

ΥΔΡΟΦΟΒΑ ΣΤΑΘΕΡΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ
ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ ΚΑΙ ΜΑΡΜΑΡΩΝ

ΣΤΑΥΡΟΣ ΛΑΓΚΑΔΙΝΟΣ

ΥΔΡΟΦΟΒΑ ΣΤΑΘΕΡΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ ΚΑΙ ΜΑΡΜΑΡΩΝ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΣΤΑΥΡΟΣ ΛΑΓΚΑΔΙΝΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ
ΝΟΝΗ – ΠΑΓΩΝΑ ΜΑΡΑΒΕΛΑΚΗ

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2020, ΧΑΝΙΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάγκη για εξέλιξη των υλικών **προστασίας** και **συντήρησης** των υφιστάμενων δομικών υλικών προέρχεται από τους δυναμικά αυξανόμενους ρύπους του περιβάλλοντος. Με κατεύθυνση τη διατήρηση των μνημείων αρχιτεκτονικής και πολιτιστικής κληρονομιάς, αλλά και των παραδοσιακών και σύγχρονων κατασκευών, η παρούσα ερευνητική εργασία είχε στόχο την βελτίωση και εν τέλει την **παραγωγή υλικών της νανοτεχνολογίας με α-διαβροχοποιητικές ιδιότητες**. Η φθορά των υλικών προκαλείται, ως επί το πλείστον, από μηχανισμούς διάβρωσης, στους οποίους διαδραματίζει σημαντικό ρόλο το νερό σε κάθε μορφή του (υγρασία, βροχή κ.α.). Κατά συνέπεια, οι φθορές που προκαλούνται στα σύγχρονα δομικά υλικά, αλλά και στα υλικά των μνημείων είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Οι επιστρώσεις με **υδρόφοβα πολυμερή** είναι από τις πιο διαδεδομένες πρακτικές προστασίας από το νερό.

Στο πλαίσιο αυτό, αναπτύχθηκαν τρία **νανοσύνθετα** υλικά (**STP-ΓD, STP- GMD, STP- GD₂**), των οποίων ο βασικός σκοπός ήταν η **δημιουργία υδρόφοβων επιφανειών**, χωρίς να εμφανίζουν μικρο-ρηγματώσεις στις επιφάνειες που θα έχουν επιστρωθεί. Τα νανοϋλικά αυτά, παράχθηκαν μέσω της μεθόδου Sol-Gel. Ο τρόπος σύνθεσής τους έγινε με απλό εργαστηριακό εξοπλισμό και με χρήση μη τοξικών χημικών αντιδραστηρίων. Τα νανοϋλικά αυτά αποτελούν βελτιώσεις του υπάρχοντος υλικού **STP-Γ**, του Εργαστηρίου Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης του Πολυτεχνείου Κρήτης, το οποίο τροποποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές νέες συνθέσεις, ούτως ώστε να δημιουργηθούν τα υλικά με τις επιθυμητές ιδιότητες. Η μέθοδος Sol-Gel παρήγαγε το νανοϋλικό σε μορφή γέλης και σε διάστημα 5-10 ημερών, ανάλογα τη σύνθεση και τον τρόπο εξάτμισης, πρόκυπτε το πηκτωμα προς εξέταση. Τα νέα υλικά διαφέρουν ως προς την υδροφοβικότητά τους, καθώς έχουν χρησιμοποιηθεί τρία διαφορετικά υδρόφοβα μόρια. Με τον χαρακτηρισμό των πηκτωμάτων και την επιβεβαίωση ότι πρόκειται για υλικά **νανοδομημένα, ομοιογενή, διαυγή και απαλλαγμένα από μικρο-ρωγμές**, το πείραμα προχώρησε στη διαδικασία επιστρώσεων των νανοϋλικών σε δοκίμια.

Τα δοκίμια που επιλέχθηκαν ήταν ο βιοκλαστικός ασβεστόλιθος **Αλφάς** Ρεθύμνου, το **Μάρμαρο Carrara** ιταλικής προέλευσης και το **Πεντελικό Μάρμαρο**, του οποίου τα δοκίμια είχαν προέλθει από τον περιβάλλοντα χώρο της Ακρόπολης. Οι επιστρωμένες επιφάνειες των δοκιμίων εξετάστηκαν σε μια σειρά εξειδικευμένων τεχνικών, προκειμένου να αποσαφηνιστεί ο τρόπος δράσης των νανοϋλικών σε αυτές. Το σύνολο των μετρήσεων εξήγαγε ότι τα παραχθέντα νανοϋλικά είναι αποτελεσματικά ως προς τον σκοπό για τον οποίο δημιουργήθηκαν. Συγκεκριμένα, τα νέα νανοσύνθετα στερούνται μικρο-ρωγμών μετά την επίστρωση σε επιφάνειες, δεν δημιουργούν χρωματικές μεταβολές που μπορεί να συλλάβει ο γυμνός οφθαλμός, είναι σταθερά στην υπερύλη ακτινοβολία, έχουν καλή συνάφεια με τα υποστρώματα ασβεστόλιθων και μαρμάρων παραμένοντας σταθερά υμένα στις υπό μελέτη επιφάνειες, ενώ τέλος προσδίδουν ικανή υδροφοβικότητα.

Σε τελικό στάδιο, έγινε η αποτίμηση των παραπάνω αποτελεσμάτων, ενώ διατυπώθηκαν μελλοντικές προοπτικές με σκοπό τη συνέχιση και εξέλιξη της έρευνας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

- Αντικείμενο έρευνας
- Σκοπός
- Μέθοδος

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

I	Ο ρόλος της προστασίας στην δημιουργία και την εξέλιξη των υλικών	
1.1.	Εισαγωγή	15
1.1.1.	Ιστορική αναδρομή υλικών – Ιδιότητες	
1.1.2.	Βασικές ορολογίες – Ορισμοί	
1.2.	Διάβρωση υλικών και λίθινων επιφανειών	24
1.2.1.	Φθορά των υλικών	
1.2.2.	Μηχανισμοί διάβρωσης και δράσεις	
1.2.3.	Μορφές διάβρωσης	
1.3.	Βασικές κατευθύνσεις για την προστασία και διατήρηση των κατασκευών	31
1.3.1.	Επεμβάσεις συντήρησης και προστασίας λίθινων κατασκευών	
1.3.2.	Κριτήρια προστασίας – Προδιαγραφές υλικών	
1.4.	Χρήση υλικών προστασίας και στερέωσης- Εφαρμογή μεθόδων και τεχνικών	37
1.4.1.	Ερευνητικό επίπεδο	
1.4.2.	Εμπορικά προϊόντα	
II	Υδροφοβικότητα υποστρωμάτων με προϊόντα της Νανοτεχνολογίας	
2.1.	Νανοτεχνολογία	43
2.2.	Υδροφοβικότητα - Υδροφιλικότητα επιφανειών	45
2.2.1.	Διαβροχή – Γωνία επαφής	
2.2.2.	Ανάλυση υδροφοβικότητας – υδροφιλικότητας	
2.3.	Διαδικασία Sol – Gel	48
2.3.1.	Στάδια	
2.3.2.	Προτερήματα της διαδικασίας Sol – Gel	
2.4.	Σχεδιασμός συνθέσεων νανοϋλικών – Επιλογή χημικών αντιδραστηρίων	51

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εισαγωγή

III Ανάλυση συνθέσεων (STP–GD, STP–GMD, STP–GD_i)

3.1. Εργαστηριακός εξοπλισμός - Τεχνικές	59
3.2. Σύνθεση νανοϋλικών	60
3.3. Εφαρμογή σε υποστρώματα	63

IV Χαρακτηρισμός και μελέτη των νανοςύνθετων υλικών

4.1. Μακροσκοπικός χαρακτηρισμός μέσω φωτογράφισης	67
4.2. Μικροσκοπικός χαρακτηρισμός μέσω Dino-Lite μικροσκοπίου	69
4.3. Μελέτη επιστρωμένων επιφανειών μέσω χρωματόμετρου	70
4.4. Μελέτη μέσω υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	71
4.5. Προσδιορισμός τραχύτητας επιστρωμένων επιφανειών	73
4.6. Μελέτη νανοϋλικών μέσω αυτοκόλλητης ταινίας Scotch Tape	74
4.7. Εκτίμηση της υδροφοβικότητας με μέτρηση της γωνίας επαφής σταγόνas-επιφάνειας (Contact Angle)	75
4.8. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	76
4.9. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)	77

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

V Αποτελέσματα νανοϋλικών ως προστατευτικά δομικών υλικών

5.1. Αποτελέσματα πηκτωμάτων	81
5.2. Αποτελέσματα εφαρμογής σε Αλφά	88
5.3. Αποτελέσματα εφαρμογής σε Μάρμαρο Carrara	99
5.4. Αποτελέσματα εφαρμογής σε Πεντελικό Μάρμαρο	110
5.5. Αποτίμηση αποτελεσμάτων ανά τεχνική	121

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 125

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ 129

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 132

ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ 140

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αντικείμενο έρευνας

Στην παρούσα ερευνητική εργασία αναφέρονται τα ζητήματα αποκατάστασης και προστασίας αρχιτεκτονικών επιφανειών με καινοτόμα υλικά. Μέσα από διατυπωμένες επιστημονικές θεωρίες, αναζητούνται τα κριτήρια επέμβασης στην επιφάνεια μιας κατασκευής, ενός μνημείου, ενός υλικού, τόσο σε θεωρητικό πλαίσιο που αγγίζει την αρχιτεκτονική δημιουργία, όσο και βάσει σύγχρονων πρακτικών προβλημάτων.

Συνακόλουθα, ερευνάται η παραγωγή νέων υλικών προστασίας και υδροφοβίωσης, με στόχο το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα των επεμβάσεων. Μελετώνται περιπτώσεις προστασίας αρχιτεκτονικών επιφανειών με νέα νανοϋλικά και η έρευνα καταλήγει, στην πιλοτική εφαρμογή τριών νανοϋλικών στο πέτρωμα του βιοκλαστικού ασβεστόλιθου Αλφά, στο Μάρμαρο Carrara και στο Πεντελικό Μάρμαρο ως έμπρακτη εφαρμογή σε υφιστάμενο ιστορικό υλικό.

Σκοπός

Η παρούσα ερευνητική εργασία έχει ως σκοπό την εξέλιξη νανοσύνθετων υλικών ως προστατευτικά υλικά υφιστάμενων υλικών, που έχουν κατασκευές από μνημεία πολιτιστικής κληρονομιάς μέχρι σύγχρονα κτήρια. Η εκπλήρωση του βασικού στόχου της εργασίας περιλαμβάνει την παραγωγή νανοδομημένων υλικών με δυνατότητα εφαρμογής τους στο πεδίο της συντήρησης του αποθέματος της κληρονομιάς, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι όποιες αλλοιώσεις φέρνουν οι περιβαλλοντικοί παράγοντες συναρτήσει του χρόνου. Οι στόχοι της εργασίας συνοψίζονται ως εξής:

- Σύνθεση νανοϋλικών που να φέρνουν εις πέρας αποτελέσματα και να δρουν ως προς τον σκοπό για τον οποίο δημιουργήθηκαν.
- Σύνθεση διάφανων νανοϋλικών με αδιαβροχοποιητικές ιδιότητες.
- Συνδυασμός θεωρητικού και πειραματικού πλαισίου, με τρόπο ώστε να προκύπτει μια συνολικά τεκμηριωμένη έρευνα, με γνώμονα τη διεπιστημονικότητα και τέλος τη παραγωγή νέων υλικών, τα οποία θα προστατεύουν και θα αναδεικνύουν το ιστορικό και μνημειακό απόθεμα.

Μέθοδος

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν ο συνδυασμός βιβλιογραφικής και πειραματικής έρευνας. Η βιβλιογραφία έδωσε πλήθος πληροφοριών, οι οποίες αποτύπωσαν τις απαιτήσεις της σύγχρονης προστασίας των αρχιτεκτονικών επιφανειών και μνημείων. Με την κατάληξη του θεωρητικού μέρους, στο τεχνολογικό πλαίσιο παραγωγής υδρόφοβων νανοϋλικών μέσω της διαδικασίας Sol-Gel, λαμβάνει χώρα το πείραμα. Κατά τη διάρκεια του πειράματος έγινε πλήθος συνθέσεων στο Εργαστήριο Υλικών και Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης του Πολυτεχνείου Κρήτης, που εξελίχθηκαν, χαρακτηρίστηκαν μέσω εξειδικευμένων τεχνικών και εν τέλει εφαρμόστηκαν σε προετοιμασμένα δοκίμια δομικών υλικών.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

|

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ
ΣΤΗΝ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΤΗΝ
ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

1.1. Εισαγωγή

1.1.1. Ιστορική αναδρομή υλικών – Ιδιότητες

Τα φυσικά υλικά αποτελούν προϊόν της φύσης μέσω της οποίας ο άνθρωπος τα εξήγαγε και τα προμηθευόταν. Σημαντικό στοιχείο αποτέλεσε αρκετές φορές η διαθεσιμότητα των υλικών σε μια περιοχή, καθώς καθόριζε το κύριο προϊόν, που θα μπορούσε να επεξεργαστεί προκειμένου να αναπτυχθεί μια κοινή μορφολογία σε έναν οικισμό, μια πόλη ή γενικότερα σε ένα σύνολο κατασκευών. Κατ' αυτό τον τρόπο, τα υλικά αποτελούσαν παράγοντα σε όλα τα στάδια μιας κατασκευής και προσδιόριζαν το βαθμό δυσκολίας και εφικτότητας των αποφάσεων.

Ο **λίθος ή πέτρα**, είχε ευρεία χρήση από τον άνθρωπο για πολλαπλές κατασκευές τόσο μεγάλης κλίμακας (π.χ. ναοί), όσο και μικρότερης κλίμακας (π.χ. εργαλεία, κοσμήματα). Ο φυσικός λίθος είναι στοιχείο δομικό αποτελούμενο από κόκκους, που είναι συνδεδεμένοι και προερχόμενοι από αποκομμένα τμήματα πετρωμάτων της γης. Η χρήση της φυσικής προέλευσης της πέτρας για την κατασκευή ξεκίνησε το 5.000 π. Χ. μέσω της εκσκαφής. Με την εμφάνιση του ορείχαλκου, το 2.500 π. Χ. και την διαθεσιμότητα σκληρών εργαλείων, ξεκίνησε και η τέχνη της λάξευσης του λίθου (λιθοξοική ή λιθοργική), που χαρακτήρισε την έντεχνη αρχιτεκτονική όλων των εποχών και εξελίχθηκε ως προς την ακρίβεια της γεωμετρικής διαμόρφωσης λίθινων επιφανειών (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σσ. 203-204). Τα πετρώματα χωρίζονται σύμφωνα με τη γεωλογική τους προέλευση σε πυριγενή, ιζηματογενή και μεταμορφωσιγενή. (Τριανταφύλλου, Σεπτέμβρης 2017, σ. 41)

Το 95% του φλοιού της γης αποτελείται από τα πυριγενή πετρώματα, τα οποία έχουν όμοια μορφή και είναι ιδιαίτερα σκληρά. Ο τρόπος με τον οποίο σχηματίζονται, τα διακρίνει και στις εξής κατηγορίες:

- Πλουτώνεια, που έχουν γίνει στερεά με αργό ρυθμό και σε μεγάλο βάθος εντός του φλοιού της γης, δημιουργώντας κρυστάλλους μεγάλων μεγεθών (π.χ. διορίτης, γρανίτης).
- Φλεβώδη, που έχουν γίνει στερεά με σύντομο ρυθμό και σε μικρό βάθος από την επιφάνεια της γης και έχουν δημιουργήσει μικρότερους κρυστάλλους (π.χ. δολερίτης, πορφύρης).
- Ηφαιστειογενή, που έχουν γίνει στερεά γρήγορα στην επιφάνεια της γης και έχουν δημιουργήσει άμορφες μάζες με μορφή συμπαγή ή κυψελωτή ή πολύ μικρούς κρυστάλλους (π.χ. βασάλτης, τραχείτης).

Η περιεκτικότητα των πετρωμάτων σε διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) τα διακρίνει σε όξινα ($\text{SiO}_2 > 65\%$), μέσα (SiO_2 μεταξύ 55-66%) και βασικά ($\text{SiO}_2 < 55\%$). Η κατάταξη των πυριγενών πετρωμάτων βάσει της κρυσταλλικής δομής και της περιεκτικότητας σε SiO_2 είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, διότι ο συνδυασμός όξινου χαρακτήρα και μικροκρυσταλλικής ή άμορφης δομής είναι αυτό που καθορίζει αν σημαντικές κατηγορίες λίθινων προϊόντων, όπως είναι τα αδρανή του σκυροδέματος, είναι τρωτές στην αλκαλικότητα του σκυροδέματος. (Τριανταφύλλου, Σεπτέμβρης 2017, σ. 41)

Ένα ποσοστό της τάξης του 5% του φλοιού της γης, ανήκει στα ιζηματογενή πετρώματα, τα οποία είναι διατεταγμένα κατά στρώσεις και σχηματίστηκαν κατά έναν από τους ακόλουθους τρόπους:

- καθίζηση και απόθεση αβεστούχων, πυριτικών και άλλων διαλυμάτων στον πυθμένα θαλασσών ή λιμνών (χημικά ιζήματα, π.χ. γύψος, ανυδρίτης),
- καθίζηση και απόθεση προϊόντων της βιολογικής λειτουργίας του ζωικού ή φυτικού κόσμου (βιογενή ιζήματα, π.χ. ασβεστόλιθος, δολομίτης, γη διατόμων),
- μεταφορά από τον άνεμο, το νερό ή τους παγετώνες διαφόρων αποθέσεων (μηχανικά ιζήματα).

Ανάλογα με το αν τα σώματα που αποτελούν τα μηχανικά ιζήματα έχουν συγκολληθεί μεταξύ τους (με συγκολλητική ύλη όπως η πυριτία, το οξείδιο του σιδήρου, η άργιλος, το ανθρακικό ασβέστιο) ή όχι, τα πετρώματα αυτά διακρίνονται σε συμπαγή ή θραυσματογενή (π.χ. κροκάλες, λατύπες, άμμος, άργιλος, ηφαιστειακές γαίες).

Από τις αλλοιώσεις των δυο πρώτων κατηγοριών, που οφείλονται σε περιβαλλοντικές μεταβολές όπως ακραίες επιδράσεις θερμοκρασίας, υψηλές πιέσεις και χημικές δράσεις, προκύπτουν τα μεταμορφωσιγενή πετρώματα. Η σχιστότητα τους είναι αντίστοιχη των ιζηματογενών (π.χ. σχίστης, φυλλίτης) και έχουν κρυσταλλικό ιστό αντίστοιχο με τα πυριγενή (Τριανταφύλλου, Σεπτέμβρης 2017, σσ. 42-43)

Η χρήση των φυσικών λίθων σε τεχνικά έργα οφείλει να λάβει μια πρωταρχική επεξεργασία πριν την εφαρμογή τους. Οι περισσότεροι γνωστοί από πλευράς φυσικής προέλευσης λίθοι είναι (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 204):

- ασβεστόλιθος: σκληρός, επιδεχόμενος κατεργασία λίθος αλλά όχι με τη μορφή στίλβωσης¹, πολλών προελεύσεων,
- γρανίτης: μεγάλης σκληρότητας πυριτικής σύστασης πέτρωμα, που απαντά σε διάφορα είδη,
- κογχυλιάτης: μαλακός, σχετικά, ασβεστόλιθος, που περιέχει απολιθωμένα κογχύλια,
- κροκαλοπαγής: ασβεστόλιθος που αποτελείται από μικρές κροκάλες και έχει μικρή, σχετικά, αντοχή,
- κροκεάτης: ασβεστόλιθος από τις Κροκεές Ταυγέτου,
- λατυποπαγής: ασβεστόλιθος που αποτελείται από θραύσματα λίθου,
- μάρμαρο: ασβεστόλιθος διαφόρων χρωμάτων επιδεχόμενος στίλβωση,
- πωρόλιθος: γενική ονομασία ιζηματογενών μαλακών σχετικών πετρωμάτων με μεγάλο πορώδες,
- σιδερόπετρα: ονομασία ενός ντόπιου ασβεστόλιθου στη Κρήτη,
- τόφος: ηφαιστειογενής λίθος, μικρού ειδικού βάρους.

¹ στίλβωση: επεξεργασία για μάρμαρο ή λίθους που μοιάζουν με αυτά, με στοκάρισμα και λειοτρίβηση (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 349)

Η χρήση και η κατεργασία των φυσικών λίθων τους διακρίνει στις εξής κατηγορίες (Λεγάκης, 1992) :

- Αργοί λίθοι, η χρήση τους έρχεται κατευθείαν από την εξαγωγή τους στα λατομεία, επεμβαίνουν μονάχα μικρές κατεργασίες κατά την τοποθέτησή τους στις κατασκευές. (π.χ. τοίχοι αντιστήριξης).
- Ημιλαξευτοί λίθοι, λαμβάνουν κατεργασίες στις ορατές επιφάνειες αφού δομηθούν (π.χ. όψεις λιθοδομών).
- Λαξευτοί λίθοι, υπάγονται σε επιμελημένη σχηματική και επιφανειακή κατεργασία. Η χρήση τους ήταν ευρεία σε κατασκευές μνημείων και σε κατασκευές όπου η αισθητική απαιτούσε μια λιθοδομή χωρίς επίχρισμα.

Οι ογκόλιθοι, σε αντίθεση με τους παραπάνω λίθους, έχουν αρκετά μεγάλο μέγεθος και υπάγονται σε μικρή επεξεργασία. Η χρήση τους έγκειται κυρίως για λιθορριπές σε λιμενικά έργα, ενώ δεν προβλέπεται η δόμηση τους.

Οι πλάκες (π.χ. μάρμαρα) είναι φυσικοί λίθοι, που το πλάτος και το μήκος τους είναι πολύ μεγαλύτερα από το πάχος τους. Οι πλάκες προέρχονται από ιζηματογενή ή μεταμορφωσιγενή πετρώματα και η χρήση τους κρίνει, κάθε φορά, τον βαθμό επεξεργασίας τους. (Τριανταφύλλου, Σεπτέμβριος 2017, σ. 43)

Τα μάρμαρα έχουν ως κύριο συστατικό το ανθρακικό ασβέστιο και έχουν ως βασικά χαρακτηριστικά τη λεπτοκοκκώδη δομή, την ιδιαίτερη επιφανειακή υφή (π.χ. μάρμαρα μετά από στίλβωση) και τις καλές μηχανικές ιδιότητες. Τα νεότερα χρόνια, οι φυσικοί λίθοι έχουν λίγες εφαρμογές ως «αυτοδύναμα» υλικά για εξ' ολοκλήρου κατασκευές. Μια από αυτές είναι η χρήση τους ως λιθοσώματα² για κατασκευές με φέρουσα τοιχοποιία. (Βιάζης, 1995)

Ο **οπτός ή ψημένος πηλός ή τερακότα** είναι υλικό το οποίο είχε καθημερινή χρήση από αρχαιοτάτων χρόνων. Στην αρχιτεκτονική της αρχαϊκής εποχής από οπτό ήταν τα κεραμικά δομικά υλικά και μήματα του θριγκού. Ίχνη κτηρίων από οπτόπλινθους βρέθηκαν γύρω στο 14.000 π. Χ.. Από το 5.000 π. Χ. οι τεχνίτες άρχισαν να ψήνουν τα τούβλα σε θερμοκρασίες 1000 °C, προκειμένου να προσδώσουν στο υλικό καλύτερη προστασία στις καιρικές συνθήκες. Η σύσταση, ο βαθμός ψήσιματος και το μέγεθος ενός οπτόπλινθου αποτελούν παράγοντες, που κατασκευάστηκαν ανθεκτικότερες τοιχοποιίες και πιο σωστά δομημένες. Τα ψημένα τούβλα έχουν πολυάριθμες χρήσεις στην κατασκευή και η αξιοποίησή τους διακρίνεται ανάλογα με τις συνθήκες και τις ανάγκες της κάθε περίπτωσης. (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σσ. 266-267)

Το **σκυρόδεμα ή σκυροκονίαμα ή μπετόν** είναι ένα υλικό κατασκευής που έμελλε να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην ιστορία και ανάπτυξη της κατασκευής. Κατά τον 2^ο π. Χ. αι. εφευρέθηκε το opus caementicium, ο προαγωγός του σκυροδέματος, μια τοιχοποιία από ανεπεξέργαστους λίθους, μεγέθους περίπου παλάμης, τοποθετημένους με άφθονο κονίαμα ηφαιστειακής άμμου και ασβέστη. Ανάλογα με την όψη των εξωτερικών επιφανειών της, μια

τέτοια τοιχοποιία χαρακτηριζόταν ως opus incertum³ ή opus reticulatum⁴ ή opus testaceum⁵. Οι λίθοι του πυρήνα μιας τέτοιας τοιχοποιίας, μαζί με το συνδετικό τους κονίαμα αναφέρονται στη σύγχρονη ελληνική βιβλιογραφία ως λιθόδεμα⁶. Το υλικό αυτό βοήθησε τους Ρωμαίους να δημιουργήσουν μεγάλα αρχιτεκτονήματα, όμως με την παρακμή της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας έχασε τη σπουδαιότητά του. (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 341)

Γνωστό υλικό από την αρχαιότητα, το μπετόν πήρε τη σύγχρονη μορφή του το 1824 από τον Άγγλο L. Aspdin, που εφεύρε το τσιμέντο Portland⁷ και το ονόμασε κατ' αυτόν τον τρόπο, γιατί είχε το χρώμα των εδάφω της περιοχής Portland στην Αγγλία. Πρόκειται για ένα δομικό υλικό που αποτελείται από σκληρά, χημικώς αδρανή υλικά (χαλίκια και άμμος ως μείγμα αδρανών) τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με τσιμέντο και νερό. Τα μείγματα αδρανών είναι λεπτόκοκκα (μεγέθη κόκκων 0,025-6,5 χλ.) ή χονδρόκοκκα (μεγέθη κόκκων 6,5-38 χλ.). Ανάλογα με τα υλικά, την αναλογία τους και τον τρόπο παρασκευής, διακρίνονται διάφορες κατηγορίες σκυροδέματος. Όταν στο εσωτερικό του σκυροδέματος έχουν ενσωματωθεί μεταλλικές ράβδοι (σίδερα), τότε ονομάζεται οπλισμένο σκυρόδεμα ή σιδηροσκυρόδεμα ή μπετόν αρμέ (reinforced concrete) και η εφεύρεση του έγινε από τον Joseph Monier (1867). Νεότερες μορφές αποτελούν το προεντεταμένο σκυρόδεμα (prestressed concrete), όπου η προένταση μπορεί να γίνει πριν ή μετά τη χύτευση του σκυροδέματος και άλλοι τύποι με την προσθήκη αδρανών ή ινών από διαφορετικά υλικά, όπως κισσηρομπετόν και ελαφρομπετόν. Πειραματικές δοκιμές για τη μελέτη της συμπεριφοράς του υλικού και την περαιτέρω ανάπτυξή του, οδήγησαν σε νέες εφαρμογές και σε νέες δυνατότητες στις κατασκευές. Στη δεκαετία του '50, το σκυρόδεμα αποτελούσε υλικό κατασκευής για όλες τις χρήσεις. (Τριανταφύλλου, Σεπτέμβριος 2017, σ. 59)

Το **ξύλο** είναι ένα από τα παλιότερα υλικά με χρήση κατασκευαστική. Αποτελεί οργανικό προϊόν της φύσης και προέρχεται από τα δέντρα. Αυτά διακρίνονται στα κωνοφόρα, που δίνουν την «μαλακή» ξυλεία και στα πλατύφυλλα, που δίνουν την «σκληρή». Το μεγαλύτερο ποσοστό τη δομικής ξυλείας προέρχεται από τα κωνοφόρα (έλατο, πεύκο). Οι ξύλινες κατασκευές της Αρχαιότητας αποτελούν χαρακτηριστικό παράδειγμα. Οι ξύλινες κατασκευές ήταν ένα μέσο ενίσχυσης των λιθοδομών με την τοποθέτησή τους, οριζόντια ή κάθετη, και την κατασκευή τους ως πλαίσια διαμετρής. Τα πρώτα πολύπλοκα κτήρια από ξύλο χρονολογού-

² λιθόσωμα: στοιχείο κατασκευής τοίχου (πλινθοδομή ή οπτοπλινθοδομή) (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 204)

³ opus incertum: opus caementicium με μέτωπα από ακανόνιστου σχήματος λίθους, συχνά με χονδροειδώς απολαξευμένη εξωτερική επιφάνεια, τοποθετημένους έτσι ώστε να μη σχηματίζονται συνεχείς αρμοί. (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 267)

⁴ opus reticulatum: opus caementicium με μέτωπα από πρισματικούς λίθους τετραγωνικής όψης τοποθετημένους σε γωνία 45° σε σχέση με την οριζόντιο, έτσι ώστε να σχηματίζονται συνεχείς αρμοί. (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 267)

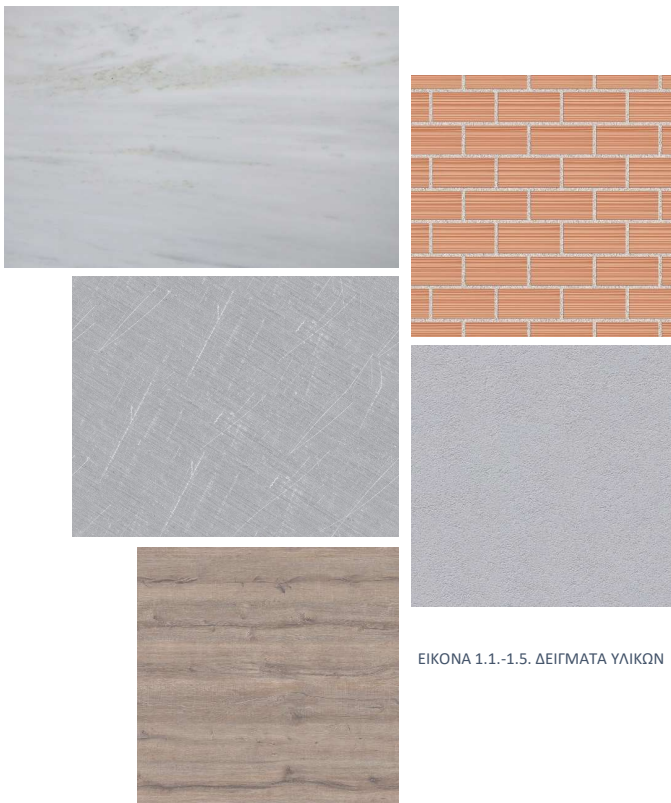
⁵ opus testaceum: opus caementicium με μέτωπα από πλινθοδομή (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 268)

⁶ λιθόδεμα: το κατ' αναλογία με το σκυρόδεμα, χυτό υλικό τοίχων και θόλων, με λίθους, σκύρα και άμμο ως αδρανή υλικά στην αρχιτεκτονική των αυτοκρατορικών χρόνων (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 203)

⁷ τσιμέντο Portland: παράγεται από το άλεσμα κλίνκερ. Το κλίνκερ χρησιμοποιείται για την κατασκευή κάθε τύπου τσιμέντου καθώς είναι η πρώτη ύλη για την παρασκευή του, ενώ ταυτόχρονα του προσδίδει υδραυλικές ιδιότητες. Με το ψήσιμο ενός μείγματος περίπου 80% ασβεστόλιθου και 20% αργίλου σε υψηλή θερμοκρασία, μέσω χημικών αντιδράσεων, δημιουργείται το κλίνκερ, που είναι σφαιροειδείς κόκκοι διαμέτρου 10-25χιλ. με υψηλή σκληρότητα. Η ποσότητα του κλίνκερ στο τσιμέντο μπορεί να μειωθεί προσθέτοντας εναλλακτικά υλικά, τα οποία αποκαλούνται πρόσθετα τσιμέντου (Τριανταφύλλου, Σεπτέμβριος 2017, σσ. 60-61)

νται στη Νεολιθική περίοδο και είχαν χρησιμοποιήσει κορμούς και κλαδιά που τα είχαν ενώσει, προκειμένου να δημιουργηθούν πλαίσια για την κατασκευή τοίχων. (Τριανταφύλλου, Σεπτέμβρης 2017, σ. 341)

Η ανακάλυψη του **ορείχαλκου** (2.500π.Χ.) και του **σιδήρου** (750π.Χ.) αποτέλεσαν σημαντική καμπή στην ιστορία των υλικών. Τα υλικά αυτά στην πρωταρχική τους μορφή αντιπροσώπευαν βελτιώσεις σε εργαλεία και όπλα. Το μέταλλο ως υλικό δόμησης, έχει ιστορία δύο-μυριάων περίπου αιώνων. Οι πρώτες κατασκευές ήταν από χυτοσίδηρο (π.χ. γέφυρες, δοκοί, υποστυλώματα, στέγες). Η χρήση του χάλυβα κατά τις τελευταίες δεκαετίες έχει επεκταθεί ευρέως σε μια σειρά κατασκευών όπως είναι οι γέφυρες μεγάλων ανοιγμάτων, τα πολυώροφα κτήρια και οι στέγες μεγάλων ανοιγμάτων. Επιπλέον, η χρήση του υλικού σε μορφή ράβδων ή τενόντων προέντασης, ταυτόχρονα με το σκυρόδεμα, ώθησε την κατασκευή τεχνικών έργων από οπλισμένο και προεντεταμένο σκυρόδεμα. (Τριανταφύλλου, Σεπτέμβρης 2017, σ. 275)



ΕΙΚΟΝΑ 1.1.-1.5. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΛΙΚΩΝ

1.1.2. Βασικές ορολογίες – Ορισμοί

Η αποσαφήνιση βασικών ορολογιών θα βοηθήσει να γίνει πιο συγκεκριμένος ο ρόλος και κατ' επέκταση ο σκοπός της προστασίας. Τέτοιες ορολογίες αποτελούν η «Αρχιτεκτονική Κληρονομιά», η «Διάβρωση», η «Διατήρηση», η «Διαχείριση Μνημείων», η «Πάτινα», το «Πολιτιστικό Αγαθό», η «Προστασία» και η «Συντήρηση», καθώς σχετίζονται είτε άμεσα, είτε έμμεσα με την επιφάνεια. Οι έννοιες αυτές προσδίδουν το φάσμα της θεωρητικής εξέλιξης, που οδήγησε στις σύγχρονες αντιλήψεις για την επεξεργασία της αρχιτεκτονικής επιφάνειας.

Αρχιτεκτονική Κληρονομιά (Architectural heritage): «Το σύνολο του δομημένου περιβάλλοντος με ιστορικό, αρχαιολογικό, καλλιτεχνικό, επιστημονικό, κοινωνικό ή τεχνικό ενδιαφέρον. Ο όρος εκτείνεται από το μεμονωμένο κτήριο, με τις αναπόσπαστες με αυτό εγκαταστάσεις και τα δομικά και διακοσμητικά στοιχεία καθώς και το άμεσο περιβάλλον του, έως τα ομοιογενή αστικά ή αγροτικά σύνολα και τα σύνθετα έργα του ανθρώπου και της φύσης, όπως τα ιστορικά πάρκα και οι κήποι.» (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 39)

Διάβρωση (Corrosion): Σύμφωνα με τον ορισμό που έχει θεσπιστεί από τους διεθνείς οργανισμούς (International Corrosion Council, European Federation of Corrosion, RILEM, ICOMOS, UNESCO, IPAC, COIPM), «Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη και κατ' επέκταση βεβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας (εξωτερικής και εσωτερικής) των υλικών που οδηγεί σε απώλεια υλικού». (Σκουλικίδης, Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, 2000)

Διατήρηση (Conservation) – Ολοκληρωμένη Διατήρηση (Integrated Conservation): «Ο όρος εισάγεται με τη Διακήρυξη του Άμστερνταμ για την προστασία της Ευρωπαϊκής Αρχιτεκτονικής Κληρονομιάς: Δηλώνει μια δυναμική μορφή προστασίας, που στοχεύει στη διαφύλαξη της ως άνω κληρονομιάς στην ολότητα των λειτουργιών και αξιών της -οικονομικών, κοινωνικών και περιβαλλοντικών- και όχι μόνον ως εξωτερικό κέλυφος, στην απόδοση της στην κοινωνία παράλληλα με τη διατήρηση ή και την ανάκτηση, ενός ασφαλούς και σε ανθρώπινη κλίμακα βιώσιμου πλαισίου. Για την επίτευξη της ολοκληρωμένης διατήρησης επιτάσσεται η άμεση ένταξη της στον ευρύτερο χωροταξικό και πολεοδομικό σχεδιασμό, του οποίου καθίσταται ένας από τους κύριους στόχους και η σύνδεσή της με την οικονομική ανάπτυξη, στην οποία πλέον ενεργά συμβάλλει. Στο πλαίσιο της ολοκληρωμένης διατήρησης μπορούν να πραγματοποιηθούν σε ευρύτερα οικιστικά σύνολα ή και σε μεμονωμένα κτήρια ή ομάδες κτηρίων επιμέρους επεμβάσεις, όπως αναβίωσης ή αναζωογόνησης, επανάχρησης ή επαναχρησιμοποίησης, αποκατάστασης με εξυγίανση και ανάκτηση της δυνατότητας νέας χρήσης, ανάπτυξης, ανανέωσης, ανάδειξης. Στο ίδιο πλαίσιο, ένα από τα καίρια ζητήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν είναι η ένταξη νέων κτηρίων στο ιστορικό δομημένο ή φυσικό, περιβάλλον.» (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 92)

Διαχείριση Μνημείων (Monument Management): «Το σύνολο των ενεργειών της μέριμνας και της διοίκησης που είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν στα μνημεία (πολιτιστικά αγαθά, πολιτιστική κληρονομιά), προκειμένου να διασφαλιστούν, κατά τρόπο ισορροπία και σύμφωνα προς τα ιδιαίτερα πολιτιστικά τους χαρακτηριστικά, η φυσική συντήρηση και προστασία τους, η ανάδειξη των άυλων αξιών τους, κυρίως η επάυξη της εκπαιδευτικής και ψυχαγωγικής τους επιρροής (και η βελτίωση της οικονομικής τους απόδοσης). Η διαχείριση είναι μια δυναμική διαδικασία, που περιλαμβάνει επιμέρους επεμβάσεις και ενέργειες, από τις αρχικές εργασίες αναζήτησης και εντοπισμού των μνημείων ή πολιτιστικών αγαθών (ευρετηρίαση-καταγραφή, επιφανειακή έρευνα), έως τις καθαυτές επεμβάσεις αποκαλύψης (ανασκαφές), συντήρησης, στερέωσης, αποκατάστασης και ανάδειξης οργάνωσης, διαμόρφωσης, παρουσίασης και σε τελευταία ανάλυση χρήσης τους. Για την επιτυχή επίτευξη της διαχείρισης επιβάλλεται η διεπιστημονική συνεργασία, ο συνεχής διάλογος μεταξύ εμπλεκόμενων φορέων, η ύπαρξη ενός ευέλικτου γενικού σχεδίου, ικανού να αναπροσαρμοστεί σε μεταβαλλόμενες συνθήκες και απαιτήσεις, και ενός εξειδικευμένου σχετικά γενικού συντονιστή.» (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 93)

Πάτινα (Patina):

- Σε μέταλλα, μάρμαρα κ.α., η ελαφρά προστατευτική οξείδωση.
- Με σύγχρονα μέσα απομίμηση παλαιάς απόχρωσης – φθαρμένης, αλλοιωμένης ή με βαθύτερους τόνους σε τυχόν κόγχες ή εσοχές – σε επιχρισμένη ή ξύλινη επιφάνεια. (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 283)

Η πάτινα συντέθηκε για πρώτη φορά σε ελληνικό και ρωμαϊκό έδαφος και εφαρμόστηκε σε σημαντικά μνημεία όπως στο Ερέχθειο, στο δυτικό τμήμα της Ζωοφόρου, σε πολλά αγάλματα του Παρθενώνα, στα ελγίνεια μάρμαρα, σε αρκετά ρωμαϊκά μνημεία και γενικότερα σε πολλά λίθινα γλυπτά και μνημεία της Ιταλίας. Το προϊόν ή υλικό της πάτινας χρησιμοποιήθηκε σε μνημεία της Ευρώπης, με σκοπό την προστασία των επιφανειών τους, αλλά και για την πρόληψη της περιβαλλοντολογικής φθοράς, προσδίδοντας ένα πιο «ζεστό» χρώμα στις επιφάνειες επίστρωσης. (Maravelaki-Kalaitzaki, 2005, σσ. 187-198) (Jenkins & Middleton, 1988, pp. 83, 183-207)

Η πάτινα προέρχεται από τη λατινική λέξη *patina*. Ο Filippo Baldinucci το 1681, χρησιμοποίησε τον όρο προκειμένου να περιγράψει τη σκούρα απόχρωση των χρωμάτων σε τοιχογραφίες και ελαιογραφίες, στην πάροδο του χρόνου. Ακόμη, ο ίδιος όρος προσδιόριζε τις χρωματικές αλλοιώσεις που υφίσταντο ο χαλκός και ο μπρούτζος από την οξείδωσή τους. Στην πλειονότητα του, ο όρος «πάτινα» αναφέρεται στον τομέα της συντήρησης ως προστατευτικό υμένιο. (Krumbein, 2002, pp. 16-18)

Το λεπτό στρώμα πάτινας έχει δύο κύριους σκοπούς, την αισθητική και την προστασία. Η χρήση της πάτινας από τη σκοπιά της αισθητικής, σχετίζεται με τη δημιουργία μίας απόχρωσης πιο φωτεινής, με πιο θερμά χρώματα, σε σχέση με το φυσικό χρώμα της πέτρας, αλλά και για την κάλυψη φαινομένων διχρωμίας. Ακόμη, η πάτινα έχει εφαρμοστεί και για λόγους διατήρησης της παλαιωμένης όψης σε μνημειακά εκθέματα.

Ως προς τον προστατευτικό ρόλο, η πάτινα λειτουργεί σαν προστατευτική επιδερμίδα για το λίθινο υπόστρωμα, έναντι όξινων και αλκαλικών συνθηκών. (Vazquez-Calvo, de Buerger, & Fort, 2007, pp. 295-307)

Πολιτιστικό αγαθό (Cultural property): «Οι μαρτυρίες, φυσικές (υλικές) και άυλες, που τεκμηριώνουν διαχρονικά τις ανθρώπινες δοξασίες, δραστηριότητες και επιτεύγματα και των οποίων η διαφύλαξη κρίνεται απαραίτητη για την πνευματική και ψυχική ισορροπία, την ποιότητα ζωής και την πολιτιστική ταυτότητα των σημερινών ανθρώπων και των μελλοντικών γενεών.» (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 301)

Προστασία μνημείων (Monument protection):

- «Το σύνολο των ενεργειών και δραστηριοτήτων που αναλαμβάνονται για τη διάσωση και διαφύλαξη της πολιτιστικής κληρονομιάς.» (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 312)
- «Η λήψη νομοθετικών μέτρων και η εξασφάλιση οικονομικών πόρων για την επίτευξη του ως άνω στόχου.» (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 312)
- «Ολοκληρωμένη προστασία-διαχείριση (αρχαιολογικής κληρονομιάς) (integrated protection - management), όρος που εισάγεται με τον Διεθνή Χάρτη για την Προστασία και τη Διαχείριση της Αρχαιολογικής Κληρονομιάς του 1990. Υποδηλώνει μια ενεργό προστασία για τη διάσωση, κατά προτίμηση κατά χώρα, και την ανάδειξη των αρχαιολογικών καταλοίπων, στο πλαίσιο εκπόνησης και υλοποίησης αναπτυξιακών προγραμμάτων. Σύμφωνα με αυτή την αντίληψη, η αρχαιολογική προστασία-διαχείριση καθίσταται βασικός παράγοντας για τις πολιτικές χωροταξικού, ρυθμιστικού και αστικού σχεδιασμού αλλά και για τις πολιτικές πολιτιστικού, εκπαιδευτικού και περιβαλλοντικού σχεδιασμού. Θεωρείται δημόσια συλλογική ευθύνη και είναι απαραίτητη για την εφαρμογή της, η ενεργός συμμετοχή των αρχαιολόγων σε όλα τα στάδια εκπόνησης των αναπτυξιακών προγραμμάτων, η διεπιστημονική συνεργασία των ειδικών και γενικότερα η στενή συνεργασία μεταξύ κυβερνητικών αρχών, της τοπικής αυτοδιοίκησης και των πολιτών. Στο πλαίσιο της ολοκληρωμένης προστασίας-διαχείρισης, μεγάλο βάρος δίνεται στην πληροφόρηση, εκπαίδευση και ενημέρωση του κοινού αλλά και στην παρουσίαση, μεθερμηνέωση και εκλαΐκευση της εικόνας των αρχαιολογικών χώρων και μνημείων.» (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 312)

Συντήρηση (Preservation –Conservation):

- «Ηπιας μορφής επέμβαση, που ενέχει τις έννοιες της πρόληψης και της προστασίας, και που στοχεύει στην ανακοπή και κατά το δυνατόν στην άρση της προϊούσας φθοράς των μνημείων. Ως επέμβαση, η συντήρηση σχετίζεται στενά με τις θετικές επιστήμες, τα αποτελέσματα των ερευνών των οποίων συχνά χρησιμοποιεί. Στο ίδιο πλαίσιο εντάσσονται και η περιοδική ή τακτική συντήρηση και οι επισκευές.» (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 357)
- «Δευτερευόντως ο όρος χρησιμοποιείται και με την πολύ ευρύτερη έννοια της προστασίας. Υπό αυτή την έννοια, υποδηλώνει και άλλα πλην των προαναφερθέντων, είδη επεμβάσεων, όπως τη στερέωση, μείζονα επέμβαση στον φέροντα οργανισμό των μνημείων με στόχο την ενίσχυση ή την αποκατάσταση της στατικής τους επάρκειας, ακόμη και την αναστήλωση ή και την γενική αποκατάσταση.» (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 357)
- «Η συντήρηση του συμβατικού σύγχρονου κτίσματος αρχίζει αυτόματα με την περάτωση των οικοδομικών εργασιών, καθώς: α) οι σύγχρονες κατασκευές, συγκριτικά με τις παλαιότερες είναι περισσότερο ευάλωτες και απαιτητικές, β) τα χρονικά περιθώρια αλλοιώνονται, ανάλογα με τον τρόπο συμπεριφοράς των χρηστών (που καλούνται συχνά να διαχειριστούν αποδοτικά πολύπλοκους μηχανισμούς), γ) τα υλικά και οι εργασίες έχουν προκαθορισμένη χρονική διάρκεια ζωής σε ένα κέλυφος προορισμένο σχετικά σύντομα να αντικατασταθεί.» (Μπούρας & Φιλιππίδης, 2013, σ. 357)



ΕΙΚΟΝΑ 1.6. ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ – ΙΣΤΟΡΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ



ΕΙΚΟΝΑ 1.7. ΔΙΑΤΟΜΗ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΑΤΙΝΑΣ (ΚΙΤΡΙΝΩΠΗ ΑΠΟΧΡΩΣΗ) ΟΞΑΛΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ΣΕ ΜΑΡΜΑΡΙΝΟ ΜΝΗΜΕΙΟ

1.2. Διάβρωση υλικών και λίθινων επιφανειών

Το περιβάλλον έχει πρωταρχικό ρόλο σε κάθε είδους διάβρωση υλικού. Τα μνημεία που αποτελούνται από φθαρτά υλικά, μπορούν να υποστούν διάβρωση στο περιβάλλον, στο οποίο βρίσκονται. Ωστόσο, χαρακτηριστικό είναι ότι θαμμένα ευρήματα διατηρούνται σε καλή κατάσταση, καθώς δεν έχουν εκτεθεί σε νέες περιβαλλοντικές συνθήκες. Συνεπώς, θα ήταν σκόπιμο να μελετηθούν τα αίτια και οι μηχανισμοί διάβρωσης στα μνημεία και γενικότερα στις κατασκευές.

1.2.1. Φθορά των υλικών

Τα φυσικά υλικά έχουν πιο αργό ρυθμό διάβρωσης από τα τεχνητά, καθώς επιδέχονται μικρότερη επεξεργασία στις μητρικές πρώτες ύλες τους. Ωστόσο, η χρήση των μαρμάρων και γενικότερα των πετρωμάτων ως δομικά υλικά, οδηγεί στη μελέτη της επίδρασης των διαβρωτικών παραγόντων του περιβάλλοντος, λόγω του μεγάλου χρονικού διαστήματος έκθεσης τους στα υλικά. Το χρονικό αυτό πλαίσιο έχει διάστημα εκατοντάδων χρόνων έως και χιλιάδων, αν πρόκειται για υλικά μνημείων. Η παρουσία του νερού με τη μορφή της υγρασίας ή των βροχοπτώσεων είναι η κύρια αιτία φθοράς του λίθου, όπως και στα περισσότερα υλικά. (Μανούδης, 2009) (Hall & Hoff, 2002) (Παπανικολάου, 2016, σ. 40)

Η διάχυση στην ατμόσφαιρα ρύπων οξειδίων του θείου (S), του αζώτου (N) και σωματιδίων αιθάλης από τη καύση ορυκτών καυσίμων, επιστρέφουν στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων υπό τη μορφή οξέων, ενσωματωμένα στα υγρά και στερεά κατακρημνίσματα (βροχή, χιόνι, χαλάζι, στερεά σωματίδια σκόνης), προκαλώντας το φαινόμενο της όξινης βροχής. Συνέπεια της όξινης βροχής αποτελούν οι σημαντικότερες και ταχύτερες επιπτώσεις των χημικών διαβρώσεων στο σύνολο των λίθινων αντικειμένων, παρατηρώντας φαινόμενα γυψοποίησης μαρμαροστρώσεων, μαρμάρινων αγαλμάτων και μνημείων, οξείδωσης και διάβρωσης μεταλλικών αγαλμάτων και κατασκευών. (Μανούδης, 2009) (Σκουλικίδης, Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, 2000) (Avdelidis, Moropoulou, & Theoulakis, 2003, pp. 183-190) (Webster & May, 2006, pp. 255-260) (Παπανικολάου, 2016, σ. 40)

Παράλληλα, οι επιμήκεις, διαμπερείς, πόροι των λίθων, μικρής διαμέτρου και ύψους ως προς την κατακόρυφο, μεταφέρουν τα άλατα του εδάφους μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης. Επιπλέον, όταν το νερό εξατμίζεται από το λίθο, μετατρέπεται σε σκόνη, ενώ όταν αυξάνεται η υγρασία, το νερό απορροφάται εκ νέου με αποτέλεσμα τη σχετική διόγκωση του λίθου. Αυτή η συνεχής εναλλαγή του όγκου οδηγεί σε κόπωση του υλικού και τελικά σε ρηγμάτωση. (Seinfeld & Pandis, April 2016) (Σκουλικίδης, Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, 2000) (Brown, 2001, pp. 67-69) (Παπανικολάου, 2016, σ. 41)

1.2.2. Μηχανισμοί διάβρωσης και δράσεις

Η φθορά των δομικών υλικών προκαλείται με δράσεις μηχανικές, χημικές, φυσικές και βιολογικές. Αυτές οι δράσεις, μπορεί να παρουσιάζονται στο σύνολό τους ή και ξεχωριστά, καθώς και να έχουν ιδιαίτερες ή ελάχιστες επιπτώσεις, ανάλογα με τις συνθήκες και το υλικό.

Μηχανικές δράσεις

ο Τριχοειδής αναρρίχηση

Τα υλικά απορροφούν το νερό, είτε μέσω της βροχής, είτε μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης και ειδικότερα σε χαμηλές θερμοκρασίες διογκώνονται σε ποσοστό 10%, κατά προσέγγιση, με τη μετατροπή του νερού σε πάγο. Στα τοιχώματα των πόρων ασκούνται πιέσεις λόγω διόγκωσης, με επακόλουθο την καταπόνηση των υλικών, καθώς πραγματοποιούνται συνεχώς οι διεργασίες πήξης-τήξης-πήξης. Κατά αυτό τον τρόπο, στα υλικά δημιουργούνται μικρο-ρωγμές, ενώ παρατηρείται και διάβρωση της επιφάνειας. Ο όγκος του νερού που εισχωρεί ή όχι στο υλικό, εξαρτάται από τη γεωμετρία του, την κατανομή των πόρων και τελικώς από το ολικό πορώδες του. Ταυτόχρονα, οι παραπάνω ιδιότητες των υλικών καθορίζουν και το μέγεθος των αλλοιώσεων του υλικού, για παράδειγμα τα μάρμαρα που έχουν σχετικά μικρό πορώδες, θα απορροφήσουν μικρότερη ποσότητα νερού από τους ψαμμίτες που οι επιφάνειες τους χαρακτηρίζονται από μεγάλο πορώδες. (Powers, 1955) (Winkler, Frost damage to stone and concrete: geological considerations, August 1968, pp. 315-323) (Winkler, Stone in Architecture: Properties, Durability, 1997) (Κορωναίος & Πουλάκος, 2006) (Παπανικολάου, 2016, σ. 41)

ο Άλατα και τριχοειδής αναρρίχηση

Μεγάλες ποσότητες αλάτων μεταφέρονται με τη τριχοειδή αναρρίχηση του ύδατος. Τα άλατα εναποθέτονται στους πόρους εσωτερικά με αποτέλεσμα τη δημιουργία τάσεων στα τοιχώματά τους. (Goudie & Viles, 1997) (Παπανικολάου, 2016, σ. 42)

Χημικές δράσεις

ο Όξινη βροχή

Η διάλυση των αέριων ρύπων του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), του νιτρικού οξέος (NO_x) και του θειικού οξέος (SO_x) στο νερό της βροχής, δημιουργεί οξέα. Το φαινόμενο της όξινης βροχής προσβάλλει τα περισσότερα πετρώματα με τα οξέα που σχηματίζει στις σταγόνες της και συνεπώς και τα μάρμαρα. Η όξινη βροχή προκαλεί, επίσης, στα μάρμαρα τις περισσότερες μορφές διάβρωσης, ενώ η επίδραση της διαφέρει από υλικό σε υλικό. Όταν παύσει η βροχή, το νερό αρχίζει να εξατμίζεται και ταυτόχρονα ξεκινά η διεργασία κρυστάλλωσης των αλάτων, κατά την οποία αποβάλλεται σε μεγαλύτερο ποσοστό ανθρακικό ασβέστιο και γύψος. (Σκουλικίδης, Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, 2000) (Σκουλικίδης & Βασιλείου, Διάβρωση και προστασία υλικών, 2007)

ο Γυψοποίηση

Η γυψοποίηση αποτελεί βασική χημική δράση, που εκδηλώνεται στην επιφάνεια των μαρμάρων. Σε πρακτικό επίπεδο, ο ρύπος της ατμόσφαιρας του διοξειδίου του θείου (SO_2) επιδρά ταυτόχρονα με την υγρασία σε ανθρακικά πετρώματα και σε μάρμαρα, στα σημεία που δεν διαβρέχονται από τη βροχή, όταν πρόκειται για εξωτερικό περιβάλλον. Ειδικά, ο γύψος διαλύεται και αποπλένεται.

Κατανομή της υγρασίας σε ένα υλικό με υδρόφιλα τοιχώματα.

Αρχική κατάσταση

Το υλικό είναι ξηρό, καθώς οι πόροι δεν περιέχουν υγρασία. (Μοροπούλου & Καρόγλου, σ. 31)

Α' Στάδιο ύγρυνσης

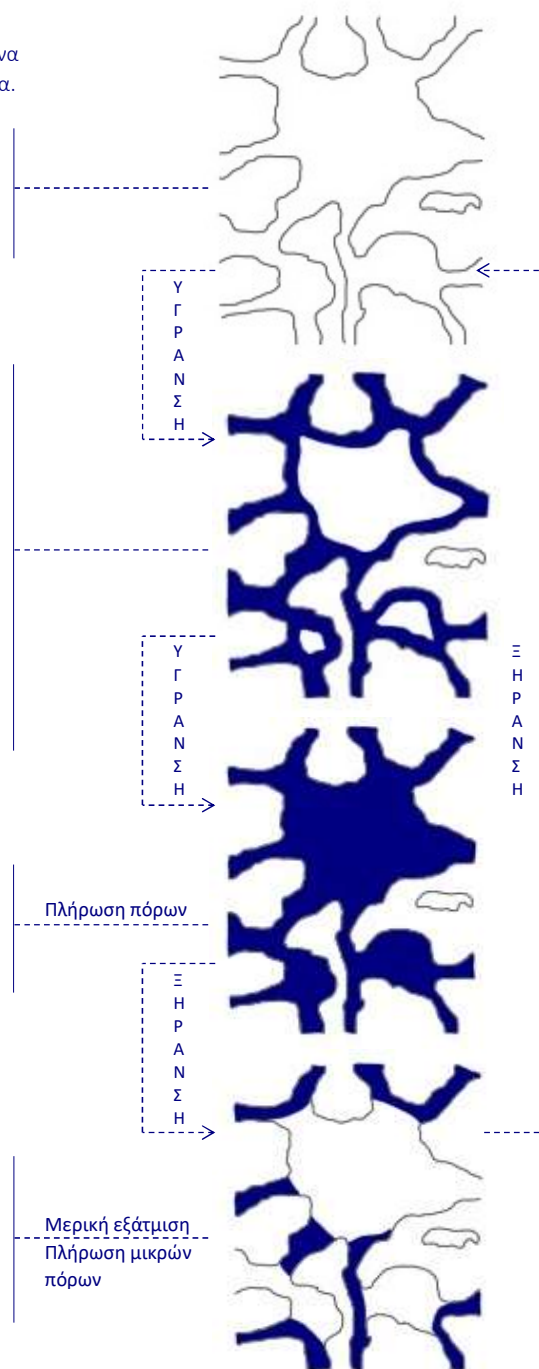
Κατά το στάδιο αυτό γεμίζουν με νερό τα τριχοειδή, ενώ τα τοιχώματα των μεγάλων πόρων καλύπτονται από ένα στρώμα νερού. Η περιεκτικότητα της υγρασίας είναι σε τέτοιο ποσοστό, που διακινείται με ευκολία στο μέσο πορώδες. Η κίνηση της υγρασίας τροποποιείται από τη φύση του υλικού και από τη γεωμετρία των πόρων του. (Μοροπούλου & Καρόγλου, σ. 31)

Β' Στάδιο ύγρυνσης

Η αύξηση της υγρασίας γεμίζει με νερό τους μεγάλους πόρους. (Μοροπούλου & Καρόγλου, σ. 31)

Στάδιο ξήρανσης

Τα τοιχώματα των μεγάλων πόρων είναι στεγνά, ενώ τα τριχοειδή είναι γεμάτα με νερό. (Μοροπούλου & Καρόγλου, σ. 31)



Ο ρυθμός διάλυσης του ανθρακικού πετρώματος από την όξινη βροχή είναι ταχύτερος σε σχέση με τη μετατροπή του σε γύψο. Συνεπώς, στον ίδιο χρόνο προκαλείται μεγαλύτερη καταστροφή από την όξινη βροχή παρά από τη γυψοποίηση. Ωστόσο, ο χρόνος δράσης της όξινης προσβολής είναι μικρότερος σε σχέση με τη διάρκεια της βροχής, ενώ η γυψοποίηση είναι αδιάκοπη στη δράση της ακόμη και σε εσωτερικούς χώρους αν υπάρχει στην ατμόσφαιρα διοξείδιο του θείου (SO_2), κάτι το οποίο σημαίνει πως υπερσχύει ποσοτικά της διάλυσης. (Μογορούλιου, et al., 1998, pp. 967-982) (Σκουλικίδης, Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, 2000) (Παπανικολάου, 2016, σσ. 43-44)

ο Προσβολή από ιόντα χλωρίου Cl^-

Από τη παρουσία θαλάσσιου περιβάλλοντος προκύπτουν σταγονίδια χλωριούχου νατρίου στον αέρα, που έχουν διαλυτική δράση στα μνημεία. (Σκουλικίδης, Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, 2000) (Παπανικολάου, 2016, σ. 43)

Βιολογικές δράσεις

Πολλά είδη βακτηρίων, φύκια και μύκητες φθείρουν τις επιφάνειες των δομικών υλικών. Κάποια γίνονται τροφή για τους καταστρεπτικούς μικροοργανισμούς, ενώ άλλα δρουν απευθείας στα πετρώματα. Η απόθεση των μικροοργανισμών στις επιφάνειες πραγματοποιείται είτε με τον αέρα, είτε με τα ριζωμένα φυτά, είτε με τα ζώα, όταν πρόκειται για επιφάνειες κοντά στο έδαφος και είναι ζωτικής ή φυτικής προέλευσης. Επιπλέον, οι μικροοργανισμοί μπορεί να είναι πιθανή αιτία χρωματισμών, δημιουργίας πράσινων επιφανειών ή μαύρων κρουστών και ανάλογα την έκταση τους να αποτελέσουν αιτίες ρωγμών και αποφλοιώσεων. (Scheerer, Ortega-Morales, & Gaylarde, 2009, pp. 97-139) (Revie, 28 March 2011) (Παπανικολάου, 2016, σ. 44)

Φυσικές δράσεις

Στις φυσικές δράσεις ανήκουν τα φυσικά φαινόμενα όπως σεισμοί, φωτιές και βροχοπτώσεις. Οι σημαντικότεροι παράγοντες είναι η βροχή, ο αέρας, ο πάγος και οι αυξομειώσεις της θερμοκρασίας. Το σύνολο των παραπάνω φαινομένων μπορεί να επηρεάσουν τον λίθο στη γεωμετρία του, να δημιουργήσουν φθορές, ακόμη και να προκαλέσουν την κατάρρευση του. (Winkler, Stone: properties, durability in man's environment, 1973) (Σκουλικίδης, Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, 2000) (Κορωναίος & Πουλάκος, 2006) (Παπανικολάου, 2016, σ. 45)



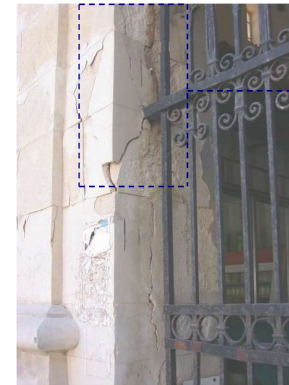
ΕΙΚΟΝΑ 1.8. ΤΥΠΙΚΗ ΛΙΘΟΔΟΜΗ ΑΠΟ ΟΠΤΟΠΛΙΝΘΟΥΣ – ΔΡΑΣΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΕΩΝ



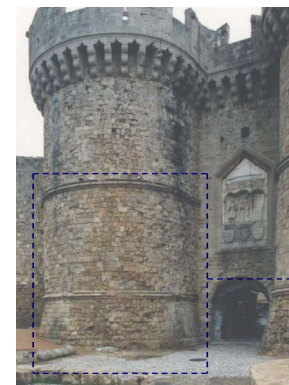
ΕΙΚΟΝΑ 1.9. ΙΕΡΟ ΤΗΣ ΔΩΔΩΝΗΣ ΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΑΓΕΤΟΥ ΚΑΙ ΠΥΚΝΕΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΕΣ ΑΣΥΝΕΧΕΙΕΣ (ΣΤΥΛΟΛΙΘΟΙ)



ΕΙΚΟΝΑ 1.10. ΔΡΑΣΗ ΑΛΑΤΩΝ ΣΕ ΜΑΡΜΑΡΟ ΑΠΟ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟΥ ΝΕΡΟΥ (ΣΤΥΛΟΛΙΘΟΙ)



ΕΙΚΟΝΕΣ 1.11.-1.12. ΔΗΜΟΤΙΚΗ ΑΓΟΡΑ ΧΑΝΙΩΝ - ΔΙΑΡΡΗΞΕΙΣ ΑΠΟ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΑΙ ΔΙΟΓΚΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ



ΕΙΚΟΝΕΣ 1.13.-1.14. ΜΕΣΑΙΩΝΙΚΗ ΠΟΛΗ ΡΟΔΟΥ (ΘΑΛΑΣΣΙΝΗ ΠΥΛΗ) - ΦΘΟΡΑ ΑΠΟ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΑΛΑΤΩΝ



1.2.3. Μορφές διάβρωσης

Η μακροσκοπική επί τόπου μελέτη μνημείων δείχνει την συνύπαρξη διαφορετικών μορφών φθοράς. Οι φθορές οφείλονται σε φυσικοχημικά αίτια που παρουσιάστηκαν παραπάνω, καθώς και σε προηγούμενες ανθρώπινες επεμβάσεις. Έντονη διάβρωση παρουσιάζουν και τα συνδετικά κονιάματα, που στην μεγαλύτερη έκταση τους έχουν αποσπαστεί και δημιουργούν προβλήματα στατικής επάρκειας. Τα κύρια φαινόμενα φθοράς εμφανίζονται με τις εξής μορφές: (Μαραβελάκη, Αρχές επεμβάσεων συντήρησης, 2012, σσ. 6-8)

- ο **Κυψέλωση**
Προβλήματα φθοράς που σχετίζονται με την απόσπαση υλικού και παρουσιάζονται σε έντονες περιβαλλοντικές συνθήκες όπως ηλιοφάνεια και ισχυροί άνεμοι, τα οποία δρουν ταυτόχρονα με τον γοργό ρυθμό εξάτμισης των αλάτων.
- ο **Εκλεκτική εντοπισμένη διάβρωση**
Σε σημεία όπου δημιουργούνται στρόβιλοι του αέρα με έντονη ροή, προκαλείται εκλεκτική εντοπισμένη διάβρωση ανάλογα με την υφή και τη διαστρωμάτωση της πέτρας. Αυτή η μορφολογική αλλαγή του λίθου οφείλεται σε επί μέρους επιλεκτική διάβρωση των συστατικών.
- ο **Διαφορική διάβρωση**
Ομοιόμορφη διάβρωση με παράλληλες γραμμές προς την επιφάνεια του λίθου, που οφείλεται στην απώλεια στοιχείων του δομικού υλικού.
- ο **Απολέπιση – Εκφύλλωμα**
Απόσπαση στοιχείων της δομής του λίθου, που βρίσκονται τοποθετημένα παράλληλα στην επιφάνεια του λίθου.
- ο **Αποσύνθεση σε κόκκους άμμου**
Απόσπαση μικρών ξεχωριστών κόκκων ή κόκκων συμπλεγμάτων του δομικού υλικού.
- ο **Στρογγυλοποίηση**
Παρατηρείται μία απόσπαση υλικού, ιδιαίτερα έντονη σε κάποια σημεία, που οδηγεί σε στρογγυλοποίηση της επιφάνειας.
- ο **Διάλυση των συνδετικών κονιαμάτων**
Η φθορά των κονιαμάτων, που εμφανίζονται πολύ αποσπασμένα, οδηγεί σε απώλεια σε πολλά σημεία.

Είναι σωστό να ειπωθεί πως δεν υπάρχει υλικό που δεν φθείρεται. Η διάβρωση μπορεί να προκληθεί σε όλα τα περιβάλλοντα, χωρίς άμεση επαφή των υλικών με τα συστατικά του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Η επίδραση του περιβάλλοντος είναι ποσοτική, δηλαδή καθορίζει τον ρυθμό μεταβολής και τη μορφή διάβρωσης. Σύμφωνα με τα παραπάνω, το νερό συμμετέχει στη πλειονότητα των φθορών, τόσο των σύγχρονων δομικών υλικών, όσο και των υλικών των μνημείων πολιτισμού. Επομένως, βασικός στόχος της προστασίας των υλικών οφείλει να είναι ο περιορισμός της δράσης του νερού και των μηχανισμών του. (Σκουλικίδης, Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, 2000) (Παπανικολάου, 2016, σ. 46)

Κυψέλωση



Εκλεκτική εντοπισμένη διάβρωση



Αποσύνθεση σε κόκκους άμμου



Διάλυση συνδετικών κονιαμάτων



Διαφορική Διάβρωση



Απολέπιση



Στρογγυλοποίηση



ΕΙΚΟΝΕΣ 1.15.-1.21. ΜΟΡΦΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

1.3. Βασικές κατευθύνσεις για την προστασία και διατήρηση των κατασκευών

« Μετά την υπογραφή της σύμβασης για την προστασία της Αρχιτεκτονικής Κληρονομιάς της Ευρώπης (Γρανάδα, 1985), η οποία σύμβαση πέρασε στην ελληνική νομοθεσία με τον Ν. 2039/92, διαπιστώνεται η ανάγκη μιας πολιτικής διατήρησης του αποθέματος των ιστορικών συνόλων.» (Νομικός, 2004, σ. 2)

« Η πολιτική αυτή σχετίζεται μ' ένα μεγάλο αριθμό κοινωνικών, πολιτικών, οικονομικών και πολιτιστικών θεμάτων, όπου όλα μαζί βρίσκονται σ' έναν επαγγελματικό τομέα. Εμφανίζεται, έτσι, η επιθυμία να αποσαφηνιστεί ο ρόλος, τα μέσα και οι δυνατότητες που μπορεί να προσφέρει η προστασία της Αρχιτεκτονικής Κληρονομιάς.» (Νομικός, 2004, σ. 2)

« Σε αυτή την οπτική, η προστασία και διατήρηση του αποθέματος είναι η τέχνη του ελέγχου της αλλαγής του χώρου. Η διαδικασία αυτή, άρα, έχει την ικανότητα να ρυθμίζει τις δυνάμεις αλλαγής του χώρου στο χρόνο, μέσω της κατανόησης του γεγονότος ότι το παρόν είναι προϊόν του παρελθόντος, που κι αυτό με τη σειρά του θα παράγει το μέλλον.» (Νομικός, 2004, σ. 2)

« Επομένως, μια τέτοια πολιτική διατήρησης δεν μπορεί να θεωρηθεί μόνο ως πολιτιστικός και κοινωνικός σκοπός, αλλά κύρια ως εργαλείο επεξεργασίας και διαχείρισης ενός κτισμένου περιβάλλοντος ισορροπημένου ανάμεσα στο παρελθόν, στο παρόν και στο μέλλον και προσαρμοσμένου στις σύγχρονες ανάγκες της εποχής μας.» (Νομικός, 2004, σ. 2)

« Ίσως, επειδή δεν είναι τόσο προφανείς οι οικονομικές επιπτώσεις της μη εφαρμογής μιας τέτοιας πολιτικής, είναι σωστό να αναφερθεί ότι, πέρα από το ότι έχει αποδειχθεί ότι η αποκατάσταση μιας κατασκευής ή ενός συνόλου κοστίζει λιγότερο (ως 40%) από την κατεδάφιση και ανακατασκευή ενός νέου συγκροτήματος, η αρχιτεκτονική κληρονομιά μπορεί να θεωρηθεί ως ένα απόθεμα αγαθών. Λέγοντας απόθεμα, νοείται ένα σύνολο αγαθών, που υποβαθμίζονται στη διάρκεια του χρόνου. Βελτιώνοντας το απόθεμα αυτό δημιουργούνται οι προϋποθέσεις παραγωγής νέων αγαθών, αναβαθμίζοντας δηλαδή την αποδοτικότητά του. Εννοείται πως η προαναφερόμενη διαχείριση των πραγμάτων, δεν αναφέρεται μόνο σε αξιόλογα μνημεία, αλλά και γενικότερα σε κατασκευές που υποχρησιμοποιούνται, όπως οικιστικά σύνολα ή ακόμη και μεμονωμένα κτίσματα.» (Νομικός, 2004, σ. 2)

Ανάγκη διατήρησης ιστορικού αποθέματος

Αποσαφήνιση ρόλου προστασίας Αρχιτεκτονικής Κληρονομιάς

Διατήρηση κτισμένου περιβάλλοντος στα πλαίσια των σύγχρονων αναγκών

Βελτίωση « αποθέματος αγαθών » και περαιτέρω αξιοποίηση του

Ορισμός στόχων επεμβάσεων προστασίας κι αποκατάστασης στον υπό μελέτη χώρο

Συντήρηση κληρονομιάς με σκοπό τη συνοχή του χώρου

« Ο ορισμός των στόχων και των μέσων μιας τέτοιας πολιτικής στοιχειοθετεί το θεωρητικό πλαίσιο για τους διάφορους τύπους επέμβασης σχετικά με την προστασία – αποκατάσταση της Αρχιτεκτονικής Κληρονομιάς σε ευρύτερη κλίμακα. Έτσι, μια πολιτική προστασίας του περιβάλλοντος περιλαμβάνει το σύνολο των επεμβάσεων, που είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν σ' ένα συγκεκριμένο γεωγραφικό χώρο.» (Νομικός, 2004, σ. 2)

« Στην Ελλάδα των τελευταίων χρόνων γίνεται συνεχής προσπάθεια, η έννοια της προστασίας να αποκτήσει μια ευρύτερη και ίσως πιο σωστή έννοια. Μια προσπάθεια που αφορά στην προστασία και την αναβίωση συνόλων, συνοικιών και ολόκληρων ιστορικών χώρων.» (Νομικός, 2004, σσ. 2-3)

« Επανεξετάζοντας, λοιπόν, το πεδίο δράσης της προστασίας, είναι σκόπιμο να συμπεριληφθεί ένα ευρύ φάσμα προσεγγίσεων, από την ανακύκλωση του κτισμένου περιβάλλοντος ως την αρχαιολογική διατήρηση ιστορικών τόπων.» (Νομικός, 2004, σ. 3)

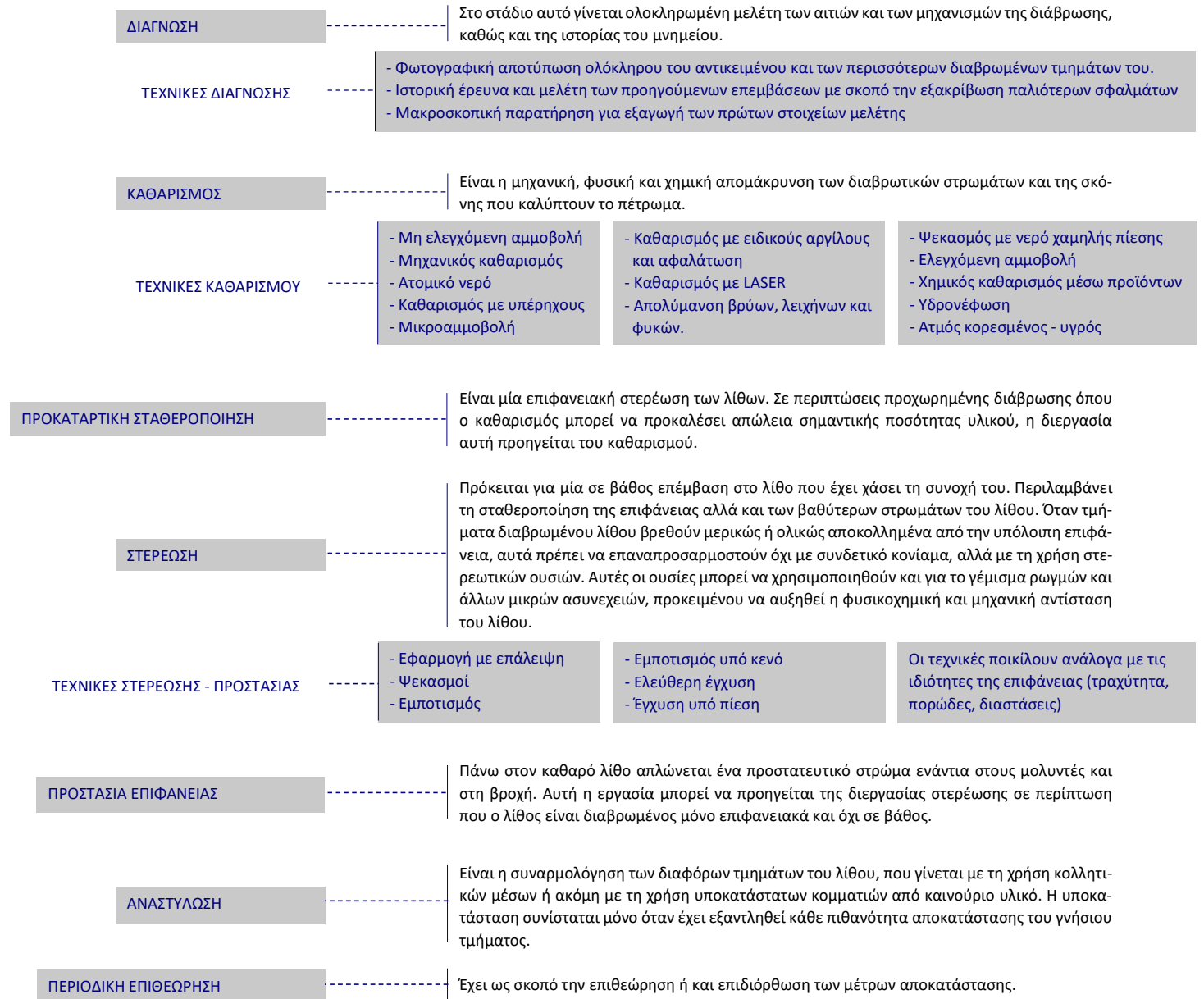
« Διευρύνοντας την έννοια της Αρχιτεκτονικής Κληρονομιάς, νοείται η αναντικατάστατη εκείνη κληρονομιά, που μεταδόθηκε από τις προηγούμενες γενιές και που έχει αποτυπώσει τους τρόπους ζωής και οικειοποίησης του χώρου. Έτσι, η προστασία αυτής της κληρονομιάς δεν περιλαμβάνει μόνο την προστασία, τη βελτίωση και τη συντήρηση του αποθέματος, αλλά και την τάξη της δομικής του συγκρότησης. Περιλαμβάνονται, έτσι, στο πεδίο της προστασίας και η τυπολογία του αστικού χώρου, όπως αυτή εξελίχθηκε, κωδικοποιήθηκε και αποκρυσταλλώθηκε σε διάφορες ιστορικές περιόδους, γιατί η σημαντική αυτή προσέγγιση εκφράζει τη συνοχή και τη συμβολική διάσταση του χώρου.» (Νομικός, 2004, σ. 3)

1.3.1. Επεμβάσεις συντήρησης και προστασίας λίθινων κατασκευών

Η γνώση της σύστασης των δομικών υλικών καθώς και η διερεύνηση της «επικοινωνίας» τους με το περιβάλλον τους, έχουν σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού της διάβρωσης των υλικών αυτών, για να παρθούν οι κατάλληλες αποφάσεις για την προστασία τους. Η προστασία συνίσταται στον εμποτισμό ή στερέωση του διαβρωμένου υλικού για λόγους σταθεροποίησης, καθώς και στον καθαρισμό και αντικατάσταση των παθόντων περιοχών. Οφείλει να δοθεί προσοχή στο γεγονός ότι η προστασία του δομικού υλικού δεν σταματά τη φθορά του, απλά παρέχει καλύτερες δυνατότητες ανθεκτικότητας στους κλιματολογικούς και ατμοσφαιρικούς παράγοντες. (Μαραβελάκη, Σημειώσεις Μαθήματος Φθοράς και Συντήρησης Δομικών Υλικών Μνημείων & Αρχιτεκτονικών Επιφανειών, 2016, σ. 36)

Η αντιμετώπιση της φθοράς ενός λίθου ακολουθεί κάποιες συγκεκριμένες τεχνικές: α) πλήρωση ρωγμών του λίθου με ασβεστοκονίαμα, β) εφαρμογή προστατευτικής επίστρωσης και γ) αφαίρεση του διαβρωμένου τμήματος και αντικατάστασή του με νέο. Βέβαια, τα τελευταία χρόνια ακολουθείται μια νέα μέθοδος προσέγγισης του ζητήματος. Χαρακτηριστικά, προτάσσεται η επέμβαση στο περιβάλλον που βρίσκεται ο διαβρωμένος λίθος, προκειμένου να περιοριστούν τα υλικά επέμβασης που μπορεί να είναι επιβλαβή και κατ'επέκταση να διαφυλαχθεί τόσο ο λίθος όσο και το περιβάλλον. (Μαραβελάκη, Σημειώσεις Μαθήματος Φθοράς και Συντήρησης Δομικών Υλικών Μνημείων & Αρχιτεκτονικών Επιφανειών, 2016, σ. 36)

Βάσει των φθορών που προαναφέρθηκαν και αναλύθηκαν, η προστασία και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων από τον κύριο παράγοντα διάβρωσης, το νερό, κρίνεται θέμα μείζονας σημασίας. Παράλληλα, σημαντική είναι η διατήρηση των μνημειακών και αρχιτεκτονικών επιφανειών. Η προστασία, λοιπόν, κρίνεται επιτακτική από το επιβαρυνόμενο περιβάλλον, που επιταχύνει τη διαδικασία της διάβρωσης με τις διάφορες μορφές ρύπανσης και μπορεί να επιτευχθεί με τις παρακάτω διεργασίες (Μαραβελάκη, Σημειώσεις Μαθήματος Φθοράς και Συντήρησης Δομικών Υλικών Μνημείων & Αρχιτεκτονικών Επιφανειών, 2016, σσ. 36-37, 47-51) (Θεουλάκης, 2014, σ. 199):



1.3.2. Κριτήρια προστασίας – Προδιαγραφές υλικών

Η έντονη διάβρωση ενός λίθου απαιτεί τη στερέωσή του για να επανακτήσει μέρος της αντοχής του. Το βέλτιστο θα ήταν να έρθει ο λίθος στη πρωταρχική κατάσταση σταθερότητάς του, προκειμένου να είναι κατάλληλος να δεχθεί κι άλλες διαβρώσεις. Ωστόσο, αυτό αποτελεί δύσκολο εγχείρημα. Σε αυτό το πλαίσιο αναζητείται η ουσία, που θα διεισδύσει στο εσωτερικό του λίθου και θα του εξασφαλίσει την απαραίτητη αντοχή. Παράλληλα, η ουσία αυτή θα πρέπει να προστατεύει τον λίθο κι από περαιτέρω φθορά, ώστε να είναι πιο αποτελεσματική. Ακόμη, η διαδικασία παραγωγής της θα πρέπει να είναι εύκολη και οικονομική, ενώ θα οφείλει να είναι φιλική στον χρήστη κατά τη διάρκεια εφαρμογής της και να παραμένει αποτελεσματική για χρόνια, μέχρι την επόμενη φορά που θα χρειαστεί εκ νέου επέμβαση. Επιπλέον, ο λίθος που θα λάβει κατεργασία, θα πρέπει να είναι κοντά στα φυσικά χαρακτηριστικά (π.χ. διαστολή από υγρασία, θερμότητα, μέτρο ελαστικότητας) με τους λίθους που συνορεύει και δεν έχουν δεχθεί κάποια επεξεργασία, με σκοπό την αποφυγή πιέσεων στο εσωτερικό των λίθων. (Μαραβελάκη, Σημειώσεις Μαθήματος Φθοράς και Συντήρησης Δομικών Υλικών Μνημείων & Αρχιτεκτονικών Επιφανειών, 2016, σ. 38)

Συνεπώς, τα υλικά με προορισμό την προστασία και την στερέωση δομικών υλικών μνημειακών και αρχιτεκτονικών κατασκευών, οφείλουν να πληρούν τις συγκεκριμένες προδιαγραφές (Doehne & Price, 2010) (Μανούδης, 2009) (Καπριδάκη, 2015, σ. 13):

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

Η αρχική επιλογή που πρέπει να γίνει είναι αυτή μεταξύ των ανόργανων συστατικών και των πολυμερών συνθετικών.

Τα ανόργανα υλικά μπορούν θεωρητικά να οδηγήσουν στην ανάπλαση της αρχικής σύστασης του λίθου με την προώθηση χημικών αντιδράσεων ορυκτοποίησης (mineralization). Έχουν όμως μικρή διεισδυτικότητα και είναι δύσκολο να ελεγχθεί η ομοιογενής διάχυσή τους πάνω στο λίθο. Υπάρχει επίσης η περίπτωση δημιουργίας αδιαπέραστης κρούστας πάνω στην επιφάνεια του λίθου, καθώς και η δημιουργία αλάτων που μπορούν να οδηγήσουν σε εξάνθιση. (Μαραβελάκη, Σημειώσεις Μαθήματος Φθοράς και Συντήρησης Δομικών Υλικών Μνημείων & Αρχιτεκτονικών Επιφανειών, 2016, σ. 39)

ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΧΗΜΙΚΩΣ ΣΥΜΒΑΤΑ ΜΕ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

ΔΙΕΙΣΔΥΣΗ ΣΕ ΒΑΘΟΣ ΣΤΟ ΔΟΜΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΠΟ ΡΥΠΟΥΣ, ΣΚΟΝΗ, ΥΓΡΑΣΙΑ

ΔΙΑΠΝΟΗ

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΕ ΒΑΘΟΣ ΧΡΟΝΟΥ

ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΑ

ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ

Οι συνθετικές ρητίνες προσφέρουν ικανοποιητική συνοχή του λίθου και αύξηση της μηχανικής αντοχής του, χωρίς σημαντική μείωση του πορώδους. Έχουν όμως μικρότερη διάρκεια ζωής από τα ανόργανα υλικά και είναι περισσότερο ευπρόσβλητες από τις διεργασίες αποσάθρωσης. Τέλος οι πυριτικοί εστέρες, αποθέτουν με υδρόλυση στον λίθο SiO_2 με τη μορφή γέλης. Σε αυτά τα προϊόντα συνυπάρχουν τα πλεονεκτήματα των συνθετικών πολυμερών και η αντοχή των ανόργανων, λόγω του σχηματισμού της πυριτικής μάζας.

Η αντιστροφή της διαδικασίας προστασίας της πέτρας, δηλαδή η διάλυση του προστατευτικού υλικού, δεν είναι εύκολη υπόθεση, ειδικά στις θερμοενεργές ρητίνες. Αυτό ισχύει γιατί η διάλυση των μακρομοριακών ενώσεων είναι δυσκολότερη από τη διάλυση των απλούστερων ενώσεων, και επιπλέον ένα γραμμικό μακρομόριο μπορεί με τον καιρό να αποκτήσει τρισδιάστατη δομή με διακλαδώσεις, πράγμα που το καθιστά περισσότερο δυσδιάλυτο. (Μαραβελάκη, Σημειώσεις Μαθήματος Φθοράς και Συντήρησης Δομικών Υλικών Μνημείων & Αρχιτεκτονικών Επιφανειών, 2016, σσ. 39-40)

ΣΧΗΜΑ 1.2. ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΥΛΙΚΩΝ

1.4. Χρήση υλικών προστασίας και στερέωσης- Εφαρμογή μεθόδων και τεχνικών

Τα υλικά προστασίας και στερέωσης λίθων, επιδιώκεται να ακολουθούν τις ανωτέρω προδιαγραφές. Ωστόσο, η δράση τους εξαρτάται από τη σύσταση και τη φύση των υλικών στα οποία εφαρμόζονται. Παρακάτω θα αναφερθούν τα κυριότερα είδη στερεωτικών και προστατευτικών υλικών στα πεδία της έρευνας και του εμπορίου.

1.4.1. Ερευνητικό επίπεδο

Αλκοξυσιλάνια ή πυριτικοί αιθυλεστέρες (Alkoxysilane)

Τα αλκοξυσιλάνια ή πυριτικοί αιθυλεστέρες είναι υλικά με ευρεία εφαρμογή με σκοπό τη στερέωση και τη προστασία εξωτερικών δομών, λόγω ότι έχουν ιδιαίτερα χαμηλό ιξώδες (δεν είναι παχύρευστα), κάτι που επιτρέπει την διείσδυση εις βάθος σε λίθινα υποστρώματα. (Doehne & Price, 2010) (Wheeler, 2005) Τα αλκοξυσιλάνια πολυμερίζονται επιτόπια (in situ) με την εφαρμογή τους στο εσωτερικό των λίθων, προσδίδοντας βελτιωμένες μηχανικές αντοχές, υδροφοβικότητα και αυτό-καθαρισμό. Τα κύρια πλεονεκτήματά τους είναι (Καπριδάκη, 2015, σ. 14):

- το μικρό ιξώδες, που επιτυγχάνει την απορρόφηση του υλικού εις βάθος των λίθων,
- η υγρασία της ατμόσφαιρας, που έχει βαρύνοντα θέση κατά την υδρόλυση, η οποία επιδρά στην σκλήρυνση του υλικού στο περιβάλλον του,
- και τα σχηματιζόμενα πολυμερή δεσμών πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου (Si-O-Si), που είναι σταθερά και συμβατά με δομικά υλικά.

Τα αλκοξυσιλάνια, βέβαια, παρουσιάζουν και μειονεκτήματα κατά τη διαδικασία ξήρανσης και απομάκρυνσης διαλυτών. (Doehne & Price, 2010) (Wheeler, 2005) (Pinho, Elhaddad, Facio, & Mosquera, pp. 389-396)

Το τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο (TetraEthOxySilane, TEOS), αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα υλικά στερέωσης είτε μόνο του, είτε σε συνδυασμό με άλλα πολυμερή ή ανόργανα συστατικά. Τα προϊόντα που βασίζονται στο TEOS χαρακτηρίζονται από τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα και αντοχή σε αντίξοες συνθήκες. Ορισμένα επιπλέον ευνοϊκά χαρακτηριστικά τους σχετίζονται με την έλλειψη τοξικότητας, με τον εύκολο τρόπο εφαρμογής και με τον υψηλό βαθμό διείσδυσης τους στις επιφάνειες επίστρωσης, λόγω του χαμηλού ιξώδους. (Kapetanaki, et al., 2020, p. 2) (Verganelaki, Kapridaki, & Marvelaki-Kalaitzaki, 2015) (Βεργανελάκη, 2015, p. 16) (Καπριδάκη, 2015, σ. 14)

Παρά την ευρεία χρήση των προϊόντων με TEOS, παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα, όπως είναι η εμφάνιση μικρο-ρηγματώσεων κατά το στάδιο της ξήρανσής τους, γεγονός που λειτουργεί αρνητικά στη διαδικασία της στερέωσης. Ακόμη, η επαφή των πυριτικών υλικών με τα μη πυριτικά υποστρώματα μπορεί να προκαλέσει αναποτελεσματική θεραπεία και πρακτικά να εκτίθεται το υπόστρωμα, αντί να προστατεύεται. Ένα άλλο μειονέκτημα σχετίζεται με την περιορισμένη υδροφοβία αυτών των υλικών, από την οποία προκύπτει η είσοδος νερού στο υπόστρωμα και κατ' επέκταση η φθορά της κατασκευής. (Kapetanaki, et al., 2020, p. 2) (Marvelaki-Kalaitzaki, Kallithrakas-Kontos, Korakaki, Agioutantis, & Maurigiannakis, 2006) (Scherer & Wheeler, 2009) (Βεργανελάκη, 2015, σ. 17) Γι' αυτό το λόγο, οι επιστήμονες

έχουν στρέψει την έρευνά τους στην έρευνα για βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των αλκοξυσιλανίων. (Καπριδάκη, 2015, σ. 14)

Η σύνθεση υβριδικών υλικών αποτελεί μία επιπλέον λύση στο πρόβλημα των αλκοξυσιλανίων. Τα υβριδικά υλικά αποτελούν μία ξεχωριστή ομάδα υλικών, η σύνθεση των οποίων βασίζεται στην Sol-Gel διαδικασία, μια τεχνική κατά την οποία παράγονται λεπτά διάφανα υμένια. (Schmidt, 1985) (Ma, et al., 2008) (Kickelbick, 2004) Μέσω της διαδικασίας αυτής, έχει προκύψει και μια άλλη προσέγγιση, συγκεκριμένα η ενσωμάτωση ολιγομερών πολύ-διμεθυλο-σιλοξανίου (PolyDiMethylSiloxane, PDMS) στο TEOS, για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των αλκοξυσιλανίων σαν στερεωτικά υλικά.⁸ Η εφαρμογή τέτοιων υλικών σε διαβρωμένους λίθους είχε σαν αποτέλεσμα τη βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων ενώ ταυτόχρονα προσέδωσαν σε αυτούς υδρόφοβες ιδιότητες. (Wendler, Klemm, & Snethlage, 1991) (Καπριδάκη, 2015, σ. 14)

Κατά το στάδιο της ξήρανσης, το πήκτωμα, της παραπάνω διαδικασίας, αρχίζει να συρρικνώνεται, με την εξάτμιση νερού, διαλυτών και την απώλεια άλλων οργανικών υπολειμμάτων, τα οποία έχουν παγιδευτεί εσωτερικά του υλικού. Η εξάτμιση αυτή, δημιουργεί στους πόρους μία διεπιφάνεια υγρού-ατμών. Η διεπιφάνεια αυτή σχηματίζει ένα μηνίσκο στο εσωτερικό κάθε πόρου. Η ύπαρξη του μηνίσκου έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία τριχοειδών πιέσεων στα τοιχώματα των πόρων, οι οποίες μεταβάλλονται όσο προχωρά η διαδικασία της ξήρανσης. Όταν το πήκτωμα χάσει πλέον την ελαστικότητά του, στα τοιχώματα των πόρων ασκούνται οι μέγιστες τριχοειδείς πιέσεις που οδηγούν σε φαινόμενα ρηγματώσεως. (Βεργανελάκη, 2015, σ. 28)

Ωστόσο, η εμφάνιση ρηγματώσεων δεν οφείλεται μόνο στις μεγάλες τριχοειδείς πιέσεις που ασκούνται στα τοιχώματα των πόρων, αλλά και στη διαφορά μεταξύ των πιέσεων αυτών. Κατά το σχηματισμό του πυριτικού πηκτώματος, δημιουργούνται πόροι διαφόρων μεγεθών, στους οποίους ανάλογα με το μέγεθος της ακτίνας τους, ασκούνται και αντίστοιχες τριχοειδείς πιέσεις. Η διαφορά μεταξύ των τριχοειδών πιέσεων που ασκούνται στους πόρους, οδηγεί και αυτή στη δημιουργία ρωγμών στο πυριτικό πλέγμα. Συνεπώς, εάν το πυριτικό πήκτωμα αποτελούνταν από ένα σύστημα ομοιόμορφων και ισομεγεθών πόρων, οι τριχοειδείς πιέσεις που θα ασκούνταν στους πόρους θα ήταν ίδιες, με αποτέλεσμα η διαφορά πιέσεων να ήταν μηδέν. (Βεργανελάκη, 2015, σ. 29)

Εποξειδικές ρητίνες (Epoxyies)

Οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούνται από δυο κύρια συστατικά εποξειδικών ομάδων, ανήκουν στα πολυμερή συστήματα και παρουσιάζουν ιδιαίτερη σκληρότητα, πρόσφυση και χημική σταθερότητα. (Selwitz, 1992) Συγκριτικά με τα αλκοξυσιλάνια και τα ακρυλικά πολυμερή, προσδίδουν αύξηση των μηχανικών αντοχών στην εφαρμογή τους ως στερεωτικά υλικά. Βέβαια, έχουν μειονεκτήματα όπως, το μεγάλο τους ιξώδες (παχύρευστα), και η ευαισθησία τους στην έκθεση στον ήλιο που επιφέρει χρωματικές αλλαγές (κιτρίνισμα). Η χρήση των εποξειδικών ρητινών στη στερέωση λίθων έχει επιτυχημένες αλλά και αποτυχημένες εφαρμογές, που σημαίνει ότι αποτελούν στερεωτικά υλικά υπό προϋποθέσεις. (Doehne & Price, 2010) (Rodrigues & Pinto, 2008) (Καπριδάκη, 2015, σ. 15)

⁸ Η χρήση των TEOS-PDMS ως μέσα σταθεροποίησης του λίθου είχε προταθεί από τον Wendler, ο οποίος ανέφερε ότι τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από ελαστικότητα. (Wendler, Klemm, & Snethlage, 1991)

Ακρυλικά πολυμερή (Acrylics)

Τα ακρυλικά πολυμερή είναι ευρέως διαδεδομένα υλικά προστασίας και στερέωσης με την μεγάλη τους αντοχή να προσδιορίζεται κυρίως από τις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Ακόμη, παρουσιάζουν οφέλη όπως διαφάνεια και καλή πρόσφυση με τα υποστρώματα προσφέροντας συνδυαστικά υψηλή αδιαβροχοποίηση των δομικών υλικών. (Khallaf, El-Midany, & El-Mofty, 2001) (Chiantore & Lazzari, 2001) (Cappitelli, et al., 2007) Όσον αφορά τα ακρυλικά πολυμερή, συντελούνται και διεξάγονται με μεγάλη επιμέλεια μελέτες πάνω στη χημική και φυσική σταθερότητα τους, λόγω της αστάθειας που παρουσιάζουν σε παράγοντες όπως η υπεριώδης ακτινοβολία και η υγρασία. Η έκθεση των ακρυλικών πολυμερών στην ηλιακή ακτινοβολία επιφέρει τη διάσπαση της μακρομοριακής αλυσίδας του πολυμερούς και την απομάκρυνση των εστερικών, από τα οποία προκύπτουν μικρότερα κομμάτια (μονομερή) και σχηματισμοί νέων δεσμών διασύνδεσης (cross-linking) μεταξύ τους, ενώ ταυτόχρονα απελευθερώνεται μεγάλη ποσότητα ενέργειας και ακτινοβολίας. Έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) σε ακρυλικά πολυμερή, βελτιστοποιούν τις ιδιότητες τους με αύξηση της υδροφοβικότητας και την εμφάνιση χαρακτηριστικών αυτό-καθαρισμού. (Manoudis, Karapanagiotis, Tsakalof, Zuburtikudis, & Panayiotou, 2008) (Scalarone, Lazzari, & Chiantore, 2012) (Καπριδάκη, 2015, σσ. 15-16)

Φθοριωμένα πολυμερή/συμπολυμερή (Fluoropolymers)

Τα φθοριωμένα πολυμερή αναπτύσσουν σημαντικά χαρακτηριστικά με την παρουσία του ατόμου του φθορίου, που έχει ιδιαίτερες ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, το άτομο του φθορίου έχει την ικανότητα να προσδίδει στο πολυμερές ιδιότητες όπως (Mazzola, Frediani, Bracci, & Salvini, 2003) (Yao, Li, & Huang, 2014) (Καπριδάκη, 2015, σ. 16):

- ο χημική και θερμική σταθερότητα σε υψηλό βαθμό,
- ο χαμηλές τιμές δείκτη διάθλασης, διηλεκτρικής σταθεράς, ευφλεκτότητας και επιφανειακής ενέργειας,
- ο δράση με τρόπο απωθητικό σε έλαια και νερό.

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά αποτελούν τους λόγους, που τα υλικά αυτά εφαρμόζονται ως ανθεκτικά επιχρίσματα, αντιδιαβρωτικά υλικά, αντιρρυπαντικά υλικά και ως ενδιάμεσα διηλεκτρικά υλικά, ενώ παράλληλα φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τα ακρυλικά πολυμερή. Αυτή η σταθερότητα που κατέχουν τα φθοριωμένα πολυμερή και συμπολυμερή, αντιμετωπίζει με επιτυχία, σε σχέση με τα ακρυλικά, το φαινόμενο της φωτοοξειδωσης, κάτι που κάνει τα υλικά αυτά ιδιαίτερα σημαντικά στον τομέα της συντήρησης. (Mazzola, Frediani, Bracci, & Salvini, 2003) Τέλος, βιβλιογραφικά παρατηρείται ότι τα φθοριωμένα πολυμερή και συμπολυμερή τους, επιτυγχάνουν στερέωσης, προστασίας, αδιαβροχοποίησης και σε ορισμένες περιπτώσεις anti-graffiti ιδιότητες. (Alessandrini, et al., 2000) (Scheerder, Visscher, Nabuurs, & Overbeek, 2005) (D'Arienzo, Scarfato, & Incarnato) (Καπριδάκη, 2015, σσ. 16-17)

1.4.2. Εμπορικά προϊόντα

Τα δομικά υλικά αποκαθίστανται, συνήθως, με τη χρήση και εφαρμογή χημικών υλικών, που σε εμπορικό επίπεδο κατηγοριοποιούνται σε στερεωτικά, υδρόφοβα, υπερ-υδρόφοβα, αυτό-καθαριζόμενα και αντιβακτηριακά υλικά. (Καπριδάκη, 2015, σ. 17)

Η επιστημονική κοινότητα έχει κληθεί να αξιολογήσει τη δράση, το χρόνο ζωής και τη συμβατότητα με τα δομικά υλικά, των εμπορικών προϊόντων, καθώς έχει παρατηρηθεί επιτάχυνση της διάβρωσης μετά την εφαρμογή ορισμένων υλικών συντήρησης. Σημαντικά μειονεκτήματα έχουν οργανικά προϊόντα, όπως τα ακρυλικά πολυμερή και οι εποξειδικές ρητίνες, λόγω της μη συμβατότητας με τα δομικά υλικά, ενώ δημιουργούν, αρκετές φορές, επικίνδυνα υμένια, που εμποδίζουν τη διαπνοή των λίθων. Ακόμη, το μεγάλο ιξώδες των υλικών αυτών, απαιτεί ικανή ποσότητα διαλυτών, ούτως ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη διείσδυση, με αποτέλεσμα να μην είναι φιλικά ούτε ως προς το περιβάλλον, ούτε και ως προς τον χρήστη. Αρκετά προϊόντα που συγκαταλέγονται στην ομάδα των αλκοξυσιλανίων, είναι σημαντικά εμπορικά υλικά, λόγω του μεγάλου βάθους διείσδυσης, ωστόσο πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα μειονεκτήματα κατά την ξήρανση τους, όπως η εμφάνιση μικρο-ρωγμών. (Καπριδάκη, 2015, σ. 17)

||

ΥΔΡΟΦΟΒΙΚΟΤΗΤΑ
ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ
ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

2.1. Νανοτεχνολογία

Η νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη της σύγχρονης εποχής, που ασχολείται με το σχεδιασμό και τη σύνθεση υλικών, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται από 1 nm έως 100 nm. Το 1959 αναφέρθηκε για πρώτη φορά η επιστήμη αυτή από τον φυσικό Richard Feynman. Βέβαια, με την ανακάλυψη των μικροσκοπίων σάρωσης, τα οποία παρείχαν τη δυνατότητα απεικόνισης νανοδομών, σηματοδοτήθηκε η έναρξη της εμπειριστικής έρευνας στον τομέα αυτό. (Gasman, 2006) (Karkare, 2008) Η παραγωγή – κατασκευή τους πραγματοποιείται σε μοριακό επίπεδο. Το βασικότερο, ίσως, στοιχείο καινοτομίας τους είναι η υψηλή ειδική επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο τους. Αυτό το γεγονός επηρεάζει τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και την επιφανειακή τους μορφολογία, προκαλώντας αλλαγές σε βασικές τους ιδιότητες και αυξάνοντας τη δραστηριότητά τους. (Sobolev & Ferrada-Gutiérrez, 2005) (Sanchez & Sobolev, 2010) Συνεπώς, τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα, τα νανοϋλικά να εμφανίζουν χαρακτηριστικές ιδιότητες, που υπερτερούν σε σχέση με τις αντίστοιχες ιδιότητες των συμβατικών υλικών, αιτιολογώντας, έτσι, την ευρεία εφαρμογή τους σε πολλούς τομείς της σύγχρονης ζωής και επιστήμης. (Βεργανελάκη, 2015, σ. 1) (Bhushan, 2004) (Atkinson, 2004, pp. 36-39)

Ο τομέας της νανοτεχνολογίας έχει συμβάλει στην ανάπτυξη πολλών επιστημονικών πεδίων, ένας εκ των οποίων είναι και ο τομέας στερέωσης και προστασίας δομικών υλικών. Η χρήση νανοϋλικών στο τομέα αυτό αποτέλεσε εναλλακτική λύση στη χρήση πολυμερών (ακρυλικών, εποξειδικών κ.α.), που εφαρμόστηκαν σε διαβρωμένες δομές, χωρίς όμως να επιφέρουν θετικά αποτελέσματα, ενώ σε πολλές προκάλεσαν και περαιτέρω φθορά. (Βεργανελάκη, 2015, σ. 2) (Λαμπρόπουλος, 1995) (Selwitz, 1992)

Μελέτες έχουν δείξει ότι η χρήση νανοσωματιδίων σε ένα ευρύ φάσμα υλικών όπως, μέταλλα, κεραμικά υλικά, σκυρόδεμα και κονιάματα, ενισχύουν σημαντικά τις μηχανικές τους ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) λόγω της φωτο-καταλυτικής τους δράσης, προσδίδει στα δομικά υλικά αυτο-καθαριζόμενες ιδιότητες. Ακόμη, η προσθήκη νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) σε τσιμέντα, επιταχύνει τις αντιδράσεις ενυδάτωσης του, βελτιώνει την εργασιμότητα και αυξάνει τις αντοχές στα πρώιμα στάδια ωρίμανσης. Τέλος, επιστημονικό ενδιαφέρον έχουν δείξει διάφορα οξειδια μετάλλων σε μορφή νανοσωματιδίων, όπως το οξείδιο του ψευδάργυρου (ZnO) και το οξείδιο του μαγνησίου (MgO), τα οποία προσδίδουν στα δομικά υλικά αντιμικροβιακές ιδιότητες. (Βεργανελάκη, 2015, σ. 2) (Kapridaki & Maravelaki-Kalaitzaki, 2013) (Kapridaki, Pinho, Mosquera, & Maravelaki-Kalaitzaki, 2014) (Li, 2004)



ΕΙΚΟΝΕΣ 2.1.-2.2. ΚΕΝΤΡΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΣΜΟΥ ΦΑΕΝΟ (PHAENO SCIENCE CENTER), ZAHA HADID ARCHITECTS.

ΤΟ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΟ ΚΤΗΡΙΟ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟ ΑΠΟ ΑΥΤΟΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ⁹ (Babuka, 2016, p. 6)

⁹ Το Self-Compacting Concrete (SCC) (Αυτοσυμπυκνώνμενο Σκυρόδεμα) είναι ένα καινοτόμο δομικό υλικό της νανοτεχνολογίας. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό αυτού του υλικού είναι ότι δεν χρειάζεται δονήσεις για να εξομαλυνθεί και να ενοποιηθεί. Αυτό μειώνει σημαντικά την ενέργεια που απαιτείται για την κατασκευή. Το SCC μπορεί να προσφέρει οφέλη έως και 50% στο κόστος εργασίας, λόγω του ότι είναι χυτό σε ποσοστό 80%. Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται για να διεισδύσουν και να κλείσουν μικρές ρωγμές της επιφάνειας, δημιουργώντας ταυτόχρονα έναν ισχυρό δεσμό. (Babuka, 2016) (Abdellatif, 2010)

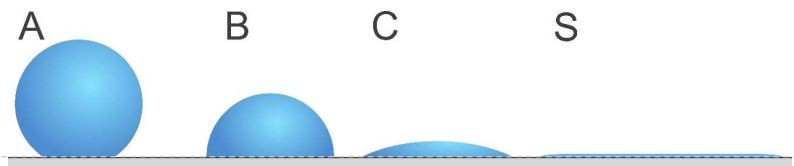
2.2. Υδροφοβικότητα - Υδροφιλικότητα επιφανειών

Η υδροφοβικότητα και υδροφιλικότητα είναι όροι που προσδιορίζουν μια ιδιότητα της επιφάνειας. Η υδροφοβικότητα εκφράζει την δυνατότητα μιας επιφάνειας να αποτρέπει την απορρόφηση ενός υγρού, ενώ ο όρος υδροφιλικότητα εκφράζει τη συμπεριφορά μιας επιφάνειας να τείνει να απορροφά το υγρό, που έχει τοποθετηθεί ή ρέει σε αυτή.

2.2.1. Διαβροχή – Γωνία επαφής

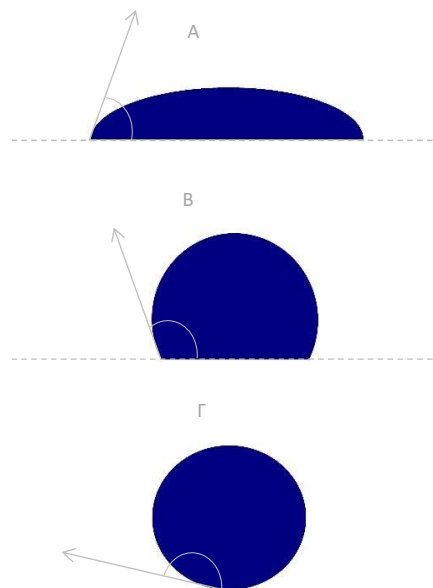
Η **διαβροχή** (wetting) είναι η ιδιότητα του υγρού να διατηρεί επαφή με τη στερεή επιφάνεια ως αποτέλεσμα ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων των δύο. Ο βαθμός διαβροχής (wettability) καθορίζεται από μια ισορροπία δυνάμεων μεταξύ των απωστικών και συνεκτικών δυνάμεων επιφάνειας – υγρού. Ανεξάρτητα του βαθμού της διαβροχής, το σχήμα της σταγόνας πάνω σε μια άκαμπτη επιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί τετμημένη σφαίρα. Ένα υγρό διαβρέχει μια επιφάνεια όταν η επιφανειακή του ενέργεια είναι μικρότερη από την επιφανειακή ενέργεια του στερεού. Η καλή ικανότητα διαβροχής μιας επιφάνειας είναι απαραίτητη για την εξασφάλιση καλής προσκόλλησης. Οι δυνάμεις συνάφειας μεταξύ υγρού και στερεού προκαλούν στη σταγόνα εξάπλωση κατά μήκος της επιφάνειας. Οι δυνάμεις συνοχής στο υγρό, αντίθετα, προκαλούν την τάση στη σταγόνα να σφαιροποιηθεί για να αποφευχθεί η επαφή με την επιφάνεια. (Πετούση, 2011, σ. 1)

Η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της διεπιφάνειας στερεού – υγρού και υγρού – αέριου και έχει κορυφή στο σημείο επαφής των τριών, ονομάζεται **γωνία επαφής** (contact angle). Η γωνία αυτή προσδιορίζεται από τη συνισταμένη μεταξύ των δυνάμεων συνοχής (cohesive force) και δυνάμεων συνάφειας (adhesive force). Η τάση της σταγόνας να εξάπλωθεί σε στερεά επιφάνεια αυξάνεται καθώς η γωνία επαφής μειώνεται. Συνεπώς, η γωνία επαφής αποτελεί ένα αντίστροφο μέτρο της ικανότητας διαβροχής. (Πετούση, 2011, σσ. 1-2)



ΕΙΚΟΝΑ 2.3. Διαβροχή επιφανειών μέσω εναπόθεσης σταγόνων. Η επιφάνεια με το υγρό Α έχει χαμηλή διαβροχή, λόγω ότι η σταγόνα συγκρατείται σε σφαιρικό σχήμα, ενώ η επιφάνεια με το υγρό Β έχει υψηλή διαβροχή, καθώς έχει εξάπλωθεί το υγρό. (Πετούση, 2011, σ. 2)

2.2.2. Ανάλυση υδροφοβικότητας – υδροφιλικότητας



ΣΧΗΜΑ 2.1. ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΓΩΝΙΑΣ ΕΠΑΦΗΣ:
Α – ΟΞΕΙΑ ΓΩΝΙΑ
Β – ΑΜΒΛΕΙΑ ΓΩΝΙΑ
Γ – ΑΔΙΑΒΡΟΧΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

Στην περίπτωση του νερού, όταν η γωνία επαφής είναι αμβλεία, η επιφάνεια μπορεί να χαρακτηριστεί ως Υδροφοβή (Hydrophobic), ενώ αντίθετα για οξεία γωνία επαφής, η επιφάνεια ονομάζεται ως Υδρόφιλη (Hydrophilic). Η υδροφοβικότητα χαρακτηρίζεται από χαμηλή διαβροχή, χαμηλή ικανότητα προσκόλλησης και χαμηλή ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια. Αντίθετα, η υδρόφιλη επιφάνεια έχει ικανότητα διαβροχής, ικανότητα προσκόλλησης και υψηλότερη ελεύθερη ενέργεια. Όσο η γωνία επαφής προσεγγίζει τις 180°, η οριακή επιφάνεια του νερού γίνεται συνεχώς μικρότερη για να φθάσει, τελικά, να σχηματίζεται μια σταγόνα που εφάπτεται με το στερεό σε ένα σημείο. (Πετούση, 2011, σ. 3)

Υπερυδρόφοβες επιφάνειες ονομάζονται οι επιφάνειες με γωνία επαφής μεγαλύτερη των 150°, όπου δεν υπάρχει σχεδόν καθόλου επαφή μεταξύ σταγόνων και επιφάνειας, ενώ υπερυδρόφιλες είναι οι επιφάνειες με σχηματιζόμενες γωνίες επαφής μικρότερες των 5°. Η διαβροχή παρουσιάζεται στις υδρόφιλες και υπερυδρόφιλες επιφάνειες, ενώ η μη διαβροχή στις υδρόφοβες και υπερυδρόφοβες. Σε μια υδρόφοβη επιφάνεια, το νερό παραμένει περισσότερο σε μορφή σταγονιδίου, σε σφαιροειδή μορφή και με τον τρόπο αυτό υπάρχει μια ελάχιστη περιοχή επαφής με το υπόστρωμα και, αντίστοιχα, η γωνία επαφής είναι μεγάλη. Σε μια υδρόφιλη επιφάνεια ένα σταγονίδιο ύδατος θα απλωθεί, δημιουργώντας μεγάλη επιφάνεια επαφής μεταξύ ύδατος και υποστρώματος, ταυτόχρονα με γωνία επαφής μικρή. Οι γωνίες επαφής των υγρών στα στερεά διαδραματίζουν βαρύνοντα ρόλο κι αυτό ισχύει ιδιαίτερα με το νερό. Κάθε δράση του νερού στη γη ελέγχεται από τη συμπεριφορά διαβροχής του με το στερεό με το οποίο έρχεται σε επαφή. Ανάλογα με τις ιδιότητες που έχει το στερεό, έχει και τα αντίστοιχα αποτελέσματα. (Πετούση, 2011, σσ. 3-4)

Γωνία επαφής μικρότερη των 90° συνήθως υποδεικνύει ότι η ικανότητα διαβροχής της επιφάνειας είναι ευνοϊκή και το υγρό θα εξάπλωθεί σε μεγάλη επιφάνεια. Αντίθετα, γωνίες μεγαλύτερες των 90° συνεπάγονται ως ελαχιστοποίηση της επαφής του υγρού με την επιφάνεια και το σχηματισμό συμπαγούς σφαιρικής σταγόνας. Πιο αναλυτικά, εάν η γωνία επαφής είναι μικρότερη από 90°, το υγρό διαβρέχει το στερεό. Εάν η τιμή είναι μεγαλύτερη των 90°, το υγρό δεν διαβρέχει το στερεό. Η γωνία επαφής είναι σημαντικότατο εργαλείο για την εκτίμηση ιδιοτήτων μιας επιφάνειας. (Πετούση, 2011, σσ. 2-3)



ΕΙΚΟΝΑ 2.4. ΣΤΑΓΟΝΑ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΟΒΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

Η φύση έχει μια μεγάλη παλέτα υλικών που παρουσιάζουν υπερυδροφοβικότητα, με τις γωνίες επαφής τους να είναι της τάξης των 150° και 165°. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα φύλλα σε πολλά είδη φυτών, που είναι υπερυδροφόβα. Για αυτές τις επιφάνειες μπορούν να διατυπωθούν τα εξής κοινά χαρακτηριστικά (Αλέξανδρου, 2013, σ. 36):

- Κάλυψη από στεγανοποιητική μεμβράνη υδρόφοβου φυσικού κηρού.
- Διατεταγμένα εξογκώματα στην επιφάνεια, μεγέθους περίπου 10 μm.
- Δεύτερη επιφανειακή μορφολογία επί της επιφάνειας των εξογκωμάτων, με μέγεθος < 1μm.

Αυτό που παρατηρείται συνολικά, είναι μια πολυεπίπεδη τραχύτητα. Από τα φύλλα του λωτού ως πρότυπες επιφάνειες υπερυδροφοβικότητας, το φαινόμενο της αναφέρεται συχνά και ως «Lotus Effect». (Μανούδης, 2009) (Αλέξανδρου, 2013, σ. 36)



ΕΙΚΟΝΕΣ 2.5.-2.6. Διαβροχή σε τέσσερις διαφορετικές επιφάνειες. Οι μικρότερες επιφάνειες επαφής, συγκριτικά, παρατηρούνται σε νανοδομημένες και ιεραρχικά δομημένες επιφάνειες. (Αλέξανδρου, 2013, σ. 37) (Bhushan, Biomimetics: Lessons from Nature—an Overview, 2009) – Σταγόνες σε φύλλο λωτού (δεξιά)

Η ανάπτυξη μεθόδων παρασκευής υπερυδροφικών και υδατοαπωθητικών επιφανειών έχει διερευνηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια. Ο στόχος είναι η μίμηση των φυσικών υπερυδροφικών επιφανειών με τη δημιουργία τραχύτητας στη μικρο- και στη νάνο- κλίμακα. (Ma & Hill, 2006) Τέτοια παραδείγματα είναι η ανάπτυξη (Αλέξανδρου, 2013, σσ. 40-41):

- Επιφανειών που να προσεγγίζουν τεχνητά τη δομή και την υδατοαπωθητικότητα του φύλλου του λωτού. (Yarin, Koombhangse, & Reneker, 2001)
- Αποκρίσιμων επιφανειών σε πολυμερή, που τροποποιούν τα στοιχεία των επιφανειών αυτών, όπως υδροφιλικότητα σε υπερυδροφοβικότητα. (Ramakrishna, Fujihara, Teo, Lim, & Ma, 2005)
- «Εξυπνων πολυμερών» που θα ελέγχουν τον βαθμό διαβροχής (από υπερυδροφικότητα σε υπερυδροφοβικότητα). (Lin, et al., 2008)
- Υδατοαποθητικών πολυμερικών υμενίων, τα οποία θα αποτελούνται από πλήθος νανοσωματιδίων και θα μπορούν να χρησιμοποιούνται για την προστασία και τη διατήρηση των μνημείων αρχιτεκτονικής και πολιτιστικής κληρονομιάς. (Levit & Terper, 2004) (Liu, et al., 2009) (Shen, Thompson, & McHugh)

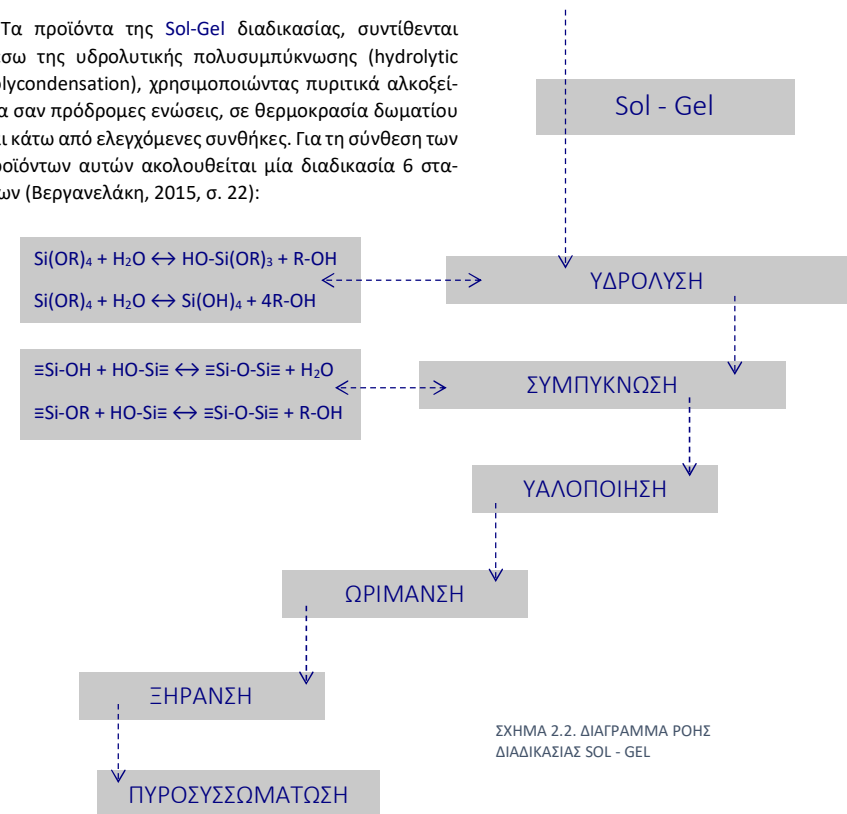
Στην παρούσα ερευνητική εργασία δημιουργήθηκαν οι προϋποθέσεις για μετατροπή των επιφανειών σε υδρόφοβες, μέσω της παραγωγής και χρήσης νανოსύνθετων υλικών, με σκοπό τη προστασία της προστασίας των δομικών υλικών και κυρίως του αποθέματος της αρχιτεκτονικής και πολιτιστικής κληρονομιάς.

2.3. Διαδικασία Sol – Gel

Τα νανοσύνθετα υλικά πυριτικής μήτρας αναπτύχθηκαν μέσω της χημικής διεργασίας της μετατροπής κολλοειδούς διαλύματος-λύματος σε πήκτωμα, γνωστή ως Sol-Gel διαδικασία. Η διαδικασία λύματος-πηκτής (Sol-Gel process) είναι ένας πολύ ευέλικτος τρόπος σύνθεσης ανόργανων και οργανικών δικτύων όπως γυαλιών, κεραμικών, φιλμ και κόνεων. Για μεγάλο χρονικό διάστημα, η τεχνική αυτή εφαρμόζονταν κυρίως στη βιομηχανία γυαλιού και κεραμικών. Τις τελευταίες δεκαετίες, η χρήση της εν λόγω τεχνικής έχει επεκταθεί και σε άλλους τομείς, όπως στην ιατρική, για ηλεκτρικές και οπτικές εφαρμογές και για την παραγωγή προστατευτικών υμενίων. (Βεργανελάκη, 2015, σ. 21) (Schmidt, και συν., 1998)

2.3.1. Στάδια

Τα προϊόντα της Sol-Gel διαδικασίας, συντίθενται μέσω της υδρολυτικής πολυσυμπύκνωσης (hydrolytic polycondensation), χρησιμοποιώντας πυριτικά αλκοξείδια σαν πρόδρομες ενώσεις, σε θερμοκρασία δωματίου και κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Για τη σύνθεση των προϊόντων αυτών ακολουθείται μία διαδικασία 6 σταδίων (Βεργανελάκη, 2015, σ. 22):



ΣΧΗΜΑ 2.2. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ SOL - GEL

Υδρόλυση-Συμπύκνωση

Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης γίνονται σχετικά αργά, λόγω της χαμηλής πολικότητας του δεσμού πυριτίου - οξυγόνου (Si-O) των πυριτικών αλκοξειδίων. Γι' αυτό το λόγο κρίνεται απαραίτητη η κατάλυση των παραπάνω αντιδράσεων χρησιμοποιώντας κάποιο οξύ ή μία βάση. Όταν ο ρυθμός αντίδρασης της υδρόλυσης είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο της συμπύκνωσης, παράγονται πολυμερικά δίκτυα. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται με τη χρήση κάποιου οξέος. Αντιθέτως, με τη χρήση κάποιας βάσης, η διαδικασία της συμπύκνωσης γίνεται ταχύτερα από αυτήν της υδρόλυσης, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό πιο πυκνών κολλοειδών σωματιδίων και κολλοειδών ηλεκτωμάτων. (Βεργανελάκη, 2015, σ. 23)

Υαλοποίηση

Κατά το στάδιο της υαλοποίησης (ή ζελατινοποίησης), τα εν λόγω συσσωματώματα αρχίζουν να συγκρούονται μεταξύ τους και να συνενώνονται. Όταν πλέον έχουν συνενωθεί όλα τα συσσωματώματα, δημιουργείται μία γέλη (gel), δηλαδή ένα τρισδιάστατο στερεό δίκτυο που περιβάλλει το διαλυτικό μέσο. Το χρονικό σημείο συνένωσης όλων των συσσωματωμάτων ονομάζεται σημείο γελοποίησης και συνοδεύεται από απότομη αύξηση του ιξώδους. (Βεργανελάκη, 2015, σ. 23)

Ωρίμανση

Στο επόμενο στάδιο, αυτό της ωρίμανσης (ή αλλιώς γήρανσης), οι ιδιότητες της γέλης συνεχώς μεταβάλλονται (ελαστικότητα, μέγεθος των πόρων κλπ). Αυτό οφείλεται στο ότι, στους πόρους του υλικού έχουν εγκλωβιστεί μόρια διαλύτη και νερού, τα οποία δεν κατάφεραν μέχρι στιγμής να εξατμιστούν. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την πραγματοποίηση περαιτέρω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης και συνεπώς τη δημιουργία επιπλέον σταυρο-δεσμών (cross-linking). (Βεργανελάκη, 2015, σ. 23)

Ξήρανση

Κατά το στάδιο της ξήρανσης, το νερό, οι διαλύτες και οποιοδήποτε άλλο πτητικό συστατικό έχει απομείνει στους πόρους του υλικού, αποβάλλεται αρχικά μέσω της διαδικασίας της συναίρεσης και εν συνεχεία μέσω της εξάτμισης, όπου αναπτύσσονται και τριχοειδείς πιέσεις που συχνά οδηγούν στη δημιουργία ρωγμών. (Βεργανελάκη, 2015, σ. 23)

Πυροσυσσωμάτωση

Το τελευταίο στάδιο της sol-gel διαδικασίας, αυτό της πυροσυσσωμάτωσης, είναι προαιρετικό και λαμβάνει χώρα μόνο στις περιπτώσεις σύνθεσης πολύ πυκνών υλικών, όπως είναι τα κεραμικά. Στο στάδιο αυτό, με τη χρήση θέρμανσης, συρρικνώνονται περαιτέρω όλοι οι πόροι του υλικού, με αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητάς του. Ο ρυθμός αύξησης της θερμότητας θα πρέπει να γίνεται αργά, διότι υπάρχει κίνδυνος εγκλωβισμού αερίων στους πόρους του υλικού, γεγονός που θα οδηγήσει στη θραύση του. (Βεργανελάκη, 2015, σ. 23)

Η διαδικασία της υδρόλυσης θεωρείται πολύ σημαντική αφού, οι μηχανισμοί που θα λάβουν χώρα κατά το στάδιο αυτό επηρεάζουν τη δομή του ηλεκτώματος που σχηματίζεται μεταγενέστερα. Σε γενικές γραμμές, οι υψηλές συγκεντρώσεις νερού, η παρουσία διαλυτών, όπως ακετόνης και αλκοολών καθώς και η χρήση όξινων ή βασικών καταλυτών ευνοούν την υδρόλυση. (Brinker & Scherer, 2013) Λόγω της ευαισθησίας που παρουσιάζουν τα αλκοξείδια κατά την υδρόλυση, θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στις συνθήκες στις οποίες διεξάγεται η διαδικασία αυτή, καθώς επίσης να τηρείται αυστηρά η σειρά πρόσμιξης των αντιδραστηρίων, ειδικότερα σε περιπτώσεις όπου χρησιμοποιούνται παραπάνω του ενός αλκοξειδίου. (Βεργανελάκη, 2015, σ. 23) (Milea, Bogatu, & Duta, 2011)

2.3.2. Προτερήματα της διαδικασίας Sol – Gel

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου λύματος-πηκτής είναι τα εξής (Collinson, 2002) (The Sol-Gel Getaway, 2000) (Trapalis, et al., 2003) (Αλέξανδρου, 2013, σσ. 61-62):

- ο Παραγωγή υλικών με δυνατότητα πρόσμιξης οργανικών ουσιών με στόχο τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους.
- ο Η δυνατότητα χρήσης διαλυμάτων ως μέσο παραγωγής υλικών, που είναι όμοια και σε μεγάλο βαθμό «καθαρά».
- ο Ευελιξία παρασκευής προϊόντων ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε κατάστασης.
- ο Δυνατότητα παραγωγής υλικών με συγκεκριμένες ιδιότητες, που θα ελέγχουν το πορώδες των επιφανειών.
- ο Παραγωγή υλικών πολλαπλών μορφών και εφαρμογών (υμμένα νανοϋλικών, σκόνες κ.α.), σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές των κλασικών μεθόδων τήξης, εξοικονομώντας μεγάλα ποσά ενέργειας.

2.4. Σχεδιασμός συνθέσεων νανοϋλικών – Επιλογή χημικών αντιδραστηρίων

Η σύνθεση των νανοϋλικών βασίστηκε στην επιλογή αντιδραστηρίων, τα οποία τόσο στις αρχικές τους ιδιότητες, όσο και στη δράση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, αποσκοπούν στη βελτιστοποίηση των τελικών παραχθέντων νανοϋλικών μέσω της διαδικασίας Sol-Gel. Τα χημικά αντιδραστήρια που επιλέχθηκαν ήταν το τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο (TEOS), τα υδρόφοβα μόρια 0347 και το πολύ-διμεθυλοσιλοξάνιο με υδροξυλιωμένα άκρα (PDMS). Ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν η ισοπροπανόλη (ISP), το απιονισμένο νερό (H_2O) και ο διαλύτης διμεθυλοσουλφ-οξείδιο (DMSO) και ως καταλύτης των συνθέσεων το διένυδρο οξαλικό οξύ (Ox). Η επιλογή του αλκόξυσιλάνιου TEOS ως η κύρια ένωση της πυριτικής σύστασης των νανοσύνθετων υλικών, στηρίχθηκε στα οφέλη του, που το έχουν καθιερώσει ως βασικό συστατικό των περισσότερων εμπορικών προϊόντων. **Τα στερεωτικά υλικά με βάση το TEOS πολυμερίζονται εύκολα στο εσωτερικό των λίθινων δομικών υλικών με την επίδραση της υγρασίας της ατμόσφαιρας, με τη δημιουργία ενός πλέγματος από πυριτία. Ως μη παχύρρευστα υλικά, με χαμηλό ιξώδες, που διεισδύουν εντός των λίθων, παράλληλα με την εύκολη ζελατινοποίηση και το σχηματισμό των δεσμών πυριτίου και οξυγόνου, αποτελούν οφέλη αυτών των υλικών.** Βέβαια, έχουν ένα μειονέκτημα αρκετά βασικό, που είναι η δημιουργία μη συμπαγούς πηκτώματος, με επακόλουθο την εμφάνιση πολλών μικρο-ρωγμών κατά την εξάτμιση των διαλυτών, όπως έχει αναφερθεί. Η έρευνα, αυτή, συγκαταλέγεται στις προσπάθειες για βελτίωση και εξέλιξη των υποστρωμάτων προστατευτικών υλικών για λίθους, με κατεύθυνση την ανάπτυξη προηγμένων και βελτιωμένων νανοϋλικών καθώς και των επιμέρους συστατικών τους. (Κατριδάκη, 2015, σσ. 99-101)

Δεδομένου ότι ο τρόπος παραγωγής των νανοϋλικών είναι μέσω της διαδικασίας Sol-Gel, έχουν επιλεγεί αντίστοιχες πρόδρομες ενώσεις, που θα φέρουν εις πέρας ένα τελικό προϊόν. Αρχικά, η παρουσία των 0347 και PDMS έγκειται στην υδροφοβικότητα που προσδίδουν τα μόρια αυτά. Ακόμη, η χημική δομή και συμβατότητα του οξαλικού οξέος με τα δομικά υλικά, αποτέλεσαν προϋποθέσεις που επιλέχθηκε ως όξινος καταλύτης. Το οξαλικό οξύ έχει την ικανότητα του: (α) να καταλύει τις υδρόλυσεις του TEOS, (β) να δημιουργεί ενισχυμένα ομοιογενή πηκτωμάτα και (γ) να δρα ως DCCA¹⁰ με την παραγωγή μη ρηγματομένων πηκτωμάτων. (Κατριδάκη, 2015, σσ. 102-104)

Η ισοπροπανόλη έχει τρία στάδια δράσης. Αρχικά, το πρώτο στάδιο πρόκειται για τη βοήθεια σύνθεσης σωματιδίων νανο-μεγέθους. Σε δεύτερο στάδιο, αποτελεί μέσο ομογενοποίησης του διαλύματος αλκοξυσιλάνιου. Τέλος, αποτελεί την λιγότερο πτητική και πιο φιλική προς το περιβάλλον αλκοόλη (συγκριτικά με αιθανόλη, βουτανόλη και άλλες αλκοόλες). (Karapanagiotis & Hosseini, 2018)

Η παρουσία του νερού στη σύνθεση έρχεται σε συνδυασμό με τη διαδικασία Sol-Gel που περιγράφηκε παραπάνω. Συγκεκριμένα, επηρεάζει σημαντικά την κινητικότητα των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης. Όσο αυξάνεται η μοριακή αναλογία νερού προς το επιλεγμένο αλκοξείδιο, τόσο αυξάνεται και ο ρυθμός των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης, κατά τις οποίες το νανοϋλικό λαμβάνει τις κύριες ιδιότητές τους. (Βεργανελάκη,

2015, p. 27) (Milea, Bogatu, & Duta, 2011) Ακόμη, σημαντικό ρόλο στη Sol-Gel διαδικασία έχει και η επιλογή του διαλύτη. Ο ρόλος του σχετίζεται με την πρόσφορά του κατά τα στάδια της υδρόλυσης και συμπύκνωσης καθώς και στο στάδιο της ξήρανσης. (Βεργανελάκη, 2015, p. 28) Πέρα από την ισοπροπανόλη και το νερό, έχει χρησιμοποιηθεί κι ο διαλύτης DMSO. Το DMSO είναι ένα ελαφρά ιξώδες, ελαιώδες και άχρωμο υγρό. Διαλύει με εύκολο τρόπο μη πολικές ενώσεις, όπως και πολλά ανόργανα άλατα. Αναμιγνύεται με το νερό σε οποιαδήποτε αναλογία, όπως επίσης και με τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Το DMSO είναι, ίσως, ο ταχύτερα απορροφούμενος και λιγότερο τοξικός διαλύτης. (Maynard, 1996, p. 551) (Dimethyl sulfoxide, n.d.) (Dimethyl Sulfoxide (DMSO), 2014) (Βαλαβανίδης & Ευσταθίου, n.d.) Τέλος, η προσθήκη του DMSO προσέφερε πιο αργή εξάτμιση, γεγονός που βοήθησε το σύνολο των πειραματικών διαδικασιών.

¹⁰ Χημικό Πρόσθετο ελέγχου Ξήρανσης-Drying Control Chemical Additive: Μια πρακτική μέθοδος για τη μείωση ή την αποφυγή δημιουργίας μικρορωγμών, είναι η μείωση της τάσης μεταξύ υγρού και ατμού (γLV) με τη χρήση χημικών πρόσθετων, των DCCA. (Βεργανελάκη, 2015)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο Πειραματικό Μέρος παρουσιάζονται οι διαδικασίες παραγωγής των νανοϋλικών μέσα από τη περιγραφή των συνθέσεων που ακολουθήθηκαν, με στόχο τη δημιουργία καινοτόμων υλικών για τη προστασία δομικών υλικών. Από το σύνολο των πειραματικών συνθέσεων που διεξάχθηκαν, επιλέχθηκαν τρία συνθετικά υλικά (STP-ΓD, STP-ΓMD και STP-ΓDi), τα οποία εμφάνισαν καλές ιδιότητες όπως αποδεκτό χρόνο ζελατινοποίησης, απουσία μικρο-ρωγμών (crackings) κατά την ξήρανσή τους, ομοιογένεια και διαφάνεια.

Σε επόμενο στάδιο αναφέρεται ο τρόπος εφαρμογής των νανοϋλικών στα δομικά υλικά. Ο χαρακτηρισμός των τριών νανοςύνθετων υλικών περιλαμβάνεται στη μελέτη, εξάγοντας πληροφορίες για τους χημικούς δεσμούς, που δημιουργήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια επεξεργασίας των συνθέσεων.

3.1. Εργαστηριακός εξοπλισμός – Τεχνικές

Για τη παραγωγή των τριών νανοϋλικών θα αναφερθούν επιγραμματικά τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, η πυριτική σύσταση των νανოსύνθετων προέρχεται από το τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο (TEOS) της εταιρείας Sigma Adrich. Τα υδρόφοβα μόρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το 0347 της εταιρείας XIAMETER και το πολύ-διμεθυλοσιλοξάνιο με υδροξυλιωμένα άκρα (PDMS) της εταιρείας Sigma Adrich σε δυο διαφορετικές συστάσεις. Ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν η ισοπροπανόλη (ISP) της εταιρείας Honeywell, το απιονισμένο νερό (H₂O) και ο διαλύτης διμεθυλοσουλφ-οξείδιο (DMSO) και ως καταλύτης των συνθέσεων το διένυδρο οξαλικό οξύ (Ox) της εταιρείας Panreac.

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός, που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των νανοςύνθετων υλικών είναι ο ακόλουθος:

- ο Μαγνητικοί αναδευτήρες (Heidolph, MR Hei-Standard).
- ο Μαγνητικές μπάρες ανάδευσης.
- ο Πλαστικές πιπέτες των 3 ml (Pasteur Pipette).
- ο Αναλυτικός εργαστηριακός ζυγός πέντε δεκαδικών ψηφίων (Kern).
- ο Ποτήρια ζέσεως των 50, 100, 200 και 500 ml.
- ο Φιλμ στεγανοποίησης, Parafilm.

Ενδεικτικά θα αναφερθούν οι τεχνικές, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των νανοϋλικών:

- ο Μακροσκοπική παρατήρηση μέσω φωτογράφισης των δοκιμών.
- ο Φορητό μικροσκόπιο οπτικών ινών Dino Lite της εταιρείας AnMo Electronics Corporation.
- ο Φασματοφωτομετρία ορατού μέσω χρωματομέτρου της εταιρείας Konica Minolta.
- ο Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).
- ο Μέτρηση δεικτών επιφανειακής τραχύτητας με χρήση τραχύμετρου της εταιρείας DIAVITE AG.
- ο Χρήση μεθόδου Scotch-tape
- ο Υπολογισμός της υδροφοβικότητας με μέτρηση της γωνίας επαφής σταγόνας-επιφάνειας (Contact Angle) μέσω μικροσκοπίου και του προγράμματος Hotviewer.
- ο Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- ο Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

3.2. Σύνθεση νανοϋλικών

Η πειραματική διαδικασία ξεκίνησε με τη σύνθεση του υλικού STP-GM, που ήταν ένα υλικό βασισμένο στο υλικό STP-G του Εργαστηρίου Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης του Πολυτεχνείου Κρήτης και πρόκειται για ένα προστατευτικό νανο-σύνθετο υλικό με υδροφοβικές ιδιότητες. Η ονομασία της πειραματικής αυτής σύνθεσης προκύπτει από τα αρχικά γράμματα των βασικών συστατικών που περιέχει, Silica-Titania-PDMS. Η μελέτη άρχισε κατ' αυτόν τον τρόπο προκειμένου να διερευνηθεί αν το υπάρχον υλικό, μπορούσε να υποστηρίξει κι άλλα βιομηχανικά προϊόντα, κατά τη διαδικασία παραγωγής του. Το STP-G αποτελείται από τα εξής χημικά αντιδραστήρια:

- ο Απιονισμένο Νερό (H₂O)
- ο Ισοπροπανόλη (ISP)
- ο Οξαλικό οξύ (Ox)
- ο Πολύ-διμεθυλοξάνιο με υδροξυλιωμένα άκρα (PDMS)
- ο Τετρα-αιθοξυσιλάνιο (TEOS)

Η λογική της συνθετικής ιδέας του νανοϋλικού δομείται πάνω στα προαναφερόμενα χημικά αντιδραστήρια στο σύνολο τους και μεμονωμένα. Η διαδικασία παραγωγής του υλικού αποτελείται από τρία διαδοχικά διαλύματα που έχουν ως εξής:

- ο **Διάλυμα Α**
Προσθήκη ποσοτήτων των ISP, H₂O, Ox και έναρξη μαγνητικής ανάδευσης για 10 λεπτά.
- ο **Διάλυμα Β**
Προσθήκη του PDMS στο Διάλυμα Α με τη χρήση πιπέτας και συνέχιση μαγνητικής ανάδευσης για 15 λεπτά, προκειμένου να αντιδράσει και να προκύψει ένα ομογενές διάλυμα.
- ο **Διάλυμα Γ**
Προσθήκη του TEOS στο Διάλυμα Β και συνέχιση μαγνητικής ανάδευσης για 30 λεπτά ακόμη, έως ότου πολυμεριστεί.

Η διαφορά των δύο συνθέσεων έγκειται στη παραλλαγή του STP-GM, να έχει ως υδρόφοβο μόριο το 0347, σε αντίθεση με το STP-G που έχει το PDMS. Η πρόταση αυτή προήλθε στα πλαίσια δοκιμής του προϋπάρχοντος υλικού με ένα υδρόφοβο μόριο διαφορετικής σύστασης και εταιρείας. Το 0347 αποτελεί ένα γαλάκτωμα, που έχει 60% PDMS στη σύστασή του. Έγινε, επίσης, προσπάθεια προσθήκης νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (nSiO₂) διαμέτρου 7nm, σε συγκεντρώσεις 0,5%, 1,5%, 2%, 2,5%, 3% και 5%.

Στον κορμό των αντιδραστηρίων του STP-G προστέθηκε ο διαλύτης διμεθυλοσουλφ-οξείδιο (DMSO), ο οποίος αποτελεί νέα προσθήκη του διαλύματος Α. Σε συνέχεια των δοκιμών, εξετάστηκαν αριθμός διαφόρων συγκεντρώσεων έως ότου βρέθηκαν οι συστάσεις, που έλαβαν περαιτέρω εφαρμογής σε υφιστάμενα δομικά υλικά.

Σε επόμενο στάδιο προχώρησε η διαδικασία με γνώμονα να εξελιχθούν οι δυνατότητες της νέας σύστασης του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, το παραχθέν νανοϋλικό όφειλε να έχει ένα λεπτό υμένιο επίστρωσης κατά την εφαρμογή του σε υφιστάμενα υλικά, να είναι διάφανο, να είναι φιλικό στο περιβάλλον, να προσδίδει υδροφοβικότητα, να μη δημιουργεί μικρο-ρηγματώσεις στις επιφάνειες των υλικών και ταυτόχρονα να ενισχύει τη δομή τους. Συνακόλουθα, δημιουργήθηκαν τρεις συνθέσεις νανοϋλικών, οι **STP-GD**, **STP-GMD** και **STP-GD_i**.

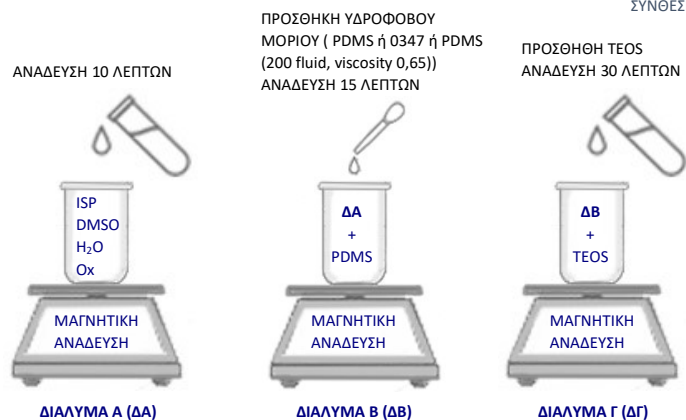
Οι συνθέσεις αυτές με τη σειρά τους αποτελούνται από τα εξής χημικά αντιδραστήρια και αναλογίες:

STP-GD	Moles	gr/mol	density (gr/ml)	gr	%W/W	Volume(ml)
ISP	0,07	60,10	0,79	4,00	19,74	5,06
DMSO	0,03	78,13	1,10	2,00	9,87	1,82
H ₂ O	0,21	18,00	1,00	3,82	18,85	7,80
Ox	0,001	126,07	1,90	0,10	0,49	
PDMS	0,01	76,50	0,91	1,14	5,63	1,04
TEOS	0,04	208,33	1,54	9,20	45,41	5,97
				20,26	100,00	

STP-GMD	Moles	gr/mol	density (gr/ml)	gr	%W/W	Volume(ml)
ISP	0,07	60,10	0,79	4,00	19,74	5,06
DMSO	0,03	78,13	1,10	2,00	9,87	1,82
H ₂ O	0,21	18,00	1,00	3,82	18,85	7,80
Ox	0,001	126,07	1,90	0,10	0,49	
0347				1,14	5,63	
TEOS	0,04	208,33	1,54	9,20	45,41	5,97
				20,26	100,00	

STP-GD _f	Moles	gr/mol	density (gr/ml)	gr	%W/W	Volume(ml)
ISP	0,07	60,10	0,79	4,00	19,74	5,06
DMSO	0,03	78,13	1,10	2,00	9,87	1,82
H ₂ O	0,21	18,00	1,00	3,82	18,85	7,80
Ox	0,001	126,07	1,90	0,10	0,49	
PDMS FL.	0,01	162,38	0,76	1,14	5,63	1,49
TEOS	0,04	208,33	1,54	9,20	45,41	5,97
				20,26	100,00	

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΥΝΘΕΣΕΩΝ



ΣΧΗΜΑ 3.1. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Με τη δημιουργία του υλικού ένα μέρος παρέμενε στο γυάλινο δοχείο ανάδευσης καλυμμένο με ειδικό φιλμ στεγανοποίησης Parafilm και το υπόλοιπο, διαχωριζόταν σε ποσότητες των 3g περίπου σε πλαστικά δοχεία για να πήξει. Τα περισσότερα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικά δοχεία διαμέτρου βάσης d = 3,5 cm και είτε καλύπτονταν με καπάκι, είτε με Parafilm, είτε έμεναν εκτεθειμένα στις εξωτερικές συνθήκες του χώρου.

Κατά τη διαδικασία των πειραματικών συνθέσεων έγινε υπολογισμός του ιξώδους του υλικού, ούτως ώστε να εξακριβωθεί το πόσο παχύρευστο είναι, κάτι το οποίο διαδραματίζει ρόλο στη πορεία διεύθυνσης του νανοϋλικού στο εσωτερικό του δοκιμίου, που έχει επιστρωθεί. Ο τύπος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό ήταν ο εξής:

$$\text{Ιξώδες}(c) = t * d * c$$

, όπου c είναι η σταθερά του ιξωδόμετρου και υπολογίζεται βάσει τη θερμοκρασία που έχει καταγραφεί στην αρχή της μέτρησης. Για την εύρεση της σταθεράς χρησιμοποιήθηκε ο εξής τύπος:

$$c = (-3 * 10^{-7} * \theta) + 0,004152 \text{ (cst / s)}$$

3.3. Εφαρμογή σε υποστρώματα

Στην παρούσα ερευνητική, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, χρησιμοποιήθηκαν τρία είδη ασβεστόλιθων. Συγκεκριμένα τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο βιοκλαστικός ασβεστόλιθος Αλφάς Ρεθύμνου, το Μάρμαρο Carrara (Ιταλικής προέλευσης) και το Πεντελικό Μάρμαρο. Οι επιφάνειες των υπό εξέταση δοκιμίων υποβλήθηκαν σε μια προετοιμασία πριν και μετά την εφαρμογή των νανοϋλικών. Η διαδικασία είναι η εξής:

- Λείανση με γυαλόχαρτο.
- Πλύσιμο με απιονισμένο νερό.
- Τοποθέτηση σε φούρνο στους 60°C για 48 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η υπάρχουσα υγρασία.
- Αποθήκευση των δοκιμίων σε μέρος χωρίς εξωτερικούς παράγοντες, μέχρι να γίνει η εφαρμογή του υλικού.
- Ψεκασμός των επιφανειών με ισοπροπανόλη πριν την εφαρμογή του υλικού, προκειμένου να ανοίξουν οι πόροι των υποστρωμάτων.
- Συνακόλουθα, επιστρώνεται με τη χρήση πινέλου το νανοϋλικό και απλώνεται προς όλες τις κατευθύνσεις, ομοιόμορφα, στην επιφάνεια του υφιστάμενου υλικού.
- Ψεκασμός εκ νέου των επιστρωμένων επιφανειών με ισοπροπανόλη για ταχύτερη απορρόφηση του υλικού.
- Τοποθέτηση σε κατάλληλα διαμορφωμένο χώρο και παραμονή για 2-3 μέρες, μέχρι τη πλήρη απορρόφηση του νανოსύνθετου.



ΕΙΚΟΝΑ 3.1. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

4.1. Μακροσκοπικός χαρακτηρισμός μέσω φωτογράφισης

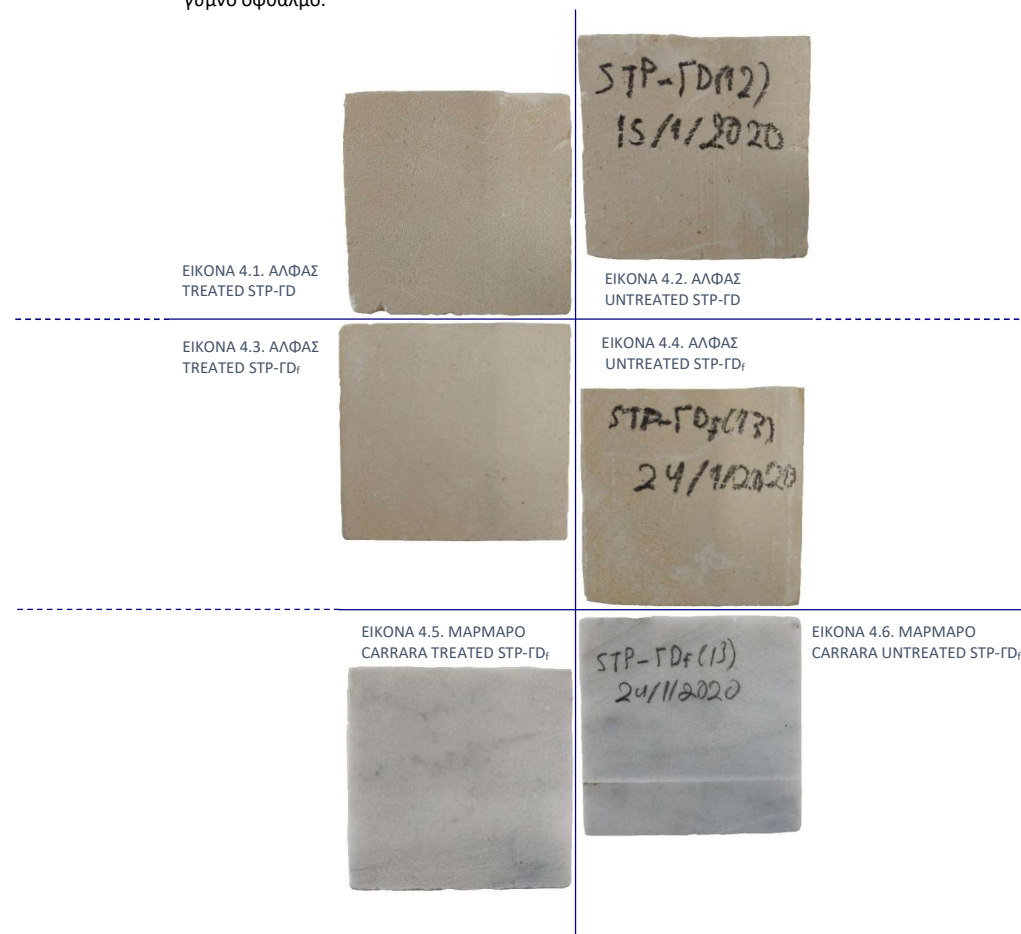
Η μακροσκοπική ανάλυση των δοκιμών πραγματοποιήθηκε κατά την εξέλιξη των συνθέσεων των νανοσύνθετων υλικών, προκειμένου να εντοπιστούν και να συγκριθούν πιθανές χρωματικές μεταβολές ή ακόμη και αλλοιώσεις μεταξύ των πηκτωμάτων. Ο μακροσκοπικός χαρακτηρισμός σε αυτό το στάδιο, είχε ως σκοπό την εξαγωγή γρήγορων αποτελεσμάτων, από τα οποία θα επωφελούνταν η περαιτέρω εξέλιξη της έρευνας. Τα παραπάνω επιτεύχθηκαν μέσω της φωτογράφισης των δειγμάτων σε διαμορφωμένο φωτογραφικό περιβάλλον, ώστε να μην αλλοιώνεται ο χρωματισμός τους και για να επιτευχθεί ομοιομορφία στο σύνολο των φωτογραφιών.

Ο χαρακτηρισμός των διαλυμάτων της σύνθεσης ξεκίνησε με τον έλεγχο και την παρατήρηση των χρόνων ζελατινοποίησης τους, που αποτελούν σημαντική παράμετρο αξιολόγησης των υλικών. Οι χρόνοι ζελατινοποίησης προσεγγίστηκαν, κυρίως, από ανοιχτά δοχεία ελεύθερα στους εξωτερικούς παράγοντες του χώρου, αλλά κι από κλειστά δοχεία, προκειμένου να γίνει πιο ολοκληρωμένη διαπίστωση των απαιτούμενων χρόνων. Ταυτόχρονα, λήφθηκαν οι χρόνοι για την αυθόρμητη μετατροπή των κolloειδών διαλυμάτων σε πηκτώματα σε ανοιχτά δοχεία.

Η τοποθέτηση του νανοϋλικού στα δοχεία προέβλεπε μια διαδικασία μετά το πέρας της ανάδευσης. Αρχικά, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, ένα μέρος φυλάσσεται και το υπόλοιπο διαμοιράζεται σε πλαστικά δοχεία. Αυτά τα δοχεία έχουν ήδη ζυγιστεί, προκειμένου να υπολογιστεί σε επόμενο βαθμό το καθαρό βάρος του πηκτώματος που θα έχει δημιουργηθεί και τους έχει κολληθεί η αντίστοιχη ετικέτα, που αναφέρει την ονομασία του νανοϋλικού, την ημερομηνία παραγωγής του και τα αρχικά γραμμάτια του υλικού που τοποθετούνται σε αυτό. Σε τελικό στάδιο, αφού ξεραθεί πλήρως το νανοϋλικό, ζυγίζεται εκ νέου το πλαστικό δοχείο, αφαιρώντας το βάρος του και υπολογίζεται το καθαρό βάρος του πηκτώματος.

Πιο ουσιαστική σύγκριση μεταξύ αυτών των χρόνων μπορεί να γίνει μεταξύ των STP-GD, STP-GD_f και του STP-GMD, αφού οι κύριες διαφορές παρατηρούνται στον χρόνο εξάτμισης, που χρειάζονται τα υδρόφοβα μόρια τους, PDMS και 0347 αντίστοιχα.

Ενδεικτικά έχει γίνει λήψη φωτογραφιών κι από δοκίμια πριν (UNTREATED) και μετά (TREATED) την εφαρμογή του νανοσύνθετου υλικού για παρατήρηση διαφοροποιήσεων με γυμνό οφθαλμό.



Τα παραπάνω δοκίμια αποτελούν περιπτώσεις επιφανειών, που επιστρώθηκαν με τα παραχθέντα νανοϋλικά. Πιο αναλυτικά, παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες εφαρμογές των νανοϋλικών STP-GD και STP-GD_f. Οι πρώτες δύο φωτογραφίες με το δοκίμιο του Αλφά, δείχνουν δεξιά μια μη επιστρωμένη επιφάνεια και αριστερά μια επιστρωμένη επιφάνεια με το νανοϋλικό STP-GD. Σε συνέχεια, οι υπόλοιπες φωτογραφίες δείχνουν δεξιά δύο μη επιστρωμένες επιφάνειες, του Αλφά και του Μαρμάρου Carrara αντίστοιχα, ενώ αριστερά τις επιστρωμένες επιφάνειες αυτών με το νανοϋλικό STP-GD_f.

4.2. Μικροσκοπικός χαρακτηρισμός μέσω Dino-Lite μικροσκοπίου

Για λεπτομερέστερη εξέταση των δοκιμίων, χρησιμοποιήθηκε το φορητό μικροσκόπιο που διαθέτει το εργαστήριο με ονομασία Dino-Lite Edge Digital Microscope, μοντέλο AM4515T5. Έχει τη δυνατότητα μεγέθυνσης 500x και οπτική υψηλής ανάλυσης, αποκαλύπτοντας λεπτομέρειες μικρότερες από 2,5μm και προσφέροντας ανώτερη ποιότητα εικόνας. (Dino Lite Digital Microscope, 2016) Η χρήση του οργάνου γίνεται με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή. Με την τοποθέτηση του μικροσκοπίου στην επιφάνεια του δείγματος προς ανάλυση και με τη βοήθεια της μεγέθυνσης του φακού, γίνεται εστίαση του μηχανήματος. Χρησιμοποιώντας το κουμπί λήψης MicroTouch γίνεται η λήψη. (Κοτσώνη, 2019, σ. 30) Ακόμη, το συγκεκριμένο όργανο διαθέτει ένα αποσπώμενο και εναλλάξιμο μπροστινό κάλυμμα, που επεκτείνει το εύρος χρήσης του, καθώς διαθέτει διαφορετικά καλύμματα με μια κεντρική οπή για διάφορες εφαρμογές. Η αφαίρεση του μπροστινού καλύμματος παρέχει μεγαλύτερη απόσταση εργασίας και πρόσβαση στο πλήρες εύρος μεγέθυνσης. Κατά τη διαδικασία του πειράματος έγινε χρήση του καλύμματος των 9,5mm, που διευκολύνει την εύρεση και τη διατήρηση σταθερής εστίασης για χρήση του οργάνου δια χειρός.



ΕΙΚΟΝΑ 4.7. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ DINO-LITE



ΕΙΚΟΝΑ 4.8. ΤΥΠΟΙ ΚΑΛΥΜΜΑΤΩΝ

	N3C-C / ΚΛΕΙΣΤΟ ΚΑΛΥΜΜΑ Αυτό το κάλυμμα προστατεύει τον φακό και το LED φως από την έκθεση σε σκόνη, βρωμιά ή υγρασία.
	N3C-E / ΚΑΛΥΜΜΑ ΜΕ ΟΠΗ ΣΕ ΠΡΟΕΚΤΑΣΗ (12,5mm μήκος) Το κάλυμμα των 12,5mm διευκολύνει την εύρεση και την συγκράτηση μιας σταθερής εστίασης όταν χρησιμοποιείται το Dino-Lite χειροκίνητα. Αυτό το κάλυμμα είναι συμβατό με τυπικά και ευρείας οπτικής γωνίας μοντέλα
	N3C-O / ΚΑΛΥΜΜΑ ΜΕ ΟΠΗ (9,5mm μήκος) Το κάλυμμα των 9,5mm διευκολύνει την εύρεση και την συγκράτηση μιας σταθερής εστίασης όταν χρησιμοποιείται το Dino-Lite χειροκίνητα.
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1. ΤΥΠΟΙ ΚΑΛΥΜΜΑΤΩΝ	

4.3. Μελέτη επιστρωμένων επιφανειών μέσω χρωματόμετρου

Η Φασματοφωτομετρία ορατού (Colorimetry) έλαβε χώρα για να γίνει αξιολόγηση των χρωματικών παραμέτρων μετά την εφαρμογή του ναουλικού και για να υπολογιστεί η επίδραση του στην επιφάνεια που εφαρμόστηκε. Το υλικό μελέτης όφειλε να πληροί τις προϋποθέσεις μη χρωματικής αλλοίωσης των επιφανειών στις οποίες επιστρώνεται.

Συνακόλουθα, έγινε χρήση φορητού χρωματόμετρου για την μέτρηση του δείκτη ΔΕ* (παράμετροι α*, b*, L*) στα δοκίμια πριν και μετά την εφαρμογή των ναουλικών. Οι παραπάνω παράμετροι ορίστηκαν βάσει του ενιαίου χρωματικού χώρου CIE L*a*b* (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE) (CEN, 2010)

Τα δοκίμια καταμετρούνται σε συγκεκριμένα σημεία πριν την εφαρμογή και επαναλαμβάνεται η μέτρηση στα ίδια σημεία μετά την εφαρμογή του υλικού.

Η χρήση του χρωματόμετρου υπολογίζεται τα εξής (Κοτσώνη, 2019, σ. 31):

- Ο παράγοντας L* αναφέρεται στην φωτεινότητα και παίρνει τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό).
- Το α* αναφέρεται στις πράσινες-κόκκινες αποχρώσεις, με τα κόκκινα να έχουν τις θετικές τιμές και τα πράσινα να έχουν τις αρνητικές.
- Το b* εκφράζει τις κίτρινες μπλε αποχρώσεις, με τα κίτρινα να έχουν τις θετικές τιμές και τα μπλε να έχουν τις αρνητικές.

Η συνολική διαφορά χρώματος υπολογίζεται από τον τύπο:

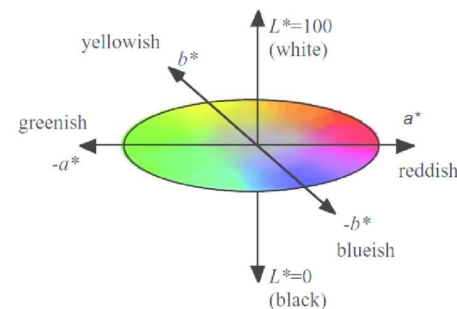
$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Όταν ΔΕ* < 3 δεν είναι αντιληπτές από το ανθρώπινο μάτι.

Όταν ΔΕ* = 3-5 θεωρείται ανεκτή.

Όταν ΔΕ* > 5, υπάρχει σημαντική απόκλιση και είναι μη αποδεκτή για μεταβολές σε μνημεία ή έργα τέχνης.

Οι χρωματικές παράμετροι προσδιορίστηκαν από το φασματοφωτόμετρο Konica Minolta, CM-2600d σε σύνδεση με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Οι μετρήσεις έγιναν με φωτιστικό D65 και με την οπή των 0,8 cm, για έλεγχο μεγαλύτερης επιφάνειας. Σύμφωνα με τις οδηγίες του οργάνου, σε κάθε χρήση γινόταν η αντίστοιχη βαθμονόμηση (Calibration). Ο υπολογισμός της χρωματικής μεταβολής πραγματοποιήθηκε βάσει του προτύπου UNI-EN 15886:2010.218. (CEN, 2010) (Κοτσώνη, 2019, σ. 31) Ακόμη, έγιναν εκ νέου μετρήσεις στα ήδη επιστρωμένα δοκίμια μετά την έκθεσή τους σε υπεριώδη ακτινοβολία, ούτως ώστε να παρατηρηθεί συνολικά η συμπεριφορά δοκιμίου-ναουλικού.



ΕΙΚΟΝΑ 4.9. ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ CIE L*a*b*



ΕΙΚΟΝΑ 4.10. ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΤΗΣ KONICA MINOLTA

4.4. Μελέτη μέσω υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) αποτελεί μία μέθοδο χαρακτηρισμού, η οποία χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα, τόσο κατά τη διάρκεια εξέλιξης συνθέσεων, όσο και για την διαπίστωση του βαθμού καθαρότητάς τους. (Βεργανελάκη, 2015, σ. 41)

Το υπέρυθρο φάσμα διαχωρίζεται στις εξής περιοχές: την περιοχή με τις συχνότητες των ομάδων (4000 έως 1400 cm^{-1}) και την περιοχή αποτυπώσεως (1400 έως 400 cm^{-1}). Στη πρώτη περιοχή παρατηρούνται οι ζώνες απορροφήσεως, που οφείλονται στη δόνηση ομάδων από μόνο δύο άτομα, ενώ η δεύτερη περιοχή πρόκειται για τις ζώνες, που συσχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου, καθώς το κάθε άτομο επιδρά και με όλα τα άλλα. (Βεργανελάκη, 2015, σ. 42)

Η καταγραφή των φασμάτων πραγματοποιείται με τη χρήση φασματόμετρων, που αποτελούνται από την πηγή ακτινοβολίας, την κυψελίδα δείγματος, τον μονοχρωμάτορα και τον ανιχνευτή σήματος. Στα περισσότερα σύγχρονα όργανα ο μονοχρωμάτορας έχει αντικατασταθεί από το συμβολόμετρο Michelson (Interferometer). Ένας διαιρέτης ακτινοβολίας και δύο κάτοπτρα απαρτίζουν το συμβολόμετρο, που πρόκειται για μια ημιδιαφανή πλάκα, βρωμιούχου καλίου (KBr), συνήθως. Τέλος, στο δείγμα διέρχεται ακτινοβολία, που λαμβάνεται από τον ανιχνευτή, με το σήμα που έχει συλλεχθεί, να μετασχηματίζεται κατά Fourier σε τυπικό φάσμα IR. (Καπριδάκη, 2015, σ. 65) (Κοτσώνη, 2019, σ. 36)

Η φασματοσκοπία FTIR μπορεί να διεξάγει αναλύσεις δειγμάτων σε όλες τις φάσεις (αέρια, υγρά και στερεά). Στα πλαίσια της παρούσας έρευνας τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν στερεά, ενώ η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας thermo scientific, το μοντέλο NICOLET Is50 FT-IR.



ΕΙΚΟΝΑ 4.11. ΣΥΣΚΕΥΗ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ



ΕΙΚΟΝΑ 4.12. ΣΥΣΚΕΥΗ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΕ ΑΝΟΙΧΤΟ ΤΟΝ ΥΠΟΔΟΧΕΑ ΥΛΙΚΟΥ

Για τα δείγματα σε στερεή κατάσταση, παράχθηκαν αριθμός pellets (διαφανείς κυκλικές πλάκες). Συγκεκριμένα (Κοτσώνη, 2019, σ. 37):

- Στον ζυγό ακριβείας μετριέται 1mg δείγματος από την επιστρωμένη επιφάνεια του δοκιμίου.
- Στον ζυγό ακριβείας μετρούνται, επίσης, 100mg καθαρού KBr (Βρωμιούχο κάλιο).
- Πλήρης κονιορτοποίηση των δυο παραπάνω παραχθέντων δειγμάτων σε γουδί από αχάτη.
- Τοποθέτηση του υλικού σε ειδικό μεταλλικό υποδοχέα, που προετοιμάζει κατάλληλα το δείγμα για την εισαγωγή του στη πρέσα, όπου λαμβάνει πίεση αντίστοιχη με 10-15 τόνους.
- Μετά την συμπίεση, προκύπτει δισκίο διαμέτρου 1,2 εκατοστών και πάχους 0,3 εκατοστών.
- Το δισκίο αυτό προορίζεται για τη συσκευή φασματοσκοπίας με σκοπό την εξαγωγή μετρήσεων-αποτελεσμάτων. Σε περίπτωση που η μέτρηση δεν γίνει αμέσως, το δισκίο φυλάσσεται σε σφραγισμένο δοχείο-ξηραντήρα.
- Τα διαγράμματα ανάλυσης της συσκευής, διαβάζονται μέσω των υπολογιστικών προγραμμάτων Spectra και Spectragryph και παρουσιάζουν τη δομή κάθε δείγματος.



ΕΙΚΟΝΑ 4.13. ΠΡΕΣΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ



ΕΙΚΟΝΑ 4.14. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ PELLETS

4.5. Προσδιορισμός τραχύτητας επιστρωμένων επιφανειών

Η τραχύτητα μιας επικάλυψης αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τη ποιότητά της. Είναι ένα μακροσκοπικό χαρακτηριστικό όλων των επιφανειών και σχετίζεται με την υφή τους. Η τραχύτητα μπορεί να επηρεαστεί από διάφορες κατεργασίες (χημικές ή μηχανικές) στις οποίες υπόκεινται συχνά οι επικαλύψεις. (Σπυρέλλης, 1997) (Βλαντή, 2017) (Χριστοδούλου, 2018, σ. 63)

Το όργανο μέτρησης της τραχύτητας των επιφανειών ονομάζεται τραχύμετρο και αποτελείται από δύο βασικά τμήματα (Χριστοδούλου, 2018, σ. 63):

- ο Μια ακίδα (ανιχνευτής) που σύρεται πάνω στην υπό μελέτη επιφάνεια έχοντας στην άκρη της ένα διαμαντάκι.
- ο Και ένας πιεζοηλεκτρικός αισθητήρας (καταγραφέας) που καταγράφει όλες τις κατακόρυφες ανωμαλίες (κορυφές και κοιλάδες) της επιφάνειας και αποτυπώνει το «προφίλ» της.

Ο προσδιορισμός της τραχύτητας μιας επιφάνειας γίνεται με τη χρήση τριών τιμών (Χριστοδούλου, 2018, σ. 63):

- ο Της μέσης τραχύτητας Rz.
- ο Της μέγιστης τραχύτητας Rt.
- ο Και της ολικής μέσης τραχύτητας Ra.

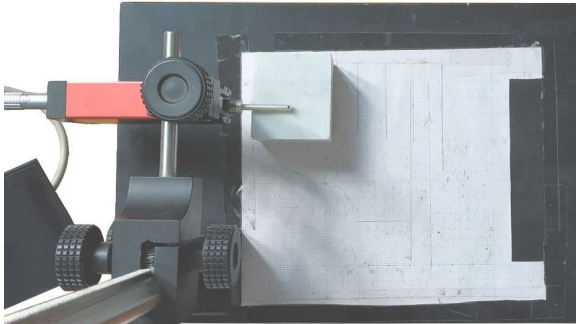
Η μελέτη της τραχύτητας των επιστρωμένων επιφανειών πραγματοποιήθηκε με χρήση ψηφιακού τραχυμέτρου της εταιρείας DIAVITE AG και συγκεκριμένα το μοντέλο COMPACT II, που βρίσκεται στο Εργαστήριο Μικροκοπής και Κατασκευαστικής Προσομοίωσης της Σχολής Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης του Πολυτεχνείου Κρήτης. Διαθέτει ακίδα – ανιχνευτή της υπό μελέτη επιφάνειας καθώς και ξεχωριστή επιφάνεια εργασίας για τη τοποθέτηση των δοκιμίων.



ΕΙΚΟΝΑ 4.15. ΚΑΤΑΓΡΑΦΕΑΣ ΤΡΑΧΥΜΕΤΡΟΥ



ΕΙΚΟΝΑ 4.16. ΚΑΤΑΓΡΑΦΕΑΣ-ΣΥΝΔΕΣΗ ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ



ΕΙΚΟΝΑ 4.17. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΤΡΑΧΥΜΕΤΡΟΥ ΜΕ ΑΚΙΔΑ ΠΑΝΩ ΣΕ ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA

4.6. Μελέτη ναουλικών μέσω αυτοκόλλητης ταινίας Scotch Tape

Η μέθοδος Scotch Tape δίνει στοιχεία για τη συνοχή της επιφάνειας των δομικών υλικών. Σε πρώτο στάδιο κόπτονται αριθμός τεμαχίων 1cm x 2 cm από ρολό ισχυρής κολλητικής ταινίας tesa POWER BOND 19mm, για κάθε επιφάνεια δοκιμίου. Συνακόλουθα, τα κομμάτια της ταινίας τοποθετούνται σε μικρά πλαστικά δοχεία και ζυγίζονται τα βάρη τους στον ζυγό ακριβείας. Οι ταινίες τοποθετούνται πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, που έχει εφαρμοστεί το επιφανειοδραστικό υδρόφοβο υλικό και μετά το πέρας της λήψης επανατοποθετούνται στο πλαστικό δοχείο για εκ νέου ζύγιση στον ζυγό. Η διαφορά του βάρους του δοχείου πριν και μετά την λήψη δίνει την απώλεια υλικού της επιφάνειας και εν τέλει την αποδοτικότητα των διαφόρων υποστρωμάτων. (Κοτσώνη, 2019, σ. 30)



ΕΙΚΟΝΑ 4.18. ΔΟΚΙΜΙΑ ΚΑΙ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΔΟΧΕΙΑ ΜΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ SCOTCH TAPE



ΕΙΚΟΝΑ 4.19. ΔΕΙΓΜΑ ΑΠΟ SCOTCH TAPE

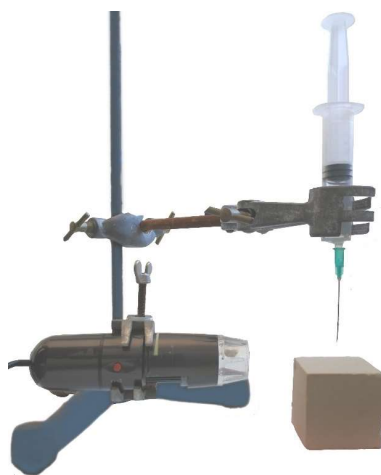
4.7. Εκτίμηση της υδροφοβικότητας με μέτρηση της γωνίας επαφής σταγόνες-επιφάνειας (Contact Angle)

Η υδροφοβικότητα των επιφανειών εκτιμήθηκε με τη μέθοδο της μέτρησης της γωνίας επαφής, που σχηματίστηκε από το τοποθετημένο σταγονίδιο νερού πάνω στην επιφάνεια του υφιστάμενου υλικού-δοκιμίου.

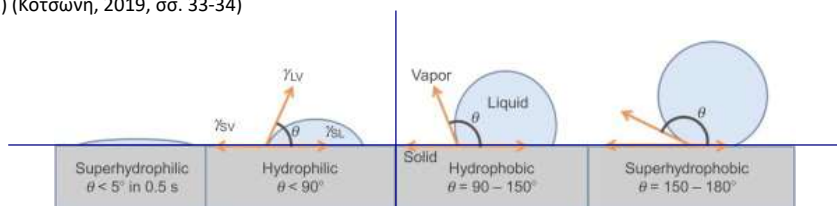
Το σχήμα μιας σταγόνας επηρεάζεται κατά την τοποθέτηση της στην υπό μελέτη επιφάνεια, καθώς αναπτύσσονται διεπιφανειακές τάσεις, που οφείλονται στην παρουσία διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Αναλυτικότερα, αν οι δυνάμεις που ασκούνται λόγω επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια του υλικού, είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις ενδομοριακές δυνάμεις του νερού, τότε η σταγόνα απλώνεται. Στη περίπτωση που οι ενδομοριακές δυνάμεις της σταγόνας του νερού είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις διαμορφωμένες δυνάμεις σταγόνες-επιφάνειας, τότε η τάση που ασκείται στην σταγόνα είναι αρκετά μικρή, με αποτέλεσμα να συγκρατεί τον όγκο της και εν τέλει να μην απλώνεται. (Καπριδάκη, 2015, σ. 91) (Μανούδης, 2009)

Η μέτρηση των στατικών γωνιών επαφής πραγματοποιήθηκε βάσει του ευρωπαϊκού προτύπου EN 15802:2010. (CEN, 2010) Η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ στερεής επιφάνειας και εφαιπτόμενης στην σταγόνα, αποτελεί τη στατική γωνία επαφής. Η πειραματική διαδικασία για την μέτρηση της γωνίας επαφής ξεκινά με την τοποθέτηση ενός μικροσκοπίου σε οριζόντια θέση, σε βάση στήριξης και μιας σύριγγας διαμέτρου 11/2", κάθετα στην υπό μελέτη επιφάνεια. Συνακόλουθα, η σταγόνα αποιονισμένου νερού αφήνεται από τη σύριγγα σε ποσότητα 15ml πάνω στην επιφάνεια από μικρή απόσταση, για να περιοριστεί πιθανή διάσπαση της εξαιτίας της κινητικής ενέργειάς της, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει ο κατάλληλος φωτισμός για να ληφθεί η εικόνα μέσω του μικροσκοπίου.

Η επεξεργασία των ληφθέντων εικόνων και η μέτρηση των γωνιών επαφής, πραγματοποιήθηκαν, με τη βοήθεια του προγράμματος Hotviewer και η φωτογράφιση έγινε σε δύο διαφορετικές χρονικές στιγμές από τη στιγμή εναπόθεσης της σταγόνας, στα 0s και στα 20s. (Καπριδάκη, 2015, σ. 91) (Κοτσώνη, 2019, σσ. 33-34)



ΕΙΚΟΝΑ 4.20. ΔΙΑΤΑΞΗ ΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΤΑΓΟΝΑΣ

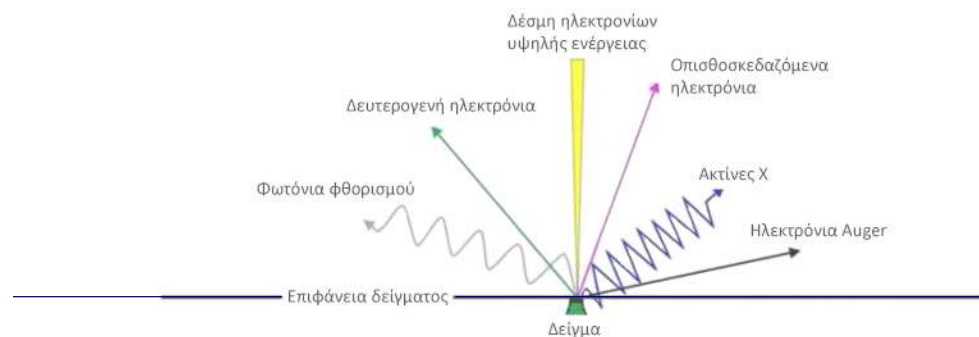


ΕΙΚΟΝΑ 4.21. ΥΔΡΟΦΙΛΙΚΟΤΗΤΑ ΥΔΡΟΦΟΒΙΚΟΤΗΤΑ, ΓΩΝΙΕΣ ΕΠΑΦΗΣ

4.8. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) αποτελεί την ανάλυση μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από 10 έως 20 nm και μεγάλο βάθος πεδίου. Πιο αναλυτικά, μία δέσμη ηλεκτρονίων περνά από μία διαδοχική σειρά φακών εστίασης (δύο ή τρεις), που είναι συνδεδεμένοι με τα ενδεδειγμένα διαφράγματα, σαρώνοντας την επιφάνεια του δείγματος και προκαλώντας την εκπομπή διαφόρων ειδών ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια αυτά συλλέγονται και ενισχύονται, παράγοντας ένα οπτικό σήμα. Από τα πιο βασικά είδη ηλεκτρονίων που παράγονται κατά την πρόσπτωση της κύριας δέσμης στο δείγμα, είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα ηλεκτρόνια Auger και τα φωτόνια φθορισμού. Με αυτό τον τρόπο, λαμβάνονται διαφόρων ειδών σήματα από την επιφάνεια, η ένταση των οποίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του υπό μελέτη υλικού. (Lawes, 1987) (Βεργανελάκη, 2015, σ. 48)

Μέσω της μεθόδου ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS ή EDX), μπορεί να γίνει ημιοσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Ένας κρύσταλλος πυριτίου (Si) δέχεται την ακτινοβολία X που εκπέμπεται από το δείγμα και προκαλεί την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων ενεργειακής στάθμης χαρακτηριστικής του στοιχείου από το οποίο προέρχεται η ακτινοβολία. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια, με κατάλληλη ενίσχυση, μπορούν να ανιχνεύσουν τα στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 11-92 (11 Na-νάτριο – 92 U-ουράνιο). (Lawes, 1987) (Βεργανελάκη, 2015, σ. 49)



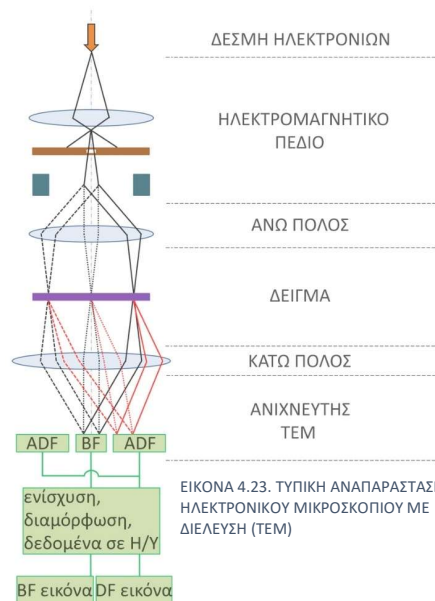
ΕΙΚΟΝΑ 4.22. ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΔΕΣΜΗΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΔΕΙΓΜΑ

4.9. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscope-TEM), είναι μία από τις πιο γνωστές τεχνικές χαρακτηρισμού των υλικών, κυρίως νανοϋλικών. Η τεχνική TEM πλεονεκτεί έναντι των άλλων τεχνικών, λόγω της χρήσης μιας εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων, παρέχοντας τη δυνατότητα πολύ υψηλής διακριτικής ικανότητας. Με τις ενδεδειγμένες διατάξεις και συνθήκες, η διακριτική ικανότητα μπορεί να ξεπεράσει ακόμη και τα 0.2 nm ή ακόμα φτάνοντας και σε επίπεδο ατόμου. (Williams & Carter, 1996, pp. 3-17) (Βεργανελάκη, 2015, σ. 49)

Τα υπό μελέτη δείγματα τοποθετούνται στο κενό και τους ασκείται μια δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία επιταχύνεται με μια τάση, που κυμαίνεται μεταξύ 30-500 kV, ενώ με τη χρήση ηλεκτρομαγνητικών φακών, διευκολύνεται η συγκέντρωση και η εστίαση της δέσμης. Τα ηλεκτρόνια που έχουν διαπεράσει το δείγμα μπορεί να μην έχουν σκεδαστεί ή να μην έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση. Οι λήψεις φωτεινού πεδίου στηρίζονται μόνο στην παρουσία της μη σκεδαζόμενης διερχόμενης δέσμης, δείχνοντας τα διαπερατά σημεία του υλικού. Η σκέδαση των ηλεκτρονίων προκαλεί μεταβολές στο χρώμα των εικόνων φωτεινού πεδίου, όπου οι περιοχές με τις σκουρότερες εικόνες, έχουν και περισσότερη σκέδαση ηλεκτρονίων. Οι εικόνες σκοτεινού πεδίου βασίζονται στην παρουσία των ισχυρά περιθλώμενων δεσμών, δείχνοντας τα σημεία υψηλής πυκνότητας. (Brown D. P., 1999) (Kirkland, 2010) (Egerton, 2006) (Βεργανελάκη, 2015, σ. 49)

Από τους πιο διαδεδομένους ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στην TEM, είναι οι: (α) οι ανιχνευτές Φωτεινού Πεδίου (Bright Field detector), (β) οι Δακτυλοειδείς ανιχνευτές Σκοτεινού Πεδίου (Annular Dark field, ADF), (γ) οι ανιχνευτές στηριζόμενοι στη Φασματοσκοπία Απώλειας Ενέργειας Ηλεκτρονίων (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) και (δ) οι ανιχνευτές οι οποίοι στηρίζονται στη Φασματοσκοπία της ενεργειακής διασπορά των ακτίνων X (X-rays Energy Dispersive Spetrometer, X-EDS) (Pennycook & Nellist, 2011) (Βεργανελάκη, 2015, σ. 50).



ΕΙΚΟΝΑ 4.23. ΤΥΠΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΜΕ ΔΙΕΛΕΥΣΗ (TEM)

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

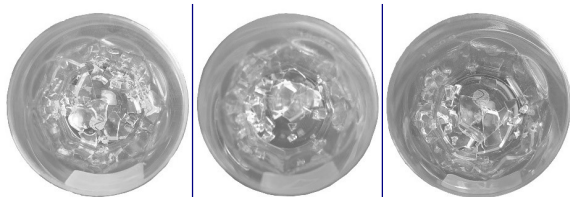
V

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ
ΩΣ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΔΟΜΙΚΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ

5.1. Αποτελέσματα πηκτωμάτων

Συνθέσεις

Η πειραματική διαδικασία ξεκίνησε, όπως αναφέρθηκε, με μια τροποποίηση του υλικού STP-Γ στο υδρόφοβο μόριο του, όπου αντί της προσθήκης του PDMS έγινε προσθήκη του γαλακτώματος 0347, παράγοντας το υλικό STP-ΓΜ. Τα αποτελέσματα από τη συγκεκριμένη μετατροπή δεν απέδωσαν, καθώς σε πολλές δοκιμές συνθέσεων, τα τελικά *xeogels* που παράγονταν από τη διαδικασία, θρυμματίζονταν.

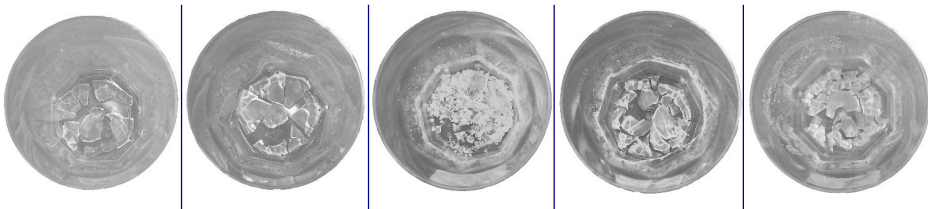


ΕΙΚΟΝΑ 5.1. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ STP-Γ



ΕΙΚΟΝΑ 5.2. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ STP-ΓΜ

Ακόμη, πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι το προϋπάρχον υλικό, STP-Γ, με τις καθιερωμένες συστάσεις και τον ίδιο τρόπο παραγωγής, επίσης δεν απέδωσε σε πολλαπλές δοκιμές, κάτι το οποίο έδωσε κατεύθυνση στη πειραματική διαδικασία, με τρόπο ώστε η πρωταρχική δημιουργία των νανοϋλικών να μπορεί να παραμένει ακέραια. Τα αποτελέσματα αυτά που κατέληξαν τα υλικά, ύστερα από μελέτη, ενδεχομένως να οφείλονται στα διαφορετικά επίπεδα υγρασίας, που μπορεί να υπήρχαν στο χώρο παραγωγής ή ακόμη και τα ίδια τα χημικά αντιδραστήρια να είχαν αρχίσει να επηρεάζονται ως προς τις καθάριες ιδιότητες τους, καθώς η έκθεσή τους στο περιβάλλον σε βάθος χρόνου ήταν αρκετή. Ακόμη, αφού έγινε και προσθήκη νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (H_2SiO_2) σε διάφορες συγκεντρώσεις, αναλογικά συμβατές με τη ποσότητα του δείγματος κάθε φορά, παρατηρήθηκε εκ νέου *cracking* σε όλα τα πηκτώματα.



ΕΙΚΟΝΑ 5.3. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΟ STP-ΓΜ (0,2%, 0,5%, 1%, 1,5%, 3%)

Επομένως, δεδομένου ότι υπήρχαν τα παραπάνω αποτελέσματα, η μελέτη δεν συνέχισε με τη χρήση των νανοσωματιδίων. Η εξέλιξη του υλικού όφειλε να λάβει μια τροποποίηση προκειμένου να εξαχθεί το επιθυμητό. Αυτό το στόχο είχε η προσθήκη του διαλύτη διμεθυλοσουλφ-οξειδίου (DMSO), να δημιουργηθούν συνθέσεις σωστών τελικών πηκτωμάτων. Σε συνέχεια των δοκιμών, εξετάστηκαν αριθμός διαφόρων συγκεντρώσεων έως ότου βρέθηκαν οι βέλτιστες συστάσεις, οι οποίες έλαβαν περαιτέρω εφαρμογές σε υφιστάμενα δομικά υλικά.

Ο κύριος σκοπός που εξυπνήθηκε η νέα προσθήκη ήταν η επίτευξη πιο αρغής και αρμονικής εξάτμισης των διαλυτών, γεγονός που βοήθησε στη μείωση συνολικά των ασκούμενων πιέσεων πλευρικά των τοιχωμάτων και ως εκ τούτου να μη θρυμματίζονται τα δείγματα των *xeogels*. Με δεδομένο αυτό, η πειραματική διαδικασία συνέχισε με γνώμονα να εξαχθούν τα βέλτιστα δείγματα με εναλλαγές συγκεντρώσεων στα αντιδραστήρια, με στόχο τη δημιουργία τριών συνθέσεων, όπου με τις ίδιες συγκεντρώσεις η τροποποίηση των τριών υδρόφοβων μορίων (PDMS, 0347, PDMS (200 fluid, viscosity 0,65)), να εξαγει αντίστοιχα καλά αποτελέσματα. Τα νέα δείγματα δεν παρουσίασαν *cracking* στο σύνολο των περιπτώσεων και σημαντικό στοιχείο αποτέλεσε ότι τα παραχθέντα πηκτώματα βρίσκονταν σε ανοιχτά πλαστικά δοχεία. Αυτό σημαίνει πως ακόμη και με την έκθεση στις εξωτερικές μεταβολές του χώρου, το υλικό διατηρήθηκε. Επιπλέον, έγινε εκ νέου δοκιμή για προσθήκη νανοσωματιδίων και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το υλικό μπορεί να τα δεχθεί χωρίς να προκληθούν ρηγματώσεις. Συμπληρωματικά, έγινε μέτρηση του ιξώδους του νανοϋλικού STP-ΓD, προκειμένου να υπάρχει μια ολοκληρωμένη μελέτη για το βαθμό διείσδυσης του υλικού. Το νανοϋλικό είχε μέτρηση ιξώδους = 6,255 cst/s, που αποτελεί μια μέτρηση αποδεκτή ανάλογα με τις προϋποθέσεις που οφείλει να πληροί το υλικό.

Φωτογράφιση

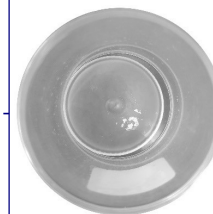
Στα πλαίσια της φωτογράφισης των πηκτωμάτων έγινε και καταμέτρηση λήψης των χρόνων για την αυθόρμητη μετατροπή των διαλυμάτων σε πηκτώματα σε ανοιχτά δοχεία.

- STP-ΓD / 3g διαλύματος χρειάστηκαν 10 μέρες
- STP-ΓMD / 3g διαλύματος χρειάστηκαν 8 μέρες
- STP-ΓD_r / 3g διαλύματος χρειάστηκαν 5 μέρες

Όσον αφορά τον προσδιορισμό των χρόνων συρρίκνωσης και ζελατινοποίησης των διαλυμάτων σε κλειστά δοχεία, αυτό που μπορεί να ειπωθεί με βεβαιότητα είναι ότι ένα διάλυμα σε κλειστό δοχείο χρειάζεται τουλάχιστον 30 μέρες παραμονής. Πρέπει να σημειωθεί ότι υπήρξε περίπτωση κλειστού δοχείου και συγκεκριμένα του STP-ΓMD, που χρειάστηκε 60 μέρες για να παράξει πηκτώμα χωρίς ίχνη υγρασίας.

Τα εν λόγω πηκτώματα που παρουσιάζονται αποτελούν δι-αυγή, διάφανα υλικά, ικανά για επιστροφή σε υφιστάμενα δομικά υλικά.

Συμπληρωματικά, η μακροσκοπική παρατήρηση που διενεργήθηκε από την εφαρμογή των νανοϋλικών σε δοκίμια, έδειξε ότι δεν υπάρχουν αλλοιώσεις, που μπορεί να συλλάβει ο γυμνός οφθαλμός.



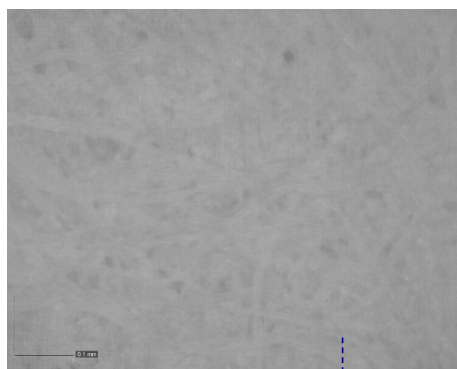
ΕΙΚΟΝΑ 5.4. STP-ΓD



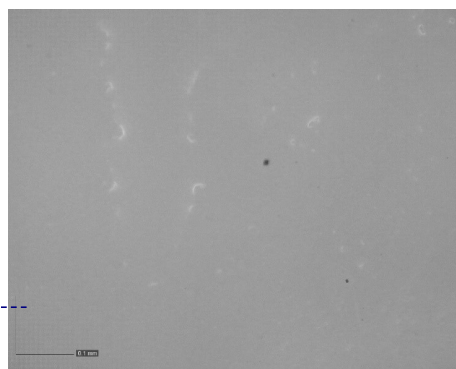
ΕΙΚΟΝΑ 5.5. STP-ΓMD

ΕΙΚΟΝΑ 5.6. STP-ΓD_r

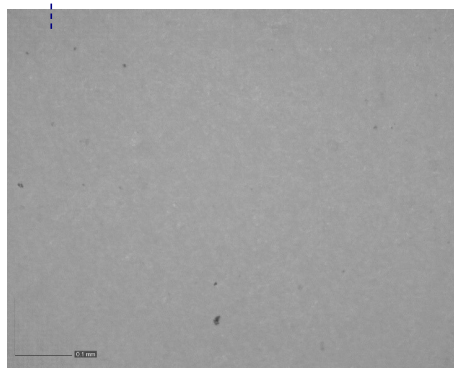
Dino-Lite



ΕΙΚΟΝΑ 5.7. DINO-TEST σε πήκτωμα του STP-FD



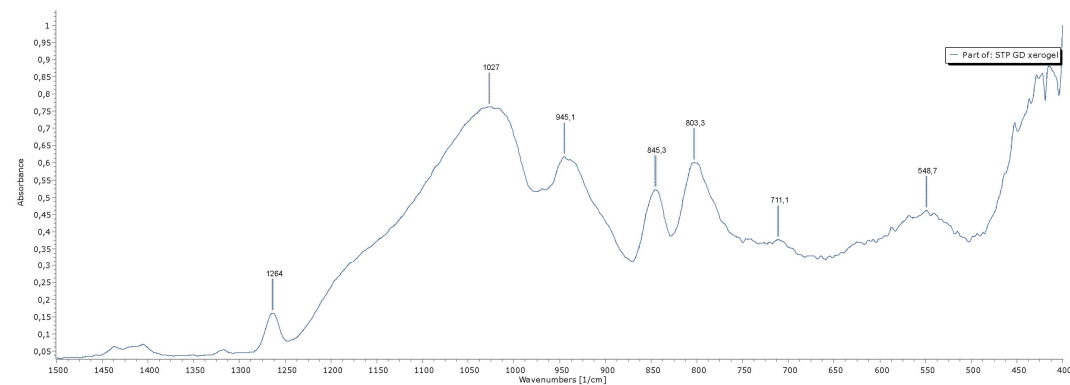
ΕΙΚΟΝΑ 5.8. DINO-TEST σε πήκτωμα του STP-GMD



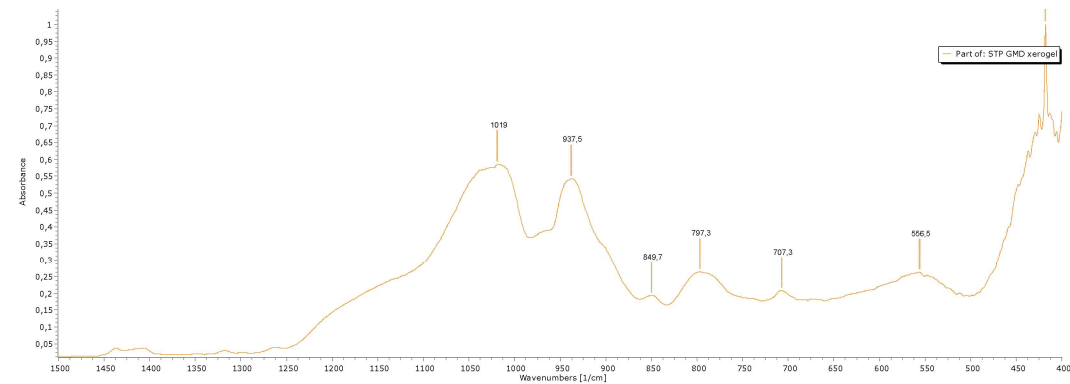
ΕΙΚΟΝΑ 5.9. DINO-TEST σε πήκτωμα του STP-GD_i

Στις φωτογραφίες απεικονίζονται οι λήψεις μετά τη πήξη των νανοϋλικών στο πλαστικό δοχείο. Μελετώντας μικροσκοπικά τα πηκτώματα, παρατηρείται ότι τα υλικά είναι διάφανα και απαλλαγμένα από μικρο-ρωγμές.

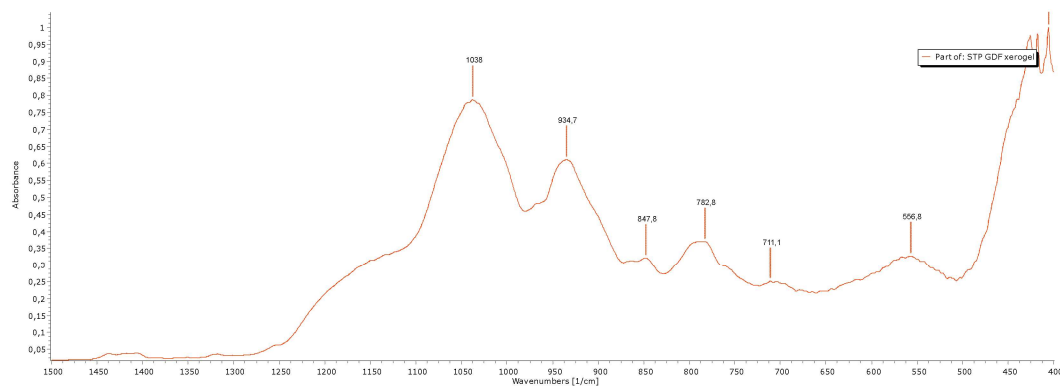
FTIR



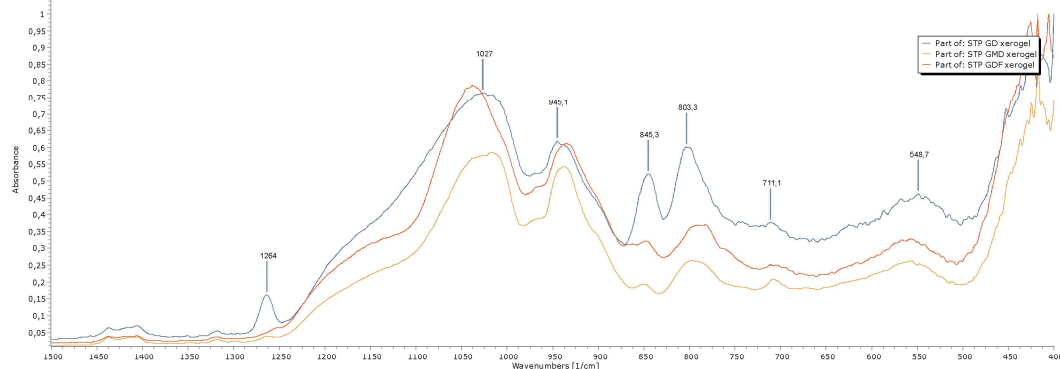
ΣΧΗΜΑ 5.1. ΦΑΣΜΑ ΑΠΟ ΞΗΡΟΠΗΚΤΩΜΑ ΤΟΥ ΝΑΝΟΥΛΙΚΟΥ STP-FD



ΣΧΗΜΑ 5.2. ΦΑΣΜΑ ΑΠΟ ΞΗΡΟΠΗΚΤΩΜΑ ΤΟΥ ΝΑΝΟΥΛΙΚΟΥ STP-GMD



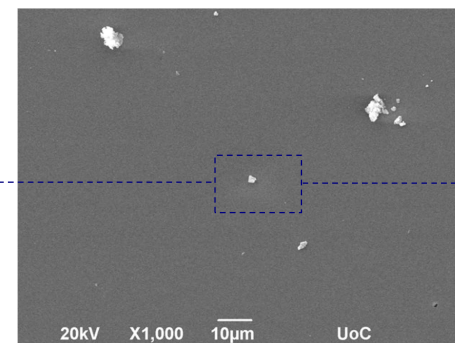
ΣΧΗΜΑ 5.3. ΦΑΣΜΑ ΑΠΟ ΞΗΡΟΠΗΚΤΩΜΑ ΤΟΥ ΝΑΝΟΥΛΙΚΟΥ STP-GD_i



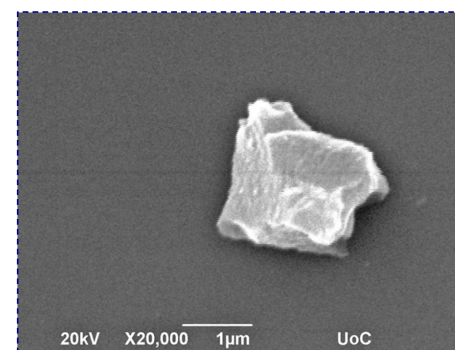
ΣΧΗΜΑ 5.4. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΞΗΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ STP-GD, STP-GMD, STP-GD_i

Η μελέτη μέσω φασμάτων FTIR είχε ως σκοπό την εξαγωγή πληροφοριών για τη σύσταση του νανοϋλικού και ταυτόχρονα το βαθμό επίδρασης των διαφόρων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν. Πιο αναλυτικά, ο κατακόρυφος άξονας των παραπάνω διαγραμμάτων δείχνει την απορρόφηση κι ο οριζόντιος άξονας τους κυματάριθμους, που απεικονίζουν την ανάπτυξη χημικών διαδικασιών και την ύπαρξη χημικών ενώσεων - στοιχείων. Τα τρία πρώτα διαγράμματα αναφέρονται στα νανοϋλικά STP-GD, STP-GMD και STP-GD_i, αντίστοιχα, ενώ το τελευταίο διάγραμμα είναι η σύγκριση των τριών υλικών. Πιο συγκεκριμένα, ο κυματάριθμος 1027 cm⁻¹ αναφέρεται στο δεσμό πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου (Si-O-Si), που πραγματοποιείται κατά τη διαδικασία Sol- Gel, στη διεργασία του πολυμερισμού του πυριτίου. Ακόμη, ο κυματάριθμος 945 cm⁻¹ αναφέρεται στις σιλανόνες (Si-OH) και οι κυματάριθμοι 803 cm⁻¹ και 1264 cm⁻¹ στο υδρόφοβο μόριο PDMS, ενώ ο κυματάριθμος 1400 cm⁻¹ αναφέρεται στο οξαλικό οξύ, που αποτελεί τον καταλύτη των συνθέσεων. Οι διαφοροποιήσεις που εμφανίζονται, ανάγονται, κυρίως, στα τρία υδρόφοβα μόρια που έχουν χρησιμοποιηθεί (PDMS, 0347, PDMS (200 fluid, viscosity 0,65)), ενώ ρόλο έχει διαδραματίσει ο τρόπος και η ποσότητα των αντιδραστηρίων κατά την εξέλιξη της διαδικασίας. Ακόμη, πρέπει να τονιστεί ότι η διαδικασία Sol-Gel δημιουργεί διαφορές κι από τη πορεία των σταδίων υδρόλυσης και συμπύκνωσης, όπου το νανοϋλικό λαμβάνει τη τελική μορφή του. Από το τελευταίο διάγραμμα γίνεται αντιληπτό ότι παράχθηκαν τρεις ομοιογενείς και ομοιόμορφες συνθέσεις.

SEM

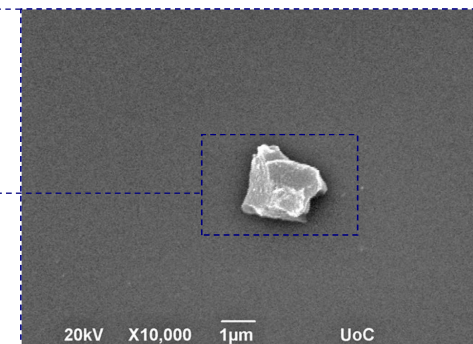


ΣΧΗΜΑ 5.10. ΛΗΨΗ SEM ΣΕ ΤΜΗΜΑ ΤΟΥ ΝΑΝΟΥΛΙΚΟΥ STP-GD – ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΜΕ ΛΕΥΚΟ ΧΡΩΜΑ



ΣΧΗΜΑ 5.12. ΛΗΨΗ SEM ΣΕ ΕΣΤΙΑΣΜΕΝΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ

ΣΧΗΜΑ 5.11. ΛΗΨΗ SEM ΣΕ ΕΣΤΙΑΣΜΕΝΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ



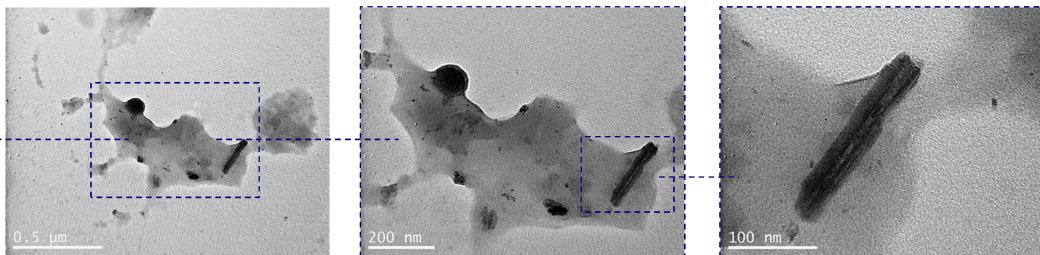
Element	App	Intensity	Weight %	Weight %	Atomic %
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	4,08	0,19	12,77	1,58	21,97
O K	33,93	0,61	32,90	1,04	42,56
Si K	61,20	1,04	34,80	0,87	25,70
S K	17,88	0,75	14,24	0,48	9,23
Au M	5,80	0,64	5,29	0,93	0,55
Totals			100,00		

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ EDS

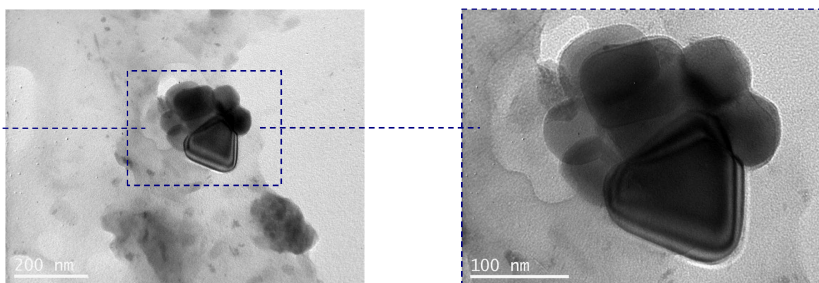
Μέσω της μελέτης των απεικονίσεων SEM στο νανοϋλικό STP-GD, διαπιστώνεται ότι το υλικό παρουσιάζει μια ομοιόμορφη επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, το εν λόγω xerogel αποτελείται από μια πυκνή και συνεκτική δομή χωρίς ρηγματώσεις, σύμφωνα και με τα αποτελέσματα των παραπάνω λήψεων. Οι λήψεις αυτές έγιναν με σκοπό την παρατήρηση, αρχικά, στην ευρύτερη επιφάνεια και τελικά σε εστιασμένα σημεία που διαδραμάτισαν ρόλο. Σύμφωνα με τα παραπάνω, έχει αποτυπωθεί ένα σημείο σε μεγαλύτερη εστίαση, στο οποίο παρατηρήθηκε η ανάπτυξη ενός σχηματισμού που έμοιαζε σε κρυσταλλική δομή. Ενδεχομένως να οφείλεται σε κρυστάλλους Quartz, που αποτελούν παράγωγα του οξειδίου του πυριτίου. Από την βιβλιογραφική έρευνα, αποδείχθηκε πως μια τροποποίηση της διεργασίας Stöber, η οποία βασίζεται στη Sol-Gel διαδικασία, δημιουργεί νανοσωματίδια πυριτίας, που μπορούν να κρυσταλλωθούν με τη προσθήκη ενός μεταλλικού αλκοξειδίου, παράλληλα με το TEOS. (Okabayashi, Miyazaki, Kono, Tanaka, & Toda, 2005, pp. 58-59)

Στα πλαίσια της μελέτης SEM, χρησιμοποιήθηκε και η μέθοδος ανίχνευσης EDS, βάσει της οποίας μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Οι μετρήσεις έδειξαν πως η παρουσία του θείου (S) λόγω DMSO στο υλικό είναι της τάξης του 14%, ενώ του πυριτίου είναι της τάξης του 35 %, γεγονός που το ανάγει και στην κατηγορία των πυριτικών υλικών.

TEM

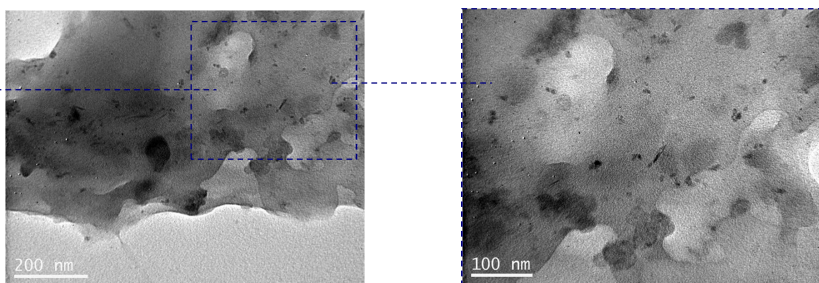


ΕΙΚΟΝΕΣ 5.13.-5.15. ΛΗΨΕΙΣ TEM ΣΕ ΤΜΗΜΑ ΤΟΥ ΝΑΝΟΥΛΙΚΟΥ STP-GD – ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΜΕ ΜΑΥΡΟ ΧΡΩΜΑ



ΕΙΚΟΝΕΣ 5.16.-5.17. ΛΗΨΕΙΣ TEM ΣΕ ΕΣΤΙΑΣΜΕΝΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ (ΣΥΣΣΩΜΑΤΙΣΜΟ)

Η μελέτη μέσω της τεχνικής TEM πραγματοποιήθηκε πάνω στο υλικό STP-GD, όμοια, δηλαδή, και με την διαδικασία SEM. Αυτό που εξάγεται από την τεχνική αυτή είναι ότι το υλικό έχει έναν άμορφο σχηματισμό, ο οποίος οφείλεται στον πολυμερισμό του πυριτίου. Οι παραπάνω λήψεις δείχνουν με ανοιχτό γκρι τον «κάνναβο» (grid) του υλικού, ενώ με σκούρα απόχρωση απεικονίζονται οι διάφοροι κρυσταλλικοί σχηματισμοί τύπου Quartz, που αναφέρθηκαν και προηγουμένως. Ακόμη, η τεχνική αυτή εμφάνισε και ορθογώνια συσσωματώματα κρυσταλλικών σχηματισμών σε σημεία της επιφάνειας του υλικού.



ΕΙΚΟΝΑ 5.18.-5.19 ΛΗΨΕΙΣ TEM - ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Παρατηρείται από τις φωτογραφίες ότι το υλικό αποτελείται από νανοσωματίδια μικρότερα των 100nm. Συνεπώς, η τεχνική TEM αποδεικνύει πως το παραχθέν υλικό είναι προϊόν της Νανοτεχνολογίας.

5.2. Αποτελέσματα εφαρμογής σε Αλφά

Dino-Lite

Τα δοκίμια από Αλφά αποτέλεσαν τις πρώτες εφαρμογές της πειραματικής διαδικασίας. Εξετάστηκαν πριν και μετά την εφαρμογή του νανουλικού σε μια από τις επιφάνειες τους, ενώ ακόμη έγιναν εκ νέου λήψεις στις επιστρωμένες επιφάνειες μετά την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Το χρονικό διάστημα που εκτέθηκαν στην υπεριώδη ακτινοβολία ήταν 10 ημέρες. Παρακάτω παρουσιάζονται δυο κατηγορίες του DINO-TEST για τα δοκίμια του Αλφά, πριν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας και μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα δοκίμια χωρίζονται στα UNTREATED (χωρίς εφαρμογή) και στα TREATED (με εφαρμογή).



ΕΙΚΟΝΑ 5.20. UNTREATED ΑΛΦΑΣ

Νανουλικό STP-GD

Δοκίμια Αλφά πριν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας.



ΕΙΚΟΝΑ 5.21. TREATED ΑΛΦΑΣ



ΕΙΚΟΝΑ 5.22. UNTREATED ΑΛΦΑΣ

Νανουλικό STP-GMD



ΕΙΚΟΝΑ 5.23. TREATED ΑΛΦΑΣ



ΕΙΚΟΝΑ 5.24. UNTREATED ΑΛΦΑΣ

Στο σύνολο των παραπάνω λήψεων από τις υπό μελέτη επιφάνειες, δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα μικρορωγμών (cracking), κάτι το οποίο σημαίνει πως το υλικό απορροφήθηκε από τις επιφάνειες των δοκιμών με αργό και σταθερό ρυθμό κι απλωμένο ομοιόμορφα.



ΕΙΚΟΝΑ 5.25. TREATED ΑΛΦΑΣ

Νανοϋλικό STP-GDf

Δοκίμια Αλφά μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Νανοϋλικό STP-GD



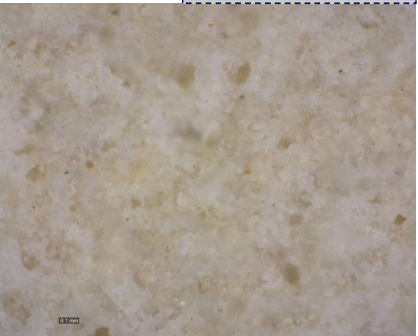
ΕΙΚΟΝΑ 5.26. TREATED ΑΛΦΑΣ

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, των λήψεων μετά τη UV ακτινοβολία, δεν προκύπτει κάποιο ζήτημα cracking στις υπό μελέτη επιφάνειες. Επομένως, η ηλιακή ακτινοβολία δεν επηρεάζει την ποιότητα της επικάλυψης.



ΕΙΚΟΝΑ 5.27. TREATED ΑΛΦΑΣ

Νανοϋλικό STP-GMD



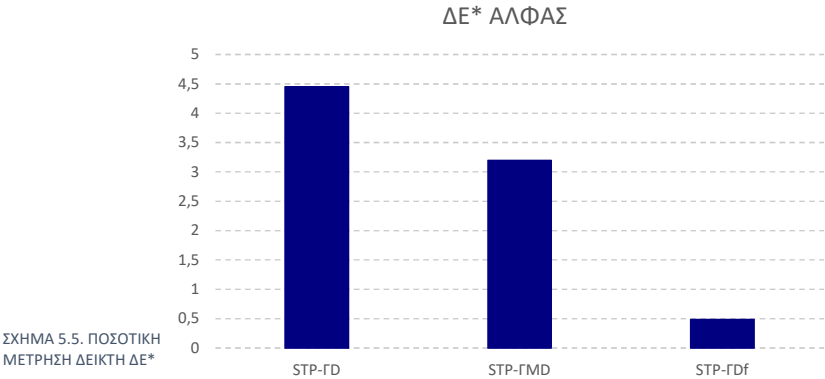
ΕΙΚΟΝΑ 5.28. TREATED ΑΛΦΑΣ

Νανοϋλικό STP-GDf

Χρωματόμετρο

Η χρήση του χρωματόμετρου είχε ως σκοπό την εξακρίβωση της επιρροής των νανοϋλικών στη φυσική επιφάνεια και χρώμα των δοκιμών του Αλφά. Τα δοκίμια εξετάστηκαν πριν και μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (10 ημέρες) για περαιτέρω σύγκριση των αποτελεσμάτων τους .

Δοκίμια Αλφά πριν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας



ΣΧΗΜΑ 5.5. ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΕ*

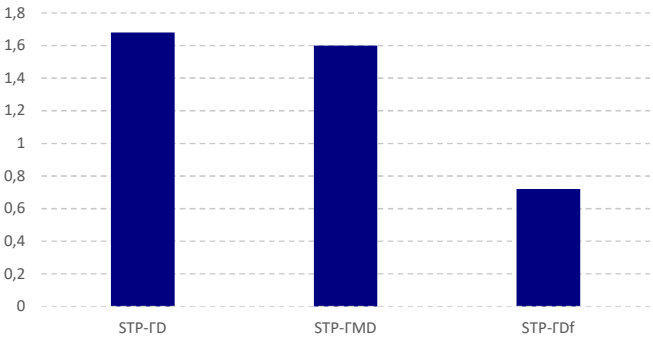
Data Name	ΔΕ*(D65)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)
UNTREATED ΑΛΦΑΣ STP-GD	-----	79,90	1,90	15,11	-----	-----	-----
TREATED ΑΛΦΑΣ STP-GD	4,45	76,51	2,43	17,95	-3,39	0,53	2,85
UNTREATED ΑΛΦΑΣ STP-GMD	-----	76,49	2,83	19,76	-----	-----	-----
TREATED ΑΛΦΑΣ STP-GMD	3,21	79,04	2,23	17,91	2,56	-0,60	-1,85
UNTREATED ΑΛΦΑΣ STP-GDf	-----	78,58	1,67	15,54	-----	-----	-----
TREATED ΑΛΦΑΣ STP-GDf	0,25	78,39	1,54	15,45	-0,20	-0,12	-0,10

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΕ*

Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι οι μετρήσεις που διεξάχθηκαν σε ξεχωριστές περιπτώσεις δοκιμών από Αλφά, στα οποία είχαν εφαρμοστεί τα τρία διαφορετικά νανοϋλικά. Από το σύνολο των μετρήσεων παρατηρείται ότι οι χρωματικές αλλαγές, που προκαλεί η επίστρωση του κάθε νανοϋλικού είναι εντός της ζώνης ανοχής (ΔΕ*= 3-5). Ωστόσο, παρατηρείται υψηλή μέτρηση στην περίπτωση του νανοϋλικού STP-GD με μέσο όρο ΔΕ*= 4,45, κάτι το οποίο ενδεχομένως να οφείλεται στη φύση της επιφάνειας του υφιστάμενου υλικού και στον τρόπο απορρόφησης από αυτήν του νανοϋλικού. Η περίπτωση του νανο-σύνθετου STP-GDf αποτελεί μια πρότυπη μέτρηση, καθώς λήφθηκαν μηδενικοί δείκτες, γεγονός που αποδεικνύει πως η σύσταση του συγκεκριμένου υλικού δεν αλλοίωσε τη φυσική απόχρωση του υφιστάμενου υλικού και ενδεχομένως να είναι πιο αποδεκτό για τις επιφάνειες του.

Δοκίμια Αλφά μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας

ΔΕ* ΑΛΦΑΣ



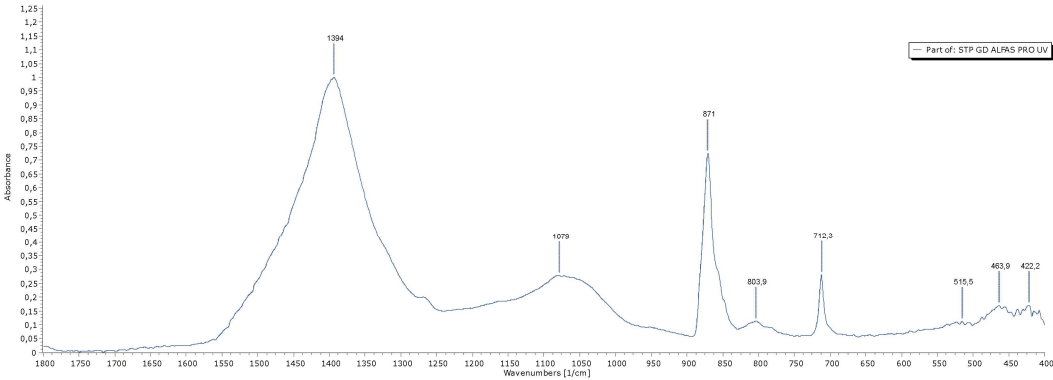
ΣΧΗΜΑ 5.6. ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΕΙΚΤΗ ΔΕ*

Data Name	ΔΕ*(D65)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)
UNTREATED ΑΛΦΑΣ STP-GD	-----	78,88	1,88	14,50	-----	-----	-----
TREATED ΑΛΦΑΣ STP-GD	1,68	80,41	1,69	13,83	1,53	-0,19	-0,67
UNTREATED ΑΛΦΑΣ STP-GMD	-----	79,21	1,74	14,95	-----	-----	-----
TREATED ΑΛΦΑΣ STP-GMD	1,60	79,04	2,05	15,77	1,34	0,31	0,82
UNTREATED ΑΛΦΑΣ STP-GD _f	-----	80,66	1,64	14,19	-----	-----	-----
TREATED ΑΛΦΑΣ STP-GD _f	0,73	80,24	1,46	13,63	-0,41	-0,20	-0,57

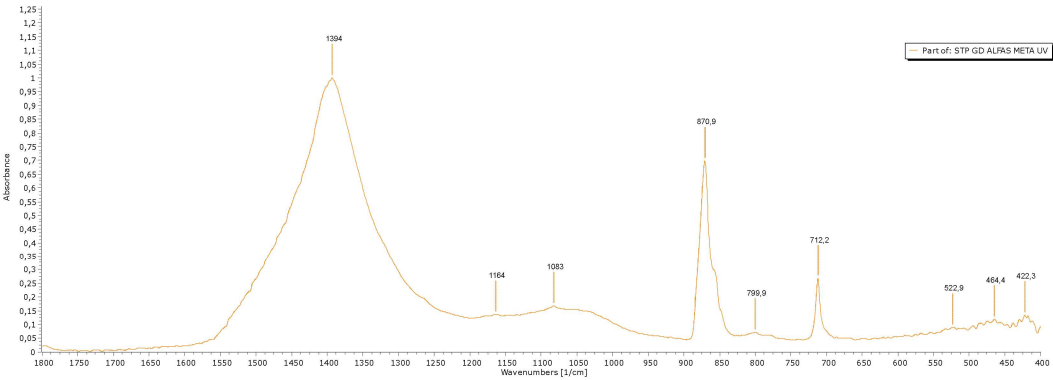
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΕ*

Η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας φαίνεται να τροποποίησε τους λαμβανόμενους δείκτες των υπό μελέτη επιφανειών. Πιο συγκεκριμένα, οι περιπτώσεις των νανοϋλικών STP-GD και STP-GM προέκυψαν με καλύτερους δείκτες σε σχέση με τη μέτρηση πριν τη UV ακτινοβολία. Ταυτόχρονα η περίπτωση του νανοϋλικού STP-GD_f παρουσιάζεται με ελάχιστα ανεβασμένους δείκτες. Αυτό που μπορεί να εξαχθεί από τις παραπάνω παρατηρήσεις, είναι ότι το υλικό χρειάζεται ένα διάστημα για να απορροφηθεί από την υπό μελέτη επιφάνεια κι επίσης βαρύνοντα ρόλο έχει ο τρόπος και η ποσότητα που έχει επικαλυφθεί το υφιστάμενο δοκίμιο από το παραχθέν νανοϋλικό. Επομένως, οι μειωμένοι δείκτες προκύπτουν από τη περαιτέρω διεύθυνση, ταυτόχρονα με τους αυξημένους δείκτες, που εξηγούνται από πιθανό κιτρίνισμα της επιφάνειας. Και στις δύο περιπτώσεις μπορεί να γίνει λόγος και για σχετική απώλεια υλικού, κάτι το οποίο θα φανεί πιο ξεκάθαρα κατά τη διαδικασία μέτρησης της γωνίας επαφής σταγόνας-επιφάνειας. Τέλος, οι τιμές αυτές του χρωματόμετρου έδειξαν ότι ο δείκτης ΔΕ είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων για επέμβαση και μετά από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε υψηλή ένταση για 10 ημέρες.

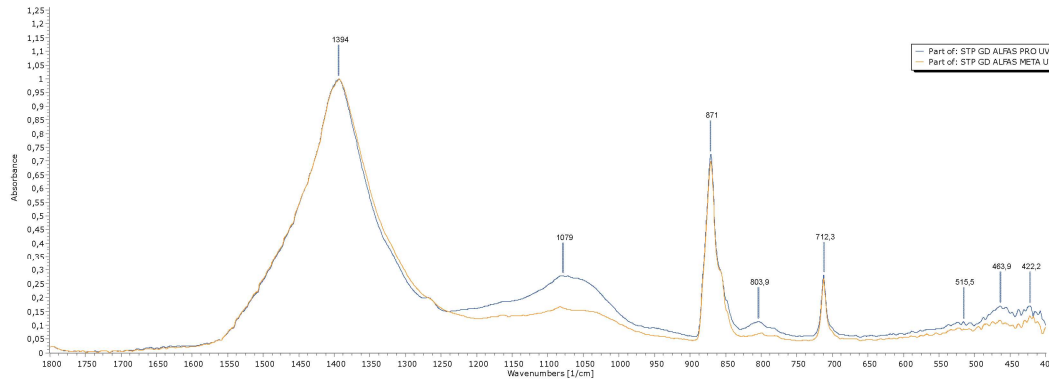
FTIR



ΣΧΗΜΑ 5.7. ΦΑΣΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΑΠΟ ΑΛΦΑ, ΜΕ ΤΟ ΝΑΝΟΥΛΙΚΟ STP-GD, ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ



ΣΧΗΜΑ 5.8. ΦΑΣΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΑΠΟ ΑΛΦΑ, ΜΕ ΤΟ ΝΑΝΟΥΛΙΚΟ STP-GD, ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (10 ΗΜΕΡΕΣ)



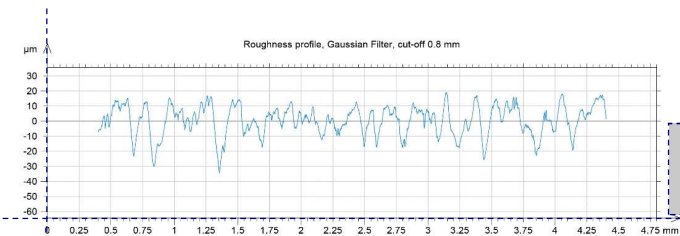
ΣΧΗΜΑ 5.9. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΑΛΦΑ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Τα παραπάνω διαγράμματα είναι αποτελέσματα από τα φάσματα που εξάχθηκαν από την υπό μελέτη επιφάνεια του δοκιμίου του Αλφά. Πιο αναλυτικά, σε πρώτο στάδιο λήφθηκε το δείγμα της επιστρωμένης επιφάνειας πριν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας και σε επόμενο στάδιο, λήφθηκε το δείγμα της ίδιας επιφάνειας μετά την επίδρασης της UV ακτινοβολίας. Το δοκίμιο είχε επιστρωθεί με το νανοϋλικό STP-ΓΔ. Το πρώτο διάγραμμα αναφέρεται στην επιφάνεια χωρίς επίδραση ακτινοβολίας, το δεύτερο διάγραμμα αναφέρεται στην επιφάνεια με επίδραση ακτινοβολίας και το τρίτο διάγραμμα είναι η σύγκριση των δύο. Οι κυματάρημοι 1394 cm^{-1} και $870,9\text{--}871\text{ cm}^{-1}$ προέκυψαν από τον τρόπο λήψης του δείγματος, λόγω ότι τριφτήκε βαθύτερα η επιφάνεια του υλικού με αποτέλεσμα να εξαχθεί και ανθρακικό υλικό από το δοκίμιο του Αλφά. Αυτό που παρατηρείται, είναι ότι η υπεριώδης ακτινοβολία δεν επιδρά με κάποιον ανασταλτικό τρόπο στις ιδιότητες του υλικού, καθώς τα φάσματα είναι πολύ κοντά μεταξύ τους σε επίπεδο μετρήσεων κι επομένως, εξαγεται ότι το υλικό είναι κατάλληλο για επέμβαση, καθώς μετά από 10 ημέρες επίδρασης υπεριώδους ακτινοβολίας διατήρησε τις ιδιότητές του.

Τραχύμετρο

Η μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας των δοκιμών του Αλφά είχε ως σκοπό την ανάδειξη αποτελεσμάτων σχετικά με το τι προσδίδουν τεχνικά τα παραχθέντα νανοϋλικά στην υφή του υφιστάμενου υλικού. Οι μετρήσεις έγιναν σε δοκίμια που είχαν λάβει επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας για 10 ημέρες.

Διαγράμματα μέτρησης επιφανειακής τραχύτητας



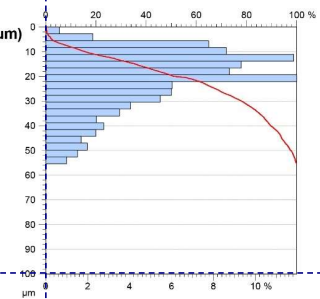
Μέτρηση μη επιστρωμένης επιφάνειας σε δοκίμιο από Αλφά.

Parameters calculated on the profile DH7
_profile11 > Levelled with the Minimum Zone (55.2 μm)

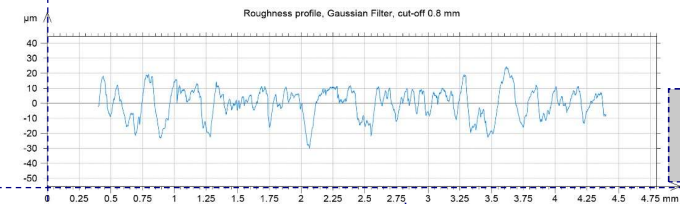
* Parameters calculated as average value of all sampling lengths.
* A microroughness filtering is used, with a ratio of 2.5 μm.

Roughness Parameters, Gaussian filter, 0.8 mm

Ra = 7.69 μm
Rz = 42.9 μm
Rt = 53.5 μm
Rmax = 51.3 μm
R3z = 36.8 μm
Rq = 9.56 μm



ΣΧΗΜΑ 5.10. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ



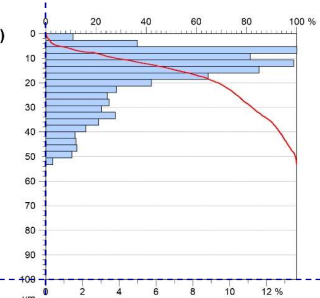
Μέτρηση επιστρωμένης επιφάνειας σε δοκίμιο από Αλφά με το νανοϋλικό STP-ΓΔ

Parameters calculated on the profile DH7
_profile12 > Levelled with the Minimum Zone (50.5 μm)

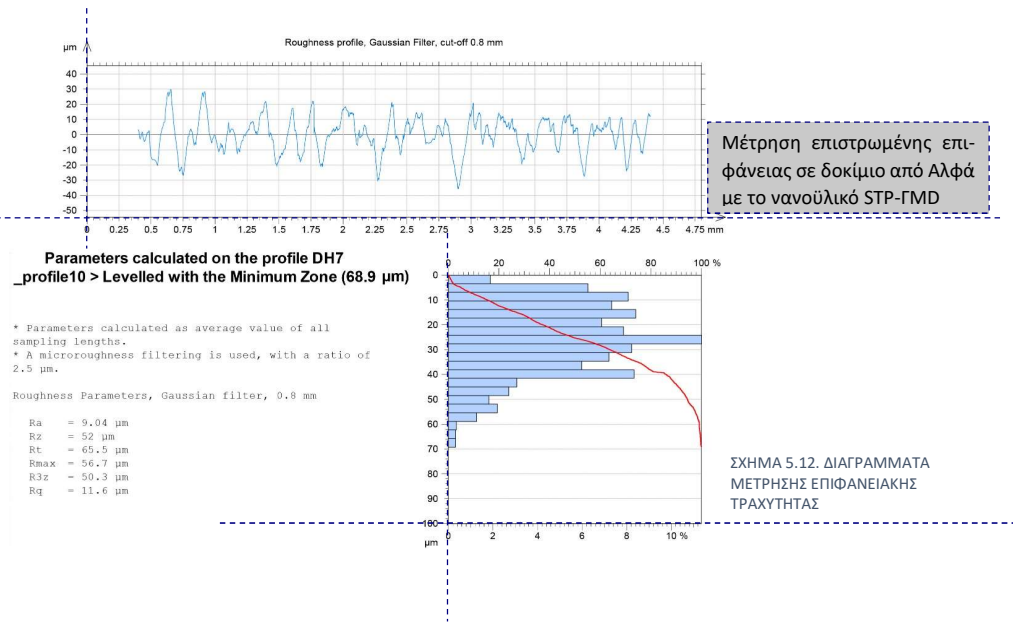
* Parameters calculated as average value of all sampling lengths.
* A microroughness filtering is used, with a ratio of 2.5 μm.

Roughness Parameters, Gaussian filter, 0.8 mm

Ra = 8.18 μm
Rz = 41.4 μm
Rt = 54.4 μm
Rmax = 44.7 μm
R3z = 38.5 μm
Rq = 9.93 μm



ΣΧΗΜΑ 5.11. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ



Τα αποτελέσματα από την μέτρηση του δοκιμίου του Αλφά χωρίς κάποια εφαρμογή, έδειξαν ότι το υλικό είχε ολική μέση τραχύτητα $Ra = 7,69 \mu m$. Οι μετρήσεις που διεξάχθηκαν στα δοκίμια με εφαρμογή υλικού, έδειξαν για το υλικό STP-ΓD ολική μέση τραχύτητα $Ra = 8,18 \mu m$ και για το υλικό STP-ΓMD ολική μέση τραχύτητα $Ra = 9,04 \mu m$. Άρα, τα νανούλικά έτειναν να δώσουν μια παραπάνω τραχύτητα στην επιφάνεια των δοκιμίων του Αλφά. Ακόμη, μελετώντας τα προφίλ μέτρησης (55,2 μm, 50,5μm, 68,9μm), παρατηρείται ότι η φύση της επιφάνειας διαδραματίζει ρόλο κατά τη μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας, καθώς η μέθοδος αυτή φαίνεται να είναι πιο αντικειμενική σε μη ομαλές επιφάνειες. Οι σχετικές διαφοροποιήσεις των παραπάνω τιμών μένει να συγκριθούν στη μέτρηση της γωνίας επαφής σταγόνας-επιφάνειας, αν όντως η αύξηση της παραπάνω τραχύτητάς φαίνεται να επηρεάζει την υδροφοβικότητα της επιφάνειας.

Contact Angle

Η μέτρηση της γωνίας επαφής σταγόνας-επιφάνειας βοήθησε να εξαχθούν αποτελέσματα σε πρακτικό επίπεδο, σε σχέση με τις ενδείξεις και τα αποτελέσματα των παραπάνω τεχνικών που παρουσιάστηκαν.

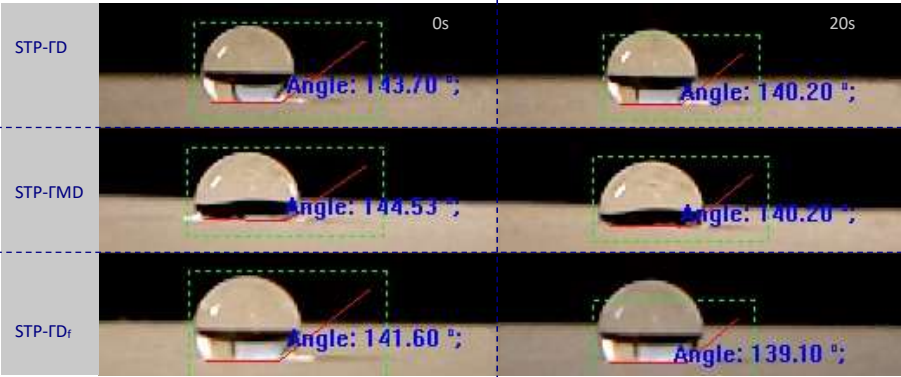


ΕΙΚΟΝΑ 5.29. ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΠΟ ΑΛΦΑ ΧΩΡΙΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΛΙΚΟΥ (ΑΠΟΡΡΟΦΗΦΗ ΣΤΑΓΟΝΑΣ)



ΕΙΚΟΝΑ 5.30. ΔΟΚΙΜΙΟ ΑΠΟ ΑΛΦΑ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΛΙΚΟΥ (ΣΤΑΓΟΝΑ-ΥΔΡΟΦΟΒΙΚΟΤΗΤΑ)

Δοκίμια από Αλφά πριν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας



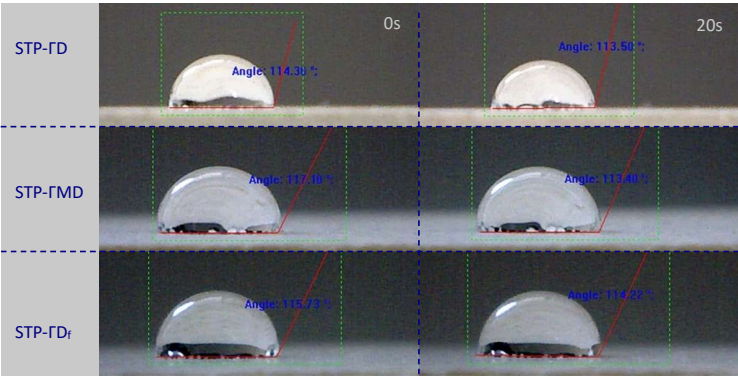
ΕΙΚΟΝΑ 5.31. ΓΩΝΙΕΣ ΕΠΑΦΗΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΠΟ ΑΛΦΑ (ΠΡΙΝ UV)

ΠΡΙΝ UV	0s	20s	ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗ
STP-GD	143,70°	140,20°	97%
STP-GMD	144,53°	140,20°	97%
STP-GDf	141,60°	139,10°	98%

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΩΝΙΩΝ ΕΠΑΦΗΣ – ΠΟΣΟΣΤΑ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ ΣΤΑΓΟΝΑΣ (ΠΡΙΝ UV)

Οι παραπάνω μετρήσεις των γωνιών επαφής σταγόνας-επιφάνειας απεικονίζουν ότι τα παραχθέντα νανοϋλικά προσδίδουν υψηλή υδροφοβικότητα στις επιφάνειες των δοκιμών του Αλφά δίνοντας τιμές άνω των 140°. Οι διαφοροποιήσεις που υπάρχουν μεταξύ των τιμών αυτών οφείλονται σε παράγοντες όπως η φυσική επιφάνεια των υλικών, το πόσο η κάθε επιφάνεια έχει τη δυνατότητα να απορροφάει με τον βέλτιστο τρόπο το υδρόφοβο νανοϋλικό που της επιστρώνεται κι αυτό έχει να κάνει, επίσης, και με τη διαφοροποίηση των τριών υδρόφοβων μορίων (PDMS, 0347, PDMS FLUID) των νανοϋλικών κι ένας ακόμη λόγος είναι ο τρόπος και η ποσότητα του νανουσύνθετου που έχει επιστρωθεί αναλογικά με αυτό που χρειάζεται το δοκίμιο. Ακόμη, έγινε μέτρηση του ποσοστού συγκράτησης της σταγόνας ως τετμημένη σφαίρα στο χρόνο των 20s και τα ποσοστά απέδειξαν πως οι υπό μελέτη επιφάνειες δεν επιτρέπουν την εξάπλωση του ύδατος.

Δοκίμια από Αλφά μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας



ΕΙΚΟΝΑ 5.32. ΓΩΝΙΕΣ ΕΠΑΦΗΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΠΟ ΑΛΦΑ (ΜΕΤΑ UV)

ΜΕΤΑ UV	0s	20s	ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗ
STP-GD	114,30°	113,50°	99%
STP-GMD	117,10°	113,40°	97%
STP-GDf	115,73°	114,22°	99%

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΩΝΙΩΝ ΕΠΑΦΗΣ – ΠΟΣΟΣΤΑ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ ΣΤΑΓΟΝΑΣ (ΜΕΤΑ UV)

Συγκεντρωτικός πίνακας:

ΠΡΙΝ UV	0s	20s	ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗ	ΜΕΤΑ UV	0s	20s	ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗ
STP-GD	143,70°	140,20°	97%	STP-GD	114,30°	113,50°	99%
STP-GMD	144,53°	140,20°	97%	STP-GMD	117,10°	113,40°	97%
STP-GDf	141,60°	139,10°	98%	STP-GDf	115,73°	114,22°	99%

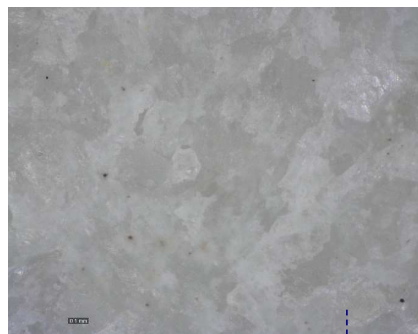
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.6. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΩΝΙΩΝ ΕΠΑΦΗΣ – ΠΟΣΟΣΤΑ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ

Τα παραπάνω αποτελέσματα των μετρήσεων της γωνίας επαφής, ύστερα από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, παρουσιάζονται με χαμηλότερες γωνίες συγκριτικά με τις μετρήσεις που είχαν γίνει πριν την επίδραση της. Τα δοκίμια παραμένουν με υδρόφοβες επιφάνειες καθώς όλες οι γωνίες επαφής είναι άνω των 113°. Επομένως, παρατηρείται αλλαγή των ιδιοτήτων κι όχι απώλεια υλικού βάσει των δεδομένων, όπως είχε αναφερθεί στις παρατηρήσεις του χρωματόμετρου. Σε αυτό το σημείο, μπορεί να γίνει λόγος για τα αποτελέσματα του χρωματόμετρου και τις σχετικές μετρήσεις που είχαν παρατηρηθεί σε εκείνη την τεχνική, ότι πράγματι, λόγω των αλλαγών των ιδιοτήτων του νανοϋλικού, λήφθηκαν οι αντίστοιχοι δείκτες, καθώς η υπεριώδης ακτινοβολία δεν επηρεάζει τις ιδιότητες των νανοϋλικών. Ακόμη, τα δοκίμια που έχουν επικαλυφθεί με το υλικό STP-GD και το STP-GMD, έχουν διαφοροποιήσεις στις γωνίες επαφής τους με το STP-GMD να δίνει μεγαλύτερες. Αυτή η παρατήρηση ενισχύει και τα αποτελέσματα από την μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας αυτών των επιφανειών, καθώς το δοκίμιο με επιστρωμένο το STP-GMD πάνω του, είχε μεγαλύτερη ολική μέση τραχύτητα σε σχέση με το δοκίμιο με επιστρωμένο πάνω του το STP-GD. Επιπλέον, σημειώνονται υψηλά ποσοστά συγκράτησης (άνω των 97%) και μετά την επίδραση της UV ακτινοβολίας για 10 ημέρες, ενισχύοντας την καταλληλότητα του υλικού για επεμβάσεις.

5.3. Αποτελέσματα εφαρμογής σε Μάρμαρο Carrara

Dino-Lite

Τα δοκίμια από Μάρμαρο Carrara εξετάστηκαν ως προς τις επιφάνειες τους πριν την εφαρμογή, μετά την εφαρμογή των νανοϋλικών κι ακόμη μετά την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας για ένα χρονικό διάστημα 10 ημερών. Συνακόλουθα, θα παρουσιαστούν δυο κατηγορίες του DINO-TEST για τα παραπάνω δοκίμια, πριν την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας και μετά την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα δοκίμια χωρίζονται στα UNTREATED (χωρίς εφαρμογή) και στα TREATED (με εφαρμογή).



ΕΙΚΟΝΑ 5.33. UNTREATED MAPMAPO CARRARA

Δοκίμια Μαρμάρου Carrara πριν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας.



ΕΙΚΟΝΑ 5.34. TREATED MAPMAPO CARRARA

Νανοϋλικό STP-GD

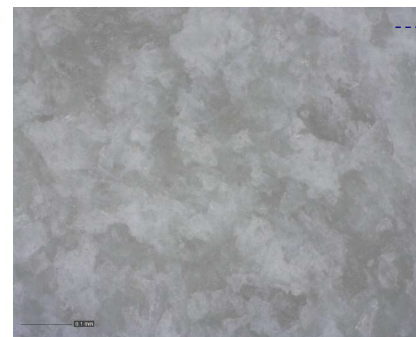


ΕΙΚΟΝΑ 5.35. UNTREATED MAPMAPO CARRARA

Νανοϋλικό STP-GMD



ΕΙΚΟΝΑ 5.36. TREATED MAPMAPO CARRARA



ΕΙΚΟΝΑ 5.37. UNTREATED MAPMAPO CARRARA

Οι παραπάνω λήψεις από τις επιστρωμένες επιφάνειες, δεν έδειξαν φαινόμενα μικρο-ρωγμών (cracking). Αυτό εκφράζει τη δυνατότητα της επιφάνειας για απορρόφηση του υλικού με αργό και σταθερό ρυθμό, χωρίς παρεμβολές.

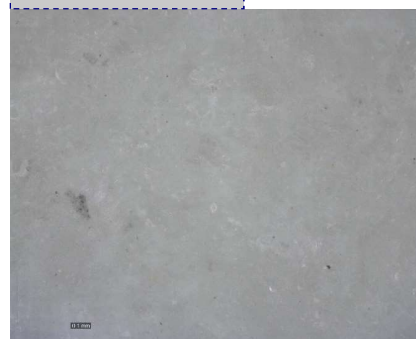


ΕΙΚΟΝΑ 5.38. TREATED MAPMAPO CARRARA

Νανοϋλικό STP-GDf

Δοκίμια Μαρμάρου Carrara μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Νανοϋλικό STP-GD

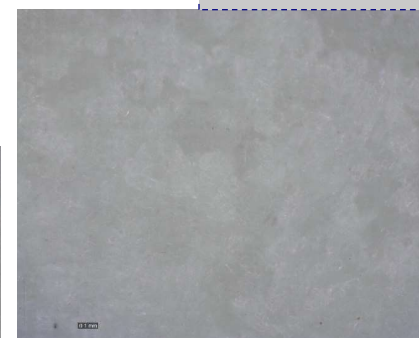


ΕΙΚΟΝΑ 5.39. TREATED MAPMAPO CARRARA

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, δεν εμφάνισαν ζητήματα μικρο-ρωγμών στις επιφάνειες. Άρα, η ηλιακή ακτινοβολία δεν επηρεάζει την ποιότητα της επικάλυψης

ΕΙΚΟΝΑ 5.41. TREATED MAPMAPO CARRARA

Νανοϋλικό STP-GMD



ΕΙΚΟΝΑ 5.40. TREATED MAPMAPO CARRARA

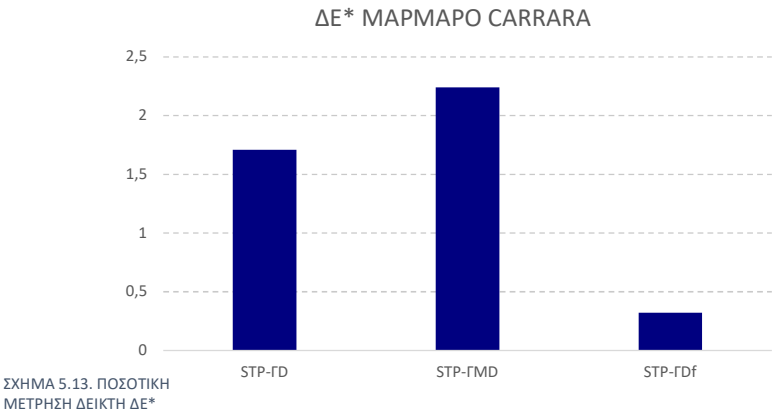
Νανοϋλικό STP-GDf



Χρωματόμετρο

Το χρωματόμετρο είχε ως στόχο να ελέγξει το ποσοστό επίδρασης των νανοϋλικών στην φυσική απόχρωση της επιφάνειας των δοκιμίων του Μαρμάρου Carrara. Τα δοκίμια εξετάστηκαν πριν και μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (10 ημέρες) για περαιτέρω σύγκριση των αποτελεσμάτων τους.

Δοκίμια Μαρμάρου Carrara πριν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας



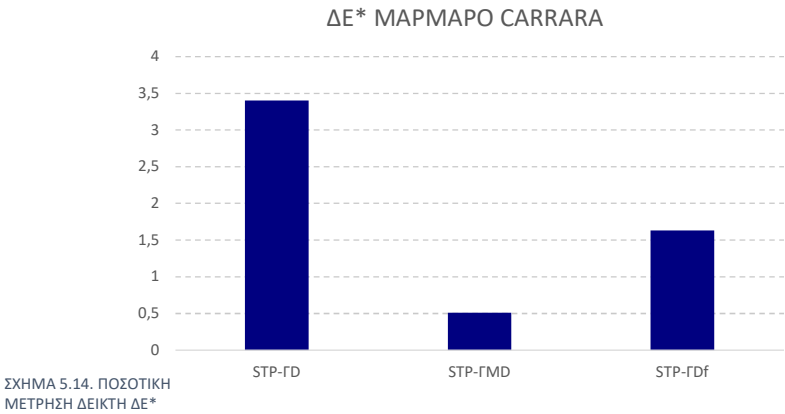
Data Name	ΔΕ*(D65)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)
UNTREATED ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA STP-GD	-----	79,65	-0,64	1,83	-----	-----	-----
TREATED ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA STP-GD	1,72	78,26	-0,79	0,84	-1,39	-0,15	-0,99
UNTREATED ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA STP-GMD	-----	83,14	-0,75	1,31	-----	-----	-----
TREATED ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA STP-GMD	2,24	81,08	-0,75	0,44	-2,07	-0,01	-0,88
UNTREATED ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA STP-GDf	-----	79,98	-0,76	-0,94	-----	-----	-----
TREATED ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA STP-GDf	0,32	80,20	-0,81	-1,16	0,23	-0,05	-0,23

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.7. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΕ*

Τα παραπάνω αποτελούν μετρήσεις που έλαβαν χώρα σε περιπτώσεις επιστρωμένων δοκιμίων από Μάρμαρο Carrara με τα παραχθέντα νανοϋλικά. Συνολικά, από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν χρωματικές αλλοιώσεις, καθώς οι επιστρώσεις των νανοϋλικών είχαν δείκτες $\Delta E^* < 3$. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί, πως η μέση μέτρηση της επιφάνειας του Μαρμάρου Carrara από την επίστρωση της με το νανοϋλικό STP-GD, παρουσίασε $\Delta E^* = 1,72$, συγκριτικά αρκετά καλύτερη μέτρηση σε σχέση με τον αντίστοιχο δείκτη για την ίδια περίπτωση του δοκιμίου από Αλφά ($\Delta E^* = 4,45$). Αντίστοιχα και στην περίπτωση του νανοϋλικού STP-GMD, ο δείκτης για το Μάρμαρο Carrara έδειξε ότι $\Delta E^* = 2,24$, έναντι στην ίδια περίπτωση του δοκιμίου από Αλφά με $\Delta E^* = 3,2$. Οι παρατηρήσεις αυτές ενδεχομένως να δείχνουν, πως υπάρχει καλύτερη χρωματική συσχέτιση αυτών των νανοϋλικών με

τις επιφάνειες του Μαρμάρου Carrara. Όσον αφορά το νανοϋλικό STP-GDf έδωσε και στην περίπτωση αυτού το δοκίμιο μια πρότυπη μέτρηση, καθώς λήφθηκαν μηδενικοί δείκτες.

Δοκίμια Μαρμάρου Carrara μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας

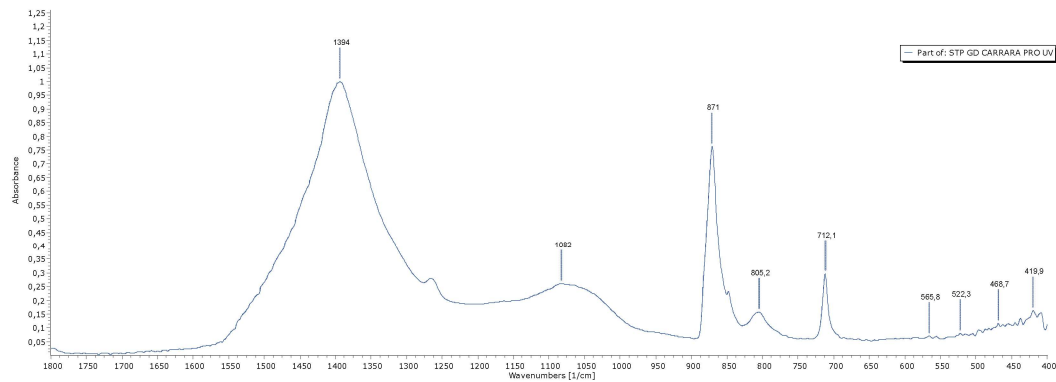


Data Name	ΔΕ*(D65)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)
UNTREATED ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA STP-GD	-----	79,76	-0,73	-2,18	-----	-----	-----
TREATED ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA STP-GD	3,41	76,72	-0,75	-0,66	-3,05	-0,02	-1,52
UNTREATED ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA STP-GMD	-----	82,64	-0,55	-0,08	-----	-----	-----
TREATED ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA STP-GMD	0,52	82,42	-0,44	-0,53	-0,22	0,11	-0,45
UNTREATED ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA STP-GDf	-----	83,79	-0,54	-0,35	-----	-----	-----
TREATED ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA STP-GDf	1,64	82,52	-0,54	-1,28	-1,27	-0,01	-1,03

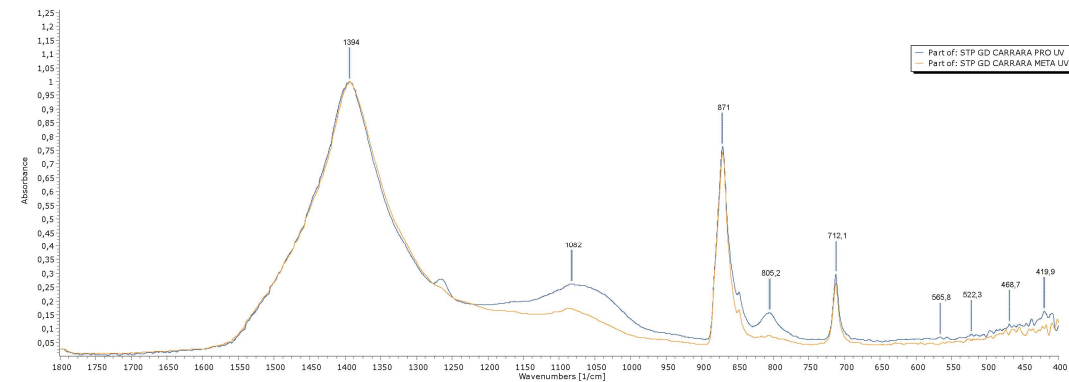
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.8. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΕ*

Οι μετρήσεις του χρωματόμετρου, μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας και στις υπό μελέτη επιφάνειες από Μάρμαρο Carrara, έχουν τροποποιηθεί. Πιο αναλυτικά, οι περιπτώσεις των νανοϋλικών STP-GD και STP-GDf εμφανίζονται με αυξημένους δείκτες, σε σχέση με τους δείκτες πριν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Παράλληλα, το νανοϋλικό STP-GMD παρουσιάζεται με μηδενικούς δείκτες, στοιχείο που δείχνει ότι αυτή η περίπτωση κατέληξε καλύτερη από την πρωταρχική της φάση. Η καλύτερη εξέλιξη μπορεί να αποτελεί είτε ο παραπάνω χρόνος που παρέμεινε το νανοϋλικό στην υπό μελέτη επιφάνεια, είτε να βοήθησε η UV ακτινοβολία. Συγκριτικά με τα αποτελέσματα των δοκιμίων του Αλφά, παρόμοια συμπεριφορά έδειξε η υπό μελέτη επιφάνεια με το νανοϋλικό STP-GDf, όπου και στο Μάρμαρο Carrara οι δείκτες αυξήθηκαν. Συνολικά, οι τιμές του χρωματόμετρου έδειξαν ότι ο δείκτης ΔE^* είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων για επεμβάσεις και μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας για 10 ημέρες.

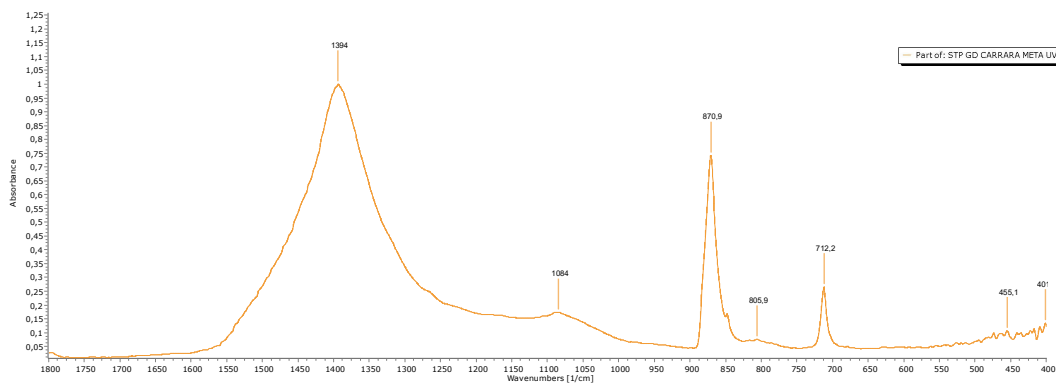
FTIR



ΣΧΗΜΑ 5.15. ΦΑΣΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΑΠΟ ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA, ΜΕ ΤΟ ΝΑΝΟΥΛΙΚΟ STP-GD, ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ



ΣΧΗΜΑ 5.17. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΜΑΡΜΑΡΟΥ CARRARA ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ



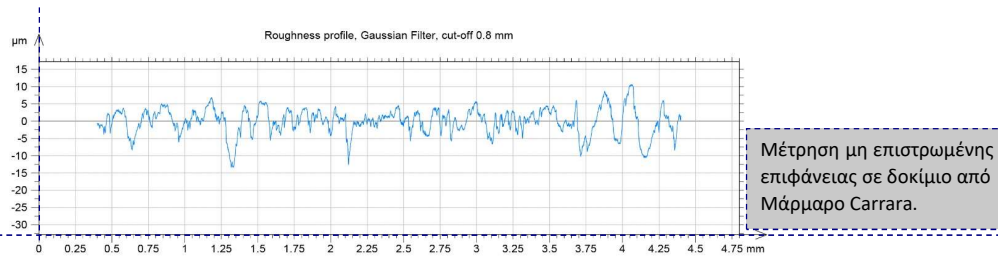
ΣΧΗΜΑ 5.16. ΦΑΣΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΑΠΟ ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA, ΜΕ ΤΟ ΝΑΝΟΥΛΙΚΟ STP-GD, ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (10 ΗΜΕΡΕΣ)

Τα παραπάνω διαγράμματα φασμάτων είναι τα αποτελέσματα, που εξάχθηκαν από την υπό μελέτη επιφάνεια του δοκιμίου από Μάρμαρο Carrara. Αρχικά, το δείγμα προς εξέταση FTIR λήφθηκε από την επιστρωμένη επιφάνεια του δοκιμίου με το νανούλικο STP-GD. Συνεπώς, οι μετρήσεις διεξάχθηκαν τόσο στην επιφάνεια χωρίς επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, όσο και στην ίδια επιφάνεια με επίδραση ακτινοβολίας. Το πρώτο διάγραμμα απεικονίζει την επιφάνεια χωρίς επίδραση ακτινοβολίας, ενώ το δεύτερο διάγραμμα αναφέρεται στην επιφάνεια με επίδραση ακτινοβολίας και το τρίτο διάγραμμα είναι η σύγκριση μεταξύ τους. Ομοίως με το δοκίμιο από Αλφά, και στην περίπτωση του δοκιμίου από Μάρμαρο Carrara οι κυματάριθοι 1394 cm^{-1} και $870,9 - 871 \text{ cm}^{-1}$, προέκυψαν από τον τρόπο λήψης του δείγματος, λόγω ότι τρίφτηκε βαθύτερα η επιφάνεια του δοκιμίου με επακόλουθο την λήψη υλικού κι από το εσωτερικό του μαρμάρου. Βάσει των δεδομένων, δεν παρατηρείται επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, αποδεικνύοντας την ανθεκτικότητα των νανούλικών και την καταλληλότητα τους για επεμβάσεις.

Τραχύμετρο

Η εκτίμηση της επιφανειακής τραχύτητας των δοκιμών από Μάρμαρο Carrara διενεργήθηκε στα πλαίσια της ανάλυσης μιας επιφάνειας με μικρότερο πορώδες. Επόμενο στάδιο, ήταν η σύγκριση με τις επιφάνειες των δοκιμών του Αλφά. Οι μετρήσεις έγιναν σε δοκίμια που είχαν λάβει επίδραση υπερύδους ακτινοβολίας.

Διαγράμματα μέτρησης επιφανειακής τραχύτητας

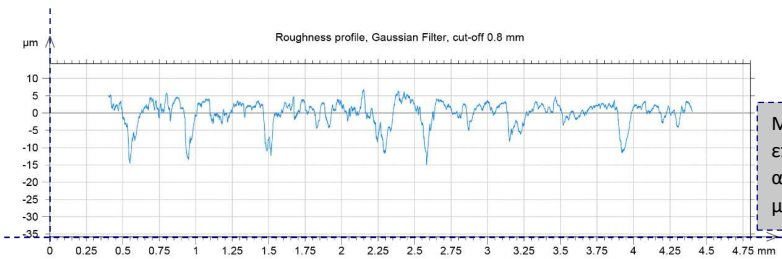
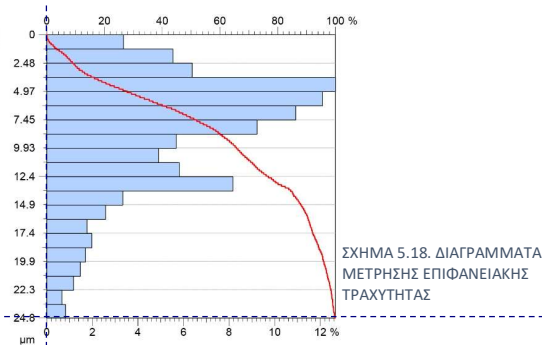


Parameters calculated on the profile DH7 _profile16 > Levelled with the Minimum Zone (23.4 μm)

* Parameters calculated as average value of all sampling lengths.
* A microroughness filtering is used, with a ratio of 2.5 μm.

Roughness Parameters, Gaussian filter, 0.8 mm

Ra = 2.33 μm
Rz = 15.9 μm
Rt = 23.9 μm
Rmax = 19.1 μm
R3z = 14.9 μm
Rq = 3.05 μm



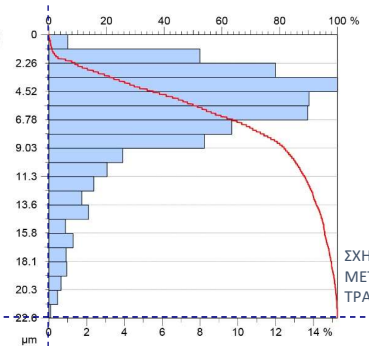
Μέτρηση επιστρωμένης επιφάνειας σε δοκίμιο από Μάρμαρο Carrara με το νανοϋλικό STP-ΓΔ

Parameters calculated on the profile DH7 _profile15 > Levelled with the Minimum Zone (22.5 μm)

* Parameters calculated as average value of all sampling lengths.
* A microroughness filtering is used, with a ratio of 2.5 μm.

Roughness Parameters, Gaussian filter, 0.8 mm

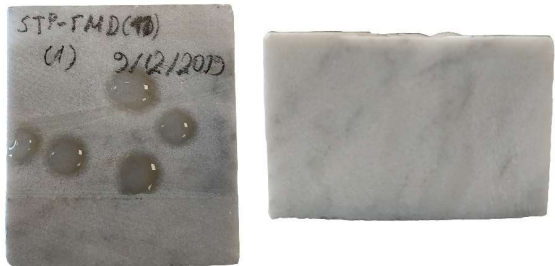
Ra = 2.66 μm
Rz = 17.9 μm
Rt = 21.7 μm
Rmax = 21.7 μm
R3z = 15.8 μm
Rq = 3.56 μm



Η μέτρηση του δοκιμίου από Μάρμαρο Carrara χωρίς εφαρμογή έδειξε ολική μέση τραχύτητα $R_a = 2,33 \mu\text{m}$. Η μέτρηση που έλαβε χώρα σε δοκίμιο με εφαρμοσμένο νανοϋλικό και συγκεκριμένα το STP-ΓΔ, έδειξε ολική μέση τραχύτητα $R_a = 2,66 \mu\text{m}$. Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι και στην περίπτωση του Μαρμάρου Carrara, η επίστρωση ενός νανοϋλικού τείνει να αυξήσει την τραχύτητα της επιφάνειάς του. Οι ποσοτικές διαφορές από τη μη επιστρωμένη επιφάνεια στην επιστρωμένη δεν ήταν ιδιαίτερα μεγάλες, σε σχέση και με τις μετρήσεις που διεξάχθηκαν και στα δοκίμια από Αλφά. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο σχετικά μικρό πορώδες που έχει από τη φύση του το υλικό και για αυτό να μην παρατηρούνται αντίστοιχα ικανές διαφοροποιήσεις ολικής μέσης τραχύτητας. Σχολιάζοντας τα προφίλ μέτρησης που χρησιμοποιήθηκαν στην περίπτωση του Μαρμάρου Carrara (22,5 μm, 23,4 μm), είναι μικρότερα σε σχέση με αυτά στην περίπτωση του Αλφά (άνω των 50 μm) κάτι που επιβεβαιώνει τις διαφορές των μετρήσεων από επιφάνειες με τραχύτητα από τη φύση τους, σε επιφάνειες ομαλότερες. Ακόμη, το συγκεκριμένο τραχύμετρο διακρίνεται για την ορθότητα του κυρίως σε μετρήσεις με $R_a > 5 \mu\text{m}$. Συνεπώς, οι τιμές για το Μάρμαρο Carrara είναι ενδεικτικές στα πλαίσια ανάγνωσης συμπεριφοράς μιας ομαλής επιφάνειας.

Contact Angle

Ο υπολογισμός της γωνίας επαφής στο Μάρμαρο Carrara λειτούργησε βοηθητικά στο να εξαχθούν αλλά και να συγκριθούν αποτελέσματα σε πρακτικό επίπεδο, τόσο σε σχέση με τις γωνίες επαφής που έδωσαν τα δοκίμια του Αλφά, όσο και με τις ενδείξεις των ανωτέρω τεχνικών.

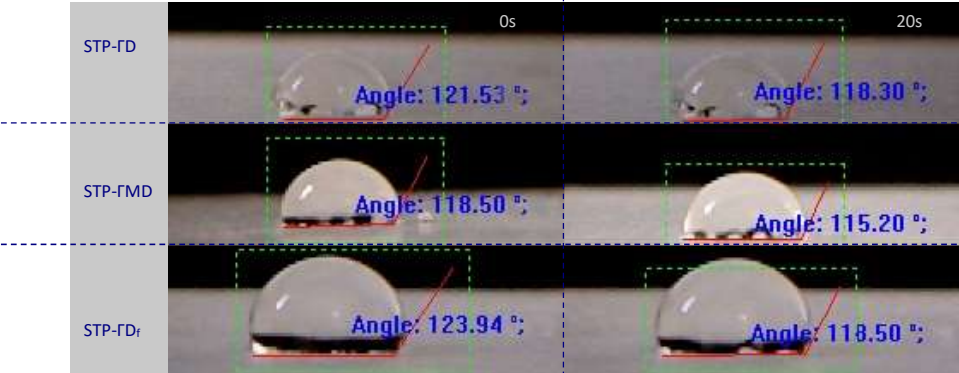


ΕΙΚΟΝΑ 5.42. ΔΟΚΙΜΙΟ ΑΠΟ ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA ΧΩΡΙΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΛΙΚΟΥ



ΕΙΚΟΝΑ 5.43. ΔΟΚΙΜΙΟ ΑΠΟ ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΛΙΚΟΥ (ΣΤΑΓΟΝΑ-ΥΔΡΟΦΟΒΙΚΟΤΗΤΑ)

Δοκίμια από Μάρμαρο Carrara πριν την επίδραση της υπερϊώδους ακτινοβολίας



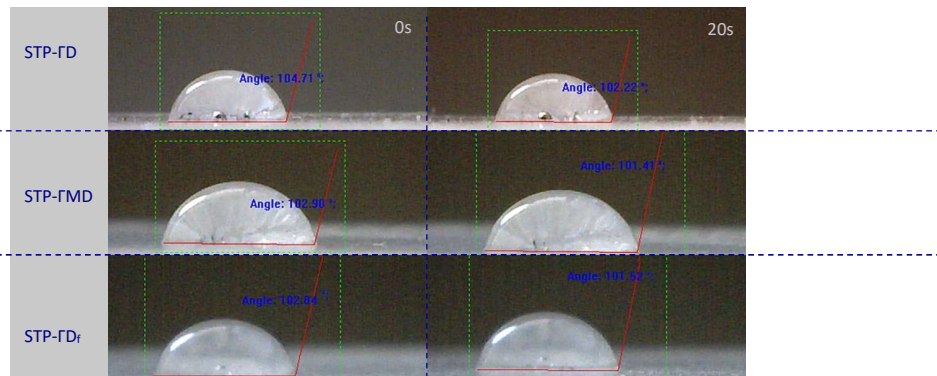
ΕΙΚΟΝΑ 5.44. ΓΩΝΙΕΣ ΕΠΑΦΗΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΠΟ ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA (ΠΡΙΝ UV)

ΠΡΙΝ UV	0s	20s	ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗ
STP-GD	121,53°	118,30°	98%
STP-GMD	118,50°	115,20°	97%
STP-GD _f	123,94°	118,50°	96%

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.9. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΩΝΙΩΝ ΕΠΑΦΗΣ – ΠΟΣΟΣΤΑ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ ΣΤΑΓΟΝΑΣ (ΠΡΙΝ UV)

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού των γωνιών επαφής έδειξαν ότι τα νανοϊλικά προσδίδουν υδροφοβικότητα στις επιφάνειες των δοκιμίων από Μάρμαρο Carrara με γωνίες άνω των 115°. Οι διαφορές που εμφανίστηκαν μεταξύ των τιμών έχουν να κάνουν με παράγοντες όπως η φυσική επιφάνεια των υλικών και η δυνατότητα της να απορροφάει με τον βέλτιστο τρόπο το υδρόφοβο νανοϊλικό. Συγκριτικά με τα δοκίμια από Αλφά (αρχικές γωνίες επαφής μεγαλύτερες των 140°), στην περίπτωση του Μαρμάρου Carrara παρατηρούνται μικρότερες γωνίες επαφής, που σημαίνει πως οι μετρήσεις της επιφανειακής τραχύτητας έχουν βάση στην σχέση μεταξύ των δυο ασβεστόλιθων και στη σύγκριση των επιφανειών τους. Ακόμη, παρατηρούνται αντίστοιχα υψηλά ποσοστά συγκράτησης στο διάστημα των 20s (άνω των 96%) και σε αυτή τη περίπτωση δοκιμίων, με αποτέλεσμα η σφαίρα να συγκρατείται και να μην απλώνεται στην επιφάνεια.

Δοκίμια από Μάρμαρο Carrara μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας



ΕΙΚΟΝΑ 5.45. ΓΩΝΙΕΣ ΕΠΑΦΗΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΠΟ ΜΑΡΜΑΡΟ CARRARA (ΜΕΤΑ UV)

ΜΕΤΑ UV	0s	20s	ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗ
STP-GD	104,71°	102,22°	98%
STP-GMD	102,90°	101,41°	99%
STP-GDf	102,84°	101,52°	99%

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.10. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΩΝΙΩΝ ΕΠΑΦΗΣ – ΠΟΣΟΣΤΑ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ ΣΤΑΓΟΝΑΣ (ΜΕΤΑ UV)

Συγκεντρωτικός πίνακας:

ΠΡΙΝ UV	0s	20s	ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗ	ΜΕΤΑ UV	0s	20s	ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗ
STP-GD	121,53°	118,30°	98%	STP-GD	104,71°	102,22°	98%
STP-GMD	118,50°	115,20°	97%	STP-GMD	102,90°	101,41°	99%
STP-GDf	123,94°	118,50°	96%	STP-GDf	102,84°	101,52°	99%

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.11. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΩΝΙΩΝ ΕΠΑΦΗΣ – ΠΟΣΟΣΤΑ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ

Οι μετρήσεις των γωνιών επαφής, ύστερα από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, εμφανίστηκαν με χαμηλότερες γωνίες συγκριτικά με τις μετρήσεις που είχαν γίνει πριν την επίδραση της. Ωστόσο, τα δοκίμια συνεχίζουν να έχουν υδρόφοβες επιφάνειες με γωνίες επαφής άνω των 101°, παρατηρώντας, επίσης, την αλλαγή των ιδιοτήτων του υλικού, όπως και στην περίπτωση του Αλφά (τελικές γωνίες επαφής άνω των 113°). Αυτό που παρατηρείται είναι ότι οι τιμές μετά τη UV ακτινοβολία μειώθηκαν με ρυθμό όπως των γωνιών επαφής από τα δοκίμια από Αλφά. Και στην περίπτωση του Μαρμάρου Carrara, παρατηρούνται υψηλά ποσοστά συγκράτησης της σταγόνας (άνω των 98%) στο διάστημα των 20s, μετά την υψηλή ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας για 10 ημέρες, κάτι το οποίο αποδεικνύει την ικανότητα των νανοϋλικών για επεμβάσεις σε εξωτερικό περιβάλλον με την επίδραση του ηλιακού φωτός.

5.4. Αποτελέσματα εφαρμογής σε Πεντελικό Μάρμαρο

Dino-Lite

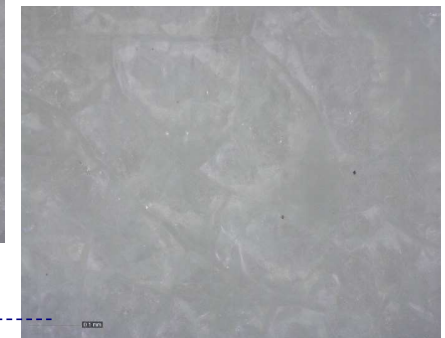
Τα δοκίμια από Πεντελικό Μάρμαρο εξετάστηκαν ως προς τις επιφάνειες τους πριν την εφαρμογή, μετά την εφαρμογή και ακόμη μετά την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας για ένα χρονικό διάστημα 10 ημερών. Στη συνέχεια παρουσιάζονται δυο κατηγορίες του DINO-TEST για τα δοκίμια, πριν και μετά την επίδραση της UV ακτινοβολίας. Τα δοκίμια χωρίζονται στα UNTREATED (χωρίς εφαρμογή) και στα TREATED (με εφαρμογή).



ΕΙΚΟΝΑ 5.46. UNTREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ

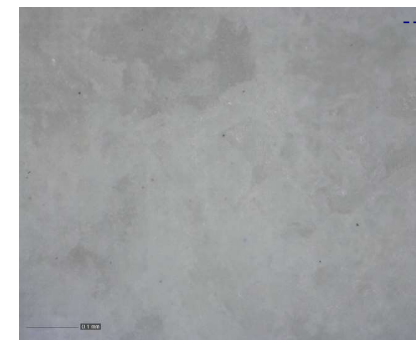
Νανοϋλικό STP-GD

Δοκίμια Πεντελικού Μαρμάρου πριν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας.



ΕΙΚΟΝΑ 5.47. TREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ

Νανοϋλικό STP-GMD



ΕΙΚΟΝΑ 5.48. UNTREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ



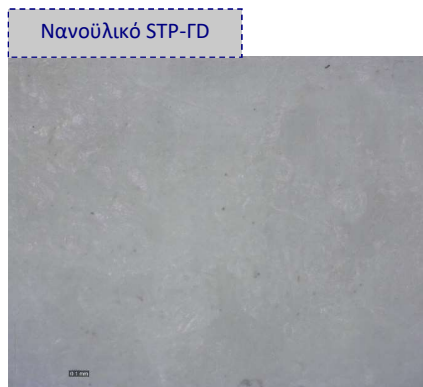
ΕΙΚΟΝΑ 5.49. TREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ



ΕΙΚΟΝΑ 5.50. UNTREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ

Οι παραπάνω λήψεις από τις επικαλυμμένες επιφάνειες, δεν εμφάνισαν φαινόμενα μικρορωγμών (cracking). Επομένως, οι επιφάνειες των υφιστάμενων δοκιμίων απορρόφησαν με τον κατάλληλο ρυθμό τα παραχθέντα υδρόφοβα νανοϋλικά.

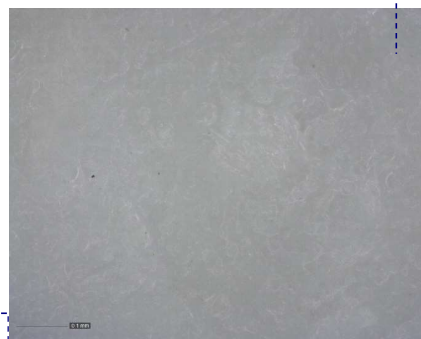
Δοκίμια Πεντελικού Μαρμάρου μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας.



ΕΙΚΟΝΑ 5.52. TREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ

Τα παραπάνω αποτελέσματα, που αναφέρονται στις λήψεις μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, έδειξαν πως δεν υπάρχει κάποιο ζήτημα cracking στις υπό μελέτη επιφάνειες. Συνεπώς, η ηλιακή ακτινοβολία δεν επηρεάζει την ποιότητα της επικάλυψης, συμβάλλοντας κατά αυτόν τον τρόπο στην προστασία των μνημείων από Πεντελικό Μάρμαρο.

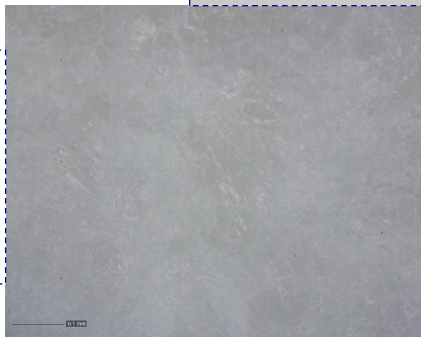
ΕΙΚΟΝΑ 5.54. TREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ



ΕΙΚΟΝΑ 5.51. TREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ



ΕΙΚΟΝΑ 5.53. TREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ



Νανοϋλικό STP-GDf

Νανοϋλικό STP-GMD

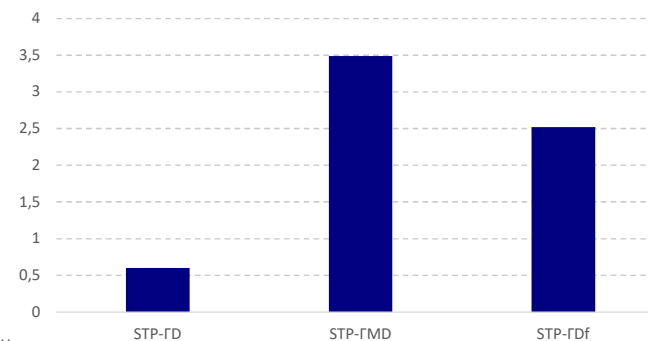
Νανοϋλικό STP-GDf

Χρωματόμετρο

Τα αποτελέσματα από τη χρήση του χρωματόμετρου διεξάχθηκαν με κατεύθυνση την ανάλυση της επίδρασης των νανοϋλικών στη φυσική επιφάνεια και χρωματισμό του Πεντελικού Μαρμάρου. Τα δοκίμια εξετάστηκαν πριν και μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας για περαιτέρω σύγκριση των αποτελεσμάτων τους.

Δοκίμια Πεντελικού Μαρμάρου πριν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας

ΔΕ* ΜΑΡΜΑΡΟ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ



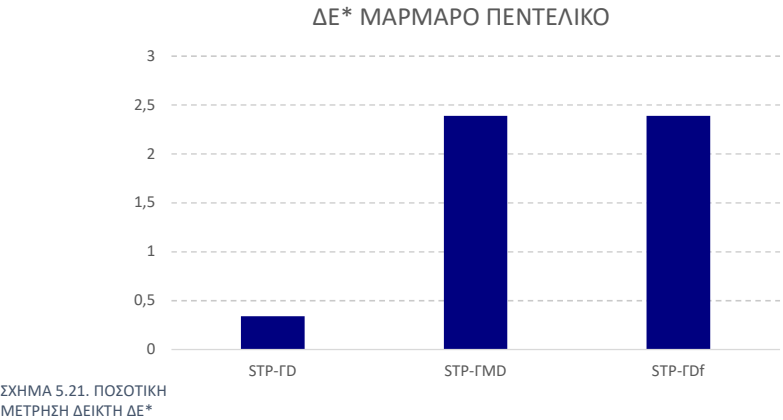
ΣΧΗΜΑ 5.20. ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΕ*

Data Name	ΔΕ*(D65)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)
UNTREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ STP-GD	-----	79,26	-0,66	-2,76	-----	-----	-----
TREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ STP-GD	0,61	78,90	-0,70	-2,28	-0,36	-0,04	-0,48
UNTREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ STP-GMD	-----	84,95	-0,45	-0,68	-----	-----	-----
TREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ STP-GMD	3,50	81,47	-0,48	-0,32	-3,47	-0,03	0,36
UNTREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ STP-GDf	-----	81,57	-0,64	-0,66	-----	-----	-----
TREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ STP-GDf	2,52	79,08	-0,44	-0,35	-2,49	0,20	-0,31

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.12. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΕ*

Οι παραπάνω μετρήσεις είναι αποτελέσματα, που λήφθηκαν από τη χρήση του χρωματόμετρου σε επιστρωμένες επιφάνειες από Πεντελικό Μάρμαρο. Οι δείκτες ΔΕ* για τις επιστρώσεις των STP-GD και STP-GDf ανήκουν στη κατηγορία εκείνη των χρωματικών αλλαγών, που δεν λαμβάνει ο γυμνός οφθαλμός. Αναλυτικότερα, το νανοϋλικό STP-GD είχε μηδενικούς δείκτες από την επίστρωση του, κάτι που αποτελεί πρότυπη μέτρηση, ειδικά για τις περσιτώσεις μνημείων. Συγκριτικά με τα δοκίμια από Αλφά και Μάρμαρο Carrara, η επίστρωση του νανοϋλικού STP-GD είχε την καλύτερη μέτρηση για το δοκίμιο από Πεντελικό Μάρμαρο, ενώ το STP-GDf φαίνεται να μην είχε στην προκειμένη περίπτωση τόσο καλή συγγένεια. Σχετικά με την επίστρωση του STP-GMD, οι δείκτες που έβγαλε ήταν αντίστοιχοι και με τις προηγούμενες περσιτώσεις.

Δοκίμια Πεντελικού Μαρμάρου μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας

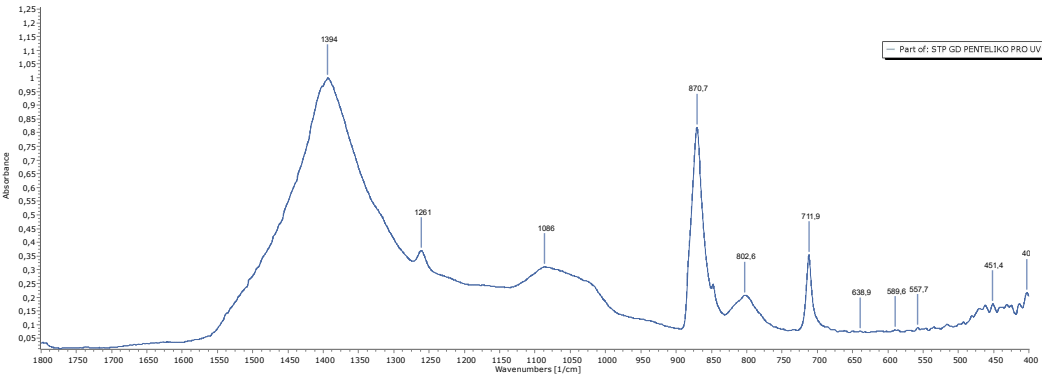


Data Name	ΔΕ*(D65)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)
UNTREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ STP-GD	-----	83,42	-0,39	-0,94	-----	-----	-----
TREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ STP-GD	0,35	83,73	-0,32	-1,09	0,31	0,07	-0,15
UNTREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ STP-GMD	-----	84,15	-0,41	-0,88	-----	-----	-----
TREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ STP-GMD	2,40	81,76	-0,40	-0,80	-2,40	0,02	0,09
UNTREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ STP-GDf	-----	84,32	-0,42	-0,19	-----	-----	-----
TREATED ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ STP-GDf	2,39	82,20	-0,38	-1,29	-2,12	0,04	-1,11

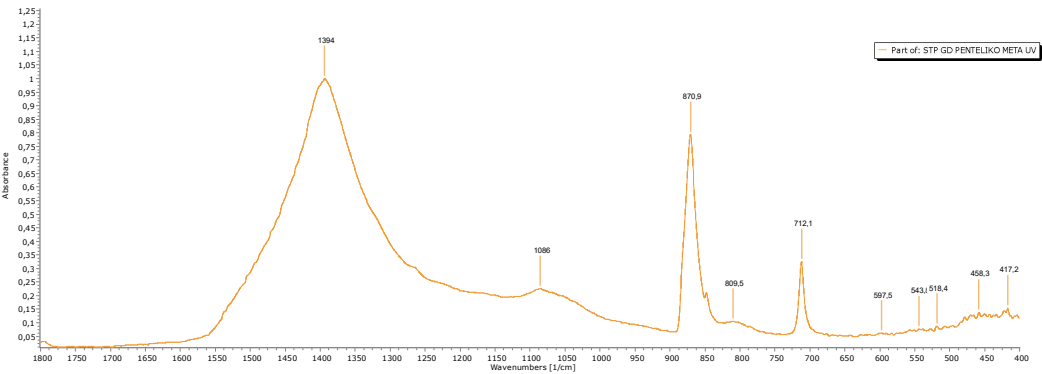
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.13. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΕ*

Οι μετρήσεις του χρωματόμετρου των δοκιμών από Πεντελικό Μάρμαρο μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, διαφοροποιήθηκαν από τις αρχικές τους τιμές. Αρχικά, παρατηρείται ότι οι περιπτώσεις των νανοϋλικών STP-GD και STP-GDf δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές σε σχέση με τους δείκτες τους στα δοκίμια πριν τη επίδραση της UV ακτινοβολίας. Ακόμη, το STP-GMD μετά την επίδραση εντάχθηκε κι αυτό στη ζώνη αλλοιώσεων που δεν λαμβάνει ο γυμνός οφθαλμός, γεγονός που οφείλεται είτε στην καλύτερη απορρόφηση, είτε στην αλλαγή του υλικού από τα στάδια της Sol-Gel διαδικασίας. Βάσει των δεδομένων, οι παραπάνω μετρήσεις, με την επίδραση της UV ακτινοβολίας, είναι αρκετά καλύτερες σε σχέση με τις μετρήσεις των δοκιμών από Αλφά και Μάρμαρο Carrara, λόγω ότι οι δείκτες ΔΕ* για τα δοκίμια από Πεντελικό Μάρμαρο, πριν και μετά την επίδραση της ακτινοβολίας, εμφάνισαν μικρές διαφορές. Αυτό αποτελεί σημαντικό στοιχείο για την ποιότητα, την ιδιότητα και τη συγγένεια, που αναπτύσσουν τα νανοϋλικά με τις επιφάνειες αυτών των δοκιμών. Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι σε δοκίμια με την πάροδο του χρόνου, εμφανίστηκαν επιφανειακές γυαλάδες, γεγονός που οφείλει να αντιμετωπιστεί και ειδικότερα για τις περιπτώσεις μνημείων. Ακόμη, είναι σωστό να παρατηρηθεί ότι οι τιμές του χρωματόμετρου μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε υψηλή ένταση για 10 ημέρες, έδειξαν ότι είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων για επεμβάσεις σε μνημεία, που θα τα προστατεύουν από την επίδραση του ηλιακού φωτός, χάρη στην ανθεκτικότητα των νανοϋλικών.

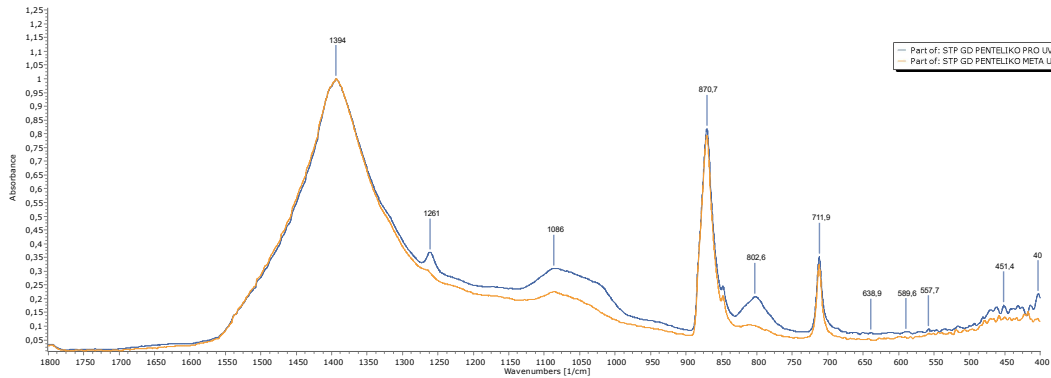
FTIR



ΣΧΗΜΑ 5.22. ΦΑΣΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΑΠΟ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ, ΜΕ ΤΟ ΝΑΝΟΥΛΙΚΟ STP-GD, ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ



ΣΧΗΜΑ 5.23. ΦΑΣΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΑΠΟ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ, ΜΕ ΤΟ ΝΑΝΟΥΛΙΚΟ STP-GD, ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (10 ΗΜΕΡΕΣ)



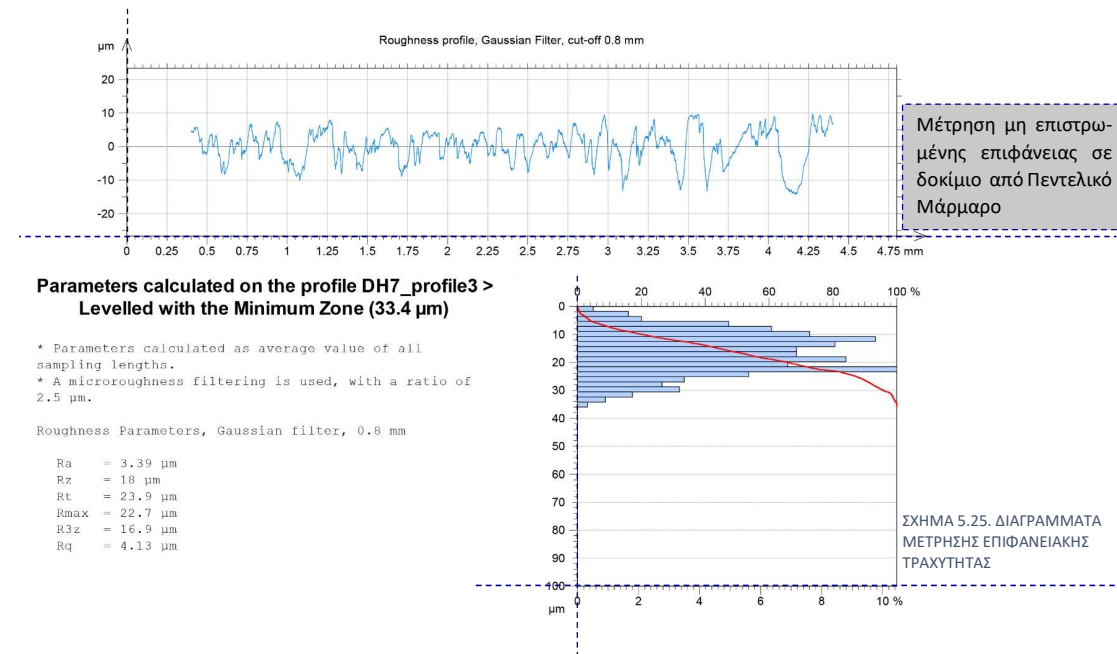
ΣΧΗΜΑ 5.24. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

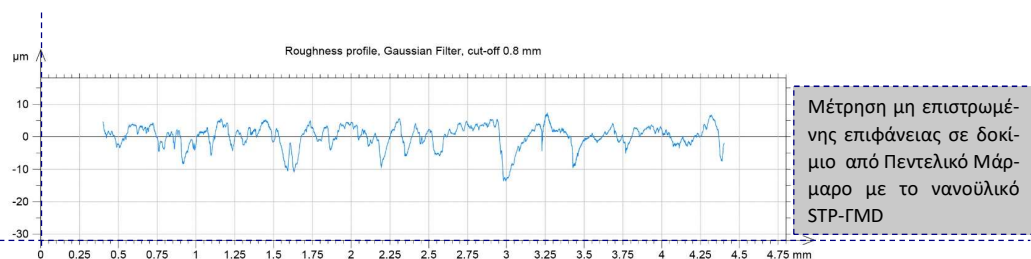
Τα παραπάνω φάσματα είναι οι μετρήσεις, που εξάχθηκαν από την υπό μελέτη επιφάνεια του δοκιμίου από Πεντελικό Μάρμαρο. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα προς εξέταση φασματοσκοπίας μέσω FTIR προήλθε από την επιστρωμένη επιφάνεια του δοκιμίου με το νανοϋλικό STP-GD. Τα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν, αναφέρονται τόσο στην επιφάνεια χωρίς επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, όσο και στην ίδια επιφάνεια με επίδραση ακτινοβολίας. Το πρώτο διάγραμμα απεικονίζει την επιφάνεια χωρίς επίδραση ακτινοβολίας, ενώ το δεύτερο διάγραμμα αναφέρεται στην επιφάνεια με επίδραση ακτινοβολίας και το τρίτο διάγραμμα είναι η σύγκριση μεταξύ τους. Ομοίως με τα δυο προηγούμενα δοκίμια, και στην περίπτωση του Πεντελικού Μαρμάρου οι κυματάρημοι 1394 cm^{-1} και $870,7 - 870,9\text{ cm}^{-1}$ προέκυψαν από τον τρόπο λήψης του δείγματος. Όπως και στα δυο προηγούμενα δοκίμια ανάλυσης, τα φάσματα έχουν κοντινές μετρήσεις. Συνολικά, δεν παρατηρείται κάποια επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας στην υπό μελέτη επιφάνεια, αποδεικνύοντας την ανθεκτικότητα των υλικών στον ήλιο, γεγονός που ενισχύει τον προστατευτικό τους χαρακτήρα, συμβάλλοντας στην προστασία των μνημείων από Πεντελικό Μάρμαρο.

Τραχύμετρο

Ο υπολογισμός της επιφανειακής τραχύτητας σε δοκίμια από Πεντελικό Μάρμαρο είχε ως στόχο την εξαγωγή αποτελεσμάτων, σχετικά με το πως συμπεριφέρονται τα επιστρωμένα νανοϋλικά σε συνεργασία με την υφή της φυσικής επιφάνειας. Οι μετρήσεις έγιναν σε δοκίμια που είχαν λάβει επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (10 ημέρες).

Διαγράμματα μέτρησης επιφανειακής τραχύτητας



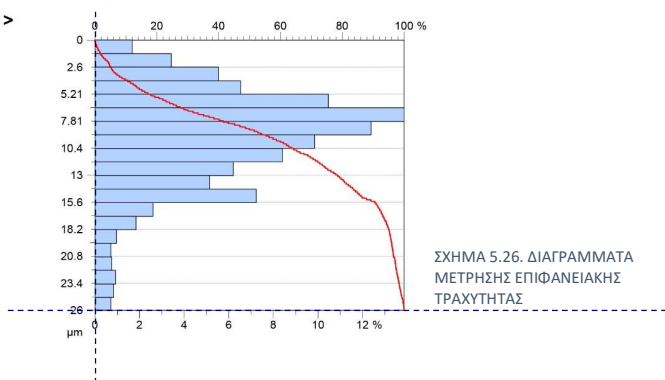


Parameters calculated on the profile DH7_profile2 > Levelled with the Minimum Zone (24.2 μm)

* Parameters calculated as average value of all sampling lengths.
* A microroughness filtering is used, with a ratio of 2.5 μm.

Roughness Parameters, Gaussian filter, 0.8 mm

Ra = 2.79 μm
Rz = 16.5 μm
Rt = 20.9 μm
Rmax = 20.9 μm
R3z = 15.8 μm
Rq = 3.58 μm



Οι μετρήσεις της επιφανειακής τραχύτητας για το Πεντελικό Μάρμαρο διαφοροποιήθηκαν σε σχέση με τις μετρήσεις, που εξάχθηκαν από τα δοκίμια του Αλφά και του Μαρμάρου Carrara. Πιο αναλυτικά, η μέτρηση στην επιφάνεια του Πεντελικού Μαρμάρου χωρίς εφαρμογή νανοϋλικού έδειξε ολική μέση τραχύτητα $Ra = 3,39 \mu m$, ενώ στην επιφάνεια με εφαρμογή έδειξε $Ra = 2,79 \mu m$. Βάσει των δεδομένων παρατηρείται μείωση, αντί για αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας, όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις δοκιμών. Ακόμη, τα προφίλ μέτρησης (33,4 μm, 24,2 μm) που χρησιμοποιήθηκαν και σε αυτή τη περίπτωση μαρμάρου, ήταν μικρότερα των προφίλ για τις μετρήσεις του Αλφά (άνω των 50 μm). Άρα, εντείνεται το γεγονός ότι η μέθοδος μέτρησης της επιφανειακής τραχύτητας δεν μπορεί να εξάγει αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα στις ομαλές επιφάνειες, όπως του Μαρμάρου Carrara και του Πεντελικού Μαρμάρου. Η φύση των επιφανειών των μαρμάρων είναι τέτοια που λαμβάνονται τιμές κάτω της υποτυπώδους ολικής μέσης τραχύτητας $Ra = 5 \mu m$, με αποτέλεσμα να μη λαμβάνονται ορθές μετρήσεις. Οι ομαλές επιφάνειες αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα στη μέτρηση της τραχύτητας που προσδίδει το ίδιο το νανοϋλικό. Εδώ μπορεί να γίνει λόγος για τις επιφάνειες των προετοιμασμένων κυβικών δοκιμών. Συγκεκριμένα, προκειμένου να εξαχθεί ένα πιο σωστό αποτέλεσμα, η διαδικασία μέτρησης της επιφανειακής τραχύτητας οφείλει να γίνεται σε κάθε δοκίμιο, στην ίδια επιφάνεια, πριν και μετά την εφαρμογή του νανοϋλικού, για πλήρη έλεγχο των αποτελεσμάτων. Ακόμη, τα δοκίμια προς εξέταση θα πρέπει να έχουν συγκεκριμένες προδιαγραφές, όσον αφορά τις διαδικασίες κοπής και λείανσης τους. Οφείλει να σημειωθεί πως λόγω των μειωμένων, σε αριθμό, δοκιμών Πεντελικού Μαρμάρου από την Ακρόπολη, δεν υπήρχε η δυνατότητα παραπάνω μετρήσεων και συνεπώς η τιμή δεν είναι τόσο ενδεικτική.

Contact Angle

Η μέτρηση της γωνίας επαφής σταγόνas-επιφάνειας εξήγαγε αποτελέσματα, που βοήθησαν την περαιτέρω κατανόηση των αποτελεσμάτων των παραπάνω τεχνικών που παρουσιάστηκαν.



ΕΙΚΟΝΑ 5.55. ΔΟΚΙΜΙΟ ΑΠΟ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ ΧΩΡΙΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΛΙΚΟΥ



ΕΙΚΟΝΑ 5.56. ΔΟΚΙΜΙΟ ΑΠΟ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΛΙΚΟΥ (ΣΤΑΓΟΝΑ-ΥΔΡΟΦΟΒΙΚΟΤΗΤΑ)

Δοκίμια από Πεντελικό Μάρμαρο πριν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας



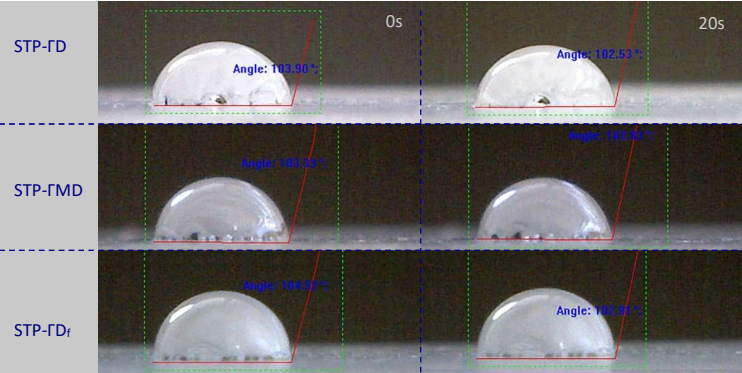
ΕΙΚΟΝΑ 5.57. ΓΩΝΙΕΣ ΕΠΑΦΗΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΠΟ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ (ΠΡΙΝ UV)

ΠΡΙΝ UV	0s	20s	ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗ
STP-GD	120,01°	118,93°	99%
STP-GMD	115,60°	112,50°	97%
STP-GDf	115,73°	112,94°	98%

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.14. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΩΝΙΩΝ ΕΠΑΦΗΣ – ΠΟΣΟΣΤΑ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ ΣΤΑΓΟΝΑΣ (ΠΡΙΝ UV)

Οι υπό μελέτη επιφάνειες του Πεντελικού Μαρμάρου εμφάνισαν ικανή υδροφοβικότητα με γωνίες επαφής άνω των 112°. Σε σχέση με τα δοκίμια από Αλφά (γωνίες επαφής άνω των 140°) και Μάρμαρο Carrara (γωνίες επαφής άνω των 115°), το Πεντελικό Μάρμαρο έρχεται με λίγο μειωμένες τιμές. Ωστόσο, η περίπτωση του νανοϋλικού STP-GD έδωσε γωνίες επαφής κοντά στις 120°, κάτι το οποίο σημαίνει πως η επιφάνεια του μαρμάρου εμφάνισε μεγαλύτερη υδροφοβικότητα στη συνεργασία της με τη σύσταση αυτού του νανοϋλικού. Από τα ποσοστά συγκράτησης της σταγόνας (άνω των 97%) στο διάστημα των 20s, λαμβάνεται ότι το σύνολο των νανοϋλικών δεν επιτρέπει την εξάπλωση του ύδατος στην επιστρωμένη επιφάνεια.

Δοκίμια από Πεντελικό Μάρμαρο μετά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας



ΕΙΚΟΝΑ 5.58. ΓΩΝΙΕΣ ΕΠΑΦΗΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΠΟ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ (ΜΕΤΑ UV)

ΜΕΤΑ UV	0s	20s	ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗ
STP-GD	103,90°	102,53°	99%
STP-GMD	103,33°	102,83°	99%
STP-GDf	104,52°	102,91°	98%

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.15. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΩΝΙΩΝ ΕΠΑΦΗΣ – ΠΟΣΟΣΤΑ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ ΣΤΑΓΟΝΑΣ (ΜΕΤΑ UV)

Συγκεντρωτικός πίνακας:

ΠΡΙΝ UV	0s	20s	ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗ	ΜΕΤΑ UV	0s	20s	ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗ
STP-GD	120,01°	118,93°	99%	STP-GD	103,90°	102,53°	99%
STP-GMD	115,60°	112,50°	97%	STP-GMD	103,33°	102,83°	99%
STP-GDf	115,73°	112,94°	98%	STP-GDf	104,52°	102,91°	98%

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.16. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΩΝΙΩΝ ΕΠΑΦΗΣ – ΠΟΣΟΣΤΑ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ

Οι γωνίες επαφής που εξάχθηκαν από τις μετρήσεις στα δοκίμια των Πεντελικών Μαρμάρων, ύστερα από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, είναι συγκριτικά χαμηλότερες σε σχέση με τις πρώτες. Αυτό το φαινόμενο παρατηρήθηκε τόσο στα δοκίμια από Αλφά, όσο και στα δοκίμια από Μάρμαρο Carrara. Οι διακυμάνσεις των παραπάνω γωνιών κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα, γεγονός που εκδηλώνει αλλαγή των ιδιοτήτων του υλικού, η οποία έρχεται με την πάροδο του χρόνου, για αυτό προέκυψαν και οι όποιες μειώσεις στα τρία είδη ασβεστόλιθων. Ωστόσο, είναι σωστό να ειπωθεί πως οι επιφάνειες παραμένουν υδρόφοβες με γωνίες επαφής άνω των 102°. Ακόμη, και στην περίπτωση του Πεντελικού Μαρμάρου παρατηρείται να έχουν βάση οι μετρήσεις του χρωματόμετρου, καθώς με την αλλαγή των ιδιοτήτων του υλικού τροποποιείται ανάλογα κι ο δείκτης ΔΕ*. Πρέπει να τονιστεί ότι μετά το πέρας 10 ημερών σε υψηλής έντασης υπεριώδη ακτινοβολία, παρατηρούνται ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά συγκράτησης της σταγόνας νερού (άνω των 98%), γεγονός που αποδεικνύει την ικανότητα εφαρμογής αυτών των νανοϋλικών ως υδρόφοβα προστατευτικά σταθερά στις επιφάνειες των μνημείων από Πεντελικό Μάρμαρο.

5.5. Αποτίμηση αποτελεσμάτων ανά τεχνική

Τα παραχθέντα νανοϋλικά είχαν ως στόχο την εξέλιξη των εφαρμογών στο τομέα της συντήρησης και τη βελτίωση των επεμβάσεων, με την προστασία υφιστάμενων δομικών υλικών. Τα νέα νανοςύνθετα εφαρμόστηκαν σε τρία είδη ασβεστόλιθων και η αποτίμηση των αποτελεσμάτων τους δείχνει ότι κάλυψαν το σκοπό για τον οποίο αναπτύχθηκαν. Παρακάτω αποτυπώνονται πιο συγκεκριμένα τα συμπεράσματα, που λήφθηκαν από την κάθε τεχνική.

Dino-Lite

Το σύνολο των λήψεων από τις επικαλυμμένες επιφάνειες, δεν εμφάνισαν ζητήματα cracking. Άρα, οι επιφάνειες των δοκιμών αποδέχθηκαν αρμονικά τα παραχθέντα υδρόφοβα νανοϋλικά. Τα αποτελέσματα, που προέκυψαν από τις λήψεις μετά την επίδραση της UV ακτινοβολίας, επίσης δεν είχαν κάποιο ζήτημα cracking στις υπό μελέτη επιφάνειες. Συνεπώς, η ηλιακή ακτινοβολία δεν επηρεάζει την ποιότητα των επικαλύψεων.

Χρωματόμετρο

Οι επιφάνειες των δοκιμών που ελέγχθηκαν, δεν εμφάνισαν στο σύνολο τους τυχόν χρωματισμούς ή αλλοιώσεις. Ο δείκτης ΔE^* ήταν σε όλες τις περιπτώσεις εντός της ζώνης ανοχής ($\Delta E^* < 5$), ενώ στις περισσότερες ήταν μικρότερος του 3, με τις αλλαγές να μην μπορούν να αντιληφθούν με γυμνό οφθαλμό. Οι διάφοροι δείκτες ΔE^* προέκυψαν από τον τρόπο εφαρμογής του υλικού, τη ποσότητα του και το υδρόφοβο μόριο, που περιείχε το νανοϋλικό κάθε φορά. Όσον αφορά τα υδρόφοβα μόρια, ανάλογα το δοκίμιο και την υπό μελέτη επιφάνεια, εμφανιζόταν και ο βαθμός συγγένειας και αποδοχής του νανοϋλικού. Ακόμη, στο σύνολο των μετρήσεων των τριών ασβεστόλιθων, παρατηρήθηκε κοινή διαφοροποίηση στους λαμβανόμενους δείκτες πριν την UV ακτινοβολία και στους δείκτες μετά την UV ακτινοβολία με το σύνολο των μετρήσεων να είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων για επέμβαση.

FTIR

Η μελέτη μέσω υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) απέδειξε την πυριτική σύσταση και τον υδροφοβικό χαρακτήρα των επιστρωμένων επιφανειών των δοκιμών και τεκμηρίωσε πως το εφαρμοσμένο νανοϋλικό δεν προσβάλλεται από την επίδραση της υπερύθρου ακτινοβολίας.

Τραχύμετρο

Οι μετρήσεις της επιφανειακής τραχύτητας των δοκιμών πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την εξαγωγή πληροφοριών τόσο για την υφή της υπό μελέτη επιφάνειας, όσο και για το τι προσδίδει σε αυτή το υφιστάμενο νανοϋλικό. Αυτό που μπορεί να αναφερθεί με σιγουριά είναι ότι η ολική μέση τραχύτητα R_a , διαδραματίζει ρόλο στην υδροφοβικότητα του ασβεστόλιθου. Αλλά από τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν. Ωστόσο, στις περιπτώσεις των δύο μαρμάρων, λόγω της φύσης της επιφάνειάς τους, δεν ήταν δυνατό να διευκρινιστεί σε τι βαθμό επηρεάζεται η υπό μελέτη επιφάνεια.

Scotch Tape

Στις δοκιμές για πιθανή απώλεια υλικού που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο scotch tape, η απώλεια ήταν αμελητέα και για αυτό δεν παρουσιάζονται οι μετρήσεις.

Contact Angle

Οι γωνίες επαφής που παρουσιάστηκαν παραπάνω, αποδεικνύουν πως τα παραχθέντα νανοϋλικά δημιουργούν υδρόφοβες επιφάνειες με την επιστροφή τους. Στην αρχή των επιστροφών παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες γωνίες επαφής, σε σχέση με τις γωνίες επαφής που υπολογίστηκαν μετά από ένα χρονικό διάστημα και μετά από την επίδραση της υπερύθρου ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην εξέλιξη της διαδικασίας Sol-Gel και στα στάδια της Υδρόλυσης και της Συμπύκνωσης, κατά τα οποία το υλικό λαμβάνει πιο συγκεκριμένη μορφή. Τα στάδια αυτά παίρνουν την τελική μορφή τους με την πάροδο του χρόνου κι επομένως για αυτό εμφανίζονται μεγαλύτερες γωνίες επαφής στην αρχή της διαδικασίας. Επιπλέον, το χημικό αντιδραστήριο TEOS, που διαδραματίζει βαρύνοντα ρόλο στον πολυμερισμό του νανοςύνθετου, είναι πολύ περισσότερο υδρόφιλο σε σχέση με το υδρόφοβο μόριο PDMS. Αυτό έρχεται να εξηγήσει και τη σχετική αδυναμία που μπορεί να παρουσιάζουν οι συνθέσεις, καθώς το TEOS έχει ποσοστό περίπου 45 % στη συνολική σύνθεση, έναντι 6 %, περίπου, για το υδρόφοβο μόριο κάθε φορά. Στο σύνολο των δοκιμών παρατηρήθηκε κοινή διαφορά με την πάροδο του χρόνου και, συνεπώς, αυτό έρχεται να επιβεβαιώσει την αλλαγή των ιδιοτήτων του νανοϋλικού στον χρόνο. Τέλος, επιτεύχθηκε ικανή υδροφοβικότητα με υψηλά ποσοστά συγκράτησης των σταγονιδίων στο σύνολο των περιπτώσεων.

Συνοψίζοντας, τα νανοϋλικά που παράχθηκαν, παρέχουν προστασία στα δομικά υλικά με την αδιαβροχοποίηση των επιφανειών τους, ενώ ταυτόχρονα δεν τις μεταβάλλουν αισθητικά. Κοινό χαρακτηριστικό των νανοϋλικών είναι η αποτροπή του εγκλωβισμού της υγρασίας. Καταλήγοντας, η εφαρμογή των νέων νανοϋλικών και τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν από αυτή, τα ανάγει σε υλικά που συμμορφώνονται στις απαιτήσεις των επεμβάσεων σε μνημεία, ενώ παράλληλα μπορούν να καθιστούν υποψήφια για βιομηχανική παραγωγή με το ενεργειακό αποτύπωμά τους να είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα υλικά αυτά αναπτύχθηκαν με σκοπό τη δυνατότητα εφαρμογής τους στο πεδίο της Συντήρησης της Αρχιτεκτονικής και Πολιτιστικής Κληρονομιάς, όπου η κάθε επέμβαση πραγματοποιείται υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις, προκειμένου να περιοριστούν ανεπιθύμητα αποτελέσματα όπως μικρο-ρωγμές και αλλοίωση χρωμάτων. Ακόμη, ρόλο διαδραμάτισε η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, που απαίτησε η παραγωγή τους, ούτως ώστε να μπορούν να προταθούν και σε επίπεδο βιομηχανικής κλίμακας. Πιο συγκεκριμένα:

- Αναπτύχθηκαν τρεις συνθέσεις ως εξέλιξη προϋπαρχόντων νανοϋλικών, με τη προσθήκη ενός αντιδραστηρίου, που βοήθησε στην παραγωγή πιο ανθεκτικών πηκτωμάτων με την εξασφάλιση πιο αργής εξάτμισης και λιγότερων πλευρικών πιέσεων κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. Για τη σύνθεσή τους δεν απαιτήθηκε η χρήση ενεργοβόρου ή εξειδικευμένου τεχνολογικού εξοπλισμού (π.χ. θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες), μειώνοντας έτσι σημαντικά την ενεργειακή κατανάλωση. Επιλέχθηκαν μη-τοξικές πρώτες ύλες, ενώ αποφεύχθηκε η χρήση επικίνδυνων ουσιών τόσο για το χρήστη, όσο και για το περιβάλλον.
- Επιτεύχθηκε ανθεκτικότητα στο σύνολο των νέων πηκτωμάτων, ακόμη και στις περιπτώσεις προσθήκης νανοσωματιδίων SiO_2 , που είχε παρατηρηθεί έντονα το ζήτημα του cracking.
- Τα νέα νανოსύνθετα υλικά εκπλήρωσαν βασικές απαιτήσεις, όπως συνεκτικότητα, ομοιογένεια και διαφάνεια, αποδεκτούς χρόνους ζελατινοποίησης (5-10 μέρες) και απαλλαγή από μικρο-ρωγμές στα τελικά ξηροπηκτώματα, τα οποία επιβεβαιώθηκαν από τις τεχνικές DIno-Lite, SEM, TEM μικροσκοπία και φασματοσκοπία FTIR.
- Σημαντικό στοιχείο αποτέλεσε η δημιουργία πηκτωμάτων με τις επιθυμητές ιδιότητες σε ανοιχτά δοχεία, δεδομένο που δείχνει πως τα υλικά παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στις εξωτερικές μεταβολές του χώρου (εσωτερικού – εξωτερικού).
- Τα παραχθέντα νανοϋλικά αποτελούν τρεις συνθέσεις που διαφέρουν στον υδροφοβικό τους παράγοντα.
- Η μελέτη μέσω των τεχνικών SEM και TEM εξήγαγαν αντιπροσωπευτικές απεικονίσεις των νανოსύνθετων υμενίων, οι οποίες έδειξαν την ομοιομορφία του νανοϋλικού STP-GD, αλλά και την παρουσία κρυσταλλικών σχηματισμών οφειλόμενων στην παρουσία του αντιδραστηρίου TEOS.
- Η τεχνική TEM απέδειξε ότι τα παραχθέντα υλικά αποτελούν προϊόντα της Νανοτεχνολογίας.

Συνολικά, τα νέα τροποποιημένα νανοϋλικά δρουν προστατευτικά στα δομικά υποστρώματα, προσδίδοντάς τους εκτεταμένη αδιαβροχοποίηση.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Βάσει των αποτελεσμάτων της παρούσας ερευνητικής εργασίας προτείνεται μελλοντικά:

- Η μελέτη τροποποίησης των συνθέσεων με πιθανή αύξηση του υδρόφοβου μορίου, προκειμένου να αυξηθεί ο υδρόφοβος χαρακτήρας των επιφανειών.
- Η μελέτη δημιουργίας κρυσταλλικών σχηματισμών Quartz από τον πολυμερισμό του αντιδραστηρίου TEOS και η επιρροή τους στην υδροφοβικότητα.
- Η μελέτη εκ νέου των συνθέσεων με διάφορες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων SiO_2 , για περαιτέρω έρευνα της υπερυδροφοβικότητας.
- Η μελέτη της επιφανειακής τραχύτητας σε πλήθος δοκιμών τόσο σε ξεχωριστά είδη, όσο και στο ίδιο είδος, προκειμένου να εξαχθούν πιο αντιπροσωπευτικά και επιβεβαιωμένα αποτελέσματα.
- Να γίνει εφαρμογή in situ των υλικών, για τη μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών σε πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες.
- Περαιτέρω ανάπτυξη του υλικού για καλύτερη συγκράτηση από ανθρακικά υποστρώματα και κυρίως του Πεντελικού Μαρμάρου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abdellatif, A. A.** (2010, December). Towards sustainable architecture with nanotechnology. *Conference: Al Azhar Engineering Eleventh International Conference Faculty of Engineering, Ref. A(No.154)*. Cairo: Housing and Building National Research Center.
- Alessandrini, G., Aglietto, M., Castelvetro, V., Ciardelli, F., Peruzzi, R., & Toniolo, L.** (2000). Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellent coating materials for stone. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.76(No.6), 962–977.
- Atkinson, W. I.** (2004). *Nanocosm—Nanotechnology and the Big Changes Coming from the Inconceivably Small*; AMACOM.
- Avdelidis, P. N., Moropoulou, A., & Theoulakis, P.** (2003). Detection of water deposits and movement in porous materials by infrared imaging. *Infrared Physics & Technology*(44(3)).
- Babuka, H.** (2016, November). Application of Nanotechnologies in Sustainable Architecture. *Conference: Fourth Student Conference "Energy Efficiency and Sustainable Development" - SCEESD*.
- Bhushan, B.** (2004). *Handbook of Nanotechnology*. Springer.
- Bhushan, B.** (2009). Biomimetics: Lessons from Nature--an Overview. *Philosophical Transactions of the Royal Society, A*(No.367), 1445-1486.
- Brinker, J. C., & Scherer, W. G.** (2013). Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. *Academic press*.
- Brown, D. P.** (1999). *Transmission Electron Microscopy—A Textbook for Materials Science*. Springer.
- Brown, E. G.** (2001). How Minerals React with Water. *Science*(294(5540)).
- Cappitelli, F., Nosanchuk, J. D., Casadevall, A., Toniolo, L., Brusetti, L., Florio, S., Sorlini, C.** (2007). Synthetic consolidants attacked by melanin-producing fungi: case study of the biodeterioration of Milan (Italy) cathedral marble treated with acrylics". *Applied and environmental microbiology*, Vol. 73(No.1), 271-277.
- CEN.** (2010, September). Conservation of cultural property - Test methods - Colour measurement of surfaces. (UNI, Επ.μ.) Brussels.
- Chiantore, O., & Lazzari, M.** (2001). Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers. *Polymer*, Vol.42(No.1), 17-27.
- Collinson, M. M.** (2002). Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials. *Trends in analytical chemistry*, Vol.21.
- D'Arienzo, L., Scarfato, P., & Incarnato, L.** New polymeric nanocomposites for improving the protective and consolidating efficiency of tuff stone. *Journal of Cultural Heritage*, Vol.9(No.3), 253–260.
- Dimethyl sulfoxide.**.. Ανάκτηση από Wikipedia:
https://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_sulfoxide

- Dimethyl Sulfoxide (DMSO).** (2014). Ανάκτηση από GAYLORD CHEMICAL: <https://www.gaylordchemical.com>
- Dino Lite Digital Microscope.** (2016). Ανάκτηση από https://www.dino-lite.com/products_detail.php?index_m1_id=9&index_m2_id=10&index_id=37
- Doehne, E., & Price, C.** (2010). *Stone Conservation, An Overview of Current Research* (2nd Edition). Los Angeles: Getty Publications.
- Egerton, R.** (2006). *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science & Business Media.
- Gasman, L.** (2006). *Nanotechnology Applications and Markets*. Boston: Artech: e-book. ebrary (database).
- Goudie, S. A., & Viles, A. H.** (1997). *Salt Weathering Hazards*. Chichester: WILEY.
- Hall, C., & Hoff, D. W.** (2002). *Water Transport in Brick, Stone and Concrete*. Taylor & Francis.
- Jenkins, D. I., & Middleton, P. A.** (1988). *Paint on Parthenon Sculptures: Part Two - Scientific Aspects*. The Annual of the British School at Athens.
- Kapetanaki, K., Vazgiouraki, E., Stefanakis, D., Fotiou, A., Anyfantis, G. C., García-Lodeiro, I., Maravelaki, P.** (2020, February 07). TEOS Modified With Nano-Calcium Oxalate and PDMS to Protect Concrete Based Cultural Heritage Buildings. *frontiers in Materials*, Vol.7(No.16), 1-13.
- Kapridaki, C., & Maravelaki-Kalaitzaki, P.** (2013). TiO₂-SiO₂-PDMS Nano-Composite Hydrophobic Coating with Self-Cleaning Properties for Marble Protection. *Prog. Org. Coatings*, Vol.76, 400-410.
- Kapridaki, C., Pinho, L., Mosquera, J. M., & Maravelaki-Kalaitzaki, P.** (2014). Producing Photoactive, Transparent and Hydrophobic SiO₂-crystalline TiO₂ Nanocomposites at Ambient Conditions with Application as Self-Cleaning Coatings. *Appl. Catal. B Environ.*, Vol.156-157, 416-427.
- Karapanagiotis, I., & Hosseini, M.** (2018). Superhydrophobic Coating for the protection of Natural. Στο *Advanced Materials for the Conservation of Stone* (1-20). Springer International Publishing.
- Karkare, M.** (2008). *Nanotechnology: Fundamentals and Applications*. I.K. International Pvt. Ltd.
- Khallaf, M. K., El-Midany, A. A., & El-Mofty, S. E.** (2001). Influence of acrylic coatings on the interfacial, physical, and mechanical properties of stone-based monuments. *Progress in Organic Coatings*, Vol.72(No.3), 592-598.
- Kickelbick, G.** (2004). Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.43(No.3), 3102-3104.
- Kirkland, J. E.** (2010). *Advanced Computing in Electron Microscopy*. Springer Science & Business Media.
- Krumbein, E. W.** (2002). Patina and cultural heritage – a geomicrobiologist’s perspective. (In Proceedings of the 5th European Commission Conference). Cracow: Cultural Heritage Research: a Pan European Challenge.
- Lawes, G.** (1987). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*.
- Levit, N., & Tepper, G.** (2004). Supercritical CO₂-assisted electrospinning. *The Journal of Supercritical Fluids*(Vol.31), 329-333.
- Li, G.** (2004). Properties of High-Volume Fly Ash Concrete Incorporating Nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*, Vol.34, 1043-1049.
- Lin, Y., Yao, Y., Yang, X., Wei, N., Li, X., Gang, P., Wu, D.** (2008). Preparation of poly(ether sulphone) nanofibers by gas-jet electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*(Vol.107), 909-917.
- Liu, W., Yao, Y., Lin, Y., Wong, B., Luo, Y., Li, N., Niu, A.** (2009). Electrospinning assisted by gas jet for preparingultrafine poly(vinyl alcohol) fibers. *Iranian Polymer Journal*, Vol.18(No.1), 89-96.
- Ma, M., & Hill, R. M.** (2006). Superhydrophobic surfaces. *Current Opinion in Colloid &Interface Science*, Vol.11, 193-202.
- Ma, Z., Gao, J., Huai, Y., Guo, J., Deng, Z., & Suo, J.** (2008). Preparation and Characterization of Inorganic–Organic Hybrid proton Exchange Membranes Based on Phosphorylated PVA and PEG-Grafted Silica particles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.48(No.3), 267-271.
- Manoudis, P. N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., & Panayiotou, C.** (2008). Superhydrophobic composite films produced on various substrates. *Langmuir*, Vol.24(No.19), 11225–11232.
- Maravelaki-Kalaitzaki, P.** (2005, March 14). Black Crusts and Patinas on Pentelic Marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): Characterization and Origin. *Analytica Chimica Acta*, σσ. 187-198. doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.10.065>
- Maravelaki-Kalaitzaki, P., Kallithrakas-Kontos, N., Korakaki, D., Agioutantis, Z., & Maurigiannakis, S.** (2006). Evaluation of silicon-based strengthening agents on porous limestones. *Journal of Cultural Heritage*, Vol.8, 1-6.
- Maynard, R. L.** (1996). *The Merck Index* (12th edition). New York.
- Mazzola, M., Frediani, P., Bracci, S., & Salvini, A.** (2003). New strategies for the synthesis of partially fluorinated acrylic polymers as possible materials for the protection of stone monuments. *European Polymer Journal* , Vol.39(No.10), 1995-2003.
- Milea, A. C., Bogatu, C., & Duta, A.** (2011). The Influence of Parameters in Silica Sol-Gel Process. (University of Brasov, Επ.μ.) *Bulletin of TheTransilvania*, 4(Vol.53).
- Moropoulou, A., Bisbikou, K., Torfs, K., Van Grieken, R., Zezza, F., & Macri, F.** (1998, March). Origin and growth of weathering crusts on ancient marbles in industrial atmosphere. *Atmospheric Environment*(Vol. 32).

Pennycook, J. S., & Nellist, D. P. (2011). *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*. Springer Science & Business Media.

Pinho, L., Elhaddad, F., Facio, D. S., & Mosquera, M. J. A novel TiO₂-SiO₂ nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material. *Applied Surface Science*, 389-396.

Powers, C. T. (1955). BASIC CONSIDERATIONS PERTAINING TO FREEZING-AND THAWING TESTS. (ASTM, Επιμ.) Ανάκτηση από <https://www.astm.org>

Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., & Ma, Z. (2005). *An introduction to electrospinning and nanofibers*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

Revie, W. R. (28 March 2011). *Uhlig's Corrosion Handbook* (3rd Edition). WILEY.

Rodrigues, D. J., & Pinto, F. A. (2008). Stone consolidation: The role of treatment procedures. (J. o. Heritage, Επιμ.) *ScienceDirect*, Vol.9(No.1), 38-53.

Sanchez, F., & Sobolev, K. (2010). Nanotechnology in Concrete - A Review. *Construction and Building Materials*, Vol.24(No.11), 2060-2071.

Scalarone, D., Lazzari, M., & Chiantore, O. (2012). Acrylic protective coatings modified with titanium dioxide nanoparticles: Comparative study of stability under irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, Vol.97(No.11), 2136-2142.

Scheerder, J., Visscher, N., Nabuurs, T., & Overbeek, A. (2005). Novel, water-based fluorinated polymers with excellent antigraffiti properties. *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol.2(No.8), 617-625.

Scheerer, S., Ortega-Morales, O., & Gaylarde, C. (2009, February 7). Microbial deterioration of stone monuments-an updated overview. *Advances in Applied Microbiology*(Chapter 5).

Scherer, G. W., & Wheeler, G. S. (2009). Silicate consolidants for stone. *Key Engineering Materials*, Vol.391, 1-25.

Schmidt, H. (1985). New Type of Non-Crystalline Solids Between Inorganic and Organic Materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.73(No.1), 681-691.

Schmidt, K. H., Geiter, E., Mennig, M., Krug, H., Becker, C., & Winkler, P. R. (1998). The Sol-Gel Process for Nano-Technologies: New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties. *Journal of sol-gel science and technology*, 13(Vol.39), 1-3.

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (April 2016). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* (3rd ed.). WILEY.

Selwitz, C. (1992). *Epoxy Resins in Stone Conservation*. Los Angeles: Getty Publications.

Shen, Z., Thompson, B. E., & McHugh, M. A. Elctrospinning in near-critical CO₂. *Macromolecules*, Vol.39, 8553-8555.

Sobolev, K., & Ferrada-Gutiérrez, M. (2005). How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 2. *American Ceramic Society Bulletin*, Vol.11, 16-19.

The Sol-Gel Getaway. (2000). Ανάκτηση από <http://www.solgel.com/>.

Trapalis, C. C., Keivanidis, P., Kordas, G., Zaharescu, M., Crisan, M., Szatvanyi, A., & Gartner, M. (2003). TiO₂(Fe³⁺) nanostructured thin films with antibacterial properties. *Thin Solid Films*, Vol.433, 186-190.

Vazquez-Calvo, C., de Buergo, A. M., & Fort, R. (2007). Overview of Recent Knowledge of Patinas on Stone Monuments: The Spanish Experience. *Geological Society London Special Publications*.

Verganelaki, A., Kapridaki, C., & Maravelaki-Kalaitzaki, P. (2015). Modified tetraethoxysilane with nanocalcium oxalate in one-pot synthesis for protection of building materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.54, 7195-7206.

Webster, A., & May, E. (2006). Bioremediation of weathered-building stone surfaces. *Trends in Biotechnology*(24(6)), 255-260.

Wendler, E., Klemm, D. D., & Sneathlge, R. (1991). New Materials and Approaches for the Conservation of Stone. *Proceedings from Fifth International Conference on Durability of Building Materials and Components*.

Wheeler, G. (2005). *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*. Los Angeles: Getty Publications.

Williams, B. D., & Carter, B. C. (1996). *The Transmission Electron Microscope*. Springer Us.

Winkler, M. E. (1973). *Stone: properties, durability in man's environment*. New York: Springer-Verlag.

Winkler, M. E. (1997). *Stone in Architecture: Properties, Durability*. Berlin: Springer-Verlag.

Winkler, M. E. (August 1968). Frost damage to stone and concrete: geological considerations. *Engineering Geology*(Vol(2) Issue 5).

Yao, W., Li, Y., & Huang, X. (2014). Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties. *Polymer*, Vol.55(No.24), 6197-6211.

Yarin, A. L., Koombhangse, S., & Reneker, D. H. (2001). Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics*, Vol.90, 4836-4846.

Αλέξανδρου, Π. (2013). ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΟΒΩΝ/ΥΔΑΤΟΑΠΟΘΗΤΙΚΩΝ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΛΥΜΑΤΟΣ ΠΗΚΤΗΣ (SOL-GEL) ΚΑΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ. Θεσσαλονίκη: ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ".

Βαλαβανίδης, Θ., & Ευσταθίου, Κ.. *Η χημική ένωση του μήνα*. Ανάκτηση από Ενώσεις του μήνα: http://195.134.76.37/chemicals/chem_DMSO.htm#01

Βεργανέλακη, Α. (2015). ΒΙΟΜΙΜΗΤΙΚΑ, ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΝΑΝΟ-ΣΥΝΘΕΤΑ ΚΑΙ ΜΗ ΤΟΞΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΕΣ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΕ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ. Χανιά: Διδακτορική διατριβή, Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών Πολυτεχνείου Κρήτης, Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης & Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας.

Βιάζης, Α. Γ. (1995). *Τεχνολογία Δομικών Υλικών*. Αθήνα.

Βλαντή, Β. (2017). Ηλεκτρολυτική παρασκευή απλών και σύνθετων επικαλύψεων Zn-Ni και Zn-Ni/ZrO₂ με και χωρίς την παρουσία Βουτινο-2-διόλης 1,4. Μελέτη ηλεκτροχημικής διάβρωσης συστημάτων. *Διπλωματική Εργασία*. ΕΜΠ.

Θεουλάκης, Π. (2014). Η ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΛΙΘΩΝ ΣΤΑ ΜΝΗΜΕΙΑ – ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ. *ΔΙΑΛΕΞΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΛΙΘΟΥ*. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ. Ανάκτηση από <https://eclass.uniwa.gr/modules/document/file.php/SAET140/ΔΙΑΛΕΞΕΙΣ/ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ%20ΛΙΘΟΥ.pdf>

Κατριδάκη, Χ. Μ. (2015). ΕΛΕΓΧΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΣΤΕΡΕΩΤΙΚΩΝ ΛΙΘΟΥ ΜΕ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ. *ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ*. Διδακτορική διατριβή, Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών Πολυτεχνείου Κρήτης, Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης & Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας.

Κορωναίος, Α. Γ., & Πουλάκος, Ι. Γ. (2006). *Τεχνικά Υλικά* (Τόμ. 4). Αθήνα: Ε.Μ.Π.

Κοτσώνη, Α. (2019, ΙΟΥΝΙΟΣ). ΚΑΙΝΟΤΟΜΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ, ΜΑΡΜΑΡΩΝ ΚΑΙ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ. *ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ*. ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ.

Λαμπρόπουλος, Ν. Β. (1995). *Διάβρωση και συντήρηση της πέτρας*. Εκδόσεις Παπασωτηρίου.

Λεγάκις, Α. Α. (1992). *Δομικά Υλικά* (Τόμ. 1). Αθήνα: Ίδρυμα Ευγενίδου, Βιβλιοθήκη του Τεχνικού.

Μανούδης, Ν. (2009). Μελέτη και αξιολόγηση προστατευτικών επιστρώσεων για την επιφανειακή συντήρηση και προστασία μνημείων πολιτισμού. *Διδακτορική Διατριβή*. (Ε. Φ. Τομέας Χημείας, Επιμ.) Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Μαραβελάκη, Π. (2012). Αρχές επεμβάσεων συντήρησης. *Σημειώσεις μαθήματος*.

Μαραβελάκη, Π. (2016, Νοέμβριος). *Σημειώσεις Μαθήματος Φθοράς και Συντήρησης Δομικών Υλικών Μνημείων & Αρχιτεκτονικών Επιφανειών*. Χανιά: Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών Πολυτεχνείου Κρήτης.

Μοροπούλου, Α., & Καρόγλου, Μ... Η επίδραση του νερού. Αναρριχόμενη υγρασία. Τεχνικές και μέθοδοι αντιμετώπισης. *Διάλεξη-Έργο Ανοικτών Ακαδημαϊκών Θεμάτων*. Ε.Μ.Π. Δ.Π.Μ.Σ. «Προστασία Μνημείων».

Μπούρας, Χ., & Φιλιππίδης, Δ. (2013). *ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ*. ΑΘΗΝΑ: ΕΚΔΟΤΙΚΟΣ ΟΙΚΟΣ ΜΕΛΙΣΣΑ.

Νομικός, Μ. Ε. (2004). *ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΗ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΚΤΙΡΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΟΛΩΝ Μεθοδολογία-Εφαρμογές*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις ΓΙΑΧΟΥΔΗ.

Παπανικολάου, Ε. (2016). Διερεύνηση των αιτιών διάβρωσης των δομικών λίθων από τα ιερά της Δήμητρας και του Ασκληπιού στο Δίον. *Διδακτορική Διατριβή*. Θεσσαλονίκη: ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ.

Πετούση, Δ. (2011). Ανάπτυξη Φωτοαποκρίσιμων Πολυμερικών Επιφανειών. *ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ*. Θεσσαλονίκη: ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ".

ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ, Κ. (2013). ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΡΟΗΣ ΣΕ ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΟΒΑ ΚΑΙ ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΙΛΑ ΜΙΚΡΟΚΑΝΑΛΙΑ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΑΝΑΜΙΚΤΕΣ. ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΡΕΥΣΤΩΝ.

Σκουλικίδης, Θ. (2000). *Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων*. Ηράκλειο: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ.

Σκουλικίδης, Θ., & Βασιλείου, Π. (2007). *Διάβρωση και προστασία υλικών*. Αθήνα: Συμεών.

Σπυρέλλης, Ν. (1997). *Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ.

Τριανταφύλλου, Α. Χ. (Σεπτέμβριος 2017). *Δομικά Υλικά*. Πάτρα: Εκδόσεις GOTSIS.

Χριστοδούλου, Α. (2018, Νοέμβριος). ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Zn-Ni/TiO₂, Zn-Ni/Al₂O₃ και Zn-Ni/TiO₂+Al₂O₃ ΕΠΙ ΧΑΛΥΒΑ Ο-6 ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ. *Διπλωματική Εργασία*. ΕΜΠ.

ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνες

ΕΞΩΦΥΛΛΟ. Ανάκτηση από:
<https://chang.wordpress.ncsu.edu/research/nanostructure-design/>
ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

I - Ο ρόλος της προστασίας στην δημιουργία και την εξέλιξη των υλικών

ΕΙΚΟΝΑ 1.1. Ανάκτηση από:
<https://www.abcworldwidestone.com/product/pentelikon/>

ΕΙΚΟΝΑ 1.2. Ανάκτηση από:
<https://www.sketchuptextureclub.com/textures/architecture/bricks/special-bricks/special-brick-texture-seamless-00461>

ΕΙΚΟΝΑ 1.3. Ανάκτηση από:
<https://www.sketchuptextureclub.com/textures/architecture/concrete/bare/clean-walls/concrete-bare-clean-texture-seamless-19549>

ΕΙΚΟΝΑ 1.4. Ανάκτηση από:
<https://www.sketchuptextureclub.com/textures/architecture/wood/raw-wood/raw-wood-pbr-texture-seamless-21751>

ΕΙΚΟΝΑ 1.5. Ανάκτηση από:
<https://www.sketchuptextureclub.com/textures/materials/metals/basic-metals/aluminium-scratch-metal-texture-seamless-09745>

ΕΙΚΟΝΑ 1.6. Ανάκτηση από:
https://www.iccrom.org/sites/default/files/ICCROM_14_ARCLabHandbook00_en.pdf
(σελ: 9)

ΕΙΚΟΝΑ 1.7. Ανάκτηση από:
https://www.researchgate.net/figure/Cross-section-of-a-typical-yellowish-natural-calcium-oxalate-patina-on-a-marble-monument_fig3_42107354

ΕΙΚΟΝΑ 1.8. Ανάκτηση από:
https://cdn.rentokil.com/content/local/gb-pc/images/desktop/main_risingdamp_main.jpg

ΕΙΚΟΝΑ 1.9.:
Θεουλάκης, Π. (2014). Η ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΛΙΘΩΝ ΣΤΑ ΜΝΗΜΕΙΑ – ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ. ΔΙΑΛΕΞΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΛΙΘΟΥ. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ. Ανάκτηση από <https://eclass.uniwa.gr/modules/document/file.php/SAET140/ΔΙΑΛΕΞΕΙΣ/ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ%20ΛΙΘΟΥ.pdf> (σελ. 45)

ΕΙΚΟΝΑ 1.10.:

Θεουλάκης, Π. (2014). Η ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΛΙΘΩΝ ΣΤΑ ΜΝΗΜΕΙΑ – ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ. ΔΙΑΛΕΞΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΛΙΘΟΥ. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ. Ανάκτηση από <https://eclass.uniwa.gr/modules/document/file.php/SAET140/ΔΙΑΛΕΞΕΙΣ/ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ%20ΛΙΘΟΥ.pdf> (σελ.64)

ΕΙΚΟΝΑ 1.11.-1.12.:

Θεουλάκης, Π. (2014). Η ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΛΙΘΩΝ ΣΤΑ ΜΝΗΜΕΙΑ – ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ. ΔΙΑΛΕΞΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΛΙΘΟΥ. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ. Ανάκτηση από <https://eclass.uniwa.gr/modules/document/file.php/SAET140/ΔΙΑΛΕΞΕΙΣ/ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ%20ΛΙΘΟΥ.pdf> (σελ. 33-34)

ΕΙΚΟΝΑ 1.13.-1.14.:

Θεουλάκης, Π. (2014). Η ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΛΙΘΩΝ ΣΤΑ ΜΝΗΜΕΙΑ – ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ. ΔΙΑΛΕΞΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΛΙΘΟΥ. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ. Ανάκτηση από <https://eclass.uniwa.gr/modules/document/file.php/SAET140/ΔΙΑΛΕΞΕΙΣ/ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ%20ΛΙΘΟΥ.pdf> (σελ.42)

ΕΙΚΟΝΑ 1.15.:

Μαραβελάκη, Π. (2012). Αρχές επεμβάσεων συντήρησης. Σημειώσεις μαθήματος. (σελ.6)

ΕΙΚΟΝΑ 1.16.:

Θεουλάκης, Π. (2014). Η ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΛΙΘΩΝ ΣΤΑ ΜΝΗΜΕΙΑ – ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ. ΔΙΑΛΕΞΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΛΙΘΟΥ. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ. Ανάκτηση από <https://eclass.uniwa.gr/modules/document/file.php/SAET140/ΔΙΑΛΕΞΕΙΣ/ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ%20ΛΙΘΟΥ.pdf> (σελ.114)

ΕΙΚΟΝΑ 1.17.:

Μαραβελάκη, Π. (2012). Αρχές επεμβάσεων συντήρησης. Σημειώσεις μαθήματος. (σελ.7)

ΕΙΚΟΝΑ 1.18. Ανάκτηση από:

https://www.icomos.org/publications/monuments_and_sites/15/pdf/Monuments_and_Sites_15_ISCS_Glossary_Stone.pdf (σελ.19)

ΕΙΚΟΝΑ 1.19. Ανάκτηση από:

https://www.icomos.org/publications/monuments_and_sites/15/pdf/Monuments_and_Sites_15_ISCS_Glossary_Stone.pdf (σελ.21)

ΕΙΚΟΝΑ 1.20. Ανάκτηση από:

https://www.icomos.org/publications/monuments_and_sites/15/pdf/Monuments_and_Sites_15_ISCS_Glossary_Stone.pdf (σελ.9)

ΕΙΚΟΝΑ 1.21.:

Μαραβελάκη, Π. (2012). Αρχές επεμβάσεων συντήρησης. Σημειώσεις μαθήματος. (σελ.8)

II - Υδροφοβικότητα υποστρωμάτων με προϊόντα της Νανοτεχνολογίας

ΕΙΚΟΝΑ 2.1. Ανάκτηση από:

<https://www.zaha-hadid.com/architecture/phaeno-science-centre/>, φωτογράφος Werner Huthmacher

ΕΙΚΟΝΑ 2.2. Ανάκτηση από:

<https://www.zaha-hadid.com/architecture/phaeno-science-centre/>, φωτογράφος Werner Huthmacher

ΕΙΚΟΝΑ 2.3. Ανάκτηση από:

https://en.wikipedia.org/wiki/File:Surface_tension.svg

ΕΙΚΟΝΑ 2.4. Ανάκτηση από:

<https://i.ytimg.com/vi/Sliv-hkRvZE/maxresdefault.jpg>

ΕΙΚΟΝΑ 2.5. Ανάκτηση από:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/cs/c5cs00438a>

ΕΙΚΟΝΑ 2.6. Ανάκτηση από:

<https://www.properla.co.uk/lotus-effect/>

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

III - Ανάλυση συνθέσεων (STP-ΓD, STP-ΓMD, STP-ΓD₁)

ΕΙΚΟΝΑ 3.1.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

IV - Χαρακτηρισμός και μελέτη των νανοσύνθετων υλικών

ΕΙΚΟΝΑ 4.1.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 4.2.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 4.3.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 4.4.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 4.5.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 4.6.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 4.7. Ανάκτηση από:

https://www.dino-lite.com/products_detail.php?index_m1_id=9&index_m2_id=10&index_id=37

ΕΙΚΟΝΑ 4.8. Ανάκτηση από:

https://www.dino-lite.com/products_detail.php?index_m1_id=9&index_m2_id=10&index_id=37

ΕΙΚΟΝΑ 4.9. Ανάκτηση από:

https://www.researchgate.net/profile/Carl_Andersen2/publication/258452774/figure/fig4/AS:468995896811524@1488828743307/Illustration-CIELAB-color-space.png

ΕΙΚΟΝΑ 4.10. Ανάκτηση από:
<https://www5.konicaminolta.eu/fileadmin/migrated/pics/CM-2600.jpg>

ΕΙΚΟΝΑ 4.11. Ανάκτηση από:
<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/912A0760#/912A0760>

ΕΙΚΟΝΑ 4.12. Ανάκτηση από:
<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/912A0760#/912A0760>

ΕΙΚΟΝΑ 4.13.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 4.14.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 4.15. Ανάκτηση από:
<https://www.diavite.com/en/compact-ii/>

ΕΙΚΟΝΑ 4.16. Ανάκτηση από:
<https://www.diavite.com/en/compact-ii/>

ΕΙΚΟΝΑ 4.17.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 4.18.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 4.19.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 4.20.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 4.21. Ανάκτηση από:
<https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/hydrophobic-surface>

ΕΙΚΟΝΑ 4.22. Ανάκτηση από:
<https://www.gla.ac.uk/schools/ges/research/researchfacilities/isaac/services/scanningelectronmicroscopy/>

ΕΙΚΟΝΑ 4.23. Ανάκτηση από:
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/ee/STEM_fig.png/800px-STEM_fig.png

V - Αποτελέσματα νανοϋλικών ως προστατευτικά δομικών υλικών

ΕΙΚΟΝΑ 5.1.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.2.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.3.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.4.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.5.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.6.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.7.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.8.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.9.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.10.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.11.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.12.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.13.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.14.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.15.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.16.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.17.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.18.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.19.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.20.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.21.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.22.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.23.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.24.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.25.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.26.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.27.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.28.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.29.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.30.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.31.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΙΚΟΝΑ 5.32.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΙΚΟΝΑ 5.33.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.34.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.35.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.36.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.37.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.38.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.39.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.40.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.41.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.42.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.43.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.44.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.45.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.46.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.47.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.48.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.49.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.50.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.51.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.52.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.53.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.54.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.55.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.56.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.57.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

ΕΙΚΟΝΑ 5.58.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΡΧΕΙΟ

Σχήματα – Πίνακες

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

I - Ο ρόλος της προστασίας στην δημιουργία και την εξέλιξη των υλικών

ΣΧΗΜΑΤΑ 1.1.-1.4.:

Μοροπούλου, Α., & Καρόγλου, Μ.. Η επίδραση του νερού. Αναρριχόμενη υγρασία. Τεχνικές και μέθοδοι αντιμετώπισης. *Διάλεξη-Έργο Ανοικτών Ακαδημαϊκών Θεμάτων*. Ε.Μ.Π. Δ.Π.Μ.Σ. «Προστασία Μνημείων». (σελ.30), ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 1.5.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

II - Υδροφοβικότητα υποστρωμάτων με προϊόντα της Νανοτεχνολογίας

ΣΧΗΜΑ 2.1.:

Μανούδης, Ν. (2009). Μελέτη και αξιολόγηση προστατευτικών επιστρώσεων για την επιφανειακή συντήρηση και προστασία μνημείων πολιτισμού. *Διδακτορική Διατριβή*. (Ε. Φ. Τομέας Χημείας, Επ.μ.) Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. (σελ.21), ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 2.2.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

III - Ανάλυση συνθέσεων (STP–GD, STP–GMD, STP–GD₁)

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 3.1.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

IV - Χαρακτηρισμός και μελέτη των νανοσύνθετων υλικών

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1.:

https://www.dino-lite.com/products_detail.php?index_m1_id=9&index_m2_id=10&index_id=37, ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

V - Αποτελέσματα νανοϋλικών ως προστατευτικά δομικών υλικών

ΣΧΗΜΑ 5.1.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.2.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.3.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.4.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.5.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.6.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.7.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.8.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.9.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.10.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.11.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.12.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.6.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.13.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.7.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.14.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.8.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.15.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.16.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.17.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.18.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.19.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.9.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.10.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.11.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.22.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.23.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.24.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.25.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΗΜΑ 5.26.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.14.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.15.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.16.: ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2020