



## ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

«Τροποποιημένες με νανοαλούμινα ακρυλικές επιστρώσεις για την προστασία αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς και αρχιτεκτονικού διακόσμου μνημείων»

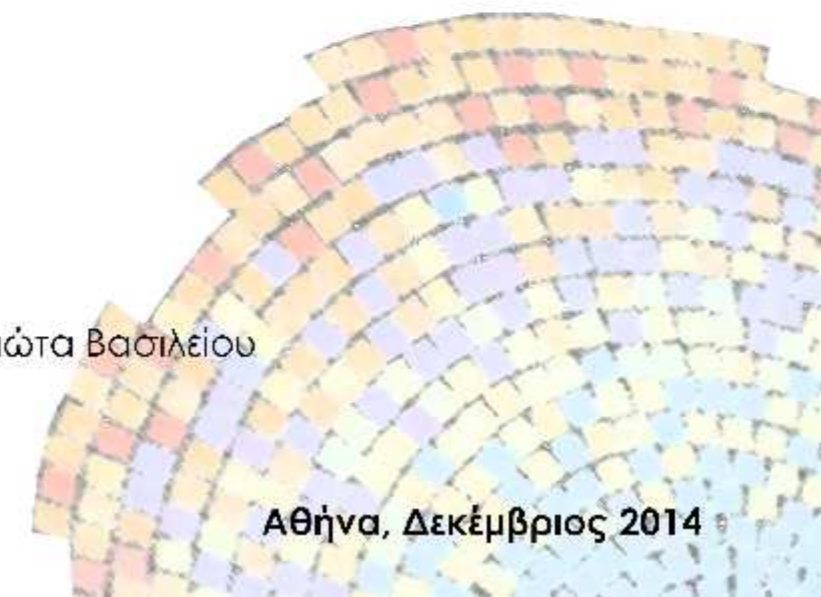
Τροποποιημένες με νανοαλούμινα ακρυλικές επιστρώσεις για την προστασία αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς και αρχιτεκτονικού διακόσμου μνημείων

ΕΜΠ, Αθήνα, 2014

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: κα Παναγιώτα Βασιλείου  
Χημικός Μηχανικός

Φοιτήτρια: Μαρία Κούρτη  
Αρχιτέκτων Μηχανικός

Αθήνα, Δεκέμβριος 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΔΠΜΣ: «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

## **ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΤΙΤΛΟΣ: «Τροποποιημένες με νανοαλούμινα ακρυλικές επιστρώσεις για την προστασία αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς και αρχιτεκτονικού διακόσμου μνημείων»**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:** ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ, Χημικός Μηχανικός

**ΦΟΙΤΗΤΡΙΑ:** ΜΑΡΙΑ ΚΟΥΡΤΗ, Αρχιτέκτων Μηχανικός

ΑΘΗΝΑ, ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2014

## ΠΡΟΟΙΜΙΟ

Ευχαριστώ θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κα Π. Βασιλείου, με την επιστημονική καθοδήγηση της οποίας πραγματοποιήθηκε η παρούσα εργασία. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω τους υποψήφιους διδάκτορες Μ. Δελαγραμμάτικα και Ό. Παπαδοπούλου, η συμβολή των οποίων υπήρξε καταλυτική για την εκπόνηση της πειραματικής διαδικασίας, αλλά και για την επίλυση προσωπικών αποριών σε όλες τις φάσεις της εργασίας.

Ευχαριστώ, τέλος, το ΔΠΜΣ «Τεχνολογία και επιστήμη Υλικών», με πρόεδρο τον Κ. Χαριτίδη, το οποίο μου έδωσε την ευκαιρία να διευρύνω το γνωστικό μου πεδίο, εμπλουτίζοντας τις γνώσεις μου στα υλικά, κάτι το οποίο συμπληρώνει τις σπουδές μου στην Αρχιτεκτονική.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	6
ABSTRACT .....	9

## **ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

<b>1. ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΜΝΗΜΕΙΟ .....</b>	<b>13</b>
1.1. Ο ορισμός του μνημείου	
1.2. Ο ρόλος του μνημείου στην κοινωνία και η ανάγκη προστασίας	
1.3. Τα συνήθη υλικά των μνημείων	
1.3.1. Φυσικά υλικά	
1.3.2. Τεχνητά υλικά	
<b>2. Η ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ .....</b>	<b>16</b>
2.1. Παράγοντες δημιουργίας και επιτάχυνσης της φθοράς	
2.1.1. Ενδογενείς παράγοντες φθοράς	
2.1.2. Εξωγενείς παράγοντες φθοράς	
2.2. Είδη φθορών και αισθητικά αποτελέσματα (παραδείγματα)	
2.2.1. Επικαθίσεις στην επιφάνεια	
2.2.2. Επιφανειακές κρούστες	
2.2.3. Αλλοιώσεις επιφάνειας και εξέλιξη σε βάθος	
2.2.4. Μηχανικές βλάβες	
<b>3. ΠΡΟΛΗΨΗ ΚΑΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ .....</b>	<b>32</b>
3.1. Ορισμοί περί επεμβάσεων στα ιστορικά μνημεία	
3.2. Η ηθική και το αντικείμενο της συντήρησης	
3.2.1. Η Χάρτα της Βενετίας	
3.2.2. Τα αντικείμενα μελέτης και η διαδικασία της συντήρησης	
3.3. Συντήρηση επιφάνειας με επικαλύψεις (προστασία)	
3.3.1. Απαιτούμενες ιδιότητες προστατευτικών επικαλύψεων	
3.3.2. Συνήθη υλικά παλιών και σύγχρονων επικαλύψεων (σύσταση)	

## **ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

<b>1. ΧΡΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ .....</b>	<b>44</b>
1.1. Εφαρμογή και απομάκρυνση των πολυμερικών επιστρώσεων	
1.2. Σταθερότητα των πολυμερικών επιστρώσεων	
1.2.1. Είδη αποικοδόμησης των πολυμερικών επιστρώσεων	
1.2.2. Πρόληψη και αντιμετώπιση της αποικοδόμησης	
1.3. Τα κυριότερα είδη πολυμερών και τα χαρακτηριστικά τους	
1.3.1. Διασταυρωμένα πολυμερή	
1.3.2. Πολυμερή του οξικού βινυλεστέρα	
1.3.3. Φθοροπολυμερή	
1.3.4. Ακρυλικά πολυμερή	
<b>2. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΩΝ ΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ .....</b>	<b>55</b>
2.1. Θερμική γήρανση των Paraloids B44, B48N, B66, B67, B72, B82	
2.2. Φωτο-οξειδωτική σταθερότητα των Paraloids B66, B67, B72, B82	
2.3. Προσθήκη n-ημιαγωγού σε επικαλύψεις πολυμερών	

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

<b>1.</b>	<b>ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ</b> .....	61
1.1.	Παρασκευή προστατευτικών επιστρώσεων	
1.2.	Προετοιμασία Δοκιμίων	
<b>2.</b>	<b>ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ</b> .....	63
2.1.	Μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων των επιστρώσεων με την προσθήκη ναυαλούμινας (γυάλινα δοκίμια)	
2.1.1.	Μέτρηση χρώματος (colour)	
2.1.2.	Μέτρηση στιλπνότητας (gloss)	
2.1.3.	Μέτρηση ημιδιαφάνειας (translucency)	
2.2.	Έλεγχος υδροφοβικότητας επιστρώσεων με μέτρηση γωνίας επαφής σταγόνας νερού (contact angle) και επιφάνειας (γυάλινα δοκίμια)	
2.3.	Έλεγχος προστασίας/αστοχίας των επιστρώσεων ως προς τη διάβρωση (μεταλλικά δοκίμια)	
2.3.1.	Αρχές των μεθόδων ποτενσιοδυναμικής πόλωση (καμπύλη Tafel) και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS)	
2.3.2.	Σχεδιασμός και συνθήκες πειράματος	
2.3.3.	Αποτελέσματα ηλεκτροχημικών μετρήσεων	
2.4.	Αλλοιώσεις των δοκιμίων μετά από παραμονή σε θάλαμο UV	
2.4.1.	Σχεδιασμός πειράματος και συνθήκες έκθεσης	
2.4.2.	Έλεγχος αλλοιώσεων υποστρώματος (πλαστικά δοκίμια)	
2.4.3.	Έλεγχος αλλοιώσεων των επιστρώσεων (δοκίμια KBr)	
<b>3.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	119
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	

**ΠΗΓΕΣ**

Βιβλιογραφία  
 Άρθρα, συνέδρια, εργασίες  
 Πηγές εικονογράφησης

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται την προστασία και συντήρηση ιστορικών μνημείων και έργων τέχνης, χρησιμοποιώντας επικαλύψεις που έχουν ως βάση πολυμερή υλικά και συγκεκριμένα Paraloid B44, B67 και B72. Σκοπός της εργασίας, είναι η δημιουργία και διερεύνηση της συμπεριφοράς διαφορετικών συστάσεων επιστρώσεων, η παρατήρηση μεταβολών στη συμπεριφορά τους μετά την προσθήκη νανοαλούμινας σε αυτές και τελικά η διεξαγωγή συμπεράσματος σχετικά με την επιλογή της πιο αποτελεσματικής σύνθεσης επίστρωσης για την προστασία μνημείων.

Το κείμενο χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη: το θεωρητικό και το πειραματικό. Το θεωρητικό μέρος αποτελείται από δύο ενότητες: το γενικό και το ειδικό θεωρητικό μέρος.

Στο **γενικό θεωρητικό μέρος** διερευνάται, αρχικά, η έννοια του «ιστορικού μνημείου», καθώς επίσης και ο ρόλος του στη σύγχρονη κοινωνία, προκειμένου να γίνουν κατανοητοί οι λόγοι προστασίας και συντήρησής τους. Γίνεται αναφορά στα συνήθη υλικά που συναντώνται στα ιστορικά μνημεία και, στη συνέχεια, στα αίτια που μπορεί να προκαλέσουν τη φθορά τους και στα αισθητικά αποτελέσματα της φθοράς τους, παραθέτοντας συγκεκριμένα παραδείγματα για κάθε είδος φθοράς. Το τελευταίο κεφάλαιο του γενικού θεωρητικού μέρους πραγματεύεται την πρόληψη και την αντιμετώπιση της φθοράς. Εδώ γίνεται λόγος, αρχικά, για την ηθική και τα αντικείμενα της συντήρησης, ενώ στη συνέχεια το κείμενο επικεντρώνεται σε ένα είδος συντήρησης, την προστασία της επιφάνειας των υλικών με επικαλύψεις. Αναφέρονται οι απαιτούμενες ιδιότητες που πρέπει να διαθέτουν οι προστατευτικές επικαλύψεις για να είναι αποτελεσματικές και καταγράφονται συνήθη υλικά παλιών και σύγχρονων επικαλύψεων, καταλήγοντας στα πολυμερή υλικά, το οποίο είναι το θέμα του ειδικού θεωρητικού μέρους.

Στο **ειδικό θεωρητικό μέρος**, λοιπόν, γίνεται αναφορά στους τρόπους εφαρμογής και απομάκρυνσης των πολυμερικών επιστρώσεων, στη σταθερότητά τους ως προς τους διαβρωτικούς παράγοντες και στους τρόπους πρόληψης και αντιμετώπισης της φθοράς τους. Στη συνέχεια, παρατίθενται οι διαφορετικές κατηγορίες πολυμερικών υλικών, οι χρήσεις και οι ιδιότητές τους, καταλήγοντας στα ακρυλικά πολυμερή. Στη συγκεκριμένη κατηγορία ανήκει και η σειρά Paraloid, τα οποία χρησιμοποιήσαμε κατά την πειραματική μας διαδικασία. Πριν την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας, έγινε αναφορά σε υπάρχουσες πειραματικές μελέτες σχετικά με τη θερμική γήρανση και την φωτο-οξείδωση των Paraloid, καθώς επίσης και σχετικά με την αλλαγή της συμπεριφοράς των πολυμερικών επιστρώσεων με την προσθήκη πιγμένων.

Στο **πειραματικό μέρος**, αρχικά, περιγράφεται η διαδικασία παρασκευής των προστατευτικών επικαλύψεων που χρησιμοποιήσαμε και η διαδικασία προετοιμασίας των διαφορετικών δοκιμών μας. Στη συνέχεια, αναλύεται η επεξεργασία των επιστρωμένων δοκιμών, με σκοπό τη διεξαγωγή μετρήσεων σχετικά με: τη μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων (χρώμα, στίλβνότητα και ημιδιαφάνεια) των επιστρώσεων με



την προσθήκη νανοαλούμινας, την ικανότητα διαβροχής των επιστρωμένων δοκιμίων (μετρώντας τη γωνία επαφής σταγόνας νερού με επιφάνεια), την αντοχή των επιστρώσεων στη διάβρωση και, τέλος, τις αλλοιώσεις των δοκιμίων μετά από παραμονή σε θάλαμο UV.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων μας οδηγεί σε συμπεράσματα σχετικά με τη συμπεριφορά των διαφορετικών συστάσεων των επιστρώσεων και την επιλογή της αποτελεσματικότερης σε κάθε μέτρηση. Η περαιτέρω εξέταση των συγκεκριμένων αλλά και διαφορετικών συστάσεων, μπορεί να οδηγήσει στο σχεδιασμό της καταλληλότερης επίστρωσης για την προστασία της εκάστοτε περίπτωσης μνημειακού υλικού.

## **ABSTRACT**

This project deals with the protection and preservation of historic monuments and works of art, using coatings based on polymeric materials and specifically Paraloid B44, B67 and B72. The aim of the project is to create different coating compositions and investigate their behavior, and also to observe the changes in their behavior after adding nano-aloumina particles to them and finally arrive at the selection of the most effective coating composition for the protection of monuments.

The text is divided into two main parts: the theoretical and the experimental. The theoretical part consists of two sections: the general and the specific theoretical part.

In the **general theoretical part** we investigated, initially, the meaning of the «historical monument», as well as its role in modern society, in order to understand the reasons of their protection and maintenance. Reference is made to the usual materials encountered in historical monuments and, afterwards, to the reasons that can cause wear and to the optical results of their deterioration, presenting specific examples for each type of damage. The last chapter of the general theoretical part deals with the prevention and treatment of wear. Here we talk, initially, about the moral and procedure of maintenance, and then the text focuses on a specific type of maintenance, the surface protection with coatings. We specify the properties required of the protective coatings in order to be effective and we recorded the most ordinary materials of both modern and old coatings, ending in polymeric materials, which are the subject of the special theoretical part.

In the **specific theoretical part**, well, we refer to the ways of application and removal of polymeric coatings, its stability towards the corrosive factors and to the ways to prevent and correct the damage. Afterwards, we present the different categories of polymeric materials, their uses and their properties, ending with acrylic polymers. In this category belongs the series Paraloid, which is used in our experimental procedure. Before describing the experimental procedure, reference was made to existing experimental studies on the thermal aging and photo-oxidation of Paraloids, as well as on changes to the behavior of polymeric coatings by adding pigments.

In the **experimental part**, initially, we describe the process of manufacturing the protective coatings we used and the process of preparing our different samples. Afterwards we analyze the processing of coated samples, in order to perform measurements on: the change of the optical properties (color, gloss and translucency) of the coatings by adding nano-aloumina, the wettability of the coated samples (measuring the contact angle of water drop and surface), the resistance of coatings to corrosion and, finally, the weathering of the samples after remaining in UV chamber.

The processing of the results of our measurements leads to conclusions about the behavior of the different compositions of coatings and to the selection of the most efficient in each measurement. Further examination of these compositions and different ones, may lead to the manufacturing of the most appropriate coating for the protection of any specific case of monumental material.

## ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1. ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΜΝΗΜΕΙΟ

Αρχικά, θεωρώ πως, πριν από οποιαδήποτε άλλη αναφορά, είναι απαραίτητο να διευκρινιστεί τι εννοούμε με τον όρο μνημείο και γιατί κάποιο ιστορικό κτίριο, αντικείμενο ή σύνολο φτάνει να αναγνωρίζεται ως διατηρητέο. Για να καταλάβουμε, όμως, την αναγκαιότητα για προστασία και συντήρηση των μνημείων, πρέπει πρώτα να συνειδητοποιήσουμε την αξία και τον ρόλο της ύπαρξής τους και σε μία σύγχρονη κοινωνία. Στη συνέχεια θα αναφερθώ στα συνήθη υλικά που συναντάμε στα ιστορικά κτίρια, είτε πρόκειται για δομικά υλικά, είτε για υλικά αρχιτεκτονικού διακόσμου.

### 1.1. Ο ορισμός του μνημείου

Ετυμολογικά, η λέξη «μνημείο» προέρχεται από το ρήμα «μνάομαι – μιμνήσκω», που σημαίνει θυμάμαι κάτι, προειδοποιώ για κάτι, αφήνω υποθήκη στους επερχόμενους. Σύμφωνα με την Εγκυκλοπαίδεια του Πυρσού, «μνημείο» είναι: *«κατασκευάσμα, ίδρυμα εις μνήμην τινός, μεγαλοπρεπής τάφος, μνήμα, μαυσωλείον, παν ό,τι διεσώθη εκ της αρχαιότητος, το μαρτυρούν αρχαίον βίον, παν ό,τι κείται εις ανάμνησιν»*.

Αρχικά, με την ονομασία «Μνημείο» χαρακτηριζόταν οποιοδήποτε οικοδόμημα που ανεγειρόταν πάνω από το μνήμα νεκρών προς τιμή και ανάμνηση αυτών. Περιλάμπρα και μεγαλοπρεπή τέτοια οικοδομήματα ήταν το «Μνημείο του Αγρύπα» και ιδιαίτερα το «Μνημείο του Μαυσώλου» από όπου καθιερώθηκε, στη συνέχεια, και ο όρος «Μαυσωλείο». Με το πέρασμα τον χρόνων, όμως, η έννοια «μνημείο» απέκτησε μία πιο ευρεία έννοια. Ιστορικά μνημεία θεωρούνται τα ιστορικής και αρχαιολογικής σημασίας μνημεία, των οποίων η αξία είναι αναγνωρισμένη στο χρόνο και στη συνείδηση των λαών είναι πολιτιστική κληρονομιά. Μπορεί να είναι έργα αρχιτεκτονικής, γλυπτικής, ζωγραφικής, γραφικής και οποιασδήποτε άλλης τέχνης.

Σύμφωνα με την Κλαίρη Πολύβου, καθηγήτρια αρχιτεκτόνων μηχανικών του ΑΠΘ, «μνημείο είναι οτιδήποτε ενεργοποιεί τη μνήμη, οτιδήποτε δηλαδή ανακαλεί το παρελθόν προς όφελος του παρόντος και για τον ορθό προγραμματισμό του μέλλοντος»<sup>1</sup>.

### 1.2. Ο ρόλος του μνημείου στην κοινωνία και η ανάγκη προστασίας

Ο Άρης Κωνσταντινίδης χαρακτηρίζει τον μνημείο ως «δοχείο ζωής» που μας συνεπαίρνει με την ιδιαιτερότητά του και φέρει τη

<sup>1</sup> Παλυβού Κλαίρη, «Παγκοσμιοποίηση και προστασία της πολιτισμικής κληρονομιάς». (<http://www.eleftheria.gr/index.asp?cat=31&aid=67608#.U6fzCPmSzcw>)

σφραγίδα της ιστορίας του<sup>2</sup>. Μπορεί να είναι ένα απλό σπίτι, ένα οικιστικό σύνολο, μια πόλη, ένα θέατρο, μια εκκλησία, ένα φρούριο, ένα τοπίο, κάτι που κατασκεύασε ο άνθρωπος σε μια δεδομένη στιγμή της κοινωνίας εκφράζοντας το κυρίαρχο στυλ της εποχής της, αλλά και τις κοινωνικοπολιτικές συνθήκες. Η μορφή του, η σύνθεση των όγκων του, η διάταξη των χώρων του, η τεχνοτροπία του, τα υλικά κατασκευής του, τα δομικά του στοιχεία, το χρώμα του, οι αλλοιώσεις και οι τυχόν προσθήκες που υπέστη από τους εκάστοτε χρήστες του, η φθορά λόγω της χρήσης, της γήρανσης των υλικών και των καιρικών συνθηκών, είναι στοιχεία που μαρτυρούν την πορεία του στο χρόνο. Είναι ίχνη του παρελθόντος πάνω στο παρόν.

Τα μνημεία θεωρούνται «κρίκοι» της εξέλιξη της ιστορίας, της τέχνης, της αρχιτεκτονικής, μιας πόλης, μιας χώρας. Από τη στιγμή της κατασκευής τους παραμένουν «φορείς μνήμης»<sup>3</sup> όχι μόνον της εποχής τους αλλά, μέσα από τις επεμβάσεις και τις χρήσεις τους στο πέρασμα του χρόνου, εξελίσσονται παρακολουθώντας τις ιστορικές, οικονομικές, κοινωνικές και πολιτιστικές αλλαγές. Μπορούν λοιπόν να σηματοδοτούν το φυσικό και κοινωνικό περιβάλλον τους μέσω της διαχρονικότητάς τους.

Η μνήμη (μέσω των μνημείων) είναι απαραίτητη για τη συγκρότηση τόσο της ατομικής όσο και της συλλογικής ταυτότητας. Γι' αυτό εξάλλου σε περίπτωση σύρραξης τα μνημεία είναι εκείνα που στοχοποιούνται. Η ιστορία έχει να δείξει πάμπολλα παραδείγματα αυτού του τύπου, από την καταστροφή του Παρθενώνα από τους Πέρσες μέχρι την ισοπέδωση ολόκληρων ιστορικών πόλεων, όπως η Δρέσδη και η Βαρσοβία κατά τον 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο, αλλά και των δίδυμων πύργων στη Νέα Υόρκη (μνημεία γοήτρου). Καταστρέφοντας τα μνημεία ενός λαού, επιτυγχάνεται το πιο βαρύ πλήγμα: καταστρέφεται η ταυτότητα, άρα και η συνοχή του λαού αυτού. Συχνά, η αντίδραση της κοινωνίας σε μια τέτοια απώλεια είναι να κατασκευαστούν εκ νέου τα μνημεία που χάθηκαν, όπως στην περίπτωση της Βαρσοβίας και εκεί τίθεται το ζήτημα του τι είναι γνήσιο μνημείο και τι τεχνητό και αν έχουν την ίδια αξία.

Είναι, λοιπόν, κατανοητός ο ρόλος των μνημείων στη σύγχρονη κοινωνία και, επομένως, οι λόγοι αναγκαιότητας της προστασίας και συντήρησής τους, ώστε να διασφαλιστεί η ύπαρξή τους και στο μέλλον, αλλά και η επανάχρησή τους σε κάποιες περιπτώσεις. Η επιλογή της χρήσης των ιστορικών κτιρίων, μπορεί να καθορίσει σε μεγάλο βαθμό τόσο την αναζωογόνηση της ευρύτερης περιοχής, όσο και των ίδιων των κτιρίων, είτε αυτά ανήκουν σε αστικά σύνολα είτε βρίσκονται διάσπαρτα στην ύπαιθρο. Το ρόλο της συντήρησης των μνημείων αναλαμβάνουν ειδικά καταρτισμένοι επιστήμονες, με απαραίτητες

<sup>2</sup> Κωνσταντίνιδης Άρης, «Δοχεία ζωής ή το πρόβλημα για μίαν αληθινή ελληνική αρχιτεκτονική», Αρχιτεκτονικά Θέματα, Τεύχος 6, 1972.

<sup>3</sup> Τσολάκου Ελένη, «Η χρήση των ιστορικών κτιρίων – μνημείων σε μία σύγχρονη πόλη», Ημερίδα: Αυτή την Κέρκυρα (δεν) θέλουμε, Κέρκυρα, 2010.

προϋποθέσεις την κατανόηση και το σεβασμό του υπάρχοντος σε συμφωνία με τις αλλαγές της κοινωνίας, τις εξελίξεις στον τρόπο ζωής, την ακριβή γνώση στην τεχνολογία και τις απαιτήσεις εθνικής και διεθνούς νομοθεσίας. Το αντικείμενο της συντήρησης των μνημείων θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

### **1.3. Τα συνήθη υλικά των μνημείων**

Πριν από οποιαδήποτε εκκίνηση διαδικασίας προστασίας και συντήρησης είναι απαραίτητη η γνώση των υλικών από τα οποία είναι κατασκευασμένα τα αντικείμενα διατήρησης, είτε πρόκειται για κτίρια, είτε για αντικείμενα και έργα τέχνης. Είναι ζωτικής σημασίας οι συντηρητές να γνωρίζουν τη σύστασή τους, τον τρόπο παρασκευής τους, τις ιδιότητές τους, αλλά και τα υλικά επεμβάσεων (συντήρησης ή προσθηκών) που έχουν δεχτεί τα μνημεία στο παρελθόν. Με προϋπόθεση την γνώση των υλικών είναι πιο εύκολη η αναγνώριση της φθοράς, αλλά και η κατάλληλη επιλογή των μεθόδων και υλικών της συντήρησης που αντιστοιχούν στα συγκεκριμένα υλικά. Τα υλικά που συναντάμε σε ένα μνημείο, από κατασκευή ή από συντήρηση, μπορεί να είναι είτε τεχνητά είτε φυσικά, ανάλογα, κυρίως, με την τεχνογνωσία της εκάστοτε εποχής<sup>4</sup>.

#### **1.3.1. Φυσικά υλικά**

Τα φυσικά υλικά προέρχονται μόνο από μηχανική κατεργασία της μητρικής πρώτης ύλης, χωρίς να αλλοιωθεί η χημική και κρυσταλλική σύσταση ή η δομή των μορίων της. Αποτελούν τα κύρια υλικά των μνημείων, είτε πρόκειται για υλικά κατασκευής, είτε για υλικά συντήρησης, αφού είναι πολύ προγενέστερα από τα τεχνητά υλικά. Τέτοια υλικά είναι τα πετρώματα, τα οποία χωρίζονται σε πυριγενή πετρώματα (πλουτωνικά και ηφαιστειογενή), σε ιζηματογενή πετρώματα (ψαμμίτες, ανθρακικά πετρώματα, ασβεστόλιθοι) και σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα (μάρμαρα, σχιστόλιθοι). Στην κατηγορία των φυσικών υλικών ανήκουν και το ξύλο, το δέρμα και το ύφασμα. Πέρα από τα κύρια αυτά υλικά μπορούμε να συναντήσουμε και τις ακόλουθες παλαιότερες φυσικές ουσίες, για χρήσεις στη συντήρηση: γάλα, ασπράδι αυγού, ούρα αλόγου, λινέλαιο, λίπη ή γλυκερίδια, κεριά, φυσικές ρητίνες, κόλλες φυτικής και ζωικής προέλευσης, υδραυλική άσβεστος κ.α. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνταν ως συγκολλητικά υλικά, ως μονωτικά υλικά ή ως βερνίκια (για αισθητικούς ή τεχνικούς λόγους).

<sup>4</sup> Σκουλικίδης Θ. Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000.



### **1.3.2. Τεχνητά υλικά**

Τα τεχνητά υλικά, σύμφωνα με τον Θ. Ν. Σκουλικίδη, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. **α)** Αυτά που προέρχονται από συγκεκριμένο πέτρωμα, μέταλλευμα ή ορυκτό και που οι πρώτες ύλες έχουν υποστεί σημαντικές αλλοιώσεις της χημικής και κρυσταλλικής τους σύστασης και της δομής των μορίων τους. Τέτοια υλικά είναι μέταλλα και κράματα, όπως οι χάλυβες, ο ορείχαλκος, ο χαλκός, ο μπρούντζος, ο μόλυβδος, το τιτάνιο, ο ψευδάργυρος, το αργίλιο (για στερέωση) αλλά και πετρώματα, όπως ο ασβέστης και ο γύψος. Τεχνητά υλικά, όμως, μπορεί να είναι και **β)** αυτά που δεν προέρχονται από συγκεκριμένο πέτρωμα, μέταλλευμα ή ορυκτό, αλλά αποτελούνται από πολλές πρώτες ύλες. Τέτοια υλικά είναι το τσιμέντο, το σκυρόδεμα, τα κονιάματα, το γυαλί, το τούβλο, τα κεραμίδια, τα πολυμερή κ.α. το πιθανότερο είναι τα υλικά της κατηγορίας αυτής να έχουν χρησιμοποιηθεί σε επεμβάσεις, αφού κατά πάσα πιθανότητα το μνημείο είναι παλαιότερο από την έναρξη χρήσης των υλικών αυτών. Μπορεί, όμως, να τα συναντήσουμε ως κατασκευαστικά υλικά σε νεότερα μνημεία.

## **2. Η ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ**

Φθορά των υλικών αποκαλείται η μείωση, στο χρόνο, των φυσικών, χημικών, μηχανικών ιδιοτήτων τους, η αλλαγή των χαρακτηριστικών, της συνοχής, των διαστάσεων και της αισθητικής τους εικόνας. Τα φαινόμενα της φθοράς εκδηλώνονται στις διεπιφάνειες είτε υλικών – περιβάλλοντος, είτε υλικών – υλικών και είναι συνάρτηση ενδογενών και εξωγενών παραγόντων. Για αυτό το λόγο είναι πολύ σημαντική η γνώση και των ίδιων των υλικών (όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο) αλλά και των περιβαλλοντικών συνθηκών της εκάστοτε περιοχής. Η διάγνωση της φθοράς προϋποθέτει ιστορική ανάλυση του έργου, χαρακτηρισμό των υλικών και των κατασκευών, αποτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και αξιολόγηση των προηγούμενων επεμβάσεων που μπορεί να έχει δεχτεί το έργο.

### **2.1. Παράγοντες δημιουργίας και επιτάχυνσης της φθοράς**

Σύμφωνα με ορισμούς που δόθηκαν στα πλαίσια του Διεθνούς Συμβουλίου Διάβρωσης, της Ευρωπαϊκής Ομοσπονδίας Διάβρωσης, «Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη, ή εκβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας των υλικών, που οδηγεί σε απώλεια υλικού». Οι δράσεις αυτές εντείνονται ή δημιουργούνται από τη ρύπανση και τις κακές παλαιότερες επεμβάσεις στο μνημείο. Για κάθε υλικό δεν πραγματοποιούνται όλες οι διεργασίες με την ίδια ένταση και ταχύτητα.

Για αυτό το λόγο είναι σημαντική η γνώση κάθε υλικού, πριν τη διάγνωση της φθοράς του. Σε γενικές γραμμές, όμως, το φαινόμενο της διάβρωσης περιλαμβάνει όλα τα είδη των υλικών που αναφέρθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο. Επομένως στο συγκεκριμένο κεφάλαιο δεν θα γίνει αναλυτική αναφορά στα φαινόμενα φθοράς του κάθε υλικού ξεχωριστά, αλλά το θέμα θα αναλυθεί πιο γενικευμένα.

Οι παράγοντες που συντελούν στη φθορά των υλικών μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τους ενδογενείς και τους εξωγενείς. Οι ενδογενείς αφορούν τα ίδια τα υλικά και τους τρόπους κατασκευής του κάθε μνημείου, ενώ οι εξωγενείς αφορούν τις συνθήκες του περιβάλλοντος και την ανθρώπινη δραστηριότητα.

### **2.1.1. Ενδογενείς παράγοντες φθοράς**

Ένας από τους σημαντικότερους ενδογενείς παράγοντες φθοράς είναι η **α)** ανομοιογένεια στην επιφάνεια ή στη μάζα του υλικού, εξαιτίας προσμίξεων, εάν είναι φυσικά υλικά, ή κατεργασίας κατά την παρασκευή, εάν είναι τεχνητό υλικό. Η διαφορετική μικροδομή μπορεί να οδηγήσει σε ρηγμάτωση λόγω κόπωσης ή μηχανικής καταπόνησης, με συνέπεια τη θραύση του.

Άλλος σημαντικός παράγοντας που ευνοεί τη φθορά των υλικών είναι τα **β)** ενεργά κέντρα, δηλαδή οι αταξίες, αποκλίσεις από την κανονικότητα της κρυσταλλικής δομής, που ευαισθητοποιούν τα υλικά και επιταχύνουν τη φθορά τους. Τα ενεργά κέντρα μπορεί να είναι είτε δομικά (κρυσταλλικές αταξίες από τη φύση του υλικού ή την επεξεργασία του), είτε γεωμετρικά (μακροσκοπικά ή μικροσκοπικά) και έχουν ως συνέπεια την τοπική ή συνολικά αυξημένη ενεργειακή στάθμη (ελεύθερη ενέργεια).

Ενδογενής παράγοντας φθοράς είναι και **γ)** οι πλαστικές ή ελαστικές παραμορφώσεις που προκαλούνται από την καταπόνηση των υλικών από το βάρος τους ή το βάρος διπλανών υλικών. Οι παραμορφώσεις επιταχύνουν τη διάβρωση, καθώς δημιουργούνται δομικά ενεργά κέντρα.

Επίσης, οι **δ)** διαφορετικοί συντελεστές θερμικής διαστολής, είτε μεταξύ κόκκων του ίδιου υλικού, είτε μεταξύ διαφορετικών υλικών σε επαφή, οδηγούν σε επιτάχυνση της διάβρωσης από μηχανικές διεργασίες.

Στην κατηγορία των ενδογενών παραγόντων φθοράς ανήκει και η **ε)** θερμοδυναμική προδιάθεση διάβρωσης των υλικών, δηλαδή η επιταγή του 2<sup>ου</sup> θερμοδυναμικού νόμου για την «επάνοδο των υλικών στην αρχική τους μορφή ή το σχηματισμό υποβαθμισμένης, ανάλογα με το περιβάλλον, χημικής ένωσης»<sup>5</sup>. Η σταθερότερη μορφή της ύλης

<sup>5</sup> Σκουλικίδης Θ. Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000, σελ. 50.

είναι εκείνη που συναντάμε στη φύση, σε συνδυασμό με το τοπικό φυσικό περιβάλλον. Αυτές οι πρώτες ύλες βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας και δεν μπορούν να αλλοιωθούν φυσικά γιατί έχουν ήδη υποστεί όλες τις μεταβολές από τη φύση. Αφού, λοιπόν, είναι φυσικά και χημικά γηρασμένες, για να μετατραπούν σε δομικά υλικά πρέπει να επεξεργαστούν, επομένως να γίνουν ενεργειακά αναβαθμισμένα. Μέσα στο νέο περιβάλλον όπου τοποθετούνται ενεργοποιείται η προδιάθεσή τους για φυσικές, χημικές, ηλεκτροχημικές και βιολογικές μεταβολές που οδηγούν σε ενεργειακή υποβάθμιση των υλικών και σε επάνοδο στην αρχική κατάσταση σταθερότερης μητρικής πρώτης ύλης. Όσο πιο έντονη είναι η κατεργασία της πρώτης ύλης, τόσο πιο βίαιες είναι οι μεταβολές των δομικών υλικών στο περιβάλλον, δηλαδή τόσο πιο έντονη η φθορά τους.

### **2.1.2. Εξωγενείς παράγοντες φθοράς**

Εκτός από τους ενδογενείς παράγοντες φθοράς υπάρχουν, όπως προαναφέρθηκε, οι εξωγενείς παράγοντες, που έχουν να κάνουν με εξωτερικά αίτια και όχι με το ίδιο το υλικό. Οι εξωγενείς παράγοντες φθοράς θα μπορούσαν να διαχωριστούν σε φυσικούς και ανθρωπογενείς.

Στους **φυσικούς παράγοντες** ανήκουν **α)** οι βιολογικές περιβαλλοντικές διεργασίες. Κάποια είδη φυτικών και ζωικών οργανισμών, κάτω από ορισμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, σχηματίζουν αποικίες σε τμήματα των μνημείων ή κάτω από την επιφάνειά τους, προκαλώντας φθορές. Οι φθορές αυτές είναι αισθητικές (π.χ. φυτά, έντομα, πουλιά που λερώνουν την επιφάνεια του υλικού), μηχανικές (οι ρίζες των φυτών διεισδύουν στις μικρορωγμές του κονιάματος και ασκούν πιέσεις με αποτέλεσμα την αύξηση της υπάρχουσας ρηγμάτωσης), και χημικές (κάποιοι μικροοργανισμοί μπορούν να διαλύσουν τα μάρμαρα και τους ασβεστόλιθους, οξειδώνοντας το διοξείδιο του θείου, με αποτέλεσμα να μειώνουν την αντοχή τους. Επιπλέον, η σήψη τους δίνει χουμικό οξύ το οποίο προκαλεί διάβρωση<sup>6</sup>).

Από τους σημαντικότερους φυσικούς παράγοντες φθοράς είναι **β)** η θερμοκρασία. Η αύξησή της επιταχύνει τις φυσικές, χημικές, ηλεκτροχημικές και βιολογικές διεργασίες φθοράς. Για την αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος ευθύνεται, κυρίως, ο ανθρωπίνος παράγοντας (στον οποίο θα αναφερθώ στη συνέχεια), οποίος είναι η αιτία συσσώρευσης ρυπογόνων ουσιών. Η συσσώρευση διοξειδίου του άνθρακα με μεθάνιο και άλλα 36 αέρια δημιουργεί το φαινόμενο του

<sup>6</sup> Θεοδωρίδης Χ.Δ., «Συμβατά υλικά και μέθοδοι συντήρησης και αποκατάστασης ιστορικών κτιρίων», 15<sup>ο</sup> Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, Αλεξανδρούπολη, 25-27 Οκτωβρίου, 2006.

θερμοκηπίου, κατά το οποίο η είσοδος ενέργειας είναι μεγαλύτερη από την έξοδο, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση των χημικών αντιδράσεων, οπότε επιταχύνονται και οι διαδικασίες της διάβρωσης.

Σημαντικό ρόλο στη φθορά των υλικών παίζει η εναλλαγή θερμοκρασιακών συνθηκών. Οι ακραίες μεταβολές των τιμών της θερμοκρασίας προκαλούν διαδοχικούς κύκλους ψύξης – απόψυξης του υλικού με αποτέλεσμα την απώλεια βάρους λόγω απότριψης και μείωσης της μηχανικής αντοχής. Επιπλέον, η πτώση της θερμοκρασίας οδηγεί σε πήξη του νερού που βρίσκεται στους τριχοειδείς πόρους, με αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου του. Αυτή η αύξηση του όγκου του νερού προκαλεί την άσκηση ισχυρών υδραυλικών πιέσεων στα τοιχώματα των πόρων και τη δημιουργία μικρορωγμών του υλικού ή και την πιθανή τοπική θραύση του ιστού του κονιάματος<sup>7</sup>. Οι εσωτερικές τάσεις που αναπτύσσονται σε ένα υλικό εξαρτώνται από τη μεταβολή της θερμοκρασίας, τον συντελεστή θερμικής διαστολής του υλικού και τον συντελεστή ελαστικότητας του υλικού. Σημαντικό ρόλο, όμως, διαδραματίζει η συχνότητα και η ταχύτητα των θερμοκρασιακών μεταβολών και όχι τόσο η διαφορά μεταξύ μέγιστης και ελάχιστης τιμής της θερμοκρασίας. Όσο ταχύτερη είναι η εναλλαγή, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιτάχυνση των διεργασιών φθοράς. Επειδή το κάθε υλικό έχει τους δικούς του συντελεστές, καλό είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται μαζί με τις κατασκευές να μην έχουν πολύ διαφορετικούς συντελεστές.

Εκτός από τη θερμοκρασία, για τη φθορά των υλικών ευθύνεται και **γ)** η ηλιακή ακτινοβολία και το φυσικό ή τεχνητό φως. Οι τρύπες του όζοντος (για τις οποίες ευθύνεται και ο ανθρώπινος παράγοντας) είναι υπεύθυνες για την αύξηση της υπεριώδους ακτινοβολίας, ή οποία καταστρέφει ορισμένα υλικά συντήρησης μνημείων και αλλοιώνει τα ίδια τα υλικά των μνημείων. Το φως, στο ορατό, το υπέρυθρο και κυρίως το υπεριώδες φάσμα έχει καταστροφικά αποτελέσματα στις χρωστικές των έργων τέχνης. Όσον αφορά την υπεριώδη ακτινοβολία, επιδρά αμελητέα στα ανόργανα υλικά, δηλαδή τα υλικά από πηλό, γυαλί, πέτρα, μέταλλο, αλλά θα πρέπει να αποφεύγονται οι φωτισμοί μεγάλης έντασης για να μην ανεβάζουν τη θερμοκρασία στο χώρο και να μη μειώνουν το επίπεδο της υγρασίας.

Ο κυριότερος, ίσως, φυσικός παράγοντας φθοράς είναι **δ)** το νερό και τα διαλυτά άλατα που βρίσκονται σε αυτό. Το περιεχόμενο ποσοστό υγρασίας στα υλικά, που εισχωρεί μέσω συμπύκνωσης των υδρατμών του αέρα, με τη διείσδυση του νερού της βροχής, αλλά και από το έδαφος μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης, αποτελεί σημαντική παράμετρο της ανθεκτικότητας του κονιάματος επειδή οι περισσότεροι μηχανισμοί φθοράς για να πραγματοποιηθούν χρειάζονται νερό.

Ο συνδυασμός μικρού πορώδους, υγρασίας και παρουσίας διαλυτών αλάτων έχει ως αποτέλεσμα την δυσχέρεια της ελεύθερης εξάτμισης του νερού, την απόθεση και κρυστάλλωση των αλάτων στα

<sup>7</sup>Τριανταφύλλου Θ.Χ., «Δομικά Υλικά», Προσωπική επιμέλεια έκδοσης, Πάτρα, 1997

τοιχώματα των πόρων των υλικών και την δημιουργία κρυσταλλικών πιέσεων<sup>8</sup>, προκαλώντας έτσι διάβρωση σε κεραμικά, τοιχογραφίες και πέτρες. Τα κυριότερα διαλυτά άλατα είναι τα χλωριούχα, τα ανθρακικά, τα θειικά και τα νιτρικά και η δράση τους οδηγεί στην ανάπτυξη μεγάλων τάσεων στους πόρους του υλικού, με αποτέλεσμα την αποδιοργάνωσή του. Πηγές προέλευσής τους είναι η θάλασσα, από όπου τα άλατα μεταφέρονται σε μορφή νέφους και μπορούν να φτάσουν μέχρι 150 km από την ακτή, καθώς επίσης και τα νερά του υπεδάφους, που αναρριχώνται με τριχοειδείς δυνάμεις<sup>9</sup>, συμπαρασύροντας τα διαλυτά συστατικά των αργιλοπηριτικών πετρωμάτων. Επίσης, τα δομικά υλικά και τα κονιάματα είναι από μόνα τους πηγές διαλυτών αλάτων, καθώς και η ρυπαντής της ατμόσφαιρας που δημιουργούν την όξινη βροχή η οποία σχηματίζει άλατα του ασβεστίου και των αλκαλίων.

Άλλος παράγοντας φθοράς είναι η διακύμανση της **ε)** σχετικής υγρασίας. Σε ποσοστό άνω του 70 % ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών και μούχλας στα υγροσκοπικά υλικά, όπως χαρτί, ξύλο, ύφασμα. Αντίστοιχα, η πτώση των επιπέδων της υγρασίας προκαλεί συρρίκνωση έως και καταστροφή των υλικών αυτών. Επίσης οι συνεχείς εναλλαγές των επιπέδων υγρασίας αποδυναμώνουν τα υλικά που συνθέτουν τα έργα τέχνης και συχνά η φθορά είναι μη αναστρέψιμη.

Άλλοι φυσικοί εξωγενείς παράγοντες φθοράς είναι τα **στ)** έντονα φυσικά και καιρικά φαινόμενα, όπως σεισμοί, καθιζήσεις ή δονήσεις του εδάφους, που μπορεί να είναι καταστρεπτικές για την ευστάθειας του ιστορικού κτιρίου<sup>10</sup>. Επιπλέον, η συνεχής έκθεση των δομικών λίθων στον άνεμο και στην αμμοβολή φθείρει τις επιφάνειές τους, όπως επίσης βλάβες μπορούν να προκληθούν και λόγω έντονων βροχοπτώσεων, παγετού και πυρκαγιάς.

Εκτός από τους φυσικούς εξωγενείς παράγοντες φθοράς, υπάρχουν και οι **ανθρωπογενείς**, για τους οποίους δηλαδή ευθύνεται η ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι ανθρωπογενής αυτή δραστηριότητα μπορεί να αφορά είτε επεμβάσεις στο περιβάλλον, τα αποτελέσματα των οποίων επηρεάζουν τα μνημεία, είτε επεμβάσεις στα ίδια τα μνημεία. Η πιο καταλυτική συνέπεια της δραστηριότητας του ανθρώπου ως προς τη φθορά των μνημείων είναι **α)** η ρύπανση του περιβάλλοντος. Η τεχνολογική πρόοδος και η μεγάλη ανάπτυξη των βιομηχανικών δραστηριοτήτων συνέβαλε στη δημιουργία διάφορων ρύπων μέσα στο ατμοσφαιρικό αέρα, οι οποίοι ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες άλλοτε εμφανίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις και άλλοτε σε χαμηλές. Γενικά, το είδος και η ποσότητα των ρύπων σε μια περιοχή εξαρτώνται από το

<sup>8</sup> Τάσιος Θ. Π. & Αλιζάκη Κ., «Ανθεκτικότητα οπλισμένου σκυροδέματος», Εκδόσεις Φοίβος, Αθήνα, 1993

<sup>9</sup> Σκουλικίδης Θ. Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000, σελ. 138.

<sup>10</sup> Δρίτσος Σ., «Επισκευές και ενισχύσεις κατασκευών από οπλισμένο σκυροδέμα», Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2001

είδος των πηγών ρύπανσης αλλά και από τα τοπογραφικά χαρακτηριστικά της περιοχής, καθώς και από τις μετεωρολογικές συνθήκες.

Ορισμένες ουσίες της ρυπασμένης ατμόσφαιρας προσβάλλουν τα δομικά υλικά των μνημείων, προκαλώντας έντονες φθορές, είτε αιωρούμενες στον αέρα, είτε με τη μορφή διαλύματος στο νερό της βροχής, είτε ρυπαίνοντας το έδαφος και το υδάτινο στοιχείο.

Ρύπους αποτελούν, πρωτίστως, τα διάφορα αέρια, σκόνες, άμμος, άργιλοι, οξειδία μετάλλων, γύψος, τσιμέντο, καπνός από ατελή καύση ανθρακούχων ουσιών. Οι άνεμοι διατηρούν σε αιώρηση τα στερεά σωματίδια που μεταφέρονται σαν σκόνη ή σαν καπνός. Η αύξηση του ποσοστού συγκέντρωσης του διοξειδίου του θείου, των οξειδίων του αζώτου και των αιωρούμενων σωματιδίων (λόγω βιομηχανικής παραγωγής και αυτοκινήτων), με τη βοήθεια της θερμοκρασιακής αναστροφής<sup>11</sup>, δημιουργούν το νέφος. Ορισμένες από αυτούς τους ρυπαντές προξενούν σοβαρές φθορές στα δομικά υλικά των μνημείων, όπως η πέτρα, τα κονιάματα και τα μέταλλα, όπως π.χ. το όζον (που οξειδώνει το διοξείδιο του θείου και το μονοξείδιο του αζώτου και δημιουργούνται αντίστοιχα οξέα) και η αμμωνία (που οξειδώνεται βιολογικά προς νιτρικό οξύ)<sup>12</sup>. Επίσης, η δράση του διοξειδίου του άνθρακα και του διοξειδίου του πυριτίου της ατμόσφαιρας προκαλούν χημικές φθορές των δομικών λίθων και ιδιαίτερα αυτών με ασβεστολιθική σύσταση (γυψοποίηση του ασβεστόλιθου). (Στις συνέπειες των ρυπογόνων ουσιών θα γίνει αναφορά στο επόμενο υποκεφάλαιο.)

Οι κύριοι ρυπαντές, δηλαδή, το διοξείδιο του άνθρακα, και τα οξειδία του θείου και του αζώτου, διαλύονται, επίσης, στο νερό της βροχής και σχηματίζουν τα αντίστοιχα οξέα, δηλαδή τη λεγόμενη όξινη βροχή, που αυξάνει τη ρύπανση του εδάφους και του υδάτινου στοιχείου. Δρα, όμως, διαλυτικά και στα τμήματα των μνημείων που έρχονται σε επαφή μαζί της, κυρίως σε υλικά που περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο, όπως τα πετρώματα και τα κονιάματα. Καθένας από τους παραπάνω ρύπους προσβάλλει με διαφορετικό τρόπο τα υλικά. Τα αποτελέσματα της προσβολής θα αναφερθούν σε επόμενο κεφάλαιο.

Επίσης το ρυπασμένο έδαφος, θάλασσες, ποτάμια και λίμνες, είτε λόγω ρυπασμένης βροχής, είτε λόγω λιπασμάτων, αλάτων ή απόβλητων εργοστασίων, προκαλεί φθορά στα μνημεία.

Εκτός από τη ρύπανση του περιβάλλοντος, στα ανθρωπογενή αίτια φθοράς των μνημείων κατατάσσονται και **β)** οι αστοχίες σε προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης σε μνημεία. Στο προηγούμενο κεφάλαιο έγινε αναφορά στα παλαιότερα υλικά συντήρησης, που χρησιμοποιούνταν για τη στερέωση και προστασία της μάζας ή της

<sup>11</sup> Σκουλικίδης Θ. Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000, σελ. 39.

<sup>12</sup> Σκουλικίδης Θ. Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000, σελ. 40.

επιφάνειας των υλικών των μνημείων. Μερικά από αυτά, αν και έχουν καταστροφικές παρενέργειες στα υλικά, χρησιμοποιούνται μέχρι και σήμερα, κακώς, και στην Ελλάδα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μέθοδοι συντήρησης, τότε αλλά ακόμα και τώρα, ήταν εμπειρικές και δεν βασίζονταν σε μελέτες για τους μηχανισμούς φθοράς. Οι κακές επεμβάσεις οφείλονται στην ημιμάθεια, στον αυτοσχεδιασμό και, κυρίως, στην άγνοια των υλικών και των επιπτώσεων των λανθασμένων επιλογών μεθόδων συντήρησης. Η επιλογή παλιών λανθασμένων μεθόδων αλλά και διαφόρων νέων υλικών, των οποίων οι ιδιότητες δεν ήταν ακόμα γνωστές, κατέληξε στην δημιουργία περισσότερων προβλημάτων από πριν.

Ακόμη, **γ)** η εγκατάλειψη ενός μνημείου, η απουσία προστασίας του, οδηγεί σε σταδιακή καταστροφή του. Επίσης, **δ)** οι μετατροπές στις οποίες υπόκειται ένας χώρος προκειμένου να γίνει αλλαγή της χρήσης του, μπορούν να είναι είτε ευεργετικές για τη διατήρηση της πνευματικής και κτιριολογικής υπόστασης του μνημείου, είτε καταστροφικές, εξαιτίας κακοτεχνιών και λανθασμένης επιλογής υλικών κατασκευής προσθηκών ή υλικών συντήρησης. Τέλος, πιθανή είναι και η φθορά λόγω της **ε)** παρουσίας ασυνείδητων επισκεπτών, οι οποίοι μπορεί να βλάψουν ένα μνημείο πατώντας το, γράφοντας πάνω του, χαράσσοντάς το, φωτογραφίζοντάς το κτλ.

## **2.2. Είδη φθορών και αισθητικά αποτελέσματα (παραδείγματα)**

Στον ορισμό της διάβρωσης αναφέρεται ως συνέπεια της η απώλεια υλικού. Απώλεια υλικού δεν σημαίνει πάντα μείωση του βάρους του σώματος, αλλά σημαίνει απώλεια ως προς την αρχική του μορφή. Είναι δυνατόν να σχηματιστούν στην επιφάνεια ενώσεις με έντονη πρόσφυση σε αυτήν, με αποτέλεσμα να αυξηθεί το βάρος του σώματος.

Τα κύρια αποτελέσματα της διάβρωσης αφορούν αλλοιώσεις στην επιφάνεια των υλικών. Πρέπει να διευκρινιστεί ότι η επιφάνεια είναι η έδρα των φαινομένων της διάβρωσης και όχι ολόκληρη η μάζα του σώματος που διαβρώνεται. Μέσα από τη διεπιφάνεια μεταξύ επιφάνειας υλικού και διαβρωτικού περιβάλλοντος, πραγματοποιείται μεταφορά μάζας και ενέργειας<sup>13</sup> και σταδιακά τα φαινόμενα εξελίσσονται σε βάθος. Παρακάτω, αναφέρονται μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα φθορών, των οποίων τα αποτελέσματα γίνονται ορατά, καταρχήν, στην επιφάνεια του υλικού αλλά και, ως συνέπεια ορισμένων από αυτές, ακόμα και στην κύρια μάζα του.

<sup>13</sup> Σκουλικίδης Θ. Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000, σελ. 57.

### 2.2.1. Επικαθίσεις στην επιφάνεια

Η επικάθιση είναι επίστρωση, δηλαδή κάποιο επιπλέον στρώμα, στην επιφάνεια του υλικού και δεν συνδέεται με μετατροπή του υποστρώματος, όπως στην περίπτωση της ζαχαροποίησης ή της γυψοποίησης (περιγράφονται στη συνέχεια). Τα στρώματα αυτά μπορούν να αφαιρεθούν από το υπόστρωμα αφήνοντας τη μορφολογία του μνημείου αναλλοίωτη.

Η βασική αιτία δημιουργίας επικαθίσεων στην επιφάνεια των υλικών είναι **α)** τα αιωρούμενα σωματίδια μικρού μεγέθους, όπως είναι η αιθάλη, τα οξειδία μετάλλων, η άμμος, το χώμα, τα ιζήματα, ο γύψος, οι άργιλοι και άλλα φερτά υλικά που μαζί τους μεταφέρουν και τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, που προκαλούν σημαντικότερα είδη φθορών. Οι επικαθίσεις αλλοιώνουν στην αισθητική αξία των κονιαμάτων, των μετάλλων και των τοιχογραφιών, καθώς οι επιφάνειες μπορούν να μαυρίσουν από την αιθάλη ή να κοκκινίσουν από τα οξειδία του σιδήρου.



**Εικ.1:** Επικάθιση αιθάλης



**Εικ.2:** Επικάθιση αιρούμενων σωματιδίων

Οι επικαθίσεις μπορούν να προέρχονται και από **β)** βιολογικούς παράγοντες. Η έρευνα βιολόγων μελετητών αποκάλυψε σε πολλές επιφάνειες μνημείων την παρουσία ποικίλων μικροβιακών πληθυσμών, μυκήτων και λειχήνων. Η επιλιθική και ενδολιθική μικροχλωρίδα επικάθεται στις επιφάνειες και αλλοιώνει το αισθητικό τους αποτέλεσμα.



**Εικ.3:** Βιολογική επικάθιση



### 2.2.2. Επιφανειακές κρούστες

Οι κύριοι ρύποι της ατμόσφαιρας που προκαλούν φθορά, κυρίως στα πέτρινα και μαρμάρινα υλικά είναι το διοξείδιο του άνθρακα, και τα οξείδια του θείου και του αζώτου. Οι ουσίες αυτές, με την επίδραση του νερού, του οξυγόνου, των υδρατμών και της υπεριώδους ακτινοβολίας, δημιουργούν τα αντίστοιχα οξέα που διαλύουν τα ασβεστολιθικά υλικά. Όταν οι ρύποι αυτοί διαλύονται στο νερό της βροχής δημιουργούν την όξινη βροχή (αίτιο). Τα οξέα (ανθρακικό, θειικό, νιτρικό) αντιδρούν με το ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) και το μετατρέπουν σε όξινο ανθρακικό ασβέστιο. Όταν εξατμιστεί το νερό, το όξινο ανθρακικό ασβέστιο ανακρυσταλλώνεται και δημιουργείται ο ασβεστίτης ή αρραγωνίτης. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως **α)** ζαχαροποίηση, εκδηλώνεται με απώλεια συνοχής των επιφανειακών κρυστάλλων του υλικού, με συνέπεια την συνεχή πτώση τους υπό μορφή ζάχαρης και έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής και του πάχους των ασβεστολιθικών υλικών. Το στρώμα του ανακρυσταλλωμένου ανθρακικού ασβεστίου δεν έχει καλή συνοχή με το ανθρακικό ασβέστιο της κύριας μάζας του υλικού και οδηγεί σε χαλάρωση της κρούστας, που σε συνδυασμό με τη βιολογική δραστηριότητα και τη χαλάρωση των αρμών μπορεί να οδηγήσει σε τοπικές καταρρεύσεις τοιχοποιίας<sup>14</sup>.



**Εικ.4:** Κρούστα ανακρυστάλλωσης - Ζαχαρωειδής φθορά

Σημαντικό αίτιο διάβρωσης, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, αποτελούν τα διαλυτά άλατα, τα οποία έχουν ποικίλες πηγές προέλευσης και η δράση τους προκαλεί πλήρη αποδιοργάνωση του υλικού, λόγω της ανάπτυξης μεγάλων τάσεων στους πόρους του υλικού. Όταν στους πόρους του υλικού γίνεται διάλυση αλάτων, κατά την εξάτμιση του νερού, τα άλατα κρυσταλλώνονται. Οι κρύσταλλοι αυτοί που δημιουργούνται στην επιφάνεια έχουν τη μορφή **β)** εξανθημάτων (κρούστα αλάτων). Όταν η κρυσταλλοποίηση γίνεται κάτω από την επιφάνεια του υλικού τότε έχουμε υποεπιφανειακή εξάνθιση. Οι εξανθίσεις εμφανίζονται στα όρια υγρής και στεγνής περιοχής ή όπου υπάρχουν ρωγμές.

<sup>14</sup> Μοροπούλου Αντωνία, «Συμβατά υλικά και επεμβάσεις συντήρησης σε ιστορικά κτίρια/μνημεία: προδιαγραφές – αποτίμηση», Ημερίδα: Ενίσχυση Κτιρίων Με Σύγχρονα Υλικά, Αθήνα, 2005



**Εικ.5:** Κρούστα ή εξανθίσεις αλάτων

Επιφανειακή κρούστα στην επιφάνεια ενός σώματος μπορεί να δημιουργηθεί και λόγω του φαινομένου της **γ)** γυψοποίησης ή θείωσης του μαρμάρου. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται στις περιοχές που δεν έρχονται σε επαφή με το νερό της βροχής, αλλά υπάρχει παρουσία οξυγόνου και υδρατμών. Το κύριο συστατικό της πέτρας και του μάρμαρου, το ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ), όταν προσβληθεί από θειικό οξύ, μετατρέπεται σε γύψο ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ο οποίος έχει άλλα φυσικά και μηχανικά χαρακτηριστικά (διαφορετικό χρώμα, διαφορετικό πορώδες, διαφορετική διαλυτότητα, διαφορετική υδατοαπορρόφηση, διαφορετική σκληρότητα, διαφορετική συνοχή κλπ.). Διαπιστώνεται με μακροσκοπική παρατήρηση (διαφορετικό χρώμα και υφή από το υπόλοιπο υλικό) και κυρίως με στοιχειακή ανάλυση. Η γυψοποιημένη επιφάνεια σχεδόν πάντα συνδυάζεται με την λεγόμενη μαύρη κρούστα<sup>15</sup>. Ο γύψος παραμένει στην επιφάνεια και μέχρι ένα ορισμένο πάχος διατηρεί το ανάγλυφό της. Ωστόσο, είναι διαλυτός και με έκπλυση (π.χ. από την βροχή) αποκαλύπτει το υγιές, μη γυψοποιημένο στρώμα της πέτρας, δηλαδή επιτρέπει την εξέλιξη του φαινομένου σε βάθος. Αυτό έχει σαν γενικότερο αποτέλεσμα την σταδιακή απαλειφή των λεπτομερειών της επιφάνειας της πέτρας.



**Εικ.6:** Η διάλυση του στρώματος του γύψου στην επιφάνεια του πεντελικού μάρμαρου απαλείφει τις λεπτομέρειες από το πρόσωπο και τις πτυχές του χιτώνα των Καρυατίδων.

<sup>15</sup> Παπασταματίου Κλεοπάτρα, «Συντήρηση λίθου/Ορολογία φθορών – Αντιστοίχιση επέμβασης – Μέθοδοι επαρκούς τεκμηρίωσης», Εργασία στα πλαίσια εκπαιδευτικής άδειας 2006- 2007, Αθήνα, 2007

**Εικ.7:** Μαύρη κρούστα  
δενδρικής μορφής



**Εικ.8:** Λεπτομέρεια από τον καθαρισμό  
της δυτικής ζωφόρου του Παρθενώνα.  
Επικαθίσεις αιθάλης και μαύρη κρούστα.

Στην περίπτωση της ζαχαροποίησης και της γυψοποίησης πραγματοποιείται φυσικοχημική μετατροπή του υποστρώματος και η κρούστα που δημιουργείται από αυτά τα φαινόμενα δεν πρέπει να αφαιρείται, καθώς προκαλείται και απώλεια υλικού με αποτέλεσμα της αλλοίωση των μορφολογικών χαρακτηριστικών του μνημείου. Αντίθετα στην περίπτωση της κρυστάλλωσης των αλάτων, η κρούστα μπορεί να αφαιρεθεί αφού το φαινόμενο δεν συνδέεται με φυσικοχημική μετατροπή του υποστρώματος.

### **2.2.3. Αλλοιώσεις επιφάνειας και εξέλιξη σε βάθος**

Ένα από τα σημαντικότερα αίτια επιφανειακής αλλοίωσης των μνημείων και έργων τέχνης είναι το φως και κυρίως η υπεριώδης ακτινοβολία που προκαλεί αντιδράσεις φωτοχημικής διάσπασης σε πολλά υλικά, ιδιαίτερα στα οργανικά, όπως π.χ. υφάσματα, χρώματα και χειρόγραφα. Τα αποτελέσματα της εκτεταμένης επαφής των μνημείων με το φως είναι **α)** η αποδυνάμωση και το ξεθώριασμα του χρώματός τους. Για την αποφυγή της φωτοχημικής διάβρωσης στους μουσειακούς χώρους χρησιμοποιούνται οθόνες UV και απορροφητές UV, ενώ τα flash των φωτογραφικών μηχανών αποφεύγονται. Επίσης, σε πολλές χρωστικές επιδρά το διοξείδιο του θείου, κυρίως όταν βρίσκονται σε τοιχογραφίες που είναι άμεσα εκτεθειμένες στο ρυπασμένο περιβάλλον<sup>16</sup>.

<sup>16</sup> Αυγερινού Μαρίνα, «Επιδράσεις του περιβάλλοντος σε μνημεία», Νομικά επίλεκτα, 2014. (<http://www.nomika-epilekta.gr/strepsodikoranoyrgia/dokimia/epidrased-toy-periballontos-se-mnimeia>)



**Εικ. 9:** Συντήρηση εικόνα μετά από επιφανειακή αλλοίωση (αποδυνάμωση χρώματος).

Ένα άλλο είδος επιφανειακής αλλοίωσης είναι **β)** η οξείδωση των μετάλλων, με αποτέλεσμα την απώλεια της μάζας τους. Ο σίδηρος διαβρώνεται περισσότερο από κάθε άλλο μέταλλο. Ο χαλκός παρουσιάζει διαδοχικά στρώματα διάβρωσης που εμφανίζουν διαφορετικά χρώματα, κόκκινο, μπλε και πράσινο. Ο άργυρος δέχεται σημαντική επίδραση από το υδρόθειο, κυρίως σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας.



**Εικ. 10:** Ο Απόλλωνας, χάλκινο άγαλμα Πειραιά

Ένα, ακόμη, φαινόμενο που προκαλεί φυσικοχημική μετατροπή του υλικού και αλλοίωση της επιφάνειά του είναι η **γ)** ασβεστοποίηση. Συμβαίνει κυρίως σε μάρμαρα τα οποία είναι εκτεθειμένα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, κατά τη διάρκεια παρατεταμένου χρονικού διαστήματος. Το μάρμαρο αλλάζει μορφή και υφή, χάνει την διαύγεια και την κρυσταλλικότητά του.



**Εικ. 11:** Ασβεστοποίηση μαρμάρου

Στις επιφάνειες των μνημείων πολύ συνήθη είναι τα αποτελέσματα της **δ)** βιολογικής φθοράς (σε προηγούμενο κεφάλαιο έγινε λόγος για τη βιολογικά φθορά σε μορφή επικαθίσεων). Η φυσικοχημική δράση κάποιων μικροοργανισμών (οξειδωτική ή αναγωγική δράση) και αποικιών φυτικής προέλευσης (όξινα εκκρίματα) οδηγούν σε διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου και μεγάλη μερίδα της μικροχλωρίδας εξασκεί μικροπιέσεις με αποτέλεσμα τη φθορά της επιφάνειας<sup>17</sup>.

**Εικ. 12:** Αποτέλεσμα βιολογικής φθοράς



Η **ε)** κυψέλωση είναι ένα ακόμα είδος φθοράς με έντονη επιρροή στην αισθητική εικόνα του μνημείου. Πρόκειται για την εμφάνιση μικρών οπών σποραδικά ή σε συστάδες και είναι αποτέλεσμα συνήθως βιολογικής δράσης που δεν είναι πλέον ενεργή. Ως κυψέλωση έχουμε συνηθίσει να ονομάζουμε επίσης την ιδιόμορφη διάβρωση - απομείωση που παρουσιάζει ο λίθος όταν επηρεάζεται από δυνατούς ανέμους και αιωρούμενα σωματίδια, συνήθως άλατα. Στην περίπτωση αυτή δημιουργούνται στην επιφάνεια του λίθου ασύμμετρες οπές και κοιλότητες που πολλές φορές οδηγούν σε σπηλαιώδεις καταστάσεις<sup>18</sup>.



**Εικ. 13:** Κυψελοειδής φθορά από μη ενεργή, πλέον, βιοδιάβρωση

Ένα πιο έντονο φαινόμενο επιφανειακής βλάβης είναι **στ)** η επιφανειακή ρηγμάτωση. Πρόκειται για διακοπή της συνέχειας του ιστού του λίθου κάθετα ή οριζόντια. Στο εσωτερικό έχει κατεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια του λίθου και συνήθως δεν εισχωρεί σε μεγάλο βάθος. Εμφανίζεται ως μεμονωμένη ρωγμή πλέγμα ρωγμών. Στην εξέλιξη της μια επιφανειακή ρωγμή μπορεί να οδηγήσει σε ρήγμα ή σε δημιουργία θραυσμάτων που θα αποχωριστούν και θα καταρρεύσουν.



**Εικ. 14:** Πλέγμα ρωγμών

<sup>17</sup> Αυγερινού Μαρίνα, «Επιδράσεις του περιβάλλοντος σε μνημεία», Νομικά επίλεκτα, 2014. (<http://www.nomika-epilekta.gr/strepsodikoranoyrgia/dokimia/epidrasedes-toy-periballontos-se-mnimeia>)

<sup>18</sup> Παπασταματίου Κλεοπάτρα, «Συντήρηση λίθου/Ορολογία φθορών – Αντιστοίχιση επέμβασης – Μέθοδοι επαρκούς τεκμηρίωσης», Εργασία στα πλαίσια εκπαιδευτικής άδειας 2006- 2007, Αθήνα, 2007

Η επιφανειακή ρηγμάτωση είναι αιτία που μπορεί να οδηγήσει σταδιακά σε **ζ)** αποφλοιώση και απολέπιση. Κατά το φαινόμενο της αποφλοιώσης, τμήμα της επιφάνειας αποχωρίζεται από τον υπόλοιπο όγκο εξαιτίας ρωγμής ή ρωγμών. Η ρωγμή ή οι ρωγμές αυτές, στο εσωτερικό σχηματίζονται με κατεύθυνση παράλληλη προς την επιφάνεια. Το αποφλοιωμένο τμήμα παρουσιάζει ετοιμορροπία και εσωτερικό κενό σε ηχοβολιστικό έλεγχο. Κατά το φαινόμενο της απολέπισης, σχηματίζονται λεπτές φλοίδες στην επιφάνεια του υλικού, οι οποίες έχουν μειωμένη συνοχή με την υπόλοιπη επιφάνεια (εμφανίζονται ανασηκωμένες) και μικρή μηχανική αντοχή, έτσι θρύβονται εύκολα και καταρρέουν.



**Εικ. 15:** Αποφλοιώση



**Εικ. 16:** Απολέπιση

Οι παραπάνω επιφανειακές αλλοιώσεις μπορούν να εξελιχθούν σε βάθος προκαλώντας το φαινόμενο της **η)** αποσάθρωσης. Ονομάζουμε έτσι την απώλεια συνοχής του μαρμάρου σε βάθος. Ο όρος αποσάθρωση συνδυάζει την περικρυσταλλική αποσάθρωση (ο ιστός του μαρμάρου έχει μετατραπεί σε σκόνη που προχωρά σε βάθος), το πλέγμα μικρορωγμών και τις απολεπίσεις.



**Εικ. 17,18:** Περικρυσταλλική αποσάθρωση, πλέγμα μικρορωγμών και απολεπίσεις



Τέλος, η εξέλιξη των επιφανειακών φθορών και ο συνδυασμός πολλών αιτιών φθοράς μπορεί να οδηγήσει σε **θ)** απομείωση και απόπλυση. Με τον όρο απομείωση ονομάζουμε την άμβλυση των γλυπτών λεπτομερειών που προκαλείται συνήθως από όξινη προσβολή. Το φαινόμενο της απομείωσης μπορεί να προκληθεί και από φωτιά και είναι πιθανό να συνοδευτεί και από ασβεστοποίηση. Ο όρος απόπλυση χρησιμοποιείται για περιοχές εκτεθειμένες σε τρεχούμενο νερό όξινης βροχής. Οι περιοχές αυτές παρουσιάζουν απομείωση και λόγω της απομείωσης και διαφορετικότητα στο χρώμα. Παρουσιάζονται, δηλαδή, ανοιχτόχρωμες σε σχέση με τον υπόλοιπο όγκο του υλικού. Στις περισσότερες περιπτώσεις απομείωσης και απόπλυσης παρουσιάζεται συνδυαστικά το φαινόμενο της ζαχαροποίησης<sup>19</sup>.



**Εικ.19:** Άμβλυση των ανάγλυφων λεπτομερειών, εξαιτίας της όξινης βροχής (απομείωση)



**Εικ.20:** Απόπλυση από τρεχούμενο νερό όξινης βροχής

#### **2.2.4. Μηχανικές βλάβες**

Ο συνδυασμός και η εξέλιξη διαφόρων φαινομένων φθοράς, μπορεί να εξελιχθεί σε δημιουργία μηχανικών βλαβών με καταστροφικές συνέπειες για την ακεραιότητα των μνημείων.

Για παράδειγμα, οι επιφανειακές ρηγματώσεις και οι απολεπίσεις, σε συνδυασμό με τις μηχανικές καταπονήσεις που δέχεται ένα υλικό, μπορεί να οδηγήσουν στη δημιουργία **α)** ρηγμάτων, δηλαδή, την οριζόντια ή κάθετη διακοπή της συνέχειας του ιστού του λίθου. Το ρήγμα έχει μεγάλο άνοιγμα, εισχωρεί σε μεγάλο βάθος και εσωτερικά έχει κατεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια. Προκαλεί, συνήθως, σοβαρά στατικά προβλήματα αλλά και μεγάλα ή μικρότερα θραύσματα.

<sup>19</sup> Παπασταματίου Κλεοπάτρα, «Συντήρηση λίθου/Ορολογία φθορών – Αντιστοίχιση επέμβασης – Μέθοδοι επαρκούς τεκμηρίωσης», Εργασία στα πλαίσια εκπαιδευτικής άδειας 2006- 2007, Αθήνα, 2007



**Εικ.21:** Ρήγμα διαμπερές

**Εικ.22:** Θραύση και ετοιμορροπία



Όταν, λοιπόν, εξαιτίας ενός ρήγματος, ο ιστός διακόπτεται και κατατέμνεται σε θραύσματα, έχουμε το φαινόμενο της **β)** θραύσης. Όταν η θραύση προέρχεται από μεταλλικό σύνδεσμο, τότε ονομάζεται διάρρηξη<sup>20</sup>.

Τα θραύσματα παρουσιάζουν ετοιμορροπία, είναι, δηλαδή, συνήθως μετακινημένα, δημιουργούν παραμόρφωση και καταλήγουν σε πλήρη αποχωρισμό και πτώση. Όταν τα τμήματα που αποκολλώνται δεν μπορούν να ανεβρεθούν και να συγκολληθούν έχουμε τη λεγόμενη **γ)** οριστική απώλεια. Εάν η απώλεια προκαλεί στατική ανεπάρκεια τότε συμπληρώνεται με νέο υλικό. (Για τη συγκεκριμένη επέμβαση, αλλά και για άλλες επεμβάσεις προστασίας, συντήρησης και αποκατάστασης θα γίνει λόγος στο επόμενο κεφάλαιο.)



**Εικ.23:** Οριστική απώλεια

<sup>20</sup> Παπασταματίου Κλεοπάτρα, «Συντήρηση λίθου/Ορολογία φθορών – Αντιστοίχιση επέμβασης – Μέθοδοι επαρκούς τεκμηρίωσης», Εργασία στα πλαίσια εκπαιδευτικής άδειας 2006- 2007, Αθήνα, 2007



### 3. ΠΡΟΛΗΨΗ ΚΑΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ

Όπως επισημάνθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα ιστορικά μνημεία θεωρούνται κρίκοι της εξέλιξης της ιστορίας, της τέχνης, της αρχιτεκτονικής, μίας πόλης, ακόμα και μίας χώρας. Από τη στιγμή της κατασκευής τους παραμένουν «φορείς μνήμης» όχι μόνον της εποχής τους αλλά μέσα από τις επεμβάσεις και τις χρήσεις τους στο πέρασμα του χρόνου εξελίσσονται παρακολουθώντας τις ιστορικές, οικονομικές, κοινωνικές και πολιτιστικές αλλαγές. Μπορούν λοιπόν να σηματοδοτούν το φυσικό και κοινωνικό περιβάλλον τους και οφείλουν να είναι διαχρονικά. Η ανάγκη, λοιπόν, προστασίας, διαφύλαξης, εξέλιξης και ανάπτυξης κάθε έργου αρχιτεκτονικού, καλλιτεχνικού, επιστημονικού, κοινωνικού, τεχνικού ενδιαφέροντος είναι επιτακτική, ιδιαιτέρως σήμερα, στην εποχή της παγκοσμιοποίησης.

Οι προσπάθειες για την προστασία των αρχαίων μνημείων στη νεότερη Ελλάδα αρχίζουν πολύ νωρίς, αποκτώντας συστηματικό χαρακτήρα το 1833 με την ίδρυση της Αρχαιολογικής Υπηρεσίας και την ψήφιση το 1834 του πρώτου αρχαιολογικού νόμου που αποσκοπεί κυρίως στην προστασία από την αρχαιοκαπηλία των κινητών ευρημάτων. Το ζήτημα της συντήρησης, αποκατάστασης και ανάδειξης των κλασικών μνημείων τίθεται για πρώτη φορά από τον Leo von Klenze το 1834 και οι προτάσεις του υιοθετούνται μετά το 1837 από την Εν Αθήναις Αρχαιολογική Εταιρεία<sup>21</sup>.

Στο προηγούμενο κεφάλαιο έγινε εκτενής αναφορά σχετικά με τη φθορά των υλικών των μνημείων, στα αίτια και τα αποτελέσματά της. Στο παρόν κεφάλαιο θα πραγματοποιηθεί η σύντομη αναφορά μεθόδων και υλικών που επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται για σκοπούς συντήρησης των μνημείων. Θα προηγηθεί μία ανάλυση του αντικειμένου και της ηθικής της συντήρησης καθώς επίσης και η διευκρίνιση κάποιων όρων που χρησιμοποιούνται στο γενικό πλαίσιο της συντήρησης.

#### 3.1. Ορισμοί περί επεμβάσεων στα ιστορικά μνημεία

Οι πιο συνήθεις όροι που μπορεί κανείς να συναντήσει, όσον αφορά σε επεμβάσεις συντήρησης (γενικός όρος), είναι εν συντομία οι παρακάτω<sup>22</sup>:

**Συντήρηση:** σύμφωνα με το άρθρο 4 της Χάρτας της Βενετίας είναι η συνεχής και μόνιμη φροντίδα για τη διατήρηση των μνημείων, η ηπιότερη και αποτελεσματικότερη επέμβαση με το χαμηλότερο κόστος.

<sup>21</sup> Παπασταματίου Κλεοπάτρα, «Υλικά και τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν σε εκτεταμένες επεμβάσεις συντήρησης λίθινων μνημείων κατά τον 19<sup>ο</sup> και στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αι.», Εργασία στα πλαίσια εκπαιδευτικής άδειας 2008-2009, Αθήνα, 2009

<sup>22</sup> Τσολάκου Ελένη, «Η χρήση των ιστορικών κτιρίων – μνημείων σε μία σύγχρονη πόλη», Ημερίδα: Αυτή την Κέρκυρα (δεν) θέλουμε, Κέρκυρα, 2010

Αν γίνει έγκαιρα προλαμβάνει ανεπανόρθωτες καταστροφές. Η συντήρηση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες: **δομική συντήρηση** και **συντήρηση επιφάνειας**. Κάποια παραδείγματα είναι η αντικατάσταση σπασμένων κεραμιδιών στέγης, βάψιμο όψεων, τρίψιμο και βάψιμο ξύλινων κουφωμάτων, αντικατάσταση σπασμένων υαλοπινάκων, αντικατάσταση σωληνώσεων, απομάκρυνση αλάτων από μία επιφάνεια.

**Προστασία:** περιλαμβάνεται στη συντήρηση επιφάνειας και αφορά κάθε είδους διαδικασία που πραγματοποιείται με σκοπό την αποφυγή μελλοντικών, κυρίως επιφανειακών, φθορών στα υλικά του μνημείου. Η μέθοδοι προστασίας μπορούν να εφαρμοστούν είτε πριν από κάποια επέμβαση συντήρησης, είτε μετά (π.χ. μετά από καθαρισμό ή στερέωση), γιατί είναι πιθανό αποτελεσματικά υλικά στερέωσης επιφάνειας ή μάζας να είναι ευαίσθητα στην επιθετικότητα του περιβάλλοντος, αλλά και γιατί ο καθαρισμός ευαισθητοποιεί την αυθεντική επιφάνεια των δομικών υλικών. Σημαντικό είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την προστασία της επιφάνειας των μνημείων να μην έχουν παρενέργειες στα δομικά υλικά τους αλλά και στα υλικά της συντήρησης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα προστασίας είναι η επικάλυψη επιφανειών με πολυμερή υλικά, που θα αναλυθεί εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο.

**Στερέωση:** είναι η ενίσχυση του φέροντα οργανισμού και των θεμελίων του, είτε με χρήση ίδιων υλικών είτε με πρόσθετα ενισχυτικά σύγχρονης τεχνολογίας βάσει επιστημονικών δεδομένων (σύμφωνα με το άρθρο 10 της Χάρτας της Βενετίας). Παραδείγματα είναι αντικατάσταση επιχώσεων με ελαφρομπετόν, ενίσχυση θεμελίων με οπλισμένο σκυρόδεμα, περιέδση φέρουσας τοιχοποιίας με παραδοσιακά υλικά (ξύλινα δοκάρια), σενάζ από οπλισμένο σκυρόδεμα και τσιμεντενέσεις για την ενίσχυση της αντοχής φέρουσας τοιχοποιίας, ενίσχυση τοίχων με εκτοξευόμενο σκυρόδεμα.

**Αποκατάσταση:** σύμφωνα με τα άρθρα 9 – 13 της Χάρτας της Βενετίας, είναι η επέμβαση που γίνεται μόνο κατ' εξαίρεση έχοντας στόχο την ανάδειξη της αισθητικής και ιστορικής αξίας του μνημείου σεβόμενη την αρχική του μορφή. Η αρχαιολογική και ιστορική μελέτη προηγείται της αποκατάστασης. Τα στοιχεία που πρόκειται να αντικαταστήσουν τμήματα του μνημείου που έχουν μερικώς ή ολικώς καταστραφεί πρέπει να ενσωματώνονται αρμονικά στο σύνολο, αλλά και να διακρίνονται από τα αυθεντικά έτσι ώστε να μην υπάρχει κάτι «ψεύτικο». Οι προσθήκες δε που τυχόν ζητούνται θα πρέπει να σέβονται την ιστορικότητα του κτιρίου, την ισορροπία της σύνθεσής του και φυσικά τις σχέσεις του με τον περιβάλλοντα χώρο. Επεμβάσεις αποκατάστασης είναι π.χ. η αφαίρεση πρόχειρων και κακότεχνων προσθηκών ή και τροποποιήσεων ενός ιστορικού κτιρίου έτσι ώστε να αναδειχθεί η αρχική του σύνθεση, η συμπλήρωση κατεστραμμένων σημείων του μνημείου κ.α.

**Αναστήλωση:** είναι ειδική περίπτωση της αποκατάστασης, σύμφωνα με το άρθρο 15 της Χάρτας της Βενετίας, και αφορά στην

ανασύνθεση μελών που σώθηκαν αλλά έχουν μετακινηθεί από την αρχική τους θέση, όπως η συμπλήρωση αρχαίων ερειπίων με την τοποθέτηση στην αρχική θέση τους πεσμένων και διάσπαρτων τμημάτων τους έτσι ώστε να αποκατασταθεί η αρχιτεκτονική τους μορφή. Οι συμπληρώσεις πρέπει να είναι πάντα αναγνωρίσιμες.

Τελευταία υπάρχει ο όρος αναστρεψιμότητα, που σημαίνει ότι όλες οι εργασίες συντήρησης, στερέωσης, αποκατάστασης και αναστήλωσης ενός μνημείου πρέπει μελλοντικά να μπορούν να αναιρεθούν και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές να μπορούν να απομακρυνθούν ή να αντικατασταθούν χωρίς να ενοχληθεί το μνημείο.

**Ανακατασκευή:** είναι η ανάκτηση τμήματος ενός ιστορικού κτιρίου κατεστραμμένου από φυσικά ή δυναμικά αίτια δηλ. σεισμούς, πλημμύρες, πολέμους, έλλειψη συντήρησης, εγκατάλειψη ή και εκεί όπου είναι αδύνατη η συντήρηση ή στερέωση, με σκοπό να επανέλθει στην αρχική του μορφή. Η ανακατασκευή δεν έχει σχέση με την απλή ανοικοδόμηση του κτιρίου, βασίζεται στην ιστορική τεκμηρίωση και στη χρήση ιδίων μορφών υλικών, και όχι στην πλαστογράφηση. Κάθε εργασία πέρα από τα παραπάνω που είναι απαραίτητη για τεχνικούς ή αισθητικούς λόγους πρέπει να φέρει την σφραγίδα της εποχής μας.

Συχνά σε ένα ιστορικό κτίριο – μνημείο είναι αναγκαίες μερικές ή και όλες από τις ανωτέρω επεμβάσεις, π.χ. : συντήρηση στοιχείων που έχουν υποστεί μικρές φθορές, στερέωση ολόκληρου ή τμήματος του φέροντος οργανισμού, αναστήλωση τμημάτων όταν είναι δυνατόν, αποκατάσταση τμημάτων, όπου κρίνεται απαραίτητο, και τέλος ανακατασκευή όσων έχουν πλήρως καταστραφεί με τις παραπάνω προϋποθέσεις σεβασμού στην αρχική μορφή του κτιρίου και τη χρήση των νέων τεχνοτροπιών και υλικών.

### **3.2. Η ηθική και το αντικείμενο της συντήρησης**

Το επιστημονικό αντικείμενο της συντήρησης μνημείων είναι, ή μάλλον θα έπρεπε να είναι, άρρηκτα συνδεδεμένο με κανόνες ηθικής δεοντολογίας που αφορούν τη διάσωση της πολιτιστικής κληρονομιάς. Σύμφωνα με τις Διεθνείς Αρχές<sup>23</sup> της επιστημονικής αναστήλωσης των

<sup>23</sup> Οι βασικότερες από τις διεθνείς αυτές Αρχές με χρονολογική σειρά είναι :

- Η Χάρτα των Αθηνών (CIAM 1933)
- Η Χάρτα της Βενετίας (ICOMOS 1964)
- Η Διακήρυξη του Άμστερνταμ (Συμβούλιο της Ευρώπης 1975)
- Η Σύμβαση της Γρανάδας για την προστασία της Ευρωπαϊκής Αρχιτεκτονικής κληρονομιάς (Συμβούλιο της Ευρώπης 1985)
- Η Χάρτα της Ουάσιγκτον για την προστασία των Ιστορικών πόλεων (ICOMOS 1987)
- Η Χάρτα της Βυρρα (ICOMOS Αυστραλίας 1979, 1981, 1988)
- Το κείμενο της Νάρα για την Αυθεντικότητα (ICOMOS Ιαπωνίας 1994)
- Η Δήλωση του Σαν Αντώνιο (ICOMOS Αμερικής 1996)

αρχιτεκτονικών μνημείων : «είναι προτιμότερο να συντηρούμε παρά να στερεώνουμε, να στερεώνουμε παρά να επισκευάζουμε, να επισκευάζουμε παρά να αναστηλώνουμε, να αναστηλώνουμε παρά να ανακατασκευάζουμε, να ανακατασκευάζουμε παρά να εξωραϊζουμε»<sup>24</sup>. Αυτή η διατύπωση ειπώθηκε πριν 150 χρόνια περίπου. Από τότε ακολούθησαν μια σειρά κειμένων – κανόνων διεθνούς συνεργασίας , χωρίς νομική ισχύ συνήθως, που αποτελούν έναν κώδικα όρων προσδιορισμού των διαφόρων φάσεων και επεμβάσεων προστασίας των ιστορικών κτιρίων - μνημείων.

### **3.2.1. Η Χάρτα της Βενετίας**

Από το 1964 καταβλήθηκε προσπάθεια η συντήρηση των μνημείων να ακολουθεί τις αρχές της Χάρτας της Βενετίας, που διατυπώθηκαν κατά το 2<sup>ο</sup> Διεθνές Συνέδριο Αρχιτεκτόνων, Τεχνικών και Ιστορικών. Οι αρχές αυτές προσπάθησαν να προωθήσουν μία επιστημονικά αυστηρότερη αντιμετώπιση των προβλημάτων αναστήλωσης, αποκατάστασης, συντήρησης και προστασίας των μνημείων, καθώς μέχρι τότε οι μέθοδοι συντήρησης ήταν, κυρίως, εμπειρικές και πολλές φορές καταστρεπτικές για τα μνημεία.

Σύμφωνα, λοιπόν, με το κείμενο της Χάρτας της Βενετίας<sup>25</sup>, η συντήρηση και η αποκατάσταση των μνημείων αποτελεί έναν επιστημονικό κλάδο ο οποίος πρέπει να αποτίνεται στη συνεργασία όλων των επιστημών και όλων των τεχνών που μπορούν να συνεισφέρουν στη μελέτη και τη διάσωση της μνημειακής κληρονομιάς (άρθρο 2). Απαραίτητη είναι η σωστή εξειδίκευση του επιστημονικού και τεχνικού προσωπικού που θα απασχοληθούν στη συντήρηση και στη μελέτη και κατασκευή των έργων, καθώς επίσης ο σαφής διαχωρισμός των αρμοδιοτήτων των διαφόρων ειδικοτήτων. Η ημιμάθεια, η έλλειψη εμπειρίας και η κακή συνεργασία μπορεί να αποβούν μοιραίες για τη διαχρονικότητα του μνημείου.

Η διαδικασία της αποκατάστασης είναι μια επέμβαση υψηλής εξειδίκευσης που έχει σαν στόχο να διατηρήσει και να αποκαλύψει τις ιστορικές και αισθητικές αξίες του μνημείου και βασίζεται στον σεβασμό προς την αρχική του υπόσταση και τα αυθεντικά του στοιχεία. Οποιαδήποτε εργασία που ενδεχομένως θα θεωρηθεί απαραίτητη για τεχνικούς ή αισθητικούς λόγους, θα πρέπει να διαχωρίζεται από την αρχική αρχιτεκτονική σύνθεση και να φέρνει την σφραγίδα της εποχής μας (άρθρο 9). Τα στοιχεία που προορίζονται να αντικαταστήσουν

---

- Η Χάρτα για την Ανάλυση , Συντήρηση και Δομική Αποκατάσταση της Αρχιτεκτονικής κληρονομιάς (ICOMOS 2003)

<sup>24</sup> The principles of conservation – The York gospel-according to Derek Linstum (Πολυγραφημένες σημειώσεις του Διευθυντή του κέντρου Σπουδών Αναστήλωσης του Πανεπιστημίου York της Μ. Βρετανίας).

<sup>25</sup> Σκουλικίδης Θ. Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000, σελ. 204.

τμήματα του μνημείου που έχουν καταστραφεί, πρέπει να ενσωματώνονται αρμονικά στο σύνολο, αλλά και να διακρίνονται από τα αυθεντικά μέρη, έτσι ώστε να μην πλαστογραφούνται τα καλλιτεχνικά και ιστορικά τεκμήρια του κτιρίου (άρθρο 12).

Οι αξιολογικές προσθήκες όλων των εποχών στη σημερινή υπόσταση ενός μνημείου πρέπει να γίνουν σεβαστές, γιατί σκοπός της αποκατάστασης του δεν είναι η ενότητα του αρχικού του ρυθμού. Όταν ένα κτίριο φέρνει υπερκείμενες φάσεις διαφόρων εποχών, η επαναφορά στην αρχική του κατάσταση δεν δικαιολογείται παρά μόνο κατ' εξαίρεση. Αν, δηλαδή, τα στοιχεία που θα αφαιρεθούν έχουν πολύ μικρή σημασία και η σύνθεση που θα αποκαλυφθεί είναι μεγάλης ιστορικής, αρχαιολογικής ή αισθητικής αξίας, τότε η επαναφορά θεωρείται χρήσιμη ή και απαραίτητη (άρθρο 11). Η κρίση σχετικά με την αξιολόγηση των μεταγενέστερων στοιχείων και η απόφαση για την απάλειψή τους, δεν θα πρέπει να εξαρτώνται μόνο από το άτομο που ανέλαβε την μελέτη του έργου, αλλά από σύνολο ειδικευμένων επιστημόνων.

Πολύ σημαντική είναι η ύπαρξη έμπειρης και σωστά στελεχωμένης Δημόσιας Υπηρεσίας για τον έλεγχο και την έγκριση των μελετών καθώς και την επίβλεψη των εκτελουμένων έργων με σκοπό την αποτελεσματική επέμβαση στο μνημείο αλλά και την αποφυγή ταλαιπωρίας των πολιτών.

### **3.2.2. Τα αντικείμενα μελέτης και η διαδικασία της συντήρησης**

Καταρχήν θα πρέπει να τονισθεί ότι τα φαινόμενα της φθοράς, που αναφέρθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο, έχουν τοποχρονικό και τοποχημικό χαρακτήρα. Η ευαισθησία τους στις τοπικές συνθήκες και στην εναλλαγή τους, η ποικιλία των μορφών τους, η ποικιλία των μεθόδων συντήρησης και η ποικιλία των συνθηκών εφαρμογής κάθε μεθόδου, μετατρέπουν κάθε περίπτωση συντήρησης σε ιδιαίτερο πρόβλημα. Το συμπέρασμα είναι ότι η συντήρηση δεν μπορεί να γίνει ούτε με τυποποιημένες συνταγές ούτε με μεταφορά γνώσεων από το εξωτερικό ή εμπειρίες από παρόμοιες περιπτώσεις, χωρίς προσαρμογή. Πριν από κάθε επέμβαση επιβάλλεται να προηγηθεί εργαστηριακή μελέτη μετά από συλλογή ποιοτικών και ποσοτικών στοιχείων επί τόπου. Για την εφαρμογή των κατάλληλων μεθόδων και υλικών συντήρησης απαιτείται λεπτομερής γνώση της σύστασης και συμπεριφοράς των υλικών, των μηχανισμών φθοράς και της αποτελεσματικότητας και των κινδύνων από παρενέργειες των μεθόδων συντήρησης που θα εφαρμοστούν.

Πιο αναλυτικά, τα αντικείμενα μελέτης και η πορεία που πρέπει να ακολουθείται για την απόκτηση δεδομένων και τον καθορισμό των

προδιαγραφών για τη συντήρηση, σύμφωνα με τον Θ. Ν. Σκουλικίδη, περιγράφεται παρακάτω<sup>26</sup>:

Σε πρώτη φάση, πρέπει να **α)** διερευνηθεί το ιστορικό του έργου για να γνωστοποιηθεί η ηλικία του, προκειμένου μαζί με άλλους παράγοντες να αποκαλυφθούν η ταχύτητα και η ένταση της φθοράς. Επίσης, η μελέτη του ιστορικού πραγματοποιείται να τον καθορισμό του είδους και της ηλικίας των νέων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τυχόν επεμβάσεις σε αυτό.

Στη συνέχεια ακολουθεί **β)** καταγραφή της παρούσας κατάστασης του μνημείου. Το πρώτο στάδιο της μελέτης αυτής περιλαμβάνει μετρήσεις, σχέδια και φωτογραφίες όλων των όψεων του κτιρίου. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται «αποτύπωση». Πάνω στα σχέδια και τις φωτογραφίες επισημαίνονται λεπτομέρειες φθοράς που διακρίνονται με το μάτι (ρηγματώσεις, επικαθίσεις, εξανθήσεις, αποφλοιώσεις, χρωματικές αλλοιώσεις κτλ.). Η διαδικασία αυτή ονομάζεται «αρχιτεκτονική χαρτογράφηση» και βάσει αυτής θα μελετηθεί και θα αποφασιστεί η οποιαδήποτε επέμβαση (καθαρισμός, στερέωση, προστασία). Τα υπόλοιπα στάδια για να ολοκληρωθεί η καταγραφή της παρούσας κατάστασης του μνημείου είναι: η «πετρογραφική χαρτογράφηση» (αναγνώριση διαφορετικών πετρωμάτων, καθορισμός προέλευσής τους, δειγματοληψία για καθορισμό των ιδιοτήτων τους), η «φυσικοχημική χαρτογράφηση» (καταγραφή προϊόντων διάβρωσης και αποθέσεων στην επιφάνεια και στους μεταλλικούς συνδέσμους), η «βιολογική χαρτογράφηση» (καταγραφή των ειδών των μικροοργανισμών, της έκτασης των αποικιών τους και συσχέτισή τους με τη φθορά), η «ανάλυση κονιαμάτων και σκυροδέματος» (προσδιορισμός σύστασης και μηχανικών ιδιοτήτων), η «μελέτη στατικών» (καταγραφή των μηχανικών χαρακτηριστικών και της κατάστασης των δομικών υλικών με σκοπό τον υπολογισμό της ευστάθειας του μνημείου και τον καθορισμό των ευπαθών περιοχών του με σκοπό την ενίσχυσή τους) και τέλος η «καταγραφή περιβαλλοντικών δεδομένων» (συλλογή δεδομένων σχετικά με το μικροκλίμα και το μακροκλίμα, μέσα και έξω από το μνημείο αντίστοιχα).

Μετά την ολοκλήρωση της καταγραφής της παρούσας κατάστασης του μνημείου ακολουθεί η διαδικασία της **γ)** συντήρησης. Η συντήρηση διαχωρίζεται σε «δομική συντήρηση» και «συντήρηση της επιφάνειας».

Κατά τη «δομική συντήρηση» επιλέγονται τα μέταλλα και τα κράματα που θα χρησιμοποιηθούν ως σκελετοί ή σύνδεσμοι για την αποκατάσταση της ευστάθειας του μνημείου. Επίσης, επιλέγονται τα κονιάματα, τα τσιμέντα, το σκυρόδεμα και τα πετρώματα που θα χρησιμοποιηθούν για εργασίες συντήρησης, ώστε να μην προσβάλλουν τα μέταλλα ή τα υπάρχοντα υλικά και να εναρμονίζονται

<sup>26</sup> Σκουλικίδης Θ. Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000, σελ. 267

με το υπάρχον έργο, ιστορικά και αισθητικά (υφή, χρώμα, ποσοστό νέου υλικού και συσχέτιση με το υπάρχον).

Η «συντήρηση της επιφάνειας» θα πρέπει να ξεκινάει με τις απαραίτητες μετρήσεις ανάλογα με το υλικό και το περιβάλλον του. Μερικές από τις μετρήσεις αυτές είναι: μέτρηση ταχύτητας θείωσης, μέτρηση απώλειας βάρους σε θάλαμο αλατονέφωσης, μέτρηση τριχοειδούς αναρρίχησης και απορρόφησης απιονισμένου νερού, μέτρηση πορώδους, μέτρηση ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας κτλ.

Στη συνέχεια, πρέπει να μελετηθούν και να ελεγχθούν εργαστηριακά οι διάφοροι μηχανισμοί φθοράς για κάθε υλικό, προκειμένου τα νέα υλικά που θα τοποθετηθούν να προστατευθούν με μεθόδους που ταιριάζουν στο κάθε είδος διάβρωσης.

Τέλος, απαραίτητη είναι η διεξαγωγή εργαστηριακών μετρήσεων (τεχνητής γήρανσης) και οι επί τόπου δοκιμές (εφαρμογές σε μικρές επιφάνειες) επιλεγμένων ή και νέων μεθόδων και υλικών συντήρησης επιφάνειας και συγκεκριμένα καθαρισμού, στερέωσης, προστασίας και τεχνητής πατίνας. Τελικός σκοπός είναι ο κριτικός έλεγχος μεθόδων και υλικών και η προώθηση της ανάπτυξης και βιομηχανοποίησης νέων.

### **3.3. Συντήρηση επιφάνειας με επικαλύψεις (προστασία)**

Από τα δύο είδη συντήρησης, τη δομική και τη συντήρηση επιφάνειας, στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει λόγος μόνο για τη συντήρηση επιφάνειας και, συγκεκριμένα, για την προστασία μέσω επικαλύψεων, καθώς είδη επεμβάσεων, όπως καθαρισμός, στερέωση, πλήρωση κενών, συγκόλληση κτλ., δεν ανήκουν στο ερευνητικό αντικείμενο της εργασίας. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, η προστασία αφορά κάθε είδους διαδικασία που πραγματοποιείται με σκοπό την αποφυγή μελλοντικών, κυρίως επιφανειακών, φθορών στα υλικά του μνημείου. Οι μέθοδοι προστασίας μπορούν να εφαρμοστούν είτε πριν από κάποια επέμβαση συντήρησης είτε μετά, γιατί είναι πιθανό αποτελεσματικά υλικά επεμβάσεων να είναι ευαίσθητα στις συνθήκες του περιβάλλοντος, αλλά και γιατί οι διαδικασίες συντήρησης μπορεί να ευαισθητοποιήσουν την επιφάνεια των δομικών υλικών.

Οι επικαλύψεις με οργανικές ουσίες είναι ιστορικά η παλαιότερη μέθοδος προστασίας και διακόσμησης επιφανειών. Η εφαρμογή οργανικών επιστρωμάτων μπορεί να θεωρηθεί ως η πιο σημαντική μέθοδος πρόληψης της διάβρωσης, αφού απομονώνουν το επιφανειακό υπόστρωμα από το εξωτερικό περιβάλλον και αποτρέπουν τη διείσδυση νερού στο υλικό, αποτρέποντας έτσι τη δημιουργία ή την επιδείνωση της διάβρωσης και μάλιστα με σχετικά οικονομικό τρόπο. Ο βαθμός προστασίας της επιφάνειας που επιτυγχάνεται εξαρτάται από το πάχος και τη σύσταση του οργανικού επιστρώματος, το είδος του υποστρώματος που θέλουμε να προστατεύσουμε, τον τρόπο

εφαρμογής της επικάλυψης, καθώς και την προετοιμασία που έχει υποστεί το υπόστρωμα πριν δεχτεί το υλικό επικάλυψης.

### **3.3.1. Απαιτούμενες ιδιότητες προστατευτικών επικαλύψεων**

Τα προστατευτικά επιστρώματα πρέπει να ικανοποιούν κάποιες βασικές αρχές, τόσο σε προστατευτικό όσο και σε αισθητικό επίπεδο, προκειμένου να θεωρούνται κατάλληλα για τη χρήση τους σε επεμβάσεις συντήρησης ενός μνημείου.

Καταρχήν, η επίστρωση **α)** δεν πρέπει να μεταβάλλει αισθητά την εμφάνιση, το χρώμα και την υφή του αντικειμένου στο οποίο γίνεται η επέμβαση, γιατί διαφορετικά αλλοιώνεται η αισθητική του υπόσταση και μειώνεται η αρχαιολογική του αξία. Κύριος παράγοντας αλλοίωσης της επιφάνειας είναι το χρώμα. Οι περισσότερες ρητίνες (θα αναφερθώ στη συνέχεια στα υλικά των επικαλύψεων) που χρησιμοποιούνται για επικαλύψεις σχηματίζουν διαφανή και άχρωμα στρώματα, άλλα υλικά αντιθέτως, μεταβάλλουν την εμφάνιση της επιφάνειας αυξάνοντας τον κορεσμό των χρωμάτων ή σκουραίνοντάς τα. Κάποιες φορές, μπορεί να επιδιώκεται οι επικαλύψεις να δίνουν συγκεκριμένο οπτικό αποτέλεσμα, όπως τονισμό του χρώματος του υποστρώματος, ακόμα και αλλαγή της απόχρωσής του, που είναι βέβαια σε σπάνιες περιπτώσεις το ζητούμενο μίας επικάλυψης. Π.χ. τα σκούρα σημεία ενός πίνακα χρειάζονται ένα βερνίκι που θα εξαλείψει τη διάχυση του λευκού φωτός που προκαλείται από την τραχεία επιφάνεια<sup>27</sup>. Συνήθως όμως, όταν πρόκειται μόνο για προστατευτικές επικαλύψεις, η αλλαγή της εμφάνισης είναι ανεπιθύμητο αποτέλεσμα. Ένας ακόμα παράγοντας που αλλοιώνει την εμφάνιση των επιφανειών είναι τα αιωρούμενα σωματίδια του περιβάλλοντος που, εάν έλκονται από το υλικό της επίστρωσης, ενδεχομένως να αλλάξουν την αρχική εικόνα της επιφάνειας του μνημείου. Επίσης, οι επιστρώσεις δεν πρέπει να αποτελούν ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη αποικιών μικροοργανισμών, για τον ίδιο λόγο, αλλά και για να αποφευχθεί η διάβρωση της επίστρωσης.

Μία άλλη σημαντική ιδιότητα που πρέπει να έχουν οι προστατευτικές επιστρώσεις είναι **β)** η μεγάλη διάρκεια ζωής. Αυτό σημαίνει ότι το υλικό της επίστρωσης δεν θα πρέπει: να διαβρώνεται γρήγορα από τους ρυπαντές του περιβάλλοντος, να προσβάλλεται από την υπεριώδη ακτινοβολία, να ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών, να ρηγματώνεται, να διογκώνεται ή να χάνει τη συνάφειά του με τα γειτονικά υλικά, νέα ή παλιά<sup>28</sup>. Οι επικαλύψεις πρέπει να έχουν επαρκή

<sup>27</sup> Rene de la Rie E., «Stability and function of coating used in conservation», National gallery of art, scientific research department, Washington

<sup>28</sup> Σκουλικίδης Θ. Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000, σελ. 280-1



ελαστικότητα ώστε να μην ρηγματώνονται και, σε μερικές περιπτώσεις, πρέπει να είναι ανθεκτικές στην τριβή.

Επίσης, οι επικαλύψεις πρέπει να διακρίνονται από **γ)** χημική και φυσική σταθερότητα, έτσι ώστε οι οπτικές, οι μηχανικές ιδιότητες και η διαλυτότητά τους να διατηρούνται για το μεγαλύτερο δυνατό χρονικό διάστημα. Οι επιστρώσεις πρέπει να παραμένουν διαλυτές στους ίδιους διαλύτες στους οποίους διαλύονταν αρχικά<sup>29</sup>.

Το πιο σημαντικό, βέβαια, χαρακτηριστικό των επιστρώσεων είναι να λειτουργούν άριστα ως **δ)** φράγματα<sup>30</sup> που αυξάνουν το δρόμο διείσδυσης των διαβρωτικών παραγόντων και απομονώνουν το υπόστρωμα από διαβρωτικές ουσίες όπως νερό, οξυγόνο, χλωριόντα κ.α. Κύριος παράγοντας διάβρωσης είναι η υγρασία και οι υδρατμοί που εισχωρούν στο υλικό του υποστρώματος προκαλώντας διάβρωση της επιφάνειας και, εν συνεχεία, του υλικού μάζας. Η μεταφορά νερού από την επικάλυψη στο υλικό καθορίζεται από τη διαλυτότητά του στο υλικό επίστρωσης και από την ικανότητά του να διαχέεται μέσα στην επίστρωση. Πολλές φορές, μέσα στα επιστρώματα ενσωματώνονται αναστολείς διάβρωσης (ανοδικοί και καθοδικοί), με τη μορφή πιγμέντων, που βελτιώνουν το προστατευτικό αποτέλεσμα. Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας φθοράς, είναι η υπεριώδης ακτινοβολία. Με την προσθήκη UV απορροφητών στο επίστρωμα μπορεί να επιτευχθεί καλύτερη προστασία από τη φωτοχημική διάβρωση.

Επιπλέον, **ε)** πρέπει τα υλικά της επίστρωσης να είναι συμβατά με το υλικό του υποστρώματος και να μην δημιουργούν παρενέργειες σε αυτό. Αυτό σημαίνει ότι το pH της επικάλυψης πρέπει να είναι κοντά στο 7, γιατί τα όξινα προσβάλλουν διαλυτικά τα δομικά υλικά (φυσικά και τεχνητά), ενώ τα αλκαλικά προσβάλλουν διαλυτικά πολλά φυσικά υλικά ή προσμίξεις. Επίσης, για να είναι συμβατή η επίστρωση με το υπόστρωμα πρέπει να έχουν παραπλήσιους συντελεστές (π.χ. θερμικής διαστολής, διάθλασης) και γενικώς να προσομοιάζουν στις ιδιότητες του υλικού του υποστρώματος<sup>31</sup>.

Τέλος, οι προστατευτικές επιστρώσεις καλό θα ήταν **στ)** να είναι αντιστρεπτές, δηλαδή να μπορούν να αφαιρεθούν όποτε εμφανιστεί κάποια παρενέργεια ή αστοχία. Σημαντικό είναι η τυχόν απομάκρυνση των επιστρώσεων να μην προκαλεί φθορές στην επιφάνεια του μνημείου.

<sup>29</sup> Rene de la Rie E., «Stability and function of coating used in conservation», National gallery of art, scientific research department, Washington

<sup>30</sup> Μπάτης Γ., «Φθορά και προστασία υλικών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2006

<sup>31</sup> Σκουλικίδης Θ. Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000, σελ. 281

### 3.3.2. Συνήθη υλικά παλιών και σύγχρονων επικαλύψεων (σύσταση)

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν μέχρι τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα ως προστατευτικές επιστρώσεις ήταν φυσικά προϊόντα, όπως φυτικές γόμες και ρητίνες, άμυλο, κόλλες πρωτεϊνικής φύσεως, λίπη, φυσικά ή συνθετικά κεριά, είτε μόνα τους είτε αναμεμιγμένα με άλλα υλικά<sup>32</sup>. Παραδοσιακά, τα κεριά χρησιμοποιούνταν είτε ως φράγματα κατά της υγρασίας, είτε για να διορθώνουν μορφολογικές αλλοιώσεις στα υλικά των επιφανειών, κυρίως σε ξύλο και φίλντισι, είτε για να προστατεύουν τα μέταλλα από τη διάβρωση. Τα κεριά είναι, συνήθως, σταθερά υλικά αφού δεν ευνοούν τις αντιδράσεις αυτοοξειδωσης. Οι φυσικές ρητίνες χρησιμοποιούνται διαλυμένες σε οργανικούς διαλύτες ή σαν βερνίκι λαδιού. Στη συγκεκριμένη μορφή η επίστρωση είναι αδιάλυτη, σταθερή, αλλά σκουραίνει με την πάροδο του χρόνου. Οι φυσικές ρητίνες, γενικώς, χάνουν γρήγορα τις αρχικές τους ιδιότητες, αυτοοξειδώνονται και κιτρινίζουν<sup>33</sup>.

Στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα προτάθηκε η χρησιμοποίηση του dammar ως βερνίκι πινάκων ζωγραφικής και στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα χρησιμοποιήθηκαν η παραφίνη και το φυσικό ελαστικό. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου αναπτύχθηκε το πρώτο τροποποιημένο φυσικό πολυμερές, η νιτρική κυτταρίνη, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη συντήρηση των αντικειμένων. Τη διάρκεια του 1920 χρησιμοποιήθηκαν και άλλα παράγωγα της κυτταρίνης και πυριτικές ενώσεις<sup>34</sup>. Σήμερα έχουν παραχθεί και χρησιμοποιούνται, κυρίως, συνθετικά πολυμερή.

Οι σύγχρονες επικαλύψεις, είναι μίγματα κυρίως τριών συστατικών: του συνδετικού, του διαλύτη και του πιγμέντου. Εκτός από τις τρεις κύριες κατηγορίες των συστατικών, οι επιστρώσεις μπορεί να έχουν μια μεγάλη ποικιλία από διάφορα **πρόσθετα**, τα οποία συνήθως προστίθενται σε πολύ μικρές ποσότητες και είναι ικανές να δώσουν μια πολύ σημαντική επίδραση επί του προϊόντος<sup>35</sup>. Διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες, όπως: ξηραντικά, αντιοξειδωτικά, επιφανειακά

<sup>32</sup> Καραγιαννίδου Ευρύκλεια, Μεταπτυχιακή εργασία: «Εφαρμογή των πολυμερών στη συντήρηση και αποκατάσταση έργων τέχνης και αντικειμένων ιστορικής αξίας», Θεσσαλονίκη, 2012

<sup>33</sup> Rene de la Rie E., «Stability and function of coating used in conservation», National gallery of art, scientific research department, Washington

<sup>34</sup> Καραγιαννίδου Ευρύκλεια, Μεταπτυχιακή εργασία: «Εφαρμογή των πολυμερών στη συντήρηση και αποκατάσταση έργων τέχνης και αντικειμένων ιστορικής αξίας», Θεσσαλονίκη, 2012

<sup>35</sup> Σκοποί πρόσθετων:

Τροποποίηση επιφανειακής τάσης. Βελτίωση ιδιότητες ροής (ρύθμιση ιξώδους). Βελτίωση της τελικής εμφάνισης. Αύξηση του χρόνου που παραμένει στην υγρή φάση. Βελτίωση της σταθερότητας των χρωστικών ουσιών (διασπορείς). Απόδοση ανιψυκτικών ιδιοτήτων (π.χ. γλυκόλες). Έλεγχος αφρού (μικροαφρός & μακροαφρός). Σταθεροποιητές UV. Καταπολέμηση της βακτηριακής ανάπτυξης. Αποτροπή της ιζηματοποίησης των πιγμένων. Βελτίωση της πρόσφυση και της συνοχής μετά την εφαρμογή. Παρεμπόδιση της δημιουργία κρούστας. Επιτάχυνση της ξήρανσης.

ενεργά πρόσθετα, παχυντές και παράγοντες αντικαθίζησης, διαμορφωτές επιστρώματος<sup>36</sup>.

Το **συνδεδεικτό** αποτελεί το σημαντικότερο συστατικό του επιστρώματος. Η φύση του καθορίζει τον τύπο και τις ιδιότητες αυτού, όπως τη διαλυτότητα, τη διαπερατότητα, τις μηχανικές ιδιότητες, τη ρεολογική συμπεριφορά και, κατ' επέκταση, επηρεάζει σχεδόν όλες τις ιδιότητες του επιστρώματος, ειδικά την πρόσφυση, την αντοχή στο σπάσιμο και το ξεφλούδισμα και το τελικό οπτικό αποτέλεσμα. Ο τύπος και η ποσότητα του πιγμέντου, του διαλύτη και των πρόσθετων επιδρούν στις ιδιότητες αυτές.

Σαν συνδεδεικτά, τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά σήμερα είναι συνθετικά πολυμερή, όπως αλκυδικές, βινυλικές, ακρυλικές, εποξειδικές ρητίνες ή αμινορητίνες, πολυεστέρες, πολυουρεθάνες παράγωγα του φυσικού καουτσούκ ή τεχνητού καουτσούκ, πολυουρεθανικές ρητίνες. Οι ιδιότητες των πολυμερικών επιστρώσεων θα αναλυθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

Στην κατηγορία των πτητικών συστατικών ανήκει ο **διαλύτης**. Σκοπός της χρήσης του διαλύτη είναι τόσο η μείωση του ιξώδους έτσι ώστε το επίστρωμα να εφαρμόζεται πιο εύκολα σε υγρή κατάσταση, όσο και η ρύθμιση της διαδικασίας στερεοποίησης του συνδεδεικτού. Οι κυριότεροι διαλύτες είναι αλειφατικοί ή αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, εστέρες, κετόνες κλπ.

Τα **πιγμέντα** χρησιμοποιούνται, κυρίως, για να προσδώσουν καλυπτικότητα στα οργανικά επιστρώματα, αλλά και για τη βελτίωση των αντιδιαβρωτικών (αναστολείς διάβρωσης) και των μηχανικών ιδιοτήτων, καθώς και της εμφάνισης του επιστρώματος. Γενικά, αυξάνουν το χρόνο ζωής της επίστρωσης, γεγονός που οφείλεται στην απορρόφηση ή αντανάκλαση της υπεριώδους ακτινοβολίας και τη μετατροπή της σε έναν παράγοντα αβλαβή. Είναι ξηρές σκόνες αδιάλυτες και διασπείρονται στο μίγμα, αφού προηγηθεί μια τεχνική αλέσματος. Η φύση τους κυμαίνεται από φυσικά μεταλλεύματα μέχρι συνθετικές ανόργανες ή οργανικές ενώσεις<sup>37</sup>.

<sup>36</sup> Μπάτης Γ., «Φθορά και προστασία υλικών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2006

<sup>37</sup> Μπάτης Γ., «Φθορά και προστασία υλικών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2006

## ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1. ΧΡΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως, σήμερα, για εργασίες συντήρησης μνημείων, τόσο σαν κόλλες όσο και σαν βερνίκια, υλικά στερέωσης και συμπλήρωσης, είναι τα συνθετικά πολυμερή και αυτό γιατί πληρούν πολλές από τις προϋποθέσεις οι οποίες καταγράφονται, επίσης, στο προηγούμενο κεφάλαιο. Οι κυριότερες από αυτές τις προϋποθέσεις είναι η ικανότητά τους να λειτουργούν ως φράγμα για τη διείσδυση του νερού μέσα στο υλικό, η ενισχυμένη διάρκεια ζωής τους, η διαφάνεια και η υψηλή διαλυτότητά τους.

Ένας καλός τρόπος αξιολόγησης των πολυμερών, οπότε και επιλογής του κατάλληλου για την εκάστοτε περίπτωση, είναι βάσει του μοριακού τους βάρους. Όσο μεγαλώνει ο μέσος όρος του μοριακού βάρους τόσο μεγαλώνει και η συνεκτική δύναμη μεταξύ των μορίων του πολυμερούς. Έχει παρατηρηθεί ότι ιδιότητες όπως η θερμοκρασία βρασμού, υαλώδους μετάπτωσης και το ιξώδες του διαλύματος αυξάνουν με την αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας του πολυμερούς. Επίσης, όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός του πολυμερισμού, δηλαδή ο αριθμός των δομικών μονάδων που ενώνονται σε μία μακρομοριακή αλυσίδα, τόσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες του διαλύματος. Επίσης, μέτρο σύγκρισης της μηχανικής αντοχής του πολυμερούς αποτελεί η ενέργεια δεσμού του. Όσο μεγαλύτερη η ενέργεια διάσπασης του δεσμού του, τόσο πιο σταθερό είναι το πολυμερές.

### 1.1. Εφαρμογή και απομάκρυνση των πολυμερικών επιστρώσεων

Για να χρησιμοποιηθεί ένα πολυμερές υλικό ως στερεωτικό, κόλλα ή επίχρισμα πρέπει πρώτα να βρεθεί σε υγρή κατάσταση, διάλυμα ή τήγμα. Συνήθως χρησιμοποιείται διάλυμα του πολυμερούς σε ένα πτητικό και χημικά αδρανή για το αντικείμενο διαλύτη. (Η σύσταση των προστατευτικών επικαλύψεων έχει αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο.) Ορισμένα πολυμερή εφαρμόζονται με τη μορφή γαλακτώματος ή αιωρήματος, συνήθως σε νερό, και άλλα ως υγρά προ-πολυμερή, τα οποία με περαιτέρω χημική αντίδραση σχηματίζουν το πολυμερές.

Πριν την εφαρμογή των επιστρωμάτων πολύ σημαντική είναι η διαδικασία του καθαρισμού της επιφάνειας του υλικού του υποστρώματος, με μηχανικές (π.χ. συρματοβουρτσα, αμμοβολή), θερμικές (π.χ. καμινέτο) και χημικές τεχνικές (π.χ. κατεργασία με οξύ). Η εφαρμογή του προστατευτικού επιστρώματος γίνεται με διάφορες τεχνικές, με πιο βασικές αυτές του περάσματος με πινέλο ή με κύλινδρο, του ψεκασμού με αερογράφο, της βύθισης ή εμβάπτισης και της ηλεκτραπόθεσης.

Όπως έχει επισημανθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι προστατευτικές επιστρώσεις προστατεύουν το υπόστρωμα, κυρίως, δρώντας ως

φράγματα, που αυξάνουν το δρόμο διείσδυσης των διαβρωτικών παραγόντων και το απομονώνουν από διαβρωτικές ουσίες όπως νερό, οξυγόνο, χλωριόντα κ.α. Για να πραγματοποιηθεί η δράση φράγματος ενός επιστρώματος είναι αναγκαία η καλή πρόσφυση μεταξύ αυτού και του υποστρώματος, η οποία επιτυγχάνεται με μηχανισμούς χημικής ή μηχανικής πρόσφυσης<sup>1</sup>. Για καλύτερη πρόσφυση πρέπει το επίστρωμα να έχει καλές ιδιότητες διαβροχής και μικρό ιξώδες κατά τη διάρκεια της εφαρμογής του. Η απώλεια της πρόσφυσης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτροχημικού κελιού κάτω από το επίστρωμα, οπότε η διάβρωση εξελίσσεται με την ταχύτητα διάβρωσης του γυμνού μετάλλου<sup>2</sup>. Επίσης, κατά τη μετάβαση του πολυμερικού διαλύματος από την υγρή στη στερεή κατάσταση, δηλαδή κατά το στέγνωμα της επίστρωσης, λαμβάνει χώρα συστολή του υλικού. Αυτή πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη για να μην προκαλέσει φυσική βλάβη στο αντικείμενο.

Σημαντική προϋπόθεση που καλό είναι να πληρούν οι προστατευτικές επιστρώσεις, όπως έχει προαναφερθεί στη σχετική ενότητα, είναι η δυνατότητα αντιστρεψιμότητάς τους όποτε χρειαστεί. Η απομάκρυνση ενός πολυμερικού υλικού συνήθως γίνεται με τη χρησιμοποίηση διαλυτών οι οποίοι διαλύουν ή διογκώνουν το πολυμερές. Οι διαλύτες διαλύουν τα γραμμικά πολυμερή και διογκώνουν τα διασταυρωμένα, τα οποία είναι αδιάλυτα σε όλους τους διαλύτες. Σε ορισμένες περιπτώσεις η απομάκρυνση είναι πλήρης, π.χ. στην περίπτωση της λάκκας επιστρωμένης σε μεταλλική επιφάνεια. Ωστόσο όταν το πολυμερές εφαρμόζεται σε ένα πορώδες υλικό ή σε υλικό το οποίο αντιδρά με αυτό, τότε μπορεί να είναι δυνατή η μερική απομάκρυνσή του. Παράδειγμα αποτελεί η πολυβινυλική αλκοόλη (PVAL) η οποία όταν εφαρμοστεί σε ύφασμα ή χαρτί παραμένει μόνιμα ενωμένη με αυτά. Όπως και να έχει, είναι ύψιστης σημασίας κατά τη διάρκεια της προσπάθειας απομάκρυνσης της πολυμερικής επίστρωσης να μην προκληθούν φθορές στο υλικό του υποστρώματος.

## **1.2. Σταθερότητα των πολυμερικών επιστρώσεων**

Τα περισσότερα πολυμερή εφαρμόζονται στα διάφορα αντικείμενα με την ελπίδα η επανάληψη της εφαρμογής να γίνει το ελάχιστο μετά από 20 έως 100 χρόνια στις περιπτώσεις. Ωστόσο τα πολυμερικά φιλμ, λόγω του μεγάλου λόγου επιφάνειας/όγκου, εκτίθενται πολύ στους περιβαλλοντικούς παράγοντες φθοράς, παρουσιάζοντας έτσι με το χρόνο μη αντιστρεπτές χημικές και φυσικές αλλοιώσεις, όπως

<sup>1</sup> Rene de la Rie E., «Stability and function of coating used in conservation», National gallery of art, scientific research department, Washington, σελ. 66

<sup>2</sup> Μπάτης Γ., «Φθορά και προστασία υλικών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2006

αποπολυμερισμό (αλυσωτός αποπολυμερισμός)<sup>3</sup>, διάσπαση αλυσίδων (τυχαίος αποπολυμερισμός)<sup>4</sup>, μεταβολή δεσμών, μεταβολή στις πλευρικές ομάδες κ.α. Οι αλλοιώσεις αυτές εμφανίζονται π.χ. ως κιτρίνισμα, θάμπωμα, ευθραυστότητα, αδιαλυτότητα, συστολή ή διαστολή, ρευστότητα, ρηγματώσεις ή απορρόφηση σκόνης. Από αυτές, το κιτρίνισμα, το θάμπωμα, η ευθραυστότητα και η αδιαλυτότητα οφείλονται σε χημικές αντιδράσεις διάσπασης ή διασταύρωσης των μακρομοριακών αλυσίδων του πολυμερούς. Με τη θραύση των ομοιοπολικών δεσμών της βασικής αλυσίδας έχουμε μείωση του μοριακού βάρους και αλλοίωση των ιδιοτήτων του πολυμερούς. Οι παραπάνω αλλοιώσεις προκαλούνται από το φως (υπεριώδη ακτινοβολία, τη θέρμανση και κυρίως το οξυγόνο<sup>5</sup>. Οι υπόλοιπες αλλοιώσεις οφείλονται στη μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων του πολυμερούς (μέτρο ελαστικότητας, δείκτης διάθλασης, ειδικό βάρος, αντοχή στην κρούση κ.α). Οι ιδιότητες αυτές μεταβάλλονται σημαντικά όταν το πολυμερές βρεθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

Οι καθαρές επιστρώσεις οργανικών υλικών, που σχηματίζουν λεπτά φιλμ είναι ιδιαίτερος ευάλωτες στην επίθεση των περιβαλλοντικών παραγόντων φθοράς, σε σχέση με τις επιστρώσεις που περιέχουν πρόσθετα και πιγμέντα. Αυτά μπορούν να απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία και να σταθεροποιούν την επίστρωση με διάφορους τρόπους<sup>6</sup>.

### **1.2.1. Είδη αποικοδόμησης των πολυμερικών επιστρώσεων**

Τα πολυμερικά υλικά μπορούν να υποστούν φθορά σαν αποτέλεσμα της έκθεσής τους σε ποικίλους παράγοντες. Ένα σημαντικό είδος φθοράς των πολυμερών είναι **α)** η θερμική αποικοδόμηση. Τα πολυμερή υπόκεινται σε χημικές και φυσικές μεταβολές όταν η θερμοκρασία ή η θερμική ενέργεια αυξηθεί σημαντικά. Κατά τη θέρμανση του πολυμερούς παρατηρούνται εξανθρακώσεις και σχηματισμοί μικρών μορίων, όπως οξεικού οξέος, μυρμηκικού οξέος, ακετόνης, μεθανόλης, μεθανίου, αιθυλενίου, υδρογόνου, διοξειδίου του άνθρακα. Με τη θέρμανση, εξαχνώνονται πρώτα οι χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις που περιέχονται στο πολυμερές, όπως η υγρασία, υπολείμματα μονομερών που δεν έχουν πολυμεριστεί, ολιγομερή και

<sup>3</sup> Κατά τον αλυσωτός αποπολυμερισμό αποχωρίζονται από τα άκρα της αλυσίδας σταδιακά οι δομικές μονάδες

<sup>4</sup> Κατά τον τυχαίο αποπολυμερισμό διασπώνται τα μακρομόρια σε διαφορετικού μεγέθους τμήματα

<sup>5</sup> McNeil I.C., «Fundamental aspects of polymer degradation», Polymer research group, chemistry department, university of Glasgow

<sup>6</sup> Rene de la Rie E., «Stability and function of coating used in conservation», National gallery of art, scientific research department, Washington

βοηθητικά μέσα. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται θραύση των δεσμών, στις ελαττωματικές θέσεις του κάθε πολυμερούς.

Πρέπει να λάβουμε υπόψη ότι τα διαφορετικά πολυμερή παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά απέναντι στη θερμότητα. Το PVC, για παράδειγμα, αρχίζει να αλλοιώνεται χρωματικά κάτω από τους 200° C. Ενώ μια αντίθετη περίπτωση είναι το PTFE, που παρουσιάζει σταθερότητα μέχρι τους 500° C. Η σταθερότητα του κάθε πολυμερούς εξαρτάται από την ιστορία του δείγματος, την καθαρότητά του, τη δομή και από το μοριακό του βάρος<sup>7</sup>. Τη μικρότερη σταθερότητα δεσμών παρουσιάζουν τα γραμμικά μόρια, στη συνέχεια τα διακλαδωμένα, τα διασταυρωμένα, ενώ τη μεγαλύτερη σταθερότητα δεσμών παρουσιάζουν οι ακόρεστοι πολυεστέρες. Είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε την ανθεκτικότητα κάθε πολυμερούς στη θερμότητα, όχι μόνο για την πρόβλεψη της αντοχής τους σε ακραία καιρικά φαινόμενα, αλλά και για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς τους σε ακραίες καταστάσεις, όπως μία πυρκαγιά.

Ένα ακόμη είδος φθοράς των πολυμερών είναι **β)** η φωτοαποικοδόμηση. Αιτία της αποικοδόμησης είναι η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, αλλά εντείνεται σε συνδυασμό με την επιφανειακή θερμοκρασία, το επίπεδο υγρασίας και τους ατμοσφαιρικούς ρύπους<sup>8</sup>. Η ακτινοβολία του φωτός που προσπίπτει σε ένα πολυμερές μπορεί να ανακλάται μερικώς στην επιφάνειά τους, να σκεδάζεται μερικώς μέσα στη μάζα του, να διέρχεται μερικώς μέσα στη μάζα τους ή να απορροφάται από το πολυμερές. Σε φωτοχημικές μεταβολές μπορεί να οδηγήσει μόνο το μέρος της ακτινοβολίας που απορροφάται από το πολυμερές. Το ποσοστό της απορρόφησης εξαρτάται από τη χημική δομή του πολυμερούς, τα προϊόντα της θερμικής υποβάθμισης, τις χρωστικές ουσίες, τις πρόσθετες ουσίες και τους καταλύτες.

Η ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στην επιφάνεια της γης το καλοκαίρι ξεκινάει από 290 nm και η υπεριώδης ακτινοβολία είναι επαρκής ώστε να σπάσει τους δεσμούς του πολυμερούς, ιδιαίτερα στις ασθενείς θέσεις του<sup>9</sup>. Σε μερικά πολυμερή, όπως τα πολυκαρβονικά, πραγματοποιούνται δια-ενδομοριακές δυνάμεις, με συνέπεια την αλλαγή της εμφάνισής τους, όπως π.χ. κιτρίνισμα και αλλαγή των φυσικών τους ιδιοτήτων. Σε άλλα πολυμερή, όπως οι πολυολεφίνες, η αντίδραση με το οξυγόνο παράγει υδροπεροξειδία, η φωτόλυση των οποίων προκαλεί απώλεια της επιφανειακής σπιλπνότητας, απώλεια της ελαστικότητας και του σημείου θραύσεως.

Τα πολυμερή είναι ακόμα πιο ευαίσθητα σε ακτινοβολία με μεγαλύτερη ενέργεια, όπως τις ακτίνες X και γ. Επίσης, η έκταση της

<sup>7</sup> McNeil I.C., «Fundamental aspects of polymer degradation», Polymer research group, chemistry department, university of Glasgow

<sup>8</sup> Chiantore O., Lazzari M., «Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers», Journal of Cultural Heritage, ELSEVIER, Torino, 1999

<sup>9</sup> McNeil I.C., «Fundamental aspects of polymer degradation», Polymer research group, chemistry department, university of Glasgow



προσβολής των πολυμερών από το ηλιακό φως είναι ανάλογη με την ενέργεια του φωτός, δηλαδή αντιστρόφως ανάλογη με το μήκος κύματος του φωτός. Επίσης κάθε πολυμερές παρουσιάζει ευαισθησία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, μεταξύ 290 – 400 nm. Για παράδειγμα, το PMMA είναι ευαίσθητο σε μήκος κύματος 290 – 315 nm, ενώ το PVC σε μήκος κύματος 330 – 370 nm.

Επίσης, **γ)** η οξείδωση αποτελεί από τα κυριότερα είδη φθοράς των πολυμερών, εξαιτίας χημικής επίθεσης ατμοσφαιρικών ρύπων. Η πιο σημαντική περίπτωση είναι η προσβολή από οξυγόνο, όμως επιθετικά αέρια όπως το όζον, το άζωτο και το διοξείδιο του άνθρακα, μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις<sup>10</sup>. Η οξείδωση, συνήθως, συνοδεύει τα αρχικά στάδια αποικοδόμησης από τη θερμότητα και το φως, κυρίως στις εξωτερικές στοιβάδες του πολυμερούς, ή μπορεί να συμβαίνει ταυτόχρονα με τη θερμική και ηλιακή επίδραση<sup>11</sup>.

Η οξειδωτική αποικοδόμηση εξαρτάται από τη δομή του κάθε πολυμερούς. Τα περισσότερα πολυμερή είναι άμορφα και έχουν άτακτη δομή στη οποία οι αλυσίδες είναι τυχαία συνδεδεμένες. Είναι ευκολότερο για τους ατμοσφαιρικούς ρύπους να διεισδύσουν μέσα από την επιφάνεια ενός άμορφου πολυμερούς, από ότι ενός κρυσταλλικού πολυμερούς<sup>12</sup>. Η επίδραση του οξυγόνου είναι γενικά εντονότερη στα ακόρεστα πολυμερή, όμως και κάποια κορεσμένα πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο, το πολυστυρένιο, τα πολυαμίδια και η κυτταρίνη μπορούν να αλλοιωθούν εξαιτίας του οξυγόνου.

Ακόμη, **δ)** η υδρόλυση είναι ένα είδος αποικοδόμησης που συμβαίνει σε ορισμένα πολυμερή και κάτω από συνθήκες υγρασίας και pH κάτω από 7. Συγκεκριμένα, η υδρόλυση είναι πιθανή σε συνθετικά πολυμερή που περιέχουν εστέρα, αμίδια, ουρεθάνη και δεσμούς άνθρακα και σε φυσικούς πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες. Η υδρόλυση οδηγεί σε απώλεια των φυσικών ιδιοτήτων του υλικού, λόγω της διάσπασης των αλυσίδων. Εξαιτίας, όμως, του υδροφοβικού χαρακτήρα των πολυμερικών υλικών, η υδρόλυση προχωρά με αργούς ρυθμούς<sup>13</sup>.

Ένα τελευταίο είδος αποικοδόμησης των πολυμερών είναι **ε)** η βιοαποικοδόμηση. Τα περισσότερα φυσικά πολυμερή, αλλά και κάποια συνθετικά, είναι ευαίσθητα στην επίθεση μυκήτων και άλλων μικροοργανισμών, κάτω από ορισμένες συνθήκες. Η κάθε ομάδα μικροοργανισμών δρα κάτω από ορισμένη θερμοκρασία και pH. Οι πολυμερικές δομές που προσβάλλονται πιο εύκολα από

<sup>10</sup> McNeil I.C., «Fundamental aspects of polymer degradation», Polymer research group, chemistry department, university of Glasgow

<sup>11</sup> Allen N. S., «Action of light on dyed and pigmented polymers», Faculty of science and engineering, Manchester Polytechnic

<sup>12</sup> McNeil I.C., «Fundamental aspects of polymer degradation», Polymer research group, chemistry department, university of Glasgow

<sup>13</sup> McNeil I.C., «Fundamental aspects of polymer degradation», Polymer research group, chemistry department, university of Glasgow

μικροοργανισμούς είναι οι αλειφατικοί πολυεστέρες, οι πολυαιθέρες, οι πολυουρεθάνες και τα πολυαμίδια. Η βιοαποικοδόμηση εξαρτάται από το μήκος της αλυσίδας και τις διακλαδώσεις. Οι μικρές, γραμμικές αλυσίδες είναι πιο προσβάσιμες. Τα πολυμερή που αρχικά είναι ανθεκτικά στη βιοαποικοδόμηση μπορούν να γίνουν ευαίσθητα μετά από μείωση του μήκους των αλυσίδων του, εξαιτίας φωτοαποικοδόμησης<sup>14</sup>.

### **1.2.2. Πρόληψη και αντιμετώπιση της αποικοδόμησης**

Είναι δυνατό να προβλέψουμε την εμφάνιση και, ίσως, τη θέση που θα εμφανιστεί κάποια χημική προσβολή, σε αντιδράσεις όπως η υδρόλυση, σε ορισμένα πολυμερή. Είναι όμως πολύ πιο δύσκολο να προβλέψουμε τα είδη αποικοδόμησης που οφείλονται στη θερμότητα και στο φως. Η πρόβλεψη του χρόνου ζωής και των μηχανικών και φυσικών φθορών που μπορεί να υποστεί μια πολυμερική επίστρωση μπορεί να πραγματοποιηθεί πειραματικά, εξετάζοντας τη χημική δομή και τις φυσικές ιδιότητες ενός δείγματος κάτω από έντονες συνθήκες θερμότητας, UV ακτινοβολίας και υγρασίας, επιταχύνοντας έτσι τις αντιδράσεις της αποικοδόμησης<sup>15</sup>.

Επίσης, σημαντικό βήμα για την πρόληψη κάποιας φθοράς είναι η εξέταση της ενέργειας των δεσμών, του μήκους και του είδους σύνδεσης των αλυσίδων, σαν οδηγός για το που να μπορούσε να εμφανιστεί πρώτα η προσβολή. Όπως διαπιστώθηκε από την παραπάνω ανάλυση των ειδών αποικοδόμησης, πολύ σημαντική για την πρόληψη κάποιας φθοράς είναι η γνώση του εκάστοτε υλικού, δηλαδή, της χημικής δομής του και της συμπεριφοράς του απέναντι στους παράγοντες φθοράς<sup>16</sup>.

Δευτερευόντως, θα πρέπει να εξετάζεται η τυχόν ύπαρξη ανωμαλιών στις μακρομοριακές αλυσίδες, καθώς η σταθερότητα μια μεγάλης αλυσίδας μπορεί να κλονιστεί από την παρουσία πολύ μικρού αριθμού δομικών ανωμαλιών και μπορεί να επιδεινωθεί λόγω της επαναληπτικότητας των δομών. Ένα παράδειγμα τέτοιου είδους ανωμαλιών είναι οι οξειδωμένες δομές, κατά τη διάρκεια κάποιας κατεργασίας του υλικού ή λόγω θερμικής αποικοδόμησης ή φωτοαποικοδόμησης. Επίσης, τα πολυμερή σπανίως χρησιμοποιούνται καθαρά και αυτούσια. Οι ακαθαρσίες και πρόσθετα μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση στη σταθερότητα του πολυμερούς. Πρόσθετα, όπως σταθεροποιητές, επιβραδυντές πυρκαγιάς, χρωστικές κ.α.

<sup>14</sup> McNeil I.C., «Fundamental aspects of polymer degradation», Polymer research group, chemistry department, university of Glasgow

<sup>15</sup> Chiantore O., Lazzari M., «Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers», Journal of Cultural Heritage, ELSEVIER, Torino, 1999

<sup>16</sup> McNeil I.C., «Fundamental aspects of polymer degradation», Polymer research group, chemistry department, university of Glasgow

μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο σχετικά με τη σταθερότητα, είτε θετικό, είτε αρνητικό.

Οι σταθεροποιητές επεμβαίνουν στην διαδικασία της αυτοοξειδωσης των πολυμερών αφαιρώντας τις ελεύθερες ρίζες, απορροφώντας τη UV ακτινοβολία, μειώνοντας τη θερμοκρασία στα σημεία που χρειάζεται ή αποσυνθέτοντας τα υδροπεροξείδια. Οι σταθεροποιητές πρέπει να επιλέγονται με προσοχή, καθώς μπορεί να έχουν παρενέργειες. Πολλά αντιοξειδωτικά που είναι ικανά να απομακρύνουν τις ελεύθερες ρίζες κατά τη διάρκεια θερμικής αποικοδόμησης, είναι γενικός ακατάλληλα για επικαλύψεις, καθώς μπορεί να δημιουργήσουν προϊόντα με διαφορετικό χρώμα. Οι UV απορροφητές που περιέχονται σε καθαρές επικαλύψεις παρέχουν προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία στην επιφάνεια του υποστρώματος. Έχουν μειωμένη αποδοτικότητα ως προς τη σταθεροποίηση της επικάλυψης επειδή το φως εισχωρεί σε αυτή σε αρκετά μεγάλο βάθος πριν απορροφηθεί από τον απορροφητή<sup>17</sup>.

Για το βέλτιστο αποτέλεσμα, οι συντηρητές χρησιμοποιούν συχνά πολλαπλά στρώματα επικαλύψεων. Δηλαδή, πάνω από ένα ασταθές επίστρωμα μπορεί να εφαρμόσουν ένα πιο σταθερό, με UV απορροφητή, ώστε να το προστατεύσουν. Επίσης, συχνά αναμιγνύουν τα ασταθή με τα πιο σταθερά υλικά επιστρώσεων, ώστε να δημιουργήσουν τελικά το μίγμα με τις επιθυμητές ιδιότητες. Κατά τις διαδικασίες ανάμιξης ή πολλαπλής επίστρωσης πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η συμβατότητα των διαφορετικών υλικών μεταξύ τους και με το υπόστρωμα<sup>18</sup>.

### **1.3. Τα κυριότερα είδη πολυμερών και τα χαρακτηριστικά τους**

Στην παρούσα ενότητα θα γίνει αναφορά στις κυριότερες κατηγορίες πολυμερών που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση, στις ιδιότητες και τις εφαρμογές τους, καταλήγοντας στην κατηγορία των ακρυλικών πολυμερών. Εκεί θα γίνει λεπτομερής ανάλυση, καθώς στην κατηγορία αυτή υπάγονται τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική μας διαδικασία (Paraloid B72, B67 και B44).

#### **1.3.1. Διασταυρωμένα πολυμερή**

Στην κατηγορία των διασταυρωμένων πολυμερών ανήκουν **α)** οι σιλικόνες ή σιλάνια, οι οποίες χρησιμοποιούνται στη συντήρηση,

<sup>17</sup> Rene de la Rie E., «Stability and function of coating used in conservation», National gallery of art, scientific research department, Washington

<sup>18</sup> Rene de la Rie E., «Stability and function of coating used in conservation», National gallery of art, scientific research department, Washington

κυρίως, για τη στερέωση της πέτρας, ως προστατευτικά επικαλυπτικά για μεταλλικά αντικείμενα και ως κόλλες για τα γυάλινα αντικείμενα<sup>19</sup>.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν επίσης **β)** οι πολυεστερικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση του ξύλου και του γυαλιού, ως κόλλες για τα κεραμικά και ως κόλλες και στερεωτικά για την πέτρα<sup>20</sup>.

Επίσης, **γ)** οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούν εξαιρετικές κόλλες και στερεωτικά. Τα κύρια χαρακτηριστικά τους είναι η υψηλή αντοχή και η μη συστολή κατά τη σκλήρυνση, σε αντίθεση με όλα τα θερμοπλαστικά πολυμερή τα οποία σκληραίνονται με την εξάτμιση ενός διαλύτη και παρουσιάζουν κάποιο βαθμό συστολής<sup>21</sup>. Το κύριο μειονέκτημά τους είναι η μη αντιστρεψιμότητά τους και ότι συχνά κιτρινίζουν με το χρόνο.

Διασταυρωμένα πολυμερή είναι, επίσης, **δ)** οι πολυουρεθάνες, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί από τη δεκαετία του '50 για τη στερέωση εύθραυστου ξύλου. Έχουν εφαρμοστεί επίσης στη συντήρηση δέρματος και γυαλιού, ως συγκολλητικά και στερεωτικά<sup>22</sup>.

Τέλος, **ε)** οι ρητίνες ουρίας/φορμαλδεΐδης και μελαμίνης/φορμαλδεΐδης χρησιμοποιούνται ως στερεωτικά και κόλλες για το ξύλο. Έχουν χαμηλό μοριακό βάρος και κατά συνέπεια χαμηλό ιξώδες, χαρακτηριστικό για το οποίο χρησιμοποιούνται ευρύτερα ως βερνίκια και χρώματα για επιδιόρθωση πινάκων<sup>23</sup>.

### **1.3.2. Πολυμερή του οξικού βινυλεστέρα**

Στην κατηγορία αυτή ανήκει **α)** ο πολυοξικός βινυλεστέρας (PVA), που αποτελεί ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα θερμοπλαστικά πολυμερή ως στερεωτικό και κόλλα. Στο εμπόριο κυκλοφορούν πολλά είδη που διαφέρουν ως προς το ιξώδες. Όσο χαμηλότερο είναι το μοριακό του βάρος, τόσο μικρότερο είναι το ιξώδες του και τόσο μεγαλύτερη η διεισδυτική του ικανότητα. Ωστόσο τα πολυμερή με χαμηλότερο ιξώδες παρουσιάζουν μικρότερη αντοχή κόλλησης. Και σχηματίζουν μαλακά φιλμ, τα οποία έλκουν τη σκόνη και παρουσιάζουν ψυχρή ροή. Αντίθετα, τα PVA υψηλού βαθμού πολυμερισμού δίνουν μεμβράνες αρκετά σκληρές και ανθεκτικές. Ο PVA έχει καλή

<sup>19</sup> Elisabeth Jägers, Hannelore Römich and Carola Müller-Weinitsche, «Conservation: Materials and methods». (<http://www.cvma.ac.uk/conserv/conservation.html>)

<sup>20</sup> Elisabeth Jägers, Hannelore Römich and Carola Müller-Weinitsche, «Conservation: Materials and methods». (<http://www.cvma.ac.uk/conserv/conservation.html>)

<sup>21</sup> Elisabeth Jägers, Hannelore Römich and Carola Müller-Weinitsche, «Conservation: Materials and methods». (<http://www.cvma.ac.uk/conserv/conservation.html>)

<sup>22</sup> Καραγιαννίδου Ευρύκλεια, Μεταπτυχιακή εργασία: «Εφαρμογή των πολυμερών στη συντήρηση και αποκατάσταση έργων τέχνης και αντικειμένων ιστορικής αξίας», Θεσσαλονίκη, 2012

<sup>23</sup> Καραγιαννίδου Ευρύκλεια, Μεταπτυχιακή εργασία: «Εφαρμογή των πολυμερών στη συντήρηση και αποκατάσταση έργων τέχνης και αντικειμένων ιστορικής αξίας», Θεσσαλονίκη, 2012

σταθερότητα στο φως και δεν κιτρινίζει. Παραμένει διαλυτός σε ακετόνη, μεθανόλη, αιθανόλη κ.α και μπορεί να απομακρυνθεί από το αντικείμενο οποιαδήποτε χρονική στιγμή χρειαστεί. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιοδήποτε μη μεταλλικό υλικό, π.χ. κόκαλο, φίλντισι, δόντι, ξύλο, υφάσματα, δέρμα, πίνακες, χαρτί, τοιχογραφίες, πέτρα κ.α.<sup>24</sup>

Επιπλέον, στην κατηγορία αυτή ανήκει **β)** η πολυβινυλική αλκοόλη (PVAL), η οποία είναι, ουσιαστικά, συμπολυμερές βινυλικής αλκοόλης και οξικού βινυλεστέρα. Η PVAL υψηλής περιεκτικότητας σε όξινες ομάδες είναι διαλυτή σε κρύο νερό, ενώ η μέσης ή χαμηλής περιεκτικότητας, που χρησιμοποιείται συνήθως στη συντήρηση, είναι διαλυτή σε νερό 40-50° C. Είναι πολύ ανθεκτική στα έλαια, γράσσα και τους οργανικούς διαλύτες, αλλά έχει φτωχότερες κολλητικές ιδιότητες για λείες επιφάνειες. Δημιουργεί πιο εύκαμπτο φιλμ από το PVA και συστέλλεται λιγότερο. Χρησιμοποιείται ως στερεωτικό και κόλλα, ιδιαίτερα για υφάσματα και χαρτί, ενώ δεν συνίσταται για ξύλο.

Τέλος, στην κατηγορία των πολυμερών οξικού βινυλεστέρα ανήκει και **γ)** η πολυβινυλοβουτυράλη (PBV), η οποία είναι, ουσιαστικά, ένα τριπολυμερές βινυλοβουτυράλης, βινυλικής αλκοόλης και οξικού βινυλεστέρα. Κυκλοφορεί στο εμπόριο με διαφορετικά μοριακά βάρη και ποσοστά υδροξυλικών ομάδων. Χρησιμοποιείται ως στερεωτικό για υφάσματα, ξύλο και χαρτί και ως κόλλα για ξύλο, γυαλί και απολιθώματα στην παλαιοντολογία.

### 1.3.3. Φθοροπολυμερή

Η οικογένεια των φθοροπολυμερών αποτελείται από μία ποικιλία μονοπολυμερών και συμπολυμερών, δηλαδή πολυμερή που αποτελούνται από πάνω από ένα είδος μονομερούς. Τα φθοροπολυμερή διαχωρίζονται, επίσης, σε διασταυρούμενα, δηλαδή θερμοσκληρυνόμενα και μη διασταυρούμενα, δηλαδή θερμοπλαστικά. Τα διασταυρούμενα είναι πιο σταθερά αλλά οι επιστρώσεις που δημιουργούν είναι λιγότερο αντιστρεπτές σε σχέση με αυτές των μη διασταυρούμενων<sup>25</sup>. Τα πιο εμπορικά διαθέσιμα φθοροπολυμερή βασίζονται σε μονομερή από τετραφθοροαιθυλένιο, βινυλοφθορίδιο, χλωροτριφθοροαιθυλένιο. Τα πιο διαδεδομένα φθοροπολυμερή είναι το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) και το πολυβινυλδενοφθορίδιο (PVDF). Το PTFE και άλλα παρόμοια μονοπολυμερή προστίθεται στις επιστρώσεις και λειτουργούν ως κεριά, μειώνοντας την τριβή και αυξάνοντας την αντοχή του υποστρώματος στη φθορά. Ειδικά οι fluoroacrylates, fluorosilicone acrylates, fluorourethanes and

<sup>24</sup> Καραγιαννίδου Ευρύκλεια, Μεταπτυχιακή εργασία: «Εφαρμογή των πολυμερών στη συντήρηση και αποκατάσταση έργων τέχνης και αντικειμένων ιστορικής αξίας», Θεσσαλονίκη, 2012

<sup>25</sup> Pique F., Stulik D.C., «Conservation of the Last Judgment mosaic, St. Vitus Cathedral, Prague», Getty Publications, Los Angeles, 2004, σελ. 181

perfluoropolyethers/ perfluoropolyoxetanes εμφανίζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες ως επικαλύψεις σε ηλεκτρονικές, χημικές, οπτικές, βιομηχανικές, κατασκευαστικές και αρχιτεκτονικές εφαρμογές.

Τα φθοριωμένα μέρη του πολυμερούς έχουν την τάση να μετακινούνται προς την επιφάνεια της επίστρωσης, παρέχοντας τις επιθυμητές ιδιότητες. Τα χαρακτηριστικά των ατόμων φθορίου και το είδος των δεσμών τους έχουν σαν αποτέλεσμα τις ενδιαφέρουσες ιδιότητες των πολυμερών που περιέχουν φθόριο. Οι ιδιότητες αυτές είναι: η προσκόλληση σε επιφάνειες χαμηλής πολικότητας, η υψηλή ηλεκτροαρνητικότητα, η χαμηλή διηλεκτρική σταθερά, η μεγάλη χημική και θερμική σταθερότητα, απωθητικότητα στην υγρασία, στο νερό, στα έλαια, στις ακαθαρσίες και στα χημικά, χαμηλή επιφανειακή τάση, χαμηλό δείκτη διάθλασης, χαμηλό συντελεστή τριβής, επιφανειακή ολισθηρότητα, διαπερατότητα υδρατμών, αντοχή στη UV ακτινοβολία και στην τριβή<sup>26</sup>.

Σαν αποτέλεσμα των παραπάνω ιδιοτήτων, τα φθοροπολυμερή μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά τις ιδιότητες των προστατευτικών επικαλύψεων. Η ποιότητα των φθοροπολυμερικών ρητινών και των ολιγομερών πρόσθετων τα μετατρέπει σε ιδανική λύση για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή αντοχή σε διαλύτες, οξέα και βάσεις, και αντοχή στην τριβή και γενικότερα στη φθορά. Οι επικαλύψεις με φθοροπολυμερή έχουν υψηλή καθαρότητα, στιλπνότητα, διαφάνεια, καθαρίζονται εύκολα και εμφανίζουν βελτιωμένη διάρκεια και σταθερότητα σε έντονες περιβαλλοντικές και καιρικές συνθήκες<sup>27</sup>.

#### **1.3.4. Ακρυλικά πολυμερή**

Τα ακρυλικά και μεθακρυλικά πολυμερή<sup>28</sup> χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε πολλούς διαφορετικούς βιομηχανικούς τομείς, για παράδειγμα ως μέσα για τη σύνθεση χρωμάτων και επιχρισμάτων επιφανείας, καθώς και ως βάσεις για κόλλες. Μία σημαντική και ιδιαίτερη εφαρμογή είναι στον τομέα των χρωμάτων καλλιτεχνών και της διατήρησης της πολιτιστικής κληρονομιάς. Ρητίνες που βασίζονται σε πολυμεθακρυλικό βουτυλεστέρα άρχισαν να χρησιμοποιούνται ως βερνίκια εικόνων στα τέλη της δεκαετίας του '30 και πιο εξελιγμένα εμπορικά πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν αργότερα και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται, για τη διατήρηση πολλών διαφορετικών υλικών και μουσειακών αντικειμένων. Εργασίες συντήρησης με ακρυλικές ρητίνες έχουν αναφερθεί για ξύλο, χαρτί, ψηφιδωτά, πιγμέντα, λάκες, κεχριμπάρι,

<sup>26</sup> Hongxiang Teng, «Overview of the Development of the Fluoropolymer Industry», Polymer research institute, Department of chemical and biological sciences, Polytechnic institute of New York University, 2012

<sup>27</sup> Jones B., «Fluoropolymers for Coating Applications», JCT Coatings Tech magazine, New York, 2008

<sup>28</sup> Elisabeth Jägers, Hannelore Römich and Carola Müller-Weinitsche, «Conservation: Materials and methods». (<http://www.cvma.ac.uk/conserv/conservation.html>)

απολιθώματα, κεραμικά, γυαλί και πέτρες. Οι χρήσεις αυτές εκμεταλλεύονται συγκεκριμένα την καλή πρόσφυση και τις υδροαπωθητικές ιδιότητες των ακρυλικών ρητινών, που απαιτούν συγχρόνως επαρκή περιβαλλοντική σταθερότητα, ιδίως στις περιπτώσεις όπου οι ρητίνες προορίζονται για στερέωση και προστασία μνημείων και έργων τέχνης που εκτίθενται σε εξωτερικές συνθήκες. Η μακροχρόνια αποτελεσματικότητα της ενισχυτικής-προστατευτικής διαδικασίας επηρεάζεται κυρίως από την άμεση δράση της ηλιακής ακτινοβολίας, προωθώντας τις αντιδράσεις οξειδωσης, των οποίων τα αποτελέσματα μπορούν να επιδεινωθούν από τη θερμοκρασία, την υγρασία, και ιδιαίτερα από την παρουσία ατμοσφαιρικών ρύπων.

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1930 μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί ως στερεωτικά και κόλλες διάφοροι αλκυλεστέρες του μεθακρυλικού οξέος με διάφορα εμπορικά ονόματα. Τα πιο γνωστά πολυμερή αυτής της κατηγορίας είναι η σειρά ρητινών Paraloid, συμπολυμερή, θερμοπλαστικά και παρέχονται είτε σε στερεή μορφή καθαρής 100% ρητίνης, είτε διαλυμένα σε ποικίλους διαλύτες. Οι μεμβράνες που σχηματίζουν είναι διαυγείς, έχουν αντίσταση στο κιτρίνισμα και μεγάλη σταθερότητα και ανθεκτικότητα σε συνθήκες εξωτερικών χώρων. Χαρακτηρίζονται από μεγάλη αντίσταση στο νερό, στις αλκοόλες, στις βάσεις και στα οξέα, ενώ έχουν εξαιρετική αντίσταση στα ορυκτά και φυτικά έλαια. Επίσης, διακρίνονται από μεγάλη ευκαμψία, ιδιαίτερα τα πολυμερή μικρού μοριακού βάρους.

Σήμερα, το πλέον χρησιμοποιούμενο ακρυλικό πολυμερές στη συντήρηση είναι **a)** το Paraloid B72 των Rohm και Haas, συμπολυμερές του ακρυλικού μεθυλεστέρα και του μεθακρυλικού αιθυλεστέρα P(EMA-MA) 30/70. Έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  40° C και σχηματίζει μαλακά φιλμ<sup>29</sup>. Είναι μία ρητίνη η οποία πωλείται είτε σε διάλυμα είτε σε στερεά μορφή, pellets, αλλά χρησιμοποιείται μόνο διαλυμένη, σε διάφορους διαλύτες, έτσι ώστε να αποκτήσει το κατάλληλο ιξώδες. Το διάλυμα μπορεί να εφαρμοστεί είτε αυτούσιο είτε με διάφορα στερεά πρόσθετα.

Το Paraloid B72 χρησιμοποιείται από πολλούς συντηρητές σε αντικατάσταση του PVA, σε διαδικασίες συντήρησης όπως στερέωση τοιχογραφιών, εικόνων, ξυλόγλυπτων και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως κόλλα για μέταλλα, κεραμικά ή σαν βερνίκι. Είναι συμβατό και με άλλα στερεωτικά όπως PVA και νιτρική κυτταρίνη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με αυτά για την παραγωγή σταθερών, διαφανών επιχρισμάτων με μεγάλη ποικιλία χαρακτηριστικών. Δημιουργεί ένα διαφανές φιλμ, με λιγότερη γυαλάδα από το PVA και δεν κιτρινίζει ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Έχει εξαιρετική σταθερότητα<sup>30</sup> και ευκαμψία, αντοχή στο

<sup>29</sup> Rohm and Haas Company, «PARALOID™ B-72 100% Solid grade thermoplastic acrylic resin», New York, 2007

<sup>30</sup> Rene de la Rie E., «Stability and function of coating used in conservation», National gallery of art, scientific research department, Washington

νερό, στις αλκοόλες, στα αλκάλια, στα οξέα, στα φυτικά έλαια και στο γράσσο. Επίσης είναι ανθεκτικό στην αιθανόλη, ιδιότητα που επιτρέπει τη χρήση του σε εφαρμογές μη ανεκτικές σε ισχυρούς διαλύτες. Η αλκοολούχος διασπορά μπορεί να έχει ελαφρώς γαλακτώδες χρώμα, αλλά δίνει συνεχή και καθαρά φιλμ μετά το στέγνωμα<sup>31</sup>.

Ένα ακόμα ακρυλικό πολυμερές που χρησιμοποιείται στη συντήρηση είναι **β)** το Paraloid B67, πολυμεθακρυλικός ισοβουτυλεστέρας PiBMA, με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης Tg 50° C. Έχει παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του Paraloid B72, με τη διαφορά ότι η μεμβράνη που σχηματίζει είναι σκληρότερη. Είναι η πιο υδρόφοβη ρητίνη Paraloid, παρέχοντας εξαιρετική προστασία από το νερό. Είναι διαλυτό στους λιγότερο πολικούς διαλύτες και συμβατό με πολλά έλαια και βερνίκια. Όταν χρησιμοποιείται για να τροποποιήσει τέτοια υλικά δημιουργεί επιστρώσεις με βελτιωμένη σκληρότητα, μεγαλύτερη ταχύτητα στεγνώματος, καλύτερη διατήρηση του χρώματος και της στιλπνότητάς του<sup>32</sup>.

Τέλος, **γ)** το Paraloid B44 είναι πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας και έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης Tg 60° C. Είναι σκληρότερο από το Paraloid B67 και συνδυάζεται συχνά με άλλες ρητίνες Paraloid ως ρυθμιστής των ιδιοτήτων του διαλύματος για ιδιαίτερες εφαρμογές. Παρέχει έναν εξαιρετικό συνδυασμό σκληρότητας, ελαστικότητας και προσκόλλησης σε διάφορα υποστρώματα. Βρίσκει εφαρμογή στη συντήρηση χαλκού, ψευδάργυρου, ορείχαλκου, αλουμινίου, τσιμέντου και ορισμένων πλαστικών<sup>33</sup>.

## **2. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΩΝ ΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ**

Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες πειραματικές μελέτες που έχουν υλοποιηθεί σχετικά με τη γήρανση και τη φθορά των πολυμερικών επιστρώσεων και συγκεκριμένα κάποιων ακρυλικών πολυμερών Paraloid, καθώς επίσης και σχετικά με την προσθήκη πιγμένων σε πολυμερικές επιστρώσεις. Παρουσιάζονται γενικευμένα κάποια από τα συμπεράσματα σχετικά με τη συμπεριφορά των επιστρώσεων ως προς τη γήρανση, αλλά και σχετικά με το αν μεταβάλλεται η συμπεριφορά τους μετά την προσθήκη πιγμένων.

<sup>31</sup> Rohm and Haas Company, «PARALOID™ B-72 100% Solid grade thermoplastic acrylic resin», New York, 2007

<sup>32</sup> Rohm and Haas Company, «PARALOID™ B-67 100% Solid grade thermoplastic acrylic resin», New York, 2007

<sup>33</sup> Rohm and Haas Company, «PARALOID™ B-72 100% Solid grade thermoplastic acrylic resin», New York, 2007



## 2.1. Θερμική γήρανση των Paraloids B44, B48N, B66, B67, B72, B82

Στην παρούσα μελέτη<sup>34</sup>, αναφέρονται τα αποτελέσματα σχετικά με τη θερμική γήρανση των εμπορικών ρητινών, γνωστές υπό την εμπορική ονομασία των Paraloid B44, B82, B72, B48N, B66 και B67. Εκτός του B67, το οποίο είναι ένα ομοπολυμερές μεθακρυλικού ισοβουτυλίου (PIBMA), όλα τα υπόλοιπα είναι συμπολυμερή με 2 ή 3 συστατικά. Τα B44 και B82 μπορούν να θεωρηθούν ως δυαδικά συμπολυμερή ακρυλικού αιθυλεστέρα / μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (EA / MMA), αν και τα δείγματα που ερευνήθηκαν περιέχουν μια μικρή ποσότητα μονάδων BMA. Το B72 χαρακτηρίζεται από τον παραγωγό ως συμπολυμερές ακρυλικού μεθυλεστέρα / μεθακρυλικού αιθυλεστέρα (MA / EMA), αλλά έχει ήδη επισημανθεί ότι η σύνθεσή του αλλάζει ελαφρώς την πάροδο του χρόνου. Τα B48N και B66 είναι συμπολυμερή MMA / BMA. Οι θερμοκρασίες των ισόθερων επεξεργασιών, 110, 135 και 1508 °C, αντίστοιχα, επιλέχθηκαν προκειμένου να μεγεθύνουν τις διαφορές της συμπεριφοράς των ρητινών κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων της αποικοδόμησης. Η εξέλιξη του συστήματος και ιδίως η δομικές και οι μοριακές αλλαγές που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας εξετάστηκαν μέσω της υπέρυθρης και UV-Vis φασματοσκοπίας, και μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγέθους (SEC), αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα μας επιτρέπουν να διευκρινίσουμε την αποικοδομητική συμπεριφορά των συγκεκριμένων ακρυλικών ρητινών που χρησιμοποιούνται ως εμπορικά προστατευτικά επιστρώματα. Η ανάλυση SEC θα μπορούσε να καθορίσει τις μοριακές αλλαγές, ακόμα και πριν από την ανίχνευση οποιασδήποτε διαρθρωτικής παραλλαγής, αποδεικνύοντας ότι οι πρώτες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε όλες τις ρητίνες είναι κατάτμηση αλυσίδων ή / και μακρομοριακοί σύνδεσμοι.

Η σταθερότητα των ρητινών φάνηκε να ελέγχεται από την αντιδραστικότητα των πλευρικών ομάδων αλκυλίου. Το πρώτο στάδιο της γήρανσης περιλαμβάνει τη θερμική αποσύνθεση των ασταθών δομών που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, κατά πάσα πιθανότητα των ίδιων ιχνοπροσμίξεων που επάγουν την φωτοεναρχθείσα αποικοδόμηση. Στους μεγαλύτερους χρόνους επεξεργασίας η οξειδωτική αποσύνθεση των πλευρικών ομάδων μπορεί να συμβεί, ευνοούμενη για μεγαλύτερους εστέρες, όπως στο B67 (ομάδα ισοβουτυλίου) και στο B66 (ομάδα βουτυλίου), ενώ στην περίπτωση του B48N, που περιέχει μικρότερη ποσότητα μονάδων BMA, η σχηματισμός των ανυδριτών μπλοκάρεται από την παρουσία των πιο σταθερών συνεργαζόμενων μονάδων. Ταυτόχρονα, αυτά τα πολυμερή που περιέχουν μεγάλες ομάδες εστέρα, και ιδίως το B67, υφίστανται γρήγορη και εκτεταμένη διασταύρωση μαζί με κατακερματισμό και την επακόλουθη απώλεια βάρους.

<sup>34</sup> Chiantore O., Lazzari M., «Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers», *Journal of Cultural Heritage*, ELSEVIER, Torino, 1999

Αντιθέτως, μόνο μια περιορισμένη αποσύνθεση εστέρων συμβαίνει στα B44, B82 και B72, και κυρίως μοριακές αλλαγές είναι ορατές. Με αυτή τη βάση, μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι τόσο στις ακρυλικές όσο και στις μεθακρυλικές ρητίνες, όπου το σύνολο ή το μεγαλύτερο μέρος των πλευρικών ομάδων αλκυλίου είναι μικρές, οι σχάσεις των αλυσίδων υπερισχύουν σε σχέση με τις διασταυρώσεις και σχηματίζονται μη διαλυτά μέρη.

Σε γενικές γραμμές, οι ρητίνες έδειξαν καλή σταθερότητα έναντι της οξείδωσης: ο σχηματισμός λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο παρατηρήθηκε μόνο για τα B66 και B67, και ο υψηλότερη αντιδραστικότητα του B67 εξηγήθηκε από την παρουσία ασταθών ατόμων υδρογόνου επί των πλευρικών αλυσίδων αλκυλίου, που προωθούν τη διαδικασία οξείδωσης. Ως τελική παρατήρηση, αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι το SEC, όντας ευαίσθητο σε πολύ μικρές αλλαγές της κατανομής του μοριακού βάρους, αναγνωρίζεται ως ένα από τα πιο κατάλληλα εργαλεία για την ανίχνευση αρχικών γεγονότων αποικοδόμησης.

## **2.2. Φωτο-οξειδωτική σταθερότητα των Paraloids B66, B67, B72, B82**

Στην συγκεκριμένη πειραματική μελέτη των O. Chiantore και M. Lazzari<sup>35</sup> διερευνήθηκε η φωτο-οξειδωτική συμπεριφορά και οι διαφορές της σταθερότητας των εμπορικών ρητινών που χρησιμοποιούνται συνήθως για στερέωση και προστασία έργων τέχνης, μνημείων και ιστορικών κτιρίων, Paraloids B66, B67, B72, B82. Τα πολυμερή υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενες συνθήκες φωτογήρανσης και συγκεκριμένα σε τεχνητή ηλιακή ακτινοβολία, και οι δομικές και μοριακές αλλαγές που συνέβησαν κατά τη διάρκεια της έκθεσης εξετάστηκαν μέσω υπέρυθρης και UV-Vis φασματοσκοπίας και με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους (SEC), αντίστοιχα.

Σε όλες τις ρητίνες το πρώτο αποικοδομητικό γεγονός το οποίο ανιχνεύεται είναι η αλλαγή της κατανομής του μοριακού βάρους λόγω κατάτμησης ή/και της σύζευξης των μακρομοριακών αλυσίδων. Η συνολική σταθερότητα των πολυμερών επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις πλευρικές ομάδες αλκυλίου, ιδιαίτερα στην περίπτωση του B66 και B67, όπου σχετικά μακρύτεροι εστέρες είναι παρόντες. Εδώ η οξείδωση ευνοείται από άτομα υδρογόνου, είτε επί των μεθυλενίων των ομάδων η-βουτυλίου στο B66, είτε στον τριτοταγή άνθρακα των ομάδων ισοβουτυλίου στο B67. Η σχετική σταθερότητα του δείγματος αντανακλά, στην πραγματικότητα, τη σειρά της αστάθειας αυτών των υδρογόνων. Ταυτόχρονα, αυτά τα πολυμερή που περιέχουν μεγάλες ομάδες εστέρα

<sup>35</sup> Chiantore O., Lazzari M., «Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers», Journal of Cultural Heritage, ELSEVIER, Torino, 2000

υφίστανται γρήγορη και εκτεταμένη διασταύρωση μαζί με κάποιο κατακερματισμό και την επακόλουθη απώλεια βάρους.

Τα Paraloids B72 και B82 παρουσίασαν καλή σταθερότητα έναντι της οξειδωσης, η οποία αντικατοπτρίζει τη σταθερότητα των κύριων συστατικών τους, τις μεθακρυλικές μονάδες EMA και MMA, αντίστοιχα. Η αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα μέσω της αρχικής οξειδωσης στις ακρυλικές μονάδες, δηλαδή MA και EA, και οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό των γ-λακτόνων.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι στα B72 και B82 η ισορροπία μεταξύ των αντιδράσεων σχάσης και των μακρομοριακών συζεύξεων είναι τέτοια ώστε τα πολυμερή να μην γίνονται αδιάλυτα. Αυτό είναι ένα ευνοϊκό χαρακτηριστικό για τις επικαλύψεις που εφαρμόζονται για την προστασία των μνημείων και ιστορικών κτιρίων, καθώς θα πρέπει να διατηρούν τα μοριακά χαρακτηριστικά τους για μεγάλο χρονικό διάστημα, με τη δυνατότητα να απομακρύνονται με τη διάλυση σε κατάλληλους διαλύτες.

### **2.3. Προσθήκη n-ημιαγωγού σε επικαλύψεις πολυμερών**

Σε πειραματικές μελέτες για την προστασία του μαρμάρου από τη θείωση (γυψοποίηση), ο Θ. Σκουλικίδης<sup>36</sup> χρησιμοποίησε μεθόδους προστασίας των μετάλλων από τη διάβρωση, καθώς ο μηχανισμός της διάβρωσης του μετάλλου παρουσιάζει ομοιότητες με το μηχανισμό της θείωσης του μαρμάρου.

Όπως στα αντιδιαβρωτικά χρώματα για τα μέταλλα, έτσι και οι προστατευτικές επικαλύψεις πολυμερών για την προστασία έναντι της θείωσης των μαρμάρων μπορούν να περιέχουν πιγμέντα τα οποία δρουν ως εξής: δημιουργούν αλκαλικό περιβάλλον παθητικοποιούν τα ενεργά κέντρα, αυξάνουν το φραγμό στη διάχυση του οξυγόνου, του διοξειδίου του, της υγρασίας ή της όξινης βροχής μέσα από το επίστρωμα προς την επιφάνεια του υλικού. Επίσης, αυξάνουν τον φραγμό στη διάχυση των ιόντων ασβεστίου μέσα από το επίστρωμα προς το διαβρωτικό περιβάλλον και προστατεύουν καθοδικά με θυσία μεταλλικής σκόνης, πχ. Zn.

Τα πιγμέντα αυτά ναι μεν προστατεύουν τα μάρμαρα αλλά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό επειδή είναι έγχρωμα και αδιαφανή. Έτσι συνεχίστηκαν οι έρευνες και χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία νέα πιγμέντα. Προστέθηκαν n-ημιαγωγοί σε αραιό διάλυμα αντιστρεπτού πολυμερούς. Αυτοί οι ημιαγωγοί, έχοντας την προδιάθεση να προσφέρουν ηλεκτρόνια, επιβάλλουν ένα είδος καθοδικής προστασίας, επεμβαίνοντας άμεσα στον μηχανισμό, όπως η σκόνη Zn, χωρίς να εξαντλούνται.

<sup>36</sup> Σκουλικίδης Θ. Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000, σελ. 251-3

Ως ημιαγωγοί χρησιμοποιήθηκαν οξείδια αργιλίου, τιτανίου και σιδήρου, παρασκευασμένα ειδικά για να αποκτήσουν ιδιότητες ημιαγωγού. Αποδείχτηκε ότι αυτοί οι ημιαγωγοί, ως ευαισθητοποιητές, προστατεύουν τον πολυμερή φορέα από την υπεριώδη ακτινοβολία. Ακόμη, απωθούν αρνητικά φορτισμένα αιωρούμενα σωματίδια, καθώς και μία ποικιλία μικροοργανισμών. Η παρουσία ενός n-ημιαγωγού σε κάποιο πολυμερές βελτιώνει και τον συντελεστή θερμικής διαστολής, σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές, ώστε να ταιριάζει καλύτερα με εκείνον του μαρμάρου, ενώ περιορίζει την ψαθυρή θραύση του μαρμάρου από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η ταχύτητα της θείωσης είναι ίση με την ταχύτητα της διάχυσης των ιόντων ασβεστίου. Επομένως, το προστατευτικό σύστημα με τους ημιαγωγούς καθυστερεί τη θείωση, ενώ τα επιχρίσματα με καθαρά πολυμερή επιταχύνουν τη θείωση.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, ο καλύτερος τρόπος πρόβλεψης και πρόληψης κάποιου είδους αποικοδόμησης είναι η πειραματική εξέταση δείγματος, ώστε να διερευνηθούν οι φυσικές και χημικές του ιδιότητες, πριν και μετά την έκθεσή του στις συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης που ορίζονται κατά την πειραματική διαδικασία. Κατά την πειραματική διαδικασία που ακολουθήσαμε μελετήθηκαν οι ιδιότητες προστατευτικών επικαλύψεων διαφορετικών συστάσεων, με βασικά συστατικά κάποιες ακρυλικές ρητίνες Paraloid, συμπολυμερή των ακρυλικών και μεθακρυλικών οξέων και των εστέρων τους, αλλά και η αλλαγή των ιδιοτήτων των επιστρώσεων με την προσθήκη νανοαλούμινας. Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας ήταν η λήψη αποτελεσμάτων, η επεξεργασία των οποίων θα οδηγήσει σε συμπεράσματα σχετικά με την καταλληλότητα της κάθε σύστασης για την προστασία και διατήρηση των χαρακτηριστικών του υποστρώματος.

## **1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ**

### **1.1. Παρασκευή προστατευτικών επιστρώσεων**

Το πρώτο βήμα της πειραματικής διαδικασίας ήταν η επιλογή και η παρασκευή των διαφορετικών συστάσεων των επιστρώσεων. Καταρχήν, από τη σειρά Paraloid επιλέχθηκαν τα B44, B67 και B72, σε στερεά μορφή 100% ρητίνης, διάφορες ποσότητες των οποίων διαλύθηκαν σε ακετόνη και σε κάποιες συνθέσεις προστέθηκε η νανοαλούμινα σε διαφορετικές περιεκτικότητες. Συνολικά, παρασκευάστηκαν 24 διαφορετικές συνθέσεις διαλυμάτων, οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Η περιεκτικότητα του διαλύματος είναι εκφρασμένη σε επί % ποσοστό μάζας στερεού πολυμερούς προς όγκο διαλύματος (% w/v). Τα ποσοστά προσθήκης νανοαλούμινας υπολογίζονται στη βάση της μάζας του πολυμερούς. Η ανάμειξη της νανοαλούμινας στο διάλυμα του πολυμερούς έγινε με τη χρήση αναμεικτήρα υπερήχων χαμηλής συχνότητας (28KHz) ώστε να μην δημιουργούνται συσσωματώματα και να γίνει σωστή διαβροχή των σωματιδίων από το διάλυμα. Η ακετόνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν αναλυτικής καθαρότητας καθώς το νερό που περιέχεται στην βιομηχανική ακετόνη προκαλεί θόλωση στα ακρυλικά επιστρώματα.

	Ακετόνη	Paraloid B44		Paraloid B67		Paraloid B72		nano Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
		5%	10%	5%	10%	5%	10%	1%	2%	5%
Σύνθεση 1:	•	•								
Σύνθεση 2:	•	•						•		
Σύνθεση 3:	•	•							•	
Σύνθεση 4:	•	•								•
Σύνθεση 5:	•		•							
Σύνθεση 6:	•		•					•		
Σύνθεση 7:	•		•						•	
Σύνθεση 8:	•		•							•
Σύνθεση 9:	•			•						
Σύνθεση 10:	•			•				•		
Σύνθεση 11:	•			•					•	
Σύνθεση 12:	•			•						•
Σύνθεση 13:	•				•					
Σύνθεση 14:	•				•			•		
Σύνθεση 15:	•				•				•	
Σύνθεση 16:	•				•					•
Σύνθεση 17:	•					•				
Σύνθεση 18:	•					•		•		
Σύνθεση 19:	•					•			•	
Σύνθεση 20:	•					•				•
Σύνθεση 21:	•						•			
Σύνθεση 22:	•						•	•		
Σύνθεση 23:	•						•		•	
Σύνθεση 24:	•						•			•

**Πίνακας 1:** Σύνθεση επιστρώσεων

## 1.2. Προετοιμασία Δοκιμίων

Για την επίστρωση των προστατευτικών διαλυμάτων επιλέχθηκαν καταρχήν **α)** γυάλινα πλακίδια (αντικειμενοφόρες πλάκες μικροσκοπίου), τα οποία λόγω της διαφάνειάς τους είναι κατάλληλα για τη μετρήσεις των οπτικών ιδιοτήτων των επιστρώσεων. Με κάθε σύνθεση επιστρώθηκαν τρία γυάλινα δοκίμια για να υπολογιστεί ο μέσος όρος των μετρήσεων, με σκοπό την μεγαλύτερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Το κάθε διάλυμα επιστρώθηκε στην μία επιφάνεια του δοκιμίου και η εφαρμογή έγινε με πινέλο. Η διαδικασία επίστρωσης και καθαρισμού των εργαλείων επαναλήφθηκε επακριβώς για κάθε δοκίμιο. Στα δοκίμια αυτά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χρώματος σε χρωματικό χώρο L\*ab, σιλιπνότητας σε γωνίες 20° και 60° και μετρήθηκε η διαφάνειά τους (translucency) στο ορατό φως.

Επίσης, επιλέχτηκε ένα **β)** πλαστικό υλικό ανθεκτικό στην ακετόνη, μπλε χρώματος, το οποίο επιστρώθηκε με τα διαλύματα με σκοπό την παρατήρηση της αλλοίωσης (έλεγχος ψαθυρότητας δοκιμίων και οπτικών αλλοιώσεων) του υποστρώματος και όχι της επίστρωσης, όπως στην περίπτωση των γυάλινων δοκιμίων. Έγιναν μετρήσεις χρώματος (L\*ab) σε κενά δοκίμια και επιστρώθηκε ένα δοκίμιο για κάθε σύνθεση διαλύματος.

Στη συνέχεια, επικαλύψαμε δοκίμια **γ)** αλουμινίου, ένα για κάθε σύνθεση, προκειμένου να μετρηθεί το πάχος των επιστρώσεων. Τα δοκίμια αυτά αξιοποιήθηκαν τελικά για μετρήσεις ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων Tafel (ηλεκτροχημικές δοκιμές πόλωσης Tafel) και EIS (electrochemical impedance spectroscopy – ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδισης).

Εξαιτίας της αδυναμίας διεξαγωγής μετρήσεων Υπέρουθρης Φασματοσκοπίας με Μετασχηματισμό Fourier Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης (ATR/FTIR) στα προηγούμενα δοκίμια, παρασκευάστηκαν **δ**) διάφανα δισκία βρωμιούχου καλίου (KBr) και επικαλύφθηκαν τρία δισκία για κάθε ακρυλική επίστρωση ώστε να μετρηθούν σε φασματοσκόπιο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) διερχόμενης δέσμης.

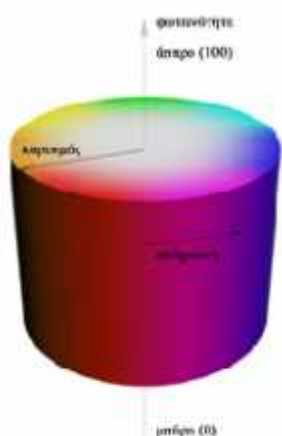
Πριν πραγματοποιηθούν οι πρώτες μετρήσεις τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε προστατευμένο χώρο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για διάστημα ενός μήνα, ώστε να εξατμισθεί πλήρως ο διαλύτης και να σταθεροποιηθούν.

## 2. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

### 2.1. Μεταβολή των οπτικών χαρακτηριστικών των επιστρώσεων με την προσθήκη νανοαλούμινας (γυάλινα δοκίμια)

Στην παρούσα ενότητα θα διερευνηθούν οι οπτικές ιδιότητες των επιστρώσεων, πώς επηρεάζονται από την προσθήκη της νανοαλούμινας και να εκτιμηθεί η σταθερότητά τους σε διάστημα ενός έτους, εκτεθειμένα σε μη ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος εσωτερικού χώρου. Είναι σημαντικό οι επιστρώσεις προστασίας αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς και του αρχιτεκτονικού διακόσμου των μνημείων να μην μεταβάλλουν κατά το δυνατόν την όψη του υλικού του οποίου καλούνται να προστατεύσουν. Πρέπει να είναι διάφανα, να μην αλλοιώνουν το χρώμα και γενικότερα την οπτική εντύπωση και το αισθητικό αποτέλεσμα. Στα πλαίσια αυτά μετρήθηκε το χρώμα, η σιλπνότητα και η ημιδιαφάνεια (translucency) των γυάλινων πλακιδίων με τις επιστρώσεις.

#### 2.1.1. Μέτρηση χρώματος (colour)



**Σχήμα 1:** Munsell χρωματικός κύλινδρος

Το χρώμα, σαν ιδιότητα ενός υλικού, χαρακτηρίζεται βάσει της υποκειμενικής αντίληψης του κάθε παρατηρητή. Για να πραγματοποιηθεί ο αντικειμενικός προσδιορισμός του χρώματος των επιστρώσεων και να μπορεί στη συνέχεια να γίνει σύγκριση τιμών πριν και μετά την έκθεση στους παράγοντες αποικοδόμησης, χρησιμοποιήθηκε το χρωματομέτρο Sheen Micromatch Plus, σε χρωματικό χώρο CIE-Lab.

Τα χρώματα μπορούν εύκολα να απεικονισθούν σε ένα τριαδικό σύστημα συντεταγμένων. Η πιο συχνή μορφή



απεικόνισης είναι η κυλινδρική (σχήμα 1), με την απόχρωση να ταξινομείται στην περιφέρεια του κυλίνδρου, τον κορεσμό στην ακτίνα και την φωτεινότητα στον άξονα του κυλίνδρου. Αυτή η διάταξη ονομάζεται Munsell χρωματικός κύλινδρος ή χρωματικό στερεό Munsell.

Έχει αποδειχθεί ότι η πλειονότητα των χρωμάτων παράγεται αναμιγνύοντας τα τρία βασικά χρώματα, το κόκκινο, το μπλε και το πράσινο. Γενικά ένα χρώμα μπορεί να κατασκευασθεί σε διάφορες αναλογίες, που ονομάζονται τρισυμπόστατες τιμές (tristimulus values), και είναι  $r$  για το κόκκινο,  $g$  για το

πράσινο και  $b$  για το μπλε. Αυτό ονομάζεται RGB μοντέλο. Το σύστημα αυτό απεικονίζεται με ένα τριγωνικό διάγραμμα, στις κορυφές του οποίου βρίσκονται το κόκκινο, το μπλε και το πράσινο. Τα υπόλοιπα χρώματα δίνονται με συντεταγμένες και τοποθετούνται μέσα στο τρίγωνο. Οι συντεταγμένες που οδηγούν στο κέντρο του τριγώνου αναπαριστούν το λευκό χρώμα που αποτελείται από ίδιες ποσότητες κόκκινου, μπλε και πράσινου. Ένα τέτοιο διάγραμμα αναπαριστά την απόχρωση και τον κορεσμό αλλά όχι την φωτεινότητα, η οποία πρέπει να προστεθεί σαν ένας τρίτος άξονας κάθετος στο διάγραμμα<sup>1</sup>.



Σχήμα 2: RGB μοντέλο

Τα χρωματόμετρα, λοιπόν, παρέχουν ένα σύνολο τυποποιημένων όρων που βεβαιώνουν για τη συνέπεια και την επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Στη χρωματομετρία, ο προσδιορισμός του χρώματος βασίζεται στην τριαδικότητα του ορατού χρώματος και όλα τα χρώματα είναι μείγματα των τριών βασικών χρωμάτων. Στη χρωματομετρία, αυτά τα συστατικά αναφέρονται ως συντεταγμένες X-Y-Z. Τα χρωματόμετρα που είναι βασισμένα σε αυτήν την θεωρία της αντίληψης του χρώματος, λειτουργούν όπως και το ανθρώπινο μάτι, χρησιμοποιώντας τρία φωτοκύτταρα ως δέκτες του χρώματος. Ένα χρωματόμετρο αποτελείται από μια πηγή φωτός, φακούς καθορισμένης γεωμετρίας, τρία φωτοκύτταρα που αντιστοιχούν σε ένα διεθνώς καθιερωμένο παρατηρητή (Standard Observer) και μια οθόνη όπου εκτίθενται τα αποτελέσματα.

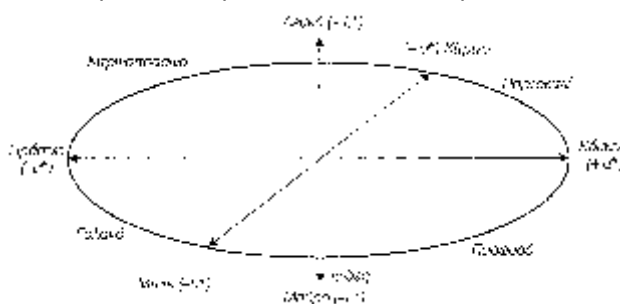
Κατά τη χρήση, ο φακός του χρωματόμετρου τοποθετείται πάνω στα δοκίμιά μας. Έπειτα, ενεργοποιούμε την πηγή φωτός, η δέσμη ανακλάται από το δοκίμιο και περνά μέσα από τα τρία φωτοκύτταρα, τα οποία καθορίζουν την ποσότητα των χρωμάτων κόκκινο, πράσινο και

<sup>1</sup> Ορφανακός Βασίλειος, «Χρωματομετρία- Βασικές αρχές», Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα, 2004

μπλε. Ο μικροϋπολογιστής υπολογίζει τις X-Y-Z τιμές και τις παρουσιάζει στην οθόνη του.

Οι τιμές αυτές, ωστόσο, δεν επιτρέπουν την εύκολη απεικόνιση του χρώματος, για αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορα μαθηματικά πρότυπα και γραφικές παραστάσεις υπό την αιγίδα της Διεθνούς Επιτροπής Φωτισμού (Commission Internationale de l' Eclairage) που ονομάζονται χρωματικές περιοχές. Οι περισσότερες χρωματικές περιοχές εκφράζουν τις ιδιότητες του χρώματος με συντελεστές όπως η φωτεινότητα, ο χρωματικός κορεσμός και ο τόνος. Ο χρωματικός τόνος ταξινομεί το χρώμα στην περιοχή του ορατού φάσματος (380 έως 700 nm) σύμφωνα με την μέγιστη ανάκλαση του φωτός. Οι μπλε αποχρώσεις τείνουν να απεικονίζονται στο χαμηλότερο όριο του φάσματος, οι πράσινες στη μέση περιοχή ενώ οι κόκκινες στο υψηλότερο όριο. Η φωτεινότητα μπορεί να μετρηθεί ανεξάρτητα από το χρώμα. Ο κορεσμός περιγράφει τη ζωηράδα ή τη νωθρότητα ενός χρώματος και επίσης, μπορεί να μετρηθεί ανεξάρτητα από το χρώμα.

Ο χρωματικός χώρος CIE-Lab,  $L^*a^*b^*$  διαδόθηκε το 1976. Στο διάγραμμα  $L^*a^*b^*$ , ένα έγχρωμο σφαιρικό στερεό, το  $L^*$  αντιπροσωπεύει την φωτεινότητα, και τα  $a^*$  και  $b^*$  αντιπροσωπεύουν τις συντεταγμένες του χρώματος. Το  $L$  λαμβάνει τιμές από μηδέν (μαύρο) έως εκατό (λευκό) ενώ τα  $a$  και  $b$  είναι οι αριθμητικές τιμές του χρώματος στους άξονες

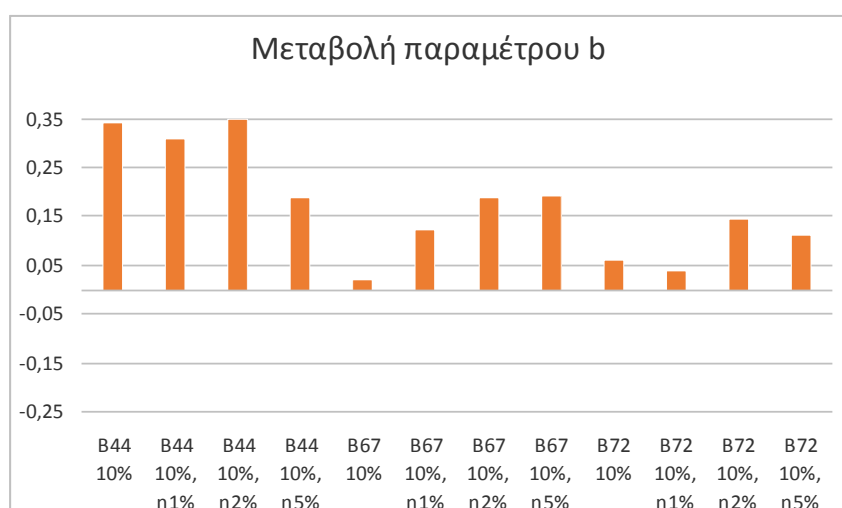
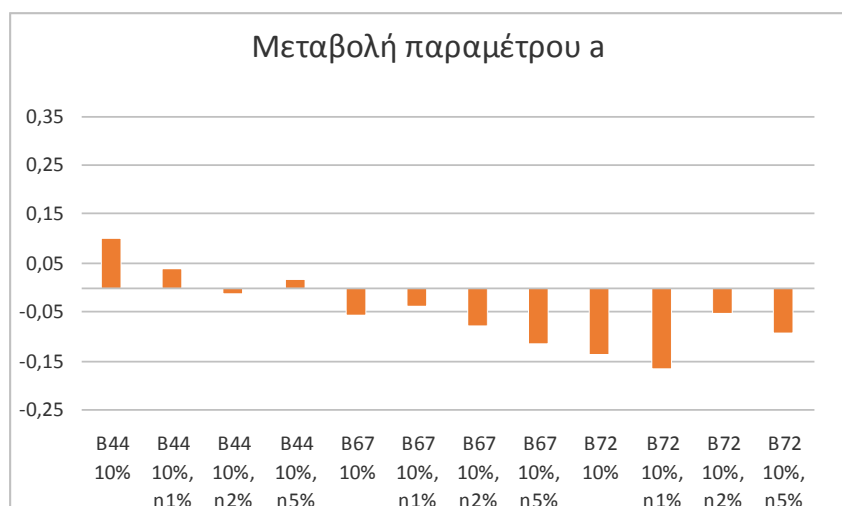
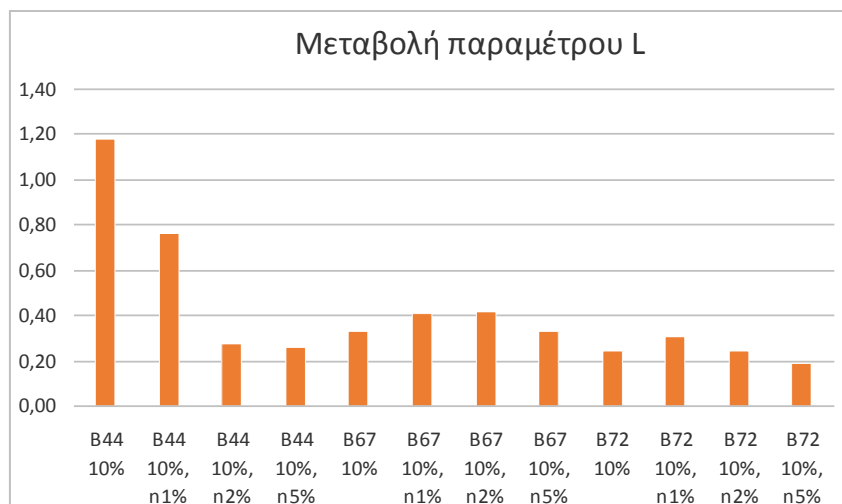


Σχήμα 3: Χρωματικός χώρος CIE-Lab

κόκκινο χρώμα (θετικές τιμές του  $a$ ) / πράσινο (αρνητικές τιμές του  $a$ ) και κίτρινο χρώμα (θετικές τιμές του  $b$ ) / μπλε (αρνητικές τιμές του  $b$ ) στον κύκλο των χρωμάτων. Η αύξηση των αριθμητικών τιμών των παραμέτρων  $a$  και  $b$  κατά απόλυτη τιμή, υποδηλώνει εντονότερο χρώμα. Από τα  $L$ ,  $a$  και  $b$  υπολογίζεται ο κορεσμός (saturation)  $c$ , η απόχρωση (hue)  $H$  και το συνολικό χρώμα (Total Colour)  $E$  με βάση τις παρακάτω εξισώσεις:

$$c = \sqrt{a^2 + b^2} \qquad H = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \qquad E = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$$

Οι **μετρήσεις χρώματος στα γυάλινα δοκίμια** έγιναν με τη χρήση του χρωματομέτρου Sheen Micromatch Plus, σε χρωματικό χώρο CIE-Lab. Στα διαγράμματα 1, 2, 3 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της μεταβολής των παραμέτρων μέτρησης του χρώματος σε διάστημα έντεκα μηνών (από τον πρώτο έως τον δωδέκατο μήνα από την παρασκευή των δοκιμίων).



**Διαγράμματα 1,2,3:** Μετρήσεις μεταβολής παραμέτρων χρώματος (L, a, b) στα γυάλινα δοκίμια

Το πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει από την εξέταση των διαγραμμάτων είναι ότι σε συθνήκες απουσίας φωτός για το διάστημα των 11 μηνών, τα Paraloid B67 και B72 εμφανίζονται αρκετά σταθερά ως προς το χρώμα, ενώ το Paraloid B44 δείχνει μια τάση αύξησης του κίτρινου χρώματος (θετική μετατόπιση της παραμέτρου  $b$ ), γεγονός που μπορεί να συνδεθεί με γήρανση του υλικού. Η μεταβολές βέβαια σε κάθε περίπτωση είναι πολύ μικρές.

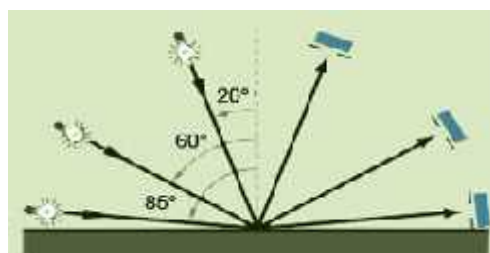
### 2.1.2. Μέτρηση στιλπνότητας (gloss)

Η στιλπνότητα είναι μέρος της οπτικής αντίληψης των αντικειμένων, όπως και το χρώμα. Η στιλπνότητα είναι η ιδιότητα των επιφανειών να έχουν γυαλιστερή ή θαμπή, μεταλλική ή ματ εμφάνιση. Όσο πιο πολύ φως ανακλάται από την επιφάνεια τόσο πιο έντονη είναι η αντίληψη της στιλπνότητας. Ο όρος «στιλπνότητα» καθορίζεται από τα πρότυπα ASTM, Ορολογία της Εμφάνισης (Terminology of Appearance) ως «γωνιακή επιλεκτικότητα της ανάκλασης, που περιλαμβάνει την ανάκλαση του φωτός στην επιφάνεια, το οποίο είναι αρμόδιο για την ένταση της απεικόνισης των αντικειμένων πάνω σε αυτήν». Οι ομαλές και ιδιαίτερα γυαλισμένες επιφάνειες απεικονίζουν τις εικόνες ευδιάκριτα, με τη γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας να είναι ίση με τη γωνία ανάκλασης. Ενώ στις τραχιές επιφάνειες το φως διαχέεται προς όλες τις κατευθύνσεις με αποτέλεσμα η εικόνα να μην είναι σαφής, αλλά θαμπή.

Η στιλπνότητα μετράται ρίχνοντας μια ποσότητα φωτός υπό ορισμένη γωνία σε μια επιφάνεια και υπολογίζοντας την ανάκλαση. Η γωνία του φωτός και η μέθοδος που μετράται η ανάκλαση καθορίζονται από την επιφάνεια. Η ένταση εξαρτάται από το υλικό και τη γωνία πρόσπτωσης. Σε περίπτωση αμέταλλων (επιστρώματα, πλαστικά) το ποσό της ανάκλασης αυξάνεται με την αύξηση της γωνίας πρόσπτωσης ενώ μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται ή σκεδάζεται από το υλικό της επιφάνειας. Τα μέταλλα έχουν πολύ υψηλότερη ανακλαστική ικανότητα με αποτέλεσμα η γωνία πρόσπτωσης να είναι μικρότερη από τα μη μεταλλικά υλικά. Τα αποτελέσματα μέτρησης ενός μετρητή στιλπνότητας συσχετίζονται με το ποσό του ανακλώμενου φωτός από πρότυπα μαύρου γυαλιού, που ισούνται με 100 μονάδες στιλπνότητας [100 gloss units (GU)]. Υλικά με υψηλότερη δυνατότητα ανάκλασης έχουν μονάδες στιλπνότητας πάνω από 100 και μπορούν να φτάσουν και στα 2000 GU όπως σε υλικά σαν τα μέταλλα.

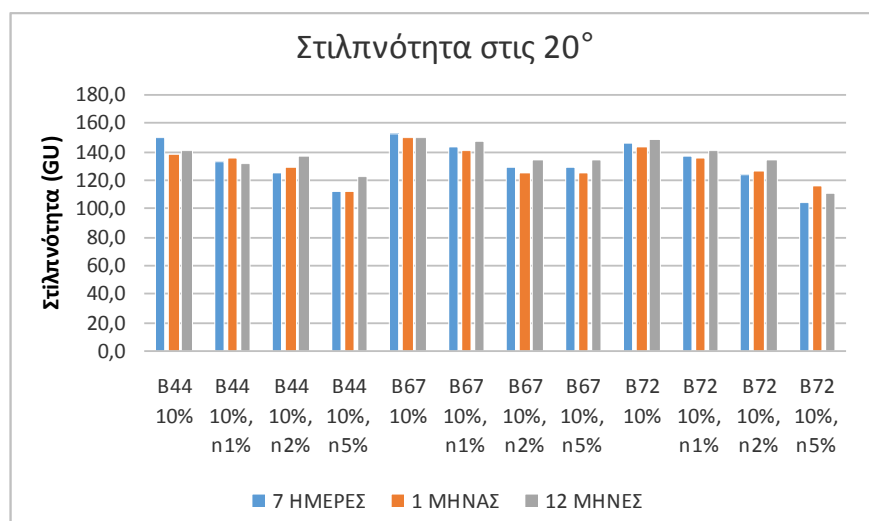
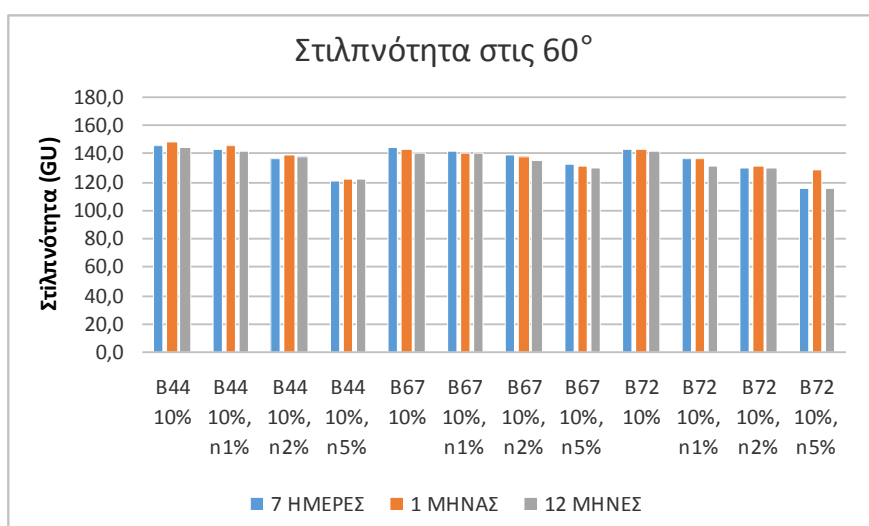
Η εμπειρία έχει δείξει ότι μια ενιαία γεωμετρία μέτρησης, όπως αυτή των 60°, δεν παρέχει μετρήσεις ικανοποιητικές για όλα τα υλικά, ικανές για συγκρίσεις των διαφόρων

**Σχήμα 4:** Γωνίες μέτρησης στιλπνότητας



επιπέδων σιλπνότητας. Γι' αυτό το ASTM D 523 προτείνει τη μέτρηση σε τρεις διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης, αυτές των 20°, 60°, και 85°. Κάθε μια από την τρεις γεωμετρίες χρησιμοποιεί την ίδια πηγή, αλλά διαφορετικό δέκτη. Το ASTM D 523 δηλώνει ότι η γεωμετρία των 60° χρησιμοποιείται για τα περισσότερα δείγματα και για να καθοριστεί αν είναι πιο εφαρμόσιμες οι γεωμετρίες των 20° ή των 85°. Η γεωμετρία των 20° προτιμάται για υψηλής σιλπνότητας επιφάνειες ενώ αυτή των 85° για χαμηλής σιλπνότητας-ματ αντικείμενα.

Οι **μετρήσεις σιλπνότητας στα γυάλινα δοκίμια** πραγματοποιήθηκαν στις 7 ημέρες, τον 1 μήνα και τους 12 μήνες από την παρασκευή των δοκιμίων, με τη χρήση της συσκευής Sheen Tri-Microgloss, υπό γωνία 20° και 60°. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στα διαγράμματα 4, 5.



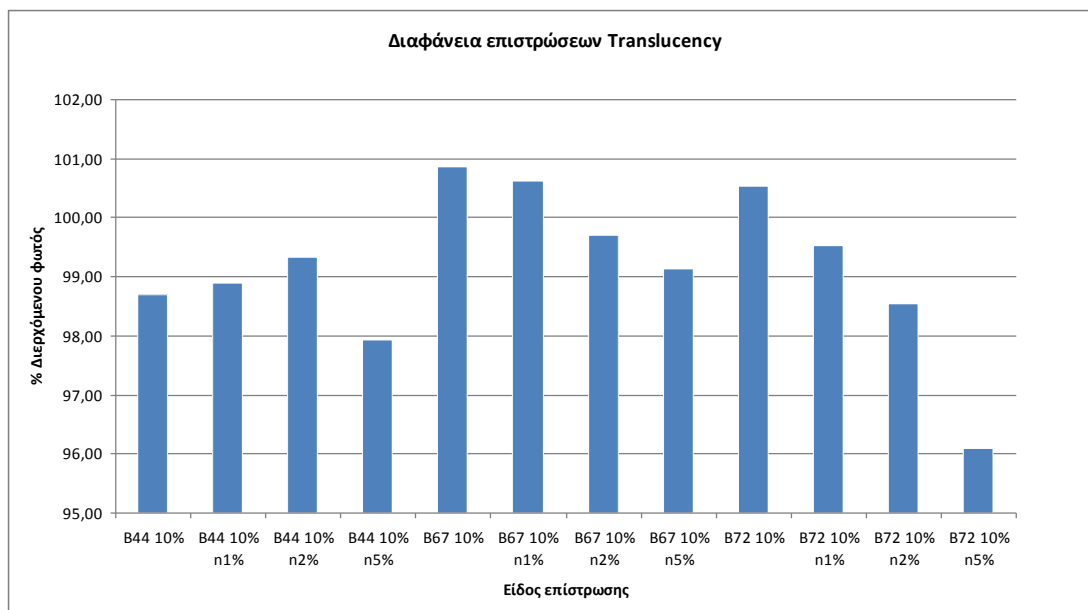
**Διαγράμματα 4,5:** Μετρήσεις σιλπνότητας στα γυάλινα δοκίμια (στις 20° και στις 60° αντίστοιχα)

Από τα διαγράμματα γίνεται φανερό ότι οι τιμές της σιλπνότητας των δοκιμίων μένουν ουσιαστικά αμετάβλητες στους χρόνους που μετρήθηκαν. Επειδή κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης της επίστρωσης πριν εξατμιστεί ολόκληρη η ποσότητα του διαλύτη, η σιλπνότητα των επιστρώσεων παρουσιάζεται αυξημένη, σαν να είναι βρεγμένα, από την παραπάνω παρατήρηση συμπεραίνουμε ότι ήδη από τις 7 ημέρες η επίστρωση έχουν στερεοποιηθεί ικανοποιητικά. Το δεύτερο συμπέρασμα είναι ότι και στα τρία είδη Paraloid παρουσιάζεται σαφής τάση μείωσης της σιλπνότητας με την προσθήκη ναοαλούμινας. Η ιδιότητα αυτή είναι επιθυμητή καθώς προσδίδει πιο φυσική όψη στα αντικείμενα που επικαλύπτονται για να προστατευτούν.

### **2.1.3. Μέτρηση ημιδιαφάνειας (translucency)**

Επιπλέον του χρώματος και της σιλπνότητας μετρήθηκε το ποσοστό ορατού φωτός που διέρχεται μέσα από το γυάλινο πλακίδιο και την επίστρωση. Σκοπός ήταν να διερευνηθεί η διαφάνεια των επιστρώσεων. Για τη διεξαγωγή της μέτρησης κατασκευάστηκε κατάλληλη διάταξη με βάση μεταλλογραφικό μικροσκόπιο Leitz Aristometer. Χρησιμοποιώντας διερχόμενο φωτισμό σταθερής έντασης, το δοκίμιο τοποθετήθηκε στην τράπεζα του μικροσκοπίου και εφαρμόστηκε στην επιφάνειά του μη ανακλαστικός κύλινδρος, του οποίου η εσωτερική επιφάνεια ήταν επενδεδυμένη με μαύρο βελούδο, ο οποίος εφαπτόταν στον φακό του μικροσκοπίου, μη επιτρέποντας να εισέλθει φως από οποιαδήποτε άλλη πηγή. Η απόσταση του δοκιμίου από το φακό ήταν σταθερή, ίση με το μήκος του κυλίνδρου και δεν ταυτιζόταν με την εστιακή απόσταση του φακού.

Οι εικόνες, που λήφθηκαν με τη χρήση ψηφιακής φωτογραφικής μηχανής Canon EOS 40D προσαρμοσμένης στο μικροσκόπιο, αναλύθηκαν με τη χρήση του λογισμικού Corel Photopaint 12. Μετρήθηκε η μέση τιμή του ιστογράμματος των τόνων RGB, που αντιστοιχεί στη φωτεινή ακτινοβολία που δέχεται ο αισθητήρας της μηχανής. Οι τιμές κανονικοποιήθηκαν σε ποσοστά επί % θεωρώντας ως ακραίες τιμές αυτές που προκύπτουν από τη φωτογράφιση ακάλυπτης γυάλινης πλάκας και αδιάφανης μαύρης επιφάνειας. Καθώς οι τιμές επιρεάζονται πολύ από το πάχος της επίστρωσης αλλά και τοπικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας η φωτεινή ένταση μετρήθηκε σε εννέα σημεία ανά σύνθεση, απορρίφθηκαν οι τέσσερις ακραίες τιμές και υπολογίστηκε ο μέσος όρος των πέντε κεντρικών τιμών που παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.



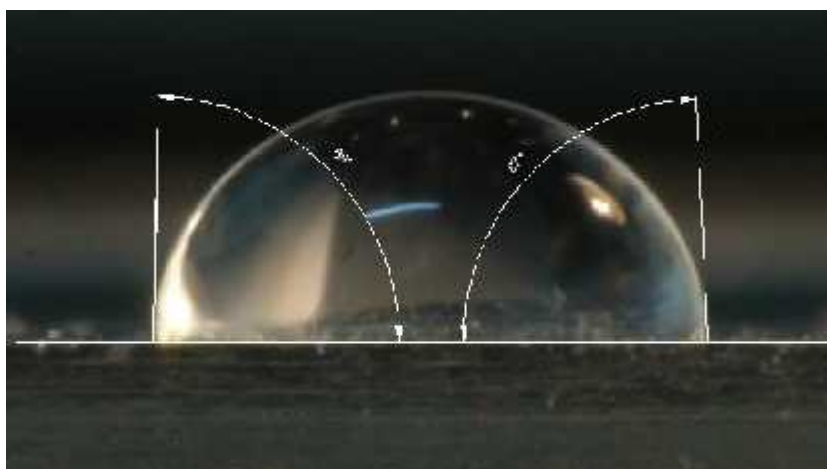
**Διάγραμμα 6:** Μέτρηση % διερχόμενου φωτός από τα γυάλινα δοκίμια

Παρατηρούμε ότι η απώλεια σε φωτεινή ισχύ είναι πρακτικά αμελητέα σε επιστρώσεις με προσθήκη νανοαλούμινας σε ποσοστό μέχρι και 2%, ενώ μόνο όταν το ποσοστό φτάνει στο 5% η διαφάνεια αρχίζει να ελαττώνεται σημαντικά. Η ύπαρξη τιμών που υπερβαίνουν λίγο το 100% μπορεί να οφείλονται σε πειραματικά σφάλματα ή στην εστίαση φωτός στον φωτεινό άξονα της μέτρησης από την δημιουργία μικροφακών στην επιφάνεια των πολυμερών επιστρώσεων.

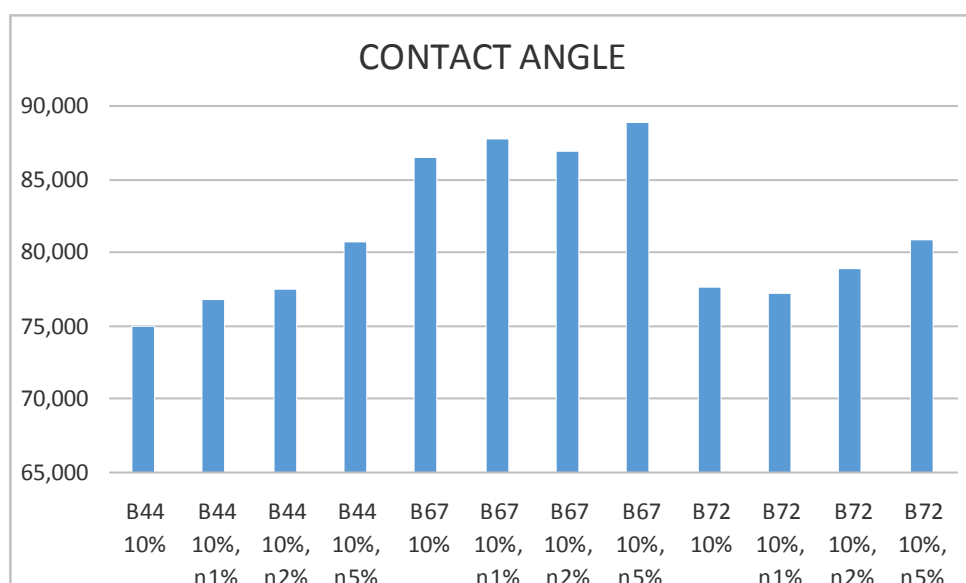
## **2.2. Έλεγχος υδροφοβικότητας επιστρώσεων με μέτρηση γωνίας επαφής σταγόνας νερού (contact angle) και επιφάνειας (γυάλινα δοκίμια)**

Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο χαρακτηρισμός των ακρυλικών επικαλύψεων ως προς τη διαβροχή τους από το νερό. Είναι επιθυμητό τα προστατευτικά υμένα να είναι υδρόφοβα ώστε να εμποδίζεται η παραμονή της συμπυκνωμένης υγρασίας ή του νερού της βροχής στην επιφάνειά τους. Μετρήθηκε η γωνία επαφής (contact angle) της τριεπιφάνειας επίστρωσης, σταγόνας 20  $\mu$ L απιονισμένου νερού και αέρα. Χρησιμοποιήθηκε σιφώνιο ρυθμιζόμενου όγκου με το οποίο αφηνόταν σταγόνα 20  $\mu$ L εξ' επαφής στην επιφάνεια των επικαλυμμένων γυάλινων πλακιδίων. Η σταγόνες φωτογραφήθηκαν με χρήση ψηφιακής φωτογραφικής μηχανής Canon 40D, με φακό Canon Macro Lens EF 100 1:2,8 USM. Τόσο η μηχανή όσο και τα δοκίμια ήταν οριζόντια και η σταγόνα βρισκόταν στον κύριο άξονα του φακού της μηχανής. Η γωνία επαφής μετρήθηκε και στις δύο πλευρές της

σταγόνες με τη χρήση του προγράμματος AutoCAD 2014, όπως φαίνεται στο σχήμα 5. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο διάγραμμα 7.



**Σχήμα 5:** Μέτρηση γωνίας επαφής σταγόνας νερού με επιφάνεια γυάλινου δοκιμίου, επιστρωμένο με επίστρωση B67 n5% (μεγάλη γωνία επαφής, άρα εξαιρετικά υδρόφοβη επίστρωση)



**Διάγραμμα 7:** Μέτρηση γωνίας επαφής σταγόνας νερού με επιφάνεια επιστρωμένων γυάλινων δοκιμίων

Από τις γωνίες επαφής είναι σαφές ότι το Paraloid B67 είναι αρκετά πιο υδρόφοβο από τα Paraloid B72 και B44, ενώ ιδιαίτερο ενδιαφέρον ότι η προσθήκη νανοαλούμινας κάνει τις επιφάνειες πιο υδρόφοβες, παρότι η νανοαλούμινα από μόνη της είναι εξαιρετικά υγροσκοπική. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγή εν μέρη την θετική επίδραση μικρής ποσότητας νανοαλούμινας στην προστασία αργύρου που έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν. Χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση το κατά πόσο το φαινόμενο οφείλεται στη δημιουργία νανοτραχύτητας στην επιφάνεια ή σε μεταβολές στην ελεύθερη ενέργεια.



### 2.3. Έλεγχος προστασίας/αστοχίας των επιστρώσεων ως προς τη διάβρωση (μεταλλικά δοκίμια)

Πολύ σημαντικός είναι ο έλεγχος των επιστρώσεων ως προς την αντοχή τους στη διάβρωση. Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν τα δοκίμια με μεταλλικό υπόστρωμα και τα εργαλεία μας ήταν οι καμπύλες Tafel και η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

#### 2.3.1. Αρχές των μεθόδων ποτενσιοδυναμικής πόλωση (καμπύλη Tafel) και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS)

##### α) Ποτενσιοδυναμική Πόλωση – Καμπύλη Tafel:

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για να μετρήσει το ρεύμα διάβρωσης ( $i_{corr}$ ), έτσι ώστε να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης (corrosion rate) ενός μετάλλου μέσω του Νόμου του Faraday. Μία καμπύλη Tafel δίνει απευθείας το  $i_{corr}$  ή δίνει τις σταθερές Tafel ( $\beta_A$  και  $\beta_C$ ), οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί με την αντίσταση πόλωσης ( $R_p$ ) για τον υπολογισμό του  $i_{corr}$  (σχήμα 6). Όπως και οι υπόλοιπες ηλεκτροχημικές τεχνικές έχει ως πλεονέκτημα την ταχύτητα με την οποία μπορεί να δώσει μία αξιόπιστη εκτίμηση της διάβρωσης σε μεταλλικά δείγματα. Αντίστοιχες μακροχρόνιες μελέτες διάβρωσης με προσδιορισμό απώλειας βάρους ενδέχεται να διαρκέσουν βδομάδες ή μήνες.

Η πειραματική καμπύλη Tafel προκύπτει από την πόλωση του δοκιμίου περίπου 250 mV καθοδικά και 250 mV ανοδικά σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης ( $E_{corr}$ ) του δοκιμίου. Πρακτικά, η σάρωση δυναμικού πραγματοποιείται συνεχόμενα στο εύρος -250 έως +250 mV ως προς το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ( $E_{oc}$ ) που καταγράφεται στην αρχή της μέτρησης<sup>2</sup>. Οι καθοδικές και οι ανοδικές καμπύλες Tafel για ένα μικρό εύρος δυναμικού είναι γραμμικές και περιγράφονται από την εξίσωση :

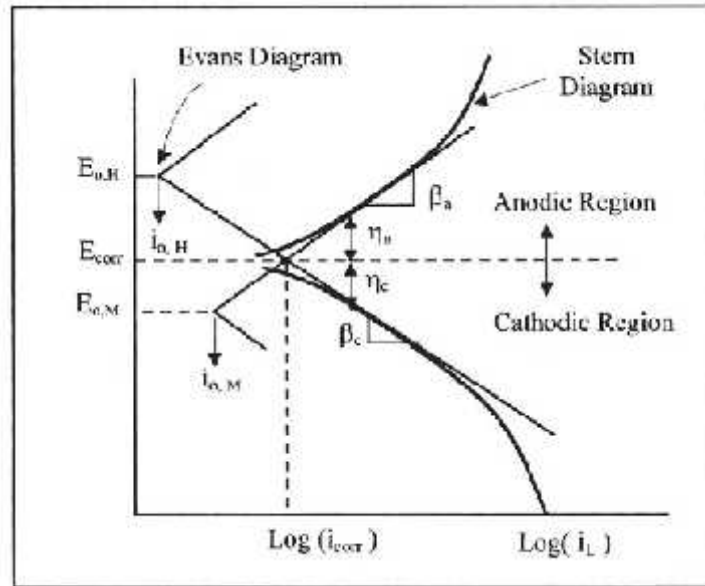
$$y = s \cdot \log \frac{i}{i_{corr}} \Rightarrow y = s \cdot (\log i - \log i_{corr}), \text{ όπου}$$

$\eta$ : υπέρταση,  $\eta$  διαφορά μεταξύ του δυναμικού του δοκιμίου και του δυναμικού διάβρωσης

$\beta$  : σταθερά Tafel (σε mV/decade ή σε V/decade)

$i_{corr}$  : ρεύμα που αντιστοιχεί στην υπέρταση  $\eta$  (σε  $\mu A$ )

<sup>2</sup> Roberge Pierre, «Handbook of Corrosion Engineering», McGraw-Hill, 2000, 524-554



**Σχήμα 6:** Σχηματική καμπύλη πόλωσης όπου φαίνεται ο γραφικός προσδιορισμός του δυναμικού και του ρεύματος διάβρωσης με τη μέθοδο Tafel

Από το ρεύμα διάβρωσης μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης ως εξής: σύμφωνα με το Νόμο του Faraday

$$Q = \frac{n \cdot F \cdot W}{M} \Rightarrow W = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F} \quad (1), \text{ όπου}$$

Q : ανταλλασσόμενο φορτίο (σε Coulomb)

n : αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική δράση

F : σταθερά Faraday (= 96487 Coulomb)

M : μοριακό βάρος μετάλλου ή κράματος

Επειδή όμως *Χημικό Ισοδύναμο (equivalent weight)* =  $\frac{M}{n}$  και  $Q = i \cdot t$ ,

η εξίσωση (1) παίρνει τη μορφή :

$$W = \frac{Q \cdot EqW}{F} \Rightarrow W = \frac{i \cdot t \cdot EqW}{F} \quad \text{αλλά } W/t = \text{corrosion rate σε g/s}$$

Με αντικατάσταση της παραπάνω σχέσης στην (1) και διαιρώντας με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (A σε  $\text{cm}^2$ ) και την πυκνότητα του μετάλλου (d σε  $\text{g/cm}^3$ ) προκύπτει η εξίσωση :

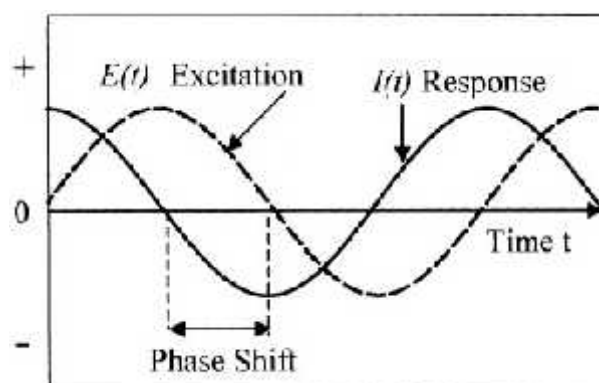
$$\text{CorrRate}(\text{cm/s}) = \frac{i \cdot EqW}{d \cdot F \cdot A}$$

Θεωρώντας την πυκνότητα ρεύματος ως  $I = i / A$  (σε  $A/cm^2$ ) και κάνοντας τις κατάλληλες μετατροπές μονάδων (από s σε χρόνια, τα cm σε mm τα A σε mA) καταλήγουμε στη σχέση που δίνει το ρυθμό διάβρωσης του μετάλλου<sup>3</sup> :

$$CorrRate(mm/year) = \frac{3.3 \cdot I_{corr} \cdot EqW}{d}$$

### β) Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS)

Η μέθοδος βασίζεται στην επιβολή ενός σήματος εναλλασσόμενης τάσης μικρής έντασης (συνήθως 10-20 mV) σε ένα επικαλυμμένο - είτε με οργανικό επίστρωμα είτε με στρώμα προϊόντων διάβρωσης - μεταλλικό δείγμα, χρησιμοποιώντας ένα τυπικό ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων (όπου το υπό εξέταση επικαλυμμένο μέταλλο είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας). Καταγράφοντας την απόκριση του συστήματος σε αυτή τη διέγερση με τη μέτρηση του σήματος εναλλασσόμενου ρεύματος που προκαλείται, υπολογίζεται η εμπέδηση (δηλαδή η σύνθετη αντίσταση) σε διάφορες συχνότητες (σχήμα 7). Ένα τυπικό πείραμα διεξάγεται συνήθως με τη σάρωση συχνοτήτων από περίπου 100kHz έως λίγα mHz, καταγράφοντας 5-10 σημεία ανά δεκάδα (σε λογαριθμικό διάγραμμα)<sup>4</sup>.

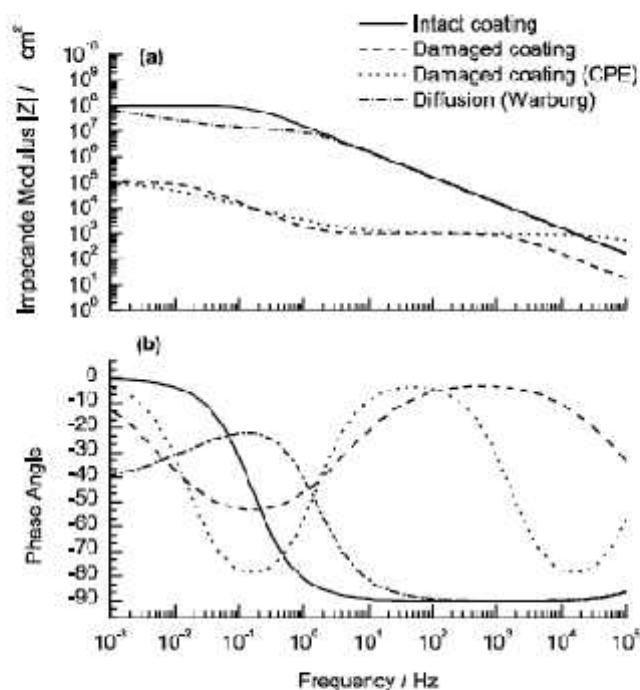


**Σχήμα 7:** Σχηματική απεικόνιση της διαφοράς φάσης μεταξύ της διέγερσης του ηλεκτροχημικού συστήματος με ημιτονοειδή τάση και της απόκρισης που καταγράφεται ως ημιτονοειδές ρεύμα

<sup>3</sup> EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH - Applied Instruments Group, Application Note CORR-1 «Basics of Corrosion Measurements», 1982, p. 1-12

<sup>4</sup> Cano Emilio, Lafuente Diana and Bastidas David, «Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review», J. Solid State Electrochem.14, 2010, p. 381- 391

Όσον αφορά την απεικόνιση αποτελεσμάτων, η πιο συνηθισμένη μορφή παρουσίασης δεδομένων EIS είναι με τη μορφή διαγραμμάτων Bode, που απεικονίζουν το λογάριθμο του μέτρου της εμπέδησης  $|Z|$  (Impedance Modulus) και της γωνίας φάσης  $\varphi$  (Phase Angle) ως συνάρτηση του λογαρίθμου των συχνοτήτων (σχήμα 8).



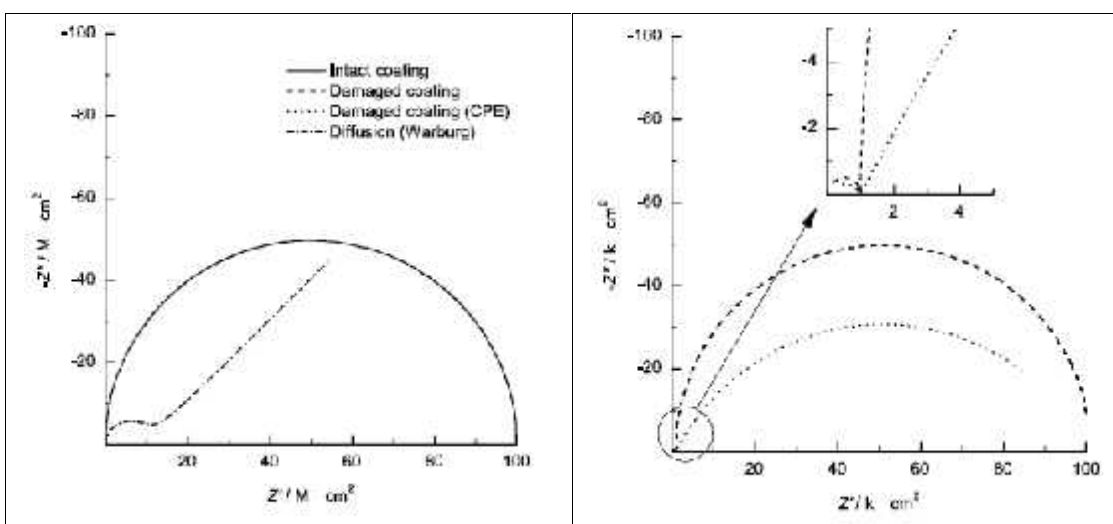
**Σχήμα 8:** Τυπικά διαγράμματα Bode που αντιστοιχούν σε: καμπύλη από αποτελεσματικό, λείο και ανέπαφο προστατευτικό επίστρωμα, δύο καμπύλες που αντιπροσωπεύουν κατεστραμμένη επικάλυψη, όπου ο ηλεκτρολύτης έχει φτάσει ως τη διεπιφάνεια με το μέταλλο (μοντελοποίηση χρησιμοποιώντας ιδανικό πυκνωτή και ατελή πυκνωτή CPE αντίστοιχα) και μία καμπύλη που αντιστοιχεί σε περίπτωση επικάλυψης, όπου τα φαινόμενα διάχυσης παίζουν σημαντικό ρόλο.

Πολλές φορές τα αποτελέσματα της EIS παρουσιάζονται με τη μορφή διαγραμμάτων Nyquist, όπου φαίνονται πολύ πιο ξεκάθαρα οι αστοχίες των επικαλύψεων και χαρακτηριστικά όπως η επίδραση της διάχυσης (σχήμα 9).

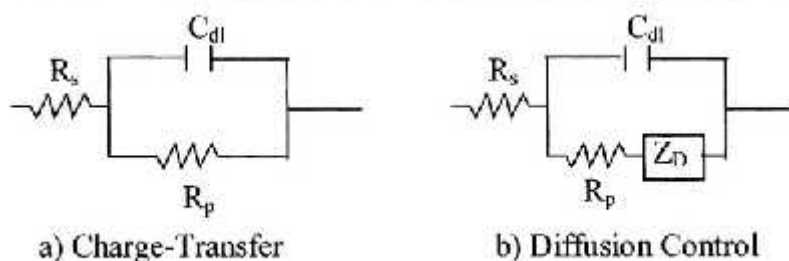
Η μελέτη των διαφόρων συστημάτων πραγματοποιείται με μεγάλη ακρίβεια μέσω της διαμόρφωσης ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων, τα στοιχεία των οποίων – αντιστάσεις (R), ιδανικοί πυκνωτές (C) ατελείς πυκνωτές (CPE), στοιχεία Warburg (W) – εξομοιώνουν τα μεμονωμένα ηλεκτροχημικά φαινόμενα και διεργασίες του υπό μελέτη συστήματος και επιτρέπουν τη μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων (σχήμα 10). Παρ' όλα αυτά, δεν υπάρχει αντιστοιχία ένα προς ένα μεταξύ των EIS πειραματικών δεδομένων και του ηλεκτρικού ισοδύναμου κυκλώματος. Επομένως, πολλά ισοδύναμα κυκλώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μοντελοποίηση και προσαρμογή στα ίδια αποτελέσματα. Είναι γεγονός πάντως, ότι τα ισοδύναμα ηλεκτρικά

κυκλώματα έχουν αποδειχτεί πολύ χρήσιμα στη μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε διάφορα περιβάλλοντα και στην επίδραση διαφόρων ιδιοτήτων που σχετίζονται με τις διαδικασίες διάβρωσης όταν συσχετίζονται και με κάποιο φυσικό μοντέλο που περιγράφει τη συμπεριφορά του συστήματος.

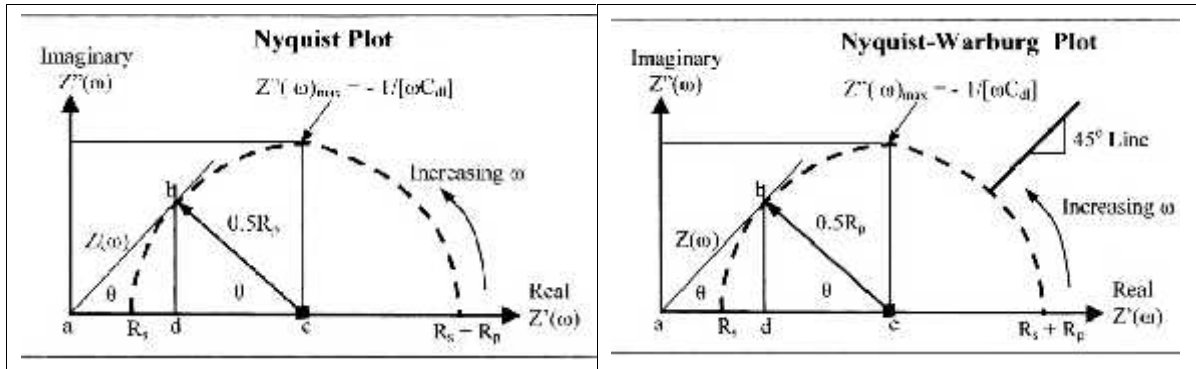
Τα στοιχεία που συνθέτουν ένα ισοδύναμο κύκλωμα μπορούν να υπολογιστούν με δύο τρόπους : (α) με γραφικό τρόπο απευθείας από τα διαγράμματα (σχήμα 11) και από διάφορες ημι-εμπειρικές σχέσεις και (β) με την προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα αλγορίθμων-μοντέλων. Σε αυτή την περίπτωση, οι τιμές των στοιχείων του κυκλώματος προκύπτουν από την βέλτιστη προσαρμογή του μοντέλου που έχει επιλεγεί για να περιγράψει το σύστημα με τις πειραματικές καμπύλες.



**Σχήμα 9:** Διαγράμματα Nyquist που αντιστοιχούν στις ίδιες περιπτώσεις του Σχ.8



**Σχήμα 10:** Απλές περιπτώσεις ισοδύναμων κυκλωμάτων ηλεκτροχημικών δράσεων που ελέγχονται από (α) τη μεταφορά φορτίου (ισοδύναμο κύκλωμα Randles) και (β) τη διάχυση.



**Σχήμα 11:** (α) Ιδανική καμπύλη εμπέδησης Nyquist - Μηχανισμός ελέγχου από μεταφορά φορτίου (περίπτωση Σχ.10α) (β) Καμπύλη εμπέδησης Nyquist - Warburg που αντιστοιχεί σε ένα φυσικό μοντέλο όπου η διάχυση έχει σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά του συστήματος (περίπτωση Σχ.10β)

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δεδομένα EIS που προέρχονται από επικαλύψεις που εφαρμόζονται στα πλαίσια πρακτικών συντήρησης (όπου η εφαρμογή γίνεται με το χέρι χωρίς καλό έλεγχο του πάχους της επικάλυψης και πολλές φορές πάνω από προϋπάρχοντα στρώματα διάβρωσης ή πάτινες) δίνουν περίπλοκα διαγράμματα που δείχνουν πεπλατυσμένα ημικύκλια στα διαγράμματα Nyquist ή ασυνεχείς καμπύλες στα διαγράμματα Bode που δεν ανταποκρίνονται στην απλή περίπτωση του κυκλώματος Randles (Σχήμα 10α)<sup>5</sup>.

### 2.3.2. Σχεδιασμός και συνθήκες πειράματος

Οι διαφορετικές συνθέσεις επιστρωμάτων εφαρμόστηκαν σε μεταλλικό υπόστρωμα για την πραγματοποίηση ηλεκτροχημικών μετρήσεων με σκοπό τον χαρακτηρισμό της προστατευτικής τους ικανότητας και της συμπεριφοράς τους σε συνθήκες εμβάπτισης σε αραιό ηλεκτρολυτικό διάλυμα NaCl. Τα δοκίμια κατασκευάστηκαν από φύλλο κράματος αλουμινίου (Al 96% -Si 4% κατά βάρος), εφαρμόστηκαν οι επιστρώσεις και μετά από ένα χρόνο παραμονής σε συνθήκες περιβάλλοντος υποβλήθηκαν σε μία σειρά ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

Αρχικά, εμβάπτιστηκαν για μία ώρα σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος σε αραιό διάλυμα NaCl. Ακολούθησε μία αρχική μέτρηση φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) στα άθικτα επιστρώματα, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε δοκιμή επιταχυνόμενης διάβρωσης με ηλεκτροχημική πόλωση (μέθοδος Tafel) και αμέσως μετά δεύτερη μέτρηση EIS για το χαρακτηρισμό της αντοχής τους. Οι αντίστοιχες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και σε μη επικαλυμμένο μέταλλο πριν και μετά από δοκιμή.

<sup>5</sup> Cano Emilio, Lafuente Diana and Bastidas David, «Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review», J. Solid State Electrochem.14, 2010, p. 381- 391

Και για τις δύο τεχνικές χρησιμοποιήθηκε συσκευή ηλεκτροχημικής πόλωσης GAMRY CMS 100 και ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων, όπου το επικαλυμένο δοκίμιο ήταν το στατικό ηλεκτρόδιο εργασίας (WE). Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (SCE) και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (AE) σύρμα πλατίνας. Όλες οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν σε αεριζόμενο υδατικό διάλυμα NaCl 0.1M όγκου 500mL. Η καταγραφή και επεξεργασία των μετρήσεων έγινε μέσω του αντίστοιχου εμπορικού λογισμικού CMS 100. Στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων οι τιμές δυναμικού αναγράφονται ως προς SCE.

Υδατικό Διάλυμα NaCl		
Συγκέντρωση (mol/L)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Όγκος (mL)
0.1	10.24	500

**Πίνακας 2:** Ιδιότητες ηλεκτρολυτικού διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτροχημικές δοκιμές με τις οποίες μελετήθηκε η συμπεριφορά και η αντοχή των διαφορετικών συνθέσεων *paraloid*

Μέθοδος Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS)					
Χρόνος εμφάνισης πριν την 1 <sup>η</sup> μέτρηση	Εύρος σάρωσης συχνότητας (Hz)	Σταθερό Δυναμικό (mV)	Επιβαλλόμενη διαταραχή δυναμικού (mV r m s)	Πυκνότητα Μεταλλικού Υποστρώματος (g/cm <sup>3</sup> )	Χημικό Ισοδύναμο Μεταλλικού Υποστρώματος
1 ώρα εσε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (OC)	5000 – 0,1	Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (E <sub>oc</sub> )	10	2.686	8.915

**Πίνακας 3:** Πειραματικές παράμετροι για τη διεξαγωγή μετρήσεων φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Μέθοδος Tafel				
Εύρος Επιβαλλόμενου Δυναμικού (mV)	Ρυθμός Σάρωσης Δυναμικού (mV/s)	Χρόνος Παραμονής ανά τιμή δυναμικού (s)	Πυκνότητα Μεταλλικού Υποστρώματος (g/cm <sup>3</sup> )	Χημικό Ισοδύναμο Μεταλλικού Υποστρώματος
E <sub>oc</sub> ± 250	2	1	2.686	8,915

**Πίνακας 4:** Πειραματικές παράμετροι για τις δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης Tafel

### 2.3.3. Αποτελέσματα ηλεκτροχημικών μετρήσεων

Στην ενότητα αυτή αξιολογείται η προστατευτική ικανότητα όλων των συνθέσεων με 10% περιεκτικότητα ακρυλικού πολυμερούς και χαρακτηρίζονται οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες του συστήματος: διάλυμα ηλεκτρολύτη – επικάλυψη – μεταλλικό υπόστρωμα.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα πάχη των επικαλύψεων και η εκτεθειμένη επιφάνεια ανά δοκίμιο, παράμετροι οι οποίες μετρήθηκαν πριν από τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων. Παρουσιάζονται επίσης προς σύγκριση οι τιμές καθαρού συνολικού φορτίου διέλευσης κατά τη δοκιμή Tafel, οι οποίες έχουν προκύψει από την ολοκλήρωση των καμπυλών I-V.

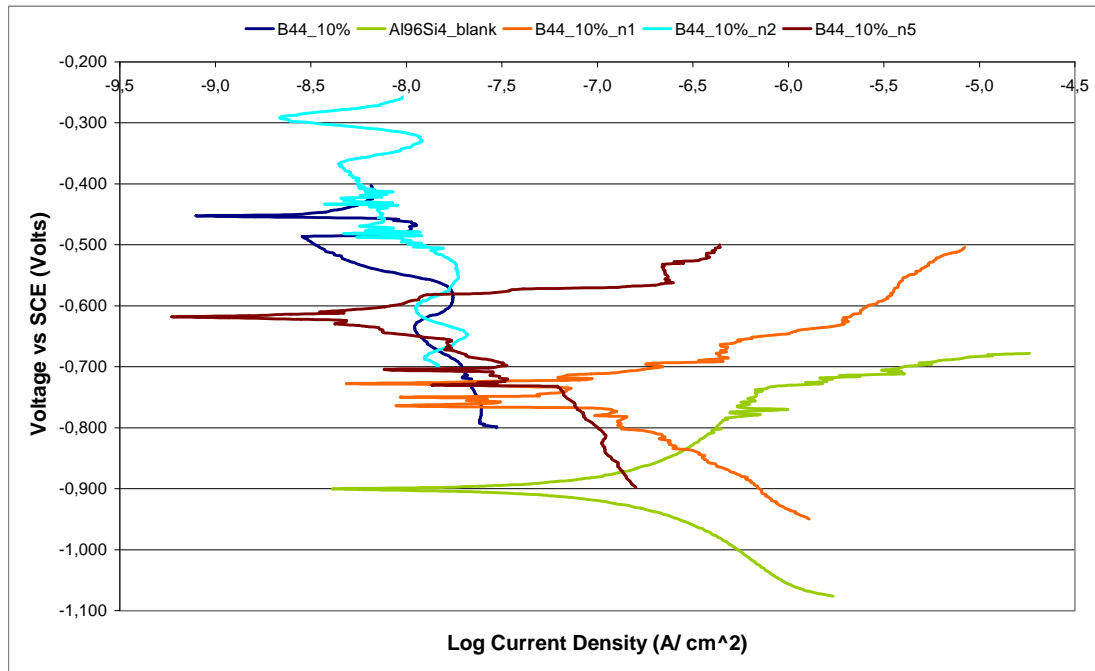
Τύπος Επικάλυψης	% Περιεκτικότητα σε nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Εκτεθειμένη Επιφάνεια (cm <sup>2</sup> )	Πάχος Επικάλυψης (μm)	Καθαρό Φορτίο Q(C/cm <sup>2</sup> )
Al96Si4 χωρίς επικάλυψη		0.60	-	1.091 · 10 <sup>-4</sup>
B44 10%	-	0.56	15 ± 1	- 2.415 · 10 <sup>-6</sup>
B67 10%		0.64	2 ± 1	1.833 · 10 <sup>-2</sup>
B72 10%		0.56	11 ± 2	- 3.396 · 10 <sup>-6</sup>
B44 10%	1	0.35	17 ± 4	2.488 · 10 <sup>-4</sup>
B67 10%		0.40	7 ± 1	1.013 · 10 <sup>-3</sup>
B72 10%		0.56	11 ± 2	8.053 · 10 <sup>-2</sup>
B44 10%	2	0.42	15 ± 3	-2.439 · 10 <sup>-6</sup>
B67 10%		0.35	14 ± 1	-1.296 · 10 <sup>-6</sup>
B72 10%		0.35	8 ± 2	-5.915 · 10 <sup>-6</sup>
B44 10%	5	0.64	15 ± 3	7.370 · 10 <sup>-7</sup>
B67 10%		0.4	11 ± 2	-8.077 · 10 <sup>-6</sup>
B72 10%		0.63	11 ± 1	-1.691 · 10 <sup>-6</sup>

**Πίνακας 5:** Μετρήσεις του εμβαδού επιφάνειας των ηλεκτροδίων εργασίας και πάχη επικαλύψεων ανά σύνθεση. Παρουσιάζονται συγκριτικά οι υπολογισμοί των καθαρών ανταλλασσόμενων φορτίων μετά από την ολοκλήρωση των καμπύλων Tafel.

Τα **αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης Tafel** παρουσιάζονται συγκριτικά ανά κατηγορία ακρυλικού πολυμερούς στα διαγράμματα 12 – 14 και αξιολογείται η προστατευτική ικανότητα των επιστρωμάτων σε σχέση με το μη προστατευμένο κράμα αλουμινίου.

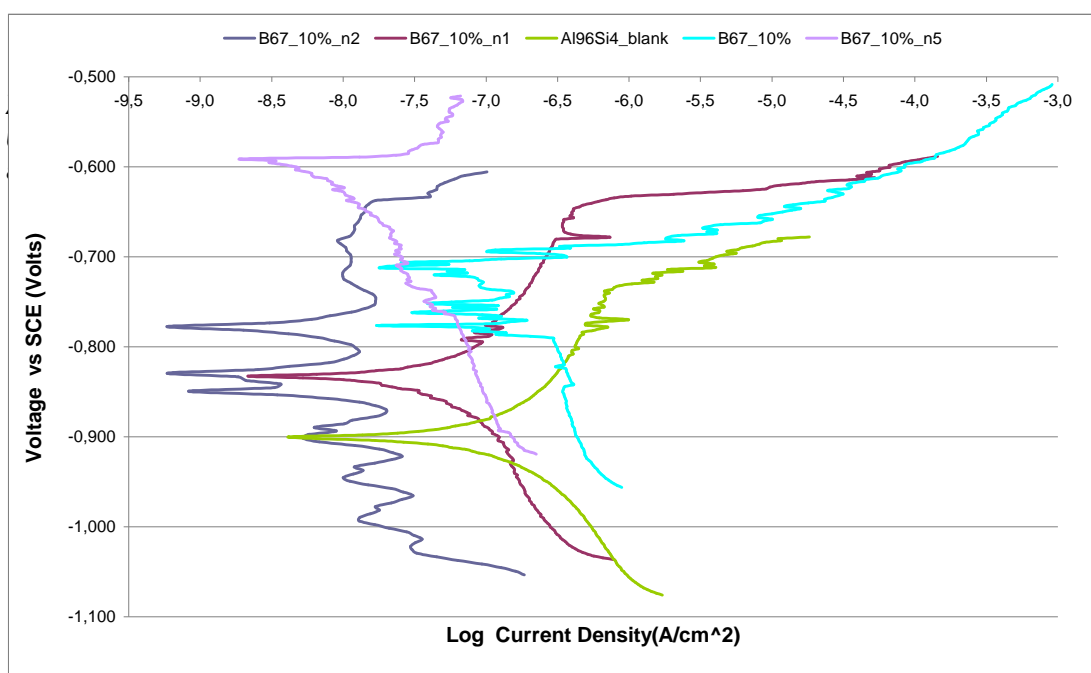
Η περίπλοκη μορφολογία των καμπυλών δεν επιτρέπει τον υπολογισμό των σταθερών β<sub>a</sub>, β<sub>c</sub> και του ρυθμού διάβρωσης εκτός από μεμονωμένες περιπτώσεις. Ο ρυθμός διάβρωσης του μη επικαλυμμένου μετάλλου υπολογίστηκε 0.004 m/έτος με σταθερές β<sub>a</sub>= 420.7 mV/decade, β<sub>c</sub>= 306.8 mV/decade, E<sub>corr</sub> = -900,6 mV και I<sub>corr</sub> = 3,655 · 10<sup>-07</sup> A/cm<sup>2</sup>.





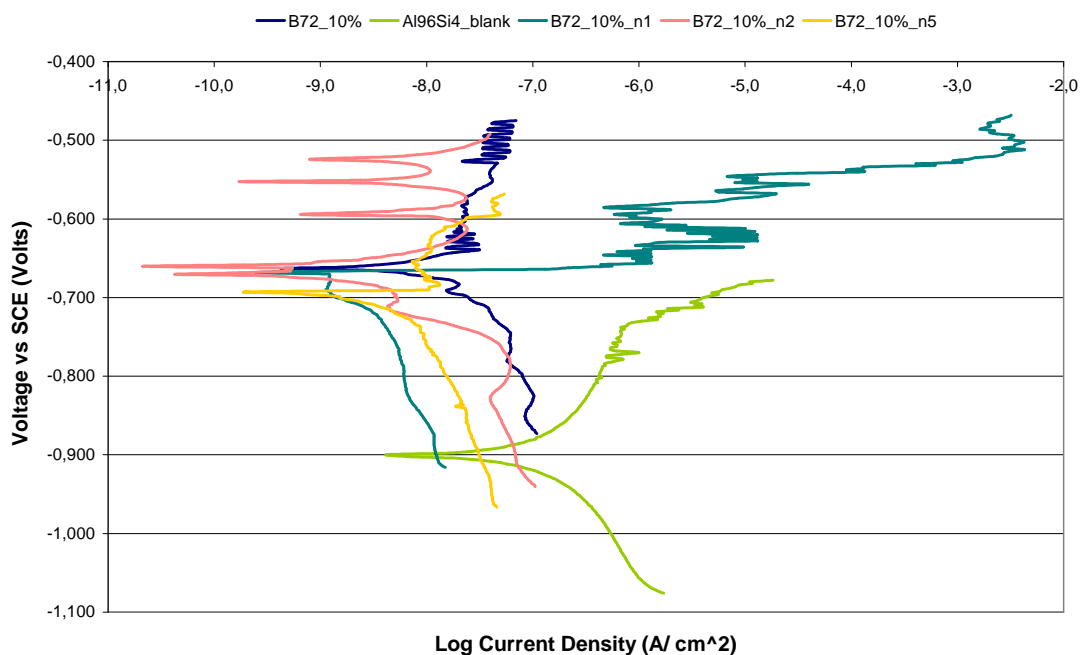
**Σχήμα 12:** Καμπύλες Tafel των επικαλύψεων paraloïd B44 10% σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου Al96Si4 σε σύγκριση με την καμπύλη του μη επικαλυμμένου Al96Si4 (τυφλό δοκίμιο)

Οι συνθέσεις paraloïd B44, μετατοπίζουν όλες το  $E_{corr}$  σε πιο θετικές περιοχές δυναμικού. Η σχετική αντοχή των επικαλύψεων στη διάβρωση μετά από 1 ώρα εμφάνιση σε διάλυμα NaCl 0.1M είναι κατά φθίνουσα σειρά η ακόλουθη όπως προκύπτει από το σχήμα 12: το B44\_10%\_2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προσφέρει την καλύτερη προστασία, ακολουθεί το B44\_10% χωρίς πιγμέντο, το B44\_10%\_5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και το B44\_10%\_1% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Σε όλες τις περιπτώσεις, στην ανοδική περιοχή παρατηρούνται έντονες διακυμάνσεις του ρεύματος που αναπτύσσεται στο μέταλλο κάτω από την επικάλυψη. Αυτό υποδηλώνει μία τάση για σύντομες παθητικοποιήσεις και διαδοχική εμφάνιση υπερπαθητικών περιοχών (transpassive regions) πριν την οριστική αύξηση του ρεύματος σε υψηλότερες τιμές δυναμικού. Στα B44\_10%\_5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B44\_10%\_1% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, οι καμπύλες σε υψηλές τιμές δυναμικού δείχνουν ότι το μέταλλο τελικά διαβρώνεται ενεργά. Για 0% και 2% περιεκτικότητα νανοαλουμίνας φαίνεται ότι στο εξεταζόμενο εύρος δυναμικού, η επικάλυψη δεν φαίνεται να αστοχεί και συνεχίζει να εμποδίζει την ανοδική διάλυση του αλουμινίου.



**Σχήμα 13:** Καμπύλες Tafel των επικαλύψεων paraloïd B67 10% σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου Al96Si4 σε σύγκριση με την καμπύλη του μη επικαλυμμένου Al96Si4 (τυφλό δοκίμιο)

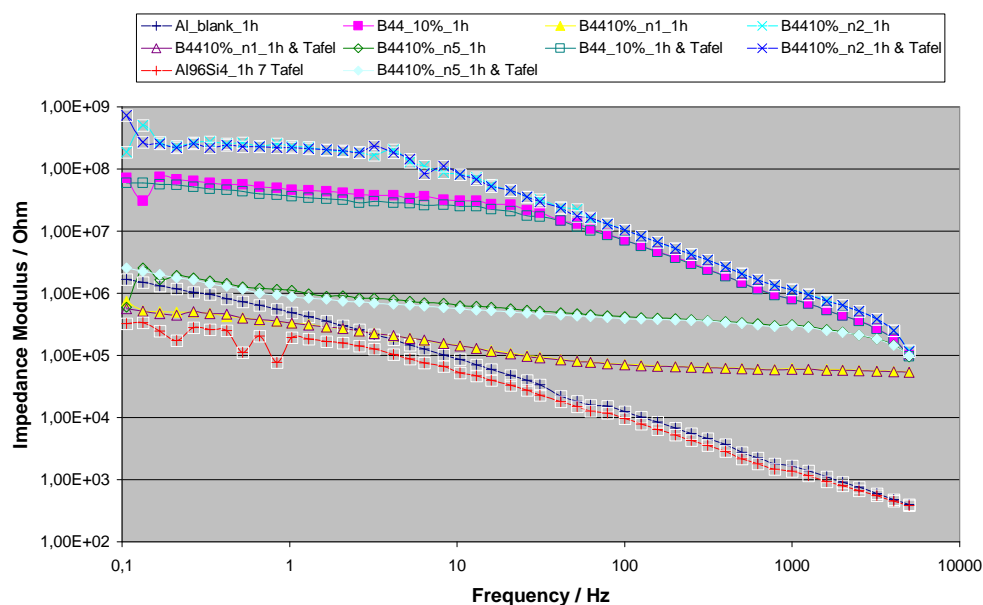
Κάνοντας τις αντίστοιχες συγκριτικές παρατηρήσεις για τις B67 επικαλύψεις (σχήμα 13), προκύπτει ότι η σύνθεση B67\_10%\_5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετατοπίζει το δυναμικό διάβρωσης κατά 0.3 Volts και δείχνει να παρέχει την καλύτερη προστασία στο μεταλλικό υπόστρωμα. Αμέσως μετά κατατάσσεται το B67\_10%\_2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στην εν λόγω καμπύλη κυριαρχούν πιο έντονα από οποιαδήποτε άλλη περίπτωση οι αλληπάλληλες παθητικοποιήσεις και ενεργοποιήσεις του μετάλλου στην ανοδική περιοχή του μετάλλου, ενώ και στην καθοδική περιοχή καταγράφεται μία συνεχής αντιστροφή των ηλεκτροδιακών δράσεων, οι οποίες τελικά πραγματοποιούνται διακοπόμενα και άρα επιβραδύνονται. Το B67\_10%\_1% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -και σε αυτή την κατηγορία ακρυλικού πολυμερούς - παρέχει την λιγότερη προστασία, καθυστερώντας απλώς την ανοδική διάλυση του μετάλλου, η οποία λαμβάνει χώρα 0.1 Volts ψηλότερα. Η καμπύλη για το σκέτο B67\_10% δεν πρέπει να ληφθεί υπόψιν λόγω του πολύ μικρού πάχους του επιστρώματος που μετρήθηκε σε αυτό το δοκίμιο (Πίνακας 5). Τα 2 μm επιστρώματος δεν μπορούν να εμποδίσουν τη διάβρωση ανεξαρτήτως των ιδιοτήτων του. Η μόνη έγκυρη ένδειξη που δίνει η καμπύλη αυτή είναι η μετατόπιση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος κατά 0.13 Volts ψηλότερα σε σχέση με το μη προστατευμένο μέταλλο. Τα δοκίμια που παρουσιάζουν αντοχή στη διάβρωση μετά από αυτή τη δοκιμή είναι τα επικαλυμμένα με B67\_10%\_5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B67\_10%\_2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Σχήμα 14:** Καμπύλες Tafel των επικαλύψεων paraloïd B72 10% σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου Al96Si4 σε σύγκριση με την καμπύλη του μη επικαλυμμένου Al96Si4 (τυφλό δοκίμιο)

Και στις συνθέσεις paraloïd B72, για τις ίδιες περιεκτικότητες νανοαλούμινας παρατηρούνται συστηματικά τα ίδια χαρακτηριστικά. Το B72\_10%\_2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και το σκέτο B72\_10% αμέσως μετά, παρέχουν την πιο αποτελεσματική προστασία. Ωστόσο, στο B72\_10%\_2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οι διαδοχικές παθητικοποιήσεις διατηρούν την πυκνότητα ρεύματος σε πολύ χαμηλότερες τιμές από το B72\_10% χωρίς πιγμέντο. Το B72\_10%\_5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι τρίτο κατά σειρά και φαίνεται να εμποδίζει τη διάβρωση του υποστρώματος σε αυτή τη δοκιμή. Η περιεκτικότητα 1% σε nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δίνει τελικά την πιο ανεπαρκή προστασία επιτρέποντας την διάβρωση του αλουμινίου κάτω από την επικάλυψη από τα -0.65 Volts (ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς) και πάνω, παρ' όλο που μετατοπίζει το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σε πιο θετικές τιμές και από το B72\_10%\_5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Στα διαγράμματα 15 - 17 γίνεται συγκριτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης ανά τύπο Paraloid:



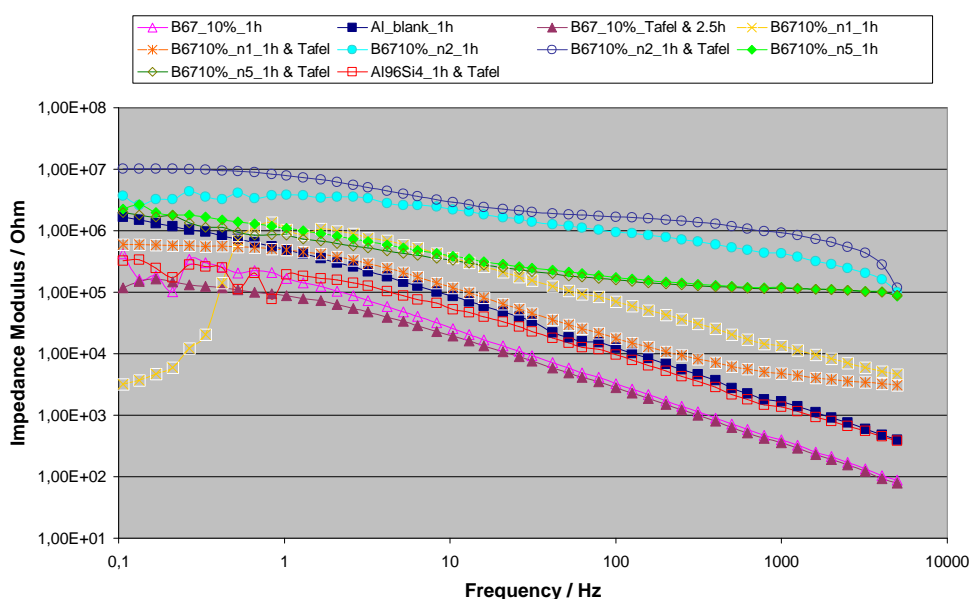
**Σχήμα 15:** Συγκριτική απεικόνιση διαγραμμάτων Bode των επικαλύψεων paraloid B44 10% και του μη επικαλυμμένου κράματος αλουμινίου Al96Si4 (τυφλό δοκίμιο) σε δύο πειραματικά στάδια ανά δοκίμιο: (α) μετά από 1h εμφάπτισης στο διάλυμα NaCl σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και (β) μετά από 1h εμφάπτισης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και ποτενσιοδυναμική πόλωση Tafel.

Ξεκινώντας από το μη προστατευμένο κράμα αλουμινίου μπορούν να γίνουν οι εξής παρατηρήσεις: το μη επικαλυμμένο μέταλλο εμφανίζει αρκετά μεγάλες τιμές σύνθετης αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες, γεγονός που οφείλεται και στην ύπαρξη λεπτού στρώματος οξειδίου της τάξης μερικών Å (Angstrom), που προϋπήρχε και το οποίο δεν απομακρύνθηκε πριν από την εμφάπτιση στο διάλυμα NaCl. Η μορφή της καμπύλης τόσο πριν όσο και μετά την ηλεκτροχημική πόλωση δείχνει την ύπαρξη διάχυσης. Μετά τη δοκιμή Tafel βέβαια η μέγιστη εμπέδηση του συστήματος μειώνεται κατά μία τάξη μεγέθους, καθώς ξεκινά η προσβολή από ιόντα Cl και η διάβρωση με βελονισμούς.

Μία γενική παρατήρηση που μπορεί να προκύψει είναι ότι και στις δύο εξεταζόμενες συνθήκες (πριν και μετά την πόλωση Tafel), όλες οι συνθέσεις φαίνονται να έχουν σταθερή συμπεριφορά. Αυτό σημαίνει ότι δεν έχει επηρεαστεί η αρχική αντοχή τους από τη δοκιμή επιταχυνόμενης διάβρωσης, ούτε φαίνεται να έχει προχωρήσει με γρήγορο ρυθμό η ρόφηση νερού στο διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ των δύο μετρήσεων. Σε αυτό συμβάλει και το πάχος των επιστρώσεων B44, το οποίο όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5, είναι σε όλες τις περιπτώσεις > 15 μm και αισθητά μεγαλύτερο από τις συνθέσεις B67 και B72.

Μετά από 1 ώρα εμφάπτιση στο διάλυμα, την μεγαλύτερη εμπέδηση από τις ακρυλικές επικαλύψεις B44 εμφανίζει η σύνθεση με 2%

nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Με βάση τα τυπικά διαγράμματα Bode που συναντώνται βιβλιογραφικά<sup>6</sup>, η μορφή των καμπυλών για 2% πιγμένο αντιστοιχεί σε άθικτο επίστρωμα που παρέχει καλή προστασία ακόμα και μετά από τη δοκιμή Tafel. Η μέγιστη τιμή της συνολικής σύνθετης αντίστασης φτάνει σχεδόν τα 10<sup>9</sup> Ω. Δεύτερη καλύτερη απόδοση και εμπέδηση 10 φορές χαμηλότερη έχει το σκέτο B44\_10% και ακολουθεί το 5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τη χειρότερη συμπεριφορά έχει η επικάλυψη με 1% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η οποία στις χαμηλές συχνότητες (έως 10Hz περίπου) έχει μικρότερη εμπέδηση και από το απροστάτευτο μέταλλο. Η μορφή των καμπυλών 5% και 1% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> υποδεικνύει αστοχία της επικάλυψης και συμπεριφορά ατελούς πυκνωτή που μπορεί να προσομοιωθεί με στοιχείο σταθερής φάσης (CPE).

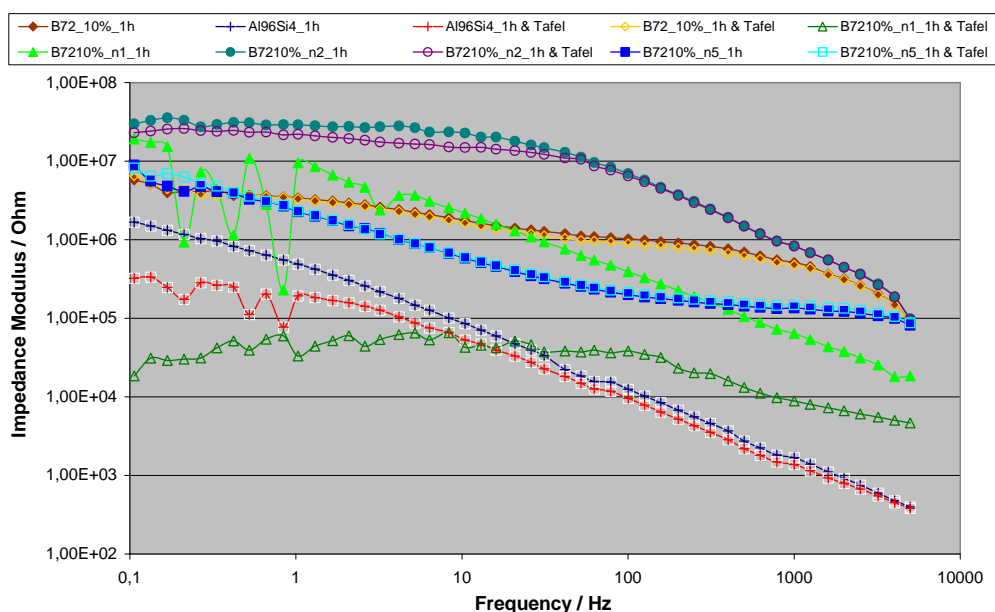


**Σχήμα 16:** Συγκριτική απεικόνιση διαγραμμάτων Bode των επικαλύψεων paraloïd B67 10% και του μη επικαλυμμένου κράματος αλουμινίου Al96Si4 (τυφλό δοκίμιο) σε δύο πειραματικά στάδια ανά δοκίμιο: (α) μετά από 1h εμβάπτισης στο διάλυμα NaCl σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και (β) μετά από 1h εμβάπτισης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και ποτενσιοδυναμική πόλωση Tafel.

Όλες οι επιστρώσεις B67 παρουσιάζουν μικρότερη εμπέδηση σε σχέση με τα άλλα δύο κατηγορίες ακρυλικών πολυμερών και κρίνονται ως μη αποτελεσματικές σε μικρά πάχη. Η καμπύλες για το σκέτο B67\_10% μάλιστα συναντώνται χαμηλότερα και από μη επικαλυμμένο μέταλλο. Αυτό το αποτέλεσμα δεν είναι αντιπροσωπευτικό, γιατί αντιστοιχεί σε υπερβολικά μικρό πάχος επικάλυψης ( $2 \pm 1 \mu\text{m}$ ), το οποίο δεν θεωρείται αποδεκτό. Επομένως οι συγκεκριμένες καμπύλες δεν έχουν φυσική σημασία και δεν λαμβάνονται υπόψιν στη σύγκριση. Η σύνθεση

<sup>6</sup> Cano Emilio, Lafuente Diana and Bastidas David, «Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review», J. Solid State Electrochem.14, 2010, p. 381- 391

που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη εμπέδηση είναι και πάλι η B67\_10%\_2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά την ποτενσιοδυναμική πόλωση η επικάλυψη παρουσιάζει βελτίωση των αρχικών της ιδιοτήτων και αύξηση της σύνθετης αντίστασης. Η μέγιστη τιμή στα 0.1 Hz είναι 107 Ω. Επίσης είναι η επικάλυψη με το μεγαλύτερο πάχος (14 ± 1 μm) Ακολουθεί το B67\_10%\_5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Σε αυτή την περίπτωση καταγράφεται μεγαλύτερη σταθερότητα μεταξύ των δύο μετρήσεων, αν και μετά την πόλωση Tafel παρατηρείται μία ελάχιστη μείωση της εμπέδησης στις χαμηλές συχνότητες. Τη χειρότερη συμπεριφορά έχει η B67\_10%\_1% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η πρώτη μέτρηση (πριν την πόλωση) εμφανίζει μία απροσδόκητα χαμηλή σύνθετη αντίσταση στις χαμηλές συχνότητες, ενώ η δεύτερη καμπύλη εμφανίζεται λίγο χαμηλότερα και στην ίδια τάξη μεγέθους με το μη προστατευμένο αλουμίνιο.



**Σχήμα 17:** Συγκριτική απεικόνιση διαγραμμάτων Bode των επικαλύψεων paraloïd B72 10% και του μη επικαλυμμένου κράματος αλουμινίου Al96Si4 (τυφλό δοκίμιο) σε δύο πειραματικά στάδια ανά δοκίμιο: (α) μετά από 1h εμβάπτισης στο διάλυμα NaCl σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και (β) μετά από 1h εμβάπτισης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και ποτενσιοδυναμική πόλωση Tafel.

Παρατηρώντας συγκριτικά τις καμπύλες όλων των συνθέσεων paraloïd B72 και στις δύο συνθήκες, παρατηρείται ότι το επίστρωμα με περιεκτικότητα 2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζει την μεγαλύτερη εμπέδηση και άρα την καλύτερη ηλεκτρική μόνωση και την μεγαλύτερη σταθερότητα και αντοχή στη διάβρωση. Αυτό αποδεικνύεται από το γεγονός η εμπέδηση μειώνεται ελάχιστα και μόνο στις χαμηλές συχνότητες μετά τη δοκιμή Tafel. Στις υψηλές συχνότητες, οι δράσεις στη διεπιφάνεια με το μέταλλο δεν φαίνεται να μεταβάλουν τη σύνθετη αντίσταση. Η σύνθεση με 1% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά από μία μόλις ώρα εμβάπτισης, δίνει μεγάλη εμπέδηση από 0.1 έως 50Hz και επιτρέπει τη διάχυση. Οι ηλεκτρικές

ιδιότητες της επικάλυψης διαφοροποιούνται έντονα μετά τη δοκιμή Tafel. Η μείωση του μέτρου της εμπέδησης κατά 1000 φορές περίπου φανερώνει αστοχία σε τέτοιο βαθμό ώστε το σύστημα επίστρωσης-μετάλλου έχει πλέον μικρότερη σύνθετη αντίσταση από το σύστημα οξειδίου-ακάλυπτου μετάλλου στο εύρος συχνοτήτων από 0.1 έως 50 Hz. Η σκέτη επικάλυψη με 10% paraaloid B72 χωρίς πιγμέντο παρουσιάζει την αμέσως καλύτερη συμπεριφορά μετά την αντίστοιχη με 2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Δεν παρατηρείται καμία μεταβολή της εμπέδησης μετά την δοκιμή Tafel. Ακολουθεί η σύνθεση με 5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, επίσης σταθερή και στις δύο συνθήκες. Η μορφή αυτής της καμπύλης δείχνει ότι η επίστρωση δεν λειτουργεί σαν τέλειος πυκνωτής αλλά σαν στοιχείο σταθερής φάσης (CPE). Το μέγιστο μέτρο εμπέδησης στα 0.1 Hz είναι 107 Ω, ενώ συγκρίνοντας πάνω από τα 1000 Hz την απόδοση αυτής της σύνθεσης με την B72 1% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά από μία ώρα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.1M, πριν την Tafel πόλωση, παρατηρείται διαφορετικός μηχανισμός αστοχίας: (α) στην περίπτωση B72 5% τοπικός σχηματισμός φλύκταινων ηλεκτρολύτη-πιγμέντου και διόγκωση κάτω από την επικάλυψη και (β) στην περίπτωση B72 1% τοπική έκθεση σημείων της μεταλλικής επιφάνειας, η οποία παύει να προστατεύεται.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η **μοντελοποίηση με ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα**. Ενδεικτικά επιλέχθηκαν κάποιες από τις συνθέσεις και το τυφλό δείγμα αλουμινίου χωρίς επικάλυψη και επιχειρήθηκε η ερμηνεία της συμπεριφοράς του συστήματος υπόστρωμα-επικάλυψη-διάλυμα μετά από 1 ώρα εμβάπτιση στο διάλυμα και ποτενσιοδυναμική πόλωση Tafel. Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι οποίες είναι οι πιο ομαλές και ξεκάθαρης μορφής καμπύλες από όσες καταγράφηκαν για όλες τις συνθέσεις, έγινε προσαρμογή μοντέλου και ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος. Τα φυσικό μοντέλο για την συμπεριφορά κάθε επικάλυψης που αντιστοιχεί σε κάθε ισοδύναμο κύκλωμα σχολιάζεται με βάση τις αναμενόμενες ιδιότητες των Paraaloid, τόσο από βιβλιογραφικές πηγές όσο και από τις παραμέτρους και ιδιαιτερότητες των συγκεκριμένων πειραμάτων.

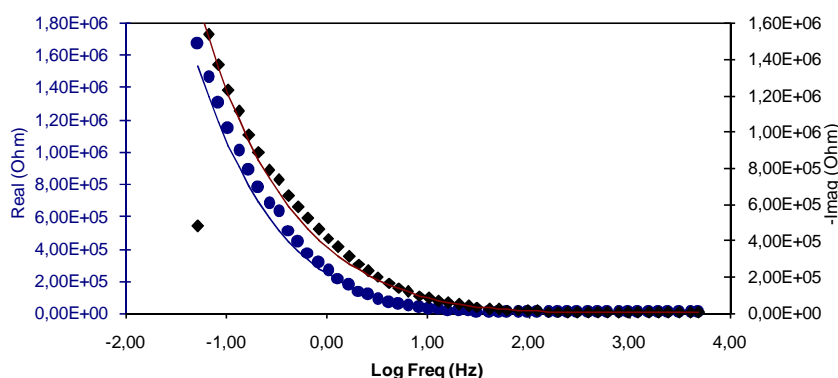
Συμβολισμός	Ηλεκτρικό Στοιχείο	Αντιστοιχία με Φυσικό Μοντέλο
$R_s$	Αντίσταση διαλύματος	Ωμική Αντίσταση του ηλεκτρολύτη στη διεπιφάνεια με το επίστρωμα
$R_{po}$	Αντίσταση των πόρων του επιστρώματος	Ωμική Αντίσταση στο εσωτερικό των πόρων του κύριου όγκου του επιστρώματος & παρεμπόδιση μεταφοράς φορτίου
$R_p$	Αντίσταση πόλωσης του μετάλλου	Ωμική αντίσταση στη μεταφορά φορτίου από το μεταλλικό υπόστρωμα

$C_{coat}$	Χωρητικότητα επιστρώματος	Συμπεριφορά ιδανικού πυκνωτή – διαχωρισμός και συσσώρευση φορτίου με οπλισμούς τις διεπιφάνειες διαλύματος/επιστρώματος & επιστρώματος/μετάλλου
$CPE_{coat}$	Στοιχείο Σταθερής Φάσης( με δύο παραμέτρους: A και a)	Συμπεριφορά ατελούς πυκνωτή μεταξύ των δύο άκρων του επιστρώματος λόγω σχηματισμού προϊόντων διάβρωσης στο μέταλλο
$C_{dl}$	Χωρητικότητα διπλοστοιβάδας	Συμπεριφορά ιδανικού πυκνωτή –Αφορά τις περιοχές της επικάλυψης όπου έχει εισχωρήσει ηλεκτρολύτης ως τη μεταλλική επιφάνεια
W	Στοιχείο Warburg	Περιγράφει μια ηλεκτροχημική διαδικασία που ελέγχεται από τη διάχυση. Επίδραση της διάχυσης ηλεκτρολύτη μεταξύ επιστρώματος και επιφάνειας μετάλλου

**Πίνακας 6:** Στοιχεία ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων, φυσική σημασία και συμβολισμός.

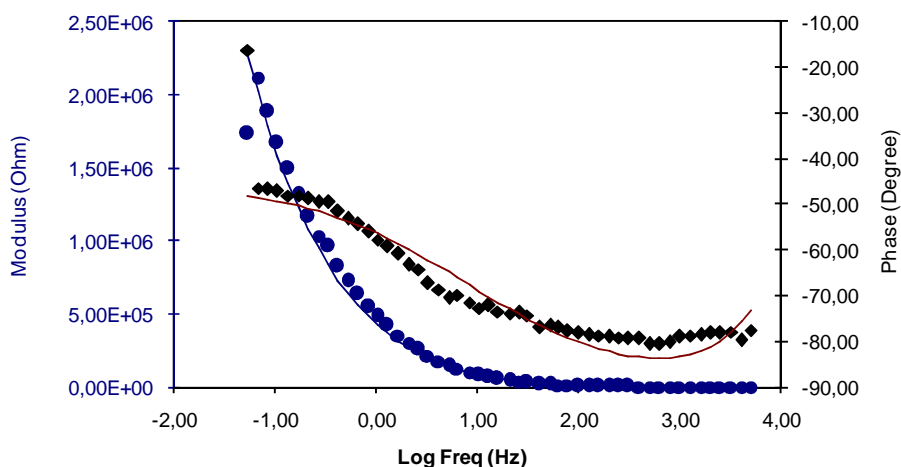
Παρακάτω παρουσιάζονται τα **αποτελέσματα της τελικής μοντελοποίησης**: στην περίπτωση του μη επικαλυμμένου κράματος αλουμινίου, το οποίο θεωρήθηκε το τυφλό δοκίμιο, η συμπεριφορά του μετά από 1 ώρα εμβάπτιση περιγράφεται από το ισοδύναμο κύκλωμα (σχήμα 21). Στο συγκεκριμένο δοκίμιο, όπως και σε όλα τα δοκίμια στα οποία εφαρμόστηκαν οι επικαλύψεις, προϋπάρχει ένα αρχικό στρώμα οξειδίου της τάξης μερικών Å (Angstrom), το οποίο δεν απομακρύνθηκε πριν από την εμβάπτιση στο διάλυμα NaCl.

**Al96Si4\_1h**

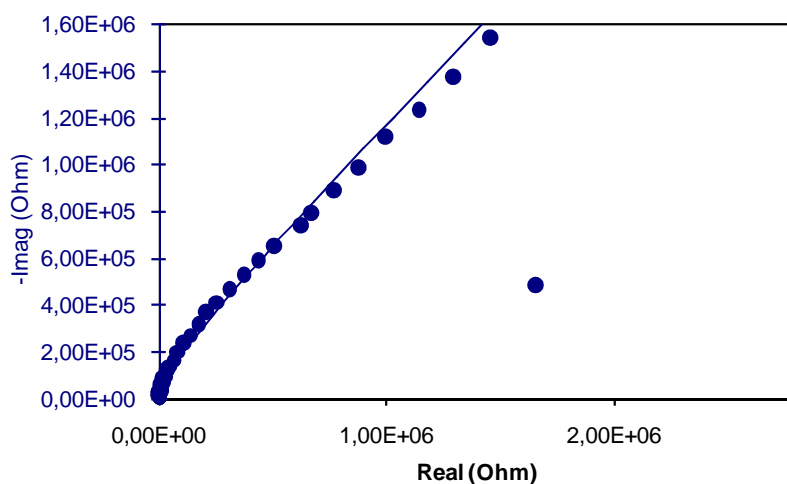


**Σχήμα 18:** Οι πειραματικές τιμές της εμπέδησης του συστήματος –για το πραγματικό μέρος με μπλε σημεία και για το φανταστικό μέρος με μαύρα - ως συνάρτηση της συχνότητας για το μεταλλικό υπόστρωμα μετά από 1h εμβάπτισης στο διάλυμα. Τα αποτελέσματα του μοντέλου που προσαρμόστηκε απεικονίζονται με μπλε και κόκκινο αντίστοιχα.

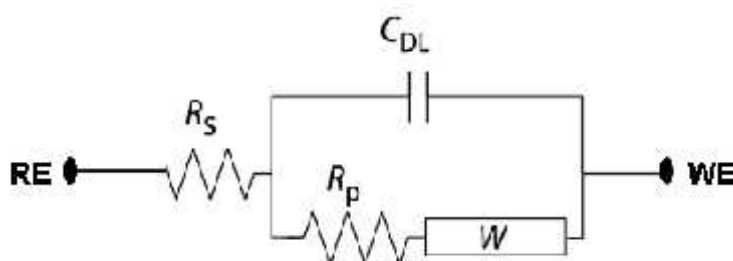




**Σχήμα 19:** Διάγραμμα Bode για το μεταλλικό υπόστρωμα μετά από 1h εμβάπτισης στο διάλυμα. Απεικονίζεται το μέτρο της εμπέδησης (με μπλε σημεία) και η γωνία που αντιστοιχεί στη γωνία φάσης (με μαύρα σημεία). Οι καμπύλες από την προσαρμογή του μοντέλου (σχήμα 21) παρουσιάζονται με μπλε και κόκκινο αντίστοιχα.



**Σχήμα 20:** Το διάγραμμα Nyquist -πειραματική σειρά και μοντέλο- για το ίδιο σύστημα.



**Σχήμα 21:** Το ισοδύναμο κύκλωμα για το μη επικαλυμμένο μέταλλο (Al96Si4\_1h) μετά από 1 ώρα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.1M.

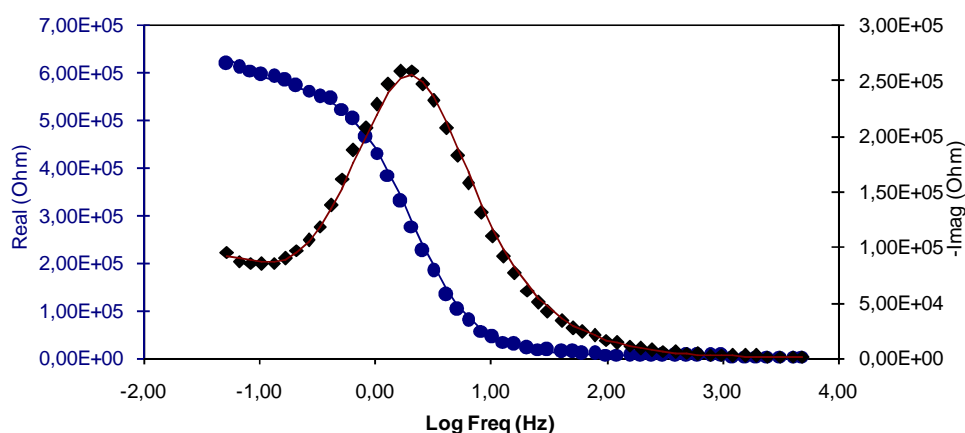
Για τη μελέτη της συμπεριφοράς των τριών επιλεγμένων επικαλύψεων, σε μία πρώτη προσέγγιση δοκιμάστηκε το μοντέλο του ισοδύναμου κυκλώματος του σχήματος 31, το οποίο έχει δείξει καλή συσχέτιση με τη συμπεριφορά ακρυλικών επικαλύψεων paraloid B72 – σκέτων και με προσθήκη 10% νανοαλούμινας σε υπόστρωμα αργύρου<sup>7</sup> σε ίδιο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Τα επιστρώματα αυτά εφαρμόστηκαν τόσο σε καθαρές μεταλλικές επιφάνειες όσο και πάνω από προϊόντα διάβρωσης και η προστατευτική τους ικανότητα αξιολογήθηκε χωρίς να έχει προηγηθεί γήρανση.

Ωστόσο, δεν προέκυψε η καλύτερη δυνατή προσαρμογή με τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της δουλειάς και τελικά η μοντελοποίηση έγινε με βάση το ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος 32. Η απόκλιση αυτή από τη βιβλιογραφία των συνθέσεων B72 μετά από 1 ώρα εμβάπτιση, οφείλεται αφενός στην επίδραση της γήρανσης των ακρυλικών πολυμερών διάρκειας ενός έτους καθώς επίσης και στο είδος του μεταλλικού υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε. Το κράμα αλουμινίου οξειδώνεται ευκολότερα και με διαφορετικό μηχανισμό από τον άργυρο. Επίσης τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, φέρουν όλα ένα πολύ λεπτό στρώμα οξειδίου του αλουμινίου το οποίο περιλαμβάνεται στο φυσικό μοντέλο του υπό εξέταση συστήματος μαζί με την επικάλυψη. Για το λόγο αυτό, γίνεται η παραδοχή ότι η συνολική επικάλυψη (ακρυλικό & οξείδιο) περιγράφεται καλύτερα με τη χρήση ενός στοιχείου σταθερής φάσης(CPE) στη θέση ενός ιδανικού πυκνωτή. Η διαφοροποίηση των πολυμερών B44 και B67 από το μοντέλο της βιβλιογραφίας θα μπορούσε να οφείλεται επιπλέον στις διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες τους.

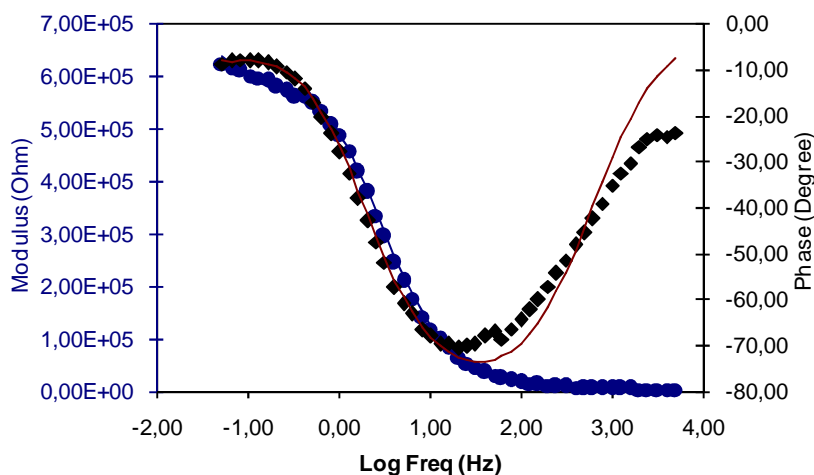
---

<sup>7</sup> Vassiliou P., Nonvakovic J., Samara Kl., «Copper Alloys and Silver Artifacts Protection by Coatings with Nano-Alumina Pigments», Proceedings of the International Conference on Conservation Strategies for Saving Indoor Metallic Collections - Cairo 2007, TEI of Athens.

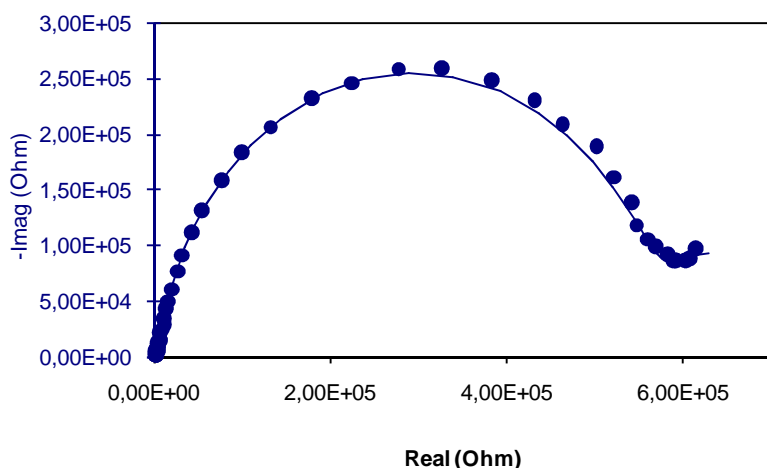
**B67\_10%*n*1%\_1h & Tafel**



**Σχήμα 22:** Οι πειραματικές τιμές της εμπέδησης ως συνάρτηση της συχνότητας για την επικάλυψη B67\_10%*n*1% μετά από 1h εμβάπτισης στο διάλυμα και ποτενσιοδυναμική πόλωση Tafel –για το πραγματικό μέρος με μπλε σημεία και για το φανταστικό μέρος με μαύρα. Τα αποτελέσματα του μοντέλου που προσαρμόστηκε απεικονίζονται με μπλε και κόκκινο αντίστοιχα.

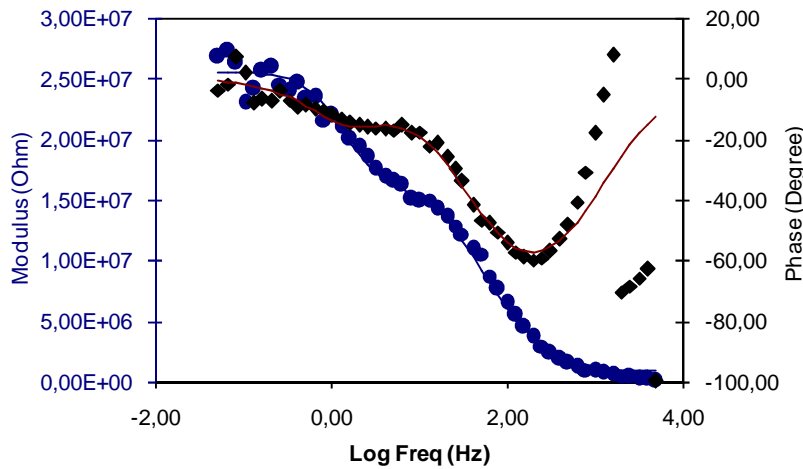


**Σχήμα 23:** Διάγραμμα Bode για την επικάλυψη B67\_10%*n*1% μετά από 1h εμβάπτισης στο διάλυμα και ποτενσιοδυναμική πόλωση Tafel. Απεικονίζεται το μέτρο της εμπέδησης (με μπλε σημεία) και η γωνία που αντιστοιχεί στη γωνία φάσης (με μαύρα σημεία). Οι καμπύλες από την προσαρμογή του μοντέλου (σχήμα 32) παρουσιάζονται με μπλε και κόκκινο αντίστοιχα.

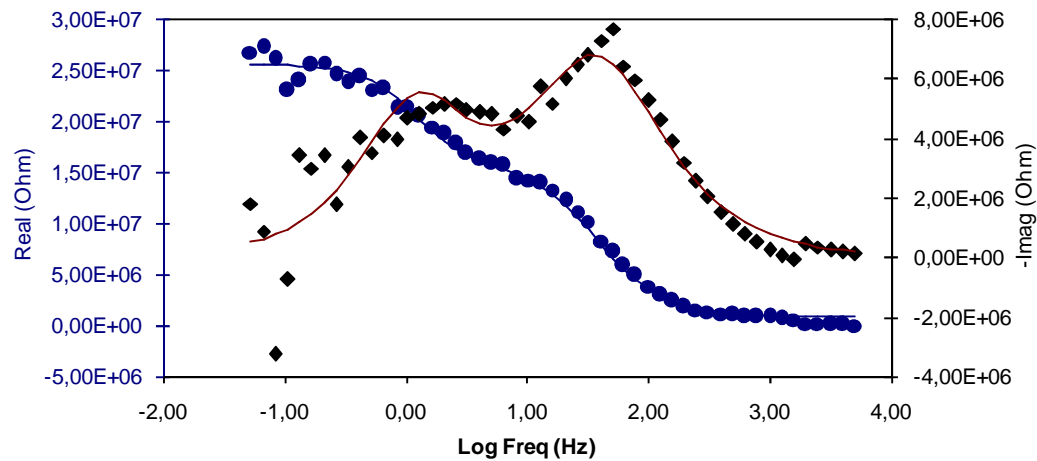


**Σχήμα 24:** Το διάγραμμα Nyquist -πειραματική σειρά και μοντέλο- για το ίδιο σύστημα.

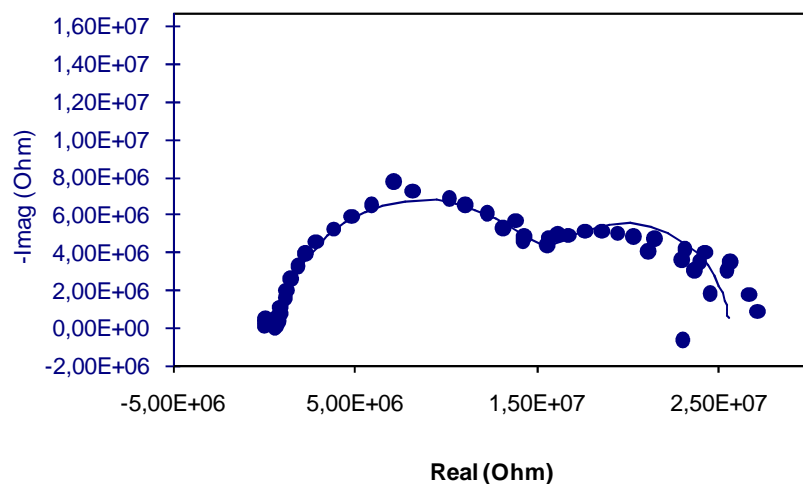
**B7210%n2%1h & Tafel**



**Σχήμα 25:** Οι πειραματικές τιμές της εμπέδησης ως συνάρτηση της συχνότητας για την επικάλυψη B72\_10%n2% μετά από 1h εμβάπτισης στο διάλυμα και ποτενσιοδυναμική πόλωση Tafel –για το πραγματικό μέρος με μπλε σημεία και για το φανταστικό μέρος με μαύρα. Τα αποτελέσματα του μοντέλου που προσαρμόστηκε απεικονίζονται με μπλε και κόκκινο αντίστοιχα.

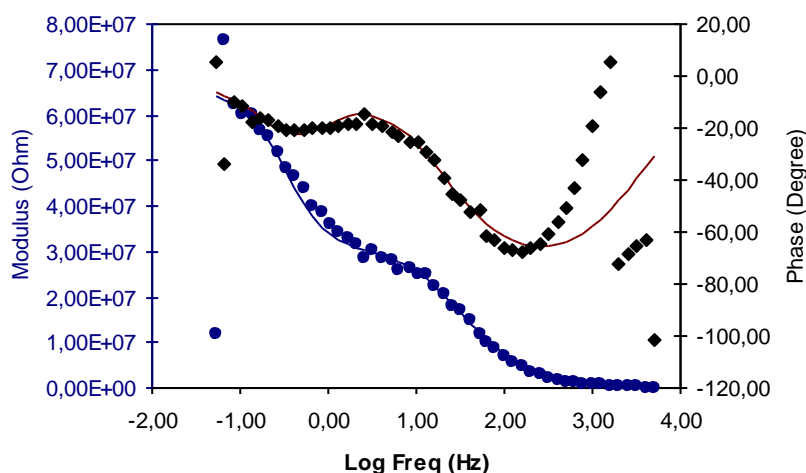


**Σχήμα 26:** Διάγραμμα Bode για την επικάλυψη B72\_10%n2% μετά από 1h εμβάπτισης στο διάλυμα και ποτενσιοδυναμική πόλωση Tafel. Απεικονίζεται το μέτρο της εμπέδησης (με μπλε σημεία) και η γωνία που αντιστοιχεί στη γωνία φάσης (με μαύρα σημεία). Οι καμπύλες από την προσαρμογή του μοντέλου (σχήμα 32) παρουσιάζονται με μπλε και κόκκινο αντίστοιχα.

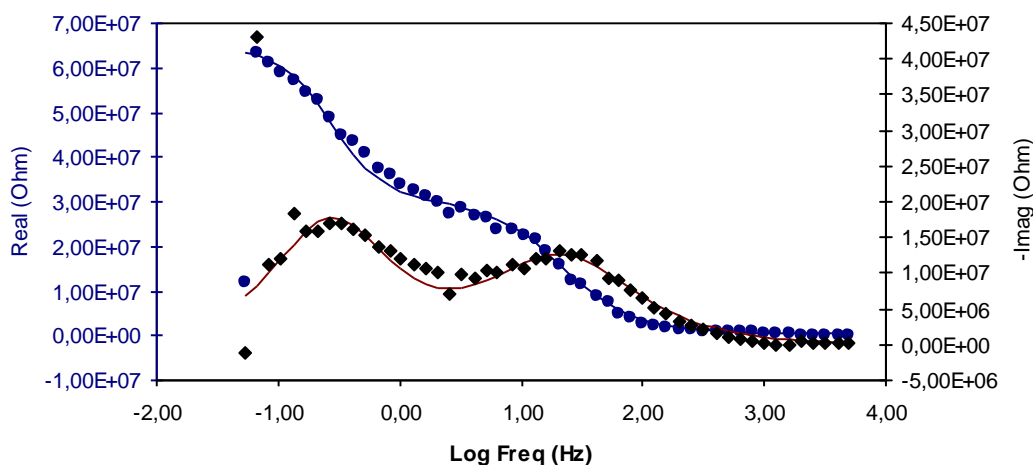


**Σχήμα 27:** Το διάγραμμα Nyquist -πειραματική σειρά και μοντέλο- για το ίδιο σύστημα.

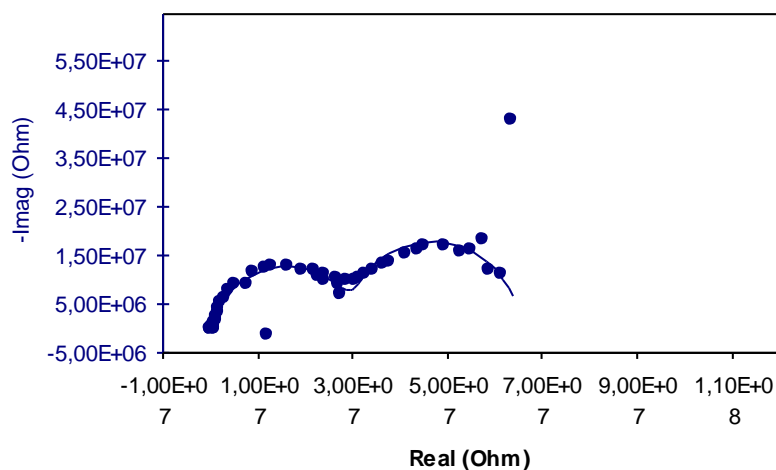
**B44\_10%\_1h & Tafel**



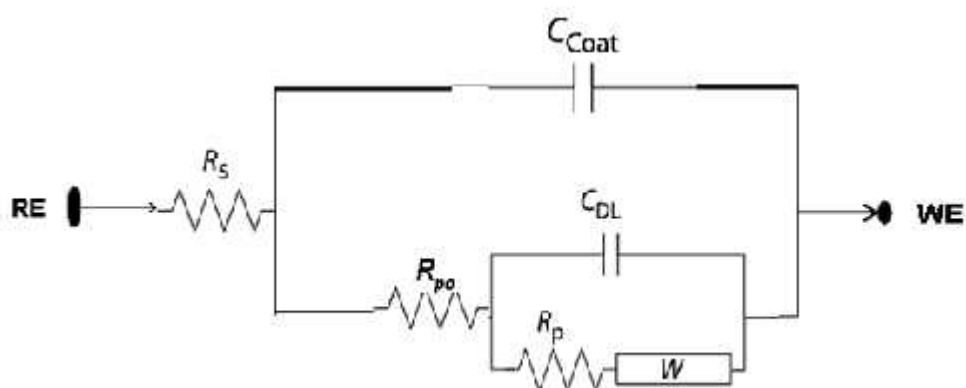
**Σχήμα 28:** Οι πειραματικές τιμές της εμπέδησης ως συνάρτηση της συχνότητας για την επικάλυψη B44\_10% μετά από 1h εμβάπτισης στο διάλυμα και ποτενσιοδυναμική πόλωση Tafel –για το πραγματικό μέρος με μπλε σημεία και για το φανταστικό μέρος με μαύρα. Τα αποτελέσματα του μοντέλου που προσαρμόστηκε απεικονίζονται με μπλε και κόκκινο αντίστοιχα.



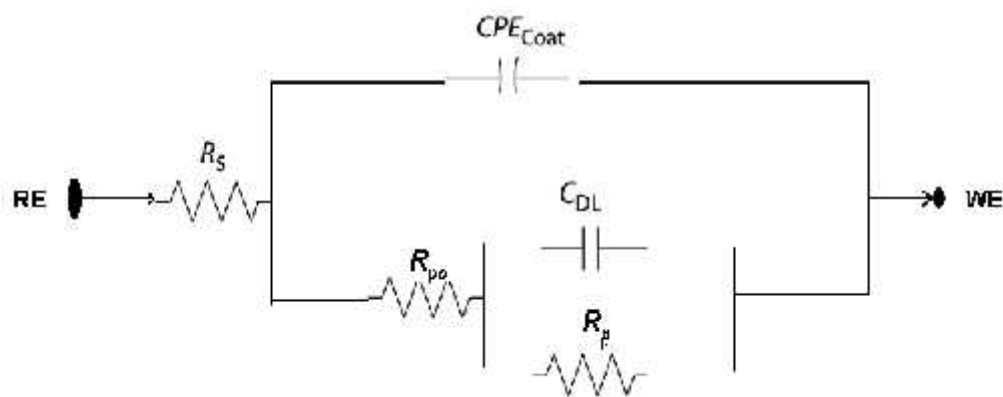
**Σχήμα 29:** Διάγραμμα Bode για την επικάλυψη B44\_10% μετά από 1h εμβάπτισης στο διάλυμα και ποτενσιοδυναμική πόλωση Tafel. Απεικονίζεται το μέτρο της εμπέδησης (με μπλε σημεία) και η γωνία που αντιστοιχεί στη γωνία φάσης (με μαύρα σημεία). Οι καμπύλες από την προσαρμογή του μοντέλου (σχήμα 32) παρουσιάζονται με μπλε και κόκκινο αντίστοιχα.



**Σχήμα 30:** Το διάγραμμα Nyquist -πειραματική σειρά και μοντέλο- για το ίδιο σύστημα.



**Σχήμα 31:** Ένα από τα ισοδύναμα κυκλώματα που δοκιμάστηκαν στα πειραματικά δεδομένα EIS και το οποίο έχει προταθεί για μοντελοποίηση της συμπεριφοράς μη γηρασμένων ακρυλικών επικαλύψεων B72 (σκέτων και με προσθήκη  $\text{nanO-Al}_2\text{O}_3$ ) σε άργυρο μετά από 1h εμβάπτιση σε διάλυμα  $\text{NaCl}$  0.1M



**Σχήμα 32:** Το ισοδύναμο κύκλωμα που αντιστοιχεί στο μοντέλο που προσαρμόστηκε στις τρεις επιλεγμένες συνθέσεις ακρυλικών επικαλύψεων (με 10% paraloid) μετά από 1 ώρα εμβάπτισης σε διάλυμα  $\text{NaCl}$  0.1M και διαδοχική ποτενσιοδυναμική πόλωση Tafel.

Το κύκλωμα του σχήματος 32 αποτελεί μία παραλλαγή ενός κυκλώματος που μπορεί να περιγράψει την γενική περίπτωση ενός μετάλλου επικαλυμμένου με οργανικό επίστρωμα. Αποτελείται από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη  $R_s$ , από ένα στοιχείο σταθερής φάσης  $\text{CPE}_{\text{coat}}$  (Constant Phase Element) που εκφράζει τη χωρητικότητα της επικάλυψης και έχει συμπεριφορά ατελούς πυκνωτή το οποίο συνδέεται παράλληλα με μία αντίσταση  $R_{po}$  και με ένα κύκλωμα RC, το οποίο περιγράφει τις ηλεκτροχημικές δράσεις στην διεπιφάνεια επιστρώματος/μετάλλου. Η  $R_{po}$  είναι αποτέλεσμα της αντίστασης στη μεταφορά φορτίου εντός των πόρων που υπάρχουν στον κύριο όγκο της επικάλυψης. Το στοιχείο RC αποτελείται από την αντίσταση πόλωσης του μετάλλου (ή αντίσταση στη μεταφορά φορτίου)  $R_p$  και τη χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας  $C_{dl}$ .

Η λειτουργία του συστήματος μετάλλου-επικάλυψης χαρακτηρίζεται από δύο χρόνους χαλάρωσης, έναν στις υψηλές συχνότητες για τον κύριο όγκο της επικάλυψης  $t_1 = CPE_{coat} \cdot R_{po}$  και έναν στις χαμηλές συχνότητες για τις διεργασίες που εξελίσσονται στην εκτεθειμένη επιφάνεια του μετάλλου  $t_2 = C_{dl} \cdot R_p$ <sup>8</sup>.

Από τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης μπορεί να προκύψει μία άμεση συγκριτική αξιολόγηση των παραμέτρων της εμπέδησης για τις τρεις επιλεγμένες συνθέσεις. Βέβαια, χωρίς την προσαρμογή μοντέλων σε όλες τις μετρήσεις δεν είναι δυνατόν να προκύψουν συστηματικά συμπεράσματα για την ακριβή επίδραση της περιεκτικότητα σε νανοαλούμινα σε κάθε στοιχείο για το κάθε παραοείδ. Μπορεί ωστόσο να ενισχύσει και να επαληθεύσει κάποιες συσχετίσεις ή τάσεις που έχουν προκύψει από άλλες πειραματικές μεθόδους.

Συνθήκες	Τύπος Επικάλυψης	$R_s$ ( $\Omega$ )	$W(\Omega \cdot s^{1/2})$	$R_{po}$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_{dl}$ (F)	$A$ ( $F^{-1}$ )	$\alpha$
1h	Al96Si4 σκέτο	$1.087 \cdot 10^2$	$9.744 \cdot 10^5$		15.090	$1.00 \cdot 10^{-7}$		
1h & Tafel	B44_10%	3.930		$3.140 \cdot 10^7$	$3.324 \cdot 10^7$	$1.677 \cdot 10^{-8}$	$2.100 \cdot 10^9$	0.863
	B67_10%_n1	$3.303 \cdot 10^3$		$5.835 \cdot 10^5$	$1.439 \cdot 10^5$	$2.799 \cdot 10^{-5}$	$5.945 \cdot 10^6$	0.912
	B72_10%_n2	$7.959 \cdot 10^5$		$1.580 \cdot 10^7$	$8.949 \cdot 10^6$	$1.411 \cdot 10^{-8}$	$2.095 \cdot 10^9$	0.899

**Πίνακας 7:** Τιμές παραμέτρων ισοδύναμων κυκλωμάτων που προέκυψαν από τη βέλτιστη προσέγγιση των μοντέλων που προσαρμόστηκαν – αναφέρονται στις τιμές εμβαδού εκτεθειμένης επιφάνειας και πάχους επιστρώματος που μετρήθηκαν και δίνονται στον Πίνακα 5. Για το απροστάτευτο μέταλλο χρησιμοποιήθηκε το ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος 21, ενώ για τις τρεις περιπτώσεις επικαλύψεων έγινε μοντελοποίηση με βάση το κύκλωμα του σχήματος 32.

Το πάχος του επιστρώματος B44\_10% είναι  $15 \pm 1$   $\mu\text{m}$ , στο B67\_10%\_1% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  μετρήθηκε  $7 \pm 1$   $\mu\text{m}$  και στο B72\_10%\_2% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$   $8 \pm 2$   $\mu\text{m}$ . Επομένως, συγκρίνοντας τις ηλεκτρικές παραμέτρους, λαμβάνουμε υπόψιν ότι για το B44\_10% αντιστοιχούν σε διπλάσιο πάχος επικάλυψης.

Εξετάζοντας την αντίσταση των πόρων του κύριου όγκου της επικάλυψης και την αντίσταση πόλωσης του αλουμινίου προκύπτει ότι το σκέτο B44\_10% έχει τις μεγαλύτερες τιμές. Αυτό το συμπέρασμα είναι εν μέρει πλασματικό και οφείλεται στο μεγαλύτερο πάχος επίστρωσης και όχι στην μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα της σύνθεσης αυτής

<sup>8</sup> Κουλουμπή Ν., «Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις Συμεών, 2005, σελ. 362-373

καθαυτής. Μεταξύ των B67\_10%\_1% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B72 που έχουν παραπλήσια πάχη, φαίνεται ξεκάθαρα ότι το B72\_10%\_2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχει καλύτερη συμπεριφορά. Οι τιμές της παραμέτρου  $\alpha$  του στοιχείου σταθερής φάσης όταν προσεγγίζουν την τιμή 1, προσεγγίζουν τη συμπεριφορά ιδανικού πυκνωτή. Για  $\alpha = 0.5$  έχουμε στοιχείο Warburg. Στις τρεις παραπάνω περιπτώσεις η φυσικοχημική συμπεριφορά του επιστρώματος αποκλίνει αυτή ενός τέλει πυκνωτή, χωρίς όμως να υπάρχουν ενδείξεις ότι ευνοείται η διάχυση, όπως θα ήταν αναμενόμενο σε συνθήκες εμβάπτισης και λόγω του ότι έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι ειδικά στο paralaoid B72, ως πιο υδρόφιλο, μπορεί να παρατηρηθεί ρόφηση νερού. Με βάση τις ιδιότητες των τριών πολυμερών, χωρίς να συνυπολογιστεί η επίδραση της νανοαλούμινας το B72 είναι το πιο υδρόφιλο, ακολουθεί το B44, ενώ το B67 είναι το περισσότερο υδρόφοβο. Άρα οι αναμενόμενες τιμές θα κατά φθίνουσα σειρά

$\alpha_{B67} > \alpha_{B44} > \alpha_{B72}$ .

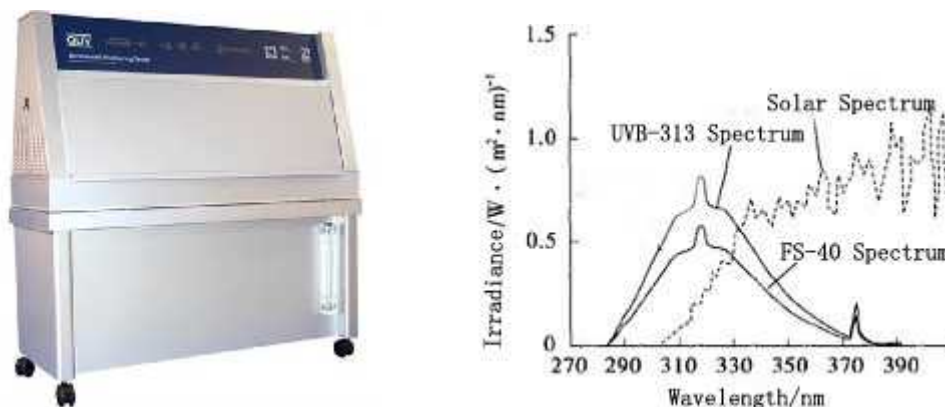
Παρ' όλα αυτά παρατηρούμε ότι η προσθήκη νανοαλούμινας σε ποσοστό 2% καθιστά το B72 πιο υδρόφοβο από το σκέτο B44. Η τιμή  $\alpha$  του στοιχείου σταθερής φάσης σχεδόν συμπίπτει στο B44\_10% και στο B72\_10%\_2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και σχετίζεται με μεγαλύτερη χωρητικότητα της επικάλυψης, ενώ στο B67\_10%\_1% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> η χωρητικότητα είναι κατά τρεις τάξεις μεγέθους (10<sup>3</sup> φορές) μικρότερη.

## **2.4. Αλλοιώσεις των δοκιμίων μετά από παραμονή σε θάλαμο UV**

### **2.4.1. Σχεδιασμός πειράματος και συνθήκες έκθεσης**

Τα δοκίμια με **γυάλινο** και με **πλαστικό υπόστρωμα** τέθηκαν υπό συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης, μετά από παραμονή τους επί ένα έτος σε συνθήκες δωματίου, σε προστατευμένο από φως και σωματίδια χώρο. Στη δοκιμή εκτέθηκαν, επίσης, τα **υμένια** των επικαλύψεων που προέκυψαν μετά τη διάλυση των **υποστρωμάτων KBr** σε απιονισμένο νερό. Όλα τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε θάλαμο UV, QUV/spray της Q-panel Lab Products, με λάμπες UVB 313, σε επαναλαμβανόμενους κύκλους έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία και υγρασία στους 50°C επί 4h και σε συνθήκες συμπύκνωσης της υγρασίας στους 40°C επί 4h. Ο συνολικός χρόνος έκθεσης ανήλθε στις 500h.





**Εικ.24:** Θάλαμος UV, QUV/spray της Q-panel Lab Products και φάσμα εκπομπής του λαμπτήρα UVB-313 σε σύγκριση με το ηλιακό φάσμα στο επίπεδο της θάλασσας.

Επειδή η θερμοκρασία των 50°C είναι παραπλήσια ή υπερβαίνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των πολυμερών επιστρώσεων, δημιουργήθηκε και εφαρμόστηκε σύστημα ψύξης που βρισκόταν σε θερμική επαφή με τα δοκίμια, επιτυγχάνοντας τη διατήρηση των δοκιμίων σε μια μέση θερμοκρασία 15°C. Το σύστημα ψύξης αποτελούταν από ψυκτικό μηχάνημα με θερμοστάτη και κυκλοφορητή (Julabo VC), συνδεδεμένο με χάλκινο σωληνωτό εναλλάκτη. Για τη μέτρηση και καταγραφή της θερμοκρασίας των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε θερμοζεύγος Type T, συνδεδεμένο με πολύμετρο Agilent 34401A και H/Y.

Η αλλοίωση των οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων των επιστρώσεων και των πλαστικών υποστρωμάτων, οφείλεται σε χημικές αντιδράσεις διάσπασης ή/και διασταύρωσης των μακρομοριακών αλυσίδων του πολυμερούς. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ακτινοβολία των λαμπτήρων UVB 313 περιλαμβάνει σημαντικό τμήμα του φάσματος στην πλευρά των υψηλών συχνοτήτων που απορροφάται από το ατμοσφαιρικό όζον και δεν αποτελεί τμήμα του ηλιακού φάσματος της επιφάνεια της γης. Αυτό έχει σαν συνέπεια τα υλικά στη δοκιμή να απορροφούν φωτόνια υψηλής ενέργειας που να μπορούν να λύουν πιο ισχυρούς χημικούς δεσμούς από αυτούς που λύνονται από την ηλιακή ακτινοβολία. Επομένως είναι δυνατόν σε πραγματικές συνθήκες έκθεσης, οι επιστρώσεις να είναι πιο ανθεκτικές στην UV ακτινοβολία από ότι μετρήθηκε στο εργαστήριο. Ο λόγος που χρησιμοποιούνται οι λαμπτήρες αυτοί είναι διότι επιταχύνουν σημαντικά τη χρονική διάρκεια της δοκιμής αλλά και γιατί η ποσότητα της ακτινοβολίας σε W/m<sup>2</sup> στις «σκληρές» συχνότητες του ηλιακού φάσματος είναι πιο κοντά στις συνθήκες που επικρατούν στην Ελλάδα εξαιτίας του συνδυασμού της μικρής νεφοκάλυψης και του μέσου γεωγραφικού πλάτους<sup>9</sup>.

<sup>9</sup> Δέρβος Θ. Κωνσταντίνος, «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη θεωρία στην πράξη», Εκδόσεις ΕΜΠ, 2013

Κατά τη διάρκεια της έκθεσης τα γυάλινα δοκίμια άρχισαν να εμφανίζουν αστοχίες στην πρόσφηση και αποσύρθηκαν χωρίς να επαναληφθούν οι δοκιμές χρώματος, σπιλπνότητας, διαφάνειας των επιστρώσεων καθώς και γωνίας επαφής μετά τη γήρανση. Μετά την έκθεση στο θάλαμο UV, από τα πλαστικά δοκίμια αφαιρέθηκε η επίστρωση και εξετάστηκαν οι αλλοιώσεις του υποστρώματος, ως ένδειξη της προστασίας που προσφέρει η κάθε επίστρωση από την υπεριώδη ακτινοβολία. Τα υμένα, πολλά εκ των οποίων αστόχησαν, εξετάστηκαν με χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier.

#### **2.4.2. Έλεγχος αλλοιώσεων υποστρώματος (πλαστικά δοκίμια)**

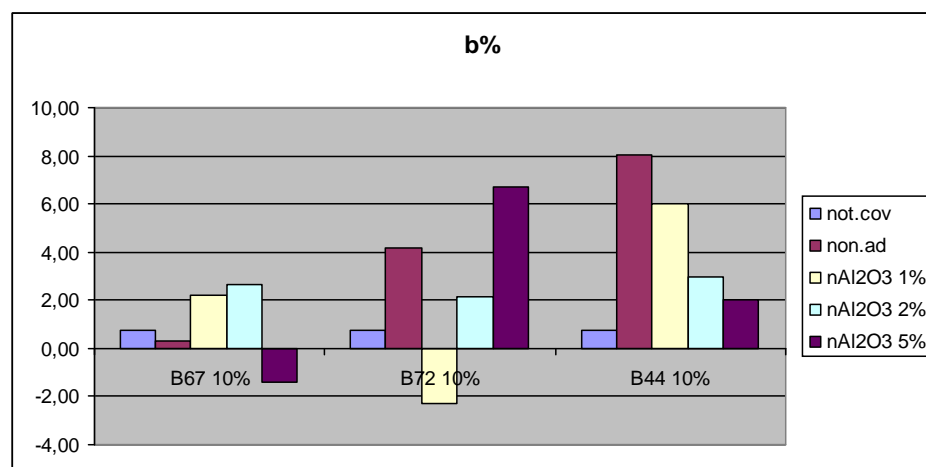
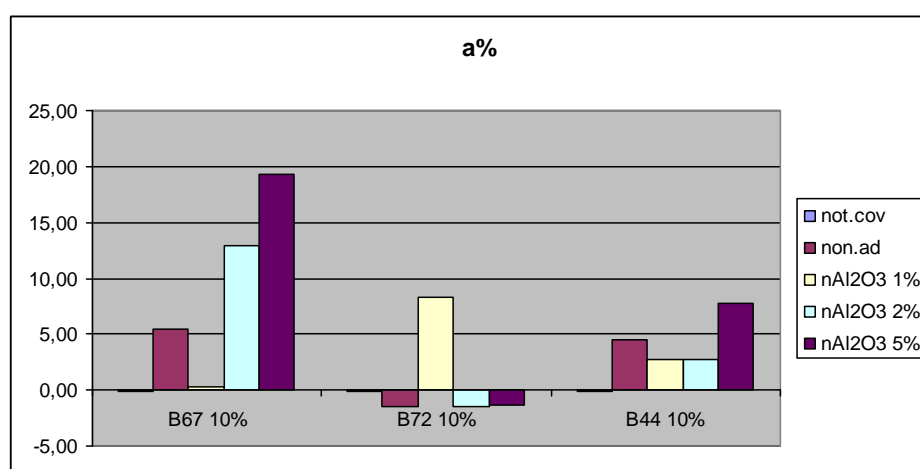
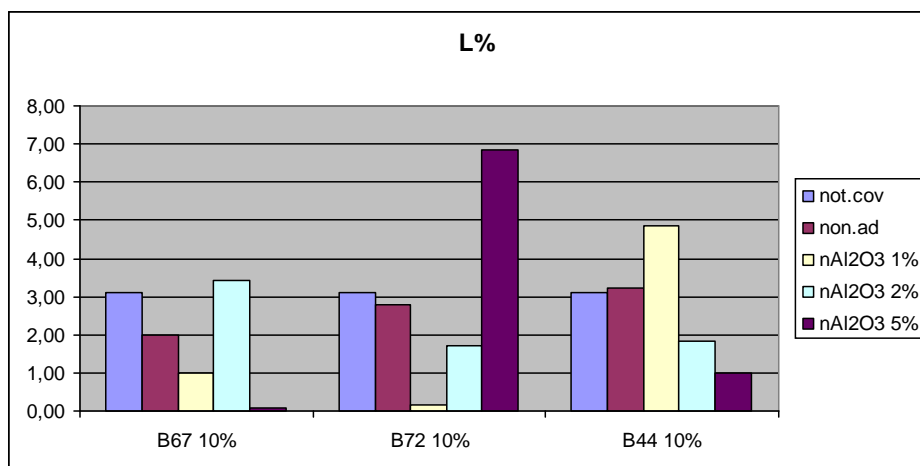
Το πρώτο βήμα για τον έλεγχο του υποστρώματος ήταν η απομάκρυνση των επιστρώσεων, με εμβάπτισή τους σε ακετόνη. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρατηρήθηκε, χωρίς να ποσοτικοποιηθεί, ότι οι επιστρώσεις των τριών διαφορετικών τύπων Paraloid δεν δυαλύονταν το ίδιο εύκολα. Η παρατήρηση αυτή είναι σημαντική γιατί συνδέεται με τη χημική σταθερότητα της επικάλυψης. Η έλλειψη σταθερότητας οδηγεί στη δημιουργία διασυνδέσεων μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων (crosslink), που καθιστούν τις γηρασμένες επιστρώσεις μη αντιστρεπτές. Οι διασυνδέσεις ευθύνονται, επίσης, για την αλλοίωση του χρώματος (κιτρίνισμα), την ψαθυροποίηση και την απομείωση των προστατευτικών ιδιοτήτων των επιστρώσεων. Η σειρά ευκολίας διαλυτοποίησης στην ακετόνη έχει ως εξής:

Paraloid B72 > Paraloid B44 >> Paraloid 67

Το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο καθώς το Paraloid 67 που έχει ως βάση τον ισοβουτιλικό μεθυλεστέρα, είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι είναι ευάλωτο στην ακτινοβολία UV.

Σκοπός του πειράματος ήταν **α)** να καταγραφούν αλλοιώσεις στο χρώμα των πλαστικών υποστρωμάτων από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Για τον σκοπό αυτό το χρώμα τους είχε μετρηθεί πριν την επικάλυψη και μετρήθηκε και μετά την αφαίρεσή τους με χρήση της συσκευής Sheen Micromatch Plus.

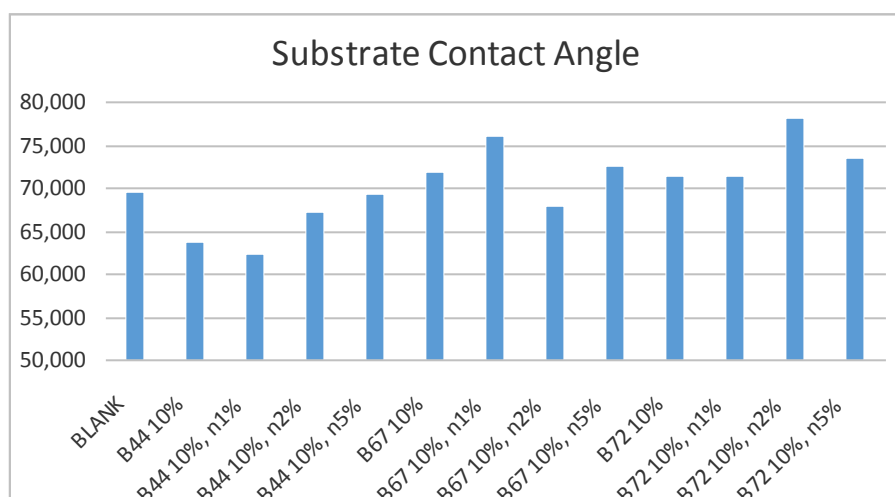
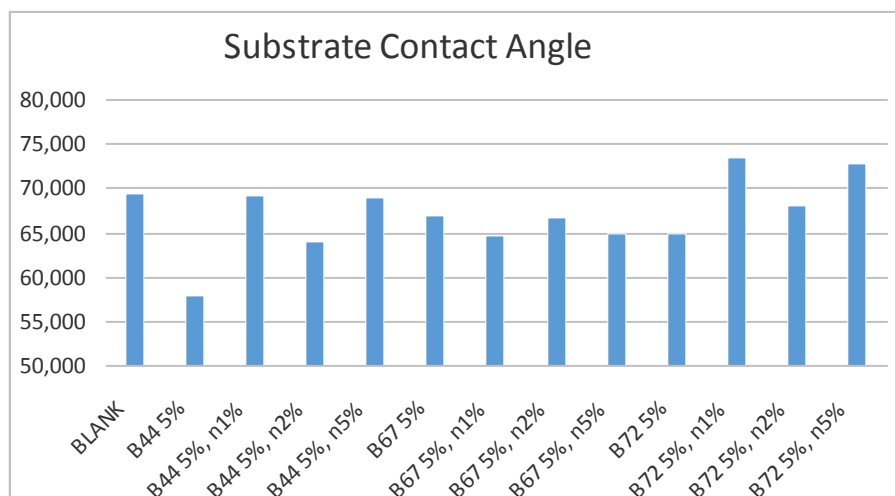
Δυστυχώς, όπως φαίνεται κι από τα αποτελέσματα στα διαγράμματα 8, 9, 10 δεν παρατηρήθηκαν συστηματικές αλλαγές στο χρώμα του υποστρώματος, ούτε στα ακάλυπτα, ούτε στα καλυμμένα δοκίμια για να εξαχθούν συμπεράσματα από τη μέτρηση αυτή.



**Διαγράμματα 8, 9, 10:** Μετρήσεις μεταβολής παραμέτρων χρώματος (*L*, *a*, *b*) στα πλαστικά δοκίμια

Σε δεύτερη προσπάθεια μετρήθηκε  **$\beta$**  η γωνία επαφής σταγόνας νερού 20μL στην επιφάνεια των πλαστικών υποστρωμάτων, που όμως ξανά δεν οδήγησε σε συμπεράσματα καθώς οι σταγόνες δεν είχαν ομοιόμορφο σχήμα εξαιτίας της μη επίπεδης επιφάνειας των πλαστικών

υποστρωμάτων. Στα διαγράμματα 11, 12 που ακολουθούν φαίνεται η τυχαία κατανομή των τιμών των γωνιών επαφής.



**Διαγράμματα 11, 12:** Μετρήσεις γωνίας επαφής σταγόνας νερού και πλαστικών δοκιμίων (1<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> προσπάθεια, αντίστοιχα)

Στα διαγράμματα παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των γωνιών επαφής. Αν λάβει κανείς υπόψη του και τις τυπικές αποκλίσεις που συχνά υπερβαίνουν τις διαφορές των μέσων τιμών των διαφορετικών επικαλύψεων γίνεται ακόμα πιο σαφές ότι δεν μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα.

Σαν τελευταία λύση για τον έλεγχο της προστασίας του υποστρώματος δοκιμάστηκε η αντοχή των πλαστικών υποστρωμάτων σε κάμψη. Είναι γνωστό ότι υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας πολλά είδη πλαστικών ψαθυροποιούνται. Για την δοκιμή χρησιμοποιήθηκε η

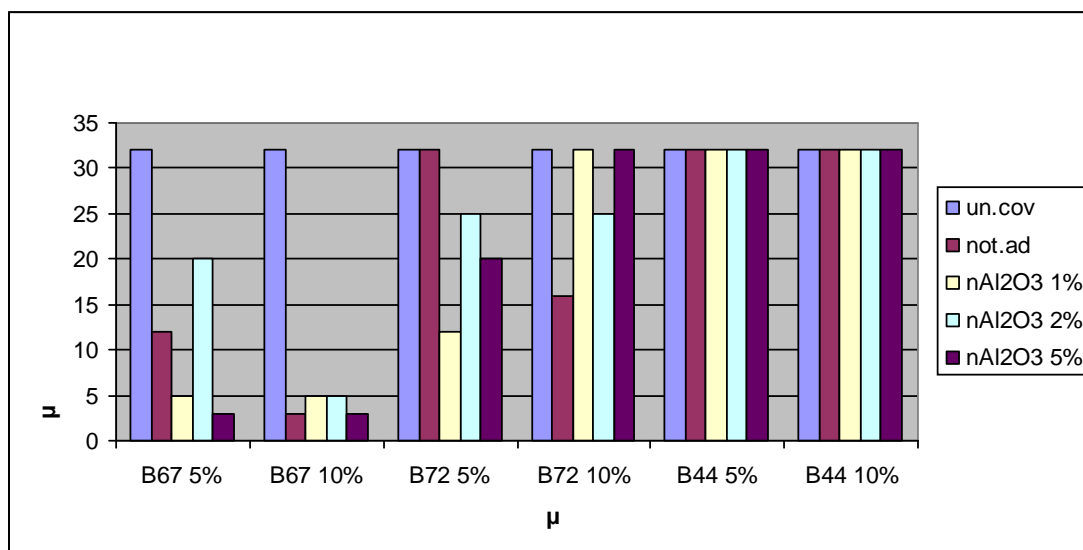
πρότυπη μέθοδος ελέγχου αντοχής χρωμάτων σε κάμψη, με χρήση της συσκευής Sheen Cylindrical Mandrel Bend Tester. Αρχή της μεθόδου είναι ο εξαναγκασμός των δοκιμίων σε κάμψη γύρω από μεταλλικούς κυλίνδρους μειούμενης διαμέτρου. Η δοκιμή ξεκινάει με κάμψη γύρω από κύλινδρο διαμέτρου 32mm και τερματίζει σε διάμετρο 2mm. Όλη η σειρά των κυλίνδρων είναι η εξής:

32mm, 25mm, 20mm, 16mm, 14mm, 12mm, 8mm, 6mm, 5mm, 4mm, 3mm, 2mm



**Εικ.25:** Sheen Cylindrical Mandrel Bend Tester

Τα αποτελέσματα της αντοχής στην κάμψη των πλαστικών υποστρωμάτων φαίνονται στο διάγραμμα 13. Τα δοκίμια που έφτασαν να δοκιμαστούν σε κάμψη στον κύλινδρο των 3mm δεν αστόχισαν εξαιτίας ψαθυρής θραύσης αλλά, όπως και το μη εκτεθιμένο σε UV δοκίμιο, παραμορφώθηκαν πλαστικά και άσπρισαν κατά μήκος του άξονα της κάμψης.



**Διάγραμμα 13:** Μέτρηση αντοχής πλαστικών δοκιμίων σε κάμψη

Παρατηρούμε ότι οι επικαλύψεις με Paraloid B44, δεν προσφέρουν καμία προστασία στο υπόστρωμα καθώς όλα τα δοκίμια αστοχούν από την πρώτη δοκιμή στα 32mm, όμοια με τα ακάλυπτα δοκίμια (un.cov). Το Paraloid B72, προσφέρει μια σχετική προστασία, αν και τα περισσότερα δοκίμια αστοχούν σε μεγάλες ακτίνες κάμψης. Το Paraloid B67 αντίθετα

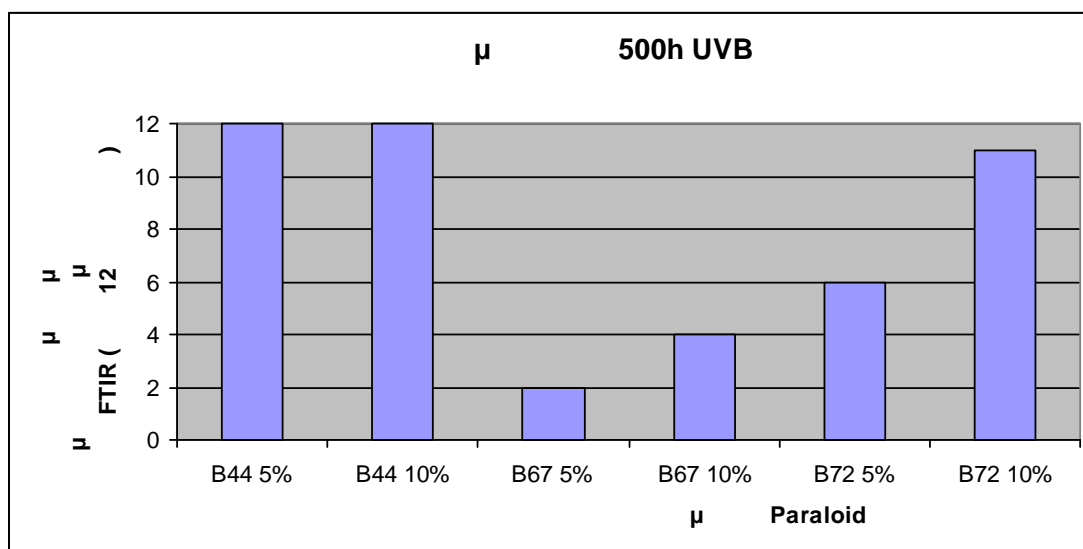
προσφέρει εξαιρετική προστασία στο υπόστρωμα (με εξαίρεση ένα δοκίμιο που η επικάλυψη είχε εξαιρετικά μικρό πάχος της τάξης του 1 $\mu\text{m}$ ).

Η συμπεριφορά αυτή του υποστρώματος είναι σε συμφωνία με την παρατήρηση της μη καλής αντοχής του ίδιου του Paraloid B67 στην ακτινοβολία UV. Τα υψηλής ενέργειας φωτόνια της UV ακτινοβολίας απορροφούνται από το ίδιο το επίστρωμα προκαλώντας διασπάσεις στις πολυμερείς αλυσίδες και δεν προσβάλλουν το υπόστρωμα. Αντίθετα οι επιτρώσεις που δεν διασπώνται από την UV ακτινοβολία, επιτρέπουν στα φωτόνια υψηλής ενέργειας να φτάσουν στο υπόστρωμα και να αποροφηθούν από αυτό. Από τα πειραματικά αποτελέσματα δεν προκύπτει κάποια τάση συσχέτισης της προστασίας του υποστρώματος από την προσθήκη νανοαλουμίνας, στις συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν, καθώς όπως έχουμε δείξει η προσθήκη δεν αλλάζει σημαντικά τη διαφάνεια των επιστρώσεων και η αλούμινα δεν απορροφά τη UV ακτινοβολία.

#### 2.4.3. Έλεγχος αλλοιώσεων των επιστρώσεων (δοκίμια KBr)

Για τον έλεγχο της χημικής σταθερότητας των επιστρώσεων στην έκθεσή τους σε UV ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκαν τα επιστρωμένα δοκίμια KBr. Τα υμένια των συνθέσεων, αφού διαχωρίστηκαν από το υπόστρωμα με χρήση απιονισμένου νερού, μετρήθηκαν σε φασματοσκόπιο υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) πριν και μετά την έκθεσή τους στη UV ακτινοβολία.

Από σύνολο τριών υμενίων που παρασκευάστηκαν ανά σύνθεση, σύνολο δώδεκα υμενίων ανά τύπο Paraloid, μετρήθηκαν μετά από 500h έκθεσης μόνο όσα υμένια ήταν ακαίρεα ή σχεδόν ακαίρεα και μπορούσαν να μετρηθούν. Στο διάγραμμα 14 παρουσιάζεται ο αριθμός των υμενίων που παρέμειναν μετρήσιμα.



**Διάγραμμα 14:** Αριθμός υμενίων που παρέμειναν μετρήσιμα μετά από 500 ώρες στον θάλαμο UV

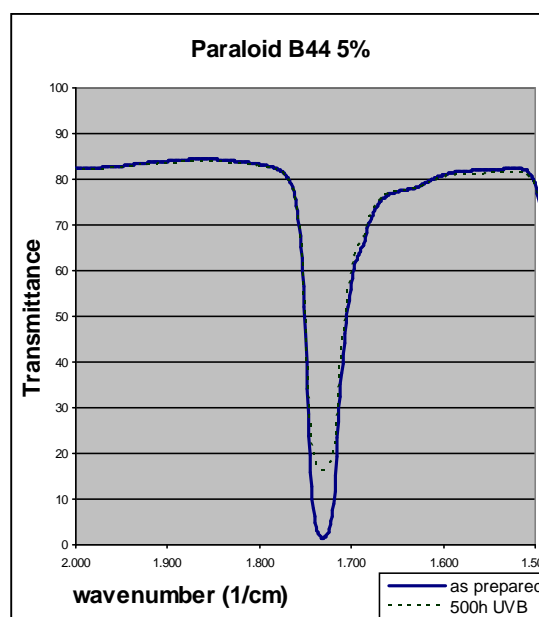
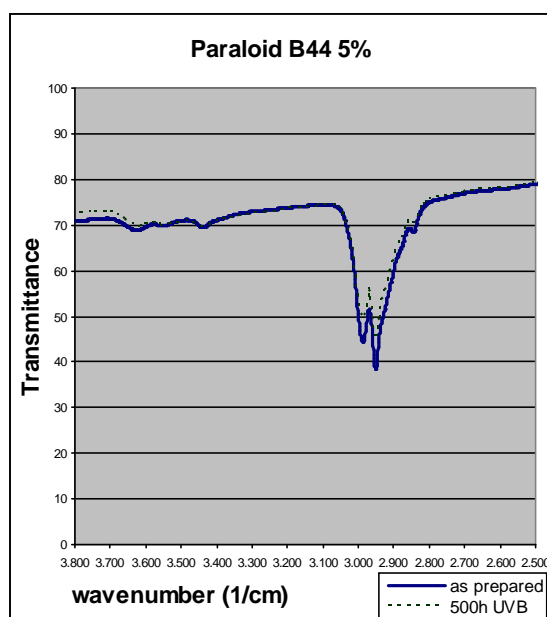
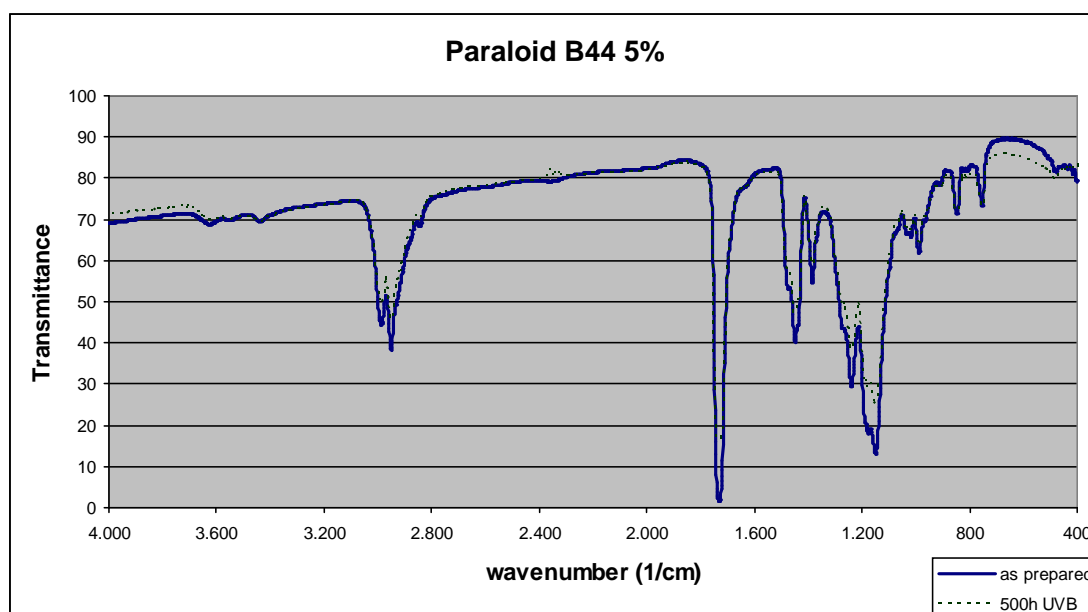
Παρατηρούμε ότι τα δοκίμια του Paraloid B44 παρέμειναν στο σύνολό τους μετρήσιμα. Το Paraloid B67 είχε τις μεγαλύτερες απώλειες καθώς τα υμένια έγιναν εξαιρετικά ψαθυρά, ενώ το Paraloid B72, ειδικά σε περιεκτικότητα 5%(w/v) παρουσιάζει απώλειες επειδή, παρά την ψύξη, το πολυμερές μαλάκωνε και κολλούσε στο υπόστρωμα αλουμινίου της συσκευής γήρανσης.

Στα διαγράμματα 15 – 60 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα φάσματα διερχόμενης IR ακτινοβολίας από τους 400 έως τους 4000  $\text{cm}^{-1}$  κυματαριθμούς των υμενίων. Τα φάσματα παρορυσιάζονται κανονικοποιημένα, καθώς η απλή αφαίρεση του θορύβου από το λογισμικό της συσκευής αλλοίωνε τη μορφή χαρακτηριστικών που υποδηλώνουν αποδόμηση από φωτο-οξείδωση, ενώ η διαφορετική γραμμή βάσης και ένταση των κορυφών που μπορεί να προκύπτουν από διαφορετικά σημεία του υμενίου που μετρούνταν κάθε φορά και είχαν διαφορετικό πάχος καθιστά αδύνατη τη σύγκριση των φασμάτων χωρίς επεξεργασία.

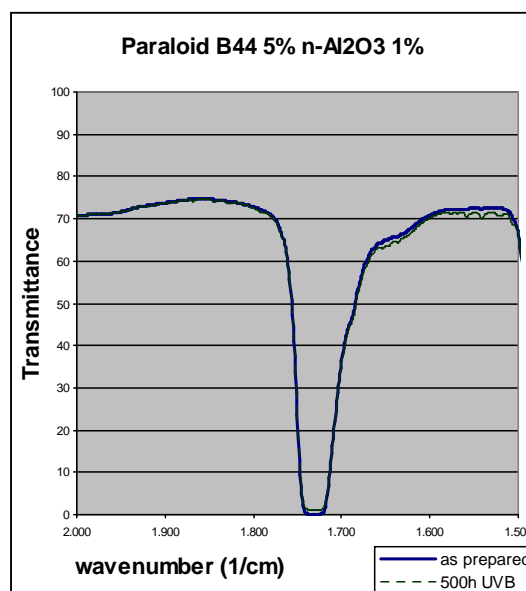
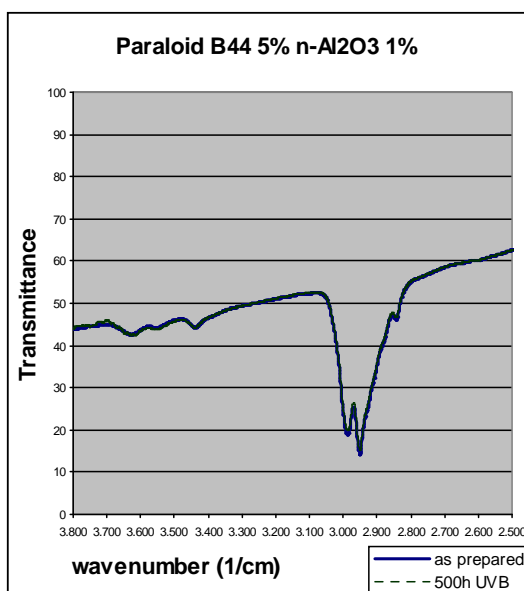
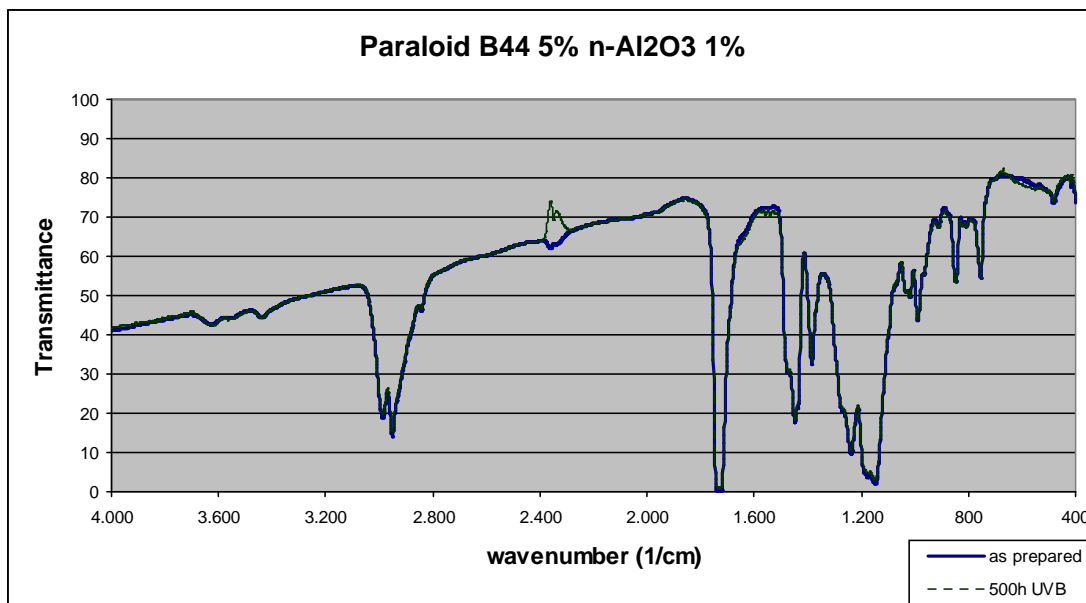
Η επεξεργασία των φασμάτων των Paraloid B44 και B67 έγινε με βάση την ακόλουθη μεθοδολογία. Επιλέχθηκε μία κατά το δυνατόν οριζόντια περιοχή της γραμμής βάσης (background) του φάσματος στην περιοχή των 2100 με 2250  $\text{cm}^{-1}$  και μία κορυφή που δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την UV ακτινοβολία, συγκεκριμένα η κορυφή περί τους 750  $\text{cm}^{-1}$ . Τα φάσματα κανονικοποιήθηκαν έτσι ώστε το υψος της επιλεγμένης κορυφής, ως προς την επιλεγμένη περιοχή της γραμμής βάσης να είναι ίδιο για τα φάσματα πριν και μετά την έκθεση στην UV ακτινοβολία και στη συνέχεια μετατοπίστηκαν παράλληλα ώστε να συμπίεσουν τα επιλεγμένα σημεία της γραμμής βάσης στην ίδια τιμή διερχόμενης ακτινοβολίας. Οι τιμές των κυματαριθμών των γραμμών βάσης και των επιλεγμένων κορυφών για κάθε τύπο Paraloid και περιεκτικότητα διαλύτη παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Τα φάσματα των συνθέσεων με βάση το Paraloid B72 δεν ήταν δυνατόν να κανονικοποιηθούν με την παραπάνω διαδικασία καθώς η γραμμή βάσης τους είχε μεγάλη κλίση. Για τον λόγο αυτό έγινε πρώτα αφαίρεση μια γραμμής βάσης με κλήση που προσδιορίστηκε από τον μέσο όρο πέντε τιμών κυματαριθμών σε δύο σημεία του φάσματος και στη συνέχεια ακολουθήθηκε η διαδικασία κανονικοποίησης που περιγράφεται παραπάνω. Στο πίνακα 8 παρουσιάζονται οι τιμές των κυματαριθμών των γραμμών βάσης και των επιλεγμένων κορυφών που χρησιμοποιήθηκαν για την κανονικοποίηση των φασμάτων κάθε τύπου και περιεκτικότητας Paraloid.

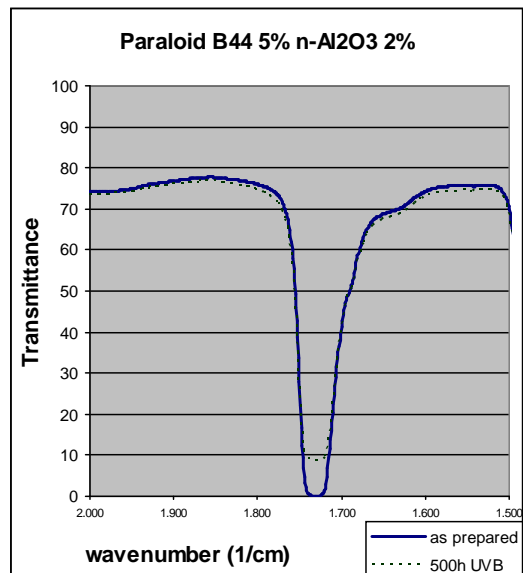
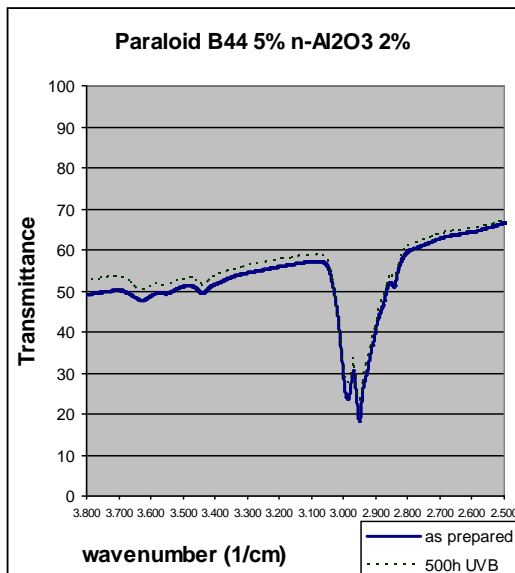
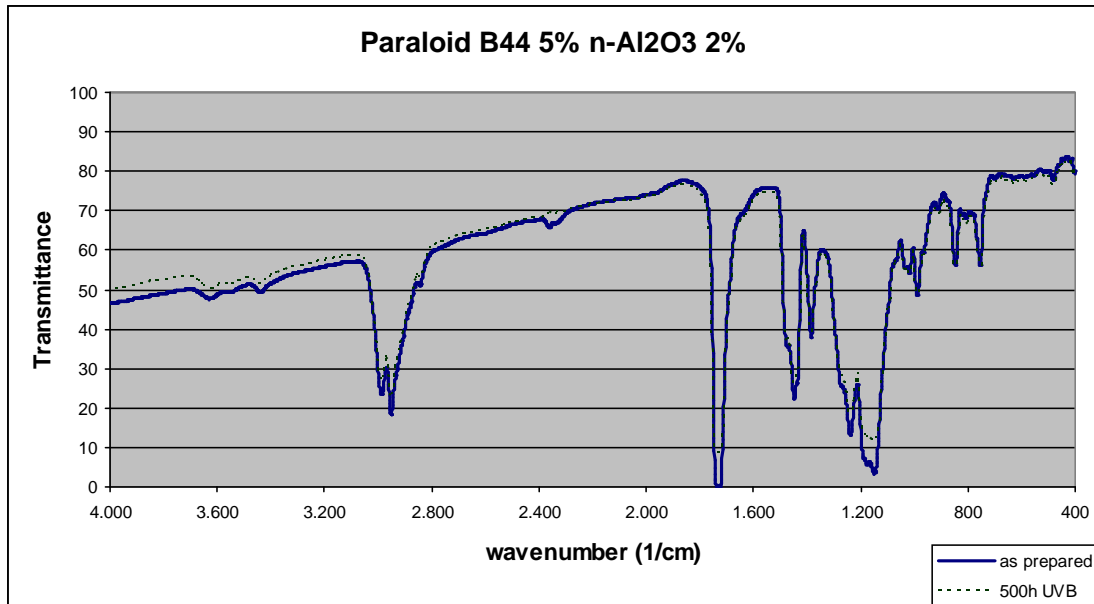
Τύπος Paraloid	Διάστημα υπολογισμού αφαιρούμενης γραμμής βάσης	Τιμή σύμπτωσης γραμμών βάσης	Κορυφή κανονικοποίησης
Paraloid B44 5%	-	2100 $\text{cm}^{-1}$	753 $\text{cm}^{-1}$
Paraloid B44 10%	-	2220 $\text{cm}^{-1}$	754 $\text{cm}^{-1}$
Paraloid B67 5%	-	2100 $\text{cm}^{-1}$	749 $\text{cm}^{-1}$
Paraloid B67 10%	-	2100 $\text{cm}^{-1}$	749 $\text{cm}^{-1}$
Paraloid B72 5%	3970-3998 $\text{cm}^{-1}$	3998 $\text{cm}^{-1}$	754 $\text{cm}^{-1}$
Paraloid B72 10%	2500-2600 $\text{cm}^{-1}$	2550 $\text{cm}^{-1}$	754 $\text{cm}^{-1}$

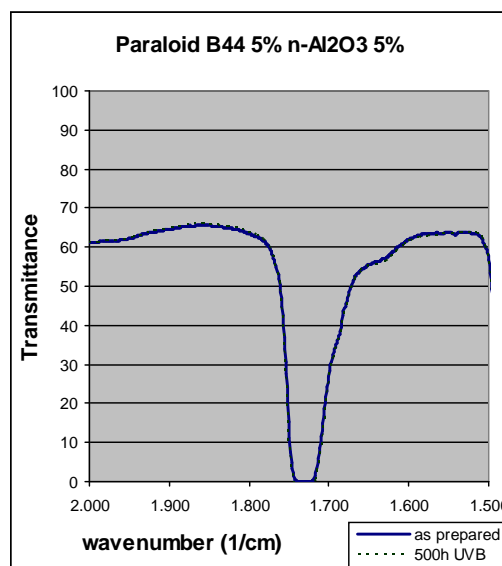
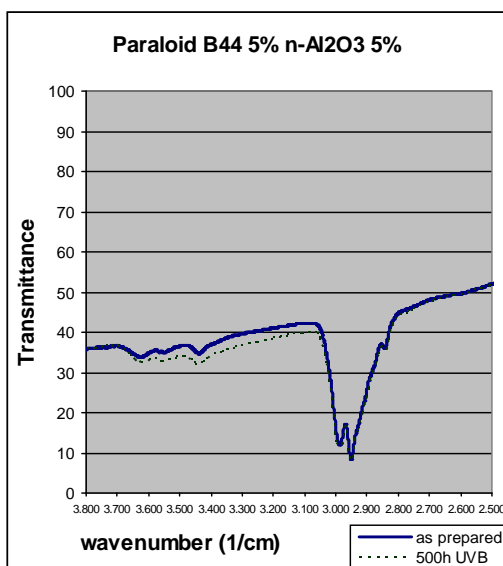
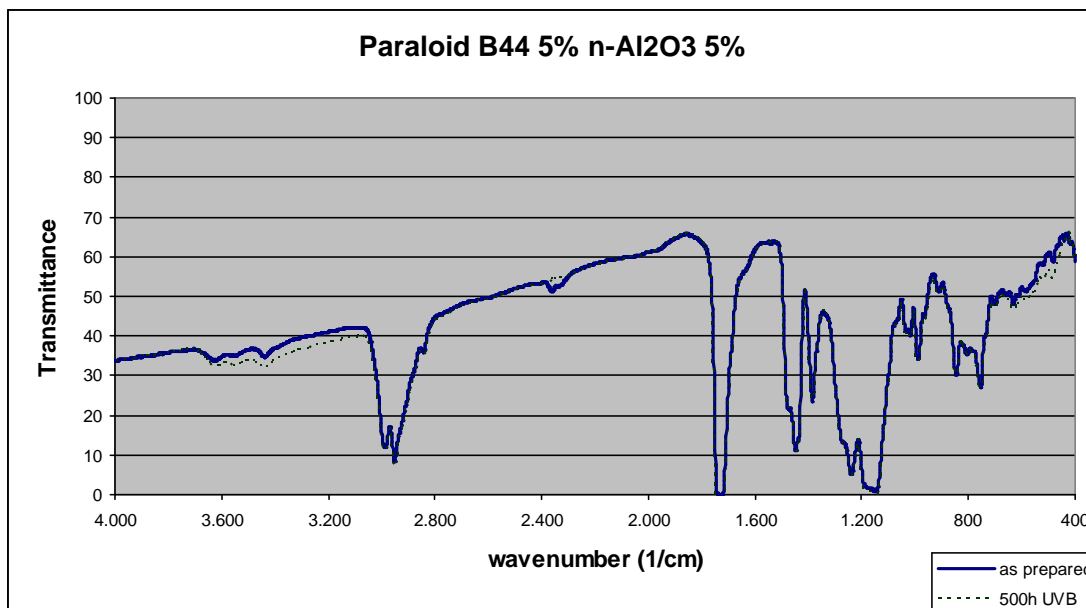
**Πίνακας 8:** Τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για την κανονικοποίηση των φασμάτων κάθε τύπου και περιεκτικότητας Paraloid

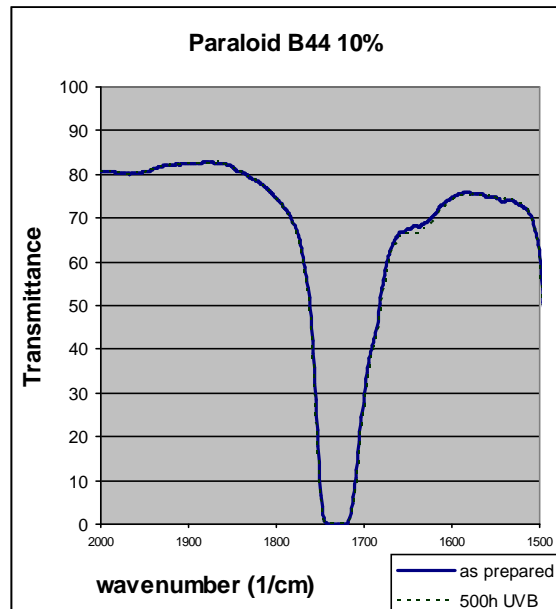
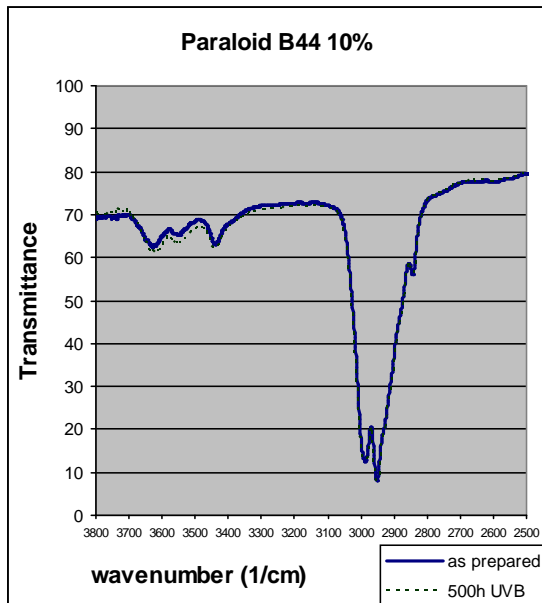
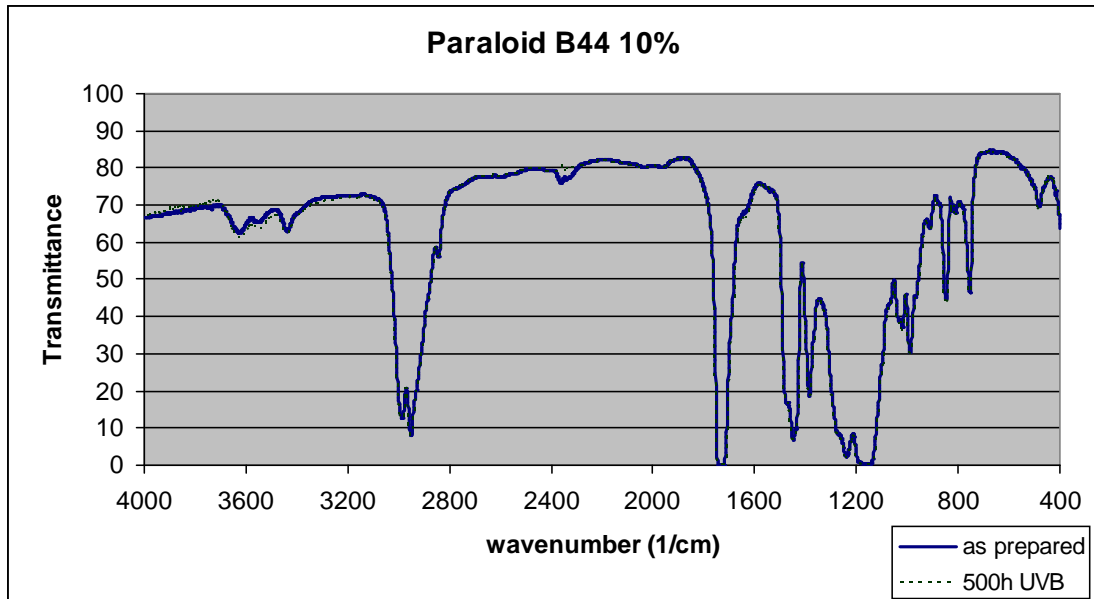


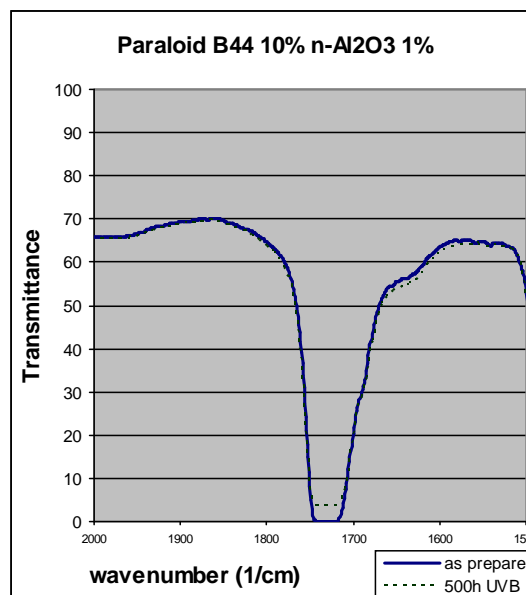
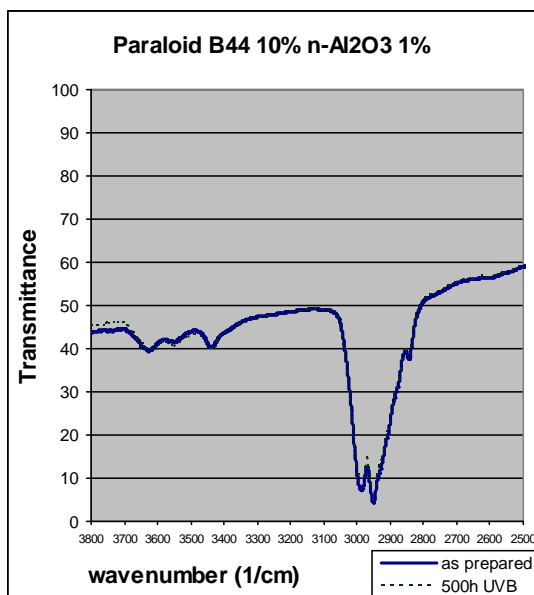
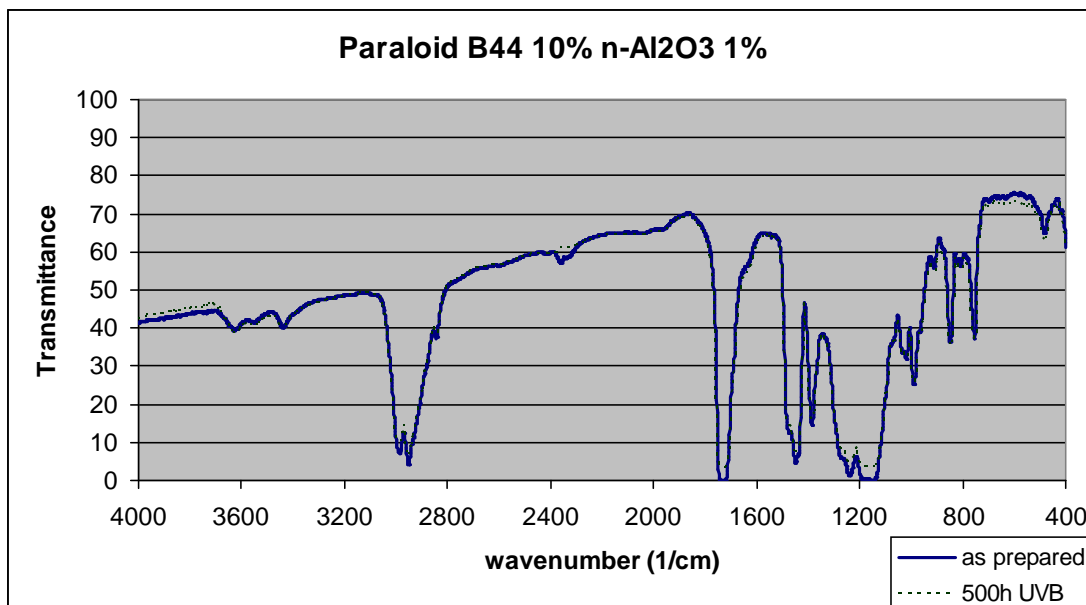


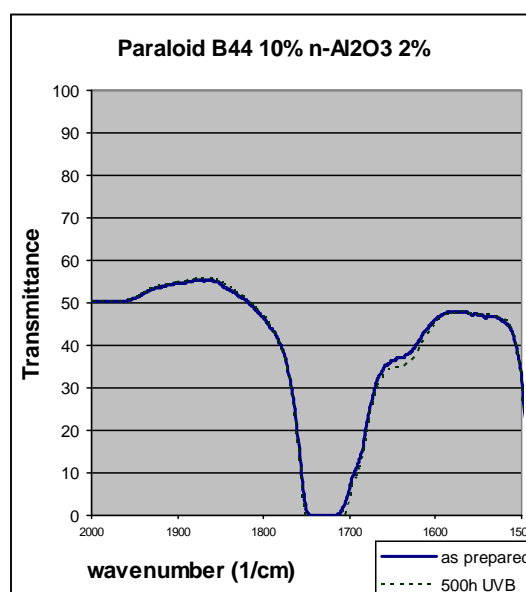
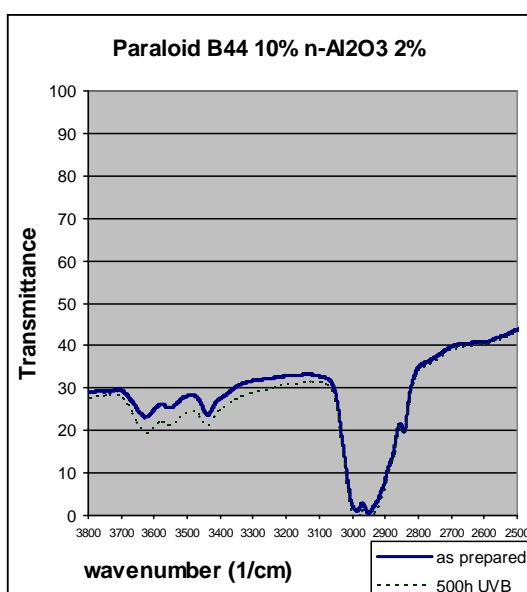
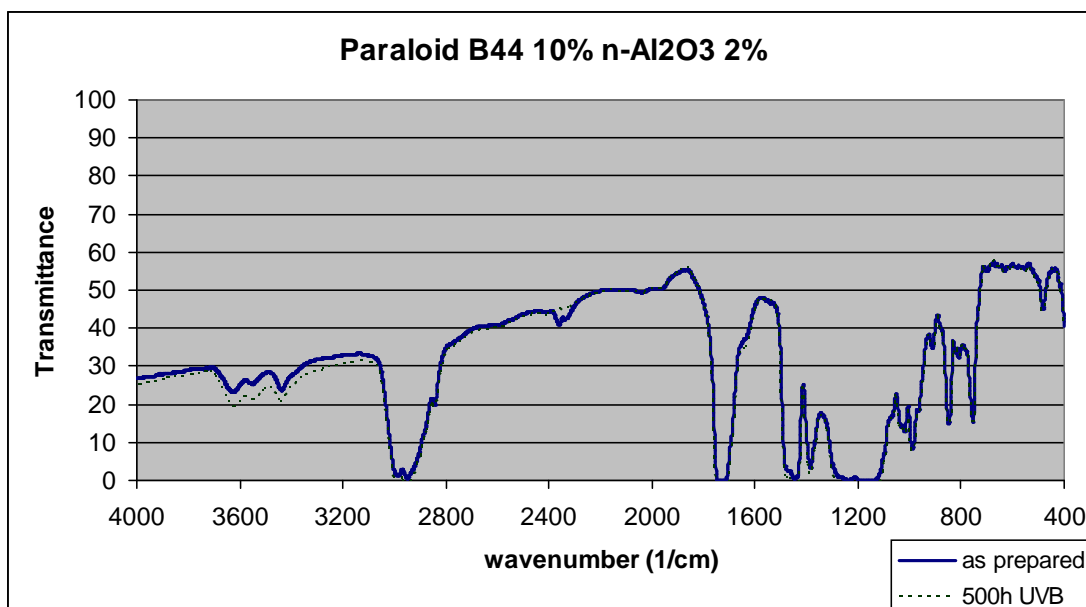


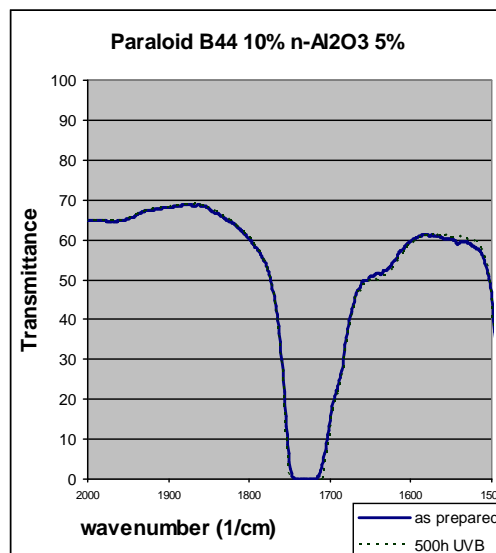
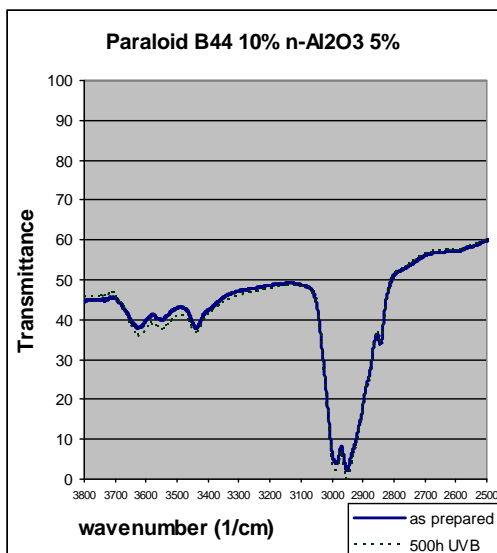
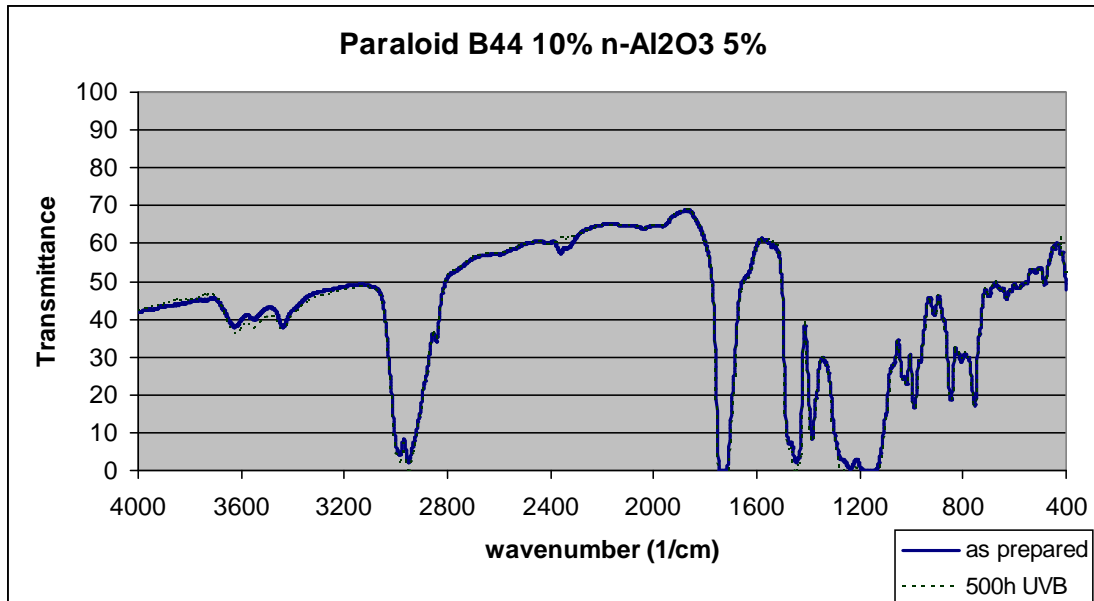


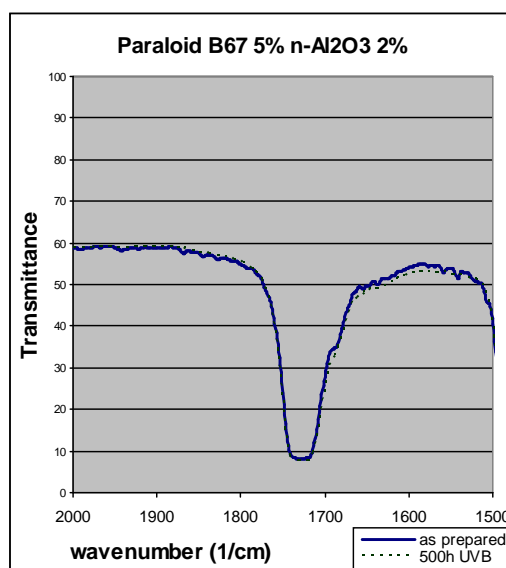
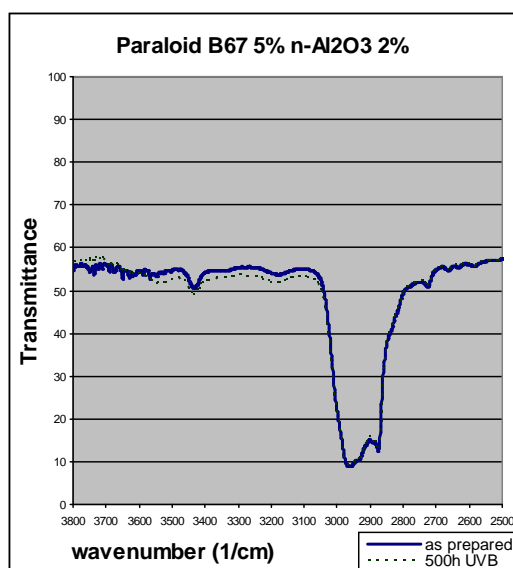
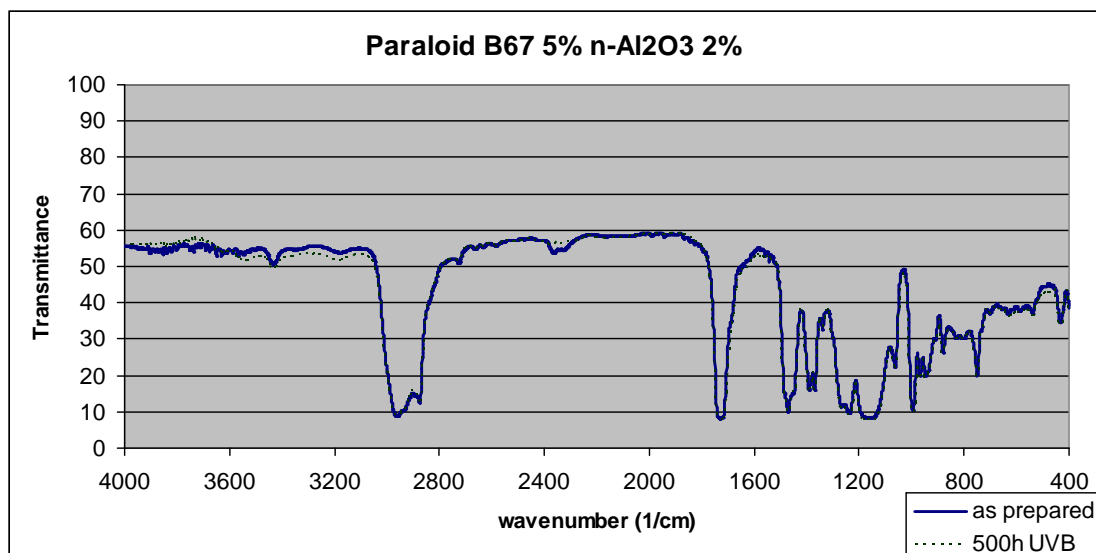




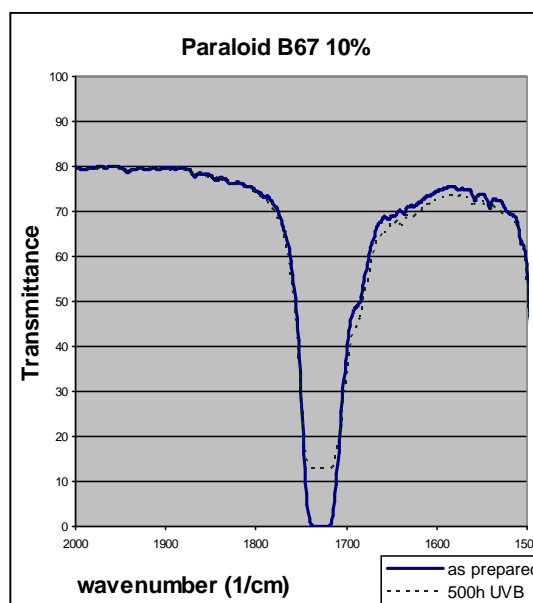
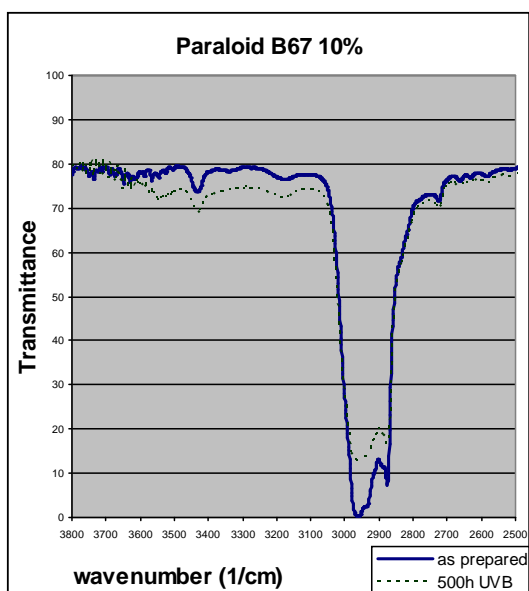
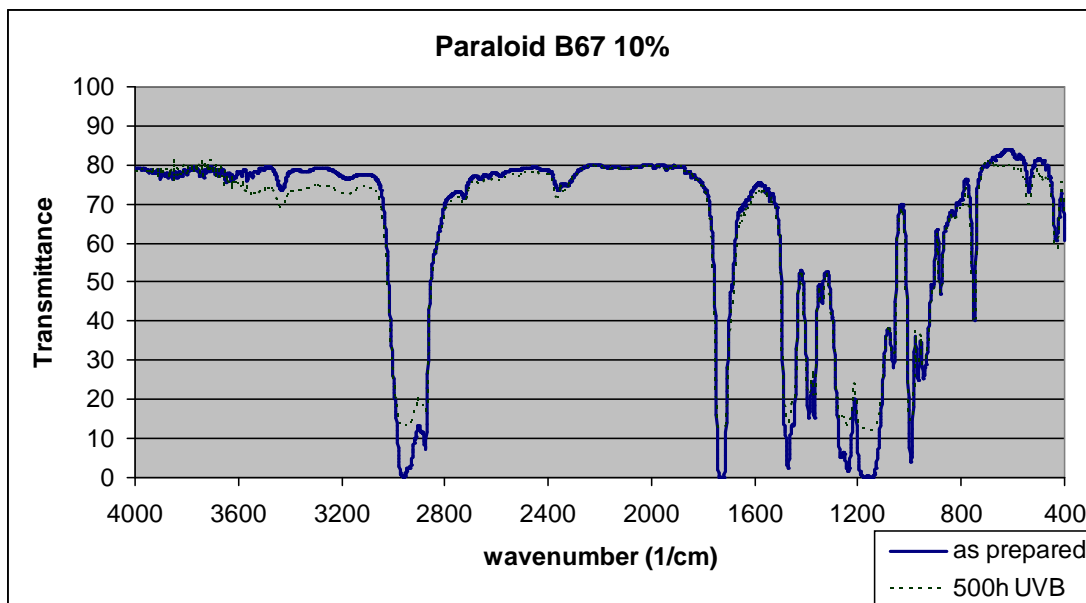


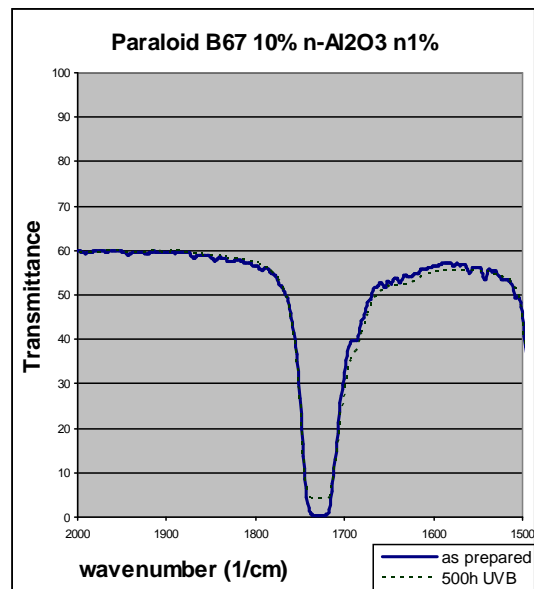
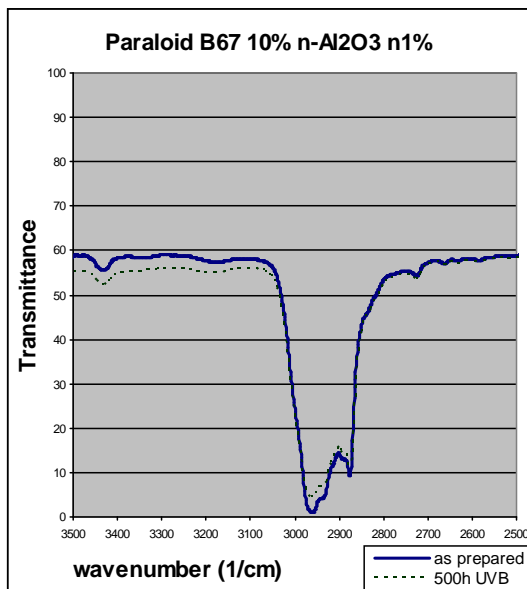
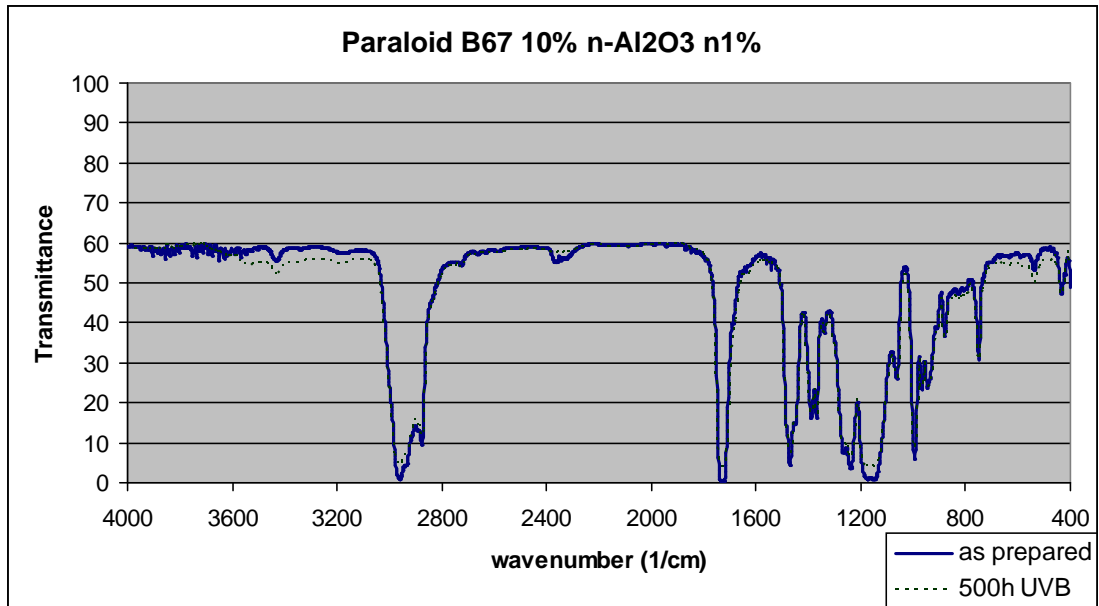


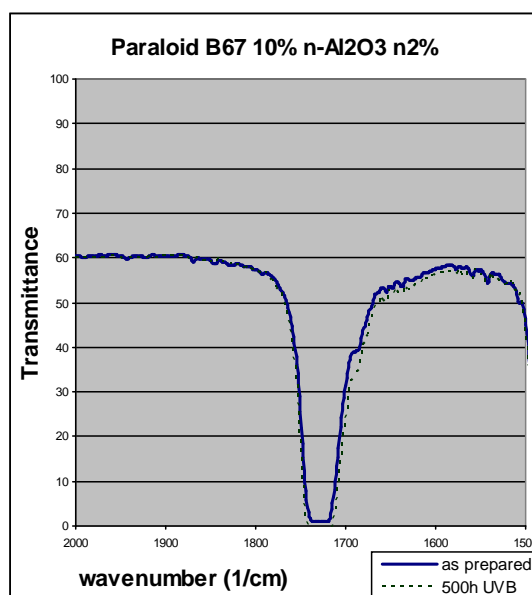
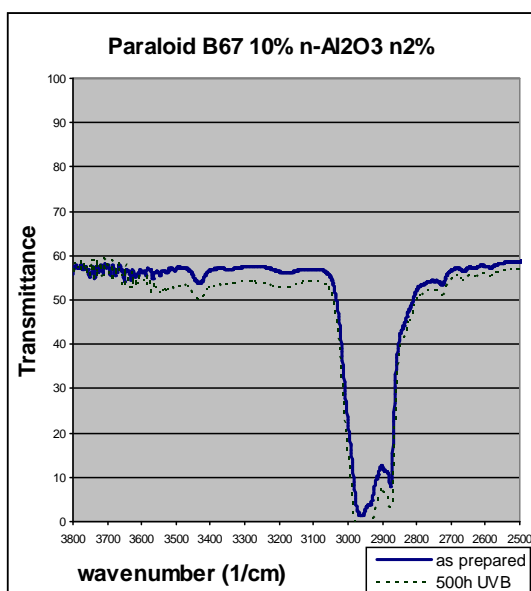
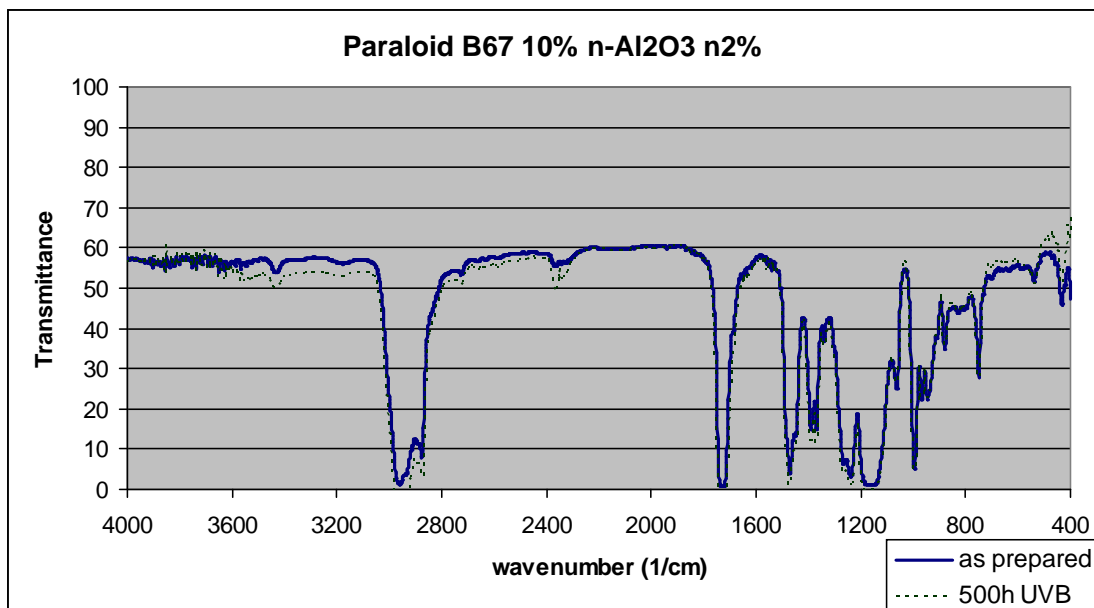


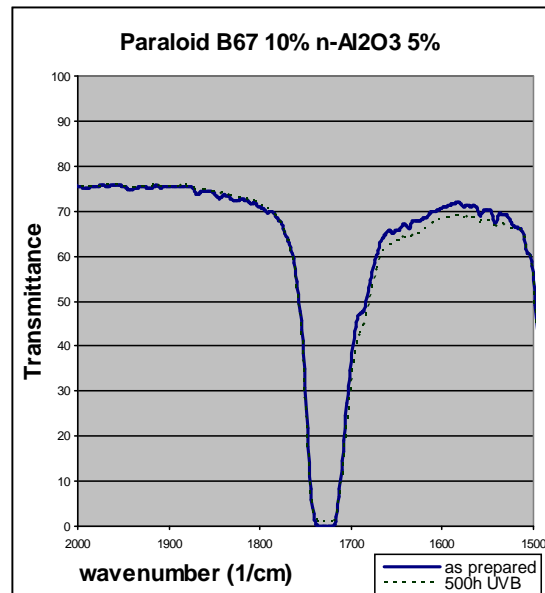
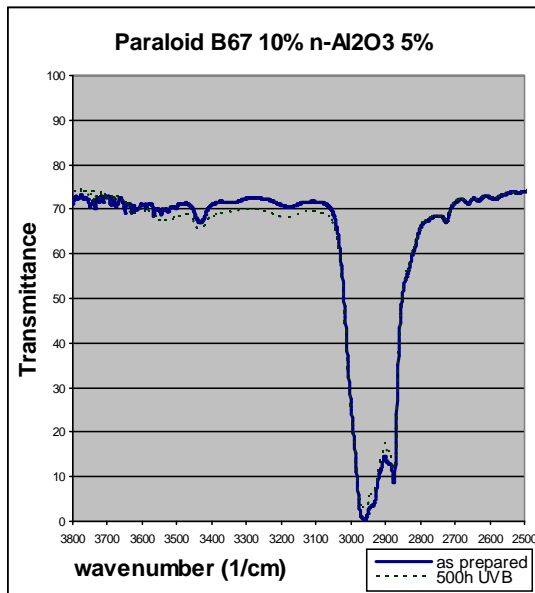
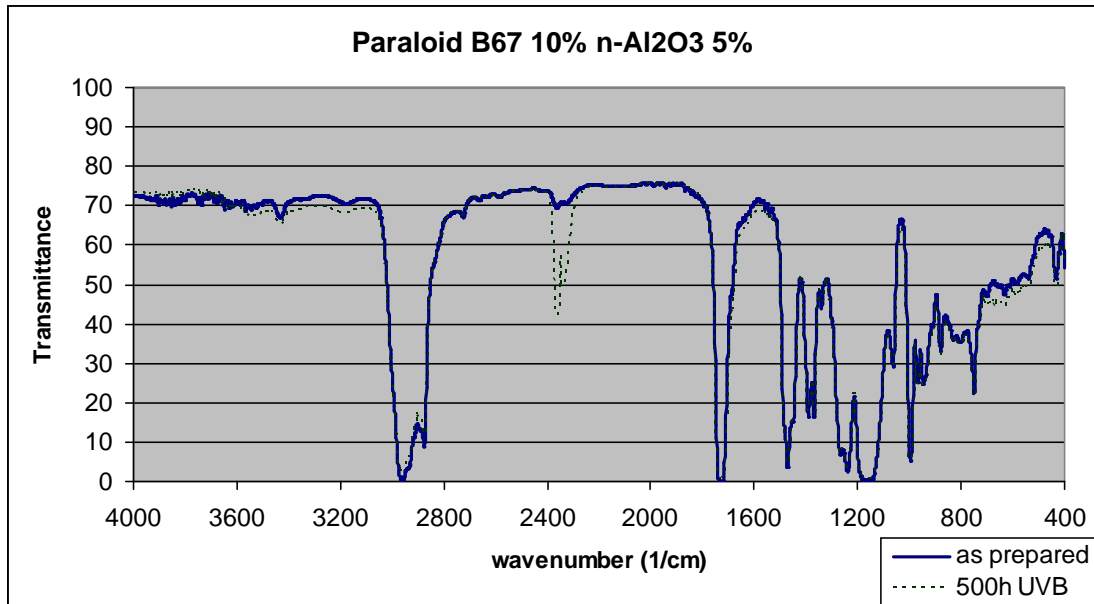


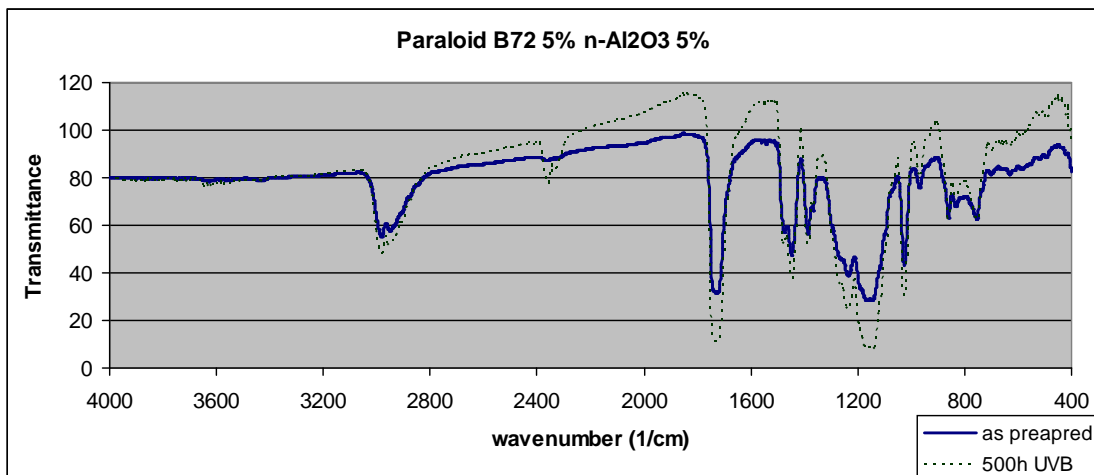
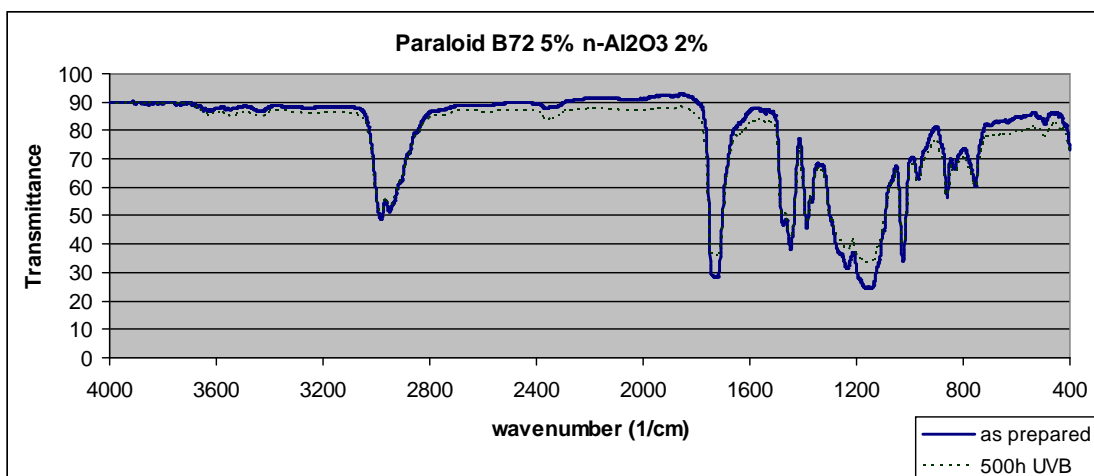
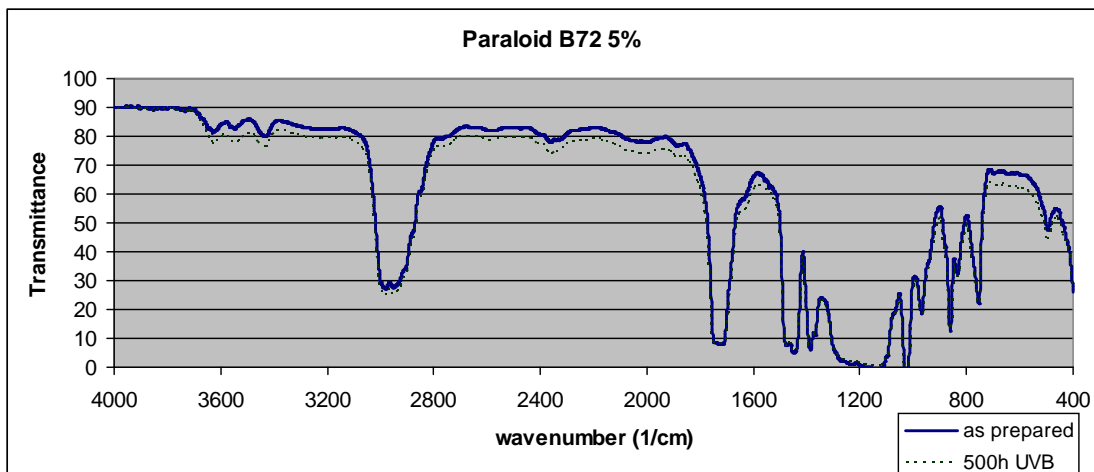


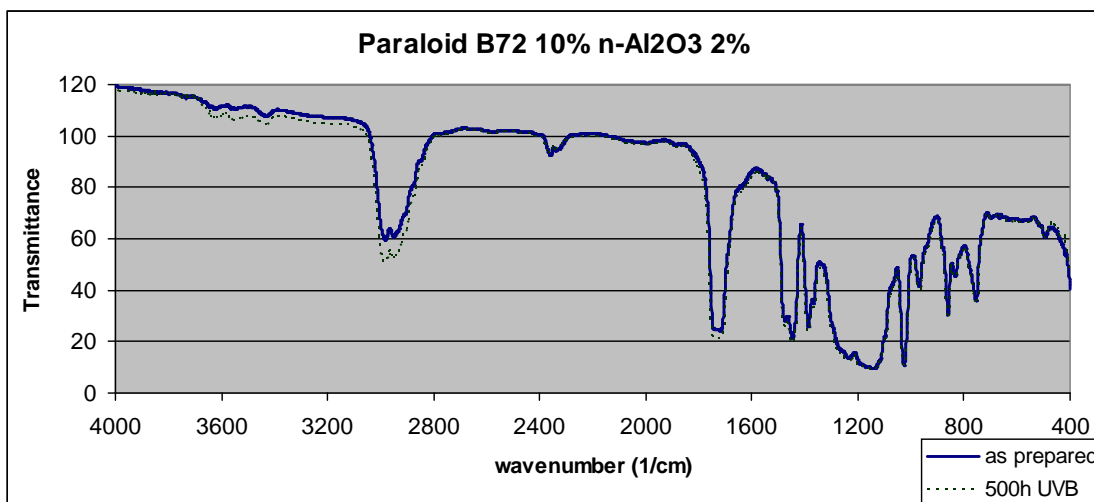
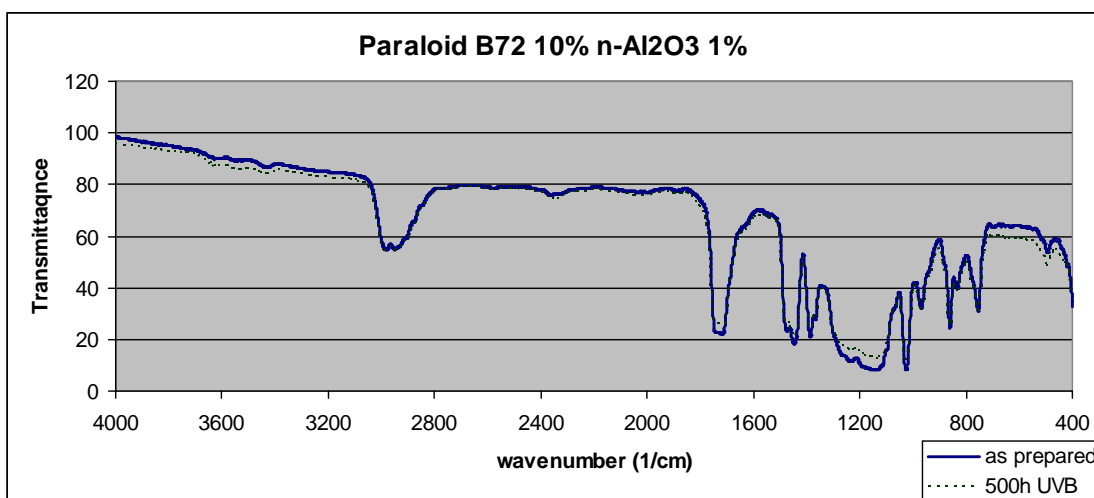
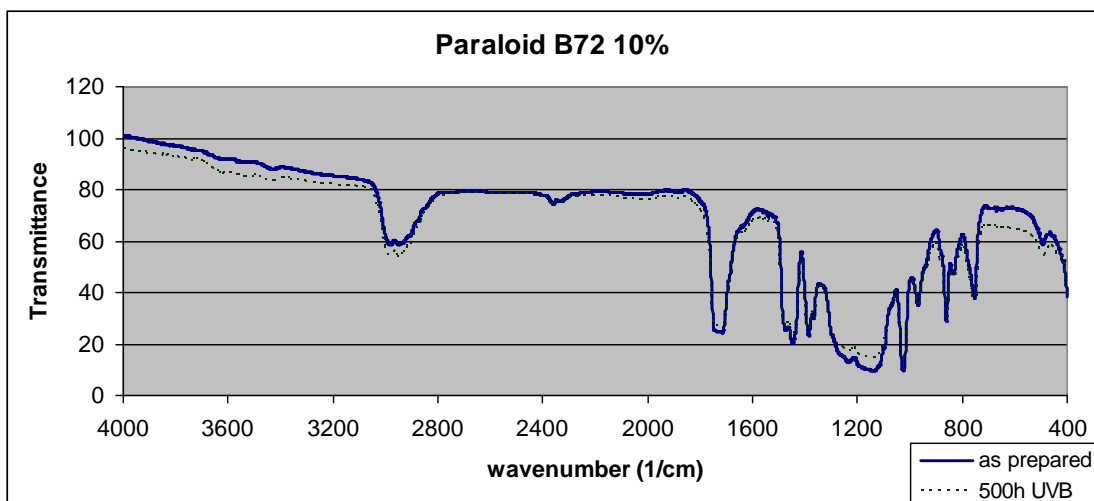


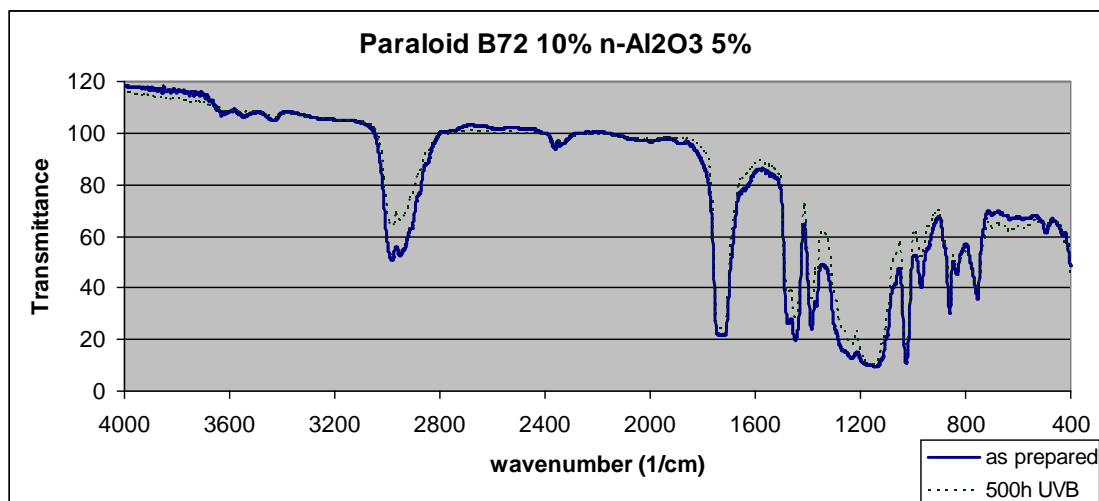












**Διαγράμματα 17 - 60:** Κανονικοποιημένα φάσματα διερχόμενης IR ακτινοβολίας από τους 400 έως τους 4000  $\text{cm}^{-1}$  κυματαριθμούς των υμενίων

Από την εξέταση των φασμάτων προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

**Paraloid B44:** Δεν παρουσιάζεται κάποια αλλοίωση με συστηματικό τρόπο και η μορφή των φασμάτων μάλλον συνηγορεί στο ότι στον χρόνο που εκτέθηκαν στην UVB ακτινοβολία οι συνθέσεις με βάση το συγκεκριμένο επίστρωμα παρέμειναν χημικά σταθερές.

**Paraloid B67:** Παρατηρείται συστηματικά ότι, μετά την έκθεση στην UVB ακτινοβολία, αυξάνεται η απορρόφηση στους κυματαριθμούς που βρίσκονται υψηλότερα της κορυφής περί τους  $2960 \text{ cm}^{-1}$  και η κορυφή που βρίσκεται περί τους  $1740 \text{ cm}^{-1}$  γίνεται πιο πλατιά κοντά στη γραμμή βάσης. Η αύξηση της απορρόφησης στην περιοχή των  $3000\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με αύξηση των υδροξυλίων, ενώ η πλάτυνση της κορυφής περί τους  $1740 \text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με διάσπαση των καρβονιλικών εστέρων. Οι αλλαγές αυτές σχετίζονται με την παρουσία του τεταρτοταγούς άνθρακα στο ισοβουτύλιο της δομικής μονάδας του μορίου του Paraloid B67 (ισοβουτυλικός μεθακρυλικός πολυεστέρας – PiBMA)<sup>10</sup>.

**Paraloid B72:** Δεν είναι δυνατόν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα από τα φάσματα, καθώς τα υμένια έχουν μαλακώσει ροφώντας υγρασία και έχουν γίνει πιο αδιαφανή με αποτέλεσμα οι γραμμές βάσης να έχουν μεγάλη κλίση και η επιλογή των παραμέτρων κανονικοποίησης να επηρεάζει καθοριστικά τη μορφή των φασμάτων.

Όπως προκύπτει από τα φάσματα, η προσθήκη νανοαλούμινας δεν επιδρά αρνητικά στην αντοχή των ακρυλικών Paraloid στη UV ακτινοβολία.

<sup>10</sup> Chiantore O., Lazzari M., «Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers», Journal of Cultural Heritage, ELSEVIER, Torino, 2000.

### 3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το κίνητρο για την πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας ήταν να διερευνηθεί το γιατί η προσθήκη μικρής ποσότητας ναοαλούμινας σε ακρυλικές επιστρώσεις Paraloid για την προστασία της πολιτιστικής κληρονομιάς βελτιώνει τις προστατευτικές ιδιότητες των επιστρώσεων όταν εκτίθενται σε εσωτερικό χώρο. Ένας δεύτερος στόχος ήταν να διερευνηθεί η σταθερότητα των παραπάνω επιστρώσεων στη UV ακτινοβολία ώστε να εκτιμηθεί η καταλληλότητά τους για χρήση σε εξωτερικό χώρο.

Από τις δοκιμές προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Ως προς το αισθητικό αποτέλεσμα, η προσθήκη ναοαλούμινας σε ποσοστό 2% δεν επηρεάζει τη διαφάνεια της επίστρωσης και μειώνει σε επιθυμητό βαθμό την στίλβνότητα. Σε ό,τι αφορά το χρώμα, δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μεταβολές με την προσθήκη ναοαλούμινας.
- Σε ό,τι αφορά την ικανότητα διαβροχής των επιστρώσεων παρατηρείται ότι η προσθήκη ναοαλούμινας καθιστά τις επιφάνειες των επιστρώσεων πιο υδρόφοβες, όπως προκύπτει από τη μέτρηση των γωνιών επαφής, ιδιότητα που είναι επιθυμητή.
- Σε ό,τι αφορά την αντοχή των επιστρώσεων στη UV ακτινοβολία, παρατηρούμε ότι η προσθήκη ναοαλούμινας δεν φαίνεται να την επηρεάζει ούτε θετικά ούτε αρνητικά. Τα Paraloid B44 και B72 δεν υφίστανται χημικές μεταβολές μετά από 500 ώρες έκθεσης σε UVB, ενώ το Paraloid B67 αλλοιώνεται όπως φαίνεται από τα φάσματα FTIR αλλά και από τη δυσκολία διαλυτοποίησής τους από την ακετόνη.
- Σε ό,τι αφορά την προστασία που προσφέρουν οι επιστρώσεις στο υπόστρωμα από την UV ακτινοβολία, παρατηρούμε ξανά ότι η προσθήκη ναοαλούμινας στα μικρά ποσοστά που εξετάσαμε δεν επηρεάζει ούτε θετικά ούτε όμως και αρνητικά τις αλλοιώσεις που υφίσταται το υπόστρωμα. Το Paraloid B44 δεν προσφέρει καμία προστασία από την UV ακτινοβολία, το Paraloid B72 δεν προσφέρει καμία αξιόλογη προστασία, ενώ το Paraloid B67, ακριβώς επειδή το ίδιο αλλοιώνεται υπό την επίδραση της ακτινοβολίας, μειώνει την ενέργεια που φτάνει στο υπόστρωμα και το προστατεύει δρώντας ως θυσιαζόμενο στρώμα.
- Από τις ηλεκτροχημικές δοκιμές Tafel και impedance προκύπτει ότι και στις τρεις κατηγορίες ακρυλικών επιστρωμάτων η σύνθεση με περιεκτικότητα 2% ναοαλούμινα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη προστατευτική ικανότητα. Ενώ παρατηρείται συστηματικά ότι για περιεκτικότητες 1% ναοαλούμινα προκαλούν πολύ γρήγορα αστοχία της επικάλυψης.

Μία πρώτη ερμηνεία στο αρχικό ερώτημα που τέθηκε, στην οποία συγκλίνουν όλα τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν, η οποία όμως χρήζει περαιτέρω διερεύνησης, είναι



ότι η περιεκτικότητα 2% σε ναοαλούμινα, αποτελεί τη «χρυσή τομή», αφού βελτιστοποιούνται ταυτόχρονα δύο από τις βασικές παραμέτρους που επηρεάζουν την προστατευτική ικανότητα της επίστρωσης: α) την ηλεκτρική μόνωση, η οποία μειώνεται όσο αυξάνει το ποσοστό ναοαλούμινας και β) την υδροφοβικότητα, η οποία αυξάνεται, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ναοαλούμινα. Οι δύο βασικές αυτές παράμετροι «έρχονται συγκρουόμενες από δύο αντίθετες κατευθύνσεις και συναντώνται στην μάλλον ιδανική περιεκτικότητα 2%».

Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα, προτείνεται για περαιτέρω διερεύνηση η δημιουργία σύνθετων επιστρώσεων με κατώτερο στρώμα Paraloid B44 ή B72 και ανώτερο στρώμα Paraloid B67, ως υδρόφοβου θυσιαζόμενου στρώματος (αφού απορροφά την UV ακτινοβολία περισσότερο από τα άλλα) για χρήση σε εξωτερικούς χώρους.

## ΠΗΓΕΣ

**Βιβλιογραφία**

- Βέρρας Διονύσιος Π., «Αποκατάσταση μνημείων και συνόλων», Πάτρα, 2008.
- Δρίτσος Σ., «Επισκευές και ενισχύσεις κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα», Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2001.
- Δέρβος Θ. Κωνσταντίνος, «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη θεωρία στην πράξη», Εκδόσεις ΕΜΠ, 2013.
- Καραδέδος Γ. Π., «Προστασία μνημείων και συνόλων – Ιστορία και εξέλιξη της προστασίας μνημείων και συνόλων», Θεσσαλονίκη, Υπηρεσία δημοσιευμάτων Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Τεύχος 2, 1984.
- Κωνσταντινίδης Άρης, «Για την αρχιτεκτονική, Δημοσιεύματα σε εφημερίδες, σε περιοδικά και σε βιβλία (1940-1982)», Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 2011.
- Κουλουμπή Ν., «Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις Συμεών, 2005.
- Κουλουμπή Ν., «Διάβρωση και προστασία», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2010.
- Λάβας Γιώργος Π., «Προστασία μνημείων και συνόλων – Βασικές έννοιες, ιδεολογία και μεθοδολογία», Θεσσαλονίκη, Υπηρεσία δημοσιευμάτων Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Τεύχος 1, 1984.
- Λαμπρόπουλος Β., «Συντήρηση πέτρας», Αθήνα, 1992.
- Λαμπρόπουλος Β., «Διάβρωση και συντήρηση της πέτρας», Αθήνα 1993
- Μπάτης Γ., «Φθορά και προστασία υλικών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
- Ορφανακός Βασίλειος, «Χρωματομετρία- Βασικές αρχές», Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα, 2004.
- Σίδερης Κ., «Τεχνολογία των δομικών υλικών», τόμος Α, Εκδόσεις Δ.Π.Θ, Ξάνθη, 1984.
- Σιμιτζής, Ι., «Θερμοαναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών», Σημειώσεις για το Δ.Π.Μ.Σ : «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα, 2004.
- Σιμιτζής Ιωάννης Χρ., «Πολυμερή», Έκδοση Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα, 1994.
- Σκουλικίδης Θ. Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000.
- Τάσιος Θ. Π. & Αλιζάκη Κ., «Ανθεκτικότητα οπλισμένου σκυροδέματος», Εκδόσεις Φοίβος, Αθήνα, 1993.
- Τριανταφύλλου Θ.Χ., «Δομικά Υλικά», Προσωπική επιμέλεια έκδοσης, Πάτρα, 1997.
- Υπουργείο Παιδείας και Θρησκευμάτων, «Ατμοσφαιρική ρύπανση», εκδόσεις Αθήνα, 2000.
- Υπουργείο πολιτισμού, «Το έργο των επιστημονικών επιτροπών Αναστήλωσης, Συντήρησης και ανάδειξης μνημείων», Ταμείο

- διαχείρισης πιστώσεων για την εκτέλεση αρχιτεκτονικών έργων, Αθήνα 2006.
- Υφαντής Δ. Κ., «Υλικά διάβρωσης και προστασίας», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2009.
  - Cano Emilio, Lafuente Diana and Bastidas David, «Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review», J. Solid State Electrochem.14, 2010.
  - Horie C.V., «Materials for conservation - Organic consolidants, adhesives and coatings», Architectural Press, Reprinted 1997.
  - Hougham G., Cassidy P., Johns K., Davinson T., «Fluoropolymers 1 – Synthesis», Kluwer academic publishers, New York, 2002.
  - Perez Nestor, «Electrochemistry and Corrosion Science», Kluwer Academic Publishers, 2004.
  - Pique F., Stulik D.C., «Conservation of the Last Judgment mosaic, St. Vitus Cathedral, Prague», Getty Publications, Los Angeles, 2004.
  - Plenderleith H.J. and Werner A.E.A., «The conservation of antiquities and works of art – Treatment, repair and restoration", Werner, Oxford University Press, Reprinted 1979.
  - Roberge Pierre, «Handbook of Corrosion Engineering», McGraw-Hill, 2000.
  - Tilley Richard J. D., «COLOUR and the optical properties of materials – An exploration of the relationship between light, the optical properties of materials and colour», Chichester, John Wiley & Sons, 1999.

### **Άρθρα, συνέδρια, εργασίες**

- Αυγερινού Μαρίνα, «Επιδράσεις του περιβάλλοντος σε μνημεία», Νομικά επίλεκτα, 2014.  
(<http://www.nomika-epilekta.gr/strepsodikoranoyrgia/dokimia/epidraseis-toy-periballontos-se-mnimeia>)
- Ζωγράφου Ευστρατία, Μεταπτυχιακή εργασία: «Διερεύνηση της ανθεκτικότητας στερεωτικών και προστατευτικών επιστρώσεων ψηφιδωτών», Αθήνα, 2009.
- Θεοδωρίδης Χ.Δ., «Συμβατά υλικά και μέθοδοι συντήρησης και αποκατάστασης ιστορικών κτιρίων», 15<sup>ο</sup> Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, Αλεξανδρούπολη, 25-27 Οκτωβρίου, 2006.
- Καραγιαννίδου Ευρύκλεια, Μεταπτυχιακή εργασία: «Εφαρμογή των πολυμερών στη συντήρηση και αποκατάσταση έργων τέχνης και αντικειμένων ιστορικής αξίας», Θεσσαλονίκη, 2012.
- Κωνσταντινίδης Άρης, «Δοχεία ζωής ή το πρόβλημα για μια αληθινή ελληνική αρχιτεκτονική», Αρχιτεκτονικά Θέματα, Τεύχος 6, 1972.
- Μοροπούλου Αντωνία, «Συμβατά υλικά και επεμβάσεις συντήρησης σε ιστορικά κτίρια/μνημεία: προδιαγραφές – αποτίμηση», Ημερίδα: Ενίσχυση Κτιρίων Με Σύγχρονα Υλικά, Αθήνα, 2005.

- Παλυβού Κλαίρη, «Παγκοσμιοποίηση και προστασία της πολιτισμικής κληρονομιάς».  
([http://www.eleftheria.gr/index.asp?cat=31&aid=67608#.U6fzCPmSz\\_cw](http://www.eleftheria.gr/index.asp?cat=31&aid=67608#.U6fzCPmSz_cw))
- Παπασταματίου Κλεοπάτρα, «Συντήρηση λίθου/Ορολογία φθορών – Αντιστοίχιση επέμβασης – Μέθοδοι επαρκούς τεκμηρίωσης», Εργασία στα πλαίσια εκπαιδευτικής άδειας 2006- 2007, Αθήνα, 2007.
- Παπασταματίου Κλεοπάτρα, «Υλικά και τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν σε εκτεταμένες επεμβάσεις συντήρησης λίθινων μνημείων κατά τον 19<sup>ο</sup> και στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αι.», Εργασία στα πλαίσια εκπαιδευτικής άδειας 2008-2009, Αθήνα, 2009.
- Τσολάκου Ελένη, «Η χρήση των ιστορικών κτιρίων – μνημείων σε μία σύγχρονη πόλη», Ημερίδα: Αυτή την Κέρκυρα (δεν) θέλουμε, Κέρκυρα, 2010.
- Υπηρεσία συντήρησης μνημείων Ακρόπολης, «Γενική περιγραφή φθορών: Μορφές και αίτια».  
(<http://www.ysma.gr/%CF%83%CF%85%CE%BD%CF%84%CE%AE%CF%81%CE%B7%CF%83%CE%B7-%CF%86%CE%B8%CE%BF%CF%81%CE%AD%CF%82>)
- Υπηρεσία συντήρησης μνημείων Ακρόπολης, «Εργασίες στα μνημεία».  
(<http://www.ysma.gr/%CF%83%CF%85%CE%BD%CF%84%CE%AE%CF%81%CE%B7%CF%83%CE%B7-%CE%B5%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CE%AF%CE%B5%CF%82>)
- Χαριτίδου - Μαυρούδη Π. Ε., «Ζητήματα εφαρμογής ήπιων επεμβάσεων σε μνημεία της νεότερης αρχιτεκτονικής κληρονομιάς. Από την επιλογή στην υλοποίηση», Πρακτικά 1ου Εθνικού Συνεδρίου 'Ηπιες επεμβάσεις για την προστασία ιστορικών κατασκευών, Θεσ/νικη, 2000.
- Allen N. S., «Action of light on dyed and pigmented polymers», Faculty of science and engineering, Manchester Polytechnic.
- Chiantore O., Lazzari M., «Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers», Journal of Cultural Heritage, ELSEVIER, Torino, 2000.
- Chiantore O., Lazzari M., «Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers», Journal of Cultural Heritage, ELSEVIER, Torino, 1999.
- EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH - Applied Instruments Group, Application Note CORR-1 «Basics of Corrosion Measurements», 1982.
- EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH - Electrochemical Instruments Division, Application Note CORR-4 «Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques», 1987.
- Hoffmann Gernot, «CIELab Color Space».
- Hongxiang Teng, «Overview of the Development of the Fluoropolymer Industry», Polymer research institute, Department of chemical and biological sciences, Polytechnic institute of New York University, 2012.

- Jägers E., Römich H., Müller-Weinitsche C., «Conservation: Materials and methods».  
(<http://www.cvma.ac.uk/conserv/conservation.html>)
- Jones B., «Fluoropolymers for Coating Applications», JCT Coatings Tech magazine, New York, 2008.
- McNeil I.C., «Fundamental aspects of polymer degradation», Polymer research group, chemistry department, university of Glasgow.
- Melo M.J., Bracci S., Camaiti M., Chiantore O., Piacenti F., «Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone», Polymer Degradation and Stability 66, ELSEVIER, Torino, 1999.
- Rohm and Haas Company, «PARALOID™ B-44 100% Solid grade thermoplastic acrylic resin», New York, 2007.
- Rohm and Haas Company, «PARALOID™ B-67 100% Solid grade thermoplastic acrylic resin», New York, 2007.
- Rohm and Haas Company, «PARALOID™ B-72 100% Solid grade thermoplastic acrylic resin», New York, 2007.
- Rene de la Rie E., «Stability and function of coating used in conservation», National gallery of art, scientific research department, Washington.
- Robson M., «Early advances in the use of acrylic resins for the conservation of antiquities», Consultant conservator studio, Birmingham.
- Toniolo Lucia, Poli Tommaso, Castelvetro Valter, Manariti Antonella, Chiantore Oscar, Lazzari Massimo, «Tailoring new fluorinated acrylic copolymers as protective coatings for marble», Journal of Cultural Heritage, ELSEVIER, Torino, 2002.
- Vassiliou P., Nonvakovic J., Samara Kl., «Copper Alloys and Silver Artifacts Protection by Coatings with Nano-Alumina Pigments», Proceedings of the International Conference on Conservation Strategies for Saving Indoor Metallic Collections - Cairo 2007, TEI of Athens.

### **Πηγές εικονογράφησης**

- Εικόνα 1: Παπασταματίου Κλεοπάτρα, «Συντήρηση λίθου/Ορολογία φθορών – Αντιστοίχιση επέμβασης – Μέθοδοι επαρκούς τεκμηρίωσης», Εργασία στα πλαίσια εκπαιδευτικής άδειας 2006- 2007, Αθήνα, 2007.
- Εικόνα 2: Υπηρεσία συντήρησης μνημείων Ακρόπολης, «Γενική περιγραφή φθορών: Μορφές και αίτια». (<http://www.ysma.gr/%CF%83%CF%85%CE%BD%CF%84%CE%AE%CF%81%CE%B7%CF%83%CE%B7-%CF%86%CE%B8%CE%BF%CF%81%CE%AD%CF%82>)
- Εικόνα 3, 4, 5: Παπασταματίου Κλεοπάτρα, «Συντήρηση λίθου/Ορολογία φθορών – Αντιστοίχιση επέμβασης – Μέθοδοι

- επαρκούς τεκμηρίωσης», Εργασία στα πλαίσια εκπαιδευτικής άδειας 2006- 2007, Αθήνα, 2007.
- Εικόνα 6: Μοροπούλου Αντωνία, «Συμβατά υλικά και επεμβάσεις συντήρησης σε ιστορικά κτίρια/μνημεία: προδιαγραφές – αποτίμηση», Ημερίδα: Ενίσχυση Κτιρίων Με Σύγχρονα Υλικά, Αθήνα, 2005.
  - Εικόνα 7: Παπασταματίου Κλεοπάτρα, «Συντήρηση λίθου/Ορολογία φθορών – Αντιστοίχιση επέμβασης – Μέθοδοι επαρκούς τεκμηρίωσης», Εργασία στα πλαίσια εκπαιδευτικής άδειας 2006- 2007, Αθήνα, 2007.
  - Εικόνα 8:  
<http://www.ysma.gr/%CF%83%CF%85%CE%BD%CF%84%CE%AE%CF%81%CE%B7%CF%83%CE%B7-%CE%B5%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CE%AF%CE%B5%CF%82>
  - Εικόνα 9: <http://www.nomika-epilekta.gr/strepsodikorapanourgia/dokimia/syntirisi-byzantinon-eikonon>
  - Εικόνα 10: Αυγερινού Μαρίνα, «Επιδράσεις του περιβάλλοντος σε μνημεία», Νομικά επίλεκτα, 2014. (<http://www.nomika-epilekta.gr/strepsodikorapanourgia/dokimia/epidraseis-toy-periballontos-se-mnimeia>)
  - Εικόνα 11: <http://www.orbitlab.gr/case-studies/the-acropolis-of-athens-virtual-tour-gigapixel-images>
  - Εικόνα 12: Υπηρεσία συντήρησης μνημείων Ακρόπολης, «Γενική περιγραφή φθορών: Μορφές και αίτια». (<http://www.ysma.gr/%CF%83%CF%85%CE%BD%CF%84%CE%AE%CF%81%CE%B7%CF%83%CE%B7-%CF%86%CE%B8%CE%BF%CF%81%CE%AD%CF%82>)
  - Εικόνα 13 – 23: Παπασταματίου Κλεοπάτρα, «Συντήρηση λίθου/Ορολογία φθορών – Αντιστοίχιση επέμβασης – Μέθοδοι επαρκούς τεκμηρίωσης», Εργασία στα πλαίσια εκπαιδευτικής άδειας 2006- 2007, Αθήνα, 2007.
  - Σχήμα 1 - 4: Ορφανακός Βασίλειος, «Χρωματομετρία- Βασικές αρχές», Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα, 2004.
  - Σχήμα 6, 7, 10, 11: Perez Nestor, «Electrochemistry and Corrosion Science», Kluwer Academic Publishers, 2004.
  - Σχήμα 8, 9: Cano Emilio, Lafuente Diana and Bastidas David, «Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review», J. Solid State Electrochem.14, 2010.