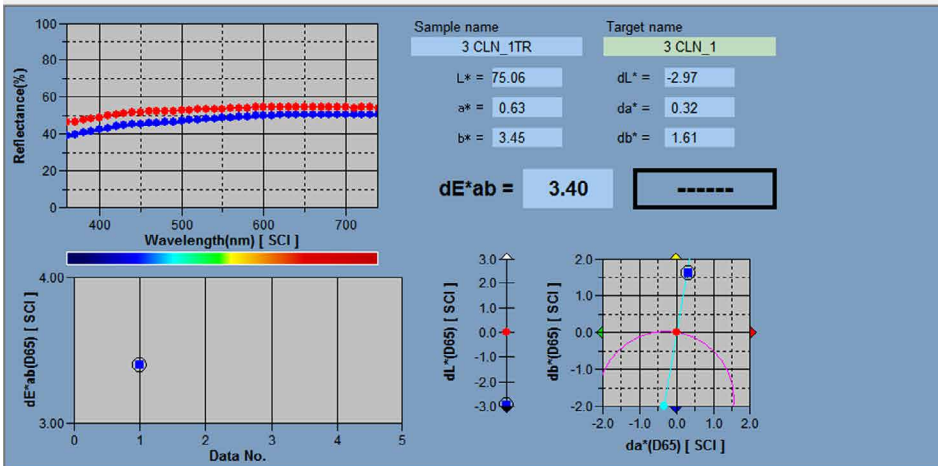
[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



Χρωματόμετρο 3CLN

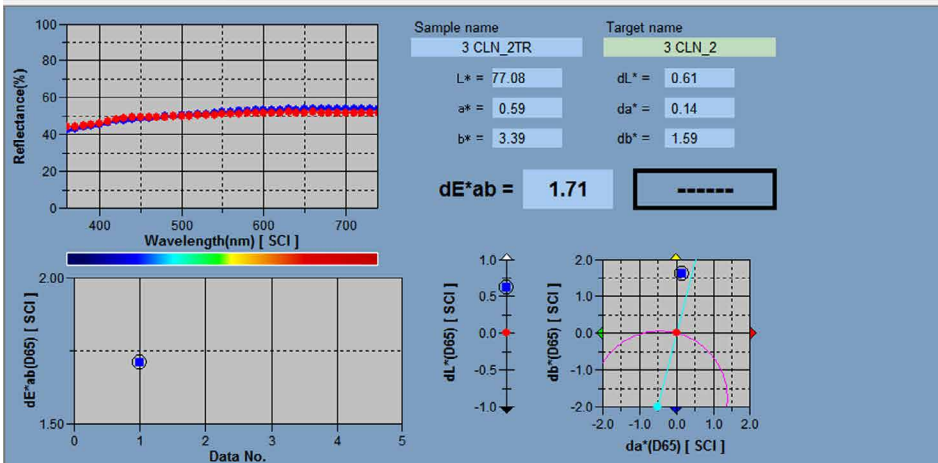
Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	3 CLN_1	---	---	78.04	0.31	1.84	---	---	---
1	3 CLN_1TR	17	3.40	75.06	0.63	3.45	-2.97	0.32	1.61
	CLN_1TR	17	3.60	74.42	0.65	3.55	-3.20	0.30	1.62

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



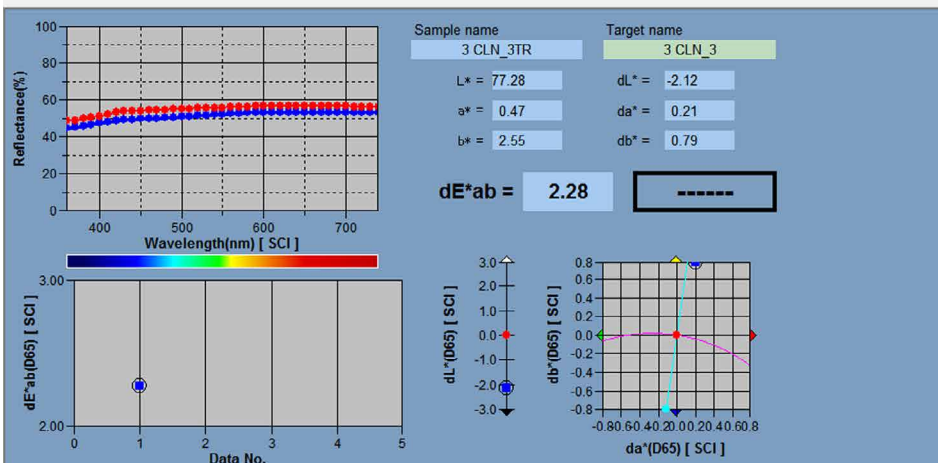
Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	3 CLN_2	---	---	76.46	0.45	1.80	---	---	---
1	3 CLN_2TR	18	1.71	77.08	0.59	3.39	0.61	0.14	1.59
	CLN_2TR	18	1.70	76.38	0.61	3.50	0.45	0.14	1.63

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	3 CLN_3	---	---	79.40	0.26	1.76	---	---	---
1	3 CLN_3TR	19	2.28	77.28	0.47	2.55	-2.12	0.21	0.79
	CLN_3TR	19	2.64	76.45	0.50	2.69	-2.49	0.22	0.83

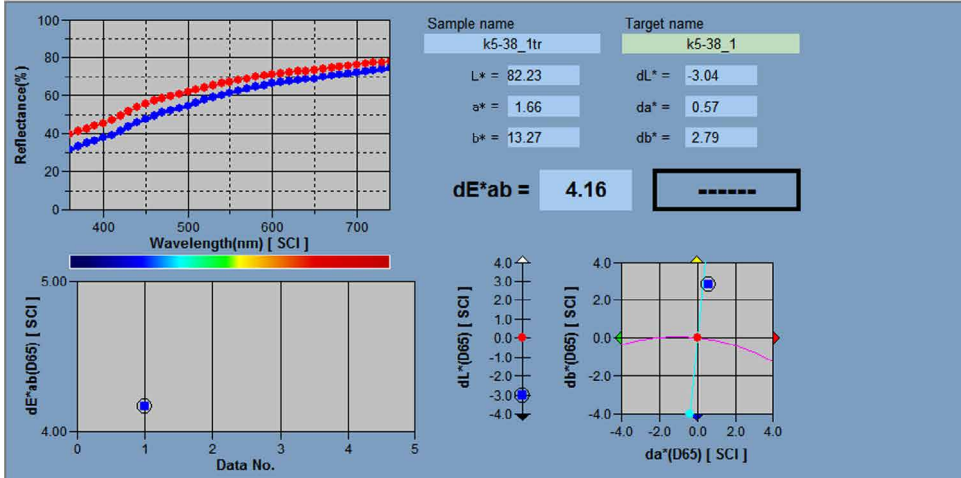
[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



Χρωματόμετρο K5-38

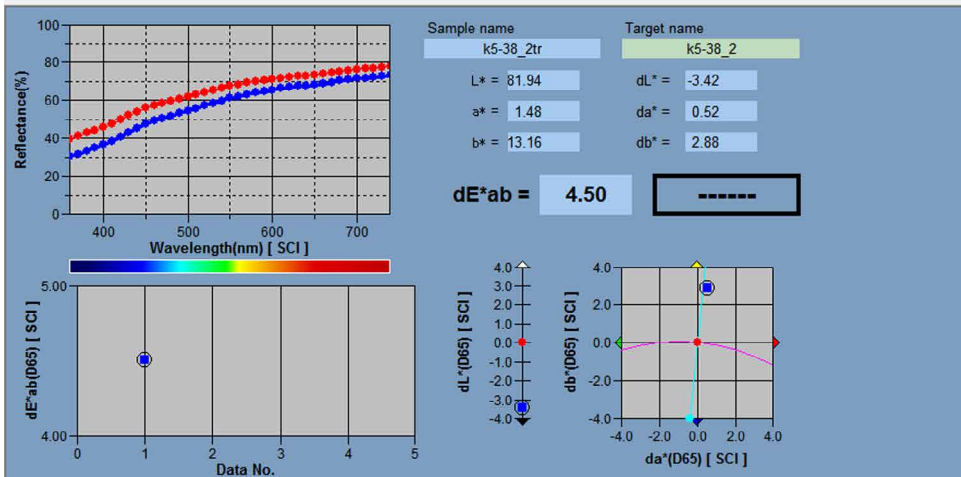
Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k5-38_1	---	---	85.27	1.08	10.48	---	---	---
		---	---	84.92	1.08	10.46	---	---	---
1	k5-38_1tr	28	4.16	82.23	1.66	13.27	-3.04	0.57	2.79
		28	4.23	81.80	1.67	13.25	-3.12	0.59	2.79

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



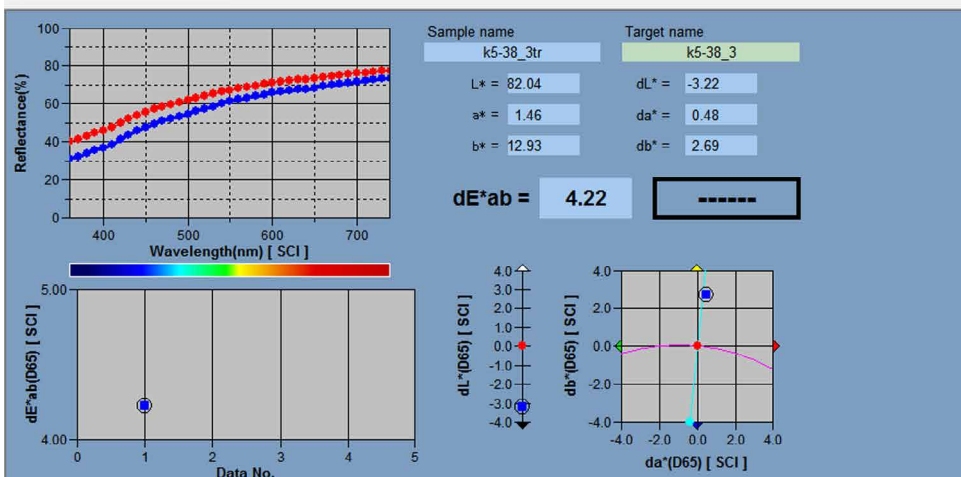
Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k5-38_2	---	---	85.36	0.97	10.28	---	---	---
		---	---	84.93	0.98	10.28	---	---	---
1	k5-38_2tr	29	4.50	81.94	1.48	13.16	-3.42	0.52	2.88
		29	4.52	81.48	1.51	13.14	-3.46	0.53	2.86

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k5-38_3	---	---	85.26	0.97	10.24	---	---	---
		---	---	84.81	0.99	10.23	---	---	---
1	k5-38_3tr	30	4.22	82.04	1.46	12.93	-3.22	0.48	2.69
		30	4.20	81.62	1.48	12.91	-3.19	0.49	2.68

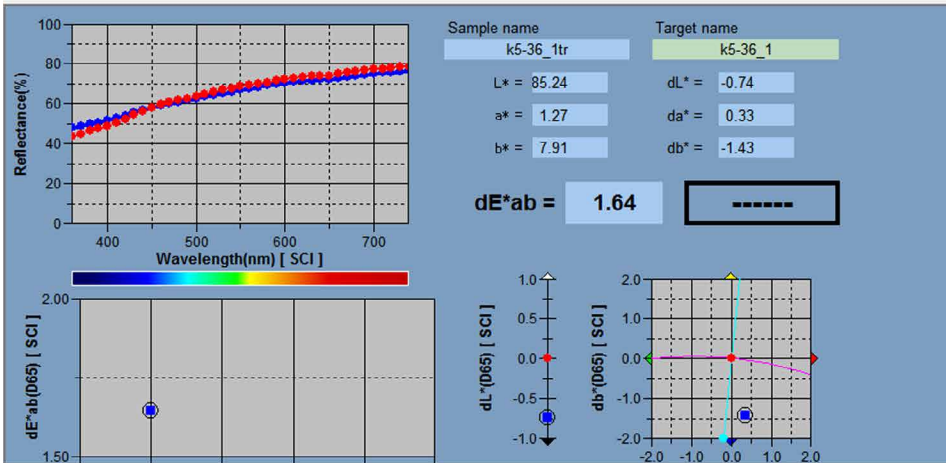
[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



Χρωματόμετρο K5-36

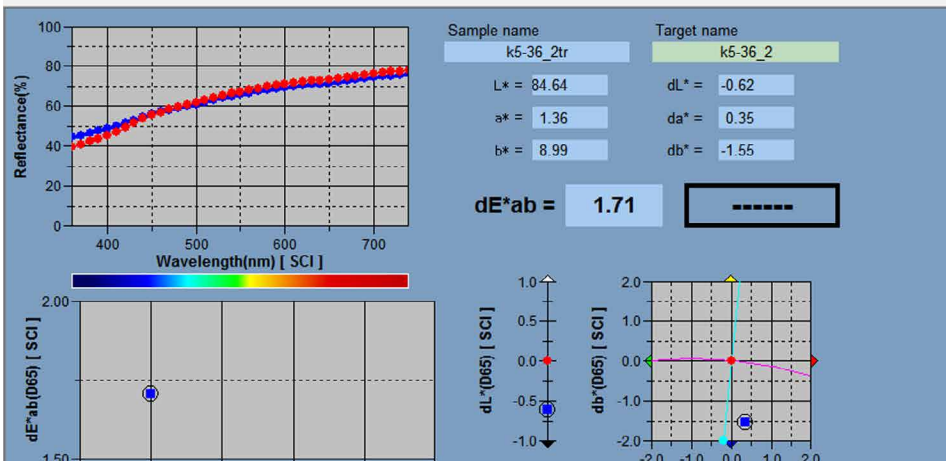
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k5-36_1	---	---	---	85.98	0.94	9.33	---	---	---
	k5-36_2	---	---	---	85.54	0.93	9.35	---	---	---
1	k5-36_1tr	31	1.64	---	85.24	1.27	7.91	-0.74	0.33	-1.43
	k5-36_3	31	1.68	---	84.74	1.29	7.92	-0.80	0.35	-1.43

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



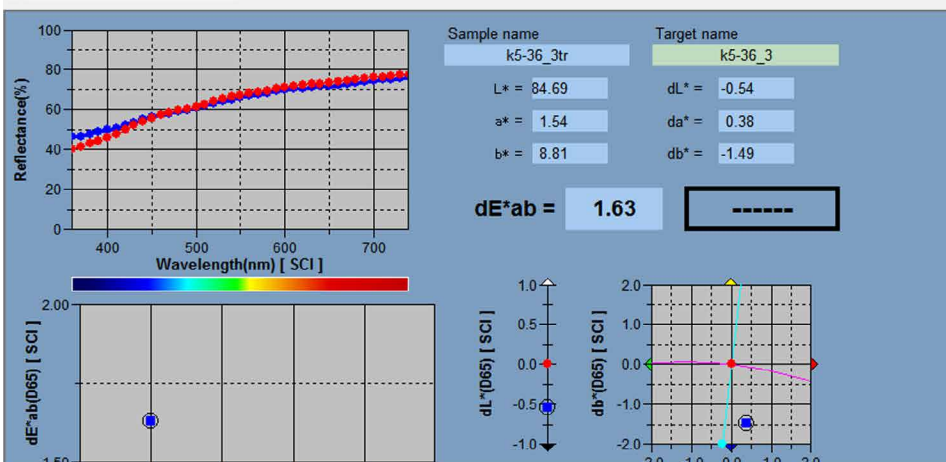
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k5-36_2	---	---	---	85.26	1.01	10.54	---	---	---
	k5-36_3	---	---	---	84.81	1.04	10.51	---	---	---
1	k5-36_2tr	32	1.71	---	84.64	1.36	8.99	-0.62	0.35	-1.55
	k5-36_3	32	1.71	---	84.12	1.38	8.99	-0.69	0.34	-1.52

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k5-36_3	---	---	---	85.23	1.16	10.30	---	---	---
	k5-36_3	---	---	---	84.79	1.18	10.30	---	---	---
1	k5-36_3tr	33	1.63	---	84.69	1.54	8.81	-0.54	0.38	-1.49
	k5-36_3	33	1.65	---	84.16	1.55	8.82	-0.64	0.37	-1.48

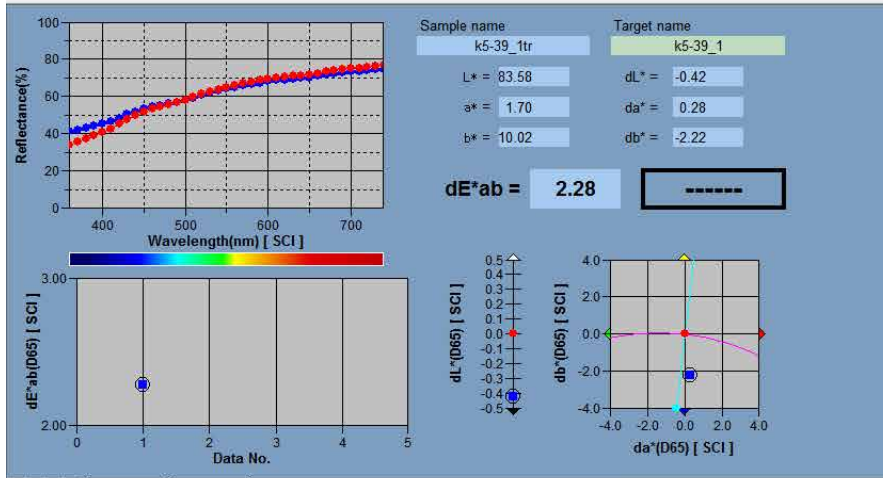
[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



Χρωματόμετρο K5-39

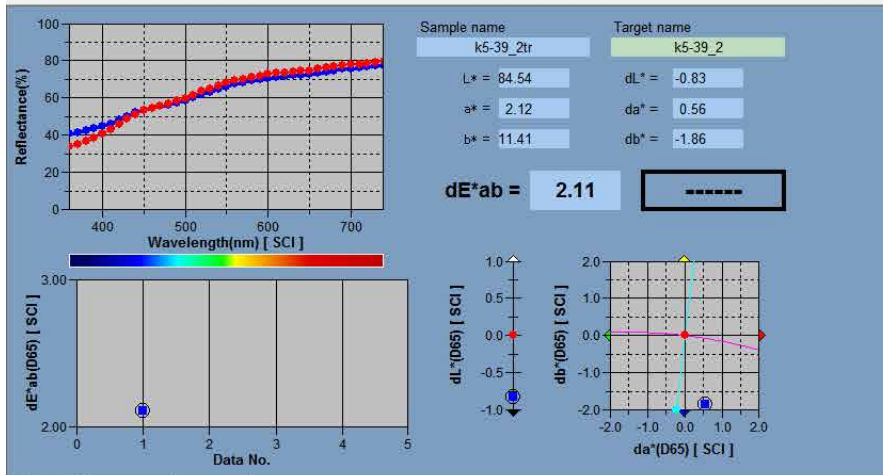
Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
k5-39_1	---	---	---	84.00	1.42	12.24	---	---	---
k5-39_1tr	22	2.28	---	83.51	1.41	12.21	---	---	---
k5-39_2	---	---	---	83.58	1.70	10.02	-0.42	0.28	-2.22
k5-39_2tr	22	2.27	---	82.97	1.72	10.02	-0.54	0.31	-2.19

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



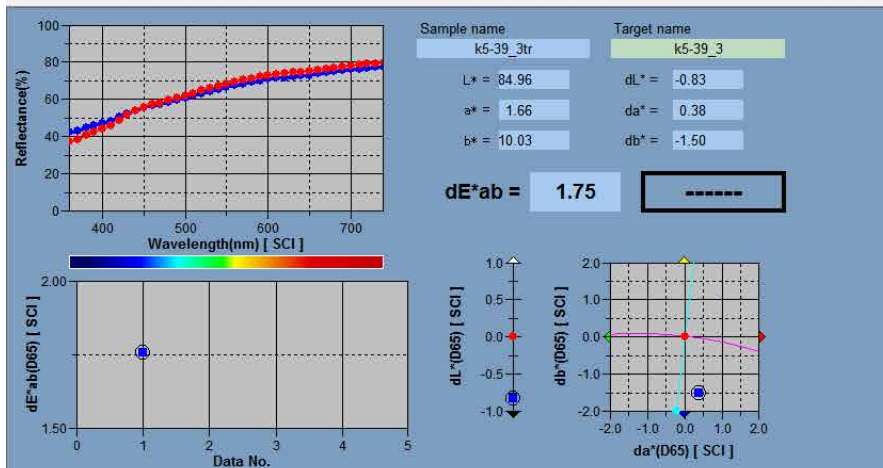
Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
k5-39_2	---	---	---	85.37	1.57	13.27	---	---	---
k5-39_2tr	23	2.11	---	84.92	1.59	13.25	---	---	---
k5-39_3	---	---	---	84.54	2.12	11.41	-0.83	0.56	-1.86
k5-39_3tr	23	2.15	---	83.96	2.15	11.41	-0.96	0.56	-1.84

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
k5-39_3	---	---	---	85.79	1.29	11.53	---	---	---
k5-39_3tr	24	1.75	---	85.34	1.30	11.52	---	---	---
k5-39_4	---	---	---	84.96	1.66	10.03	-0.83	0.38	-1.50
k5-39_4tr	24	1.78	---	84.42	1.69	10.04	-0.91	0.39	-1.48

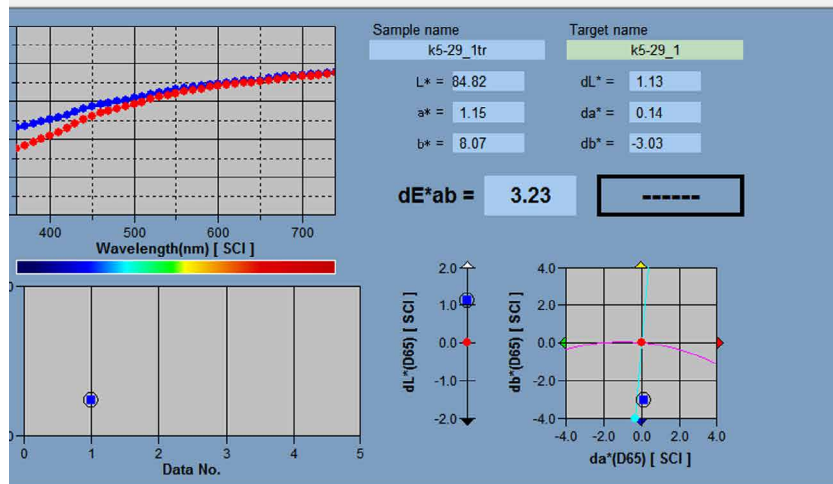
[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



Χρωματόμετρο K5-29

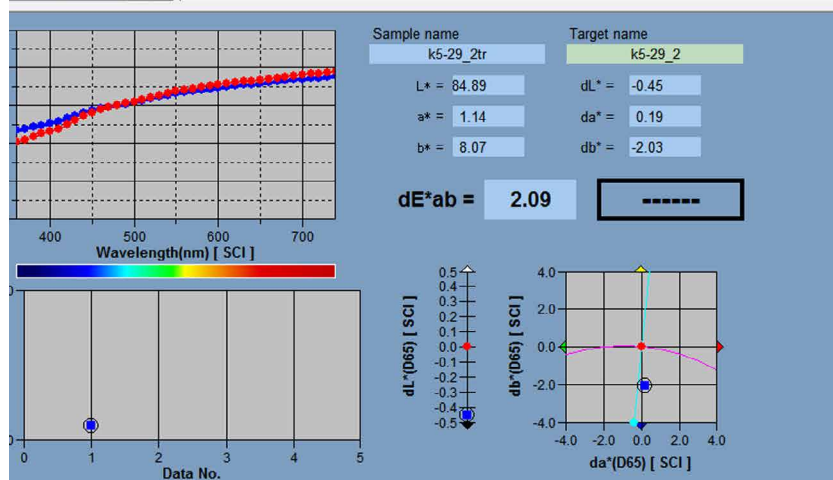
Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k5-29_1	---	---	83.70	1.01	11.10	---	---	---
		---	---	83.27	1.02	11.09	---	---	---
1	k5-29_1tr	19	3.23	84.82	1.15	8.07	1.13	0.14	-3.03
		19	3.18	84.31	1.18	8.09	1.05	0.15	-3.00

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



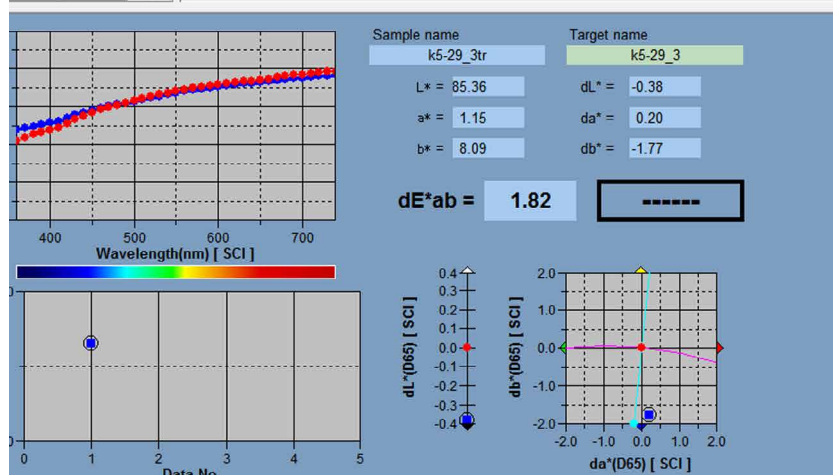
Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k5-29_2	---	---	85.34	0.94	10.10	---	---	---
		---	---	84.90	0.96	10.11	---	---	---
1	k5-29_2tr	20	2.09	84.89	1.14	8.07	-0.45	0.19	-2.03
		20	2.11	84.36	1.16	8.09	-0.54	0.20	-2.03

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	k5-29_3	---	---	85.74	0.95	9.86	---	---	---
		---	---	85.30	0.97	9.87	---	---	---
1	k5-29_3tr	21	1.82	85.36	1.15	8.09	-0.38	0.20	-1.77
		21	1.84	84.85	1.18	8.10	-0.45	0.21	-1.78

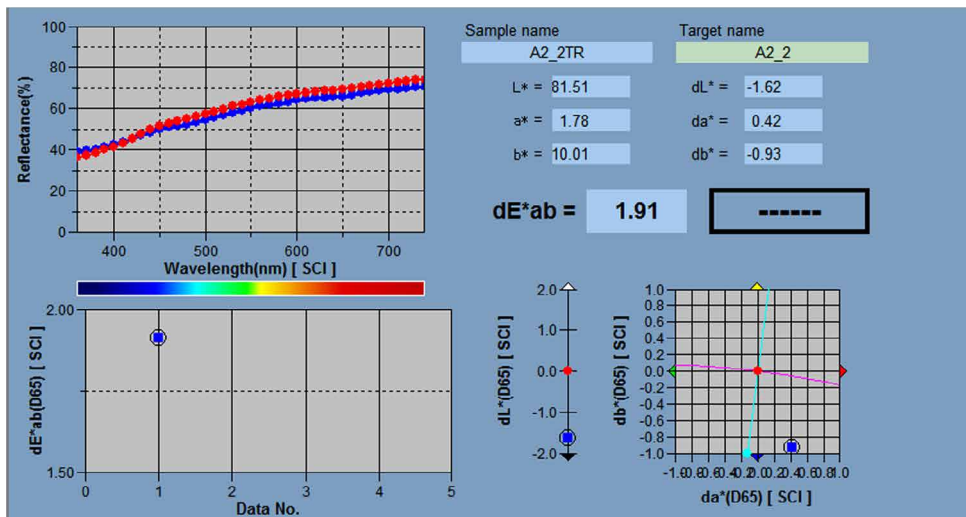
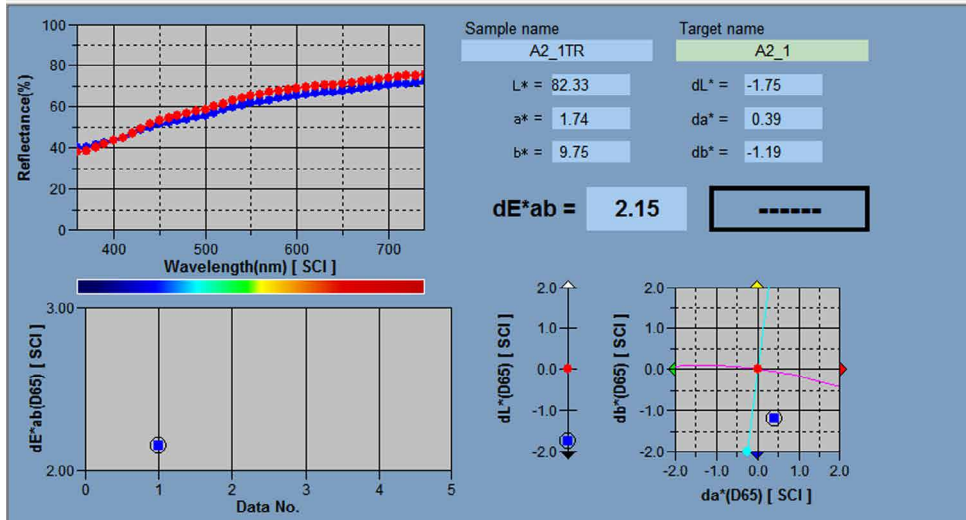
[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



Χρωματόμετρο A2

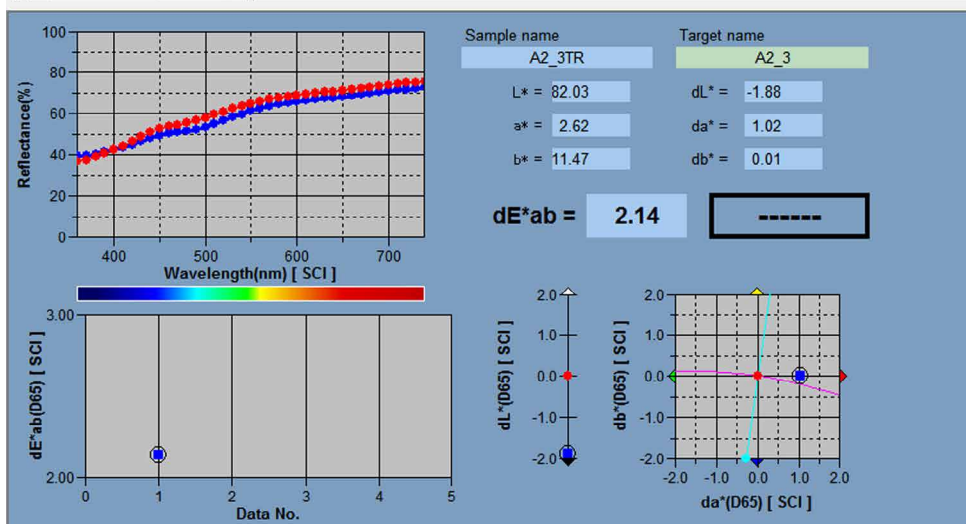
Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	A2_1	---	---	84.08	1.35	10.94	---	---	---
	A2_1	---	---	83.63	1.38	10.92	---	---	---
1	A2_1TR	4	2.15	82.33	1.74	9.75	-1.75	0.39	-1.19
	A2_1TR	4	2.22	81.78	1.76	9.74	-1.85	0.38	-1.17

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]

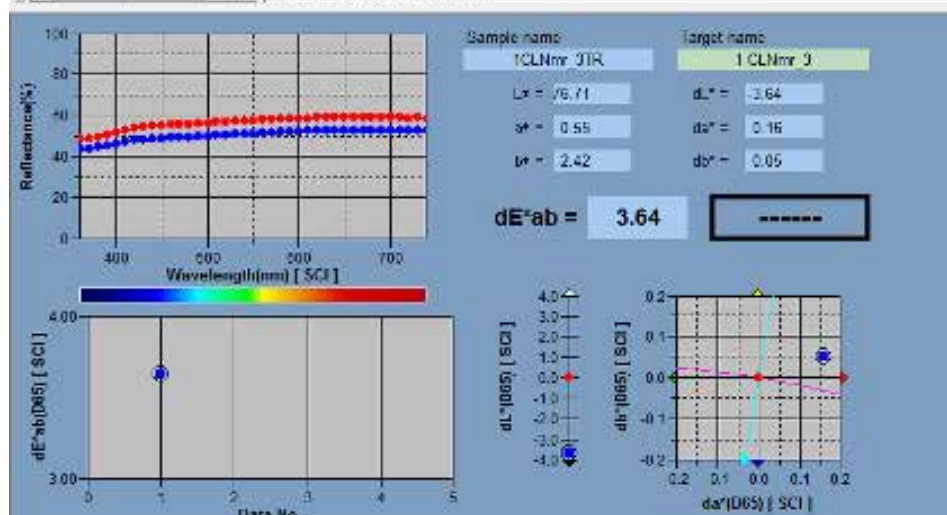
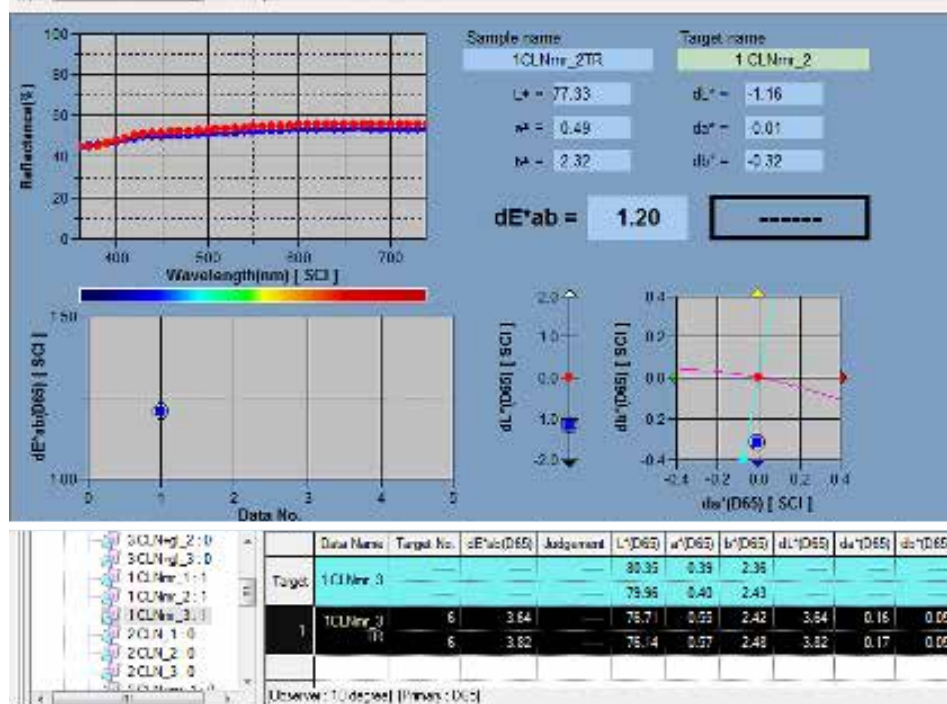
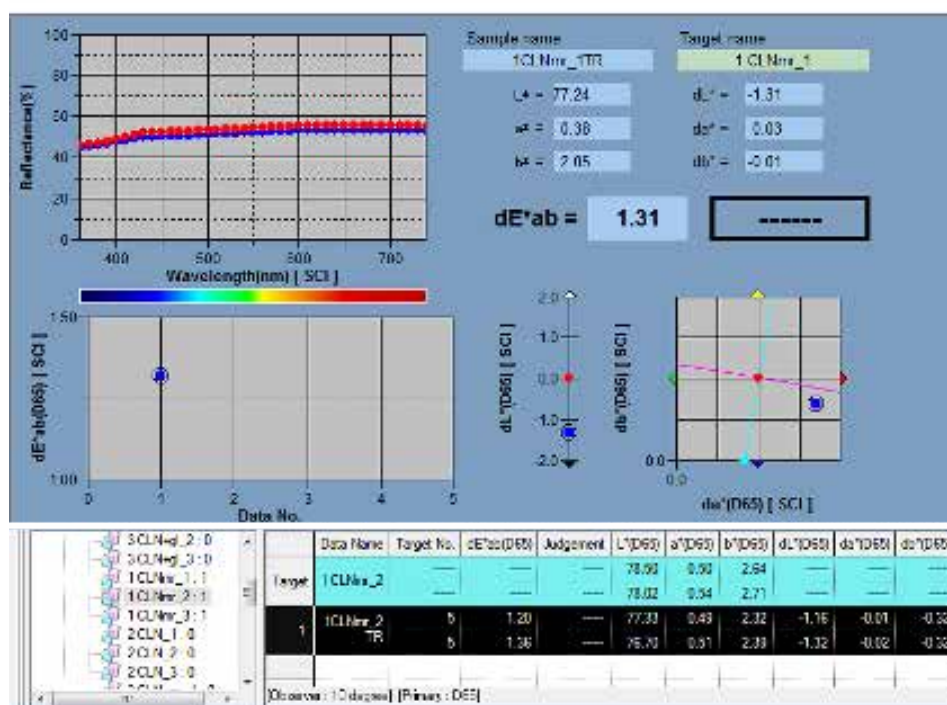


Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	A2_3	---	---	83.91	1.60	11.45	---	---	---
	A2_3	---	---	83.46	1.62	11.43	---	---	---
1	A2_3TR	6	2.14	82.03	2.62	11.47	-1.88	1.02	0.01
	A2_3TR	6	2.19	81.52	2.63	11.47	-1.94	1.01	0.03

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



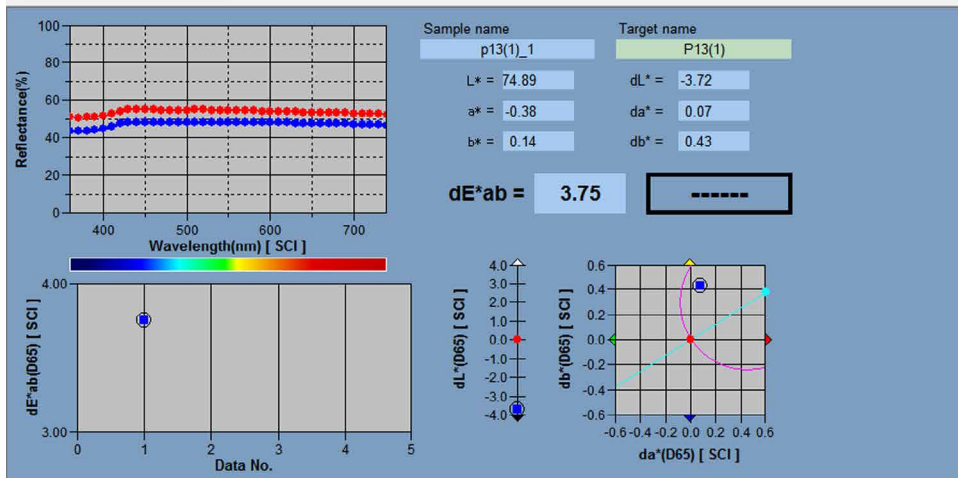
Χρωματόμετρο 1CLNmr



Χρωματόμετρο P13

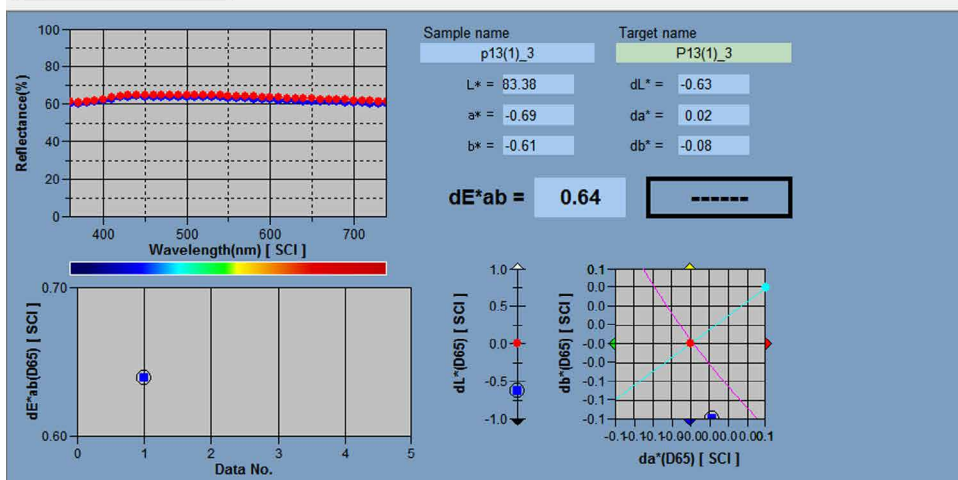
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	P13(1)	---	---	---	78.61	-0.46	-0.29	---	---	---
					78.07	-0.40	-0.21	---	---	---
1	p13(1)_1	1	3.75	---	74.89	-0.38	0.14	-3.72	0.07	0.43
		1	3.73	---	74.36	-0.35	0.22	-3.71	0.05	0.42

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



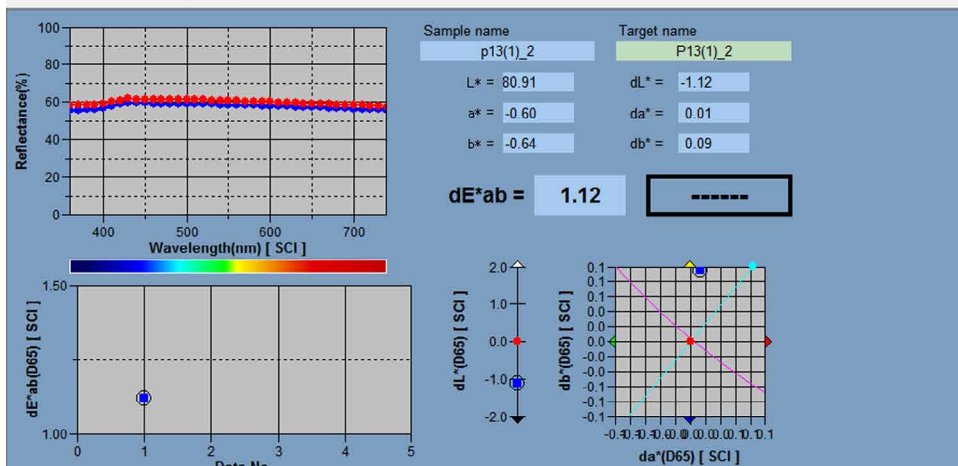
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	P13(1)_3	---	---	---	84.01	-0.71	-0.53	---	---	---
					83.53	-0.69	-0.44	---	---	---
1	p13(1)_3	3	0.64	---	83.38	-0.69	-0.61	-0.63	0.02	-0.08
		3	0.63	---	82.91	-0.66	-0.52	-0.62	0.03	-0.09

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	P13(1)_2	---	---	---	82.03	-0.61	-0.74	---	---	---
					81.57	-0.57	-0.63	---	---	---
1	p13(1)_2	2	1.12	---	80.91	-0.60	-0.64	-1.12	0.01	0.09
		2	1.09	---	80.48	-0.56	-0.58	-1.09	0.02	0.05

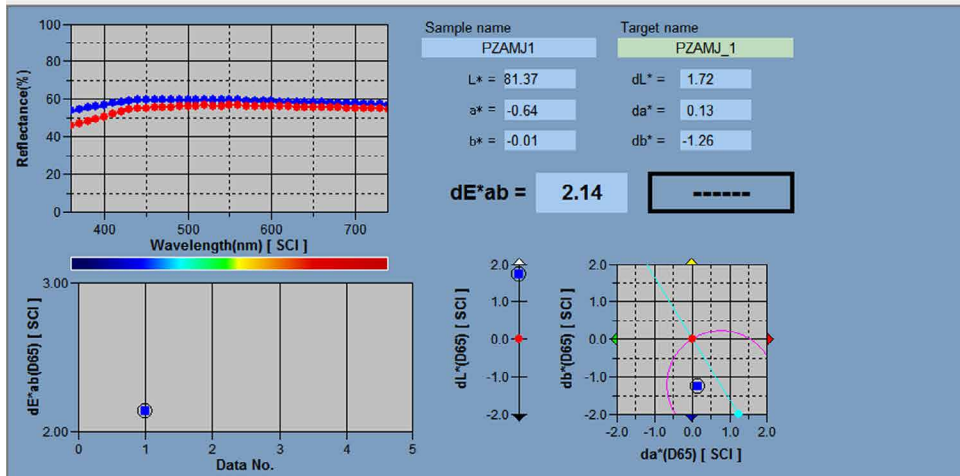
[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



Χρωματόμετρο PZAMJ

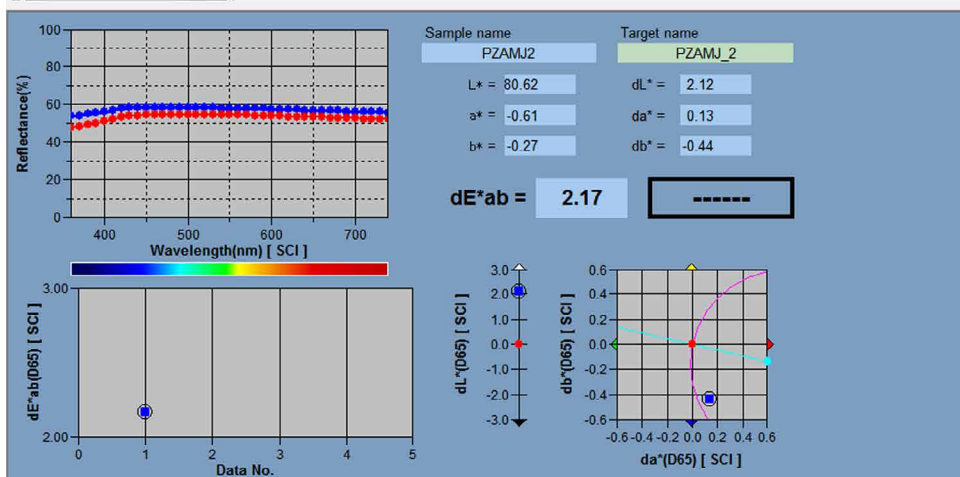
Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	PZAMJ_1	---	---	79.65	-0.77	1.24	---	---	---
		---	---	79.20	-0.73	1.32	---	---	---
1	PZAMJ1	7	2.14	81.37	-0.64	-0.01	1.72	0.13	-1.26
		7	2.13	80.91	-0.59	0.05	1.70	0.14	-1.27

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



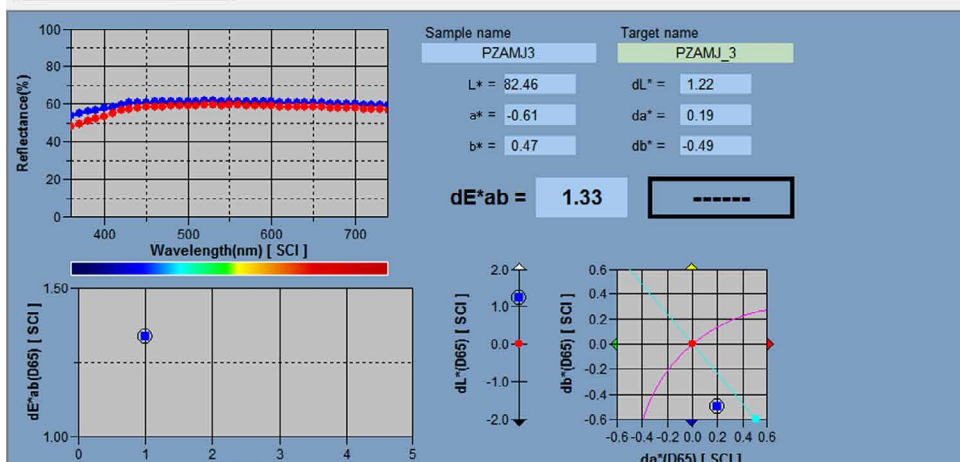
Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	PZAMJ_2	---	---	78.51	-0.74	0.16	---	---	---
		---	---	78.09	-0.72	0.25	---	---	---
1	PZAMJ2	8	2.17	80.62	-0.61	-0.27	2.12	0.13	-0.44
		8	2.12	80.17	-0.57	-0.18	2.07	0.14	-0.43

[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	PZAMJ_3	---	---	81.24	-0.81	0.96	---	---	---
		---	---	80.97	-0.78	1.02	---	---	---
1	PZAMJ3	9	1.33	82.46	-0.61	0.47	1.22	0.19	-0.49
		9	1.15	82.00	-0.57	0.55	1.03	0.21	-0.46

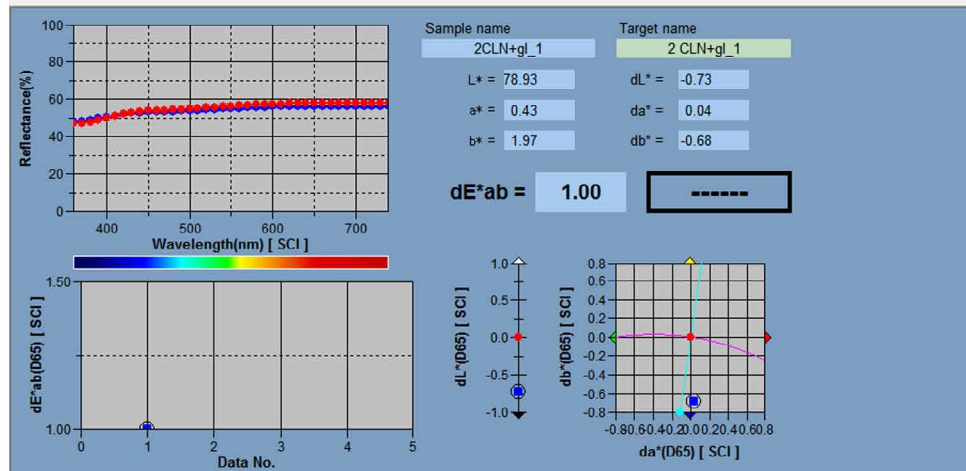
[Observer: 10 degree] [Primary: D65]



Χρωματόμετρο 2CLN+gl

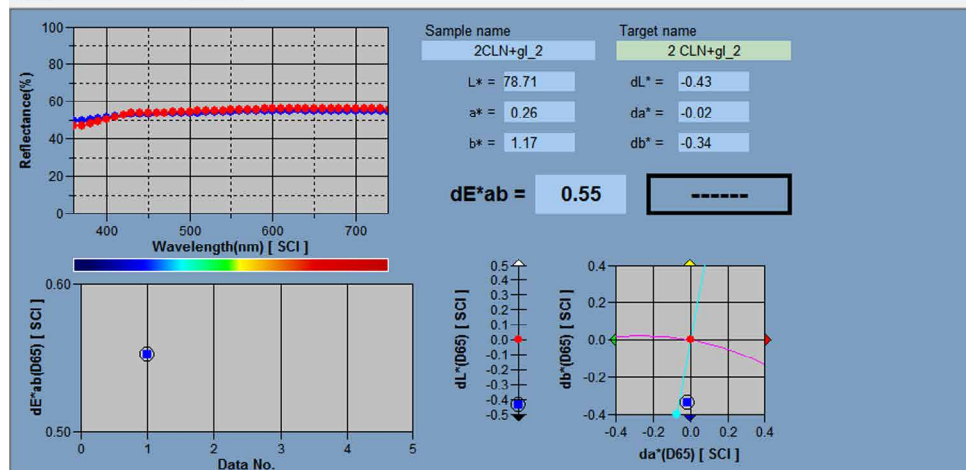
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	2CLN+gl_1	13	1.00	---	79.66	0.39	2.66	---	---	---
1	2CLN+gl_1	13	1.11	---	79.19	0.43	2.73	---	---	---
					78.93	0.43	1.97	-0.73	0.04	-0.68
					78.32	0.45	2.03	-0.87	0.02	-0.69

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



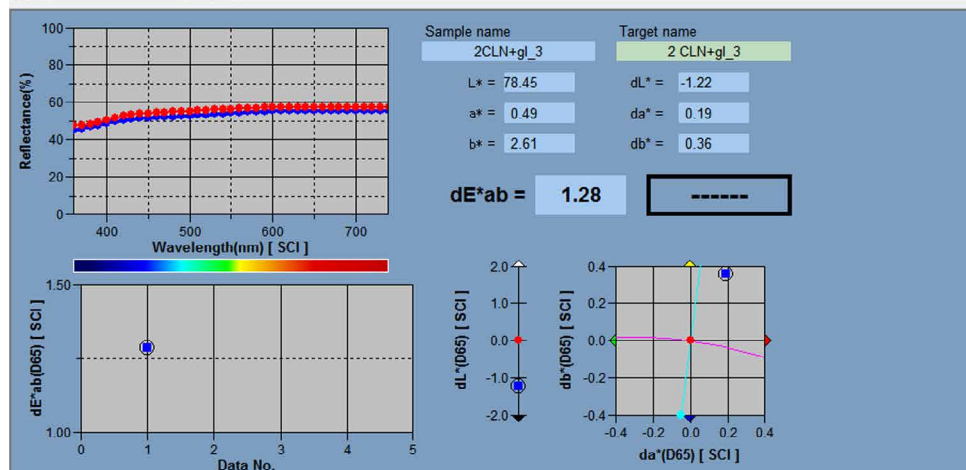
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	CLN+gl_2	14	0.55	---	79.15	0.27	1.51	---	---	---
1	2CLN+gl_2	14	0.61	---	77.67	0.30	1.58	---	---	---
					78.71	0.26	1.17	-0.43	-0.02	-0.34
					78.16	0.28	1.22	0.50	-0.02	-0.36

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	CLN+gl_3	15	1.28	---	79.67	0.30	2.25	---	---	---
1	2CLN+gl_3	15	1.46	---	79.23	0.32	2.33	---	---	---
					78.45	0.49	2.61	-1.22	0.19	0.36
					77.83	0.51	2.67	-1.40	0.19	0.34

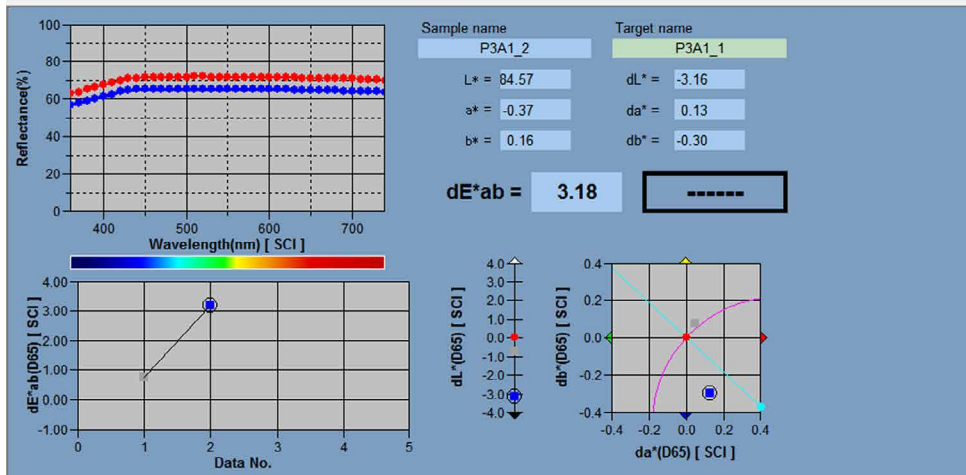
[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



Χρωματόμετρο P3A1

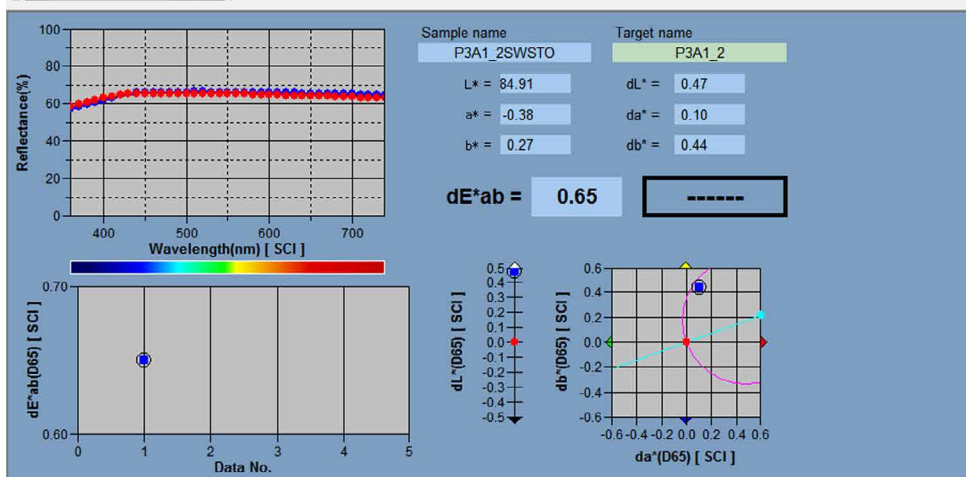
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	P3A1_1	---	---	---	87.73	-0.50	0.46	---	---	---
1	P3A1_1	13	0.76	---	86.47	-0.42	0.61	-0.76	0.05	0.03
2	P3A1_2	13	3.18	---	84.57	-0.37	0.16	-3.16	0.13	-0.30
	P3A1_2	13	3.18	---	84.07	-0.32	0.24	-3.16	0.15	-0.33

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



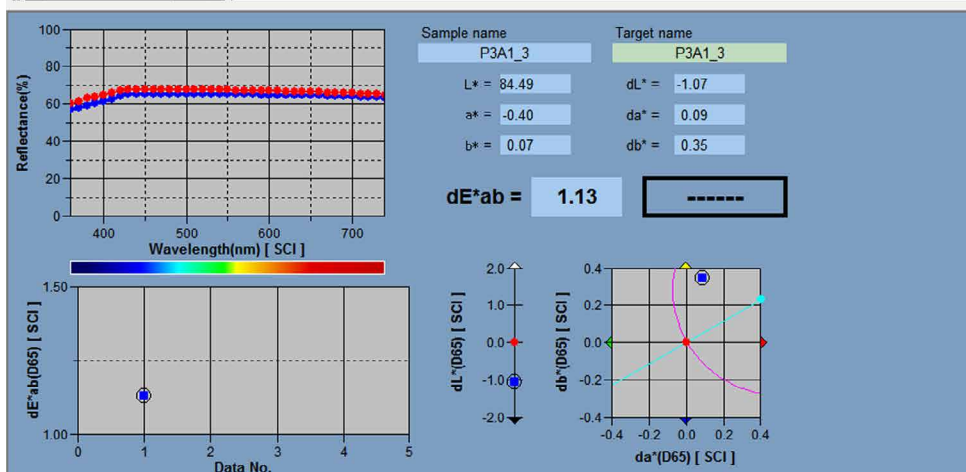
	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	P3A1_2	---	---	---	84.44	-0.48	-0.17	---	---	---
1	P3A1_2SWSTO	14	0.65	---	84.91	-0.38	0.27	0.47	0.10	0.44
	P3A1_2	14	0.58	---	84.39	-0.34	0.32	0.42	0.11	0.38

[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



	Data Name	Target No.	dE*ab(D65)	Judgement	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
Target	P3A1_3	---	---	---	85.56	-0.49	-0.28	---	---	---
1	P3A1_3	15	1.13	---	84.49	-0.40	0.07	-1.07	0.09	0.35
	P3A1_3	15	1.20	---	83.94	-0.37	0.14	-1.15	0.10	0.34

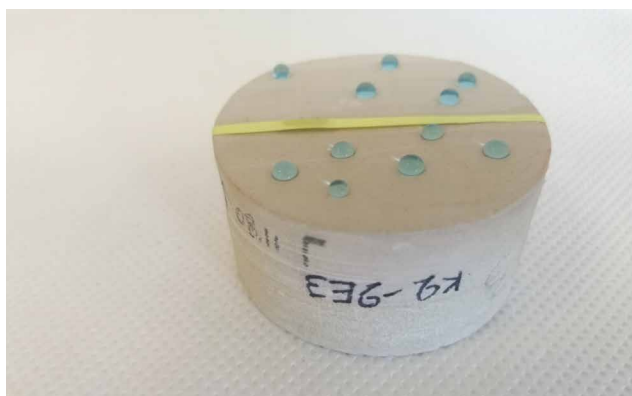
[Observer : 10 degree] [Primary : D65]



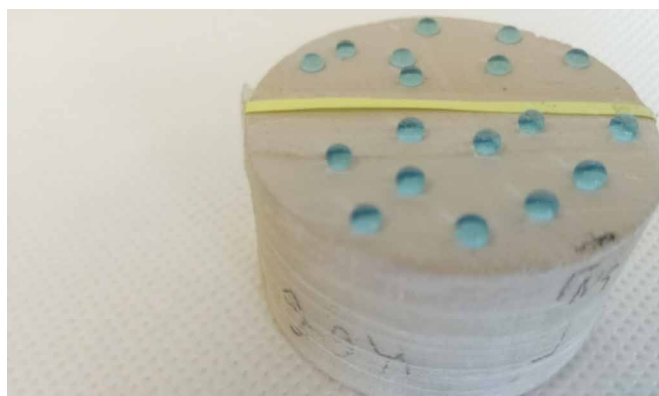
Σύνθεση 6

Μακροσκοπική παρατήρηση

Αλφάς K2-2E3'



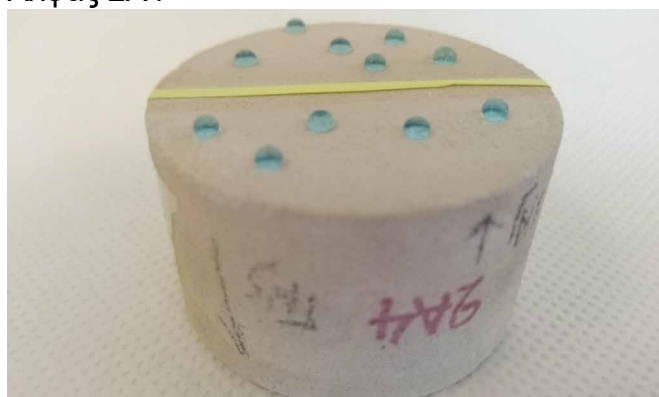
Αλφάς K6-6'



Αλφάς K6-10'



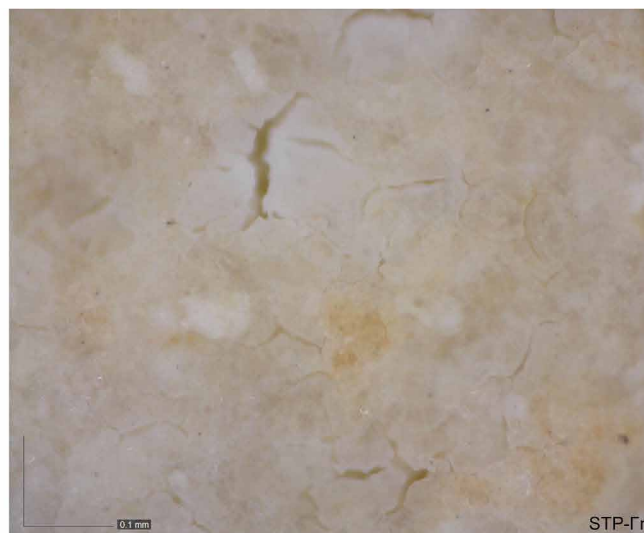
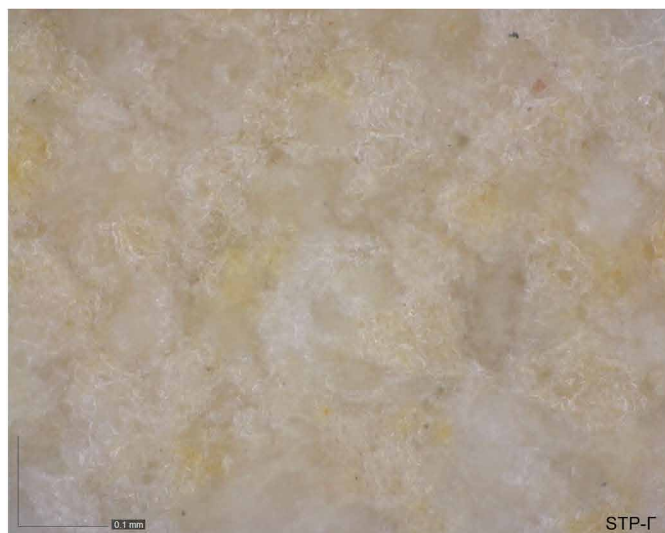
Αλφάς 2A4'



Αλφάς K6-12'



Μικροσκοπική παρατήρηση- dino lite

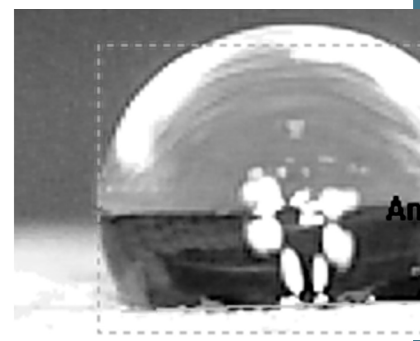
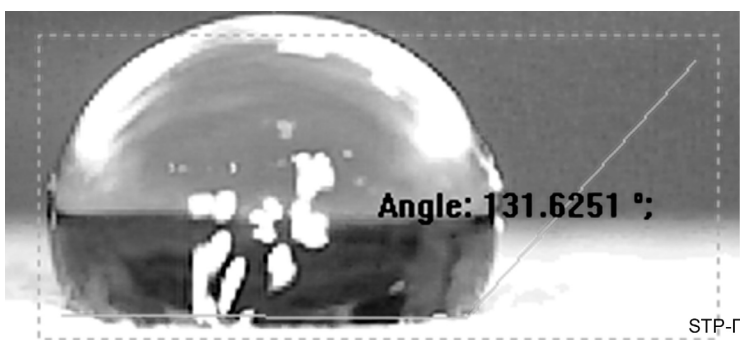
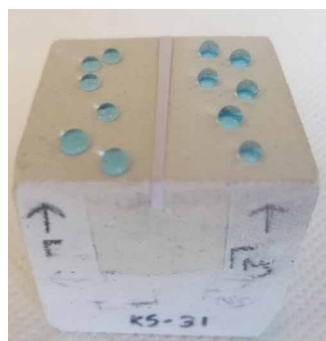


Σύνθεση 8

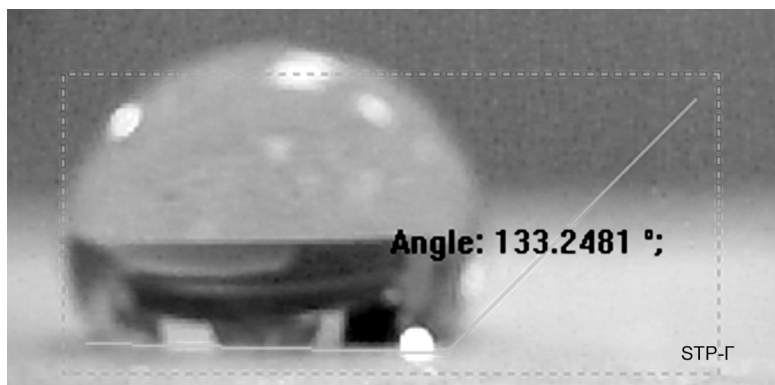
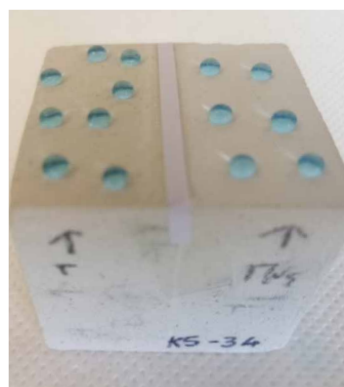
Μακροσκοπική παρατήρηση

Γωνία επαφής

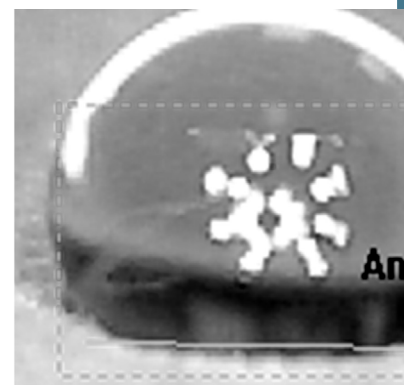
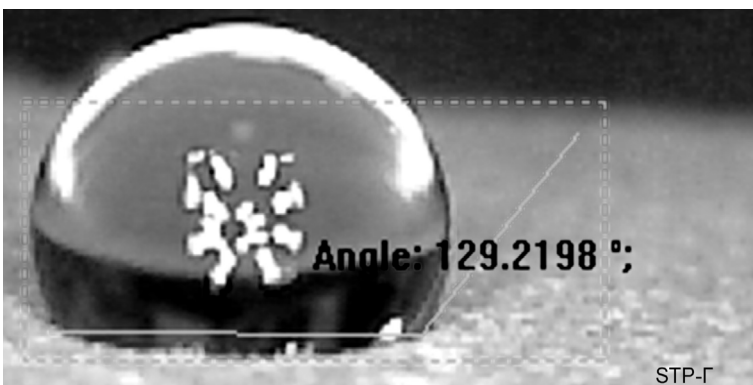
Αλφάς K5-31



Αλφάς K5-34



Αλφάς K5-37



Μικροσκοπική παρατήρηση- dino lite

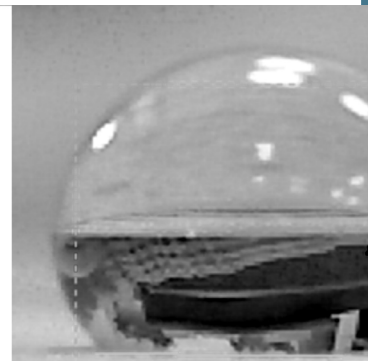
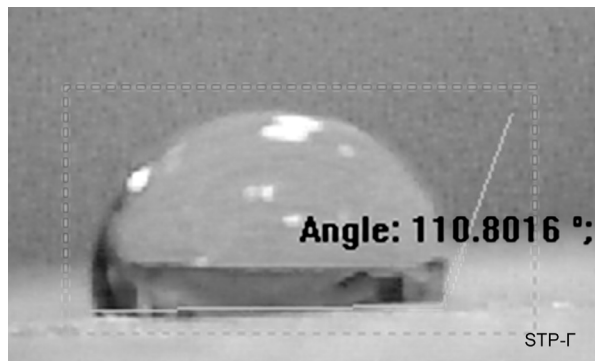
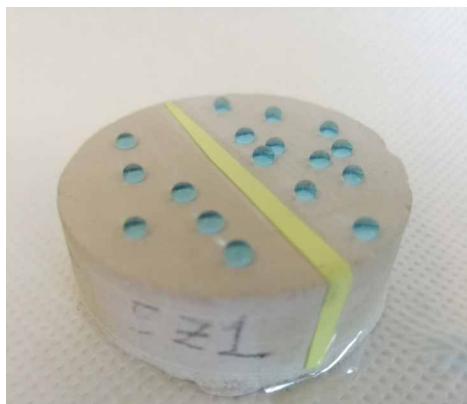


Σύνθεση 5

Μακροσκοπική παρατήρηση

Γωνία επαφής

Αλφάς 5Z1

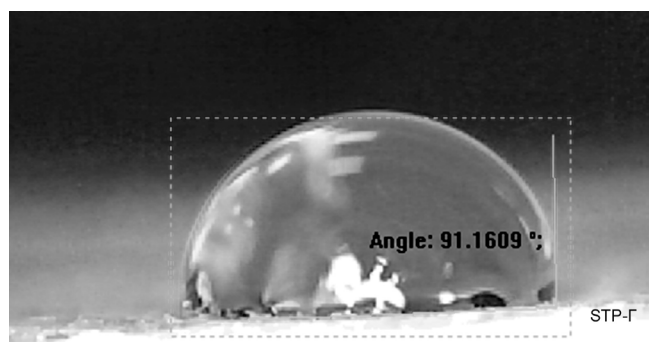
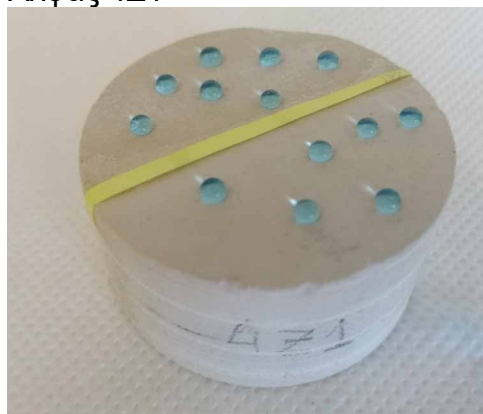


Σύνθεση 4

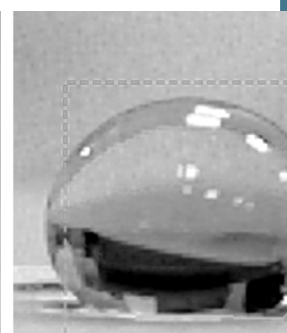
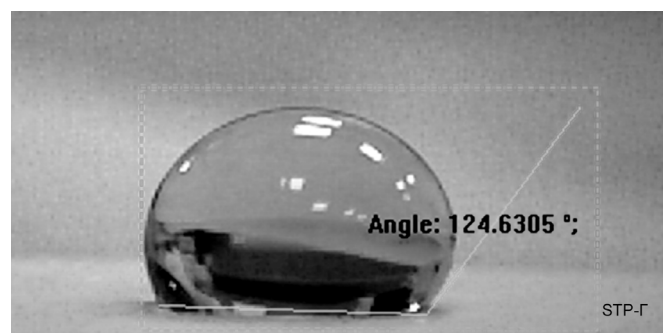
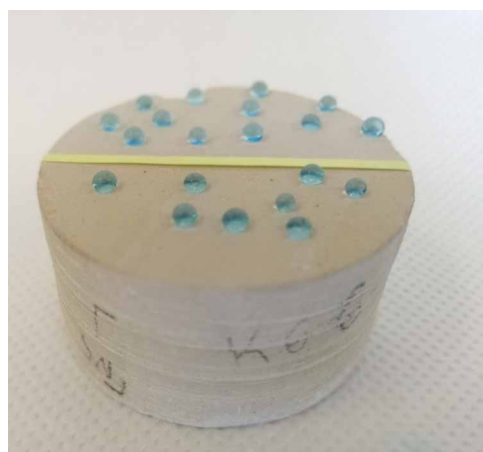
Μακροσκοπική παρατήρηση

Γωνία επαφής

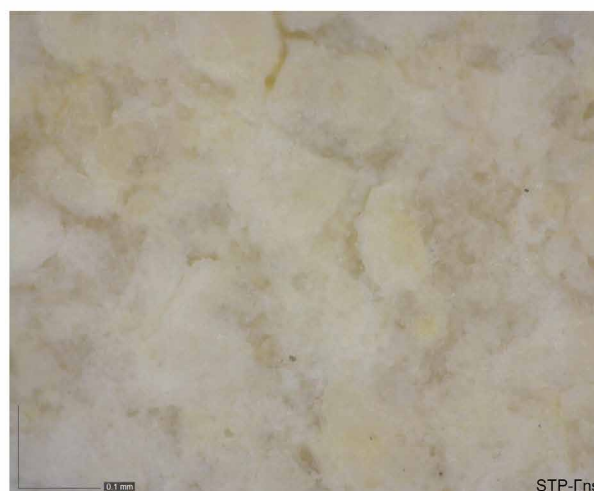
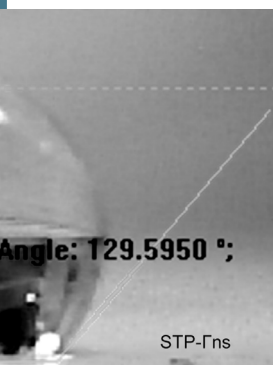
Αλφάς 4Z1



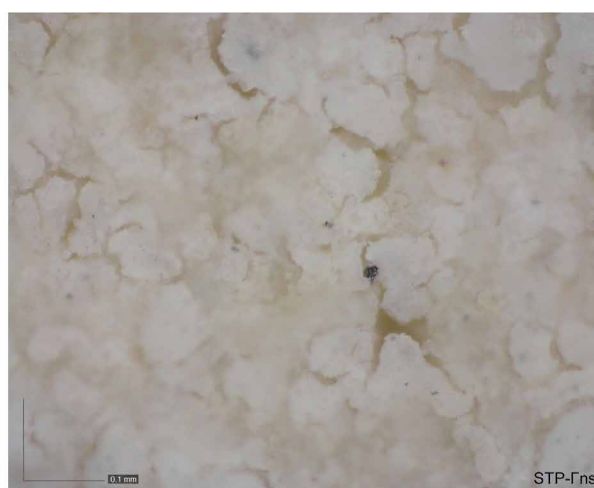
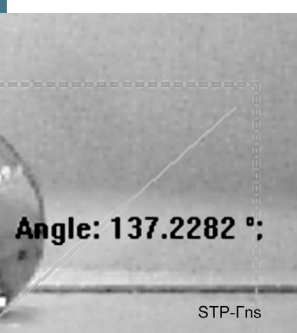
Αλφάς κ6-6



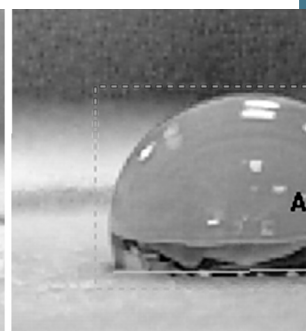
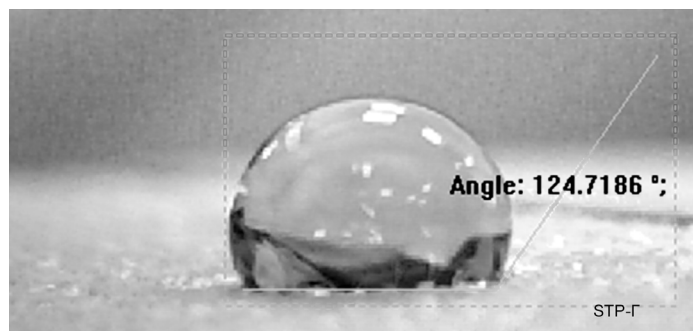
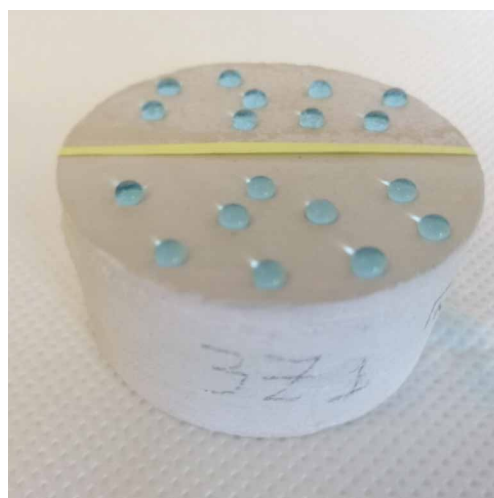
Μικροσκοπική παρατήρηση- dino lite



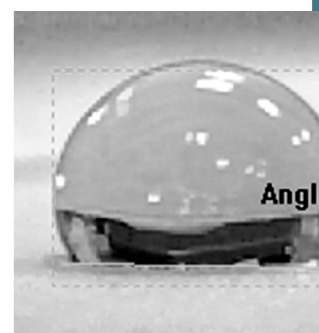
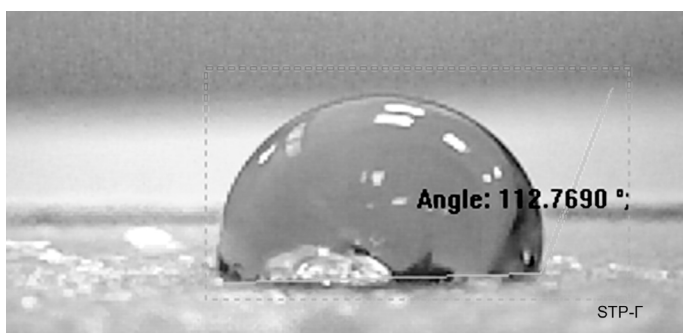
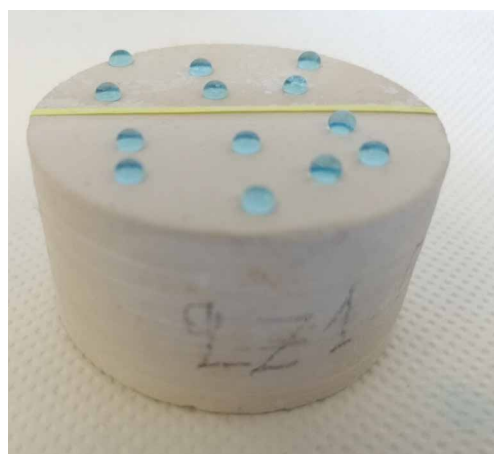
Μικροσκοπική παρατήρηση- dino lite



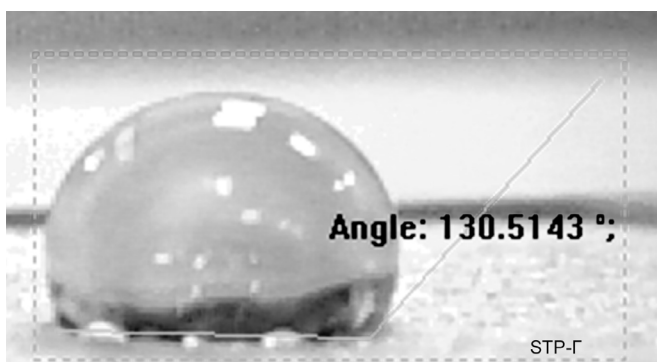
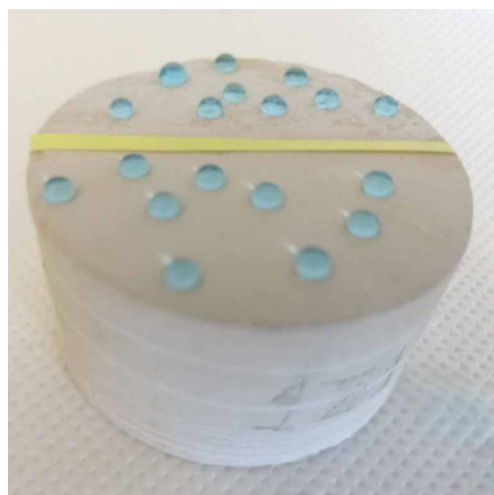
Αλφάς 3Z1

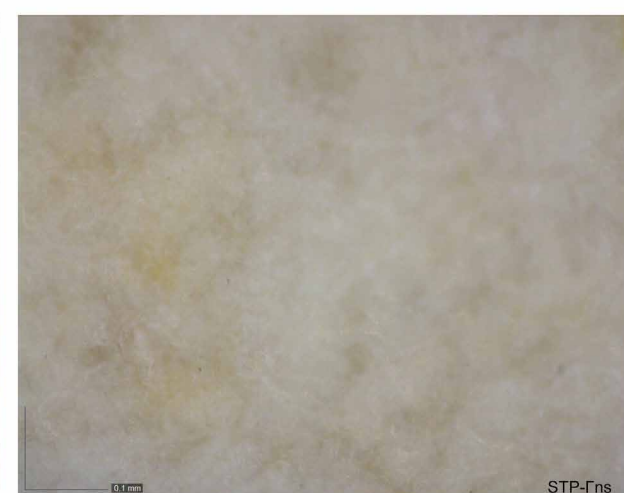
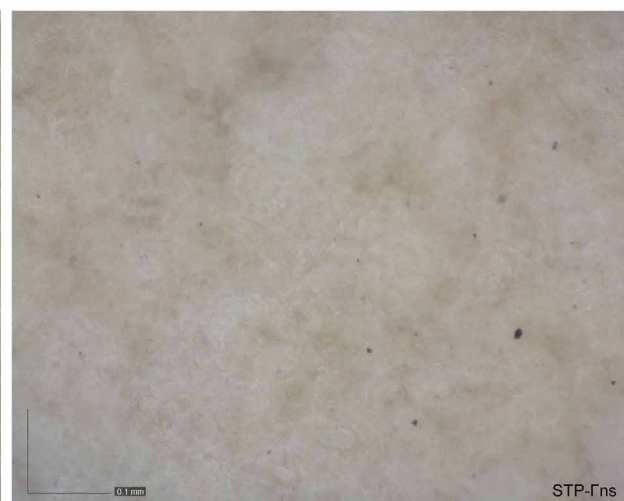
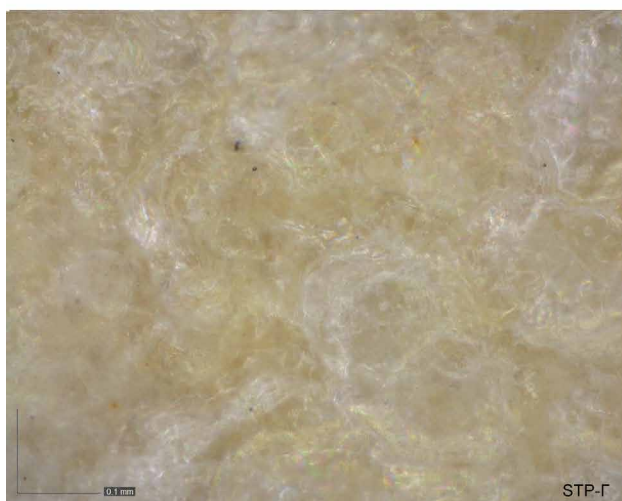
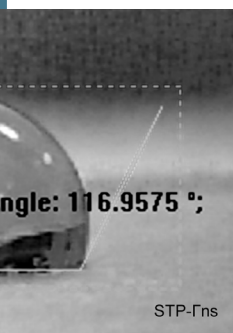


Αλφάς 2Z1



Αλφάς 1Z1

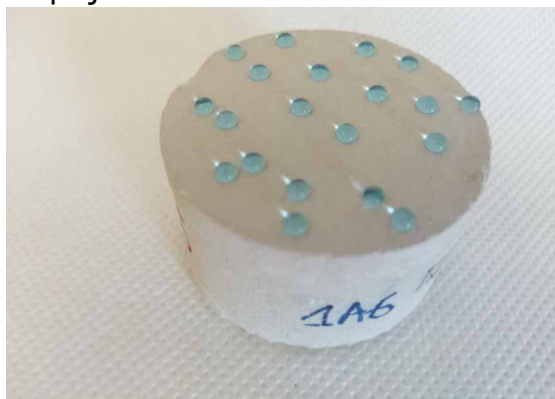




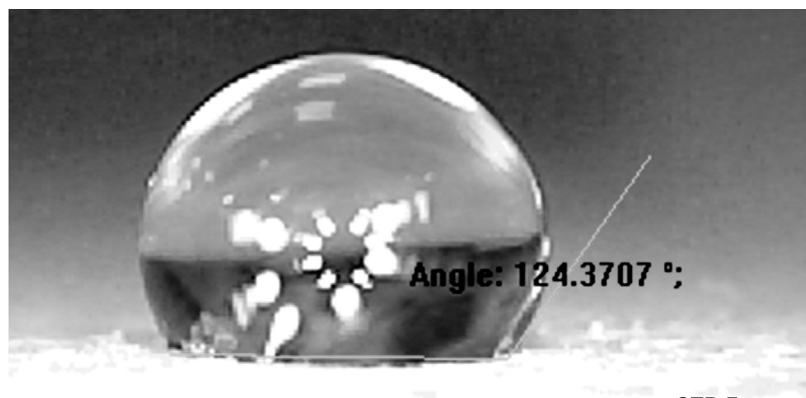
Σύνθεση 3

Μακροσκοπική παρατήρηση

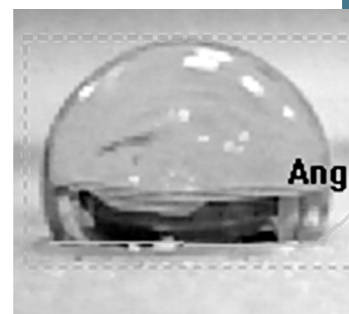
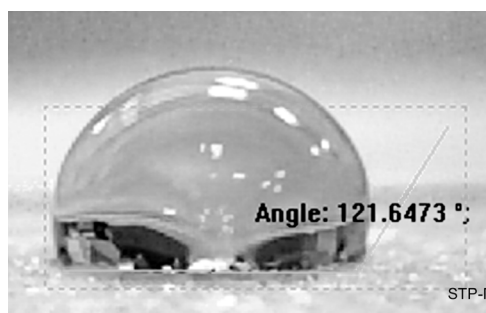
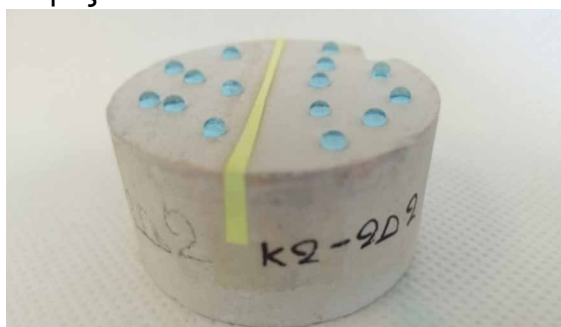
Αλφάς 1Α6



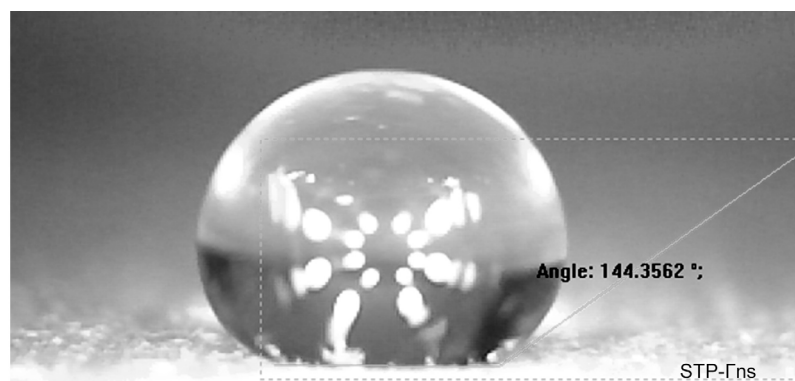
Γωνία επαφής



Αλφάς K2-2Δ2



Αλφάς 3Δ6



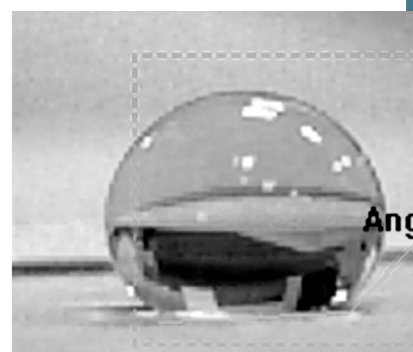
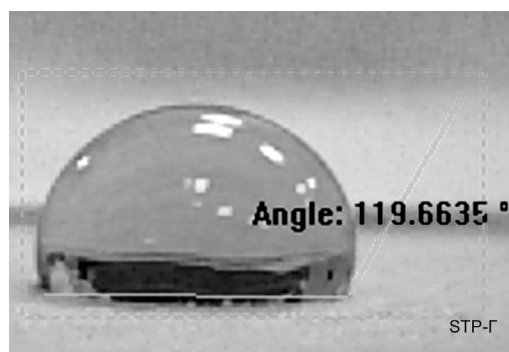
Σύνθεση 2

Μακροσκοπική παρατήρηση

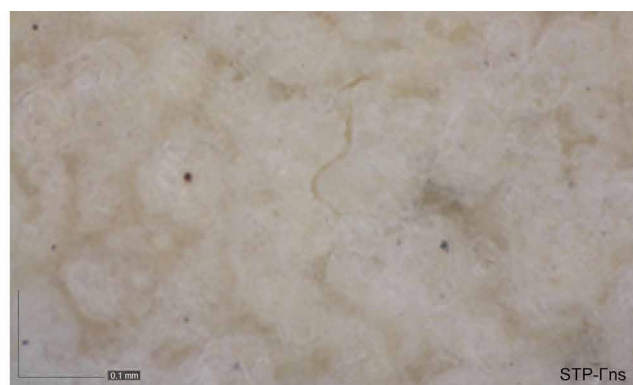
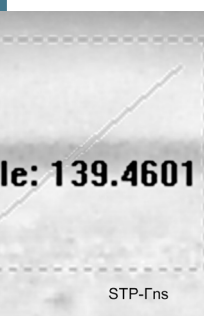
Αλφάς K6-12



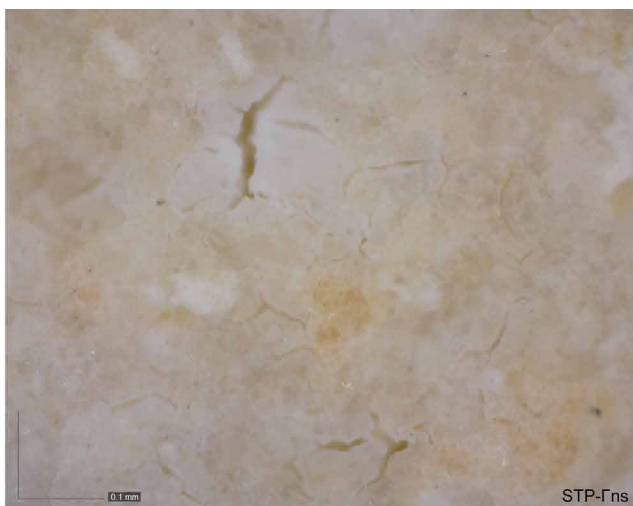
Γωνία επαφής



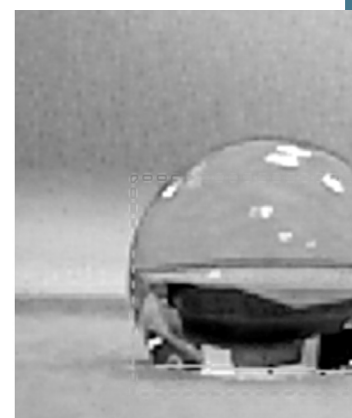
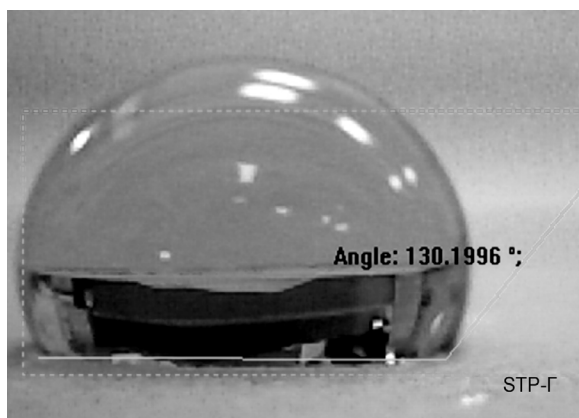
Μικροσκοπική παρατήρηση- dino lite



Μικροσκοπική παρατήρηση- dino lite



Αλφάς 2Α4



Αλφάς 3B6



Σύνθεση 1

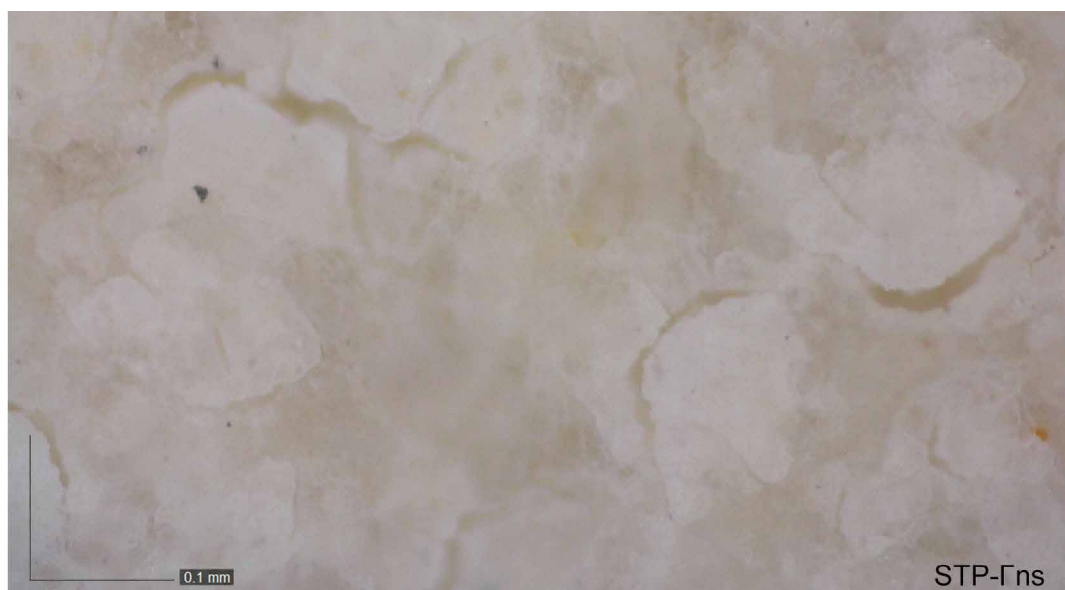
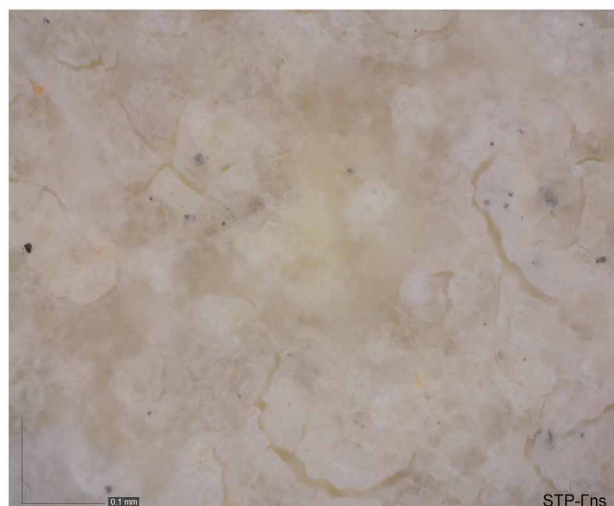
Μακροσκοπική παρατήρηση

Αλφάς 3E6

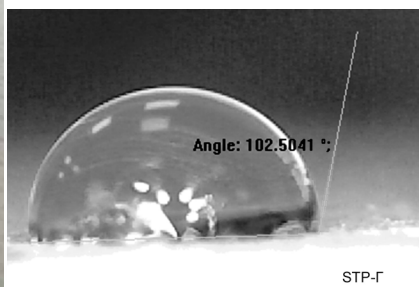
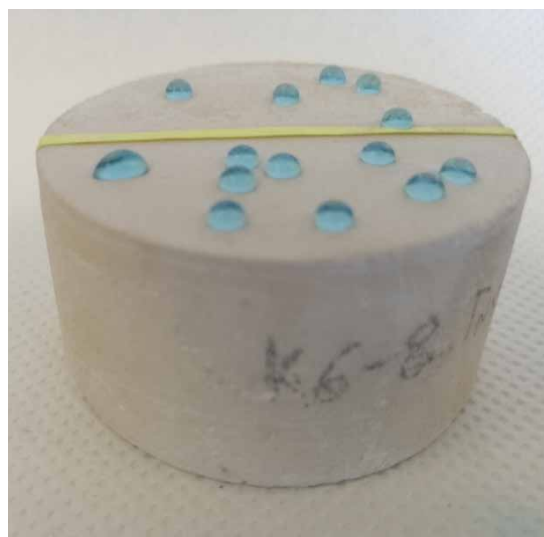


Μικροσκοπική παρατήρηση- dino lite

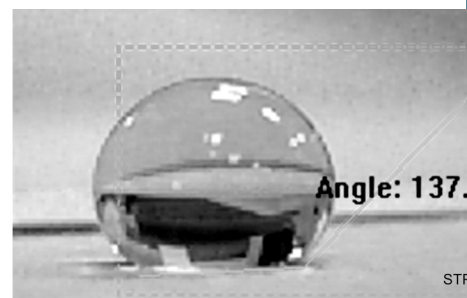
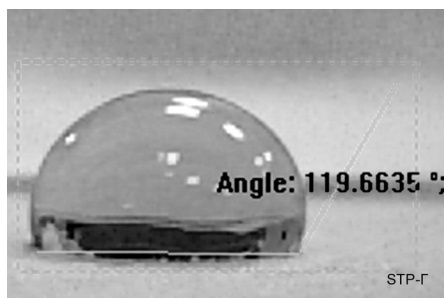




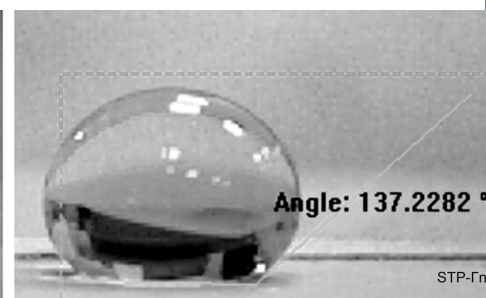
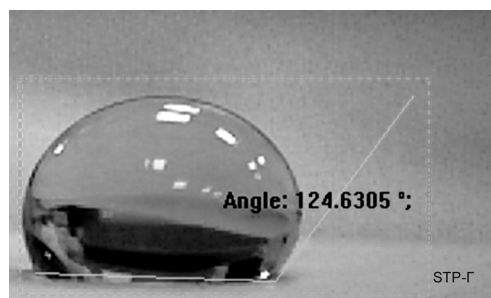
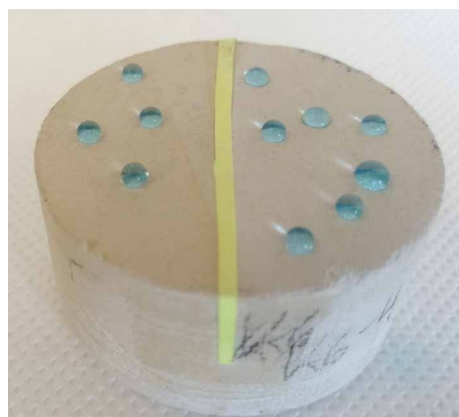
Αλφάς Κ6-10

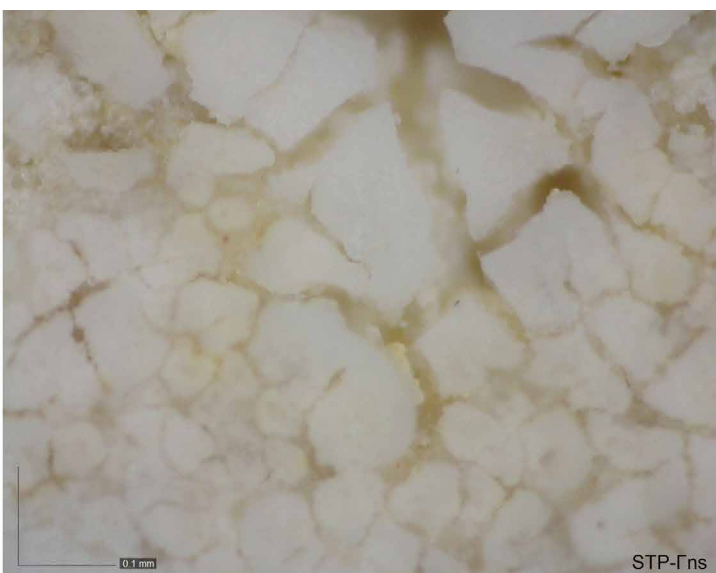
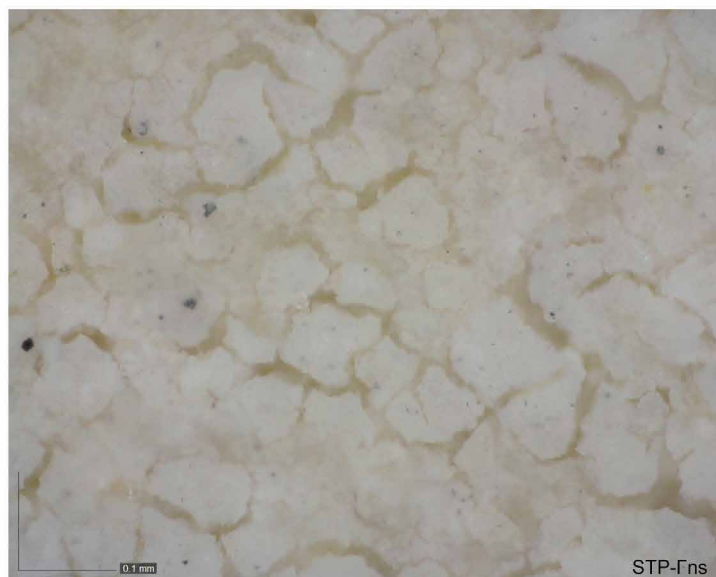
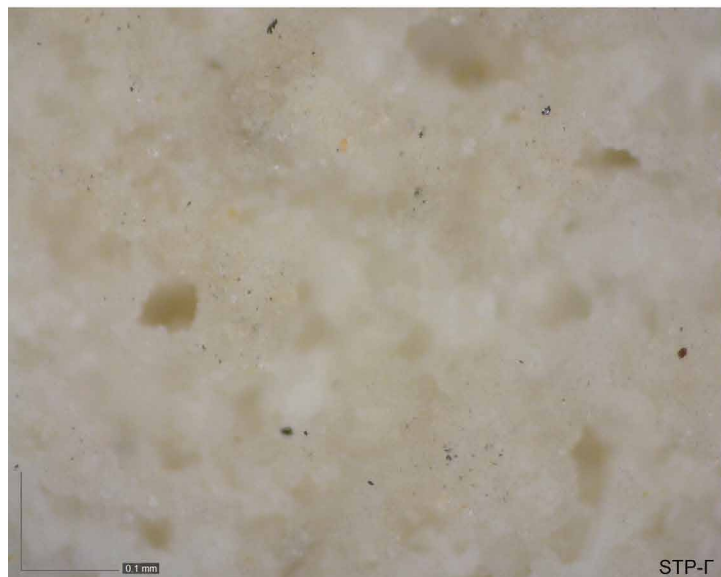


Αλφάς Κ6-7

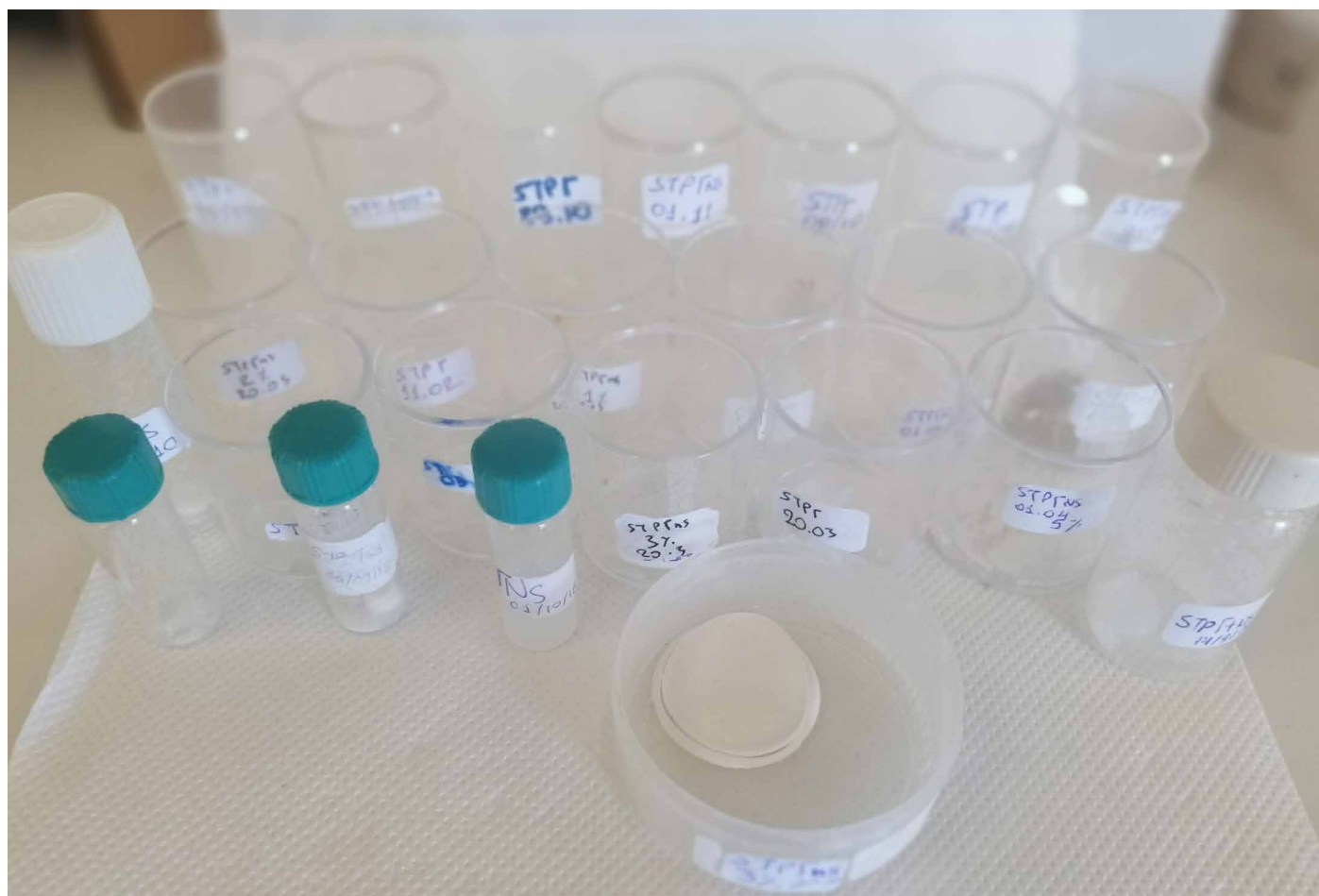


Αλφάς Κ6-6





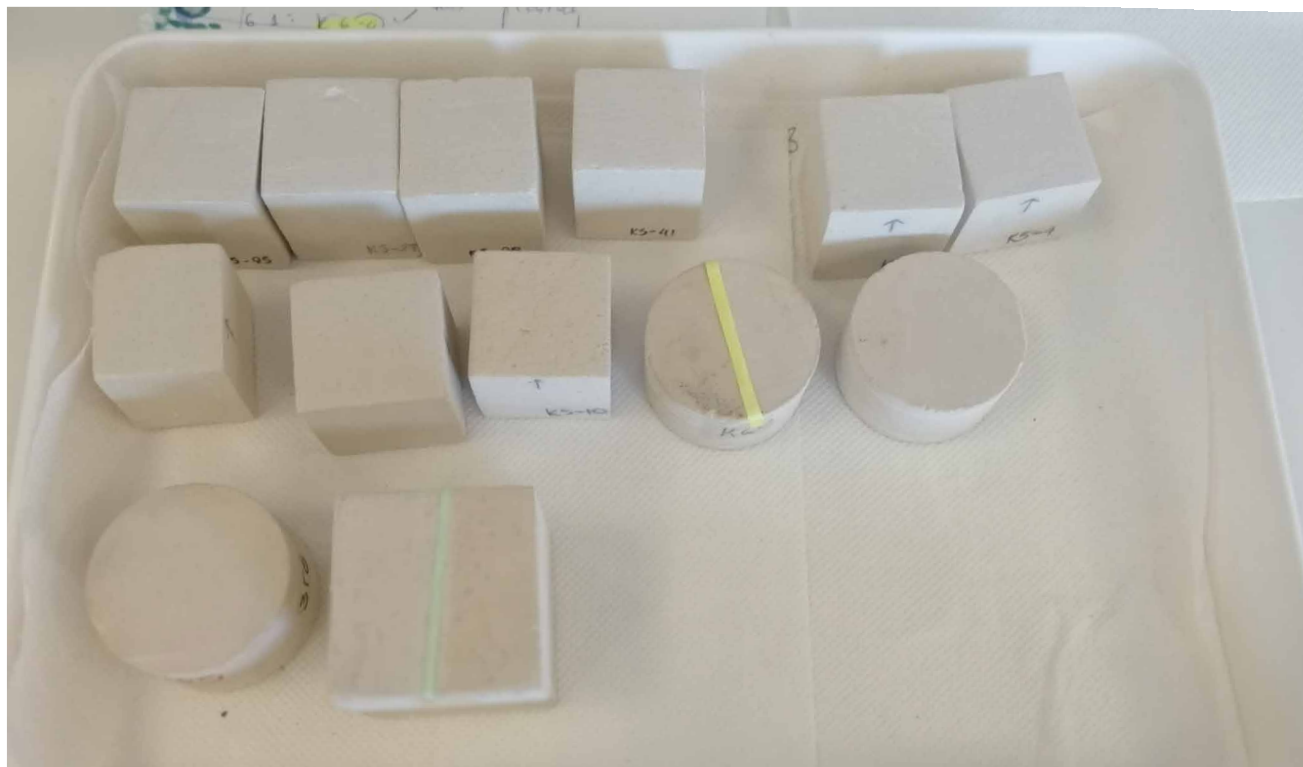
Φωτογραφίες των xerogel των συνθέσεων



Φωτογραφίες των υποστρωμάτων



Φωτογραφίες των υποστρωμάτων των βέλτιστων συνθέσεων



Φωτογραφίες των υποστρωμάτων των βέλτιστων συνθέσεων



Φωτογραφίες των υποστρωμάτων των βέλτιστων συνθέσεων



