

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Εξάμηνο: 10^ο

Μάθημα : Διπλωματική Εργασία



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

Ανάπτυξη Υφαλοχρώματος με αντιβιορυπαντικές ιδιότητες

Όνοματεπώνυμο Φοιτητή : Καρακολίδης Αντώνιος

Αριθμός Μητρώου : 05112629

Επιβλέπων Καθηγητής : Χατζηαβραμίδης Δημήτριος

Πίνακας Περιεχομένων Διπλωματικής Εργασίας

α/α	Τίτλος	Σελίδα
	Πίνακας Περιεχομένων Διπλωματικής Εργασίας	2
	Περίληψη	4
	Ευχαριστίες	5
	Λέξεις Κλειδιά	5
1	Σκοπός	5
2	Θεωρητικό Μέρος	6
2.1	Εισαγωγή	6
2.2	Το φαινόμενο της βιορύπανσης	6
2.2.1	Η βιορύπανση ως φυσικό φαινόμενο	8
2.2.2	Επιπτώσεις της βιορύπανσης στην τραχύτητα των υφάλων (ενεργειακή αποδοτικότητα των πλοίων)	9
3	Εφαρμοζόμενες τεχνολογίες για την αντιμετώπιση του φαινομένου της βιορύπανσης	13
3.1	Εισαγωγή	13
3.2	Βιοκτόνες επικαλύψεις	13
3.2.1	Βιοκτόνα	13
3.2.2	Υφαλοχρώματα Αδιάλυτης μήτρας (Insoluble matrix paints)	15
3.2.3	Υφαλοχρώματα Διαλυτής μήτρας (Soluble matrix paints)	15
3.2.4	Ablative Paints (Αφαιρετικά Υφαλοχρώματα)	16
3.2.5	Αυτοκαθαριζόμενα συμπολυμερικά υφαλοχρώματα (Self Polishing Copolymers)	16
3.3	Μη τοξικές επικαλύψεις	18
3.3.1	Επικαλύψεις διαμόρφωσης μικροτοπογραφίας (Engineered Microtopographical Surfaces)	19
3.3.2	Επικαλύψεις απελευθέρωσης ρύπων	19
3.3.3	Θαλάσσια φυσικά αντιρρυπαντικά	21
4.	Χρώματα	22
4.1	Εισαγωγή	22
4.2	Συστατικά Χρωμάτων	22
4.2.1	Διαλύτες (Solvents)	23
4.2.2	Συνδετικό μέσο (Binder)	24
4.2.2.1	Εποξικές ή Εποξειδικές Ρητίνες	25
4.2.3	Χρωστικές – Πηγμένα (Pigments)	27
4.2.4	Πρόσθετα (Additives)	28
4.3	Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Χρώματος	29
4.3.1	Ιδιότητες υγρού χρώματος (στη συσκευασία)	29
4.3.2	Ιδιότητες κατά την εφαρμογή	30
4.3.3	Ιδιότητες του ξηρού υμένα	32
5	Πειραματικό Μέρος	34
5.1	Εισαγωγή	34

5.2	Ειδικά Χαρακτηριστικά Χρωμάτων Συστήματος:	37
5.3	Εγγυήσεις	39
5.4.	Φάση 1 ^η - παρασκευή και χαρακτηρισμός πρόσθετου	41
5.4.1	Θεωρητικό μέρος – Φυλλόμορφοι άργιλοι	41
5.4.2	Πειραματικό Μέρος Φάσης 1 ^{ης}	48
5.4.2.1	Χημικά Αντιδραστήρια - Διαλύτες	48
5.4.2.2	Πειραματικές Διατάξεις των Οργάνων Μέτρησης και Προετοιμασία Δειγμάτων	50
5.5.	Φάση 2 ^η - Παρασκευή υφαλοχρώματος	53
5.5.1	Εισαγωγή	53
5.5.2	Δοκιμή ασταριού σε μεταλλικά δοκίμια	53
5.6.	Φάση 3 ^η - Προσθήκη πρόσθετου στο υφαλόχρωμα	54
6.	Συμπεράσματα-Προτάσεις	54
6.1	Συμπεράσματα επί της διπλωματικής	54
6.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	55
7.	Βιβλιογραφία	56

Περίληψη

Στο πρώτο μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας γίνεται μια εισαγωγή και συγκεκριμένα στο *Κεφάλαιο 2* γίνεται μια εισαγωγή στο φαινόμενο της βιορύπανσης ο οποίος στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ως biofouling.

Ο αναγνώστης εξοικειώνεται με τις έννοιες της βιορύπανσης και γίνεται προσπάθεια να κατανοηθεί το σύνθετο αυτό φυσικό φαινόμενο στο οποίο υπόκεινται όλες οι επιφάνειες οι οποίες εμβαπτίζονται στο νερό. Επιπλέον, αναλύονται και οι οικονομικές πτυχές του φαινομένου οι οποίες και αποτελούν την αιτία για την οποία γίνεται εδώ και χιλιάδες χρόνια προσπάθεια από τον άνθρωπο να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο αυτό.

Στη συνέχεια *Κεφάλαιο 3* αναφέρονται οι εφαρμοζόμενες τεχνολογίες για την αντιμετώπιση του φαινομένου της βιορύπανσης. Συγκεκριμένα, γίνεται διαχωρισμός των τεχνολογιών σε τοξικές και μη.

Στις πρώτες γίνεται αναφορά στα βιοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν μέχρι στιγμής στα υφαλοχρώματα και στη συνέχεια αναλύονται οι υποκατηγορίες τους οι οποίες περιλαμβάνουν τα Υφαλοχρώματα Αδιάλυτης Μήτρας (Insoluble Matrix Paints), τα Υφαλοχρώματα Διαλυτής Μήτρας (Soluble Matrix Paints), τα Αφαιρετικά Υφαλοχρώματα (Ablative Paints) και τέλος τα Αυτοκαθαριζόμενα Συμπολυμερικά Υφαλοχρώματα (Self Polishing Copolymers).

Στις μη τοξικές επικαλύψεις γίνεται αναφορά στις Επικαλύψεις Διαμόρφωσης Μικροτοπογραφίας (Engineered Microtopographical Surfaces), στις Επικαλύψεις Απελευθέρωσης Ρύπων (Fouling Release Coatings) και τέλος στα Θαλάσσια φυσικά Αντιρρυπαντικά (Marine Natural Antifoulants).

Στο τελευταίο κεφάλαιο του Θεωρητικού μέρους της Διπλωματικής στο *Κεφάλαιο 4* ο αναγνώστης εξοικειώνεται με τις βασικές έννοιες της χρωματικής βιομηχανίας και γίνεται κατανοητό από ποια συστατικά αποτελείται ένα χρώμα οποιασδήποτε φύσεως και εφαρμογής.

Αναλυτικότερα, αναλύονται τα τέσσερα (4) βασικά συστατικά ενός χρώματος, οι διαλύτες, το συνδετικό μέσο, τα πηγμένα και τα πρόσθετα και αναφέρονται σε κάθε συστατικό οι κυριότεροι εκπρόσωποι τους. Στο *Υποκεφάλαιο 4.3* αναλύονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των χρωμάτων και συγκεκριμένα οι ιδιότητες του υγρού χρώματος (στο κουτί), οι ιδιότητες κατά την εφαρμογή και οι ιδιότητες του ξηρού υμένα.

Στο τελευταίο *Κεφάλαιο 5* παρουσιάζεται το πειραματικό μέρος. Αρχικά γίνεται αναφορά στις προδιαγραφές και στις εγγυήσεις που πρέπει να πληροί ανά υφαλόχρωμα προκειμένου να το προμηθευτεί το Πολεμικό Ναυτικό.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η παρασκευή του πρόσθετου υλικού το οποίο ήταν ουσιαστικά ένα είδος αργίλου ο οποίος τροποποιήθηκε με τη βοήθεια μια τεταρτοταγούς αμίνης και η οποία έχει καλές αντιμικροβιακές ιδιότητες. Έγινε, χαρακτηρισμός του υλικού με τη χρήση θερμοβαρυτικής ανάλυσης, περίθλασης ακτίνων X και απορρόφησης υπερύθρου.

Τέλος, γίνεται η προσπάθεια ανάπτυξης υφαλοχρώματος στο εργαστήριο των 691 BEB η οποία όμως δεν είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Ευχαριστίες

Η ανάπτυξη του πρόσθετου το οποίο θα ενσωματωθεί μελλοντικά στο υφαλόχρωμα έγινε με τη βοήθεια του κυρίου Ενωτιάδη Απόστολου τον οποίο ευχαριστώ για τις συμβουλές και την καθοδήγηση του καθώς σε αυτόν οφείλεται η σύλληψη της αρχικής ιδέας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ταγματάρχη (Υλικού Πολέμου) Σιαπέρα Βασίλειο για τη συνεισφορά του και το χρόνο που αφιέρωσε μαζί μου στο εργαστήριο των 691 ΒΕΒ.

Ακόμη τον επιβλέποντα καθηγητή κύριο Χατζηαβραμίδη Δημήτριο για τις συμβουλές του και την καθοδήγηση του και θέληση του να αναλάβει ως επιβλέπωντας την Διπλωματική μου Εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου τη σύζυγο και την κόρη μου για την ανοχή που επέδειξαν τα πέντε χρόνια της φοίτησης μου στη σχολή.

Λέξεις Κλειδιά

Βιορύπανση, βιοκτόνα, τεχνολογίες antifouling, χρώματα, διαλύτες, συνδεδειγμένο μέσο, πρόσθετα, πηγμένα, ιδιότητες χρωμάτων, φυλλόμορφοι άργιλοι, είδη υποστηλωτών τεταρτοταγείς αμίνες

1. Σκοπός

Αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας αποτελεί η παραγωγή υφαλοχρώματος με αντιβιοεπιστρωτικές ιδιότητες. Το θέμα της διπλωματικής εργασίας μου ανατέθηκε από την Υπηρεσία μου ΓΕΣ/ΔΥΠ/3^ο Γρ. (Γενικό Επιτελείο Στρατού/Διεύθυνση Υλικού Πολέμου/3^ο Γραφείο) στα πλαίσια των σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Ο λόγος ήταν η θέληση της υπηρεσίας για ανάπτυξη υφαλοχρωμάτων με αντιβιοεπιστρωτικές ιδιότητες από τα 691 ΒΕΒ (Βιομηχανικά Εργοστάσια Βάσεως) με σκοπό την προμήθεια του Πολεμικού Ναυτικού προκειμένου να επιτευχθούν οικονομικά πρωτίστως οφέλη για την υπηρεσία.

Ο πρωταρχικός στόχος της διπλωματικής εργασίας ήταν να μελετηθούν οι πτυχές του φαινομένου που καλείται βιορύπανση (biofouling) και στη συνέχεια να παρασκευασθεί σε πρώτη φάση ένα πρόσθετο το οποίο θα έχει αντιμικροβιακές ιδιότητες, στη συνέχεια ένα υφαλόχρωμα με βάση τις προδιαγραφές που έχει θέσει η σχετική Υπηρεσία του Πολεμικού Ναυτικού και τέλος ενσωμάτωση του πρόσθετου στο υφαλόχρωμα και εφαρμογή του σε τελική φάση στα ύφαλα των πλοίων.

2. Θεωρητικό Μέρος

2.1 Εισαγωγή

Κάθε επιφάνεια που βρίσκεται βυθισμένη ή είναι σε συνεχή επαφή ή ακόμη και περιοδικά έρχεται σε επαφή με το νερό υπόκειται άμεσα σε μια φυσική διεργασία γνωστή ως *βιορύπανση (biofouling)* ^[01,02,05].

Πρόκειται, σαφώς για μια ανεπιθύμητη φυσική και αυθόρμητη δράση μικροοργανισμών που διαβιούν σε υδάτινο περιβάλλον και η οποία έχει αρνητικές επιπτώσεις καθώς αλλοιώνει τις επιφάνειες αυτές αυξάνοντας την τραχύτητα τους, την κατανάλωση ενέργειας και επομένως το κόστος λειτουργίας του βιομηχανικού και ναυτιλιακού εξοπλισμού με την ευρύτερη έννοια.

Ο τομέας της ναυτιλίας συγκεκριμένα, ένας από τους μεγαλύτερους παράγοντες ανάπτυξης και διάδοσης του εμπορίου παγκοσμίως και ως αποτέλεσμα αυτού και ανάπτυξης της οικονομίας είναι ο κυριότερος ο οποίος πλήγεται σε σημαντικό βαθμό από τα φαινόμενα της βιορύπανσης καθώς η ανάπτυξη μικροοργανισμών στα ύφαλα των πλοίων προκαλεί δυσχέρειες στο χειρισμό τους αυξάνοντας παράλληλα την τριβή και την κατανάλωση καυσίμου το οποίο οδηγεί σε επιπλέον εκπομπές ρύπων στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, μειώνεται σημαντικά και ο παραγωγικός χρόνος ζωής του εξοπλισμού ενώ αυξάνεται το κόστος συντήρησης του.

Αξίζει επιπλέον να αναφερθεί πως η προσκόλληση μικροοργανισμών στα εμπορικά πλοία προκαλεί ακούσια μεταφορά θαλάσσιας χλωρίδας και πανίδας μεταξύ των διαφόρων υδάτινων οικοσυστημάτων αλλοιώνοντας την σύσταση των θαλασσών και ωκεανών.

2.2 Το φαινόμενο της βιορύπανσης

Με την ευρεία έννοια με τον όρο αποικισμός νοείται κάθε διαδικασία εξάπλωσης ενός ζωντανού οργανισμού σε ένα νέο περιβάλλον (επιφάνεια, έδαφος κτλ.). Όσον αφορά τις σκληρές επιφάνειες οι οποίες βρίσκονται σε υδατικό μέσο οι λέξεις αποικισμός και βιορύπανση ή ρύπανση μπορούν να είναι συνώνυμοι. Ο όρος που έχει επικρατήσει διεθνώς είναι βιορύπανση (biofouling).

Ο όρος αυτός εμπεριέχει το συνθετικό βιο- με την οποία υπονοείται μια βιολογική διαδικασία ζωντανών οργανισμών προκειμένου να γίνει διάκριση από άλλου είδους επιστρώσεων.

Η βιορύπανση (biofouling) αποτελεί δυναμική διαδικασία προσκόλλησης, συσσώρευσης και ανάπτυξης στοιχείων (θαλάσσιας) χλωρίδας και πανίδας σε οποιαδήποτε φυσική ή τεχνητή επιφάνεια. Αυτή η ανεπιθύμητη εγκατάσταση μικρο- και μακροοργανισμών σε επιφάνειες όπως οι γάστρες των πλοίων αποτελεί ένα διαχρονικό μείζον περιβαλλοντικό και οικονομικό ζήτημα για το ναυτιλιακό χώρο.

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται πολύ έντονα οι συνέπειες της βιορύπανσης στα ύφαλα των πλοίων.



Εικόνα 1: Χαρακτηριστικό παράδειγμα του φαινομένου της βιορύπανσης



Εικόνα 2: Χαρακτηριστικό παράδειγμα του φαινομένου της βιορύπανσης σε πλοίο μεταφοράς ξηρού φορτίου

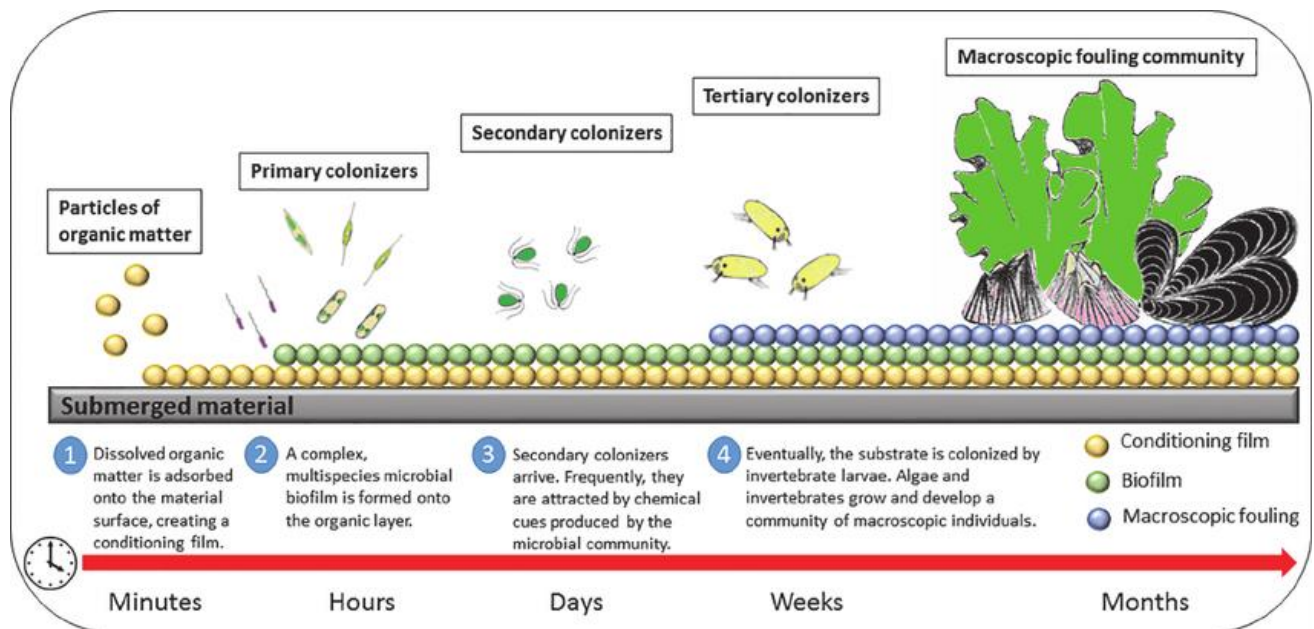
2.2.1 Η βιορύπανση ως φυσικό φαινόμενο (Μηχανισμός βιορύπανσης)^[01,02,03,04]

Κάθε στερεό υλικό, κινούμενο ή στατικό, που βυθίζεται στη θάλασσα, υπόκειται σε αποικισμό ή βιορύπανση από θαλάσσιους οργανισμούς. Το υλικό μπορεί να είναι μέταλλο, πέτρα, ξύλο, πλαστικό κ.λπ. και συμπεριλαμβάνει κατασκευές όπως τα ύφαλα των πλοίων, κλωβούς ιχθυοκαλλιεργειών, λιμενικά έργα, εξέδρες, δίκτυα, πετρελαιοαγωγούς, σημαδούρες, αγωγούς ψύξης θερμοηλεκτρικών εργοστασίων κ.λπ.

Η αντιμετώπιση της βιορύπανσης επιφανειών προϋποθέτει σε πρώτη φάση την αναγνώριση και κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν το φαινόμενο. Η διεργασία της βιορύπανσης αποτελεί μία δυναμική διαδικασία επιφανειακού αποικισμού από χιλιάδες μικροοργανισμούς.

Ο μηχανισμός της βιορύπανσης αποτελείται από τέσσερα βασικά στάδια όπως αναφέρεται παρακάτω και συνοψίζεται στο *Σχήμα 1*.

Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί επίσης ότι η βιορύπανση ως φυσικό φαινόμενο δεν είναι απολύτως κατανοητό καθώς οι μικροοργανισμοί που εμπλέκονται στο φαινόμενο αυτό θεωρείται ότι ξεπερνούν τους 4000 και επομένως είναι δύσκολο να μελετηθεί ο καθένας από αυτούς ξεχωριστά.



Σχήμα 1: Μηχανισμός Βιορύπανσης-Ανάπτυξη μικροοργανισμών

Ο αποικισμός αυτός έχει τέσσερα στάδια ^[07]

1. Από τη στιγμή της βύθισής τους στο νερό, τα ύφαλα συσσωρεύουν οργανική ύλη και μόρια που προϋπάρχουν στο νερό, όπως πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες. Αυτό είναι το πρώτο στάδιο του αποικισμού, που ξεκινάει δευτερόλεπτα μετά τη βύθιση, σταθεροποιείται εντός λίγων ωρών και προετοιμάζει την επιφάνεια για τα επόμενα στάδια.

2. Αμέσως μετά, στο δεύτερο στάδιο, μικροσκοπικοί οργανισμοί, όπως βακτήρια και μικροφύκη (κυρίως διάτομα), αποικίζουν την επιφάνεια, εκκρίνουν οργανικές ουσίες (κυρίως πολυσακχαρίτες) και δημιουργούν ένα κολλώδες στρώμα (βιοφίλμ) ^[07].

3. Η κολλώδης υφή του βιοφίλμ και η τραχύτητα της επιφάνειας λόγω της ύπαρξης της μικροβιακής κοινότητας διευκολύνει την προσκόλληση και άλλων, πολυπλοκότερων

οργανισμών, όπως μύκητες και πρωτόζωα. Η μετάβαση από το βιοφίλμ σε μια πιο σύνθετη βιοκοινότητα που περιλαμβάνει πρωτογενείς παραγωγούς (φυτικούς οργανισμούς), καταναλωτές, θηρευτές και αποικοδομητές εγκαινιάζει το τρίτο στάδιο του αποικισμού.

4. Το τέταρτο στάδιο περιλαμβάνει την επικράτηση οστρακοειδών και μακροφυκών (πολυκύτταρων φυτικών οργανισμών). Τα οστρακοειδή περιλαμβάνουν μύδια, πολύχαιτους 11 κ.ά. Τα μακροφύκη περιλαμβάνουν διάφορα είδη χλωροφυκών (π.χ. *Enteromorpha*) και φαιοφυκών (π.χ. *Ectocarpus*).

Υπολογίζεται ότι 4.000-5.000 φυτικά και ζωικά είδη μπορεί να συμμετέχουν σε τέτοιες διαδικασίες. Η βιολογική ρύπανση των υφάλων (fouling) από θαλάσσιους οργανισμούς παίρνει διάφορες κοινές ονομασίες, όπως φυκιάδα, γλίτσα και στρειδώνια.

Εκτιμάται ότι ένα πλοίο που δεν προστατεύεται από τη βιολογική ρύπανση μπορεί να συσσωρεύσει 150 kg/m² οργανισμών σε λιγότερο από έξι μήνες στη θάλασσα (International Maritime Organization - IMO, 1999). Για ένα VLCC (Very Large Crude Carrier) με 40.000 m² υποθαλάσσια επιφάνεια, αυτό σημαίνει 6.000 τόνους οργανισμών. Γίνεται εύκολα αντιληπτό λοιπόν σε τι βαθμό μπορεί αυτό να επηρεάσει την κίνηση των πλοίων στη θάλασσα.

Η έκταση της βιορύπανσης στα πλοία δεν εξαρτάται μόνο από το χρόνο ακινησίας του πλοίου στο λιμάνι ή την ταχύτητα του πλου στη θάλασσα. Η φύση των υδάτων που συναντάει το πλοίο, η οποία είναι συνάρτηση των τοπικών γεωγραφικών ιδιομορφιών, αποτελεί ένα από τους σημαντικότερους παράγοντες της έκτασης του φαινομένου της βιορύπανσης.

2.2.2 Επιπτώσεις της βιορύπανσης στην τραχύτητα των υφάλων (ενεργειακή αποδοτικότητα των πλοίων)

Όταν ένα σώμα κινείται μέσα σε ένα ομοιογενές ρευστό (όπως το νερό ή ο αέρας), αντιμετωπίζει δυνάμεις που αντιτίθενται στην κίνησή του. Για τα πλοία, οι βασικές συνιστώσες της αντίστασης περιλαμβάνουν την τριβή των υφάλων με το νερό, την αντίσταση από τους κυματισμούς που προκαλεί το πλοίο, την αντίσταση από τις δίνες στην πρύμνη του πλοίου και από τα παρελκόμενα του πλοίου.

Ένα πετρελαιοφόρο που πλέει με την ταχύτητα σχεδιασμού χρησιμοποιεί μεγάλο ποσοστό καυσίμου για να υπερβεί την αντίσταση τριβής. Αντίθετα, για τα fineform ταχύπλοα σκάφη η αντίσταση κυματισμού είναι σημαντικότερη. Σε γενικές γραμμές πάντως, στα πλοία επικρατεί η αντίσταση της τριβής, η οποία επηρεάζεται δραματικά από την τραχύτητα της επιφάνειας που βρίσκεται σε επαφή με τη ροή του νερού.


Η τραχύτητα των υφάλων ενός πλοίου κατά την παράδοση μπορεί να είναι μόλις 75 μm και αργότερα στον κύκλο ζωής του να πηγαίνει για δεξαμενισμό με τραχύτητα 250 μm. Γενικά, η τραχύτητα, ακόμα και με καλή συντήρηση, αυξάνεται με ρυθμό 10-25 μm ανά έτος. Έχει υπολογιστεί ότι για κάθε αύξηση της τραχύτητας των υφάλων κατά 10-20 μm η αντίσταση τριβής αυξάνεται κατά 0,5% για fineform πλοία σε υψηλές ταχύτητες.

Γενικά, η επιφανειακή τραχύτητα των υφάλων διαχωρίζεται σε φυσική και βιολογική (Πίνακας 1). Επιπλέον, ανάλογα με το μέγεθος κατατάσσεται σε μικρο-τραχύτητα (<1 mm) και μακρο-τραχύτητα (>1 mm).

Η φυσική μικροτραχύτητα αυξάνεται από μηχανική βλάβη ή ανεπάρκεια του επιχρίσματος (ξεφλούδισμα, δημιουργία φυσαλίδων, ράγισμα, ακαθαρσίες στο επιχρίσμα κ.λπ.). Επίσης επηρεάζεται από την ακατάλληλη προετοιμασία της επιφάνειας πριν το βάψιμο και/ή την πλημμυρή εφαρμογή του επιχρίσματος. Μετά τον πρώτο δεξαμενισμό και την αντικατάσταση του υφαλοχρώματος μπορεί να παρατηρηθεί επιφανειακή τραχύτητα

250 μm ή και περισσότερο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα 3-4% μεγαλύτερη κατανάλωση καυσίμου σε σχέση με την κατανάλωση κατά την παράδοση του πλοίου. Συνεπώς, οι επιπτώσεις από την πλημμυρή συντήρηση του υφαλοχρώματος μπορεί να είναι σημαντικότερες όσον αφορά την τριβή των υφάλων με το νερό. Γι' αυτό, κατά τον δεξαμενισμό ενός πλοίου πρέπει να δίνεται η δέουσα προσοχή ώστε να χρησιμοποιείται υφαλόχρωμα κατάλληλων προδιαγραφών, ενώ επίσης η προετοιμασία της επιφάνειας για βαφή και η βαφή θα πρέπει να επιτελούνται από καλά εκπαιδευμένο προσωπικό και να γίνεται ποιοτικός έλεγχος.

Πίνακας 1: Τύποι επιφανειακής τραχύτητας στα ύφαλα των πλοίων.

	Φυσική τραχύτητα	Βιολογική τραχύτητα (βιορύπανση)
Μάκρο (>1 mm)	Σημεία συγκόλλησης, κυματισμός ελασμάτων, σημαντική διάβρωση ελασμάτων.	Ζωικοί οργανισμοί, όπως μύδια και πολύχαιτοι. Φυτικοί οργανισμοί, όπως μακροφύκη.
Μίκρο (<1 mm)	Κακή κατάσταση επιχρίσματος, ελάσσων διάβρωση, κατατομή επιφάνειας ασαλιού.	Κολλώδες στρώμα (slime), μικροφύκη.

Η βιολογική τραχύτητα επίσης επιδρά στην τριβή. Εκτιμήσεις για πλοία ελαφρού εκτοπίσματος fineforn δείχνουν ότι ένα ελαφρύ κολλώδες στρώμα (slime) που καλύπτει όλη την επιφάνεια των υφάλων μπορεί να αυξήσει την ολική αντίσταση κατά 7-9%, ενώ ένα βαρύ στρώμα κατά 15-18%. Μικρά οστρακόδερμα και φύκια αυξάνουν την αντίσταση κατά 20-30%.

Συνεπώς, το ζητούμενο είναι η κατάλληλη προετοιμασία της επιφάνειας πριν τη βαφή και η επιλογή ενός υφαλοχρώματος που θα δημιουργεί μια λεία επιφάνεια και θα προστατεύει τα ύφαλα από τη βιορύπανση.

Στον Πίνακα 2 συνοψίζονται το κόστος και λοιπές παράμετροι της χρήσης υφαλοχρωμάτων.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά της εφαρμογής υφαλοχρώματος στα ύφαλα του πλοίου.

Εξοικονόμηση	Με ένα επίχρισμα καλής ποιότητας που εφαρμόζεται παράλληλα με κατάλληλο πρόγραμμα καθαρισμού/συντήρησης υφάλων μπορεί να εξοικονομηθεί 3-4% καύσιμο. Επαναβαφή μιας τραχιάς επιφάνειας εξοικονομεί 10-12% στο κόστος καυσίμου.
Τύπος πλοίου	Όλα τα πλοία.
Νέο/Υπάρχον	Όλα τα πλοία.
Κόστος	Πλήρης καθαρισμός με ψηγματοβολή, εφαρμογή αντιδιαβρωτικού στρώματος ασαριού και καλής ποιότητας υφαλοχρώματος: 10 \$/m ² ή περίπου 300.000 \$ για ένα τυπικό VLCC.

Μεταξύ των δεξαμενισμών μπορεί να γίνεται υποθαλάσσιος καθαρισμός του πλοίου για να απομακρυνθούν τυχόν επικαθήσεις. Ο σωστός καθαρισμός απομακρύνει τα ίχνη της βιορύπανσης και δεν απομακρύνει ούτε καταστρέφει το υφαλόχρωμα.

Το κόστος και λοιπές παράμετροι του καθαρισμού των υφάλων συνοψίζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά του καθαρισμού των υφάλων του πλοίου.

Εξοικονόμηση	Καθαρισμός ελαφριού κολλώδους στρώματος μπορεί να οδηγήσει σε 7-9% μείωση στην κατανάλωση καυσίμου. Καθαρισμός βαρέως κολλώδους στρώματος μπορεί να οδηγήσει σε 15-18% μείωση στην κατανάλωση καυσίμου. Ο καθαρισμός μακρο-βιορύπανσης εξοικονομεί 20-30% καυσίμου.
Τύπος πλοίου	Όλα τα πλοία.
Νέο/Υπάρχον	Σε υπηρεσία.
Κόστος	Κόστος καθαρισμού υφάλων από δύτες ή ρομποτικά περίπου 1,5-2,5 \$/m ² ή περίπου 50.000 \$ για ένα VLCC, αν καθαριστεί όλη η επιφάνεια. Το χαμηλότερο κόστος στην Άπω Ανατολή, το υψηλότερο στην Ευρώπη και την Αμερική.

Σύμφωνα με το Διεθνή Οργανισμό Ναυτιλίας (IMO) ο παγκόσμιος στόλος ο οποίος είναι υπεύθυνος για σχεδόν το 90% της μεταφοράς αγαθών μεταξύ των χωρών εκτιμάται ότι θα καταναλώνει περίπου μισό δισεκατομμύριο τόνους καυσίμων μέχρι το 2020. Προχωρώντας λίγο παραπέρα η απουσία ή μη επαρκής προστασία των υφάλων των πλοίων από το φαινόμενο της βιορύπανσης μπορεί να αυξήσει την κατανάλωση ενέργειας μέχρι και 70% συγκριτικά με ένα καλά προστατευμένο πλοίο. Αν αυτό μεταφραστεί σε εύκολα κατανοητούς όρους και μονάδες συμπεραίνουμε πως μια αποδοτική επικάλυψη θα μπορεί να εξοικονομήσει περί τα εκατόν πενήντα (150) δις. δολάρια και χωρίς να ληφθεί υπόψη τα έμμεσα κόστη που σχετίζονται από καθυστερήσεις στις μεταφορές και παραδόσεις επισκευές και συντήρηση σε ναυπηγεία.

Ένα επιπλέον σημείο που χρήζει προσοχής είναι η βιορύπανση της έλικας του πλοίου, που οδηγεί στην αύξηση της τραχύτητάς της και στην υποβάθμιση της απόδοσής της. Εκτιμάται ότι η αυξημένη τραχύτητα της προπέλας οδηγεί έως και σε 6% αύξηση της κατανάλωσης καυσίμων. Οι προπέλες συνήθως δεν επιχρίονται με κάποια βαφή. Περιέχουν χαλκό (τυπικά 70%), ο οποίος είναι τοξικός για πολλούς θαλάσσιους οργανισμούς. Δεν προστατεύει όμως από τη μικρο-βιορύπανση. Έτσι, μέσα σε ένα χρόνο σχηματίζεται βιορύπανση στην προπέλα, με διαφορετικούς ρυθμούς ανά περίπτωση (ταχύτητα πλοίου, περιοχές και βαθμός δραστηριότητας). Η αντιμετώπιση του φαινομένου γίνεται με τον καθαρισμό της προπέλας. Συνοπτικά, η διαχείριση της τραχύτητας της προπέλας παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.

Τα ανωτέρω κόστη θα πρέπει να συγκρίνονται με το μεγάλο όφελος από την εξοικονόμηση καυσίμων λόγω της μείωσης της τριβής του πλοίου. Για παράδειγμα, ένα πλοίο μεταφοράς εμπορευματοκιβωτίων 5000 TEU, με μέση ονομαστική ταχύτητα 24,5 κόμβους καταναλώνει περίπου 150 τόνους καυσίμου τη μέρα [09] Εάν υποθεθεί ότι το κόστος του ναυτιλιακού καυσίμου IFO380 ανέρχεται περίπου στα 200 \$ ανά μετρικό τόνο και ότι το πλοίο λειτουργεί επί 320 ημέρες τον χρόνο, θα έχει ετήσιο κόστος καυσίμων της τάξης των 9,6 εκ. \$. Εάν καταφέρει να μειώσει κατά 9% την κατανάλωση καυσίμου λόγω της αποτροπής της βιορύπανσης, τότε θα αποφύγει κόστος της τάξης των 864.000 \$ ετησίως.

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά του καθαρισμού της προπέλας του πλοίου.

Εξοικονόμηση	Καθαρισμός της προπέλας μπορεί να οδηγήσει σε 6% μείωση στην κατανάλωση καυσίμου.
Τύπος πλοίου	Όλα τα πλοία.
Νέο/Υπάρχον	Σε υπηρεσία.
Κόστος	Δύτες μπορούν να καθαρίσουν την προπέλα μέσα σε 3-4 ώρες, με κόστος 3.000 \$ στην Άπω Ανατολή και διπλάσιο στην Ευρώπη.

Συνολικά, εκτιμάται ότι το κόστος από την επιπλέον κατανάλωση καυσίμου λόγω της αυξημένης τριβής από τη βιορύπανση είναι πολύ μεγαλύτερο από το κόστος καθαρισμού των υφάλων και της προπέλας και εφαρμογής και συντήρησης του υφαλοχρώματος ^[07].

Συνεπώς, οι σχετικές διαδικασίες συμφέρουν οικονομικά τους πλοιοκτήτες, έχουν δε το επιπλέον πλεονέκτημα ότι μειώνουν αφενός τις εκπομπές επιβλαβών ατμοσφαιρικών ρύπων, αφετέρου τη μεταφορά βιοεισβολέων στο θαλάσσιο περιβάλλον.

3. Εφαρμοζόμενες τεχνολογίες για την αντιμετώπιση του φαινομένου της βιορύπανσης

3.1 Εισαγωγή

Τα υφαλοχρώματα με αντιβιοεπιστρωτική δράση αποτελούν την τελευταία ρύπανση ή επικάλυψη που εφαρμόζεται στις γάστρες των πλοίων. Προηγείται αρχικά η ρύπανση που παρέχει αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στη μεταλλική βάση του πλοίου ενώ συχνά για λόγου συνοχής αλλά και όταν τα αστάρια περιέχουν συστατικά που επιδρούν αρνητικά στη καλή εφαρμογή του αντιβιοεπιστρωτικού χρώματος χρησιμοποιείται και μια ενδιάμεση ρύπανση (tie coat) μεταξύ του αντιδιαβρωτικού ασταριού (primer) και της εξωτερικής επικάλυψης (top coat) ^[08].

Οι επικαλύψεις με αντιβιοεπιστρωτική δράση καθώς και άλλες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για να εμποδίσουν ή να επιβραδύνουν το φαινόμενο ανάπτυξης μικροοργανισμών κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το μηχανισμό δράσης τους. Η κατανόηση αυτών των διαφορετικών τεχνολογιών είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη νέων πιο αποτελεσματικών αλλά και συμβατών με την διεθνή νομοθεσία που διέπει τον κλάδο της ναυτιλίας.

Ιστορικά οι άνθρωποι έχουν ανακαλύψει και εφεύρει διάφορους τρόπους για να εμποδίσουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών στο κήτος των πλοίων.

Στη σημερινή εποχή οι διακρίνονται δύο κατηγορίες :

- Βιοκτόνες επικαλύψεις που απαγορεύουν ή επιβραδύνουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών χρησιμοποιώντας χημικά ενεργές ενώσεις.
- Μη τοξικές επικαλύψεις οι οποίες περιορίζουν την ανάπτυξη ή ευνοούν την απελευθέρωση των εγκατεστημένων μικροοργανισμών χωρίς να περιλαμβάνουν κάποια χημική αντίδραση ^[04].

Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον και πολλά υποσχόμενο στο μέλλον παρουσιάζει η ανάπτυξη επικαλύψεων ενζυμικής βάσης από τις αρχές του 2000 ^[05].

3.2 Βιοκτόνες επικαλύψεις

3.2.1 Βιοκτόνα ^[05]

Σήμερα λίγα είναι τα βιοκτόνα που συνδυάζουν τα απαραίτητα χαρακτηριστικά έτσι ώστε να αποτελούν αποτελεσματικούς και ασφαλείς αντιβιοεπιστρωτικούς παράγοντες. Ο υδράργυρος το αρσενικό και οι ενώσεις τους είναι δύο παραδείγματα που ενώ είναι αποτελεσματικοί, η χρήση τους έχει απαγορευτεί λόγω περιβαλλοντικών συνεπειών και κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία. Το ενδεχόμενο τα βιοκτόνα που θα χρησιμοποιηθούν να έχουν δυσμενείς επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία λαμβάνεται πλέον σοβαρά υπόψη επομένως η λίστα με τους διαθέσιμους αντιβιοεπιστρωτικούς παράγοντες να συρρικνώνεται.

Ο παρακάτω Πίνακας παρουσιάζει μερικούς από τους ήδη χρησιμοποιούμενους καθώς και νέους ενδεχομένως για χρήση στο μέλλον οι οποίοι ακόμη δεν αναφερθεί στην Οδηγία για Βιοκτόνα Προϊόντα της Ευρωπαϊκής Ένωσης (98/8/EC) (Biocidal Products Directive) ^[04].

Όλα τα παρακάτω ποικίλουν όσον αφορά τον τρόπο δράσης τους τις τοξικολογικές ιδιότητες και την αντοχή τους στο περιβάλλον. Γενικά τα οργανικά βιοκτόνα χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά βιοκτόνα για να βελτιώσουν το ενεργό φάσμα των συνθέτων του χαλκού.

Επιπλέον, συνεχώς ερευνώνται και φιλικές προς το περιβάλλον εναλλακτικές για να ελεγχθεί η βιορύπανση μελετώντας φυσικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται από θαλάσσιους οργανισμούς για να προστατευθούν και οι ίδιοι όπως τα κοράλια, οι σπόγγοι και η μικροάλγη ^[27-28].

Η πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα να βρεθεί ένα φυσικό προϊόν το οποίο εκπληρώνει τα κριτήρια της χαμηλής τοξικότητας ευρύ φάσμα δράσης καθώς και εύκολο και οικονομικό στην παραγωγή είναι ο κύριος λόγος που αρκετά ακόμη δεν έχουν γίνει εμπορεύσιμα ^[04].

Πίνακας 5: Βιοκτόνα που χρησιμοποιούνται σε υφαλοχρώματα

Βιοκτόνο (Biocide)	Εναλλακτική Ονομασία (Alternative name)	CAS number
Copper (Χαλκός)		7440-50-8
Dicopper oxide (cuprous oxide)		1317-39-1
Copper thiocyanate		1111-67-7
Bis(1-hydroxy-1H-pyridine-2-thionate-O,S) copper	Copper pyrithione	14915-37-8
Zinc complex of 2-mercaptopyridine-1-oxide	Zinc pyrithione	13463-41-7
N-dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-Nphenylsulfamide	Dichlofluanid, preventol	1085-98-9
N-dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N-ptolylsulfamide	Tolylfluanid, Preventol	731-27-1
4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one	Sea-Nine211, Kathon287T	64359-81-5
Zinc ethylene bisdithiocarbamate	Zineb	12122-67-7
N'-tert-butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine	Irgarol 1051, Cybutryne	28159-98-0
Triphenylboron pyridine complex ¹	TPBP	971-66-4
2-(p-chlorophenyl)-3-cyano-4-bromo-5-trifluoromethyl Pyrrole ¹	Tralopyril, Econeal	122454-29-9
N-[(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)methyl]-8-methylnon-6-enamide ¹	Capsaicin	404-86-4
4-[1-(2,3-dimethylphenyl)ethyl]-3H-imidazole ¹	Medetomidine, Selektopel	86347-14-0

¹Νέα υποψήφια βιοκτόνα

3.2.2 Υφαλοχρώματα Αδιάλυτης μήτρας (Insoluble matrix paints)

Τα υφαλοχρώματα αδιάλυτης μήτρας (insoluble matrix paints) ή υφαλοχρώματα επαφής (contact paints) ή σκληρά υφαλοχρώματα (hard paints) χρησιμοποιούν υψηλού μοριακού βάρους μήτρες, όπως ακρυλικές, βινυλικές, εποξειδικές ή χλωριωμένες ρητίνες με κύριο χαρακτηριστικό τη μη διαλυτότητα στο θαλασσινό νερό^[04]. Εξάλλου, σημαντικά χαρακτηριστικά τους αποτελούν οι εξαιρετικές μηχανικές τους ιδιότητες (από τις οποίες προκύπτει ο χαρακτηρισμός «σκληρά υφαλοχρώματα») καθώς και η ικανότητά τους για ενσωμάτωση μεγάλων ποσοτήτων τοξικών ενώσεων^{[04][08]}.

Οι τοξικές ενώσεις διασπείρονται στη μήτρα και αποδεσμεύονται σταδιακά από το υφαλόχρωμα. Η αδιάλυτη φύση της μήτρας σε συνδυασμό με τη συνεχή αποδέσμευση των δραστικών ενώσεων δημιουργεί πόρους τους οποίους υπερκαλύπτει το νερό εισχωρώντας βαθύτερα στο υφαλόχρωμα. Έτσι, όσο ξεπλένεται εσωτερικά η μήτρα, το νερό διαλύει τις τοξικές ενώσεις που βρίσκονται βαθύτερα. Φυσικά, το προφίλ αποδέσμευσης των τοξικών ενώσεων μεταβάλλεται παρουσιάζοντας δραματική ελάττωση σε συνάρτηση με το χρόνο^{[04][08]}. Αυτό το γεγονός ισοδυναμεί με χαμηλότερη αποτελεσματικότητα του υφαλοχρώματος σε βάθος χρόνου αφού ελαττώνεται η αντιβιοεπιστρωτική του ικανότητα ξεπερνάει τους 18 μήνες^{[04][08][24]}. Στη χαμηλότερη αποτελεσματικότητα συμβάλλει και η τραχύτητα του υφαλοχρώματος μετά την εισχώρηση του νερού βαθύτερα^{[04][08]}. Έτσι, καθίσταται ευκολότερη η εγκατάσταση μικροοργανισμών, οι οποίοι με τη σειρά τους σχηματίζουν ένα επιπλέον εμπόδιο-αντίσταση στη διάχυση των εναπομεινάντων τοξικών ενώσεων^{[04][08]}.

3.2.3 Υφαλοχρώματα Διαλυτής μήτρας (Soluble matrix paints)

Το χαρακτηριστικό των υφαλοχρωμάτων διαλυτής μήτρας είναι ότι η μήτρα και το βιοκτόνο διαλύονται και απελευθερώνονται ταυτόχρονα στο νερό.

Τα υφαλοχρώματα διαλυτής μήτρας (soluble matrix paints) ή διαβρώσιμα υφαλοχρώματα (erodible paints) ή αφαιρετικά υφαλοχρώματα (ablative paints) κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας συνήθως ως συνδετικό μέσο κολοφώνιο και παράγωγά του^{[04][08]}. Η μήτρα είναι υδατοδιαλυτή, μη τοξική και περιέχει μεγάλες ποσότητες βιοκτόνων δισπαρμένες στο υφαλόχρωμα. Σε αυτά τα υφαλοχρώματα ενσωματώνονται τοξικές χρωστικές όπως οξειδία του χαλκού, του σιδήρου και του ψευδαργύρου.

Η εμβάπτιση ενός τέτοιου υφαλοχρώματος σε θαλασσινό νερό ισοδυναμεί με ταυτόχρονη διάλυση και αποδέσμευση μήτρας και βιοκτόνων.

Ο αποτελεσματικός χρόνος ζωής τους είναι περιορισμένος και διαρκεί περίπου 12 έως 15 μήνες^{[04][08]}. Αυτό οφείλεται στους υψηλούς ρυθμούς αποδέσμευσης και διάβρωσης στα πρώτα στάδια μετά την εμβάπτιση στο θαλασσινό νερό, οι οποίοι οδηγούν μακροπρόθεσμα σε δραματική ελάττωση των ρυθμών αποδέσμευσης.

Το κυριότερο πλεονέκτημα τους είναι ότι μπορούν να εφαρμοστούν σε λεία ασφαλούχα αστάρια αλλά ο ρυθμός διάβρωσης τους αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της ταχύτητας του σκάφους όταν η υπάρχουσα ρητίνη είναι πάνω από μια συγκεκριμένη τιμή^[05].

3.2.4 Ablative Paints (Αφαιρετικά Υφαλοχρώματα)

Τα αφαιρετικά υφαλοχρώματα είναι ουσιαστικά υποκατηγορία των υφαλοχρωμάτων διαλυτής μήτρας γι' αυτό και πολλές φορές αναφέρονται μαζί. Έχουν βελτιωμένους μηχανισμούς διάλυσης που τα καθιστούν αποτελεσματικά μέχρι και 36 μήνες ^[05]. Οι πολυμερικές επικαλύψεις ελεγχόμενης αποδέσμευσης (Controlled Depletion Polymer Coatings ή CDP) είναι ένα παράδειγμα αυτών των υφαλοχρωμάτων.

Το συνδετικό μέσο (binder) ενισχύεται με συνθετική οργανική ρητίνη η οποία είναι πιο ανθεκτική στην υδρόλυση συγκριτικά με τα παράγωγα του κολοφωνίου ^[05]. Τα CDP υφαλοχρώματα αυξάνουν τον αποτελεσματικό χρόνο ζωής έως και τους 36 μήνες. Επομένως, διπλασιάζουν ή ακόμα και τριπλασιάζουν το χρόνο ζωής του υφαλοχρώματος σε σύγκριση με τις απλές επικαλύψεις κολοφωνίου. Σε επαφή με το θαλασσινό νερό τα βιοκτόνα διαλύονται μαζί με το υδατοδιαλυτό μέσο και ξεπλένονται από το θαλασσινό νερό ^[20]. Η διαφορά μεταξύ των αφαιρετικών υφαλοχρωμάτων και των αυτοκαθαριζόμενων είναι ότι ο μηχανισμός των αφαιρετικών είναι η ενυδάτωση και η διάλυση και όχι η υδρόλυση.

Βασικό πλεονέκτημα αυτών των υφαλοχρωμάτων αποτελεί η καλή συνάφεια με ασφαλικής βάσης αστάρια. Στα μειονεκτήματά του συγκαταλέγονται η ευαισθησία των ρητινών στην οξειδωση. Επομένως, πρέπει να αποφεύγεται η επαφή του υφαλοχρώματος με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Ακόμα, η σχετικά αδύναμη αντιβιοεπιστρωτική δράση τους σε στατικές συνθήκες τα καθιστά ακατάλληλα για βραδέως κινούμενα πλοία ή για πλοία με μεγάλες περιόδους αδράνειας.

3.2.5 Αυτοκαθαριζόμενα συμπολυμερικά υφαλοχρώματα (Self Polishing Copolymers)

Η πιο επιτυχημένη στρατηγική σε ολόκληρη την ιστορία ανάπτυξης υφαλο-χρωμάτων με αντιβιοεπιστρωτικές ιδιότητες είναι οι αυτοκαθαριζόμενες επικαλύψεις οι οποίες εφευρέθηκαν βασιζόμενες σε ακρυλικά και μεθακρυλικά συμπολυμερή στα τέλη της δεκαετίας του '60 ^[20].

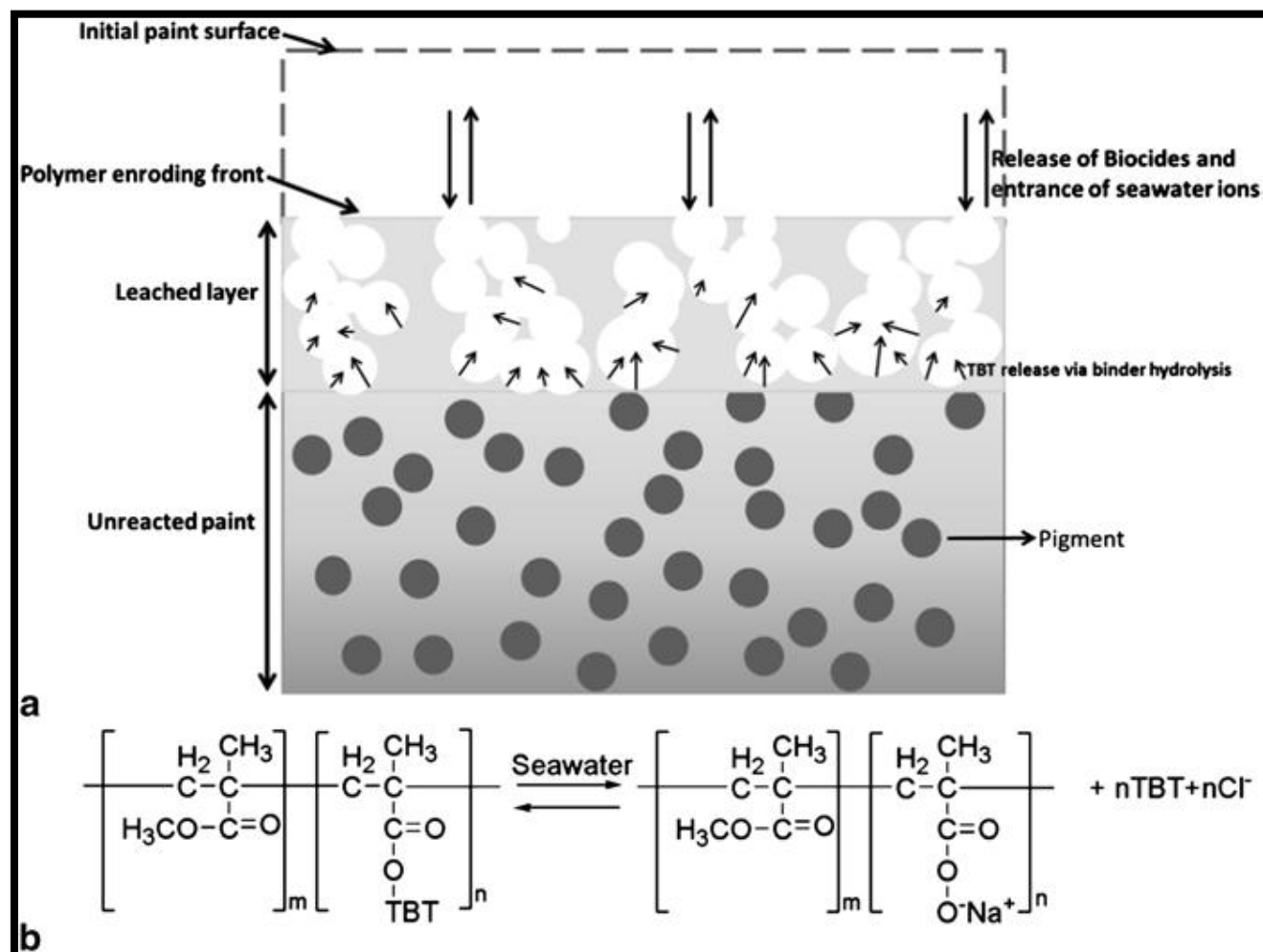
Οι αυτοκαθαριζόμενες συμπολυμερικές επικαλύψεις (self-polishing copolymer –SPC-coatings) βασίζονται σε ακρυλικά ή μεθακρυλικά συμπολυμερή τα οποία είναι εύκολα υδρολύσιμα στο θαλασσινό νερό. Τα συμπολυμερή αναμιγνύονται με βιοκτόνα σχηματίζοντας μία λεία επικάλυψη με αντιβιοεπιστρωτική δράση .

Ο ελεγχόμενος ρυθμός διάβρωσης/υδρόλυσης της πολυμερικής μήτρας ισοδυναμεί με ελεγχόμενο ρυθμό αποδέσμευσης/έκπλυσης των βιοκτόνων. Επομένως, ο μηχανισμός υδρόλυσης του συνδετικού μέσου καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την αντιβιοεπιστρωτική ικανότητα του υφαλοχρώματος. Εκτός των τοξικών οργανικών ενώσεων, οι SPC επικαλύψεις περιλαμβάνουν τοξικές χρωστικές όπως το οξείδιο του χαλκού Cu₂O, οπότε παρουσιάζουν αξιόλογη αντιβιοεπιστρωτική δράση και αντίστοιχα ευρύ πεδίο εφαρμογής.

Τα συμπολυμερή βάσεως πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) που χρησιμοποιούνται σήμερα βασίζονται στη τεχνολογία των τύπου TBT-SPC υφαλοχρωμάτων, ωστόσο ο τριβουτυλοκασιτέρος (TBT) αντικαθίσταται στις εστερικές ομάδες από άλλους υποκαταστάτες βασιζόμενους στο Cu, το Si και τον Zn λόγω του γεγονότος ότι ο Διεθνής

Οργανισμός Ναυτιλίας [International Maritime Organization (IMO)] συμφώνησε σε απαγόρευση των οργανικών που περιέχουν κασσίτερο σε υφαλοχρώματα πλοίων το 2003.

Ο μηχανισμός δράσης τους είναι παρόμοιος με τα υφαλοχρώματα που περιέχουν κασσίτερο. Τα περισσότερα από αυτά τα χρώματα βασίζονται σε ακρυλικά πολυμερή που δύναται να υποστούν υδρόλυση ή ιοντοεναλλαγή. Οι Yonehara et al. έφτιαξαν ένα νέο χρώμα βασισμένο στον ψευδάργυρο (Zn) και βρήκαν ότι τα πολυμερή υφίστανται υδρόλυση με την εμβάπτιση στο νερό με μηχανισμό ιοντοεναλλαγής [25].



Σχήμα 2 : Τρόπος λειτουργίας – αντίδραση υδρόλυσης Αυτοκαθαριζόμενων συμπολυμερικών υφαλοχρωμάτων

Αυτά τα χρώματα λειτουργούν με τον παρακάτω μηχανισμό όταν βυθίζονται στο νερό:

➤ Το θαλασσινό νερό διαχέεται εντός της επικάλυψης οδηγώντας σε διάλυση των υδατοδιαλυτών σωματιδίων με βιοκτόνο δράση. Η συμπολυμερική μήτρα παρουσιάζει υδρόφοβη συμπεριφορά, επομένως αποτρέπεται η μαζική διείσδυση του νερού στο υφαλόχρωμα. Επιπρόσθετα, δυσχεραίνεται η πλήρωση των πόρων, οι οποίοι δημιουργούνται μετά την διάλυση των υδατοδιαλυτών σωματιδίων της βαφής, με νερό.

➤ Η χαρακτηριστική εστερική ομάδα είναι υδρολυτικά ασταθής κάτω από ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες όπως αυτές του θαλασσινού νερού. Βραδύς και ελεγχόμενος ρυθμός υδρόλυσης της συμπολυμερικής μήτρας λαμβάνει χώρα με την αντιστρεπτή αντίδραση που παρουσιάζεται στο *Σχήμα 2*.

➤ Όσο αυξάνεται το χρονικό διάστημα μετά την εμφάνιση του υφαλοχρώματος στο θαλασσινό νερό, μεγεθύνεται και ο κενός χώρος (πορώδες) εξαιτίας της διάλυσης των υδατοδιαλυτών σωματιδίων της βαφής. Το τελευταίο γεγονός οδηγεί σε αύξηση της ψαθυρότητας της επικάλυψης καθώς και σε ευκολότερη διάβρωσή της από το θαλασσινό νερό. Τελικά, παρατηρείται αυθόρμητη αφαίρεση του ψαθυρού φιλμ και ανάδειξη βαθύτερων ανέγγιχτων στρωμάτων πλούσιων σε συστατικά με αντιβιοεπιστρωτική δράση (φαινόμενο αυτοκαθαρισμού).

Η διαφοροποίηση μεταξύ των υφαλοχρωμάτων διαλυτής μήτρας και των αυτοκαθαριζόμενων συμπολυμερικών επικαλύψεων είναι ότι στη πρώτη περίπτωση ο αντιβιοεπιστρωτικός μηχανισμός βασίζεται στην ενυδάτωση και διάλυση της πολυμερικής μήτρας, ενώ στη δεύτερη περίπτωση βασίζεται στην ελεγχόμενη υδρόλυση του συμπολυμερικού συνδετικού μέσου.

Ο ρυθμός αποδέσμευσης των βιοκτόνων στις SPC επικαλύψεις είναι συνάρτηση του βαθμού πολυμερισμού (μοριακό βάρος) της πολυμερικής μήτρας και του βαθμού υδροφιλικότητας/υδροφοβικότητας που παρουσιάζει, ο οποίος εξαρτάται από τον αριθμό και το είδος των υδρολύσιμων ομάδων εντός των συμπολυμερικών αλυσίδων.

Τα SPC υφαλοχρώματα παρουσιάζουν συνήθως ρυθμό καθαρισμού επικάλυψης της τάξης των 5 έως 20 μμ ετησίως οδηγώντας σε αυξημένους χρόνους ζωής που προσεγγίζουν τα 5 έτη ^[08] ^[09].

3.3 Μη τοξικές επικαλύψεις

Όταν άρχισε να γίνονται αντιληπτές οι βλαβερές επιπτώσεις της χρήσης βιοκτόνων σε υφαλοχρώματα το ενδιαφέρον της έρευνας στράφηκε στην ανάπτυξη μη τοξικών εναλλακτικών λύσεων οι οποίες δεν θα είχαν σαν βασική αρχή την απελευθέρωση τοξικών ενώσεων στο υδάτινο περιβάλλον.

Τρεις (3) γενικές στρατηγικές αναπτύχθηκαν :

- Επικαλύψεις διαμόρφωσης μικροτοπογραφίας (Engineered Microtopographical Surfaces)
- Επικαλύψεις απελευθέρωσης ρύπων (Fouling Release Coatings)
- Θαλάσσια φυσικά αντιρρυπαντικά (Marine Natural Antifoulants)

3.3.1 Επικαλύψεις διαμόρφωσης μικροτοπογραφίας (Engineered Microtopographical Surfaces)

Κάποιες μη τοξικές στρατηγικές βασίζονται στο να ελεγχθούν οι φυσικοχημικές, μηχανικές και τοπογραφικές ιδιότητες που έχουν σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των θαλάσσιων μικροοργανισμών και της επιφάνειας ^[11,12,14]. Η μελέτη επιφανειών που παρουσιάζουν καλά αντιρρυπαντικά χαρακτηριστικά κερδίζει συνεχώς έδαφος ^[11].

Οι επικαλύψεις διαμόρφωσης μικροτοπογραφίας (Engineered Microtopographical Surfaces) αποτελούν απόπειρες βιομιμητισμού των επιφανειακών χαρακτηριστικών θαλάσσιων μικροοργανισμών οι οποίοι δεν παρουσιάζουν φαινόμενα βιορύπανσης στην εξωτερική επιφάνειά τους. Στην πραγματικότητα αυτές οι επικαλύψεις έχουν σαν αφετηρία την ίδια τη φύση και τη λειτουργία των θαλάσσιων οργανισμών των οποίων το δέρμα δεν παρουσιάζει το φαινόμενο της βιορύπανσης καθ όλη τη διάρκεια της ζωής τους εξαιτίας της τοπογραφίας της επιφάνειας τους ^[17].

Η επιφάνεια θαλάσσιων οργανισμών από οστρακοειδή μέχρι και τα θηλαστικά όπως οι φάλαινες και οι καρχαρίες έχουν περίπλοκη επιφάνεια και με αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες δεν είναι βέβαια ακόμη ξεκάθαρο αν δεν επιτρέπουν την προσκόλληση ή ευνοούν την απελευθέρωση των μικροοργανισμών ή συνδυασμός και των δύο.

Τεχνητές επιφάνειες που έχουν κατασκευαστεί προσπαθώντας να αντιγράψουν αυτές των θαλάσσιων οργανισμών έχουν πολλά υποσχόμενα χαρακτηριστικά ^[18]. Η επιστημονική κοινότητα βρίσκεται σε διαρκή προσπάθεια να αναπαράγει αυτές τις επιφάνειες στο εργαστήριο με σκοπό μελλοντικά να καταστούν αποδοτικές τεχνολογίες αντιβιορύπανσης και εφαρμογή τους σε υφαλοχρώματα.

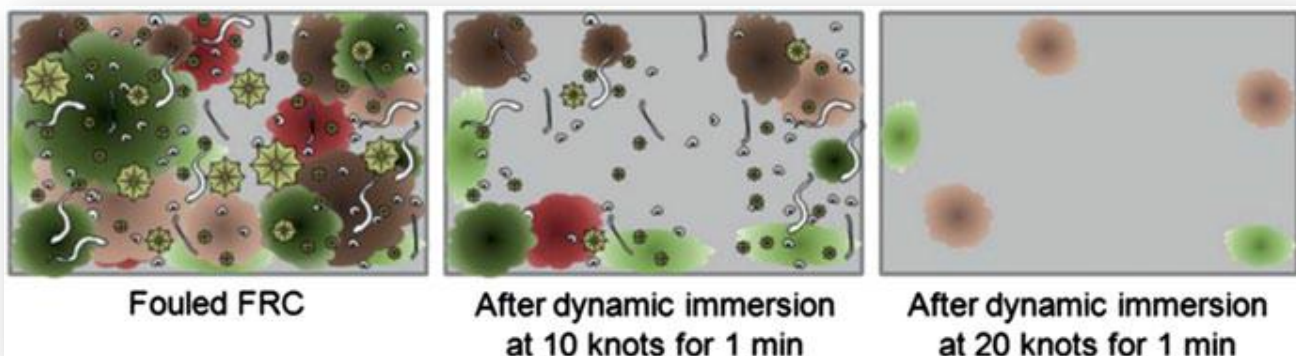
3.3.2 Επικαλύψεις απελευθέρωσης ρύπων

Οι επικαλύψεις απελευθέρωσης ρύπων (Fouling Release Coatings ή FRC) αποτελούν μία διαδεδομένη επιλογή μη τοξικών επικαλύψεων. Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται σε δύο πράγματα :

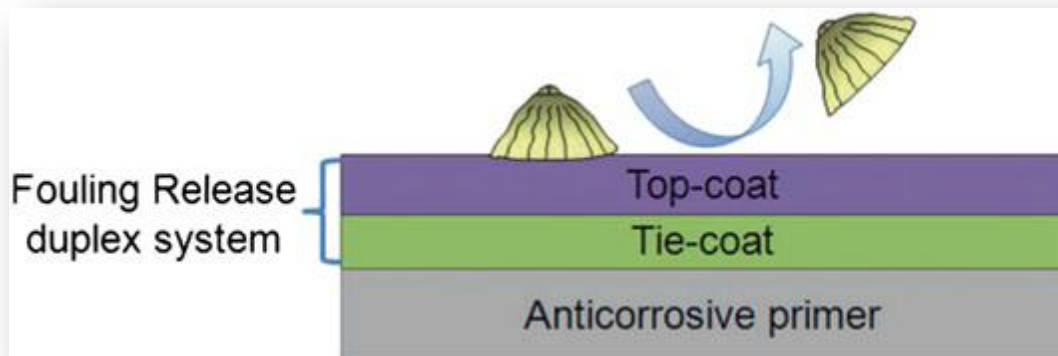
- στην ελαχιστοποίηση της πρόσφυσης μεταξύ οργανισμού και επιφάνειας, καθώς και
- στην ανάπτυξη τάσεων ικανών για να αφαιρέσουν τους ελαφρώς προσκολλημένους οργανισμούς της επιφάνειας.

Οι τάσεις απελευθέρωσης της βιορύπανσης αναπτύσσονται είτε αυθόρμητα κατά τη πλοήγηση του πλοίου (υδροδυναμικές τάσεις), οπότε λαμβάνει χώρα αυτοκαθαρισμός της επιφάνειας, είτε εκούσια με απλό μηχανικό καθαρισμό . Οι επικαλύψεις αυτές δεν εξαλείφουν τελείως την προσκόλληση μικροοργανισμών αλλά εμποδίζουν τη δυνατή προσκόλληση τους με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η έκπλυση τους με την ανάπτυξη υδροδυναμικών τάσεων κατά την κίνηση του πλοίου ^[30].

Οι αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες των επικαλύψεων απελευθέρωσης ρύπων παρουσιάζεται στις παρακάτω εικόνες όπου φαίνεται πως μια επιφάνεια μπορεί να αυτοκαθαριστεί σε διαφορετικές ταχύτητες.



Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση της ικανότητας για αυτοκαθαρισμό επικαλύψεων απελευθέρωση ρύπων



Εικόνα 4: Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος απελευθέρωσης ρύπων

Η ικανότητα μίας επιφάνειας για αυτοκαθαρισμό είναι συνάρτηση των επιφανειακών χαρακτηριστικών της (υδροφοβικότητα, επιφανειακή ενέργεια, τραχύτητα, μέτρο ελαστικότητας, πάχος ρύπανσης) και των αναπτυσσόμενων υδροδυναμικών τάσεων, οι οποίες εξαρτώνται από τη γεωμετρία του πλοίου, τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας και του μέσου πλεύσης, καθώς και της αναπτυσσόμενης ταχύτητας του πλοίου.

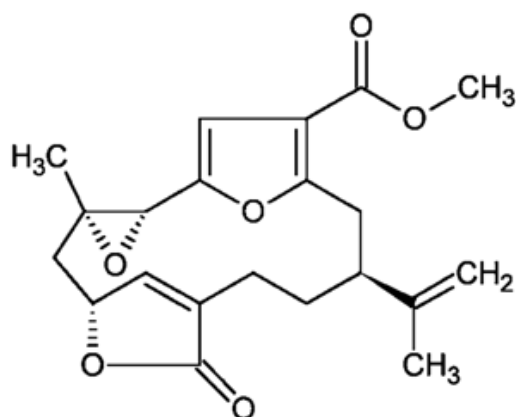
Οι κυριότεροι εκπρόσωποι των επικαλύψεων τύπου FR (fouling-release) είναι σιλικονούχα και φθοριωμένα πολυμερικά υλικά τα οποία παρουσιάζουν ικανοποιητικές ιδιότητες αυτοκαθαρισμού ^[27]. Περισσότερες πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά και τους μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού αυτών των υλικών διατίθενται στην αναφορά ^[27].

3.3.3 Θαλάσσια φυσικά αντιρρυπαντικά

Οι μελέτες σε θαλάσσιους οργανισμούς έχουν δείξει ότι ορισμένοι δευτεροταγείς μεταβολίτες δρουν περισσότερο ως παράγοντες αποτροπής ανάπτυξης βιορύπανσης παρά ως βιοκτόνα και επομένως αυτά τα φυσικά προϊόντα αποτελούν αντικείμενο έρευνας.

Η επιλογή αυτών των οργανισμών είναι σημαντική και πρέπει να εναρμονίζεται με το περιβάλλον. Τα προηγούμενα χρόνια η έρευνα κυρίως διεξήχθη στα *Ulva intestinalis* ^[21] και *Balanus amphitrite* ^[22]. Η τάση όμως σήμερα είναι να επεκταθεί η έρευνα σε ακόμη περισσότερους οργανισμούς καθώς και στον τρόπο δράσης τους ^[23]. Για τα ενεργά συστατικά που απομονώθηκαν και την απόδοσή τους μπορεί να κανείς να ανατρέξει στη σχετική βιβλιογραφία ^[24]. Μέχρι τώρα έχουν προκύψει περίπου 200 μικροοργανισμοί με διάφορους βαθμούς απόδοσης και η ανακάλυψη νέων πιθανόν ακόμη ισχυρότερων συνεχίζεται σε συνεργασία με την επιστήμη της βιολογίας ^[25].

Το παρακάτω σχήμα μας δείχνει ένα παράδειγμα φυσικού προϊόντος με αντιβιοεπιστρωτικές ιδιότητες. Πρόκειται για ένωση που ανήκει στα σεσκιτερπένια και απομονώθηκε από κοραλλιογενή ύφαλο στη Χαβάη τη δεκαετία του '70 ^[26].



Σχήμα 3: Χημική ένωση με αντιμικροβιακές και αντιβιοεπιστρωτικές ιδιότητες

4. Χρώματα

4.1 Εισαγωγή

Τα χρώματα αποτελούν ένα στοιχείο της καθημερινότητας μας, η παρουσία τους είναι συνεχής και οι χρήσεις τους πολλαπλές άλλες για αισθητικούς λόγους και άλλες για καθαρά λειτουργικούς. Από την αρχαιότητα η παρουσία τους έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του σύγχρονου πολιτισμού.

Αρχικά, είναι αναγκαίο να γίνει αναφορά στα συστατικά των χρωμάτων προκειμένου να κατανοηθούν οι έννοιες που σχετίζονται με τη χρωματική βιομηχανία και στη συνέχεια στις χρήσεις τους και τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά.

Η εφαρμογή χρώματος στα διάφορα υποστρώματα (μέταλλα, ξύλο πλαστικά τσιμέντο συνθετικά υλικά) αποτελεί την πιο ευρέως διαδεδομένη μέθοδο προστασίας των επιφανειών κατά της διάβρωσης και γενικότερα της αποδόμησης ή φθοράς του υλικού.

Επιπλέον χρησιμοποιείται για να προσδώσει γυαλάδα στο χρώμα και αντοχή στις συνθήκες που επικρατούν στη περιοχή της επιφάνειας που θα εφαρμοστεί η βαφή.

Γενικότερα απαιτείται ένας συνδυασμός ιδιοτήτων για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα λαμβάνοντας υπόψη και την οικονομική πλευρά του θέματος.

Αρχικά, σε οποιαδήποτε επιφάνεια επιθυμούμε να εφαρμόσουμε ένα χρωματικό σύστημα είναι αναγκαίο να γνωρίζουμε πως το επιτυχημένο τελείωμα της βαφής είναι αποτέλεσμα της προσεκτικής προετοιμασίας της επιφάνειας. Το αστάρι (primer) είναι το πρώτο στρώμα που εφαρμόζεται πάνω σε μια επιφάνεια είτε μεταλλική είτε άλλης φύσεως και παρέχει επικόλληση μεταξύ του κατώτερου στρώματος βαφής και της επιφάνειας που επιθυμούμε να καλύψουμε. Ενώ, το υπόστρωμα αποτελεί συνδετικό στρώμα μεταξύ του ασταριού και των στρώσεων φινιρίσματος είτε πρόκειται για υφαλόχρωμα είτε για βαφή φινιρίσματος.

Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε πως η κατάλληλη και σωστή επιλογή προϊόντος για την κάθε στρώση θα επηρεάσει μακροπρόθεσμα το τελικό αποτέλεσμα καθώς και τη διάρκεια του συστήματος βαφής.

4.2 Συστατικά Χρωμάτων ^[31,32]

Τα χρώματα είναι υλικά, τα οποία εφαρμοζόμενα πάνω σε μια επιφάνεια, σχηματίζουν έναν υμένα πάνω σ' αυτήν. Ο σκοπός της επικάλυψης μιας επιφάνειας με χρώμα μπορεί να είναι:

- κάλυψη (αδιαφάνεια)
- διακόσμηση (χρωματισμός= επίτευξη κάποιας απόχρωσης)
- προστασία

Συνήθως τα χρώματα εφαρμόζονται ταυτόχρονα για δύο ή και για τους τρεις παραπάνω λόγους.

Κατά κανόνα τα χρώματα αποτελούνται σε βασικές γραμμές από τέσσερα (4) βασικά συστατικά:

- Τον φορέα ή συνδετικό υλικό (binder)
- Τα πηγμένα (pigments)
- Τους διαλύτες (solvents)
- Τα πρόσθετα (σε μικρότερο ποσοστό) (additives)

Όλα τα παραπάνω συστατικά εξυπηρετούν ένα συγκεκριμένο σκοπό και επιτελούν κάποια μοναδική λειτουργία τόσο στο υγρό χρώμα όσο και στη στερεή επικάλυψη. Τα συστατικά ενός χρώματος μπορούν να ταξινομηθούν ως πτητικά (volatile) και ως μη πτητικά (non-volatile)

4.2.1 Διαλύτες (Solvents)

Οι διαλύτες είναι χημικές ενώσεις οι οποίες βρίσκονται συνήθως σε υγρή φάση σε θερμοκρασία δωματίου. Οι διαλύτες διαλύουν τα στερεά και τα υψηλού ιξώδους συστατικά του συνδετικού μέσου (binder), έχουν παροδική χρήση, όσο το χρώμα βρίσκεται σε υγρή κατάσταση.

Ο ρόλος τους είναι να ξεπεραστούν οι ασυμβατότητες μεταξύ των συστατικών ενός χρώματος, να βελτιώσουν τη διαβροχή και διασπορά των πηγμένων και να ελέγξουν τη σταθερότητα και το ιξώδες της επικάλυψης (coating). Μετά την εφαρμογή της επικάλυψης στην επιφάνεια μας οι διαλύτες πρέπει να εξατμίζονται το συντομότερο αφήνοντας το επιθυμητό φιλμ.

Αν δεν ληφθούν ιδιαίτερα μέτρα οι διαλύτες εισέρχονται στην ατμόσφαιρα ως απόβλητα. Προκειμένου να προστατευτεί το προσωπικό που εφαρμόζει την επικάλυψη από την τοξικότητα κάποιων διαλυτών πολλές φορές λαμβάνονται επιπρόσθετα μέτρα όπως εξαερισμός του χώρου ή εφαρμογή ειδικών προστατευτικών επικαλύψεων στο προσωπικό. Άλλα μέτρα για την προστασία τόσο του περιβάλλοντος όσο και του προσωπικού είναι η ανάπτυξη νέων χρωμάτων με πολύ μικρές ή και καθόλου ποσότητες διαλύτη.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην χρωματοβιομηχανία είναι:

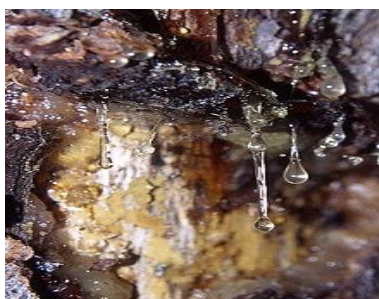
- Υδρογονάνθρακες: White spirit (υποκατάστατο νεφτιού), ξυλόλη, τολουόλη, νάφθες
- Αλκοόλες: Βουτανόλες, ισοπροπανόλη
- Εστέρες: Οξεικός αιθυλεστέρας και βουτυλεστέρας κ.ά.
- Κετόνες: MIBK (μεθυλοισοβουτυλοκετόνη), MEK
- Γλυκολαιθέρες και άλλοι διαλύτες.
- Στους διαλύτες μπορεί κανείς να συμπεριλάβει και το νερό των υδατοδιαλυτών χρωμάτων.

Οι υδρογονάνθρακες είναι με μεγάλη διαφορά ο πλέον χρησιμοποιούμενος διαλύτης στα χρώματα, και μάλιστα το white spirit στα συνήθη χρώματα πινέλου.

4.2.2 Συνδετικό μέσο (Binder)

Η ρητίνη γνωστή και ως συνδετικό μέσο (binder) ή φορέας ή πρώτη ύλη είναι υπεύθυνη για τη σύνδεση των χρωστικών – πηγμένων σ' ένα ανθεκτικό συνεχές φιλμ προκειμένου το χρώμα να προσκολληθεί στην επιφάνεια.

Ο φορέας μπορεί να είναι κάποια φυσική ρητίνη ή λάδι, τροποποιημένα ή μη, κάποια συνθετική ρητίνη, ή κάποιο βερνίκι που παράγεται από συνδυασμό των παραπάνω.



Εικόνα 5: Φυσική ρητίνη προερχόμενη από πεύκο

Η λέξη ρητίνη χρησιμοποιείται στον σύγχρονο κόσμο για σχεδόν κάθε ουσία ενός υγρού που θα πήξει σε ένα σκληρό βερνίκι ή υαλώδες σμάλτο ως τελείωμα.

Σε κάποιες "ρητίνες χύτευσης" και συνθετικές ρητίνες (όπως οι εποξικές ρητίνες) έχει επίσης δοθεί το όνομα "ρητίνη" επειδή στερεοποιούνται με τον ίδιο τρόπο όπως οι ρητίνες φυτών, αλλά οι συνθετικές ρητίνες είναι υγρά μονομερή των θερμοσκληραινόμενων πλαστικών και δεν παράγονται από φυτά.

Συνήθως ο φορέας σήμερα στη χρωματική βιομηχανία αποτελείται από μία ή περισσότερες συνθετικές ρητίνες.

Οι πιο διαδεδομένες από τις συνθετικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι:

- αλκυδικές (κυρίως)
- εποξειδικές,
- πολυουρεθάνης,
- ακρυλικές,
- βινυλικές,
- σιλικόνης,
- χλωριωμένου καουτσούκ,
- πολυεστέρες,
- εστέρες κυτταρίνης και άλλες.

Συνήθως οι ρητίνες είναι σε μορφή διαλυόμενη σε οργανικούς διαλύτες, αλλά μπορεί να είναι και σε υδατικές διασπορές, γαλακτώματα, υδατοδιαλυτές μορφές ή άλλα.

Βέβαια πολλές συνθετικές ρητίνες έχουν σαν βάση είτε λάδια, είτε φυσικές ρητίνες ή και τα δύο.

Μέχρι τη δεκαετία του 60' τα ξηραίνόμενα έλαια ήταν τα πιο κοινά συνδετικά μέσα στη χρωματοβιομηχανία. Πρόκειται για ουσίες που όταν απλωθούν ως φιλμ ξηραίνονται και σχηματίζουν μια συνεχόμενη «πέτσα». Ο λιναρόσπορος ή λινέλαιο ήταν από τα πιο συνηθισμένα ξηραίνόμενα έλαια καθώς απαιτεί δύο με τρεις ημέρες για να ξεραθεί ενώ άλλα όπως το λάδι σόγιας μπορεί μέχρι και δέκα ημέρες

4.2.2.1 Εποξικές ή Εποξειδικές Ρητίνες


Στο σημείο αυτό θα γίνει μια σύντομη αναφορά στις εποξικές ή εποξειδικές ρητίνες οι οποίες είναι και αυτές που θα χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή του υφαλοχρώματος μας καθώς όπως θα αναφερθεί και παρακάτω τόσο το προπαρασκευαστικό αστάρι όσο και το αντιδιαβρωτικό χρώμα που απαιτούνται από το Πολεμικό Ναυτικό πρέπει να είναι εποξικά υψηλής απόδοσης.

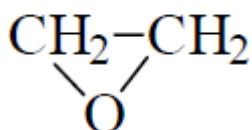
Οι εποξικές ρητίνες είναι ημιδιαφανή ιξώδη υγρά που χρησιμοποιούνται είτε μόνα είτε σε συνδυασμό με ενισχυτικά υφάσματα για την παραγωγή σύνθετων ενισχυμένων δομών, εφαρμόζονται είτε μέσα σε καλούπια ή εξωτερικά στις υφιστάμενες δομές για την ενίσχυσή τους.

Υπάρχουν πολλοί τύποι εποξικών ρητινών, ανάλογα με τις απαιτήσεις των αντικειμένων που παράγονται και ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής που πρέπει να ακολουθηθεί. Λόγω των υψηλών μηχανικών αντοχών των συστημάτων εποξικής ρητίνης οι εφαρμογές είναι αμέτρητες και το τελικό αποτέλεσμα πολύ δυνατό, δεν στρεβλώνει, δεν συρρικνώνεται σε βάθος χρόνου.

Παραδείγματα εφαρμογών: ταχύπλοα σκάφη, αγωνιστικά αυτοκίνητα, τμήματα μέσων μεταφοράς, ανεμογεννήτριες, εφαρμογές αεροναυπηγικής, μοντελισμός, πλαστικοποίηση ξύλινων επιφανειών, πλαστικοποίηση φελιζόλ, αντιοσμωτική προστασία σε σκάφη, δημιουργία εποξικού στόκου κτλ

Γενικότερα, οι εποξικές ρητίνες προέρχονται από την οργανική ένωση οξιρένιο. Το οξιρένιο (*oxirene*)^[33] είναι (πιθανώς μόνο) υποθετική οργανική ετεροκυκλική ένωση, που περιέχει άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, με μοριακό τύπο C₂H₂O, αν και συνήθως

παριστάνεται με το γραμμικό τύπο του, 



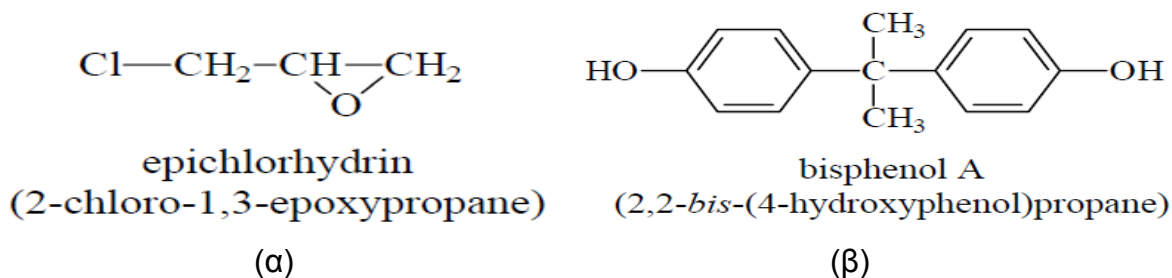
Σχήμα 4: Χημική ένωση Οξιρένιο

Είναι ένας ετεροκυκλικός αιθέρας. Το μόριό του αποτελείται από έναν τριμελή οξιρανικό δακτύλιο, δηλαδή από δακτύλιο που σχηματίζεται από ένα (1) άτομο οξυγόνου και δύο (2) άτομα άνθρακα, συνδεδεμένα μεταξύ τους με διπλό δεσμό.

Δεν έχει ξεκαθαρισθεί αν μπορεί να σταθεί σαν ξεχωριστή ένωση ή πρόκειται μόνο για μια ασταθή μεταβατική κατάσταση που μπορεί να διατηρηθεί μόνο για κλάσματα δευτερολέπτου.

Στο μόριο του οξιρενίου υπάρχει μεγάλη ενέργεια γωνιακής παραμόρφωσης δεσμών, λόγω αναγκαστικής παραμόρφωσης δεσμικών γωνιών, περίπου όπως συμβαίνει και στο κυκλοπροπένιο. Συνεπώς, τα οξιρένια συνδυάζουν τις ιδιότητες κυκλοπροπενίων και οξιρανίων. Τα οξιρένια αντιδρούν εύκολα και με ηλεκτρονιόφιλα και με πυρηνόφιλα με άνοιγμα του δακτυλίου (αντιδράσεις 1,3-κυκλοπροσθήκης με διάνοιξη δακτυλίου), σχεδόν πάντα με διάσπαση ενός δεσμού C-O. Επιπλέον, ο διπλός δεσμός είναι διαθέσιμος για αντιδράσεις προσθήκης και σε αυτόν ^[33].

Οι συνηθέστερες ενώσεις για την παραγωγή εποξικών ρητινών είναι η επιχλωρυδρίνη (epichlorhydrin) και η βισφαινόλη-A (bisphenol A).



Σχήμα 5: Χημική ένωση (α) επιχλωρυδρίνη, (β) βισφαινόλη-A

Οι εποξικές ρητίνες μπορεί να είναι υγρά χαμηλού ιξώδους ή στερεά μεγάλου μοριακού βάρους και αν πολυμεριστούν με τον κατάλληλο σκληρυντή μπορούν να σχηματίσουν φιλμ στις επιφάνειες.

Βεβαίως απαιτείται προεργασία της επιφάνειας καθώς πρέπει να είναι στεγνές, σταθερές και απαλλαγμένες από υλικά που εμποδίζουν την πρόσφυση, όπως σκόνη, σαθρά υλικά, λάδια, σκουριά ή κάθε είδους διάβρωση. Όπου απαιτείται, το υπόστρωμα προετοιμάζεται κατάλληλα με βούρτσισμα, τρίψιμο, αμμοβολή κλπ. και στη συνέχεια ακολουθεί καλός καθαρισμός της επιφάνειας από τη σκόνη.

Εξάλλου, τα χρώματα που έχουν ως συνδετικό μέσο εποξικές ρητίνες αναφέρονται και ως χρώματα δύο (2) συστατικών καθώς το πρώτο συστατικό είναι η εποξική ρητίνη και το δεύτερο ο σκληρυντής και στα δύο αναγράφεται σαφώς η αναλογία ανάμιξης.

Για τον έλεγχο των χαρακτηριστικών ποιότητας των εποξειδικών ρητινών (π.χ . αντοχή , ιξώδες , μέτρο ελαστικότητας κ.λ.π.) ισχύουν διάφορες ξένες προδιαγραφές που έχουν θεσπιστεί από την A.S.T.M.(American Society for Testing and Material).

Πρέπει να ελέγχεται ότι οι μηχανικές αντοχές του τελικού σκληρυμένου εποξειδικού υλικού είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες αντοχές του στοιχείου πάνω στο οποίο θα εφαρμοστεί .

Οι εποξικές ρητίνες χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη βιομηχανία αλλά και στη ναυτιλία ως αστάρια (πρώτη στρώση επικάλυψης αλλά και ως ενδιάμεσα συνδετικά εξαιτίας της χαμηλής απόδοσης τους στο υπεριώδες φως.

4.2.3. Χρωστικές – Πηγμένα (Pigments)

Μέσα στον φορέα είναι διεσπαρμένα ένα ή περισσότερα *πηγμένα*. Τα πηγμένα αποτελούνται από πολύ μικρά σωματίδια ή σκόνες και δίνουν στο χρώμα την αδιαφάνεια, και επομένως την καλυπτικότητα, το χρώμα (απόχρωση), και σε ορισμένες περιπτώσεις κάποια άλλη λειτουργικότητα, όπως την αντιδιαβρωτική προστασία στα αντισκωριακά, την τοξικότητα στα υφαλοχρώματα και άλλα.

Μπορούμε να πούμε ότι τα πηγμένα εξυπηρετούν τρεις (3) κύριες λειτουργίες:

- Οπτικές, καθώς δίνουν στο χρώμα το επιθυμητό οπτικό αποτέλεσμα γυαλάδα και αδιαφάνεια
- Προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία στην οποία είναι ευαίσθητο το συνδετικό μέσο – ρητίνη (βλ. σχετ. παράγραφο)
- Ενίσχυση για το ίδιο το χρώμα καθώς βοηθούν το συνδετικό μέσο να αποκτήσει καλή πρόσφυση με την επιφάνεια

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες πηγμένων *τα πρωτεύοντα* και *τα δευτερεύοντα*. Εκτός από τα πρωτεύοντα πηγμένα που έχουν τους ρόλους που συνοπτικά αναφέρθηκαν παραπάνω, υπάρχουν και τα δευτερεύοντα, που ονομάζονται και πληρωτικά υλικά (fillers, extenders).

Τα πληρωτικά υλικά βοηθούν τα πρωτεύοντα πηγμένα να αναπτυχθούν καλύτερα και το χρώμα να αποκτήσει όλες τις απαιτούμενες ιδιότητες χωρίς υπερβολική αύξηση του κόστους.

Συνήθως τα πηγμένα είναι ανόργανες ουσίες σε σκόνη. Μερικές χρωστικές όπως π.χ. οι περισσότερες κόκκινες είναι οργανικές.

Τα πιο διαδεδομένα πηγμένα είναι:

- Λευκά: Διοξείδιο τιτανίου, οξειδίο ψευδαργύρου, λιθοπόνιο
- Μαύρα: Αιθάλη, οξειδίο σιδήρου (μαύρο- μαγνητίτης)
- Μπλε: Φθαλοκυανίνες (οργανικά), σιδηροκυανιούχος σίδηρος (milori, Prussian blue)
- Κίτρινα: Οξειδίο σιδήρου (ώχρα), χρωμικός μόλυβδος, οργανικά πηγμένα
- Κόκκινα: Οξειδία σιδήρου (κόκκινα- αιματίτης), οργανικές λάκκες, άλατα μολυβδαινίου, άλατα καδμίου
- Πράσινα: Οξειδίο χρωμίου, οργανικά πηγμένα, συνδυασμοί κίτρινων και μπλε πηγμένων
- Μεταλλικά: Αλουμίνιο, ψευδάργυρος, μπρούντζος
- Αντισκωριακά: Μίνιο (επιτεταρτοξειδίο μολύβδου), χρωμικός ψευδάργυρος, φωσφορικός ψευδάργυρος
- Πληρωτικά υλικά: Θεικό βάριο, ανθρακικό ασβέστιο, τάλκης, μίκα, πυριτικά άλατα, καολίνη

Για να είναι αποτελεσματικό ένα πηγμένο πρέπει να διασπαρθεί εντός του διαλύτη και να βρίσκεται σε επαφή μαζί του. Ένας από τους λόγους που κατά την παραγωγική διαδικασία απαιτείται συνεχής ανάδευση όταν προστίθεται ένα πηγμένο.

Εάν ένα πηγμένο δεν διαλυθεί καλά τότε στο τελικό χρώμα θα υπάρχουν ατέλειες γι' αυτό εξάλλου χρησιμοποιούνται επίσης διαβρέκτες και παράγοντες διασποράς για να βελτιωθούν οι ιδιότητες αυτές των διαλυτών και των συνδετικών μέσων.

4.2.4 Πρόσθετα (Additives)

Εκτός από τα παραπάνω συστατικά, στα χρώματα περιέχονται και άλλα συστατικά - *πρόσθετα* σε μικρότερα ποσοστά, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι ο ρόλος τους είναι εξ ίσου μικρός.

Ενδεικτικά μερικά πρόσθετα είναι :

- *Πηκτικά, ρευστοποιητές και Βελτιωτικά Ροής* τα οποία παρέχουν αρκετό ιξώδες ώστε το χρώμα να μπορεί να εφαρμοστεί σωστά.
- *Διαβρέκτες (ειδικά σαπούνια)* τα οποία σταθεροποιούν το χρώμα ώστε να μην αποκολληθεί ή να είναι πολύ παχύ στο βάψιμο, επιπλέον διατηρούν τις χρωστικές πηγμένα σε διασπορά για μέγιστη και ομοιόμορφη γυαλάδα και καλυπτικότητα. Ακόμη βοηθάνε στο «βρέξιμο» της επιφάνειας που βάφετε δηλαδή τη μείωση της επιφανειακής τάσης έτσι ώστε το χρώμα να μην τραβάει κατά την εφαρμογή.
- *Μυκητοκτόνα – Βιοκτόνα* για την αποφυγή ανάπτυξης βακτηρίων τόσο στην συσκευασία όσο και μετά την εφαρμογή του χρώματος στην επιφάνεια που επιθυμούμε.
- *Αντιαφριστικά* για να σπάνε τις φυσαλίδες που σχηματίζονται στο χρώμα όταν αναμειγνύετε στο εργαστήριο κατά την παραγωγή αλλά και όταν εφαρμόζετε στην επιφάνεια.
- *Συνδιαλύτες, πλαστικοποιητές ή αντιπηκτικά* τα οποία βοηθούν το χρώμα να μην καταστραφεί εάν παγώσει σε χαμηλές θερμοκρασίες κατά την αποθήκευση αλλά επίσης βοηθούν την ρητίνη-συνδετικό μέσο στο σχηματισμό του φιλμ όταν τα χρώματα εφαρμόζονται στις χαμηλότερες συνιστώμενες θερμοκρασίες

Ο ρόλος των προσθέτων είναι εξίσου σημαντικός με τα υπόλοιπα τρία(3) συστατικά και δεν πρέπει σε καμία περίπτωση να υποβαθμίζεται ή να αμελείται κατά την παραγωγική διαδικασία καθώς με την παρουσία τους το χρώμα αποκτά τελικά τις επιθυμητές και ουσιαστικές ιδιότητες που επιθυμούμε.

4.3 Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Χρώματος

Το κάθε χρώμα χαρακτηρίζεται από ορισμένες φυσικές, χημικές και φυσικοχημικές ιδιότητες. Αυτές επηρεάζουν την καταλληλότητα του για ορισμένη χρήση, την εφαρμογή του και την συμπεριφορά του.

Οι ιδιότητες των χρωμάτων διακρίνονται σε 3 κατηγορίες:

- Ιδιότητες υγρού χρώματος (στο κουτί)
- Ιδιότητες κατά την εφαρμογή
- Ιδιότητες του ξηρού υμένα

4.3.1 Ιδιότητες υγρού χρώματος (στη συσκευασία)

Αυτές είναι οι ιδιότητες του χρώματος μέσα στο κουτί, όπως παραδίδεται. Κατά κανόνα δεν ενδιαφέρουν άμεσα τον καταναλωτή, και ειδικότερα την ώρα της εφαρμογής. Φυσικά ελέγχονται κατά την παραλαβή των υλικών.

Οι σημαντικότερες από τις ιδιότητες του υγρού χρώματος είναι:

- Ιξώδες
- Πυκνότητα (ειδικό βάρος)
- Σημείο Ανάφλεξης
- Βαθμός λειοτρίβησης
- Περιεκτικότητα κατά βάρος ή κατ' όγκο

Απ' αυτές το ιξώδες είναι αυτό που ενδιαφέρει περισσότερο αυτόν που θα εφαρμόσει το χρώμα, αν μάλιστα αυτό εφαρμόζεται με πιστόλι, οπότε ίσως πρέπει να αραιωθεί το χρώμα μέχρι κάποιου δεδομένου ιξώδους.

Συνήθως σ' αυτό το στάδιο της αραιώσης, το ιξώδες μετράται με κύπελλο ροής, όπως τα κύπελλα Ford (ASTM), DIN, BS, ΕΛΟΤ/ ISO κτλ.

Το σημείο ανάφλεξης ενδιαφέρει την ασφάλεια κατά την αποθήκευση και την μεταφορά του χρώματος, όπως αναφέρεται στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

Η περιεκτικότητα στερεών κατ' όγκον είναι, όπως λέει η λέξη, η εκατοστιαία αναλογία του όγκου των στερεών (= μη πτητικών) συστατικών ενός χρώματος προς τον συνολικό όγκο του χρώματος. Είναι δε τα στερεά συστατικά του χρώματος, τα πιγμέντα και ο φορέας, δηλαδή αυτό που μένει στο βαμμένο αντικείμενο μετά την εξάτμιση των πτητικών, δηλαδή του ή των διαλυτών. Από την περιεκτικότητα στερεών (ή καλύτερα μη πτητικών) κατ' όγκον μπορεί να υπολογιστεί η θεωρητική απόδοση ενός χρώματος.

Η θεωρητική απόδοση ενός χρώματος, ή μάλλον η πρακτική, όπως είναι φανερό, είναι αυτό που ενδιαφέρει περισσότερο απ' όλα τον χρήστη. Επειδή πολλές φορές γίνεται σύγχυση μεταξύ απόδοσης και καλυπτικότητας, πρέπει να διευκρινισθεί ότι η απόδοση σε κάποιο πάχος δεν έχει σχέση με καλυπτικότητα. Δεν σημαίνει ότι το χρώμα "σκεπάζει" με αυτό το πάχος και αυτήν την απόδοση. Άλλωστε μπορούμε να μιλάμε και για απόδοση (διαφανούς) βερνικιού. Εννοούμε πόσα τετραγωνικά μέτρα καλύπτει ένα λίτρο απ' αυτό το υλικό σε δεδομένο πάχος ξηρού υμένας.

Η απόδοση, όπως είναι φυσικό, αναφέρεται πάντοτε σ' ένα δεδομένο πάχος ξηρού υμένας, συνήθως στο συνιστώμενο πάχος. Είναι φανερό ότι αυτή είναι αντιστρόφως ανάλογη του πάχους.

Στα χρώματα 2 συστατικών όπως είναι τα εποξικά υπάρχει μια πολύ σημαντική ιδιότητα που λέγεται χρόνος ζωής μίγματος (pot life). Είναι ο χρόνος κατά τον οποίο το μίγμα των 2 συστατικών μπορεί να εφαρμοσθεί στην επιφάνεια προς βαφή χωρίς να έχει χάσει τις ιδιότητες του. Ο χρόνος αυτός είναι δεδομένος για κάθε είδος και εξαρτάται από την θερμοκρασία: μειώνεται όσο αυτή ανέρχεται. Πρέπει να δοθεί προσοχή, διότι μερικές φορές, ιδίως σε χρώματα 2 συστατικών υδατικής βάσης, το μίγμα παραμένει υγρό και μετά την πάροδο του χρόνου ζωής, οπότε ξεγελά αυτόν που το εφαρμόζει. Στις περιπτώσεις αυτές πρέπει το μίγμα να αχρηστεύεται έστω και αν φαίνεται σε καλή κατάσταση, διότι το χρώμα έχει χάσει τις ιδιότητες του (πρόσφυση, αντοχές κτλ.)

4.3.2 Ιδιότητες κατά την εφαρμογή

Αυτές οι ιδιότητες ενδιαφέρουν πολύ περισσότερο αυτόν που εφαρμόζει το χρώμα.

Οι κυριότερες από τις ιδιότητες κατά την εφαρμογή είναι:

➤ Χρόνος ξήρανσης

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται πάνω από 8 διαφορετικοί χρόνοι ξήρανσης. Πολλοί επιστήμονες διαφωνούν όχι μόνο ως προς την ορολογία τους, αλλά και για την χρονική σειρά μεταξύ τους.

Έχει όμως επικρατήσει να καθορίζονται 3 χρόνοι ξήρανσης, οι οποίοι έχουν και τη μεγαλύτερη πρακτική σημασία.

Πρώτα ο χρόνος ξήρανσης δι' επαφής. Είναι ο χρόνος κατά τον οποίον το χρώμα παύει να είναι υγρό (ρευστό). Πρακτικά λέγεται και "τράβηγμα". Το χρώμα αρχίζει να κολλά.

Ύστερα έρχεται ο χρόνος επιφανειακής ξήρανσης, όπου παύει το χρώμα να κολλά, αλλά δεν είναι ακόμα τελείως ξηρό και αφήνει ίχνος στην ελαφρά χάραξη.

Τέλος, έχουμε τον χρόνο πλήρους ξήρανσης, όπου αν περιστρέψουμε τον αντίχειρα με πίεση πάνω στον υμένα του χρώματος, αυτός δεν παραμορφώνεται.

Στα χρώματα 2 συστατικών έχουμε πάλι χρόνους ξήρανσης, αλλά αυτοί συνδέονται επί πλέον και με την χημική αντίδραση (curing).

Πρέπει να τονισθεί ότι οι χρόνοι ξήρανσης επηρεάζονται πάρα πολύ από τις καιρικές συνθήκες: θερμοκρασία, σχετική υγρασία και άνεμο, από το πάχος του υμένα και πολλούς

άλλους παράγοντες. Στα τεχνικά φυλλάδια αναφέρονται συνήθως χρόνοι ξήρανσης σε 20, 23 ή 25°C και 50% σχετική υγρασία, υπό ελεγχόμενες συνθήκες και στο συνιστώμενο πάχος ξηρού υμένα.

➤ **Χρόνος πλήρους αντίδρασης (full curing)**

Είναι ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης, μετά τον οποίο το αντικείμενο μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκεί όπου προορίζεται, π.χ. μια δεξαμενή να γεμιστεί με το υλικό που έχει κατασκευασθεί να περιέχει, ένα πάτωμα να πατηθεί από ανθρώπους ή οχήματα κτλ. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τα χρώματα 2 συστατικών, ο χρόνος αυτός συνήθως είναι 7 μέρες. Πριν περάσει αυτός ο χρόνος, το χρώμα δεν έχει ακόμα αποκτήσει όλες του τις ιδιότητες (μηχανικές και χημικές).

➤ **Ευκολία εφαρμογής**

Αυτή είναι μια ιδιότητα που δεν περιγράφεται εύκολα σαν ένα φυσικοχημικό φαινόμενο, είναι όμως χαρακτηριστική για ένα χρώμα και σημαντική γι' αυτόν που το εφαρμόζει. Υπάρχουν πρότυπα με τα οποία ελέγχεται.

➤ **Δάκρυσμα**

Μ' αυτόν τον όρο χαρακτηρίζεται το «τρέξιμο» του χρώματος όταν αυτό εφαρμόζεται με πάχος υγρού υμένα πάνω από ένα ορισμένο όριο.

➤ **Συμβατότητα με επιφάνεια**

Είτε αυτή είναι το υλικό που θα βαφεί (μέταλλο, ξύλο, τσιμέντο), είτε άλλο στρώμα χρώματος (υπόστρωμα, αστάρι ή παλαιότερο χρώμα).

Η συμβατότητα (αγγλικά = compatibility) ενός χρώματος με ένα άλλο είναι κάτι πολύ σημαντικό. Βέβαια εδώ δεν ενδιαφέρει η συμβατότητα σε υγρή φάση, δηλαδή κατά την ανάμιξη δύο χρωμάτων μεταξύ τους υγρό με υγρό, αλλά η συμβατότητα μεταξύ ξηρών στρώσεων. Δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστεί ένα οποιοδήποτε χρώμα πάνω από ένα άλλο ανεξέλεγκτα. Τα δύο χρώματα μπορεί να μην είναι συμβατά, οπότε θα προκύψει αποκόλληση του χρώματος.

Συνήθως σε ένα σύστημα χρωμάτων χρησιμοποιείται ο ίδιος τύπος σε όλες τις στρώσεις (π.χ. εποξικό). Συχνά όμως προδιαγράφονται συστήματα με διάφορα είδη χρωμάτων σε κάθε στρώση, όπως π.χ. υποστρώματα εποξικό και τελικό πολυουρεθάνης.

Είναι ευθύνη αυτού που συντάσσει το πρόγραμμα (προδιαγραφή) βαφής, καθορίζοντας το σύστημα χρωμάτων, να ελέγξει την συμβατότητα μεταξύ των στρώσεων. Όπως θα αναφερθεί και παρακάτω το Πολεμικό Ναυτικό κατά τις προδιαγραφές απαιτεί εποξικά χρώματα δηλαδή εποξική βάση σε κάθε στρώση.

Επίσης πολύ σημαντικό είναι κατά την βαφή συντηρήσεως, ότι πρέπει να προσεχθούν οι συμβατότητες κατά την επιλογή των χρωμάτων.

Συχνά τα τεχνικά φυλλάδια ενός χρώματος αναφέρουν μερικά είδη χρωμάτων με τα οποία αυτό είναι συμβατό.

➤ **Πάχος υγρού υμένα**

Αυτό δεν είναι ακριβώς ιδιότητα του χρώματος, είναι όμως ένα φυσικό μέγεθος που μετράται πολύ συχνά κατά την εφαρμογή. Έχει σημασία η μέτρηση του, διότι μ' αυτό παρακολουθείται και το πάχος του ξηρού υμένα που θα προκύψει, όπως αναπτύξαμε στα τεχνικά χαρακτηριστικά των χρωμάτων. Είναι εύκολη η μέτρηση του υγρού πάχους του χρώματος που εφαρμόζεται. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι μέτρησης που καλύπτονται από διάφορα πρότυπα, οι δε συσκευές είναι μικρές, εύχρηστες και πολύ οικονομικές.

4.3.3 Ιδιότητες του ξηρού υμένα

Είναι οι πιο ενδιαφέρουσες για τον χρήστη. Σ' αυτές συγκαταλέγονται οι εξής:

➤ **Απόχρωση:** Αφορά μόνο τα τελικά χρώματα. Συγκρίνεται με κάποιο δείγμα που συνοδεύει την προδιαγραφή ή γίνεται αναφορά σε κάποιο από τα διεθνή πρότυπα χρωματολογία π.χ. RAL, B.S., U.S. Federal standard 595 κτλ. ή σε χρωματολόγιο του κατασκευαστή.

Η απόχρωση μπορεί επίσης να αποδοθεί ψηφιακά με 3 αριθμούς. Υπάρχουν πολλά συστήματα αριθμητικής έκφρασης της απόχρωσης. Τα 3 πιο συνηθισμένα είναι: CIE (LAB) με τις τιμές των L^* , a^* και b^* , CIE γεωμετρικό με τις τιμές των L^* , C_{ab}^* και h° και οι 3 χρωματικές συντεταγμένες X, Y, Z.

➤ **Στιλπνότητα:** Μετράται με στιλπνόμετρα 60, 20 ή 85 μοιρών, ανάλογα με τις προδιαγραφές και τα πρότυπα που εφαρμόζονται. Ξεχωριστή ιδιότητα είναι η διατήρηση της στιλπνότητας. Η γωνία 60° χρησιμοποιείται γενικά στις περισσότερες εφαρμογές.

Για να υπάρχει όμως μεγαλύτερο εύρος μετρήσεων άρα και μεγαλύτερη ακρίβεια, χρησιμοποιείται η γωνία 20° στα πολύ στιλπνά χρώματα και η γωνία 85° όταν το χρώμα είναι ματ.

➤ **Καλυπτικότητα:** Πρέπει να διακρίνεται από την απόδοση του χρώματος. Η καλυπτικότητα μετράται σε ορισμένη απόδοση ή σε ορισμένο πάχος υμένας.

➤ **Λευκότητα:** Φυσικά ενδιαφέρει τα λευκά μόνο χρώματα. Σπάνια ενδιαφέρει σε βιομηχανικές χρήσεις. Περισσότερο αφορά στα διακοσμητικά και οικοδομικά χρώματα ή όταν βάζονται αντικείμενα καταναλωτικά, όπως ψυγεία, ηλεκτρικές μικροσυσκευές κτλ. Η διατήρηση της λευκότητας είναι και αυτή ξεχωριστή ιδιότητα, πολύ σημαντική.

➤ **Ευκαμψία - Ελαστικότητα:** Υπάρχουν πολλές δοκιμές, που καθεμία καλύπτεται από κάποιο πρότυπο, και που με τον έναν ή τον άλλο τρόπο μετρούν ή συγκρίνουν την ελαστικότητα. Αναφέρουμε μερικές:

- Δοκιμή κάμψης γύρω από άξονα, κυλινδρικό ή κωνικό
- Δοκιμή κοίλανσης: πάνω στο δοκίμιο δημιουργείται μία κοίλανση με πολύ μικρή ταχύτητα.
- Δοκιμή πίπτοντος βάρους, ίσια ή ανάποδα, σαν την κοίλανση αλλά απότομα με ελεύθερη πτώση βάρους.

➤ **Σκληρότητα:** Αυτή ανταγωνίζεται την ελαστικότητα. Και η σκληρότητα μετράται με διάφορες μεθόδους, όπως

- Μέτρηση απόσβεσης ταλαντώσεων εκκρεμούς
- Χάραξη
- Αυλάκωση

➤ **Πρόσφυση:** η πιο πρακτική μέθοδος για τον έλεγχο της πρόσφυσης είναι η μέθοδος της σταυροειδούς εγκοπής.

➤ **Αντοχή στις καιρικές συνθήκες:** Συνήθως τα χρώματα ελέγχονται ως προς την αντοχή τους στις καιρικές συνθήκες είτε με φυσική έκθεση στο ύπαιθρο ή με διάφορες συσκευές επιταχυνόμενης γήρανσης.

Βεβαίως πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων επιταχυνόμενης γήρανσης. Έχουν δημοσιευθεί πολλά άρθρα που δίνουν συντελεστές συνάρτησης της επιταχυνόμενης γήρανσης με την πραγματική, καμία όμως δεν είναι απολύτως αξιόπιστη, διότι η φυσική έκθεση επηρεάζεται από τόσους συντελεστές, που είναι αδύνατον να ληφθούν όλοι αυτοί υπόψη κατά τους υπολογισμούς.

- Αντοχή σε διάφορα περιβάλλοντα και άλλες ειδικές συνθήκες. Οι δοκιμές εξαρτώνται από τις απαιτήσεις όπως για παράδειγμα στα υφαλοχρώματα απαιτείται εμβάπτιση του δοκιμίου σε θαλασσινό νερό για δέκα ημέρες
- Αντοχή σε διάφορα υγρά: Ανάλογα με τις απαιτήσεις.
- Αντοχή στην τριβή.

Η σημασία της κάθε ιδιότητας εξαρτάται βέβαια από τις ιδιαίτερες συνθήκες που καλείται το κάθε χρώμα να αντιμετωπίσει κατά τη διάρκεια της ζωής του.

Για τον έλεγχο όλων αυτών των ιδιοτήτων, όπως και όλων των προηγούμενων, υπάρχουν πρότυπα του ΕΛΟΤ ή και άλλα, καθώς και κατάλληλες συσκευές και όργανα.

5. Πειραματικό Μέρος

5.1 Εισαγωγή

Έχοντας λοιπόν μελετήσει και κατανοήσει όρους και έννοιες που σχετίζονται αφενός το φαινόμενο της βιοεπίστωσης και αφετέρου με τις βασικές έννοιες της χρωματικής βιομηχανίας προχωρήσαμε στη συνέχεια στο πειραματικό μέρος της Διπλωματικής εργασίας.

Η πειραματική διαδικασία διεξήχθη στο 691 Βιομηχανικό Εργοστάσιο Βάσεως (691 BEB) Μονάδα του Στρατού Ξηράς η οποία έχει ως αντικείμενο της παρασκευή χρωμάτων ακρυλικών και εποξειδικών και διάθεση τους στις διάφορες Μονάδες και υπηρεσίες του Υπουργείου Εθνικής Άμυνας.

Στα πλαίσια της διακλαδικότητας και συνεργασίας μεταξύ των κλάδων και προκειμένου να μειωθεί το κόστος λειτουργίας από την προμήθεια χρωμάτων ΑΠΟ ΤΟ εμπόριο για τα πλοία του Πολεμικού Ναυτικού, έχει ζητηθεί η ανάπτυξη υφαλοχρωμάτων τα οποία θα μπορούν να εφαρμοστούν στα πολεμικά πλοία.

Τα υπό παρασκευή υφαλοχρώματα είναι απαραίτητο να είναι απόλυτα συμβατά μεταξύ τους, καθώς και με τα υπάρχοντα προς συντήρηση συστήματα υφαλοχρωμάτων των πλοίων του ΠΝ.

Με βάση τις προδιαγραφές που έχουν καθοριστεί όλα τα στοιχεία του συστήματος υφαλοχρωματισμού – προπαρασκευαστικά / προστατευτικά, αντιδιαβρωτικά, συνδετικά / απομονωτικά, αντιρρυπαντικά, ισαλοχρώματα, διαλυτικά – θα πρέπει να προέρχονται από ένα κατασκευαστικό οίκο ή εργοστάσιο.

Στο πειραματικό μέρος της εργασίας αναφέρεται η βασική ιδέα για τη παρασκευή μιας χημικής ένωσης η οποία θα εισέλθει ως πρόσθετο στη παραγωγική διαδικασία παρασκευής χρώματος για επιφάνειες εμβαπτισμένες στο νερό και θα παρέχει αντιβιοεπιστρωτικές ιδιότητες στο χρώμα.

Το 691 BEB έχει συνάψει μνημόνιο συνεργασίας με το ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος με σκοπό την έρευνα και παραγωγή νέων υλικών καθώς και τη μεταφορά τεχνογνωσίας.

Η πειραματική διαδικασία αποτελείται από τρεις (3) φάσεις:

- Αρχικά απαιτείται να παρασκευαστεί το πρόσθετο το οποίο και έχει βιοκτόνες ιδιότητες.
- Παρασκευή υφαλοχρώματος
- Προσθήκη πρόσθετου στο υφαλόχρωμα



Εικόνα 6: Τομέας Παραγωγής Χρωμάτων 691 BEB



Εικόνα 7: Αναδευτήρας Τομέα Παραγωγής Χρωμάτων



Εικόνα 8: Εργαστήριο Μελετών 691 ΒΕΒ

5.2. Ειδικά Χαρακτηριστικά Χρωμάτων Συστήματος ^[34]

Τα ειδικά χαρακτηριστικά των χρωμάτων των συστημάτων υφαλοχρωματισμού θα πρέπει να πληρούν το ελάχιστο τις ακόλουθες απαιτήσεις:

i. Προπαρασκευαστικό – προστατευτικό (primer weldable):

➤ Τα προπαρασκευαστικά – προστατευτικά χρώματα θα πρέπει να είναι ταχυστέγνωστα, με καλή πρόσφυση και θα πρέπει υποχρεωτικά να διατίθενται και στους δύο παρακάτω τύπους:

Ψευδαργύρου (zinc primer), ελάχιστης περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο 70%

Εποξικό (epoxy primer, non coal tar, non zinc)

➤ Αριθμός στρώσεων (και για τους δύο παραπάνω τύπους προπαρασκευαστικών - προστατευτικών χρωμάτων): μία (1).

➤ Ελάχιστο πάχος ξηράς στρώσεως (Dry Film Thickness (DFT)) σε μικρά (μm) (και για τους δύο παραπάνω τύπους προπαρασκευαστικών – προστατευτικών χρωμάτων): 50.

➤ Η απόχρωση του προπαρασκευαστικού – προστατευτικού χρώματος θα διαφέρει απ' αυτήν του πρώτου μετά απ' αυτό εφαρμοζόμενου αντιδιαβρωτικού χρώματος (και για τους δύο παραπάνω τύπους προπαρασκευαστικών - προστατευτικών χρωμάτων).

➤ Τα data sheets του χρώματος να συνοδεύονται από welding certificate, επικυρωμένο από αναγνωρισμένο από το Ελληνικό Κράτος Νηογνώμονα (και για τους δύο παραπάνω τύπους προπαρασκευαστικών – προστατευτικών χρωμάτων).

ii. Αντιδιαβρωτικό χρώμα:

➤ Χρώμα εποξικό (epoxy non coal tar), υψηλής αποδόσεως.

➤ Αριθμός στρώσεων, κατά προτίμηση: δύο (2).

➤ Ελάχιστο συνολικό πάχος ξηράς στρώσεως (Dry Film Thickness (DFT)) σε μικρά (μm): 250.

➤ Τα αντιδιαβρωτικά υφαλοχρώματα θα διατίθενται σε διαφορετικές αποχρώσεις ώστε να είναι εύκολη η διάκριση των διαφορετικών στρωμάτων κατά την εφαρμογή τους, όπως επίσης και από τις στρώσεις των υπερκείμενων αντιρρυπαντικών χρωμάτων. Επίσης θα

πρέπει υποχρεωτικά να διατίθενται και σε μαύρη απόχρωση (RAL 9011), η οποία θα προορίζεται για τη βαφή υφάλων υποβρυχίων.

Όλες οι στρώσεις του αντιδιαβρωτικού χρώματος που θα εφαρμοστούν θα πρέπει να είναι από το ίδιο χρώμα. Δεν είναι αποδεκτή η χρήση διαφορετικών χρωμάτων για κάλυψη του απαιτούμενου πάχους των 250 μm, ή εφόσον απαιτείται μεγαλύτερο πάχος από τα 250 μm, του πάχους αυτού.

iii. Συνδετικό – απομονωτικό χρώμα (sealer tie coat):

➤ Το υφαλόχρωμα αυτό έχει σκοπό να απομονώσει την αντιδιαβρωτική προστασία και να εξασφαλίσει την πρόσφυση του αντιρρυπαντικού υφαλοχρώματος.

Θα πρέπει να αναφέρονται σαφώς πότε απαιτείται η χρήση συνδετικού - απομονωτικού χρώματος, πότε είναι δυνατή η εφαρμογή αντιρρυπαντικών χρωμάτων απ' ευθείας πάνω από τα αντιδιαβρωτικά καθώς και τυχόν περιορισμοί ή πιθανές παρενέργειες του συνδετικού – απομονωτικού στρώματος.

➤ Αριθμός στρώσεων για το συνδετικό - απομονωτικό χρώμα: μία (1).

➤ Ελάχιστο πάχος ξηρού στρώματος (DFT) σε μικρά (μm): 75.

iv. Υφαλόχρωμα και ισαλόχρωμα αντιρρυπαντικό (antifouling):

➤ Τα αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα και ισαλοχρώματα όλων των τύπων θα είναι εύχρηστα, υψηλής αποδόσεως και θα περιέχουν κατάλληλες ουσίες για την αντιρρυπαντική προστασία των υφάλων.

Τα χρώματα αυτά θα πρέπει υποχρεωτικά να είναι ελεύθερα κασσιτέρου (tin free).

➤ Ελάχιστος αριθμός στρώσεων: δύο (2).

➤ Ελάχιστο συνολικό πάχος ξηρού στρώματος (DFT) σε μικρά (μm): 150.

➤ Τα υφαλοχρώματα θα διατίθενται σε διαφορετικές αποχρώσεις ώστε να είναι εύκολη η διάκριση των διαφορετικών στρωμάτων κατά την εφαρμογή τους. Επίσης τα αντιρρυπαντικά χρώματα θα πρέπει να διατίθενται υποχρεωτικά και σε μαύρη απόχρωση (RAL 9011), που θα προορίζεται για τη βαφή υφάλων υποβρυχίων.

Μη επιτρεπόμενα συστατικά στα χρώματα: Για όλα τα ανωτέρω χρώματα ισχύουν οι περιορισμοί, απαγορεύσεις της υπάρχουσας και εν ισχύει ελληνικής νομοθεσίας και νομοθεσίας Ευρωπαϊκής Ένωσης.

5.3 Εγγυήσεις^[34] – Προδιαγραφές

Η προμήθεια του συστήματος τελεί υπό τις παρακάτω τεχνικής φύσεως εγγυήσεις οι οποίες θα ελεγχθούν σε βάθος χρόνου από την εφαρμογή του συνολικού συστήματος χρωμάτων:

i. Αντιδιαβρωτική επικάλυψη:

- Να εξασφαλίζει στα ύφαλα αντιδιαβρωτική προστασία για δώδεκα (12) χρόνια τουλάχιστον, από της εφαρμογής της.
- Η αποτελεσματικότητά της θα αξιολογείται με βάση τα ευρήματα των ελέγχων που θα γίνονται κατά τους ενδιάμεσους τακτικούς και έκτακτους δεξαμενισμούς των πλοίων.
- Η αξιολόγηση απόδοσης της αντιδιαβρωτικής προστασίας θα γίνεται με βάση τα Ευρωπαϊκά πρότυπα "European Scale of Degree of Rusting of Anticorrosive Paints".
- Τα αποδεκτά όρια διαβρώσεων, σκωριάσεων, βλαβών της αντιδιαβρωτικής προστασίας καθορίζονται κατωτέρω:
 - α. Τοπικές διαβρώσεις / σκωριάσεις σε βαθμό RE-4 συνολικής επιφάνειας μέχρι 3% - σύμφωνα με τα standards
 - β. Γενικής βλάβη στο αντιδιαβρωτικό στρώμα (κροκοδίλωση, φουσκώματα, κιμωλίαση, κλπ.), σε έκταση πέραν του 5% της επιφάνειας των υφάλων.

ii. Αντιρρυπαντική επικάλυψη:

- Να εξασφαλίζει αντιρρυπαντική προστασία για δύο (2) χρόνια τουλάχιστον, από της εφαρμογής της.
- Με το υπό προμήθεια αντιρρυπαντικό σύστημα θα εξασφαλίζεται αντιρρυπαντική προστασία των υφάλων για το εγγυημένο διάστημα που εννοείται ως εξής:
 - α. Κάθε 18 έως 24 μήνες θα γίνεται τακτικός δεξαμενισμός των πλοίων, κατά τον οποίο θα γίνεται λεπτομερής έλεγχος αποδόσεώς της και συντήρηση.
 - β. Όταν σε ενδιάμεσα διαστήματα γίνεται έκτακτος δεξαμενισμός μικρής διάρκειας για αντιμετώπιση βλαβών ή άλλους λόγους, θα γίνονται μόνο αποκαταστάσεις συνηθισμένων μικροζημιών και φθορών.
 - γ. Σε κάθε τακτικό δεξαμενισμό γίνεται αποδεκτό σαν μέγιστο ποσοστό αποφλοιώσεων, που αποδίδεται σε ατέλειες εφαρμογής, 1% της επιφάνειας των υφάλων του πλοίου. Σε περίπτωση που το ποσοστό αποφλοιώσεων είναι μεγαλύτερο του 1%, ο χρωματισμός θεωρείται ότι έχει αποτύχει.
 - δ. Εφόσον κατά τον πρώτο τακτικό δεξαμενισμό από τον υφαλοχρωματισμό των πλοίων θα διαπιστωθούν αποκολλήσεις σε ποσοστό πάνω από 1%, μετά από εμβαδομέτρηση των αποκολλήσεων, αυτό θα ερμηνεύεται σαν αποτυχία του

αντιρρυπαντικού συστήματος (συνδεδετικό - απομονωτικό, αντιρρυπαντικό υφαλόχρωμα, αντιρρυπαντικό ισαλόχρωμα).

ε. Τα αποδεκτά όρια σκληρής και μαλακής ρύπανσης (MAX) για τα *μη αυτολειαινόμενα* χρώματα είναι τα εξής:

- Για διάστημα μέχρι 12 μήνες σκληρή ρύπανση 2% και μαλακή ρύπανση 5% της επιφάνειας των υφάλων του πλοίου.

- Για διάστημα μέχρι 18 μήνες σκληρή ρύπανση 3,5% και μαλακή 10% της επιφάνειας των υφάλων του πλοίου.

- Για διάστημα μέχρι 24 μήνες σκληρή ρύπανση 5% και μαλακή 20% της επιφάνειας των υφάλων του πλοίου.

Εφόσον σε πλοία που δεξαμενίζονται στα διαστήματα που αναγράφεται παραπάνω διαπιστωθεί σκληρή ή μαλακή ρύπανση μεγαλύτερη από τα τεθέντα αντίστοιχα όρια θεωρείται ότι το αντιρρυπαντικό έχει αποτύχει.

στ. Τα αποδεκτά όρια σκληρής και μαλακής ρύπανσης (MAX) για τα *αυτολειαινόμενα χρώματα (SPC)* είναι τα εξής:

- Για διάστημα μέχρι 12 μήνες σκληρή ρύπανση 2% και μαλακή ρύπανση 5% της επιφάνειας των υφάλων του πλοίου.

- Για διάστημα μέχρι 18 μήνες σκληρή ρύπανση 3,5% και μαλακή 7% της επιφάνειας των υφάλων του πλοίου.

- Για διάστημα μέχρι 24 μήνες σκληρή ρύπανση 5% και μαλακή 10% της επιφάνειας των υφάλων του πλοίου.

Εφόσον σε πλοία που δεξαμενίζονται στα διαστήματα που αναγράφεται παραπάνω διαπιστωθεί σκληρή ή μαλακή ρύπανση μεγαλύτερη από τα τεθέντα αντίστοιχα όρια, θα θεωρείται ότι το αντιρρυπαντικό έχει αποτύχει.

5.4. Παρασκευή και χαρακτηρισμός πρόσθετου – Φάση 1^η

5.4.1 Θεωρητικό μέρος – Φυλλόμορφοι άργιλοι

Η αρχική ιδέα της κατασκευής ενός νέου πρόσθετου (additive) το οποίο θα μπει στην παραγωγική διαδικασία και θα προστεθεί σε ορισμένη ποσότητα στο υφαλόχρωμα βασίζεται στην ιδιότητα που έχουν οι τεταρτοταγείς αμίνες ως αποδοτικά βιοκτόνα [35, 36, 37, 38] και η αλληλεπίδραση τους με τους άργιλους οι οποίοι ήδη χρησιμοποιούνται ως αντιαφριστικά στα χρώματα. Η προσπάθεια που έγινε ήταν να τροποποιηθεί ένα συγκεκριμένο είδος αργίλου με την προσθήκη ως υποστυλωτών τεταρτοταγής αμίνης.

Τα βασικά συστατικά του πηλού/αργίλου είναι το αργίλιο, το πυρίτιο και νερό. Η ονομασία του είναι ένυδρο πυριτικό αργίλιο ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

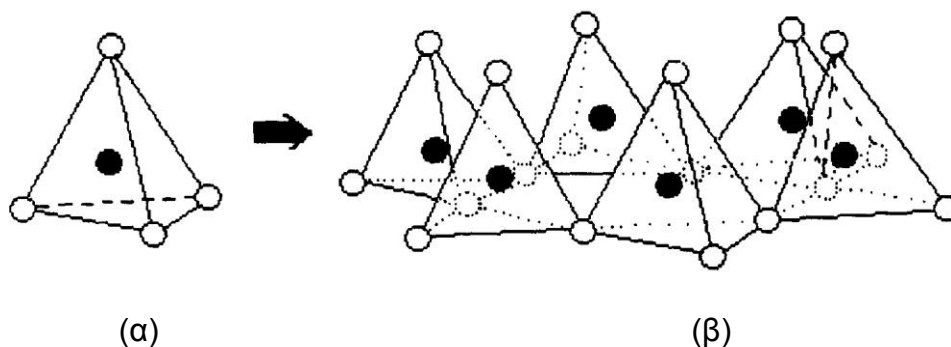
Οι φυλλόμορφοι άργιλοι ή αργίλοι ή πηλοί είναι μικροκρυσταλλικά φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά ορυκτά με ορισμένη κρυσταλλική δομή και συνδυασμό ιδιοτήτων κατιοανταλλαγής, ένθεσης και διόγκωσης, που τους καθιστά μοναδικούς.

Η δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων αποτελείται από δύο τετραεδρικά φύλλα πυριτίου $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$ και από ένα οκταεδρικό φύλλο μετάλλου $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$, όπου $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+,3+}$, το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ των τετραεδρικών φύλλων.

➤ Τετραεδρικό φύλλο

Η κύρια δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το τετραεδρικό φύλλο οξειδίου του πυριτίου (SiO_4). Το Si (με ατομική ακτίνα $r = 0,24 \text{ \AA}$) βρίσκεται στο κέντρο του τετραέδρου στις τέσσερις κορυφές του οποίου, βρίσκεται τοποθετημένο από ένα άτομο οξυγόνου (με ατομική ακτίνα $r = 1,4 \text{ \AA}$) (Σχήμα 6α).

Συγκεκριμένα, κάθε τετράεδρο «μοιράζεται» τα τρία από τα τέσσερα οξυγόνα του με τα γειτονικά τετράεδρα σχηματίζοντας ένα δισδιάστατο φύλλο (Σχήμα 6β). Το τέταρτο οξυγόνο ή OH είναι κάθετο στο επίπεδο που δημιουργούν τα οξυγόνα της βάσης και μπορεί είτε να συνδέεται είτε όχι με το οκταεδρικό φύλλο.

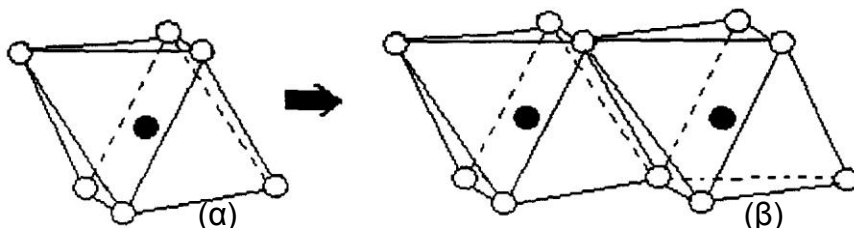


Σχήμα 6: (α) Τετράεδρα οξειδίου του πυριτίου, (β) σχηματισμός τετραεδρικού φύλλου.

➤ Οκταεδρικό φύλλο

Η επόμενη σημαντική δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το οκταεδρικό φύλλο. Το οκταεδρικό αυτό φύλλο συνίσταται κυρίως από οκτάεδρα Al^{3+} , Mg^{2+} ή $Fe^{2+,3+}$ όπως προαναφέρθηκε.

Τα μεταλλικά αυτά στοιχεία βρίσκονται τοποθετημένα στο κέντρο του οκταέδρου και συνδέονται με τα έξι άτομα Ο ή ΟΗ που βρίσκονται στα άκρα (Σχήμα 7α). Κάθε οκτάεδρο έχει από κοινού με τα γειτονικά οκτάεδρα τα τέσσερα οξυγόνα, σχηματίζοντας έτσι το οκταεδρικό φύλλο (Σχήμα 7β). Τα υπόλοιπα δύο οξυγόνα τοποθετούνται πάνω και κάτω από το φύλλο αντίστοιχα, προσδίδοντας στο κάθε οκτάεδρο αρνητικό φορτίο ίσο με 2.



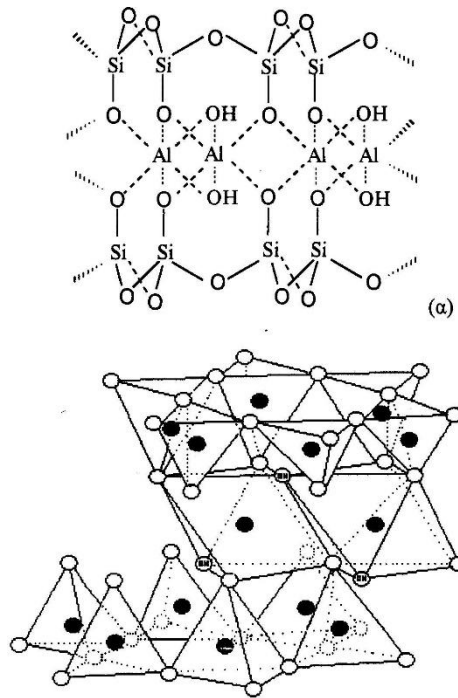
Σχήμα 7: (α) Οκτάεδρα οξειδίου του αργιλίου, (β) σχηματισμός οκταεδρικού φύλλου.

Στην περίπτωση που τα οκτάεδρα σχηματίζονται από δισθενή ιόντα μετάλλων τότε όλες οι θέσεις των οκταέδρων είναι κατειλημμένες. Στην περίπτωση αυτή το φύλλο ονομάζεται τρι- οκταεδρικό επειδή για να εξουδετερωθούν το αρνητικό φορτίο θα πρέπει και οι τρεις κατιονικές θέσεις να καλυφθούν με μισή μοναδιαία κυψελίδα. Εάν τα οκτάεδρα σχηματίζονται από τρισθενή κατιόντα μετάλλων (π.χ. Al^{3+}), τότε μόνο τα 2/3 των κατιονικών θέσεων είναι κατειλημμένες και το φύλλο ονομάζεται δι- οκταεδρικό.

➤ Σχηματισμός φυλλόμορφων αργίλων

Ο σχηματισμός και η τελική δομή των φυλλόμορφων αργίλων είναι αποτέλεσμα της συμπύκνωσης των τετραεδρικών πυριτικών φύλλων με τα αντίστοιχα οκταεδρικά. Η συμπύκνωση πραγματοποιείται με αμοιβαία συνεισφορά των ασύνδετων οξυγόνων του τετραεδρικού και οκταεδρικού φύλλου.

Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται οι λεγόμενοι 1:1 άργιλοι ή αλλιώς ΤΟ (Τ = τετράεδρο, Ο = οκτάεδρο). Είναι επίσης δυνατόν να συνδεθεί ένα δεύτερο επιπλέον τετραεδρικό φύλλο κάτω από το υπάρχον οκταεδρικό, σχηματίζοντας τους λεγόμενους 2:1 αργίλους ή αλλιώς ΤΟΤ (Σχήμα 8). Άλλοι τύποι αργίλων που συναντώνται είναι οι 2:2 ή 2:1:1 άργιλοι.



Σχήμα 8: Σχηματισμός φυλλόμορφου αργίλου 2:1 σαν αποτέλεσμα συμπύκνωσης δύο τετραεδρικών και ενός οκταεδρικού φύλλου: (α) δισδιάστατη και (β) τρισδιάστατη απεικόνιση.

➤ Ισόμορφη αντικατάσταση

Στους αργίλους πολλές φορές τα οκταεδρικά ή τετραεδρικά κατιόντα αντικαθίστανται από άλλα κατιόντα, τα οποία όμως θα πρέπει να έχουν το απαραίτητο μέγεθος, ώστε να μπορούν να προσαρμοστούν στη δομή του φυλλόμορφου αργίλου.

Έτσι, συχνά παρατηρείται μερική αντικατάσταση των Si^{4+} από Al^{3+} , Fe^{3+} στο τετραεδρικό φύλλο και των Al^{3+} από Mg^{2+} , Fe^{2+} ή $^{3+}$, Li^{+} στο οκταεδρικό φύλλο.

Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *ισόμορφη αντικατάσταση* και είναι υπεύθυνο για μερικές από τις σημαντικότερες ιδιότητες των αργίλων. Η αντικατάσταση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα ο αρχικώς ουδέτερος άργιλος να αποκτά αρνητικό φορτίο, το οποίο και εξουδετερώνεται με προσρόφηση στον ενδοστρωματικό χώρο του οργίλου διαφόρων τύπων κατιόντα, όπως Na^{+} , Ca^{2+} , K^{+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} . Τα κατιόντα αυτά ονομάζονται αντισταθμιστικά και βρίσκονται υπό εφυδατωμένη μορφή ή είναι σύμπλοκα κατιόντα.

Όταν η ισόμορφη αντικατάσταση λαμβάνει χώρα στο τετραεδρικό φύλλο το αρνητικό φορτίο εντοπίζεται σε συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του φυλλιδίου, συνήθως βρίσκεται στη θέση του κατιόντος μικρότερου σθένους, όπως παρατηρείται στον μπεϊντιλίτη όπου το πυρίτιο αντικαθίσταται από αργίλιο.

Στην περίπτωση που η αντικατάσταση γίνεται στο οκταεδρικό φύλλο, το αρνητικό φορτίο δεν είναι εντοπισμένο αλλά μοιράζεται σε δώδεκα οξυγόνα της επιφάνειας, δηλαδή

το φυλλίδιο είναι αρνητικά φορτισμένο με ομοιογένεια, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στο μοντμοριλλονίτη.

Η ποσότητα του αρνητικού φορτίου, που αποκτά ο άργιλος σαν συνέπεια της ισόμορφης αντικατάστασης, είναι χαρακτηριστική για κάθε άργιλο, ονομάζεται κατιοανταλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity ή CEC) και εκφράζεται σε meq των ανταλλάξιμων κατιόντων ανά ποσότητα μάζας του αργίλου.

Η κατιοανταλλακτική ικανότητα οφείλεται, εκτός από την ισόμορφη αντικατάσταση στα αργιλοπυριτικά φύλλα, και στο σπάσιμο των δεσμών στις άκρες των φύλλων, καθώς επίσης και στην πρωτονίωση και αποπρωτονίωση των υδροξυλομάδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Έτσι ένα τμήμα της CEC είναι ανεξάρτητο του pH και οφείλεται στη ισόμορφη αντικατάσταση και ένα άλλο τμήμα (περίπου το 10% της συνολικής τιμής της) εξαρτάται από το pH και οφείλεται όπως αναφέρθηκε στους σπασμένους δεσμούς και στην αποπρωτονίωση.

Γενικά η CEC εξαρτάται από:

- i) το μέγεθος
- ii) το σχήμα του κρυστάλλου
- iii) το pH
- iv) τη θερμοκρασία
- v) τον τύπο των αντισταθμιστικών κατιόντων και
- vi) τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της.

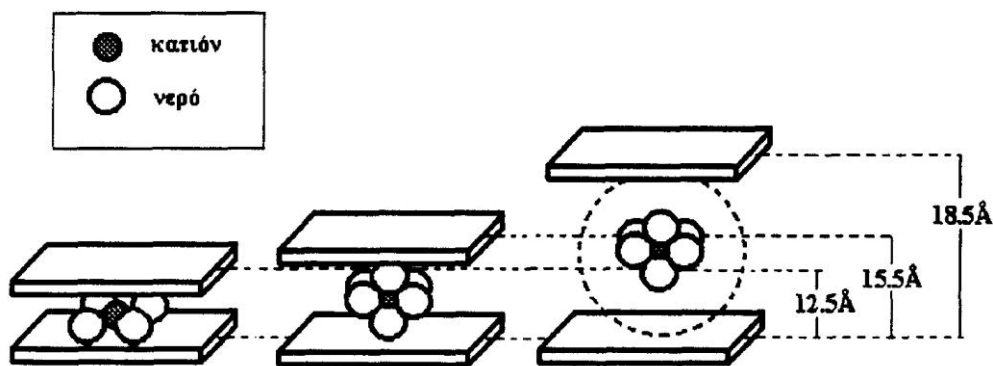
➤ **Ικανότητα διόγκωσης των αργίλων**

Τα αργιλοπυριτικά φύλλα συγκρατούνται σε παράλληλη διάταξη το ένα με το άλλο λόγω δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσεως που αναπτύσσονται μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων επιφανειών και των αντισταθμιστικών κατιόντων. Όταν ο άργιλος προστεθεί σε έναν πολικό διαλύτη, τα πολωμένα μόρια του διαλύτη εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου, προκαλώντας την ενυδάτωση των κατιόντων με συνέπεια την διόγκωση του αργίλου (Σχήμα 9). Το φαινόμενο της διόγκωσης είναι αντιστρεπτό και ο άργιλος επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση με αφυδάτωση.

Για την πραγματοποίηση της διόγκωσης απαραίτητη προϋπόθεση είναι το άθροισμα των απωστικών δυνάμεων να είναι μεγαλύτερο από το άθροισμα των ελκτικών δυνάμεων.

Στην περίπτωση που η ενδοστρωματική απόσταση ξεπεράσει κάποια οριακή τιμή χαρακτηριστική για κάθε τύπο οργίλου οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των φυλλιδίων παύουν να υφίστανται ή καθίστανται πολύ ασθενείς οπότε και παρατηρείται αποφυλλοποίηση (delamination) του φυλλόμορφου οργίλου.

Η διαδικασία της διόγκωσης εξαρτάται από το είδος του αντισταθμιστικού κατιόντος καθώς και από την πυκνότητα του φορτίου του αργίλου. Το μέγεθος της ενδοστρωματικής διόγκωσης εξαρτάται από τη φύση του παράγοντα διόγκωσης, το ιοανταλλακτικό κατιόν, το φορτίο του φύλλου καθώς και τη θέση του φορτίου.



Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση της διόγκωσης ενός φυλλόμορφου αργίλου. Σχηματισμός μίας, δύο ή περισσότερων σφαιρών γύρω από το αντισταθμιστικό κατιόν.

Αποτέλεσμα της διόγκωσης και αποφυλλοποίησης του αργίλου είναι η έκθεση των ενδοστρωματικών κατιόντων στο μέσο διασποράς και η διευκόλυνση των αντιδράσεων ιονταλλαγής.

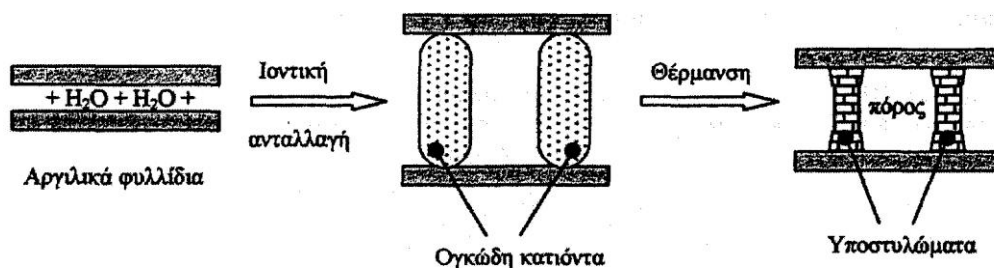
➤ Υποστυλωμένοι άργιλοι

Οι περισσότερες χρήσεις των αργίλων στηρίζονται στην ενυδάτωση και τη διόγκωσή τους. Η αντιστρεψιμότητα όμως του φαινομένου της διόγκωσης περιορίζει τις εφαρμογές τους. Έτσι, η θέρμανση των αργίλων σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί απομάκρυνση του ενδοστρωματικού ύδατος και οδηγεί σε κατακρήμνιση των φύλλων και περιορισμό του διαθέσιμου ενδοστρωματικού χώρου.

Για την αποφυγή του φαινομένου της κατάρρευσης αναπτύχθηκαν ογκώδη κατιόντα τα οποία δρουν ως υποστυλωτές (pillars) και ο ρόλος τους είναι να κρατούν τα αργιλοπυριτικά φύλλα σε απόσταση.

Κατά τη διαδικασία παρασκευής υποστυλωτών λαμβάνει χώρα κατιοανταλλαγή των αντισταθμιστικών κατιόντων και ένθεση (intercalation) του υποστυλωτή, ο οποίος συνήθως είναι ένα ολιγοπυρηνικό μεταλλικό κατιόν. Στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση του υλικού σε μεγάλη θερμοκρασία με απώτερο σκοπό τη δημιουργία οξειδίων των μετάλλων και τη σύνδεσή τους με τα αργιλοπυριτικά φύλλα.

Στο *Σχήμα 10* παρουσιάζεται η διαδικασία σύνθεσης των υποστυλωμένων αργίλων. Οι υποστυλωμένοι άργιλοι που δημιουργούνται με αυτό τον τρόπο διατηρούν μόνιμα διαθέσιμο τον ενδοστρωματικό τους χώρο. Το μέγεθος των πόρων προσδιορίζεται από το μέγεθος των υποστυλωτών και την απόσταση μεταξύ τους στον ενδοστρωματικό χώρο και μπορεί να ελεγχθεί και να καθοριστεί στην κλίμακα των nm.

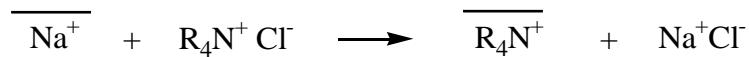


Σχήμα 10: Απεικόνιση της διεργασίας υποστύλωσης.

➤ Είδη υποστυλωτών

Ως υποστυλωτές χρησιμοποιούνται οργανικά μόρια (κυρίως αλκυλαμμώνια) [Barrer R.M.(1989)], πολυμερή [Giannelis E.P., (1996)], οργανομεταλλικοί κίονες, χημικά σύμπλοκα, οξείδια μετάλλων [Occelli M.L.J..(1986)] [Yamanaka S. 1993], μεταλλικά συσσωματώματα, πολυοξοκατιόντα [Κ. Παναγιώτου 2000] καθώς και μικτά είδη υποστύλωσης.

Η κυριότερη κατηγορία είναι τα οργανικά μόρια. Τα οργανικά μόρια που χρησιμοποιούνται κυρίως για υποστύλωση είναι ιόντα αλκυλαμμωνίου με διάφορα μήκη αλυσίδας. Η προσρόφηση τετραλκυλαμμωνίων με ευθείες ανθρακικές αλυσίδες έχει σαν αποτέλεσμα την τροποποίηση της επιφάνειας των φύλλων των αργίλων από υδρόφιλη σε οργανόφιλη. Η τροποποίηση αυτή πραγματοποιείται με ανταλλαγή των αντισταθμιστικών κατιόντων (π.χ. Na^+) με τα θετικά φορτισμένα μόρια των τετραλκυλαμμωνίων σε υδατικό αιώρημα:



Η θετικά φορτισμένη αμινομάδα προσκολλάται στις αρνητικές θέσεις των τετραεδρικών φύλλων του αργίλου απωθώντας τα μόρια του ενδοστρωματικού νερού.

Η διευθέτηση των οργανικών κατιόντων των τετραλκυλαμμωνίων στον Ενδοστρωματικό χώρο εξαρτάται από το μέγεθος των ανθρακικών αλυσίδων και την πυκνότητα φορτίου των φύλλων του αργίλου.

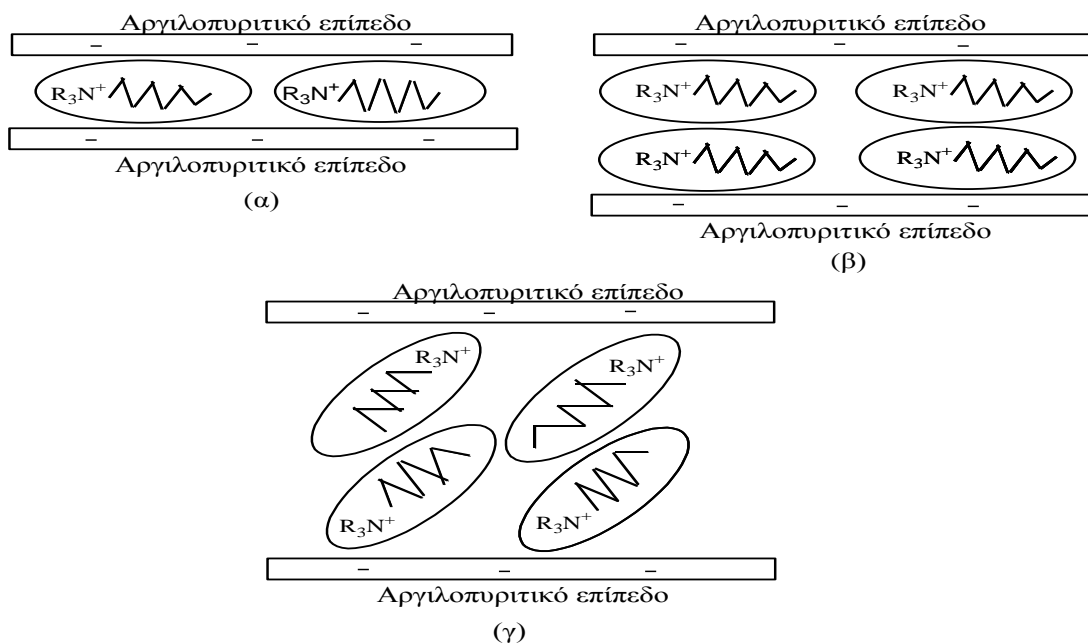
Διακρίνονται λοιπόν τρεις περιπτώσεις διευθέτησης των ανθρακικών αλυσίδων στον ενδοστρωματικό χώρο.

Στην περίπτωση που το τετραλκυλαμμωνιακό κατιόν έχει μέγεθος μικρότερο από την απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών αρνητικών φορτίων στο τετραεδρικό φύλλο, τότε δημιουργείται ένα στρώμα (Σχήμα 11α).

Στην περίπτωση που το μέγεθος των ανθρακικών αλυσίδων ή της μίας αλυσίδας αυξάνει και γίνεται μεγαλύτερο της απόστασης δύο αρνητικών φορτίων, δεν αρκεί μία μόνο θέση προσρόφησης για την εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό δύο μοριακών στρωμάτων στον ενδοστρωματικό χώρο (Σχήμα 11β).

Τέλος όταν ο φυλλόμορφος άργιλος έχει μεγάλη πυκνότητα φορτίου ή οι ανθρακικές αλυσίδες των τετρακυλαμμωνίων είναι πολύ μεγάλες ($> C_{10}$) οι αλυσίδες διευθετούνται υπό γωνία ή είναι κάθετες στα φύλλα του αργίλου (Σχήμα 11γ).

Η τροποποίηση της επιφάνειας του αργίλου σε οργανόφιλη επιτρέπει τη διασπορά των φυλλιδίων του αργίλου σε οργανικούς διαλύτες και μεταβάλλει επίσης τις προσροφητικές ιδιότητές του.



Σχήμα 11: Τρεις περιπτώσεις διευθέτησης κατιόντων τετρακυλαμμωνίου στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου:

(α) σχηματισμός μονοστρώματος,

(β) σχηματισμός διπλού στρώματος ,

(γ) η ανθρακική αλυσίδα σχηματίζει γωνία με τα αργιλοπυριτικά επίπεδα.

5.4.2 Πειραματικό Μέρος Φάσης 1^{ης}

5.4.2.1 Χημικά Αντιδραστήρια - Διαλύτες

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, καθώς και η εταιρία προέλευσής τους δίνονται στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 6)

Πίνακας 6 : Αντιδραστήρια

Ανόργανα Αντιδραστήρια	
Μοντμοριλλονίτης	Προέλευση: Wyoming
Άλλοι Διαλύτες	
Τολουόλιο	
Απεσταγμένο νερό	

➤ Άργιλοι

Είδη αργίλων - Χημική σύσταση

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ο άργιλος μοντμοριλλονίτης (montmorillonite) της ομάδας των σμεκτιτών, ο οποίος είναι φυσικός άργιλος από το Wyoming (USA) με κωδικό όνομα SW_y-2. Παίρνει το όνομά του από τη γαλλική πόλη Montmorillon, με μεγάλη ειδική επιφάνεια και ικανότητα να συγκρατεί νερό

Ο Μπεντονίτης (bentonite) είναι ιλυόλιθος που παίρνει το όνομά του από το Fort Benton, Wyoming και περιέχει μοντμοριλλονίτη (τουλάχιστον 50% για να έχει εμπορική αξία) ^[40].

Η κατιοανταλλακτική ικανότητά του (CEC) που έχει υπολογιστεί με διάφορους τρόπους, είναι ίση με 80meq/100g και η χημική σύστασή του φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7).

Ο μοντμοριλλονίτης αποτελείται από φύλλα τα οποία έχουν ενδοστρωματική απόσταση 9.6Å και μήκος περισσότερο από 200 φορές το πάχος τους. Η χημική ανάλυση φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7: Χημική ανάλυση του μοντμοριλλονίτη σε %κ.β. οξειδία.

Άργιλος	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O	FeO	Li ₂ O
SW _y	62,9	19,6	3,35	3,05	1,69	1,53	0,09	0,53	0,32	-

➤ Καθαρισμός αργίλων

Ο μοντμοριλλονίτης, λόγω του ότι είναι φυσικής προέλευσης ορυκτό, απαιτεί καθαρισμό.

Ο καθαρισμός του περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

α) Διασπορά του αργίλου σε απεσταγμένο νερό
β) Διαχωρισμός σωματιδίων και λήψη αιωρήματος που περιέχει σωματίδια με ενεργή διάμετρο μικρότερη των 2μm.

γ) Απομάκρυνση των ανθρακικών με φυγοκεντρίσεις και επεξεργασία του αργίλου με ρυθμιστικά διαλύματα.

δ) Απομάκρυνση των οξειδίων σιδήρου

ε) Κορεσμός των κατιοανταλλακτικών θέσεων του αργίλου με αντισταθμιστικά κατιόντα, νατρίου. Ο κορεσμός πραγματοποιείται με διασπορά του ιζήματος του αργίλου σε NaCl κανονικότητας 1N, με σκοπό τη δημιουργία νατριούχου ομο-ιονικού μοντμοριλλονίτη.

Ακολουθεί διασπορά σε νερό, εισαγωγή του αιωρήματος σε ημιπερατή μεμβράνη και τοποθέτηση σε απεσταγμένο νερό ώστε να απομακρυνθούν τα ιόντα Cl⁻ και ξήρανση του αιωρήματος σε θερμοκρασία δωματίου.

➤ Σύνθεση οργανόφιλου αργίλου-Προσθήκη

Σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιέχει 75ml απεσταγμένο νερό, προστίθενται 300 mg νατριούχου μοντμοριλλονίτη.

Το μίγμα αναδεύεται καλά για 1 ώρα ώστε να επιτευχθεί αποφυλλοποίηση του ορυκτού. Ταυτόχρονα σε 7ml νερό διαλύονται 0,082g (1.5xCEC) βρωμιούχου-εξαδέκυλο-τριμεθυλαμμωνίου [CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br] και πραγματοποιείται ανάδευση με ελαφριά θέρμανση για 20 λεπτά.

Το οργανικό διάλυμα προστίθεται στο αιώρημα του αργίλου και το μίγμα αναδεύεται για 24 ώρες, ώστε να επιτευχθεί η ένθεση του τετρακυλαμμωνίου.

Ακολουθεί απομάκρυνση του στερεού με φυγοκέντρηση, έκπλυση με απεσταγμένο νερό και τέλος ξήρανση στην ατμόσφαιρα.

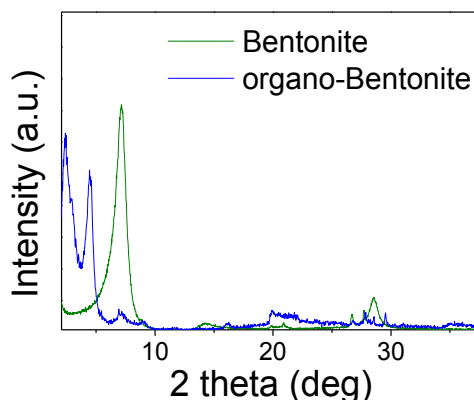
5.4.2.2 Πειραματικές Διατάξεις των Οργάνων Μέτρησης και Προετοιμασία Δειγμάτων

➤ Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ

Η μελέτη των δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο D8 Advance Brüker.

Χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία CuK_α (40kV, 40mA) και σύστημα μονοχρωματισμού περιθλώμενης δέσμης.

Τα διαγράμματα των ακτίνων-Χ μετρήθηκαν στην περιοχή 2θ από 2° έως 80°, με βήμα περιστροφής 0,02° και χρόνο μέτρησης 2sec ανά βήμα.



Γράφημα 1 : Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ

➤ Φάσματα μέσου υπερύθρου

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου ελήφθησαν με φασματόμετρο FT-IR 8400 (SHIMADZU), το οποίο είναι εφοδιασμένο με ανιχνευτή τύπου DTGS. Το κάθε τελικό φάσμα είναι ο μέσος όρος 32 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή 400-4000 cm^{-1} με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} .

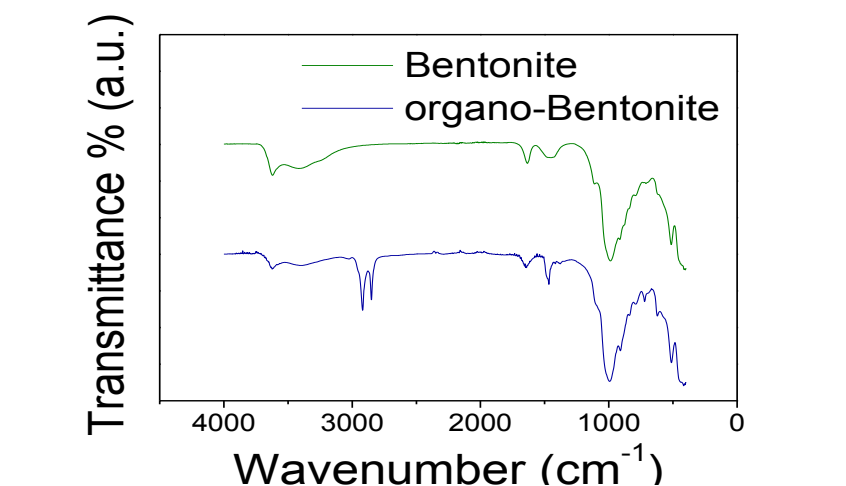
Τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν σε μορφή δισκίων με χρήση της μεθόδου KBr. Για την παρασκευή δισκίου χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ανάμιξης του υλικού σε ποσοστό περίπου 3-5%κ.β. με βρωμιούχο κάλιο (KBr) και μορφοποίηση.

Κατά τη μέθοδο αυτή το προς μέτρηση υλικό διασπάρθηκε ομογενώς σε μήτρα που δεν απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία (δηλαδή KBr) και λειοτρίφθηκε καλά σε γουδί από αχάτη ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος του προσπίπτοντος φωτός από την πηγή του οργάνου και να επιτευχθεί έτσι η διασπορά του υλικού στην μήτρα KBr. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλής ποιότητας φάσματα. Μετά από πολύ καλή λειοτρίβιση του μίγματος σκόνης υλικού-KBr ακολούθησε τοποθέτηση σε εκμαγείο και συμπίεση σε υδραυλική πρέσα (της εταιρίας SPECAC) με πίεση περίπου 10 τόνων ώστε να δημιουργηθεί μικρό δισκίο διαμέτρου 1-1,5cm και πάχους 1-1,5mm.

Το κάθε δείγμα παρεμβλήθηκε στην πορεία της δέσμης του φασματομέτρου και ελήφθη φάσμα διαπερατότητας του υλικού.

Τα φάσματα αποτελούν ένα ευαίσθητο εργαλείο για μέτρηση των δονήσεων που συμβαίνουν στη δομή του αργίλου. Το παρακάτω γράφημα συγκρίνει τις δονήσεις του αρχικού και του τροποποιημένου άργιλου. Και στα δύο περιπτώσεις φαίνονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις στα 463 και 1022 cm^{-1} οι οποίες ανταποκρίνονται στις δονήσεις Si-O και Si-O-Si.

Μετά την τροποποίηση εμφανίζονται τρεις νέες κορυφές στα 2920 2850 και 1469 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις των αμινομάδων N-H επιβεβαιώνοντας την παρουσία τους στον τροποποιημένο άργιλο.



Γράφημα 2: Φάσματα μέσου υπερύθρου αρχικού και τροποποιημένου άργιλου

➤ Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης

Θερμοβαρυτικές (TGA) και διαφορικές θερμικές αναλύσεις (DTA) πραγματοποιήθηκαν με το όργανο Perkin Elmer Diamond TG/DTA.

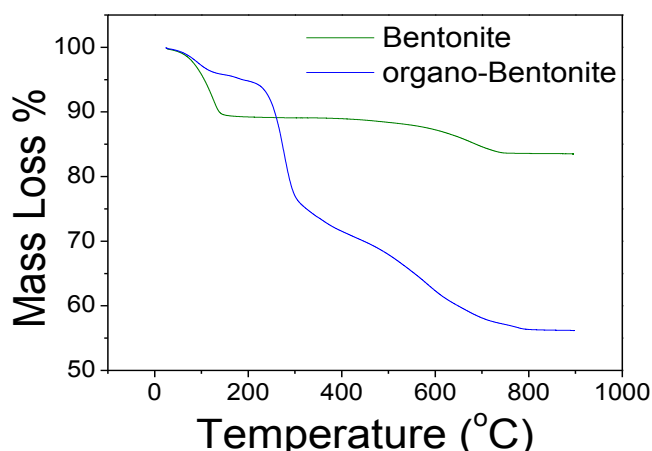
Κάθε δείγμα, βάρους περίπου 5mg, θερμάνθηκε παρουσία ατμόσφαιρας από τους 30 έως τους 560°C ή 750°C, αναλόγως με την σύσταση του υλικού, με ρυθμό 5°C/min.

Υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε η α-αλουμίνα.

Η παρακάτω θερμοβαρυτική καμπύλη προέκυψε από τις μετρήσεις θερμοβαρυτικής ανάλυσης προκειμένου να αποσαφηνιστεί το μέγεθος των εμβόλιμων (intercalated) οργανικών αλλά και το ποσοστό του νερού που απορροφήθηκε στα δύο (2) δείγματα.

Το απορροφημένο νερό στο αρχικό δείγμα ήταν 12% ενώ μετά την τροποποίηση μειώθηκε στο 4%. Το μικρότερο περιεχόμενο σε νερό στο τροποποιημένο δείγμα προέκυψε από την επιτυχημένη ένθεση οργανικών μορίων στη διαστρωματική περιοχή δημιουργώντας ένα πιο οργανοφιλικό περιβάλλον.

Επιπλέον, η θερμοβαρυτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε επιπλέον για να υπολογιστεί το ακριβές ποσοστό των οργανικών μορίων που είναι ενσωματωμένα σε κάθε άργιλο. Η απώλεια βάρους μεταξύ των 150 και 450 °C ανταποκρίνεται στο οργανικό περιεχόμενο των δύο αργίλων το οποίο υπολογίζεται σε 26% κατά βάρος.



Γράφημα 3: Θερμοβαρυτική καμπύλη αρχικού άργιλου και τροποποιημένου

5.5. Φάση 2^η Παρασκευή υφαλοχρώματος

5.5.1 Εισαγωγή

Στη δεύτερη φάση της πειραματικής μας διαδικασίας με βάση τις προδιαγραφές που έχουν τεθεί από τη σχετική Υπηρεσία του Πολεμικού Ναυτικού έγινε προσπάθεια ανάπτυξης υφαλοχρώματος εποξικής βάσης.

Αρχικά αναφέρουμε πως προηγούμενη εμπειρία στην παρασκευή υφαλοχρώματος εποξικής βάσης δεν υπήρχε στο εργοστάσιο παρόλο που η παραγωγή χρωμάτων ακρυλικής και εποξικής βάσης λειτουργεί αδιάλειπτα για μια δεκαετία.

Επομένως, σε συνεργασία με το προσωπικό του εργοστασίου και συγκεκριμένα με το Διευθυντή παραγωγής ο οποίος είναι Χημικός Μηχανικός αναζητήθηκε στη βιβλιογραφία αλλά και από διάφορους προμηθευτές πρώτων υλών του εργοστασίου μέθοδος παραγωγής με διαθέσιμες πρώτες ύλες ή τουλάχιστον οικονομικές ως προς την αγορά τους.

Οι Εποξικές ή εποξειδικές ρητίνες θεωρούνται ως τα πιο αποδοτικά συνδετικά μέσα για αντιδιαβρωτική επικάλυψη εξαιτίας της εξαιρετικά καλής πρόσφυσης με το μέταλλο, της μηχανικής σκληρότητας και της χημικής αντίστασης.

5.5.2 Δοκιμή ασταριού σε μεταλλικά δοκίμια

Αρχικά αναφέρουμε πως όπως αναγράφεται και στις προδιαγραφές το πρώτο βήμα του συστήματος χρωματισμού του κύτους ενός πλοίου είναι η εφαρμογή του ασταριού (primer) το οποίο και θα εφαρμοστεί στην καθαρή μεταλλική επιφάνεια για να «προετοιμάσει» την επιφάνεια μας.

Στα 691 BEB εξαιτίας της παραγωγής εποξειδικών χρωμάτων για τη χρήση τους σε μεταλλικές επιφάνειες (εγκαταστάσεις, οχήματα, κλπ.) χρησιμοποιεί και παράγει αστάρια, όμως αυτό που δεν ήταν γνωστό είναι εάν αυτά τα αστάρια αυτά μπορούν να εφαρμοστούν σε επιφάνειες που θα βρίσκονται μόνιμα εμβαπτισμένες σε θαλασσινό νερό.

Σαν πρώτο βήμα πήραμε την απόφαση να χρησιμοποιήσουμε το υπάρχον αστάρι και να το εφαρμόσουμε σε πέντε (5) μεταλλικά δοκίμια διαστάσεων 5x10cm και στη συνέχεια να τα εμβαπτίσουμε σε μεταλλικό δοχείο το οποίο περιείχε θαλασσινό νερό.

Επιπλέον, θέλοντας να αποφύγουμε την αλληλεπίδραση με το εξωτερικό περιβάλλον δεν τα τοποθετήσαμε σε υπαίθριο χώρο αλλά εντός του εργαστηρίου.

Μετά την πάροδο ενός (1) μήνα παρατηρήσαμε πως και στα πέντε δοκίμια μας είχαν παρατηρηθεί «φουσκάλες» και το αστάρι είχε ξεφλουδίσει σε κάποια σημεία.

Έγινε λοιπόν κατανοητό πως το αστάρι που ήδη χρησιμοποιείται για μεταλλικές επιφάνειες που δεν βρίσκονται σε συνεχή επαφή με το νερό δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε ύφαλα πλοίων.

Οι λύσεις που υπήρχαν σε αυτή την περίπτωση ήταν ή να προμηθευτούμε αστάρι για υφαλοχρώματα από το εμπόριο ή να γίνει προσπάθεια τροποποίησης του υπάρχοντος μέσω πειραματικών και ερευνητικών δοκιμών.

Λόγω έλλειψης κονδυλίων αλλά και λόγω του γεγονότος ότι βάσει των προδιαγραφών όλα τα στοιχεία ενός συστήματος υφαλοχρώματος πρέπει να προέρχονται από ένα εργοστάσιο ή κατασκευαστικό οίκο αποφασίστηκε η δεύτερη λύση η οποία και τώρα βρίσκεται σε εξέλιξη χωρίς ακόμη κάποια αποτελέσματα.

Βέβαια, υπάρχουν διαθέσιμες πηγές στο διαδίκτυο για την παρασκευή ασταριού για υφαλοχρώματα αλλά για να εφαρμοστούν απαιτείται να χρησιμοποιηθούν οι ίδιες πρώτες ύλες και οι οποίες δεν είναι πάντα εύκολο να βρεθούν στην ελληνική αγορά

5.6. Φάση 3^η Προσθήκη πρόσθετου στο υφαλόχρωμα

Όπως αναφέρθηκε και στην παραπάνω παράγραφο δεν κατέστη δυνατή η ολοκλήρωση της παρασκευής υφαλοχρώματος διότι τα δείγματα μας απέτυχαν στους δοκιμαστικούς ελέγχους κατά την εφαρμογή του ασταριού.

6. Συμπεράσματα-Προτάσεις

6.1 Συμπεράσματα επί της διπλωματικής

Ο αρχικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας που είχε τεθεί ήταν η παρασκευή υφαλοχρώματος με αντιβιοεπιστρωτικές ιδιότητες προκειμένου να εφαρμοστεί στη βαφή πλοίων του Πολεμικού Ναυτικού.

Γνωρίζοντας ότι κάτι αντίστοιχο δεν είχε γίνει στο παρελθόν στην πράξη καθορίσαμε με τον υπεύθυνο Χημικό Μηχανικό του 691 ΒΕΒ ότι η διαδικασία παραγωγής θα αποτελείται από τρεις(3) φάσεις όπως αναφέρθηκε στο Πειραματικό Μέρος.

Η αρχική σύλληψη της ιδέας για μια ουσία η οποία θα έχει αντιβιοεπιστρωτικές ιδιότητες ανήκει στον κύριο Ενωτιάδη Απόστολο ο οποίος υπηρέτησε τη θητεία του στο 691 ΒΕΒ. Ο κ. Ενωτιάδης ο οποίος είναι μεταδιδακτορικός ερευνητής από τη Σχολή Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών και εργάζεται με σύμβαση έργου στο ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ μας ανέπτυξε τη σκέψη που είχε ότι οι άργιλοι οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην παραγωγική διαδικασία παρασκευής χρωμάτων, διότι δίνουν αντιαφριστικές κυρίως και άλλες επιθυμητές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα, μπορούν να τροποποιηθούν με τη βοήθεια τεταρτοταγών αμινών και οι οποίες θεωρούνται αποδοτικά αντιρρυπαντικά και βιοκτόνα.

Στη συνέχεια προχωρήσαμε στην παρασκευή του πρόσθετου και το οποίο χαρακτηρίσαμε και ταυτοποιήσαμε και το οποίο αποτέλεσε την πρώτη φάση της διαδικασίας .

Το επόμενο στάδιο ήταν η παρασκευή υφαλοχρώματος εποξικής βάσης στο εργαστήριο των 691 ΒΕΒ με βάσει τις προδιαγραφές που είχαν τεθεί από το Πολεμικό Ναυτικό. Τα αποτελέσματα μας όμως δεν ήταν τα επιθυμητά καθώς τα χρωματισμένα δοκίμια μας όταν εμβάπτιστηκαν στο νερό μετά από ένα (1) κατέρρευσε το αστάρι που είχε εφαρμοστεί.

Λόγω των αυξημένων απαιτήσεων για την παραγωγή ακρυλικών χρωμάτων που είχε το εργοστάσιο και άλλων υπηρεσιακών παραγόντων δεν προχωρήσαμε άμεσα σε κάποια αλλαγή στην παραγωγική διαδικασία όσον αφορά το αστάρι προκειμένου να επιτύχουμε πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

Συνεπώς, ο Διευθυντής Παραγωγής πρότεινε να αποθηκεύσουμε το πρόσθετο που παρασκευάσαμε για μελλοντική χρήση καθώς εξάλλου η παρασκευή υφαλοχρώματος με αντιβιοεπιστρωτικές ιδιότητες παραμένει ως ο επόμενος στόχος του 691 ΒΕΒ.

6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η παρούσα διπλωματική εργασία περιορίστηκε πειραματικά κυρίως λόγω έλλειψης χρόνου αλλά και οικονομικών μέσων πειραματικά στην παρασκευή μιας ουσίας/πρόσθετου το οποίο έχει πολύ θετικές προοπτικές όσον αφορά την αντιμετώπιση του φαινομένου της βιορύπανσης.

Έγινε προσπάθεια το πειραματικό μέρος να επεκταθεί και στην παρασκευή υφαλοχρώματος αλλά δεν απέδωσε τα αναμενόμενα αποτελέσματα.

Συνεπώς, βρεθήκαμε ένα βήμα πριν την επίτευξη του στόχου μας. Μελλοντικά και όταν ο γράφων την παρούσα διπλωματική εργασία μετατεθεί στο εργοστάσιο έχοντας ήδη την παρούσα εμπειρία και το θεωρητικό υπόβαθρο δύναται να επιδιωχθεί η ολοκλήρωση του αρχικού στόχου.

Η προσπάθεια που πραγματοποιήθηκε αποτελεί ένα αξιοπρεπές σημείο εκκίνησης για περαιτέρω έρευνα με επιπλέον συμπληρωματικά πειράματα τα οποία θα δώσουν πληροφορίες και απτά αποτελέσματα (οικονομικά και τεχνικά) για τη βιωσιμότητα της εφαρμογής υφαλοχρωμάτων σε πλοία του Πολεμικού Ναυτικού

7. Βιβλιογραφία

01. Alexander I. Railkin, (2005) «*Marine Biofouling Colonization; Colonization, Processes and Defenses*»
02. T. Reg Bott, «*Industrial Biofouling*»
03. Hellio, C., Yebra, D., «*Advances in marine antifouling coatings and technologies*»,
04. Marlène Lejars, André Margailan, and Christine Bressy, "Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings," *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 8, pp. 4347-4390, 2012.
05. Feng Zhou et al. «Antifouling Surfaces and Materials: From Land to Marine Environment»
06. Allison, D. (2003). The Biofilm Matrix. *Biofouling*, 19(2), 139-150. doi:10.1080/0892701031000072190
07. Schultz, M., Bendick, J., Holm, E., & Hertel, W. (2011). Economic impact of biofouling on a naval surface ship. *Biofouling*, 27(1), 87-98. doi:10.1080/08927014.2010.542809.
08. Elisabete Almeida, Teresa C. Diamantino, and Orlando de Sousa, "Marine paints: The particular case of antifouling paints," *Progress in Organic Coatings*, vol. 59, pp. 2-20, 2007.
09. Robert F. Brady, "Fouling-release Coatings for Warships," *Defense Science Journal*, vol. 55, no. 1, pp. 75-81, 2005.
10. Yebra D, Kiil S, Dam-Johansen K (2004) Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Prog Org Coat* 50(2):75–104
11. Weinman C, Finlay J, Park D et al (2009) ABC triblock surface active block copolymer with grafted ethoxylated fluoroalkyl amphiphilic side chains for marine antifouling/fouling release applications. *Langmuir* 25(20):12266–12274
12. Tasso M, Pettitt M, Cordeiro A et al (2009) Antifouling potential of Subtilisin A immobilized onto maleic anhydride copolymer thin films. *Biofouling* 25(6):505–516

13. Leroy C, Delbarre-Ladrat C, Ghillebaert F et al (2008) Effects of commercial enzymes on the adhesion of a marine biofilm-forming bacterium. *Biofouling* 24(1):11–22
14. Schumacher J, Carman M, Estes T et al (2007) Engineered antifouling microtopographies— effect of feature size, geometry, and roughness on settlement of zoospores of the green alga *Ulva*. *Biofouling* 23(1):55–62
15. Banerjee I, Pangule R, Kane R (2011) Antifouling coatings: recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms. *Adv Mater* 23(6):690–718
16. Efimenko K, Finlay J, Callow M et al (2009) Development and testing of hierarchically wrinkled coatings for marine antifouling. *ACS Appl Mater Interfaces* 1(5):1031–1040
17. Cao X, Pettitt M, Wode F et al (2010) Interaction of zoospores of the green alga *Ulva* with bioinspired micro- and nanostructured surfaces prepared by polyelectrolyte layer-by-layer self-assembly. *Adv Funct Mater* 20(12):1984–1993
18. Scardino A, de Nys R (2011) Mini review: biomimetic models and bioinspired surfaces for fouling control. *Biofouling* 27(1):73–86
19. Marson F (1969) Anti-fouling paints. I. Theoretical approach to leaching of soluble pigments from insoluble paint vehicles. *J Appl Chem* 19(4):93–99
20. Almeida E, Diamantino TC, de Sousa O (2007) Marine paints: the particular case of antifouling paints. *Prog Org Coat* 59(1):2–20
21. Fletcher R (1989) A bioassay technique using the marine fouling green alga *Enteromorpha*. *Int Biodeterioration* 25(6):407–422
22. Branscomb E, Rittschof D (1984) An investigation of low frequency sound waves as a means of inhibiting barnacle settlement. *J Exp Mar Biol Ecol* 79(2):149–154
23. Mokrini R, Ben Mesaoud M, Daoudi M et al (2008) Meroditerpenoids and derivatives from the brown alga *Cystoseira baccata* and their antifouling properties. *J Nat Prod* 71(11):1806–1811
24. Hellio C, Maréchal J, Da Gama B et al (2009) Natural marine products with antifouling activities. In: Hellio C, Yebra D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*. Woodshead, Cambridge, pp 572–622
25. Clare AS (1996) Marine natural product antifoulants: status and potential. *Biofouling* 9(3):211–229
26. Missakian MG, Burreson B, Scheuer P (1975) Pukalide, a furanocembranolide from the soft coral *Sinularia abrupta*. *Tetrahedron* 31(20):2513–2515
27. Clare AS (1998) Towards nontoxic antifouling. *J Mar Biotechnol* 6(1):3–6

- 28.** Rittschof D (2000) Natural product antifoulants: one perspective on the challenges related to coatings developments. *Biofouling* 15(1–3):119–127
- 29.** Yonehara Y, Yamashita H, Kawamura C, Itoh K (2001) A new antifouling paint based on a zinc acrylate copolymer. *Prog Org Coat* 42:150–158
- 30.** Schultz MP, Kavanagh CJ, Swain GW (1999) Hydrodynamic forces on barnacles: implications on detachment from fouling-release surfaces. *Biofouling* 13(4):323–335
- 31.** Dieter Stoye, Werner Freitag. (Editors) (1998) *Paints, Coatings and Solvents* 2nd Ed
- 32.** R Lambourne, T A Strivens (1999), *Paint and Surface Coatings* (2nd Ed.) Theory and Practice
- 33.** Ν. Αλεξάνδρου, Α. Βάρβογλη, Δ. Νικολαΐδη: «Χημεία Ετεροπολικών Ενώσεων», Έκδοση Β΄, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη 1985, σελ. 19, §2.1.4.
- 34.** Κέντρο Εφοδιασμού Ναυτικού / Διεύθυνση Τεχνικής Υποστήριξης / Υποδιεύθυνση Τυποποίησης & Προδιαγραφών, Τεχνική Προδιαγραφή: Συστήματα Υφαλοχρωματισμού Πολεμικών Πλοίων, Απρίλιος 2013
- 35.** Charles P. Gerba (2015), *Quaternary Ammonium Biocides: Efficacy in Application*
- 36.** Testing of antibacterial properties of antifouling paint based on quaternary ammonium salts
- 37.** Katarzyna Rajkowska et al.,(2016), Quaternary ammonium biocides as antimicrobial agents protecting historical wood and brick*
- 38.** Ulas Tezel (2009) Fate and Effect of Quaternary Ammonium Compounds in Biological Systems
- 39.** K. K. R. Datta et al.(2013) Aminoclay: a functional layered material with Multifaceted applications
- 40.** Mitchell, J.K. and K. Soga, 2005, *Fundamentals of Soil Behavior*, 3rd edition, Wiley.