

Πίνακας περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ.....	9
1.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ Ι, ΙΙ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ (ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ, ΞΥΛΟ)	18
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	18
2.1.1.ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ Ι	21
3.1.ΜΕΤΑΛΛΑ - ΚΡΑΜΑΤΑ	21
3.1.1. ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ-ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ	40
4.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	40
4.1.1.ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΓΥΑΛΙΟΥ	45
5.1.ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΦΘΟΡΑΣ.....	45
5.2.ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΦΘΟΡΑΣ.....	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ.....	57
6.1. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΦΘΟΡΑΣ.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	61
7.1.ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ.....	61
7.1.1.ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	61
7.2.ΞΥΛΟ	72
7.2.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ	74
8.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	74
8.2.ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	76
8.3.ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ, ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ	77
8.3.1.ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ.....	77
8.3.2.ΦΥΣΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ.....	78
8.3.3.ΜΕΘΟΔΟΣ LASER.....	79

8.3.4.ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	80
8.4.ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΞΥΛΟΥ	82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΣΤΕΡΕΩΣΗ.....	83
9.1.ΜΕΤΑΛΛΑ - ΚΡΑΜΑΤΑ.....	83
9.2.ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ - ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ	85
9.3.ΓΥΑΛΙ.....	85
9.4.ΚΕΡΑΜΙΚΑ.....	86
9.5.ΞΥΛΟ	86
9.6.ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	87
9.7.ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ-ΣΥΜΠΛΗΡΩΣΗ.....	89
10.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	89
10.1.1.ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΟΥ	89
10.2.ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ- ΣΥΜΠΛΗΡΩΣΗ ΣΤΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ	94
10.3.ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ-ΣΥΜΠΛΗΡΩΣΗ ΣΤΙΣ ΓΥΑΛΙΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ.....	95
10.4.ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ-ΣΥΜΠΛΗΡΩΣΗΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	96
10.5.ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ- ΣΥΝΔΕΣΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ.....	97
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11. ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ	98
11.1.ΓΕΝΙΚΑ	98
11.1.1.ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	98
11.1.2.ΠΙΓΜΕΝΤΑ.....	99
11.2.ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ	100
11.3.ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ	104
11.4.ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΣΤΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ	108
11.4.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	108
11.5.ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ- ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ- ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ.....	111
11.6.ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	111
11.7.ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΕΤΡΑΣ.....	111
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12. ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	115
12.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	115
12.1.1.ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ	115
12.1.2.ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	121
12.1.3.ΑΝΤΙΣΤΡΕΨΙΜΟΤΗΤΑ.....	123

12.1.4.ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΣΤΟΥΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ	123
12.1.5.ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΓΙΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΟ ΕΜΠΟΡΙΟ.....	125
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13. ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ –ΚΑΘΑΡΙΣΤΙΚΑ.....	126
13.1. ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΕΣ ΟΥΣΙΕΣ – ΣΑΠΩΝΕΣ	126
13.2. ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΑΛΑΤΑ.....	126
13.3. ΠΑΣΤΕΣ.....	127
13.4. ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ.....	129
13.5. ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΕΠΙΘΕΜΑΤΟΣ	130
13.6. ΒΙΟΚΤΟΝΑ.....	131
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14.ΡΗΤΙΝΕΣ.....	133
14.1. ΑΚΡΥΛΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ.....	133
14.2ΡΗΤΙΝΕΣ ΚΕΤΟΝΗΣ.....	141
14.3. ΡΗΤΙΝΕΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ	142
14.4. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ	146
14.5. ΡΗΤΙΝΕΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ	157
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15. ΒΙΝΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	158
15.1. ΡVAC (ΟΞΙΚΑ ΠΟΛΥΒΙΝΙΛΙΑ)	158
15.2. ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ, ΡVAL	161
15.3. ΠΟΛΥ ΒΙΝΥΛΙΚΗ ΑΚΕΤΑΛΗ	163
15.4. ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΟ (PVC)	165
15.5. ΠΟΛΥ(ΒΙΝΥΛΙΔΕΝΟ ΧΛΩΡΙΔΙΟ), ΡVDC	167
15.6. ΡVP, (Poly(vilyl pyrrolidone).....	168
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16 : ΆΛΛΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	168
16.1. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ (PEG)	168
16.2. ΔΙΑΛΥΤΑ NYLONS.....	172
16.3. ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟ (PS)	174
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 17 : ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	177
17.2. ΚΑΟΥΤΣΟΥΚ.....	181
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 18.ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ.....	186
18.1.ΜΗ ΙΟΝΤΙΚΟΙ ΑΙΘΕΡΕΣ	187
18.2.CMC, Sodium Carboxymethyl Cellulose	188
18.3.Cellulose acetate, CA	189
18.4.Cellulose nitrate, CN	190

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 19.ΦΥΣΙΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	192
19.1. ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ	192
19.1.1. ΑΜΥΛΟ	192
19.1.2. ΑΡΑΒΙΚΗ ΚΟΛΛΑ (GUM ARABIC)	194
19.2. ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ.....	195
19.2.1. ΓΑΛΑ- ΚΑΖΕΙΝΗ	195
19.3. ΛΑΔΙΑ ΚΑΙ ΛΙΠΙΔΙΑ	200
19.4. ΚΕΡΙΑ.....	203
19.5.ΦΥΣΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ	207
19.5.1.ΚΟΛΟΦΩΝΙΟ	207
19.5.2.ΣΑΝΔΑΡΑΚΑ.....	208
19.5.3.ΜΑΣΤΙΧΑ.....	209
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 20 ΣΙΛΙΚΟΝΕΣ	210
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	213
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	218

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε το χρονικό διάστημα Μαρτίου – Ιουλίου 2011, στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβείου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή ΕΜΠ, Αθ. Τσολομούτη. Πραγματεύεται την επιφανειακή συντήρηση κτιρίων και μνημείων αρχαιότητας και εστιάζει στη χρήση οργανικών υλικών που ενδείκνυνται στη διατήρηση πετρωμάτων.

ΣΚΟΠΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει σκοπό την κατανόηση των μηχανισμών διάβρωσης των υλικών των κτιρίων και των μνημείων αρχαιότητας, την εμβάθυνση στα στάδια επιφανειακής συντήρησης καθώς και τη χημική μελέτη των διαφόρων οργανικών υλικών που χρησιμοποιούνται, κάνοντας κριτική αξιολόγηση στην επιλογή κατά τη χρήση τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία διευκρινίζεται η έννοια της συντήρησης ως προς την επιφάνεια των υλικών από τα οποία αποτελούνται τα κτίρια και τα μνημεία αρχαιότητας. Περιγράφονται οι μηχανισμοί ομοιόμορφης διάβρωσης, διάβρωσης με βελονισμούς, ψαθυρής διάβρωσης και σπηλαιώδους μηχανικής διάβρωσης που πραγματοποιούνται στις μεταλλικές επιφάνειες, καθώς και τα φαινόμενα ρηγμάτωσης που συναντώνται στα σημεία με κονιάματα και σκυρόδεμα. Επίσης, επεξηγούνται οι μηχανισμοί απορρόφησης νερού από τις γυάλινες και κεραμικές επιφάνειες καθώς και οι διαδικασίες αναρρίχησης νερού και αλάτων, όξινης βροχής και θείωσης που διαβρώνουν σε μεγάλο βαθμό τις πέτρινες επιφάνειες.

Στη συνέχεια, αναλύονται οι διαδικασίες επιφανειακής συντήρησης, που συμπεριλαμβάνουν τα στάδια του καθαρισμού, της στερέωσης, της συγκόλλησης και της προστασίας. Εξετάζονται όλες οι μηχανικές, φυσικές και χημικές μέθοδοι καθαρισμού μετάλλων, κονιαμάτων και πετρωμάτων, δίνοντας έμφαση στη χρήση απορρυπαντικών ουσιών, όξινων διαλυμάτων, ρητίνων, απορροφητικών παστών (που χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό κεραμικών και γυάλινων επιφανειών), βιολογικού επιθέματος και βιοκτόνων. Παράλληλα, περιγράφονται τα στάδια της στερέωσης και της συγκόλλησης και τέλος, αναλύονται οι μέθοδοι προστασίας για τα υλικά που αποτελούν τις επιφάνειες.

Στο τέλος, πραγματοποιείται εμβάθυνση στην κατανόηση της χημικής μελέτης των διαφόρων οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται στη στερέωση, συγκόλληση και προστασία, δηλαδή των ακρυλικών, πολυεστερικών, εποξειδικών ρητίνων, των ρητίνων φορμαλδεύδης και κετόνης, των βινυλικών πολυμερών, των θερμοπλαστικών υλικών, του πολυαιθυλενίου και του καουτσούκ, των πολυμερών που προέρχονται από κυτταρίνη, των σιλικόνων και τέλος, των φυσικών υλικών, κάνοντας κριτική αξιολόγηση στον βασικό παράγοντα χρήσης τους που σχετίζεται με την αποικοδόμησή τους και σε σχέση με τα υλικά για τα οποία ενδείκνυνται.

ΜΕΡΟΣ Α: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ [20]

1.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αντίθετα με την κοινή αντίληψη, το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αέριων ρύπων προέρχεται από καθαρά φυσικές πηγές. Με τον όρο φυσικές πηγές αναφερόμαστε στις πηγές εκπομπών αέριων ρύπων που δεν οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Παρ' όλα αυτά οι ανθρωπογενείς εκπομπές είναι κυρίως υπεύθυνες για τα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίστηκαν. Αυτό οφείλεται βεβαίως στην ανατροπή της φυσικής ισορροπίας αλλά επίσης και στην μεγάλη πυκνότητα των εκπομπών από ανθρωπογενείς εκπομπές οι οποίες συγκεντρώνονται σε μικρές γεωγραφικές περιοχές (κυρίως αστικές περιοχές και βιομηχανικές ζώνες). Αντίθετα, η καλή διασπορά των φυσικών πηγών ανά την υφήλιο προσφέρει τη δυνατότητα καλύτερης ανάμιξης των ρύπων με τον καθαρό αέρα. Κατά συνέπεια, με κάποιες μικρές εξαιρέσεις, οι εκπομπές αέριων ρύπων από φυσικές πηγές από μόνες τους δεν οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Φυσικές πηγές

Οι σημαντικότερες φυσικές πηγές είναι:

1. Τα ηφαίστεια (κυρίως αιωρούμενα σωματίδια, διοξείδιο του θείου, υδρόθειο και μεθάνιο).
2. Οι πυρκαγιές δασών (κυρίως αιωρούμενα σωματίδια, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα).
3. Οι ωκεανοί και γενικότερα οι θαλάσσιες εκτάσεις (κυρίως χλωριούχο νάτριο και θειικά άλατα).
4. Βιολογική αποσύνθεση των φυτών και των ζώων (κυρίως υδρογονάνθρακες, αμμωνία και υδρόθειο).
5. Η αποσάθρωση του εδάφους (αιωρούμενα σωματίδια).
6. Τα φυτά και τα δέντρα (κυρίως υδρογονάνθρακες).

Η ανθρωπογενής ρύπανση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες:

1. Κοινωνική ονομάζεται η περιβάλλουσα ή εξωτερική ατμοσφαιρική ρύπανση την οποία υφίσταται το σύνολο του πληθυσμού.
2. Επαγγελματική ονομάζεται η ρύπανση του εργασιακού περιβάλλοντος την οποία υφίστανται συγκεκριμένες ομάδες η κατηγορίες εργαζομένων.
3. Προσωπική ρύπανση (κάπνισμα, διάφορα σπρέι κτλ)



Εικόνα 1 : Η αποσάθρωση του εδάφους και οι εκρήξεις των ηφαιστείων αποτελούν από τις βασικές φυσικές πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος.

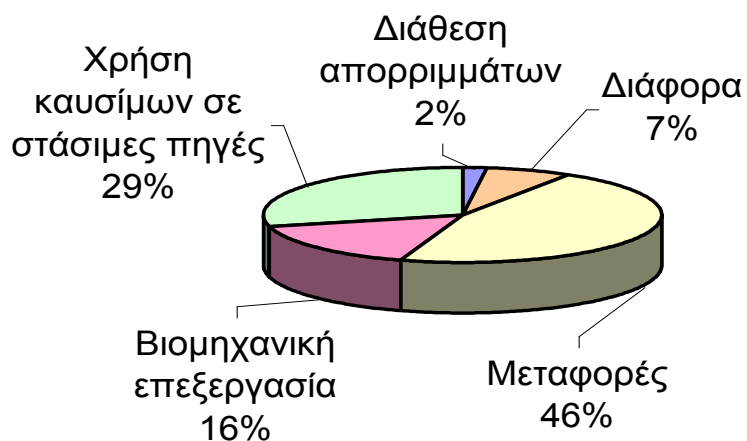
Ανθρώπινες πηγές

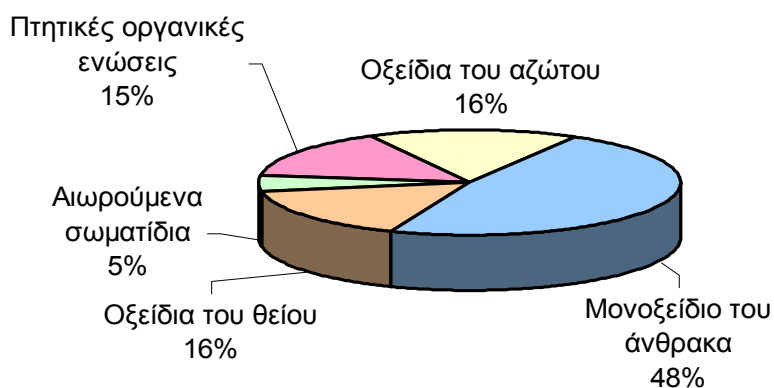
Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές είναι:

- Βιομηχανικές πηγές (καύσεις, επεξεργασία).
- Παραγωγή και μεταφορά ενέργειας.
- Μεταφορές.
- Κεντρική θέρμανση.

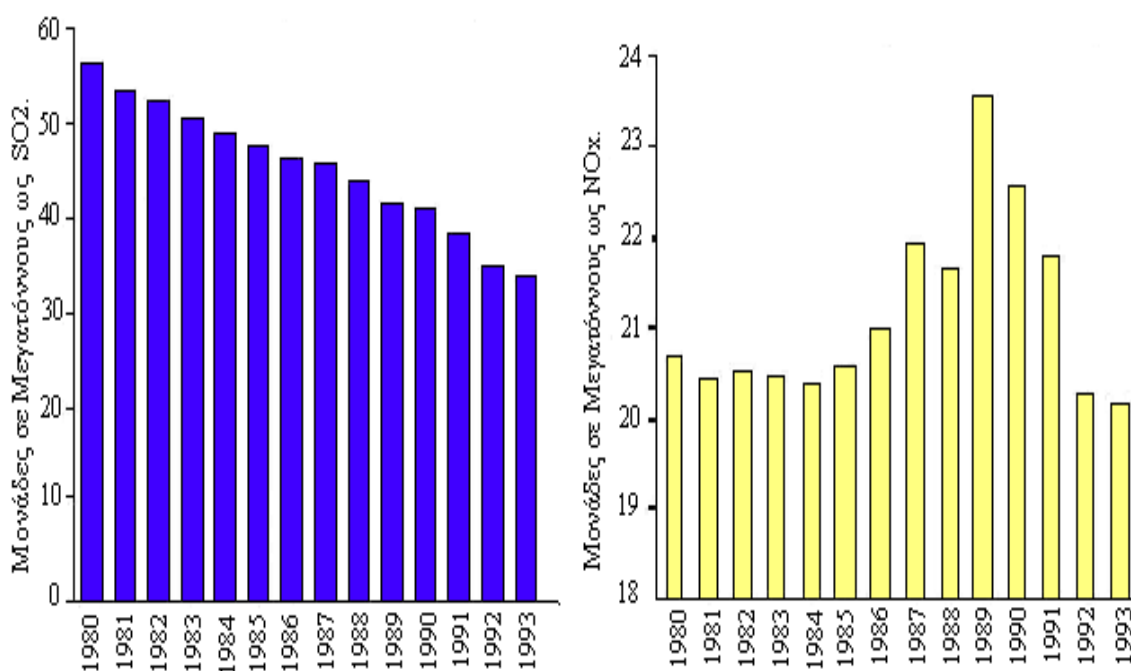
Στην εικόνα 2 εμφανίζεται η κατανομή των ανθρωπογενών εκπομπών των πρωτογενών ρύπων ανά κατηγορία πηγής. Όπως είναι φανερό από το σχήμα αυτό, οι μεταφορές και οι βιομηχανικές δραστηριότητες (συμπεριλαμβανομένης και της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας) είναι μαζί υπεύθυνες για ποσοστό μεγαλύτερο του 90% των εκπομπών πρωτογενών ρύπων.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα και για την μείωση των εκπομπών έχουν υπογραφεί διάφορες διεθνείς συνθήκες (π.χ. Γενεύη, 1979, Βιέννη 1985, Νέα Υόρκη 1992 κτλ.). Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να επιτευχθεί κάποια πρόοδος και να βελτιωθούν ορισμένες παράμετροι του προβλήματος. Ενδεικτικά παρουσιάζονται στην εικόνα 3 οι τάσεις στις εκπομπές του διοξειδίου του θείου και των οξειδίων του αζώτου στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό οι τάσεις είναι πτωτικές, ιδιαίτερα για τις εκπομπές του διοξειδίου του θείου.





Εικόνα 2 : Κατανομή των ανθρωπογενών πηγών και των αέριων ρύπων που εκπέμπονται από αυτές στην ατμόσφαιρα.



Γράφημα 1 : Η τάση των εκπομπών του διοξειδίου του θείου (SO₂) και των οξειδίων του αζώτου (NO_x)στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

1.1.1.ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

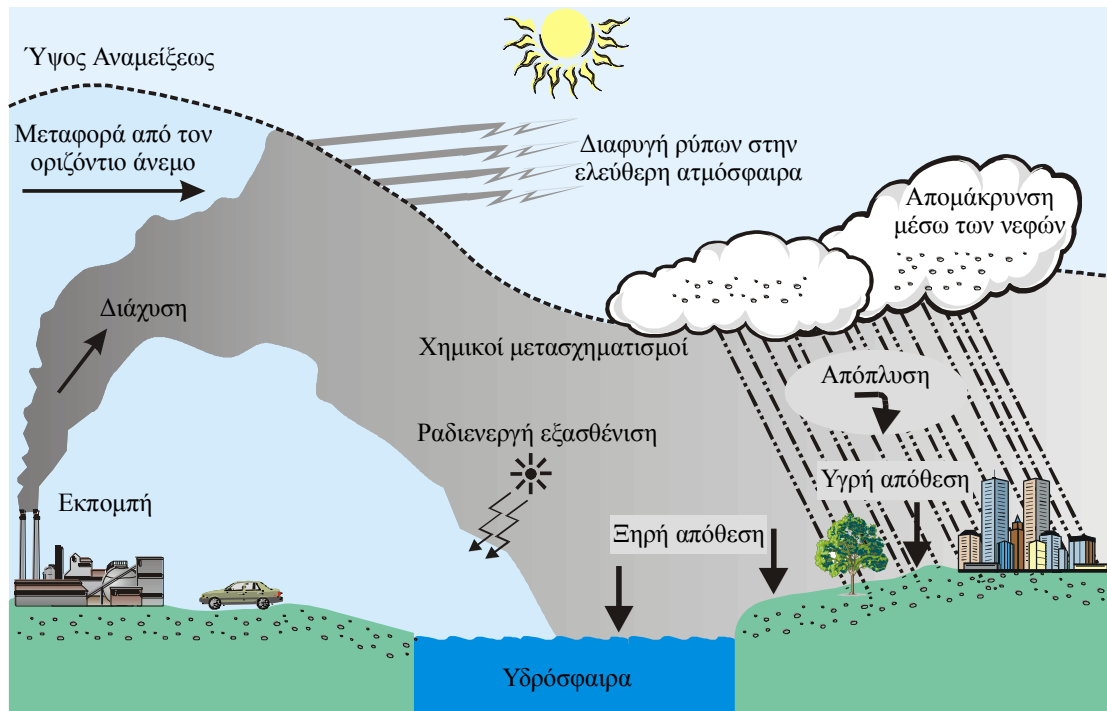
Μια ποικιλία ατμοσφαιρικών μηχανισμών είναι υπεύθυνη για την μεταφορά και τον μετασχηματισμό των αέριων ρύπων που εκλύονται στην ατμόσφαιρα.

α. Οι αέριοι ρύποι όταν αφήνουν την καμινάδα είναι κατά κανόνα θερμότεροι από τον περιβάλλοντα αέρα. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την αρχική ορμή που έχουν τα καυσαέρια όταν φθάνουν στην κορυφή της καμινάδας έχει σαν αποτέλεσμα ο θύσανος να ανυψώνεται μέχρι ενός ορισμένου ύψους. Το ύψος αυτό είναι βέβαια υψηλότερο του φυσικού (κατασκευαστικού) ύψους της καμινάδας και ονομάζεται ενεργό ύψος της καμινάδας. Η διαφορά ανάμεσα στο φυσικό και στο ενεργό ύψος της καμινάδας ονομάζεται αρχική ανύψωση του θυσάνου.

Στις περισσότερες περιπτώσεις η αρχική ανύψωση του θυσάνου έχει πολύ μεγάλη σημασία στην ποιότητα του αέρα της περιοχής γιατί μπορεί να αυξήσει το ενεργό ύψος της καμινάδας με ένα παράγοντα 2 έως 10 φορές το κατασκευαστικό ύψος της καμινάδας. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η μέγιστη συγκέντρωση εδάφους είναι χονδρικά αντιστρόφως ανάλογη του τετραγώνου του ενεργού ύψους εκπομπής, είναι φανερό ότι η ανύψωση του θυσάνου μπορεί, στη ακραία περίπτωση, να μειώσει τις συγκεντρώσεις εδάφους με ένα παράγοντα της τάξης του 100.

β. Ο καπνός μεταφέρεται μακριά από την πηγή από τον μέσο οριζόντιο άνεμο. Η οριζόντια μεταφορά αποτελεί τον πλέον σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσης και αραίωσης των ρύπων. Σε περιπτώσεις κατά τις οποίες η ταχύτητα του ανέμου είναι πολύ χαμηλή (άπνοια) οι συνθήκες διασποράς είναι άσχημες και υπάρχει αυξημένη πιθανότητα εμφάνισης επεισοδίου ρύπανσης σε περιοχές με μεγάλη πυκνότητα εκπομπών. Τέτοιες συνθήκες εμφανίζονται συνήθως κοντά στο κέντρο αντικυκλωνικών συστημάτων.

γ. Οι αναταρακτικές κινήσεις του αέρα (τυρβώδεις στρόβιλοι) είναι υπεύθυνες για την κατακόρυφη μεταφορά και την διαπλάτυνση του θυσάνου, με τελικό αποτέλεσμα την αραίωση. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται διάχυση. Η κλίμακα και η ένταση της αραίωσης εξαρτώνται από τον βαθμό ανατάραξης της ατμόσφαιρας. Σε συνθήκες ευστάθειας οι τυρβώδεις στρόβιλοι είναι μικρότερης κλίμακας και η κατακόρυφη διάχυση γίνεται αργά ενώ σε συνθήκες μεγάλης αστάθειας οι τυρβώδεις στρόβιλοι είναι μεγαλύτεροι και η διάχυση πολύ έντονη. Η διάχυση των ρύπων γίνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο ύψος από την επιφάνεια της γης το οποίο ονομάζεται ύψος ανάμειξης. Το στρώμα το οποίο περιέχεται ανάμεσα στην επιφάνεια της γης και το ύψος ανάμειξης ονομάζεται στρώμα ανάμειξης.



Εικόνα 3 : Σχηματική περιγραφή των ατμοσφαιρικών διεργασιών που επηρεάζουν τη διασπορά των ρύπων.

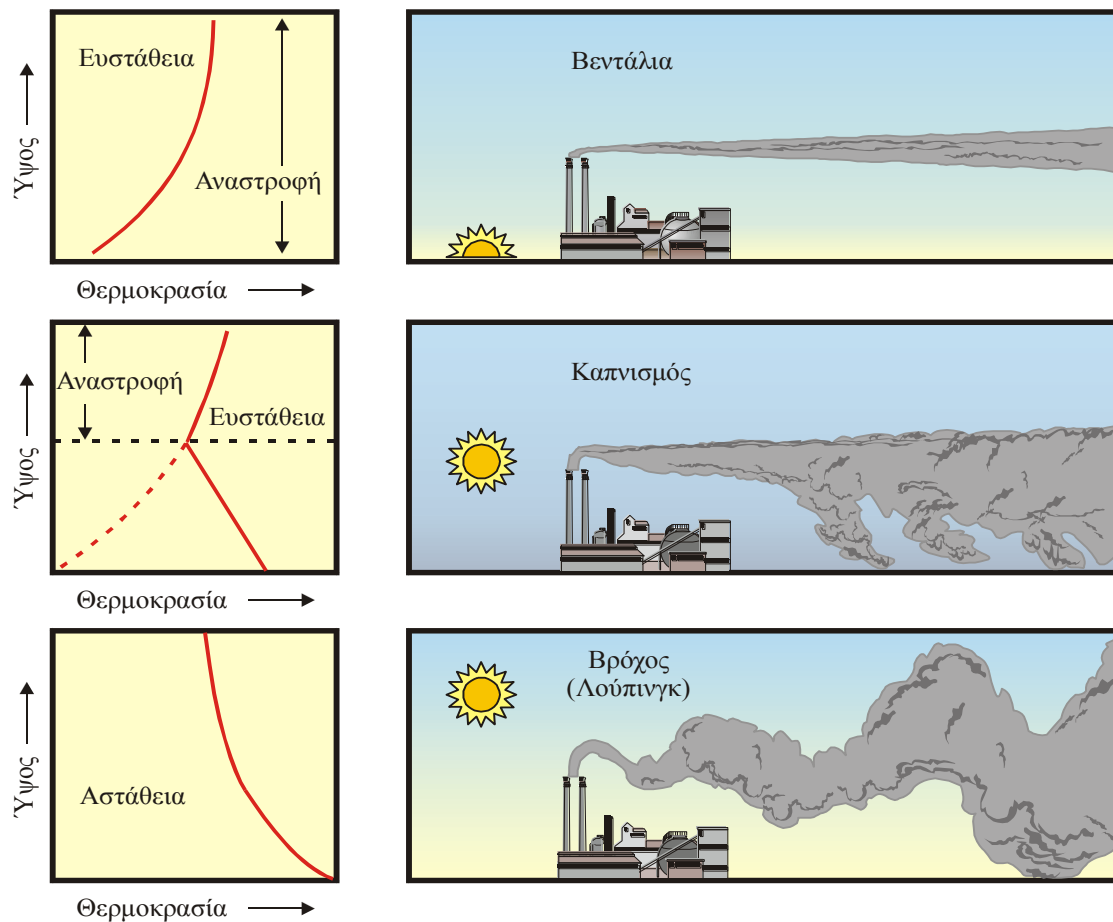
δ. Η μεταφορά των ρύπων από την ατμόσφαιρα στο έδαφος ονομάζεται απόθεση.

Γενικά υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι απόθεσης:

I. Καθίζηση ονομάζεται η πτώση λόγω βαρύτητας των σχετικά μεγάλων και βαρέων σωματιδίων.

II. Ξηρή απόθεση υφίστανται τα μικρά σωματίδια και οι αέριες ενώσεις τα οποία ακολουθούν αδρανώς τις κινήσεις του αέρα και τα οποία κατακρατούνται, όταν έρθουν σε επαφή, από την υποκείμενη επιφάνεια

III. Υγρή απόθεση λαμβάνει χώρα σε περίπτωση παγετού οπότε μπορούν να συμβεί κάποιο από τα παρακάτω ενδεχόμενα: Είτε σάρωση των ρύπων οι οποίοι βρίσκονται στην ατμόσφαιρα από την βροχή ή το χιόνι (απόπλυση) είτε πρόσληψη των ρύπων σε ένα προηγούμενο στάδιο από τα μικρά σταγονίδια του νέφους, τα οποία αργότερα ενώνονται μεταξύ τους φτιάχνοντας σταγόνες βροχής.



Εικόνα 4 : Η κατακόρυφη ανάπτυξη του θύσανου για διαφορετικές συνθήκες ευστάθειας στην ατμόσφαιρα. Η ευστάθεια ορίζεται από την θερμοβαθμίδα (την μεταβολή της θερμοκρασίας με το ύψος) η οποία φαίνεται στα αριστερά του σχήματος.

ε. Κατά τον χρόνο της παραμονής τους στην ατμόσφαιρα οι ρύποι υφίστανται διάφορους χημικούς μετασχηματισμούς λόγω αντιδράσεων είτε μεταξύ τους είτε με τα συστατικά της καθαρής ατμόσφαιρας. Η ατμόσφαιρα είναι ένα αποτελεσματικό εργαστήριο αντιδράσεων μέσα στο οποίο διοχετεύονται χημικά ενεργά συστατικά με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός αριθμού καινούργιων ουσιών. Οι καινούργιες ουσίες παράγονται από αέρια και υγρά τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους και με τα σωματίδια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Οι χημικές αντιδράσεις των ρύπων μπορεί να δώσουν και ουσίες οι οποίες δεν είναι ρύποι. Σε πολλές περιπτώσεις όμως στα προϊόντα των χημικών αντιδράσεων περιλαμβάνονται και νέοι ρύποι οι οποίοι ονομάζονται δευτερογενείς ρύποι σε αντιδιαστολή με αυτούς που εκπέμπονται από τις πηγές οι οποίοι ονομάζονται πρωτογενείς ρύποι.

στ. Ένα μέρος της ρύπανσης διαφεύγει από το στρώμα ανάμειξης στην ελεύθερη ατμόσφαιρα. Η απουσία αναταρακτικών κινήσεων στην ελεύθερη ατμόσφαιρα έχει σαν αποτέλεσμα η διάχυση και η κατακόρυφη μεταφορά των ρύπων να γίνεται με πολύ βραδύτερους ρυθμούς. Από την άλλη μεριά, οι αντίστοιχοι ατμοσφαιρικοί μηχανισμοί είναι μεγαλύτερης χωρικής και χρονικής κλίμακας με αποτέλεσμα τα φαινόμενα να επηρεάζουν ευρύτερες περιοχές της γης.

1.1.2.ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει μεγάλες επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο:

1. **Υλικά.** Η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να διαβρώσει τα υλικά και να καταστρέψει ιστορικά αλλά και σύγχρονα κτίρια και μνημεία. Κύρια υπεύθυνη για αυτές τις καταστροφές είναι η *όξινη βροχή*, η οποία οφείλεται στην οξίνιση του νερού της βροχής λόγω διάλυσης στις σταγόνες ενώσεων του θείου και το αζώτου. Και η φυσική βροχή είναι ελαφρά όξινη λόγω του διοξειδίου του άνθρακα που υπάρχει στην ατμόσφαιρα αλλά η παρουσία των προαναφερθέντων ρύπων επιδεινώνει την κατάσταση.
2. **Φυτά.** Η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να ξεράνει τα φυτά ή να περιορίσει την ανάπτυξή τους. Ο μεγαλύτερος κίνδυνος προέρχεται και πάλι από την όξινη βροχή αλλά σ' αυτή την περίπτωση σημαντική είναι και η συνεισφορά από τους ρύπους που υπάρχουν στον αέρα. Παραδείγματος χάριν, όταν τα επίπεδα του διοξειδίου του θείου ή του όζοντος είναι υψηλά, έχει παρατηρηθεί υποανάπτυξη ή και νέκρωση ορισμένων φυτών.
3. **Ορατότητα.** Όπως είναι γνωστό η αιθαλομίχλη μειώνει την ορατότητα.
4. **Ανθρώπινη υγεία.** Οι σημαντικότερες επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης εμφανίζονται στην υγεία των ανθρώπων και ιδιαίτερα σε συγκεκριμένες ευπαθείς ομάδες. Χαρακτηριστικά μπορούμε να αναφέρουμε τα παρακάτω παραδείγματα:
 - α) Το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με την αιμογλομίνη του αίματος και σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να οδηγήσει σε ανωμαλίες της όρασης, κακή εκτίμηση του χώρου και του χρόνου και πιθανόν σε αναισθησία.
 - β) Το διοξείδιο του θείου επιδρά στο αναπνευστικό σύστημα, ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων
 - γ) Κάποιες ενώσεις υδρογονανθράκων έχουν καρκινογόνο δράση.
 - δ) Το όζον είναι εξαιρετικά τοξικό και έκθεση του ατόμου σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει ζάλη εμετούς κ.ά.

ΜΕΡΟΣ Β : ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΛΙΚΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ Ι, ΙΙ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ (ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ, ΞΥΛΟ)

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΟΡΙΣΜΟΣ

Διάβρωση καλείται κάθε αυθόρμητη, ακόμα και εκβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, βιολογικής, μηχανικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας των υλικών, που οδηγεί σε απώλεια υλικού. [1]

Η εκβιασμένη διάβρωση είναι εκείνη που επιβάλλεται από έντονες μη φυσιολογικές συνθήκες (π.χ. ραδιενέργεια, εκρήξεις), από ρυπαντές στον αέρα, στο έδαφος, στη θάλασσα, στα ποτάμια και τις λίμνες, από απότομες αλλαγές των συνθηκών του περιβάλλοντος και από κακές επεμβάσεις.[1]

Η διαδικασία της διάβρωσης είναι διεργασία ηλεκτροχημικής φύσης και η ενέργεια ενεργοποίησης είναι εκείνη που χαρακτηρίζει το βραδύτερο στάδιο, μιας και είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί ολόκληρη η αντίδραση. [1]

2.1.1.ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ [2, 3, 4]

ΕΞΩΓΕΝΕΙΣ

1. *Θερμοκρασία.* Η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει τις φυσικές, χημικές, ηλεκτροχημικές και βιολογικές διεργασίες φθοράς. Μόνο ορισμένες από τις μηχανικές διεργασίες δεν επηρεάζονται ή επιβραδύνονται.
2. *Υγρασία.* Η υγρασία και οι βροχοπτώσεις επιταχύνουν όλες τις κατηγορίες διεργασιών που ισχύουν για κάθε υλικό. Στη χώρα μας, η υγρασία στις διάφορες περιοχές κυμαίνεται από 45% μέχρι 80%.
3. *Αγωγιμότητα περιβάλλοντος.* Όσο περισσότερο αγώγιμο και πιο όξινο ή αλκαλικό είναι το περιβάλλον, τόσο περισσότερο ευνοείται η διάβρωση.
4. *Οι διεπιφάνειες.* Όλα τα είδη διεργασιών που οδηγούν σε διάβρωση επηρεάζονται από τις δι- ή τριεπιφάνειες, δηλ. τις επιφάνειες όπου συναντώνται δύο ή τρία είδη διαφορετικών υλικών ή ουσιών. Τέτοιες επιφάνειες είναι: μέταλλο-τσιμέντο, μέταλλο-κονίαμα-έδαφος, μέταλλο-τσιμέντο-αέρας, μέταλλο-κονίαμα-αέρας. Αυτό συμβαίνει γιατί οι δι- ή τριεπιφάνειες, εξαιτίας της ασυμμετρίας και του ακόρεστου των δυνάμεων συνοχής των υλικών παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στους διαβρωτικούς παράγοντες.
5. *Εναλλαγές περιβάλλοντος.* Οι αλλαγές των περιβαλλοντικών συνθηκών, συμβάλλουν στην εμφάνιση της διάβρωσης και μάλιστα όσο ταχύτερες είναι οι εναλλαγές, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιτάχυνση του φαινομένου της διάβρωσης.
6. *Περιπατικά ρεύματα ή ρεύματα διαφυγής.* Τα διαφεύγοντα ρεύματα, που προέρχονται από κακές μονώσεις στις ηλεκτρικές εγκαταστάσεις του μνημείου

ή στους γειτονικούς στύλους μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας, επηρεάζουν σημαντικά το φαινόμενο της διάβρωσης.

ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΦΘΟΡΑΣ [2, 3, 4]

ΑΝΟΜΟΙΟΓΕΝΕΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ.

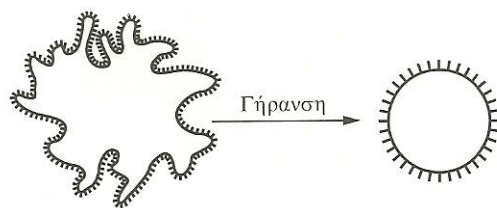
Δεν έχουν όλα τα υλικά ομοιογενή επιφάνεια ή μάζα, εξαιτίας προσμείξεων, αν είναι φυσικά υλικά, ή κατεργασίας κατά την παρασκευή ή την πήξη τους (τσιμέντο, κονιάματα κ.λπ.), αν ανήκουν στα τεχνητά Ι ή ΙΙ. Αυτό οδηγεί και σε διαφορετική ταχύτητα τοπικής προσβολής από το διαβρωτικό περιβάλλον, διαφορετική μικροδομή των προϊόντων διάβρωσης και διαφορετικό συντελεστή θερμικής διαστολής, με συνέπεια την ευκολότερη ρηγμάτωση των υλικών από μηχανική καταπόνηση ή κόπωση.

Ενεργά κέντρα. Γεωμετρικές και δομικές μακροσκοπικές και μικροσκοπικές συνθήκες. Τα ενεργά κέντρα, είτε δομικά (κρυσταλλικές αταξίες από τη φύση του υλικού ή κατά την επεξεργασία του), είτε γεωμετρικά (εξώγλυφα, γωνίες, ακμές, κρυσταλλικές ανωμαλίες), ευαισθητοποιούν τα υλικά και προκαλούν τη φθορά τους.

ΑΤΑΞΙΕΣ ΔΟΜΗΣ

Οι αταξίες δομής που συναντώνται στα στερεά, είναι υπεύθυνες για την αρχή αλλά και την εξέλιξη της διάβρωσης.

Ανώμαλη επιφάνεια. Η επιφανειακή τάση είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερες και περισσότερες είναι οι ανωμαλίες της επιφάνειας, δηλ. όσο μεγαλύτερη είναι η πραγματική ειδική επιφάνεια. Η προδιάθεση των συστημάτων για αυθόρμητη υποβάθμιση της ελεύθερης ενεργειακής τους στάθμης, σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, έχει ως συνέπεια την προδιάθεση ελάττωσης της επιφάνειας. Αυτό πραγματοποιείται εύκολα στα υγρά, με την απόκτηση σφαιρικού σχήματος (δημιουργία σταγόνας). Στα στερεά όμως, εξαιτίας της δυσκολίας μετακίνησης των συστατικών τους, η απόκτηση σφαιρικού σχήματος από τους κόκκους (το οποίο έχει τη μικρότερη επιφάνεια για τον ίδιο όγκο) είναι δύσκολη και, εφ' όσον είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή, πραγματοποιείται με πολύ αργούς ρυθμούς. Το φαινόμενο ονομάζεται γήρανση του στερεού και πραγματοποιείται βραδύτατα, ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



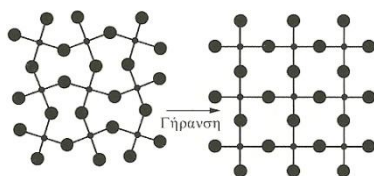
Εικόνα 5 : Αταξία δομής από ανώμαλη επιφάνεια. Εξαλείφεται με την απόκτηση σφαιρικού σχήματος από τον κόκκο. [5]

Μικροκρυσταλλικό στερεό

Οι ασυμμετρίες των δυνάμεων συνοχής δεν είναι τόσο μεγαλύτερες μόνο όσο πιο ανώμαλη είναι η επιφάνεια, αλλά και όσο μικροκρυσταλλικότερο είναι το υλικό (αυξημένη επιφάνεια). Το στερεό ανακρυσταλλώνεται (γηράσκει) προς χονδρόκοκκο, με συνέπεια την ελάττωση της επιφάνειάς του, ιδιαίτερα αν ευνοηθεί και με αύξηση της θερμοκρασίας.

ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

Κατά την κρυστάλλωση ενός σώματος, τα στοιχειώδη κύτταρα μπορεί να μην είναι προσανατολισμένα μεταξύ τους ή, όπως είναι συνηθέστερο, αν συμβαίνει αυτό σε κάθε κρυσταλλίτη, ο προσανατολισμός αυτός είναι διαφορετικός για το καθένα (πολυκρυσταλλικό στερεό). Αυτή η έλλειψη πλήρους προσανατολισμού έχει ως συνέπεια την επιφανειακή και ενδόκοκη ασυμμετρία των δυνάμεων συνοχής.



Εικόνα 6 : Αταξία δομής από έλλειψη πλήρους προσανατολισμού των στοιχειωδών κυττάρων και εξάλειψη κατόπιν προσανατολισμού τους. [5]

Στις περιπτώσεις αυτές, αν το στερεό βοηθηθεί με θέρμανση, ανακρυσταλλώνεται (γερνάει) προς πλήρως προσανατολισμένα στοιχειώδη κύτταρα και κόκκους, δηλ. προς μονοκρύσταλλο.

ΑΤΑΚΤΟΙ ΜΕΙΞΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

Μειξοκρύσταλλος δημιουργείται, αν μέσα στο πλέγμα ενός μετάλλου ή μιας ένωσης παρεμβληθεί ένας αριθμός ιόντων άλλου μετάλλου ή ένας αριθμός ιόντων μιας ένωσης, αντίστοιχα; ακόμη, αν αριθμός ιόντων ενός μετάλλου ή ιόντων μιας άλλης ένωσης αντικατασταθεί από έναν αριθμό ιόντων άλλου μετάλλου ή ένωσης. Στην πρώτη περίπτωση δημιουργείται «μειξοκρύσταλλος με διείσδυση ή παρεμβολή», ενώ στη δεύτερη «μειξοκρύσταλλος με αντικατάσταση». Οι αταξίες είναι τόσο περισσότερες, όσο πιο ασύμμετρη είναι η διείσδυση ή η αντικατάσταση. Οι μειξοκρύσταλλοι αυτοί, αν βοηθηθούν με θέρμανση, εκδηλώνουν τη γενική τάση εξάλειψης των αταξιών (γήρανση) με συμμετρική κατανομή των συστατικών του δεύτερου σώματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ Ι

3.1.ΜΕΤΑΛΛΑ - ΚΡΑΜΑΤΑ

Μεταξύ μετάλλου ή κράματος και διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται αυτόματα γαλβανικό στοιχείο με πόλους το μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Το μέταλλο αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου (άνοδο) και το διαβρωτικό περιβάλλον το θετικό πόλο, αντίστοιχα.

Τα δυναμικά που δημιουργούνται κυμαίνονται για τα διάφορα μέταλλα μεταξύ 250-350mV και ενισχύονται από «τοπικά γαλβανικά στοιχεία». Όπως προαναφέρθηκε, οι αταξίες δομής είναι τα σημεία τα οποία προκαλούν τη φθορά στα υλικά και στα οποία εμφανίζονται τα γαλβανικά στοιχεία. [6]

Σημαντικό αποτελεί το γεγονός ότι κάθε μέταλλο εμφανίζει διαφορετική προδιάθεση για διάβρωση, η οποία εξαρτάται από τη τιμή του $\Delta\mu_0$; Όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η τιμή, τόσο μεγαλύτερη είναι η προδιάθεση αυτού του μετάλλου για διάβρωση. Επίσης, όσο μεγαλύτερη θετική τιμή έχουν τα δυναμικά διάβρωσης, τόσο μεγαλύτερο είναι το φαινόμενο της διάβρωσης. [6]

3.1.1.ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

3.1.1.1 ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ,ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ,ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΦΥΣΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΤΗ ΜΟΡΦΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΠΡΟΙΟΝΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

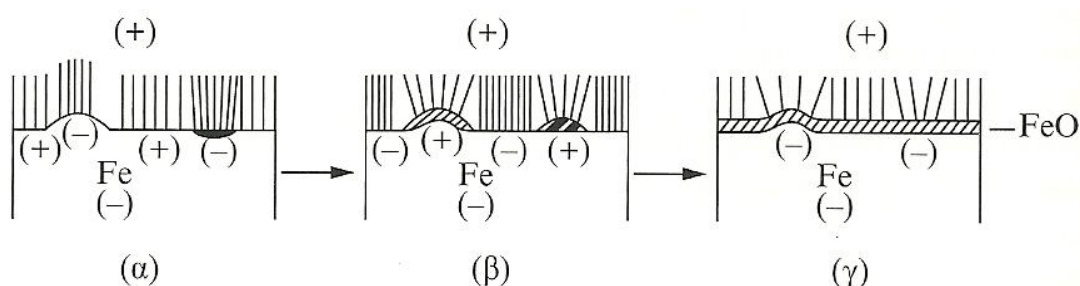
ΟΡΙΣΜΟΣ

Ομοιόμορφη διάβρωση, με το σχηματισμό ομοιόμορφου στρώματος προϊόντος διάβρωσης, εμφανίζεται αυθόρμητα σε μέταλλα που παρουσιάζουν μικρή προδιάθεση για διάβρωση ή διαθέτουν σχετικά μικρά και μικρής έντασης γεωμετρικά ή ενδόκοκκα ενεργά κέντρα, χωρίς ή με λίγο υγρασία, σε χαμηλές θερμοκρασίες (αέριο- στερεό) και σε ήπιο (αέρας, χωρίς βροχή) ή πολύ έντονο διαβρωτικό περιβάλλον. Με τη μορφή αυτή είναι πάντα ηλεκτροχημικής φύσεως δράσεις. Επομένως, αυθόρμητη, χημικής φύσης ομοιόμορφη διάβρωση δεν παρουσιάζεται στις παραπάνω συνθήκες. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις, η αυθόρμητη διάβρωση είναι ή εξελίσσεται σε διάβρωση με βελονισμούς. [6]

Ομοιόμορφη χημική διάβρωση, με τη μορφή ομοιόμορφης διάλυσης, χωρίς υγρασία, δεν συναντάται γιατί είναι ηλεκτροχημικής φύσης. Με υγρασία εξελίσσεται ή είναι από την αρχή διάβρωση με βελονισμούς, η οποία όμως εμφανίζεται σε μικρό ποσοστό στην περίπτωση των μνημείων, αν τα μέταλλα είναι εγκιβωτισμένα σε μόλυβδο, τσιμέντο ή κονίαμα, οπότε είναι συνήθως ομοιόμορφη. [6]

Έτσι, αν πρόκειται για σίδηρο (εικόνα 7), που π.χ. έχει στην επιφάνεια του ένα γεωμετρικό κέντρο δομής και ένα ενδόκοκκο, ο αρνητικός πόλος του σιδήρου θα ενισχυθεί τοπικά, αλλά και για γεωμετρικούς λόγους, με αποτέλεσμα την πύκνωση των δυναμικών γραμμών, στα σημεία αυτά του ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργήθηκε ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον. Κατά συνέπεια, θα εμφανιστεί η εικόνα 8β, στην οποία τα διαγραμμισμένα σημεία συμβολίζουν το προϊόν της διάβρωσης (εδώ FeO), που σχηματίζεται εκλεκτικά. [6]

Μετά από αυτή την αρχική εκδήλωση της διάβρωσης, οι πόλοι των τοπικών γαλβανικών στοιχείων μεταξύ των ενεργών κέντρων και της ελεύθερης ακόμης επιφάνειας του μετάλλου αντιστρέφονται (Εικ. 7β), εξαιτίας του γεγονότος ότι το μέταλλο είναι ανοδικότερο και διαβρώνεται εντονότερα από το οξείδιο του. Μάλιστα, ο εντοπισμός του αρνητικού πόλου των τοπικών γαλβανικών στοιχείων στην αρνητική ήδη επιφάνεια του μετάλλου μεγαλώνει τοπικά τη διάβρωση του (η συγκέντρωση των δυναμικών γραμμών στα γυμνά σημεία του μετάλλου είναι μεγαλύτερη και η συγκέντρωση των δυναμικών γραμμών στα ενεργά κέντρα είναι μικρότερη από πριν, αλλά και μικρότερη από τα γυμνά σημεία). Αντίθετα, η θετική φόρτιση των σημείων που οξειδώθηκαν τα καθοδικοποιεί, με αποτέλεσμα τη μερική αναγωγή τους. [6]



Εικόνα 7 : Ερμηνεία της αρχικής ολικής κάλυψης της επιφάνειας διαβρωμένου μετάλλου με οξείδιο, παρά την ύπαρξη ενεργών κέντρων.[1]

Κατά συνέπεια, το οξείδιο απλώνεται σε ολόκληρη την επιφάνεια, στην αρχή υπό τη μορφή ολιγομοριακού στρώματος (Εικ.7). Έτσι, δικαιολογείται η εμφάνιση ομοιόμορφης διάβρωσης, παρά την ύπαρξη ήπιων και μικρού αριθμού ενεργών κέντρων. [6]

Ωστόσο, παρά την κάλυψη τους, τα αρχικά ενεργά κέντρα εξακολουθούν να συγκεντρώνουν περισσότερες δυναμικές γραμμές, να είναι ανοδικότερα, δηλ. περισσότερο επιδεκτικά στη διάβρωση, εξαιτίας του διαφορικού αερισμού. Αυτό συμβαίνει, γιατί το οξείδιο που σχηματίστηκε γρηγορότερα στην αρχή, περιέχει μεγαλύτερο αριθμό και μεγαλύτερης έντασης αταξίες δομής, δηλ. διαφέρει σε ένα στοιχείο της μικροδομής του. Επίσης, τα τοπικά δυναμικά του μετάλλου στα ενεργά κέντρα εξακολουθούν να είναι μεγαλύτερα. Δικαιολογείται, έτσι, και η μετατροπή της αρχικά ομοιόμορφης διάβρωσης σε διάβρωση με βελονισμούς. [6]

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Ο Wagner εφάρμοσε τη γνωστή διαδικασία της Χημικής Κινητικής για την αποκάλυψη του μηχανισμού ομοιόμορφης διάβρωσης, δηλαδή:

- Επιλέχθηκε μέθοδος μέτρησης της χρονικής εξέλιξης του πάχους των προϊόντων διάβρωσης και η κατάλληλη διάταξη για τη μέτρηση αυτή.
- Έγινε μαθηματική επεξεργασία των μετρήσεων και προέκυψε ότι, για πάχος μέχρι 1000Å και έως ότου σχηματιστεί το στρώμα του σχήματος 1γ, ισχύει η σχέση:

$$y^3 = Kt, \quad (1)$$

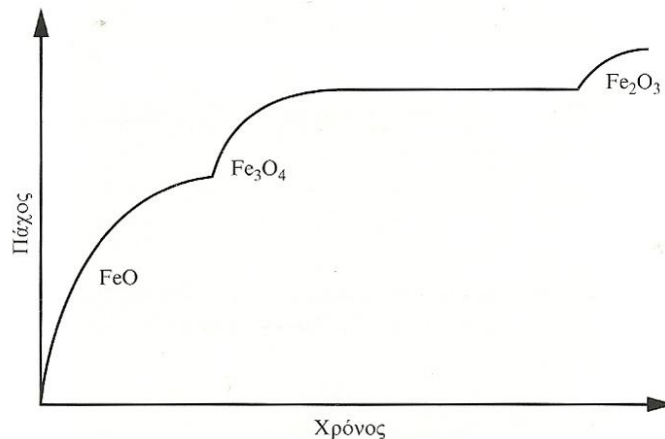
όπου y : το πάχος των προϊόντων διάβρωσης, K : η σταθερά της ταχύτητας και t : ο χρόνος,

ενώ για πάχος πάνω από 1000 Å ισχύει η σχέση:

$$y^2 = Kt, \quad (2)$$

η οποία συναντάται συχνά στις ετερογενείς αντιδράσεις, όπως είναι η διάβρωση.

Ειδικά στην περίπτωση του σιδήρου ή των χαλύβων, ισχύει το ακόλουθο διάγραμμα, μετά τα 1000 Å . [6]



Γράφημα 2 : Χρονική εξέλιξη της διάβρωσης του σιδήρου. [1]

Από το παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές ότι δημιουργείται πρώτα ένα στρώμα FeO στη συνέχεια, παρουσιάζεται μια μικρή καθυστέρηση, κατόπιν αρχίζει η δημιουργία του Fe₃O₄, ακολουθεί μεγάλη καθυστέρηση και, τέλος, σχηματίζεται Fe₂O₃, μέχρι να εξαντληθεί όλο το μέταλλο. Σημειώνεται ότι το FeO, που σχηματίζεται θερμικά, είναι σταθερό σε θερμοκρασίες πάνω από τους 400°C, κυρίως πάνω από τους 570°C, και μόνο αν ψυχθεί απότομα διατηρείται και σε συνηθισμένη θερμοκρασία. Εάν όμως σχηματιστεί ηλεκτροχημικά, παρουσία του γαλβανικού στοιχείου που το δημιούργησε και του μετάλλου, είναι σταθερό. Έτσι, το διάγραμμα 2 ισχύει τόσο για θερμοκρασίες πάνω από τους 400° - 570°C, όσο και για

συνηθισμένες θερμοκρασίες, στην περίπτωση ηλεκτροχημικής διάβρωσης (αυθόρμητης ή ανοδικής οξειδωσης). [6]

Αν το μέταλλο είναι εγκιβωτισμένο σε σκυρόδεμα, μάρμαρο, πέτρα ή άλλο υλικό που δεν επιτρέπει μεγάλη διόγκωση, τότε, πριν τη ρήξη του υλικού, σχηματίζεται μόνο FeO, ή και λίγο Fe₃O₄, που ο μοριακός όγκος του είναι μικρότερος. Μάλιστα, αν η απόσταση μεταξύ μετάλλου και υλικού ή αν η υποχώρηση του υλικού είναι επαρκής ώστε να σχηματιστούν επίσης Fe₃O₄ και Fe₂O₃, τότε αυτά μετατρέπονται ξανά σε FeO από τη συμπίεση, ενώ η συνεχιζόμενη αύξηση του πάχους του οδηγεί σε ρήξη των υλικών εγκιβωτισμού του μετάλλου. Το FeO που σχηματίζεται έτσι είναι άχρωμο και διαφανές: γι' αυτό, αν, μετά από ορισμένο χρόνο παραμονής σιδηροπλισμού (καστανέρυθρου από σκουριά) στο σκυρόδεμα, το τσιμέντο αφαιρεθεί, ο σιδηροπλισμός φαίνεται ανέπαφος, χωρίς σκουριά (Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO), αλλά γρήγορα αποκτά τη χροιά του Fe₂O₃. [6]

Από τον Wagner μετρήθηκε η χρονική εξέλιξη της διάβρωσης σε διάφορες θερμοκρασίες και υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης (q^*) από την εξίσωση Arrhenius:

$$\ln K = 2,3 \log K = (- q^* 10^3) / RT + A'' \quad (3)$$

Όπου, K: η σταθερά της ταχύτητας στην εξίσωση (2), R: η σταθερά των αερίων, T: η απόλυτη θερμοκρασία και A'': σταθερά που ονομάζεται «παράγων συχνότητας». Η τιμή της q^* βρέθηκε ίση με ~ 76 KJ/mol (18 Kcal/mol). Με βάση την τιμή αυτή, ο Wagner κατέληξε στο ότι το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας της διάβρωσης είναι η διάχυση ενός συστατικού του συστήματος, σε στερεή κατάσταση, γιατί αυτή είναι η ενέργεια που απαιτείται για να δημιουργηθούν αντιστρεπτές αταξίες στα ιόντα των στερεών και για να διαχυθούν. [6]

Τα ιόντα που διαχέονται σε στερεή κατάσταση είναι πάντοτε τα Fe²⁺, γιατί είναι μικρότερα από τα O²⁻ και, σύμφωνα με τη θεωρία της αταξίας, μόνο τα πρώτα μπορούν να διαχυθούν και μάλιστα, σύμφωνα με τους νόμους των γαλβανικών στοιχείων, προς τον θετικό πόλο, δηλ. το περιβάλλον. [6]

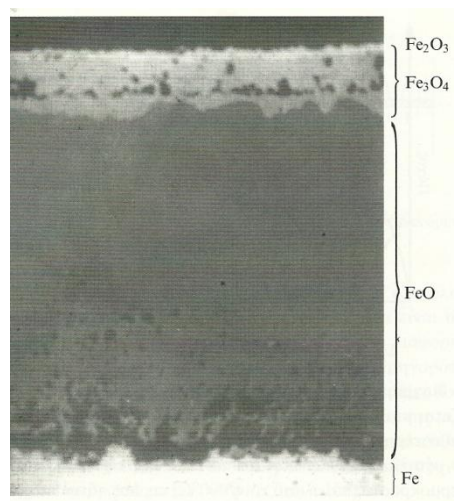
Η όδευση των Fe²⁺ προς τον θετικό πόλο θα συνοδευόταν, σε ένα εξωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο, από όδευση ισοδύναμων ηλεκτρονίων, από τον αρνητικό πόλο προς τον θετικό. Στην περίπτωση που εξετάζεται, επειδή δεν υπάρχει εξωτερική κατανάλωση, τα ηλεκτρόνια οδεύουν προς τον θετικό πόλο εσωτερικά. Επομένως, κατά τη διάβρωση δημιουργείται ένα **εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο**. [6]

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η ταχύτητα διάβρωσης είναι μεγαλύτερη για καθαρό οξυγόνο, με πίεση ίση προς τη μερική πίεση του οξυγόνου στον αέρα, γιατί οι σταθερές van der Waals του αζώτου και του οξυγόνου έχουν παραπλήσιες τιμές, άρα είναι του ίδιου βαθμού πραγματικά αέρια (ίδια προδιάθεση υγροποίησης) και ροφούνται με την ίδια ένταση από τα ίδια στερεά. Έτσι, αν ένα μέταλλο έλθει σε επαφή με τον αέρα, ο μεγαλύτερος αριθμός ενεργών κέντρων του θα καλυφθεί από άζωτο, εξαιτίας της μεγαλύτερης περιεκτικότητας του αζώτου στον αέρα, παρά του οξυγόνου. Στις συνθήκες αυτές, η έναρξη, και σε μικρότερο βαθμό, η συνέχιση της διάβρωσης είναι δυσκολότερη στα ενεργά κέντρα που καλύφθηκαν με άζωτο. Αυτό, όπως είναι φανερό, δεν συμβαίνει σε ατμόσφαιρα καθαρού οξυγόνου, έστω και με την ίδια πίεση. [6]

Το K (που είναι παράμετρος της ταχύτητας της διάσωσης) εξαρτάται από τη θερμοκρασία, δηλ. αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, κάτι που συμβαίνει συνήθως σε όλες τις αντιδράσεις. Ορισμένες φορές, όμως, παρατηρείται ελάττωση της ταχύτητας με αύξηση της θερμοκρασίας, σε υγρό περιβάλλον (νερό). Αυτό συμβαίνει γιατί, με την αύξηση της θερμοκρασίας, ελαττώνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα και αυτό υπερκαλύπτει την αύξηση του αριθμού άτακτων ιόντων και την αύξηση της ευκινησίας τους. [6]

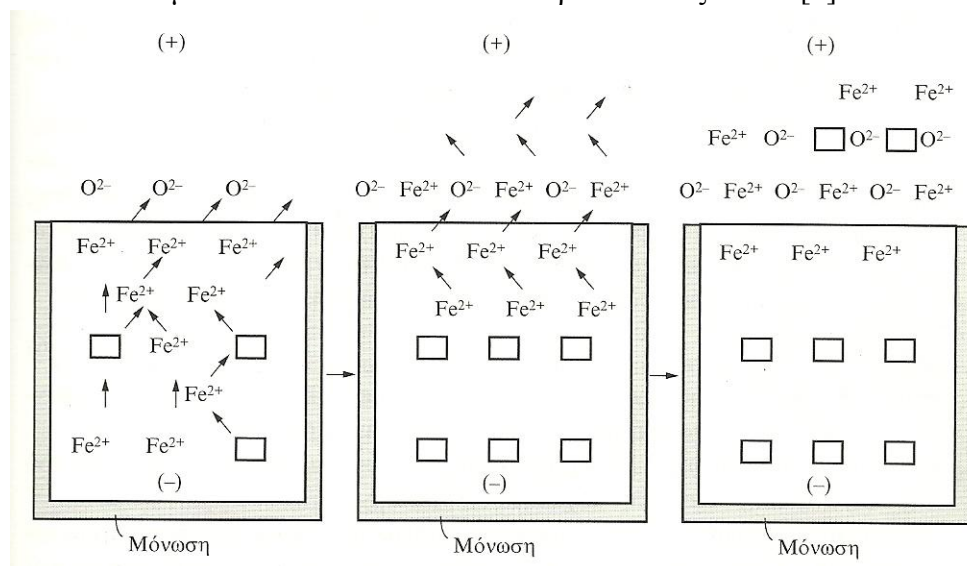
Παρουσία υγρασίας, η ταχύτητα της διάβρωσης αυξάνεται, γιατί αυξάνεται η ειδική αγωγιμότητα του προϊόντος διάβρωσης. Για τους ίδιους λόγους επιδεινώνεται επίσης με τη ρύπανση, επειδή τα CO_2 , SO_x και NO_x διαλύονται στην υγρασία χωρίς όμως να μετατρέπουν την ηλεκτροχημική διάβρωση στον αέρα σε όξινη προσβολή, όπως γίνεται με το νερό της βροχής. [7]



Εικόνα 8 : Διατομή ομοιόμορφα διαβρωμένου σιδήρου. [1]

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ (ΜΕ ΒΡΑΔΥΤΕΡΟ ΣΤΑΔΙΟ ΤΗ ΔΙΑΧΥΣΗ ΣΕ ΣΤΕΡΕΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΠΡΟΣ ΤΟ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ)

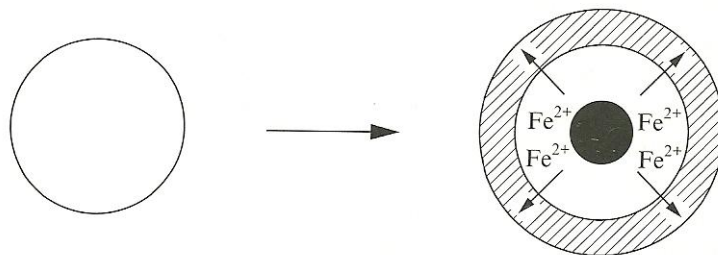
Η αποκατάσταση γαλβανικού στοιχείου ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον, ενισχύεται από τοπικά γαλβανικά στοιχεία και οδηγεί αρχικά στην κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου με ολιγομοριακό στρώμα του προϊόντος της αντίδρασης. Αριθμός μεταλλικών ιόντων στο μέταλλο και στο προϊόν διάβρωσης, που ενεργοποιήθηκαν με τη βοήθεια του παραπάνω δυναμικού, μετατοπίζεται σε παραπλευματικές άτακτες θέσεις. Έτσι, το μέταλλο και το προϊόν της διάβρωσης αποκτούν **αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες Frenkel**. Τα θετικά ιόντα σε άτακτες θέσεις είναι ευκίνητα και, υπακούοντας στους νόμους των γαλβανικών στοιχείων (θετικά ιόντα προς τον θετικό πόλο), διαχέονται προς το διαβρωτικό περιβάλλον μέσα από τις άτακτες θέσεις του οξειδίου και, στην επιφάνεια του, δομούν νέο οξείδιο. Τα άτακτα ιόντα του οξειδίου, που καταναλώθηκαν εξαιτίας της αντίδρασης στην επιφάνεια, αντικαθίστανται με άτακτα ιόντα από το εσωτερικό του οξειδίου. [6]



Εικόνα 9 : Μηχανισμός αύξησης του πάχους διάβρωσης του προϊόντος διάβρωσης, κατά Wagner. [1]

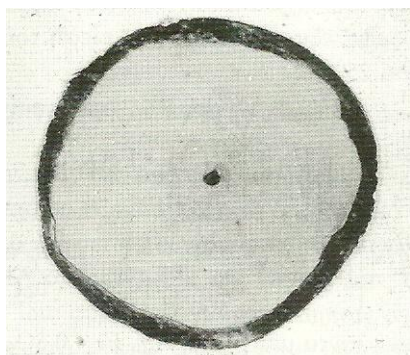
Τα άτακτα ιόντα του οξειδίου σε επαφή με το μέταλλο, που μετανάστευσαν, αντικαθίστανται με άτακτα ιόντα γειτονικά στην επιφάνεια του μετάλλου και αυτά, από άτακτα ιόντα του εσωτερικού του. Επειδή ο αριθμός των άτακτων ιόντων, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι μικρότερος από εκείνον που καταναλίσκεται εξαιτίας της αντίδρασης και επειδή ο αριθμός τους είναι σταθερός για σταθερή θερμοκρασία, ιόντα από τακτικές θέσεις μεταναστεύουν σε άτακτες θέσεις. Έτσι, μπορεί να καταναλωθεί όλο το μέταλλο. Αξίζει να σημειωθεί ότι με τον τρόπο αυτό δεν επεκτείνεται μόνο το προϊόν διάβρωσης από την αρχική διεπιφάνεια μετάλλου-διαβρωτικού περιβάλλοντος προς το διαβρωτικό περιβάλλον, αλλά επεκτείνεται

ταυτόχρονα και το μέταλλο προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτά δικαιολογούν το μέγεθος της διόγκωσης κατά τη διάβρωση. [7]



Εικόνα 10 : Δημιουργία αξονικής οπής, εξαιτίας αυτοδιάχυσης ιόντων σιδήρου. [1]

Προβλεπόμενη συνέπεια της αυτοδιάχυσης των ιόντων του σιδήρου και της διάχυσης τους μέσα από το οξείδιο προς το διαβρωτικό περιβάλλον είναι το γεγονός ότι το εσωτερικό του μετάλλου αραιώνει και για κυκλική διατομή δημιουργείται κυκλική αξονική οπή : π.χ. σε ράβδους οπλισμού σκυροδέματος. Το ίδιο συμβαίνει για οποιοδήποτε σχήμα διατομής: δημιουργείται αξονική οπή σχήματος γεωμετρικά όμοιου με αυτήν. [7]



Αν η επιφανειακή τάση του μετάλλου ή του κράματος, δηλ. η συνοχή του, είναι πολύ μεγάλη, τότε δεν σχηματίζεται οπή, όπως συμβαίνει στον σίδηρο (Σχ. 5,6). Αυτό, χωρίς να μεταβάλλει την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης και επομένως το είδος του βραδύτερου σταδίου (διάχυση ιόντων μετάλλου σε στερεή κατάσταση), οδηγεί σε άλλης μορφής εξίσωση της χρονικής εξέλιξης της διάβρωσης και,

Εικόνα 11 : Δημιουργία οπής. [7]

συγκεκριμένα, στην πρώτη εξίσωση του Fick, που είναι γραμμική:

$$y = kt, \quad (4)$$

όπου το K έχει την ίδια φυσική έννοια με το K της εξίσωσης (2). Πάντως, η παραπάνω εξίσωση είναι σπανιότερη από την παραβολική. Απαιτούνται οι ακόλουθες διευκρινίσεις ως προς τις παραμέτρους του κινητικού τύπου (4) που επηρεάζουν την ταχύτητα διάβρωσης. [7]

Η ταχύτητα διάβρωσης είναι μεγαλύτερη για μεγαλύτερο δυναμικό διάβρωσης (E_g), σε συνδυασμό, όμως, με την ειδική αγωγιμότητα του προϊόντος διάβρωσης. Αν δηλ. το E_g είναι μεγάλο και η ειδική αγωγιμότητα μικρή, υπάρχει ανταγωνισμός των δύο παραμέτρων. Ωστόσο, αν το E_g είναι μεγάλο, αλλά και η ειδική αγωγιμότητα είναι μεγάλη, αυτό δεν σημαίνει απαραίτητα ότι και η ταχύτητα διάβρωσης είναι μεγάλη,

γιατί στην περίπτωση ημιαγωγών οξειδίων ως προϊόντων διάβρωσης, όπως είναι τα FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 , CuO , NiO κ.λπ., η ταχύτητα διάβρωσης επηρεάζεται από το είδος του ημιαγωγού. Έτσι, αν πρόκειται για n-ημιαγωγούς, όπως τα Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 και TiO_2 , έστω και αν η ειδική αγωγιμότητά τους είναι μεγάλη, η προδιάθεση τους να προσφέρουν ηλεκτρόνια είναι αντίθετη από την αυθόρμητη φορά των ηλεκτρονίων κατά τη διάβρωση και, επομένως, η ταχύτητα διάβρωσης είναι μικρότερη απ' ό,τι θα προβλεπόταν με βάση την τιμή της αγωγιμότητας. [6]

Αντίθετα, αν το προϊόν της διάβρωσης είναι p-ημιαγωγός, όπως το FeO και το NiO , τότε η ταχύτητα διάβρωσης είναι μεγαλύτερη από αυτήν που θα προβλεπόταν από την τιμή της μ . Αυτά φαίνονται στο διάγραμμα του Σχ. 2, που η ταχύτητα σχηματισμού του FeO (p-ημιαγωγός) είναι πολύ μεγαλύτερη από την ταχύτητα σχηματισμού του Fe_2O_3 (n-ημιαγωγός) και, ακόμη περισσότερο, από του Fe_3O_4 (εντονότερος η-ημιαγωγός).[6]

Συνοπτικά, κατά το μηχανισμό της ομοιόμορφης διάβρωσης στην επιφάνεια των μνημείων, στο πρωταρχικό στάδιο, όταν στην επιφάνεια του μετάλλου υπάρχουν ελάχιστα προϊόντα διάβρωσης, άτακτα ιόντα του μετάλλου με ισοδύναμα ηλεκτρόνια διαχέονται προς τη διεπιφάνεια μετάλλου-διαβρωτικού περιβάλλοντος. Εκεί, τα ηλεκτρόνια που συνοδεύουν τα θετικά ιόντα απομακρύνονται (οξειδωση). Ανά δύο ηλεκτρόνια, ανάγουν μισό μόριο του οξυγόνου, που μαζί με το ιόν του σιδήρου που απελευθερώθηκε, δομεί ένα μόριο FeO .

Μετά την πλήρη κάλυψη της επιφάνειας με οξείδιο, τα ζεύγη των θετικών ιόντων και ηλεκτρονίων που φθάνουν στη διεπιφάνεια μετάλλου οξειδίου αποδεσμεύονται μεταξύ τους. Μέσα στο οξείδιο συνεχίζεται η χωριστή διάχυση άτακτων ιόντων σιδήρου και ηλεκτρονίων προς τη διεπιφάνεια οξειδίου-αέρα. Τα ηλεκτρόνια που φθάνουν εκεί ανάγουν, ανά δύο, μισό μόριο οξυγόνου και σχηματίζουν ιόντα οξυγόνου, που με τα ελεύθερα άτακτα ιόντα σιδήρου δομεί ένα μόριο FeO .

Έτσι, το στάδιο πριν την πλήρη κάλυψη με οξείδιο (δηλ. πριν από την ύπαρξη ηλεκτρολύτη: προϊόντος διάβρωσης) μοιάζει με χημική δράση, μόνο όμως ως προς την απ' ευθείας ανταλλαγή ηλεκτρονίων ανάμεσα στο μέταλλο και το οξυγόνο. Το στάδιο της διάβρωσης μετά τη πλήρη κάλυψη με οξείδιο, όμως, είναι καθαρά ηλεκτροχημικό: ο σίδηρος οξειδώνεται στη διεπιφάνεια σιδήρου-οξειδίου και το οξυγόνο ανάγεται στη διεπιφάνεια οξειδίου-αέρα.

3.1.1.2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥΣ

ΟΡΙΣΜΟΣ

Πρόκειται, είτε για εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης στην επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων, είτε για τοπική εκλεκτική διάλυση τους, έστω και αν η διάβρωση αυτή έχει ως αρχικό στάδιο τον εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης, στον αέρα και σε προστατευόμενα μέταλλα, και τελικά εξελίσσεται σε τοπική εκλεκτική διάλυση, κυρίως σε διαλύματα. Δηλαδή, γενικά, αποτέλεσμα της διάβρωσης αυτής είναι ο σχηματισμός εσοχών, κρατήρων, και κυρίως σπηλαίων, στην περίπτωση που το μέταλλο διαλύεται σε οξέα από υδρόλυση ή από την όξινη βροχή ή παρουσία υγρασίας (δρόσου), πράγμα που καταλήγει στο ίδιο αποτέλεσμα. [6]

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥΣ

Αν εξαιρεθούν οι ήπιες ή έντονες ελεγχόμενες εκβιασμένες συνθήκες, κατά τις οποίες παρουσιάζεται ομοιόμορφη διάβρωση και μηχανική σπληναιώδης διάβρωση, σε όλες τις άλλες περιπτώσεις, ακόμη και κατά το αρχικό στάδιο της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση (η οποία οδηγεί σε ψαθυρή θραύση), παρουσιάζεται διάβρωση με βελονισμούς. Μάλιστα, είναι ιδιαίτερα σύνηθες, περιπτώσεις ομοιόμορφης διάβρωσης να εξελίσσονται σε διάβρωση με βελονισμούς. Έτσι, το συγκεκριμένο είδος διάβρωσης είναι συχνότερο του προηγούμενου, ιδιαίτερα αν οι επιφάνειες των γυμνών μετάλλων έχουν πολλά και έντονα ενεργά κέντρα και υπάρχει πολλή υγρασία. [6]

A. Ηλεκτροχημικής φύσης διάβρωση με βελονισμούς, χωρίς ή με λίγη υγρασία

Αρχικά ομοιόμορφη διάβρωση εξελίσσεται σε διάβρωση με βελονισμούς (Εικ.12 ί, α-γ)

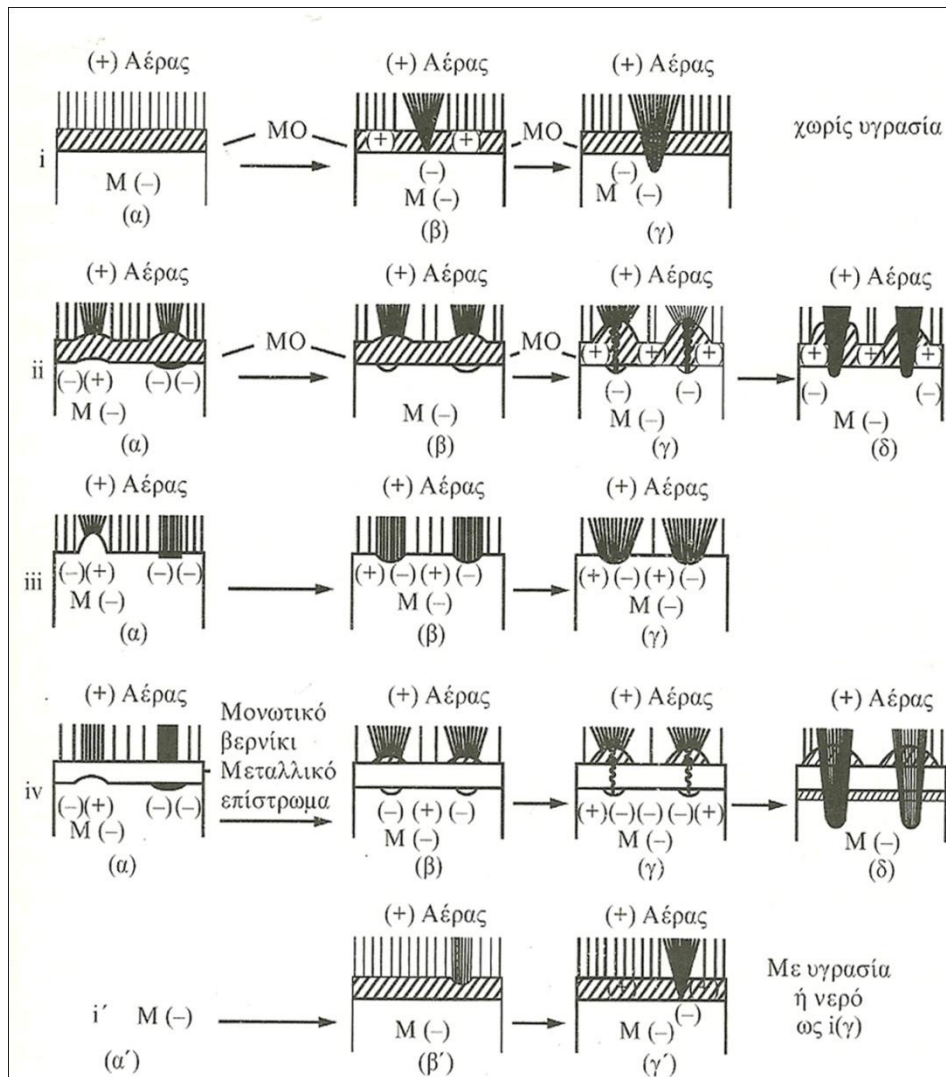
Σχηματίζεται αρχικά (Εικ.12, ί, α) ένα μικρού πάχους ομοιόμορφο στρώμα και, μετά, εξαιτίας

- μηχανικής κάκωσης,
- άνισης θερμικής διαστολής που αναπτύσσεται ανάμεσα στο μέταλλο και το προϊόν της διάβρωσης,
- εσωτερικών μηχανικών τάσεων από θερμικές κατεργασίες,
- δυσχέρειας του προϊόντος διάβρωσης να μιμηθεί το μακροσκοπικό σχήμα της επιφάνειας του διαβρωνόμενου μετάλλου ή κράματος,

πραγματοποιείται τοπικά ρήξη του στρώματος. Αποκαλύπτεται, έτσι, η ελεύθερη επιφάνεια του μετάλλου στο βάθος της ρωγμής, με αποτέλεσμα να εμφανιστεί ξανά το αρχικό δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον, να ενισχυθεί το δυναμικό αυτό από τη δημιουργία του τοπικού γαλβανικού στοιχείου

(-)M/MO(+) και να αυξηθεί η πυκνότητα ρεύματος στη ρωγή, από γεωμετρικά αίτια· η ενίσχυση είναι μεγαλύτερη, γιατί η επιφάνεια του μετάλλου είναι περισσό-

τερο αγώγιμη από το οξείδιο του μετάλλου (Εικ.14, ι, β). Υπό τις συνθήκες αυτές, η αυθόρμητα δημιουργούμενη πυκνότητα ρεύματος αποκτά τιμές που φθάνουν τα 100 A/dm^2 , με αποτέλεσμα τη γρήγορη ανοδική διάλυση του μετάλλου στο σημείο της ρωγμής (Εικ.14, ι, γ). [6]



Εικόνα 12 (α), (β), (γ), (δ) : Φάσεις διάβρωσης με βελονισμούς σε διάφορες συνθήκες ; (α'), (β'), (γ') : με δρόσο ή νερό. [1]

Βραδύτερο στάδιο της διάβρωσης αυτής είναι η διάχυση στο σημείο της εσοχής, σε στερεή κατάσταση, των ιόντων του μετάλλου προς το διαβρωτικό περιβάλλον, ακόμη και σε συνηθισμένη θερμοκρασία. Η ταχύτητα δημιουργίας εσοχής είναι μεγαλύτερη από εκείνη της δημιουργίας του στρώματος οξειδίου κατά την ομοιόμορφη διάβρωση. [6]

B. Αρχικά σχεδόν ομοιόμορφη διάβρωση εξελίσσεται σε διάβρωση με βελονισμούς (Εικ.12, ii, α-δ)

Στην περίπτωση αυτή, η επιφάνεια έχει είτε γεωμετρικά ενεργά κέντρα, είτε σημεία ενεργειακά αναβαθμισμένα, εξαιτίας αταξιών δομής ή διαφορετικής σύστασης. Είναι φανερό, ότι η ευκινησία των ιόντων στα σημεία αυτά θα είναι μεγαλύτερη, γιατί υπάρχει μεγαλύτερη ενεργειακή συγκέντρωση στην περιοχή αυτή. Τα ενεργά κέντρα συγκεντρώνουν, εξαιτίας της μεγαλύτερης αγωγιμότητας, αλλά και για γεωμετρικούς λόγους, μεγαλύτερο αριθμό δυναμικών γραμμών. Έτσι, η ταχύτητα διάχυσης των ιόντων, σε στερεή κατάσταση και σε συνηθισμένη θερμοκρασία, προς το διαβρωτικό περιβάλλον είναι μεγαλύτερη στα σημεία αυτά, παρά στα υπόλοιπα. Γι' αυτό, το πάχος του οξειδίου πάνω από τα συγκεκριμένα σημεία θα είναι λίγο μεγαλύτερο. Γενικά, όμως, το όλο φαινόμενο μοιάζει με ομοιόμορφη διάβρωση, μέχρι κάποιο πάχος οξειδίου (Εικ.12, ii, β). Ωστόσο, η αραίωση του μετάλλου είναι ήδη μεγαλύτερη στα ενεργά κέντρα, παρά στα άλλα σημεία και επαρκεί ώστε να δημιουργηθούν αντίστοιχα κενά. Τα κενά αυτά δημιουργούνται για τον ίδιο λόγο που δημιουργείται και η αξονική οπή στην ομοιόμορφη διάβρωση. Εδώ, όμως, η μεγάλη πυκνότητα ρεύματος στα ενεργά κέντρα έχει ως συνέπεια η ταχύτητα απομάκρυνσης των ιόντων του μετάλλου ή του κράματος από τη διεπιφάνεια μετάλλου-ενεργού κέντρου να είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα των ιόντων του μετάλλου που διαχέονται από το εσωτερικό του και που θα μπορούσαν να καλύψουν τα κενά που δημιουργούνται. Για τον λόγο αυτό, τα κενά εμφανίζονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου. Στα κενά αυτά αναπτύσσεται η τάση ατμών του μετάλλου ή του οξειδίου, που είναι μικρότερη από την ατμοσφαιρική πίεση, με συνέπεια τη ρήξη του οξειδίου. Στη συνέχεια, το φαινόμενο εξελίσσεται όπως και στην περίπτωση i.[6]

Γ. Γυμνό μέταλλο (Εικ.12, iii, α-γ)

Για καθαρό μέταλλο ή κράμα με έντονες γεωμετρικές αταξίες και σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον όπου δεν δημιουργείται οξείδιο, αφού από την αρχή διαλύεται ανοδικά, ακολουθείται η πορεία του σχήματος 12, iii. Η συγκέντρωση των δυναμικών γραμμών στα ενεργά κέντρα δεν είναι έντονη, γιατί εδώ η επιφάνεια και του υπόλοιπου μετάλλου είναι γυμνή. Για τον λόγο αυτό, η δημιουργία εσοχών δεν είναι τόσο γρήγορη, όσο στις περιπτώσεις (i) και (ii). [6]

Η δυνατότητα αυθόρμητης ανοδικής διάλυσης του οξειδίου, χωρίς ή με λίγη υγρασία, εκδηλώνεται μόνο σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον και παρουσία πολλών και έντονων ενεργών κέντρων, που είναι απαραίτητα για να εμφανιστεί διάβρωση με βελονισμούς, ενώ για την ομοιόμορφη διάβρωση δεν χρειάζεται να υπάρχουν τέτοια κέντρα. Έτσι, η πυκνότητα ρεύματος στα ενεργά κέντρα, χωρίς να έχει τις τιμές της περίπτωσης 7, i, επαρκεί για την ανοδική διάλυση. [6]

Δ. Μέταλλο ή κράμα επιμεταλλωμένο ή επιχρισμένο με βερνίκι, χρώμα, πλαστικό ή αντιδιαβρωτικό χρώμα

Το βραδύτερο στάδιο της διάβρωσης είναι η όδευση των ιόντων του μετάλλου ή του κράματος προς το διαβρωτικό περιβάλλον, μέσα από το αρχικό επικάλυμμα. Εμφανίζεται οξείδιο ή υδροξείδιο του σιδήρου (με υγρασία) στην επιφάνεια ανέπαφου οπλισμένου σκυροδέματος, σε σημεία που κάτω από αυτά βρίσκεται ο σιδηροπλισμός, σε επιμεταλλωμένα αντικείμενα, σε επάργυρα ή επίχρυσα είδη πολυτελείας, σε αντιδιαβρωτικά και αντιρρυπαντικά χρώματα των πλοίων και άλλων κατασκευών κ.λπ. [6]

Ε. Οξίνη διάβρωση με βελονισμούς (όξίνη προσβολή)

Στην περίπτωση της όξινης διάβρωσης, εξετάζονται οι περιπτώσεις διάβρωσης με υγρασία, δρόσο ή βροχή. Οι κυριότερες διαφορές ενός τέτοιου είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος, σε σχέση με το αντίστοιχο χωρίς υγρασία, δρόσο ή βροχή έγκεινται στο ότι αναλογία του O₂ ως προς το N₂ είναι μεγαλύτερη στο νερό, παρά στον αέρα, με συνέπεια η διάβρωση να αρχίζει ταυτόχρονα σε περισσότερα σημεία και να αυξάνει το δυναμικό διάβρωσης. Επίσης, είναι περισσότερο αγωγίμο από τον αέρα, με συνέπεια η ένταση του ρεύματος διάβρωσης να είναι μεγαλύτερη. Αντί για οξείδιο, δημιουργούνται συνήθως Fe(OH)₂, FeOOH ή Fe(OH)₃, από υδρόλυση των:



Και



Τα υδροξόνια, που προέρχονται από την παραπάνω υδρόλυση, ελαττώνουν το pH, δηλ. αυξάνουν την οξύτητα και την αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος, με συνέπεια τη διάλυση [αν διαλύονται σε οξέα] των οξειδίων, των υδροξειδίων και των μετάλλων που βρίσκονται πάνω από το υδρογόνο στην ηλεκτροχημική σειρά των χημικών στοιχείων. Το ίδιο συμβαίνει με τη διάλυση των ρυπαντών SO_x και NO_x, καθώς και του CO₂, στην υγρασία, στη δρόσο ή στο νερό της βροχής, γιατί σχηματίζονται τα αντίστοιχα οξέα.[7]

Έτσι, γενικά ***η διάβρωση με βελονισμούς λαμβάνει χώρα ταχύτερα παρουσία υγρασίας***, ο μηχανισμός της εγγενούς δράσης, όμως, είναι διαφορετικός από τον μηχανισμό χωρίς υγρασία, εάν τα σχηματιζόμενα οξείδια ή υδροξείδια, τα μέταλλα ή τα κράματα και τα επιστρώματα είναι αδιάλυτα σε οξέα που προέρχονται από την υδρόλυση. [7]

Αν είναι διαλυτά, τότε διακρίνονται οι ακόλουθες περιπτώσεις.

Α. Στην περίπτωση της διάβρωσης με βελονισμούς, η οποία έχει προέλθει από αρχικά ομοιόμορφη διάβρωση, στην οποία υπάρχει υγρασία και μόνο το σχηματιζόμενο

οξειδίο είναι διαλυτό σε οξέα και όχι το μέταλλο (περίπτωση CuO-Cu), τότε ο μηχανισμός διάβρωσης είναι ο ίδιος, εάν η ταχύτητα χημικής διάλυσης του οξειδίου είναι μικρότερη από την ταχύτητα του σχηματισμού του.

Επίσης, πριν τη ρήξη του οξυγονούχου στρώματος, θα σχηματιστούν πάνω στο οξειδίο εσοχές από εκλεκτική χημική διάλυση, που θα επιταχύνουν τη ρήξη του οξυγονούχου στρώματος. [7]

B. Στην περίπτωση που διαλύεται και το μέταλλο σε οξέα (λ.χ. FeO-Fe), τότε, υπάρχουν δύο δυνατότητες:

- η ταχύτητα ανοδικής ηλεκτροχημικής διάλυσης να είναι ίση ή μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της χημικής διάλυσης·
- η ταχύτητα χημικής διάλυσης (της εγγενούς δράσης) να είναι μεγαλύτερη, οπότε βραδύτερο στάδιο δεν είναι η διάχυση ιόντων μετάλλου σε στερεή κατάσταση και σε συνηθισμένη θερμοκρασία, αλλά η ταχύτητα ηλεκτροδιάχυσης των ιόντων στο διάλυμα. [7]

Στην περίπτωση δρόσου, οι υδρατμοί υγροποιούνται σε ορισμένα σημεία της επιφάνειας του μετάλλου, συνήθως σε ενεργά κέντρα. Αυτό ευνοεί τη μορφή διάβρωσης με βελονισμούς. Κάθε σταγόνα αποτελεί μια τοπική ακίνητη προσαρτημένη στοιβάδα νερού, που μέσα της έχουν διαχυθεί οι ρυπαντές SO_x και NO_x και το CO₂ και έχουν σχηματίσει τα αντίστοιχα οξέα. Η προσαρτημένη στοιβάδα συγκρατείται από ακόρεστες δυνάμεις συνοχής εξαιτίας των δίπολων μορίων του νερού. Αν το διάλυμα αυτό διαβρέχει το μέταλλο, η σταγόνα θα είναι σχεδόν επίπεδη (Εικ.13, iv), όπως συμβαίνει με το χάλυβα. Αν δεν το διαβρέχει, θα είναι σφαιρική, όπως συμβαίνει με τον χαλκό. [7]

Ανεξάρτητα από το σχήμα της σταγόνας, αυτή κορέννυται στα παραπάνω οξέα, που αρχίζουν τη διάλυση των οξειδίων και, ενδεχομένως, του μετάλλου (χάλυβα). [7]

Υπό τις συνθήκες αυτές, ιόντα του μετάλλου θα διαχυθούν μέσα στη σταγόνα και θα παραμείνουν σ' αυτήν, οπότε το νερό της θα κορεστεί σε ιόντα και δεν θα μπορεί να διαλυθεί άλλο μέταλλο. Έτσι, με την εξάτμιση του νερού, θα αποβληθούν τα άλατα και θα σχηματισθούν οξυγονούχες ενώσεις. Τα φαινόμενα αυτά είναι εντονότερα και ταχύτερα, όσο η διαβροχή του μετάλλου από το νερό είναι μεγαλύτερη, γιατί το τοπικό ποσό του νερού είναι μικρότερο, σε σχέση με εκείνο της μη διαβροχής, και καλύπτει μεγαλύτερη επιφάνεια μετάλλου. Αν τα οξέα εξαντληθούν, τροφοδοτούνται με νέους ρυπαντές από τον αέρα. [7]

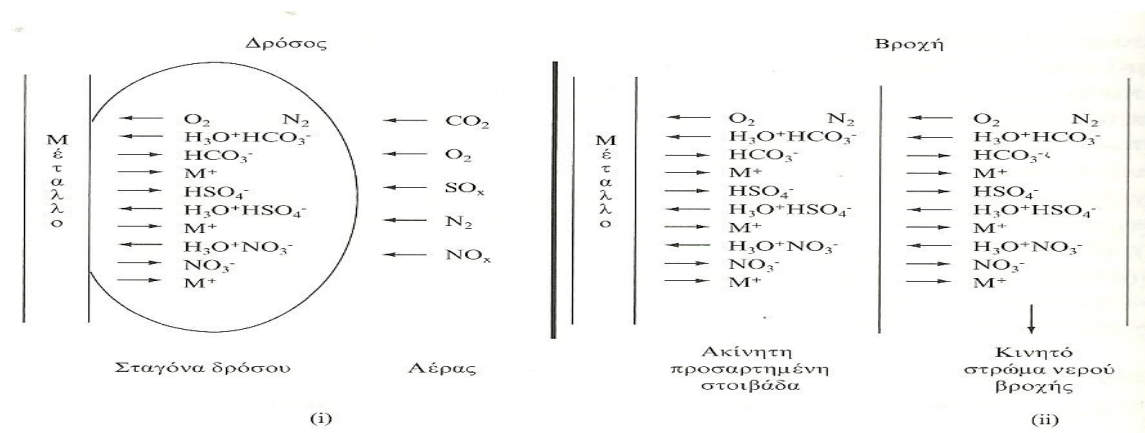
Στην περίπτωση της «όξινης βροχής» (Εικ.13, ii), υπάρχει πάλι μια ακίνητη προσαρτημένη στοιβάδα διαλύματος ρυπαντών πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου, αλλά η εναλλαγή της δεν επιτρέπει τον κορεσμό σε προϊόντα διάβρωσης· επομένως, η δράση είναι ταχύτερη και διαρκεί όσο και η βροχή. Ένα κινητό στρώμα νερού, που

γλυστράει πάνω στην προσαρτημένη στοιβάδα, ανανεώνει τα οξέα και απομακρύνει τα προϊόντα διάβρωσης. [7]

Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης (4-6 Kcal/mol) αποκλείει το βραδύτερο στάδιο να είναι κάποια χημική δράση (θα έπρεπε η ενέργεια ενεργοποίησης να ήταν πάνω από 20 Kcal/mol ~ 84 KJ/mol) ή διάχυση σε στερεή κατάσταση (16-19 Kcal/mol ~ 67-80 KJ/mol). Το βραδύτερο στάδιο μπορεί να είναι είτε η ελεύθερη διάχυση (2-4 Kcal/mol) των CO₂, SO_x, NO_x από τον αέρα στην προσαρτημένη στοιβάδα (δρόσο) ή των διαλυμένων οξέων (για την κάθε μία δράση) από την προσαρτημένη στοιβάδα στην επιφάνεια της πέτρας (δρόσος και βροχή), είτε η διάχυση των διαλυμένων οξέων από το κινητό στρώμα νερού προς την προσαρτημένη στοιβάδα (βροχή), ή η διάχυση των προϊόντων της αντίδρασης (για κάθε μία δράση) από την επιφάνεια του μετάλλου μέσα στην προσαρτημένη στοιβάδα. [7]

Στην περίπτωση της δρόσου, αποκλείεται βραδύτερο στάδιο να είναι η διάχυση των CO₂, SO_x, NO_x προς την προσαρτημένη στοιβάδα, γιατί η διάχυση αυτή διευκολύνεται από τους ανέμους (είδος έντονης ανάδευσης που επιταχύνει τη διάχυση· ποτέ ο αέρας δεν είναι στάσιμος), αλλά και γιατί η ενέργεια ενεργοποίησης θα ήταν μικρότερη από 4 Kcal/mol. Αποκλείεται, επίσης, να είναι η διάχυση των προϊόντων της διάβρωσης, γιατί τα H₃O⁺ είναι πιο δυσκίνητα από τα ιόντα του μετάλλου (μεγάλη διάμετρος στοιβάδας διαλύτωσης· το φορτίο τους, όμως, μεταφέρεται ταχύτερα από τη μάζα τους). Επομένως, βραδύτερο στάδιο είναι η διάχυση των οξέων από την προσαρτημένη στοιβάδα προς το μέταλλο. [6]

Επίσης, **στην περίπτωση της βροχής,** βραδύτερο στάδιο αποκλείεται να είναι η διάχυση των οξέων από το κινητό στρώμα στην προσαρτημένη στοιβάδα, γιατί αυτό ανανεώνεται γρήγορα και το είδος της ανάδευσης επιταχύνει τη διάχυση. Απομένει η περίπτωση, βραδύτερο στάδιο να είναι (για κάθε δράση) η διάχυση των διαλυμένων οξέων της προσαρτημένης στοιβάδας προς το μέταλλο, που πράγματι συμβαίνει. [7]



Εικόνα 13 i, ii : Σχηματική αναπαράσταση της όξινης προσβολής των μετάλλων, σε περίπτωση δρόσου και όξινης βροχής. [5]

3.1.1.3. ΨΑΘΥΡΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

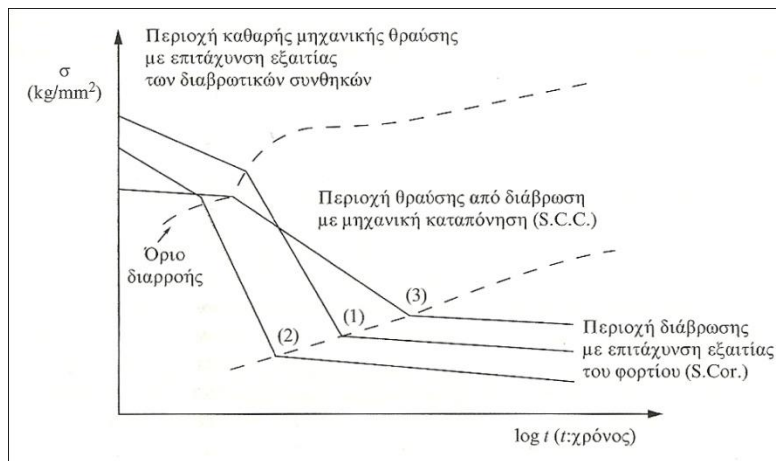
Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση: Stress Corrosion Cracking (S.C.C.). Κόπωση με διάβρωση: Corrosion Fatigue (C.FT). Καθαρή μηχανική θραύση: Stress Cracking (S.Cr.). Ηλεκτροχημική διάβρωση με μηχανική καταπόνηση: Stress Corrosion (S.Cor.).

Στο σημείο αυτό δεν συναντάται ένας μηχανισμός, γιατί αυτοί που έχουν προταθεί, είτε δεν ισχύουν γενικά είτε ορισμένοι ισχύουν σε περιορισμένες περιπτώσεις. Γι' αυτό, έχει επικρατήσει η κατανόηση του μηχανισμού αυτού του είδους διάβρωσης με βάση αυτούς που διατυπώθηκαν στο Συνέδριο της Λισαβώνας, το 1971, που είχε ως θέμα «Θεωρία της ψαθυρής θραύσης κραμάτων από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση» στο Συνέδριο του Firrainy, 1978 στα περιοδικά: Br. Corros., Corros. Sci., Electr. Soc, Corros. Prev. Contr., Corrosion και Applied Electrochemistry, μέχρι το 1992' και στα πλαίσια της Επιτροπής της Ε.Ε. «F₂: Διάβρωση» (1996). [7]

Αν σε τμήμα μηχανής ή εγκατάστασης δημιουργηθεί εσοχή από διάβρωση με βελονισμούς, ή από μηχανική κάκωση, και αν το τμήμα αυτό καταπονείται μηχανικά, έστω και με εσωτερικές παραμένουσες μηχανικές τάσεις, παρουσιάζεται θραύση ακόμη και με φορτίο μικρότερο του 10% του φορτίου θραύσης. [7]

Τονίζεται ότι ακόμη και στην περίπτωση που η εσοχή δημιουργείται μηχανικά, για να πραγματοποιηθεί θραύση θα πρέπει το περιβάλλον να είναι διαβρωτικό. Αυτό διαφοροποιεί τη θραύση λόγω διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση από την «κόπωση» (FT), που οδηγεί επίσης σε θραύση, χωρίς όμως να απαιτείται διαβρωτικό περιβάλλον. Ακόμη, η θραύση από κόπωση προϋποθέτει εναλλασσόμενη, συνήθως, μηχανική καταπόνηση και χρειάζεται λιγότερη φόρτιση από αυτήν που προαναφέρθηκε. [7]

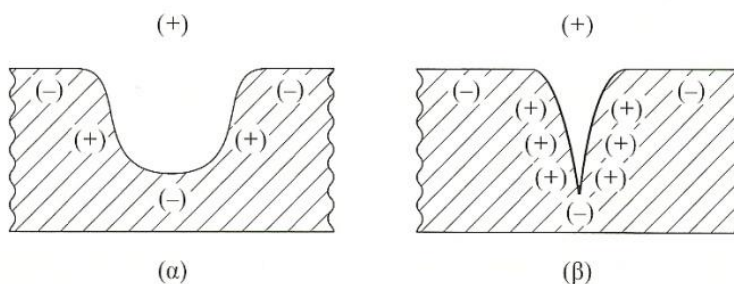
Θα πρέπει ακόμη να διευκρινιστεί, ότι αν η μηχανική καταπόνηση υπερβαίνει το όριο διαρροής του μετάλλου, τότε η θραύση πραγματοποιείται και χωρίς διαβρωτικό περιβάλλον: «καθαρή μηχανική θραύση» (S.Cr.). Στην περίπτωση αυτή, η παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος επιταχύνει το φαινόμενο, χωρίς να αλλοιώνει τον χαρακτήρα του καθαρά μηχανικού φαινομένου, δηλ. της καταστροφής της συνοχής του μηχανικά. Εξάλλου, αν το φορτίο είναι μικρότερο από εκείνο που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση (πολύ κάτω από το 10% του φορτίου θραύσης), προκαλείται μόνο «ηλεκτροχημική διάβρωση με μηχανική καταπόνηση» (S.Cor.), που επιταχύνεται από το φορτίο (φορτίο: ελαστικές παραμορφώσεις), χωρίς να φθάνει σε θραύση, παρά μόνο αν ελαττωθεί η διατομή από καθαρή ηλεκτροχημική διάλυση. [7]



Γράφημα 3 : Καμπύλες ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. [1]

Είτε από διάβρωση είτε μηχανικά δημιουργείται η εσοχή. Για να παρουσιαστεί θραύση στις παραπάνω συνθήκες θα πρέπει το μέταλλο ή το κράμα να έχει προδιάθεση να διαβρωθεί με βελονισμούς. Έτσι, στις περιπτώσεις ομοιόμορφης διάβρωσης, αν το επίστρωμα του προϊόντος της διάβρωσης δεν παρουσιάζει ρήξεις από επιφανειακές κακώσεις ή από μηχανική καταπόνηση, ή δεν μετατραπεί η ομοιόμορφη διάβρωση σε διάβρωση με βελονισμούς, δεν πραγματοποιείται ψαθυρή θραύση με φορτίο χαμηλότερο του ορίου διαρροής. [7]

Χαρακτηριστική διαφορά ανάμεσα στην εσοχή που δημιουργείται από διάβρωση με βελονισμούς, χωρίς (α) και με (β) μηχανική καταπόνηση, φαίνεται στην εικόνα 14. Η πρώτη είναι μικρού βάθους και με πλατιά χείλη, κάτι που διατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια της προώθησης της, ενώ η δεύτερη είναι μεγάλου βάθους και με στενά χείλη, κάτι που συνεχίζεται και μέχρι την έναρξη της θραύσης. [7]



Εικόνα 14 : Διαφορά μορφής εσοχής που δημιουργήθηκε με βελονισμούς, χωρίς (α) και με (β) μηχανική καταπόνηση. [1]

Αυτό συμβαίνει επειδή η μερική παθητικοποίηση των τοιχωμάτων είναι πολύ εντονότερη στην περίπτωση δημιουργίας εσοχής με ταυτόχρονη μηχανική καταπόνηση. Η μερική αυτή παθητικοποίηση πραγματοποιείται γιατί ο πυθμένας της εσοχής είναι ανοδικότερος από τα τοιχώματα και γιατί αποτελεί μόνιμα ενεργό κέντρο, επειδή δημιουργείται ενεργός δρόμος από τη βίαιη όδευση των ιόντων του μετάλλου. Ο πυθμένας της εσοχής που δημιουργείται με μηχανική καταπόνηση είναι πολύ πιο ανοδικός, γιατί, εκτός από το παραπάνω αίτιο, η εξαιρετικά μεγάλη συγκέν-

τρωση μηχανικών τάσεων σε αυτόν έχει ως συνέπεια τη μεγαλύτερη αύξηση των αταξιών δομής από πλαστικές ή και ελαστικές παραμορφώσεις. [7]

ΣΤΑΔΙΑ ΨΑΘΥΡΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΛΟΓΩ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗΣ

Τα στάδια της ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση είναι τα ακόλουθα:

- ✚ Δημιουργία εσοχής.
- ✚ Περίοδος εκκόλαψης της ρωγμής.
- ✚ Γρήγορη προώθηση της ρωγμής και θραύση.

Μετά τη δημιουργία της εσοχής υπάρχει ένα στάδιο εκκόλαψης, που κατά τη διάρκεια του η προώθηση της ρωγμής γίνεται πολύ αργά. Ταυτόχρονα, όμως, στο εσωτερικό του μετάλλου αρχίζει, κατά τρόπο που δεν έχει ακόμη διευκρινιστεί ικανοποιητικά, η προετοιμασία του επόμενου σταδίου, που είναι η πολύ γρήγορη προώθηση της ρωγμής και η θραύση. Έτσι, αν η εσοχή δημιουργηθεί από μηχανική κάκωση ή τεχνητά (εγκοπές), ακολουθούν το στάδιο εκκόλαψης, η γρήγορη προώθηση της ρωγμής και η θραύση. Αν η εσοχή προέλθει από διάβρωση με βελονισμούς, πραγματοποιούνται το στάδιο δημιουργίας της εσοχής αυτής, η περίοδος εκκόλαψης, η γρήγορη προώθηση της ρωγμής και η θραύση. [7]

ΘΕΩΡΙΕΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΤΗΣ ΕΚΚΟΛΑΨΗΣ ΤΩΝ ΡΩΓΜΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΓΡΗΓΟΡΗΣ ΠΡΟΩΘΗΣΗΣ ΤΟΥΣ

Διατυπώθηκαν οι ακόλουθες τέσσερις θεωρίες· από αυτές οι δύο πρώτες είναι μηχανιστικές και οι δύο τελευταίες ηλεκτροχημικές:

α) «Ο ενεργός δρόμος προϋπάρχει με τη μορφή εσωτερικών τάσεων, που απέμειναν μετά την κατεργασία των μετάλλων και των κραμάτων και που οφείλονται τόσο στη μεταλλουργική κατεργασία παρασκευής τους όσο και στη σύσταση τους· ο ενεργός δρόμος ενισχύεται με τη μηχανική καταπόνηση». [7]

β) «Ο ενεργός δρόμος δημιουργείται από τη μηχανική καταπόνηση, που προξενεί τέτοιες δομικές αλλοιώσεις στα μέταλλα και στα κράματα, ώστε να ευνοούνται αντιδράσεις ή κρυσταλλικές ολισθήσεις, με αποτέλεσμα την καταστροφή των στρωμάτων των προϊόντων διάβρωσης που θα σχηματίζονταν στον πυθμένα της εσοχής και που θα επιβράδυναν ή θα παρεμπόδιζαν τη θραύση». [7]

γ) «Ο ενεργός δρόμος είναι αποτέλεσμα εξασθένησης της συνοχής του υλικού, που προκαλείται από εκλεκτική ρόφηση και διάχυση συστατικών του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Η διάχυση αυτή ευνοείται σε περιοχές όπου, εξαιτίας της καταπόνησης, έχουν δημιουργηθεί δομικές αταξίες» (για χάλυβες). [8]

δ) «Ο ενεργός δρόμος δημιουργείται κατά τη διάρκεια του σχηματισμού των εσοχών από βελονισμούς· κινητά (άτακτα) ιόντα του μετάλλου διαχέονται γρήγορα, σε στερεή κατάσταση, προς τον πυθμένα της εσοχής, όπου βρίσκεται το διαβρωτικό περιβάλλον, και προξενούν δομικές αταξίες στα ακίνητα ιόντα· αυτό οδηγεί σε ενεργειακή αναβάθμιση και λύση της συνοχής κατά μήκος του δρόμου διάχυσης προς τον πυθμένα της εσοχής ή της τεχνητής εγκοπής» (για κράματα αλουμινίου). [9]

3.1.1.4. ΣΠΗΛΛΙΩΣΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

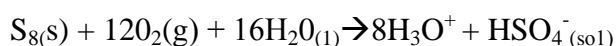
Αυτό το είδος διάβρωσης δεν επηρεάζεται από καμία από τις προαναφερόμενες συνθήκες. Κατά την περιστροφή της έλικας πλοίου ή των πτερυγίων της αντλίας ή κατά τη στροβιλώδη ροή ρευστών σε σωλήνες ή σε τοίχους μνημείων, δημιουργείται υποπίεση, που οδηγεί σε εξάχνωση του μετάλλου ή της πέτρας. Η ταχύτητα εξάχνωσης είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα οποιουδήποτε άλλου είδους διάβρωσης. Έτσι, το βραδύτερο στάδιο δεν μπορεί να σχετίζεται με ηλεκτροχημική ή χημική διάβρωση. [7]

Στην περίπτωση αυτή, η ταχύτητα απώλειας υλικού είναι συνάρτηση της υποπίεσης στη επιφάνεια του μετάλλου και της τάσης ατμών του, της θερμοκρασίας, της ταχύτητας περιστροφής ή ροής και της έντασης των ενεργών κέντρων και του μεγέθους της επιφάνειάς του. [7]

3.1.1.5. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Κατά τη βιολογική διάβρωση του χάλυβα, μικροοργανισμοί είτε παράγουν με το μεταβολισμό τους τα αποπαθητικοποιητικά ιόντα είτε καταλύουν ηλεκτροχημικές δράσεις, είτε δημιουργούν και άλλες όξινες ενώσεις. [10,11]

Οι μικροοργανισμοί αυτοί είναι κυρίως θειοοξειδωτικά ή θειοαναγωγικά βακτήρια, μήκους 1-5 μm, που οξειδώνουν ή ανάγουν, αντίστοιχα, ενώσεις του θείου κατά τον μεταβολισμό τους. [10,11]



Επίσης, οι ίδιες δράσεις μειώνουν το pH μεταξύ 1 και 4. Περισσότερο ενεργό είναι το βακτήριο του τύπου *Thiobacillus Concretivorus*, υπεύθυνο και για την όξινη προσβολή του τσιμέντου και άλλων δομικών υλικών. Άλλα βακτήρια προσβάλλουν συσκευασίες από κυτταρινούχα υλικά και δημιουργούν οξύ που διαλύει τον χάλυβα. [10,11]

Τα αναγωγικά βακτήρια, που προξενούν συχνότερα φθορά, είναι περισσότερο ενεργά σε αναερόβιες συνθήκες και μετατρέπουν τα θειικά σε θειώδη ή σε θειούχα (H_2S). [10,11]

Σε pH 7, τα ηλεκτρόνια της αναγωγής προέρχονται από οξείδωση του οργανικού υλικού ή από ατομικό υδρογόνο. Το πιο διαδεδομένο βακτήριο είναι το γένος *Desulfonibrio*, που ζει σε pH 5-9, βρίσκεται σε γλυκά και αλμυρά νερά και είναι ενεργό σε μεγάλη θερμοκρασιακή περιοχή. Έτσι, βακτηριδιακή προσβολή του σιδήρου και του χάλυβα συμβαίνει σε ρυπασμένα και μολυσμένα νερά, στους πυθμένες των λιμανιών και σε αργιλώδη εδάφη. [10,11]

Κύριο χαρακτηριστικό των βακτηρίων που ανάγουν τις θεικές ενώσεις είναι ότι προκαλούν διάβρωση σε συνθήκες που δεν τη δικαιολογούν, π.χ. σε ουδέτερο pH και σε σχεδόν πλήρη απουσία οξυγόνου. Αν και θεικές ενώσεις υπάρχουν σε όλα σχεδόν τα εδάφη, η αντίδραση αναγωγής είναι πολωμένη, έχει μικρή ανταλλαγή ρεύματος και είναι κινητικά αργή. Έτσι, η διάβρωση του σιδήρου είναι πολύ αργή, εκτός αν υπάρχουν βακτήρια που καταλύουν την αναγωγή. Αυτά τα βακτήρια έχουν και άλλες δύο επιδράσεις· η πρώτη είναι ότι δημιουργούν συνθήκες αναγωγής ιόντων υδρογόνου, ίσως με ρόφηση HS^- ή S^{2-} στη διπλοστιβάδα. Η δεύτερη επίδραση είναι ο σχηματισμός ιζήματος από θειούχες ενώσεις, που δημιουργούν ένα μη προστατευτικό επίστρωμα, με αποτέλεσμα την έντονη διάβρωση, αν αργότερα εμφανιστεί οξυγόνο στην περιοχή. [10,11]

Υπάρχουν και πολλοί μικροοργανισμοί που συνεργούν στη διάβρωση, δημιουργώντας γαλβανικά στοιχεία. Έτσι, σε μέταλλα, αποθηκευμένα σε υγρό περιβάλλον, αναπτύσσονται αποικίες μυκήτων, που παράγουν και εκκρίνουν οξικό και οξαλικό οξύ, συντελώντας στη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος οξείδωσης. [10,11]

Επίσης, χημοοργανοτροφικοί μικροοργανισμοί προκαλούν διάβρωση των μετάλλων στη διεπιφάνεια προϊόντων διάβρωσης-μετάλλου. Γενικά, η προσβολή των μετάλλων από μικροοργανισμούς εκδηλώνεται ως διάβρωση με βελονισμούς. [10,11]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ-ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

4.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τσιμέντα, τα κονιάματα τσιμέντου, τα κονιάματα τσιμέντου-υδρασβέστου και το σκυρόδεμα περιέχουν ως κοινό συστατικό το τσιμέντο. [12]

Το οπλισμένο σκυρόδεμα είναι ένα από τα υλικά κατασκευής μνημείων που εξασφαλίζει και υψηλή αντοχή της κατασκευής και μεγάλη πλαστικότητα (που στην χώρα μας είναι πολύ σημαντική αυτή η ιδιότητα, λόγω της υψηλής σεισμικής δραστηριότητας). Επίσης, το σκυρόδεμα μπορεί και προστατεύει τον χάλυβα από τυχών φθορές, όπως τη διάβρωσή του από τις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες, αλλά αυτό δεν επιτυγχάνεται πάντα. [12, 13]

Οι φθορές που προκαλούνται στο σκυρόδεμα από την απώλεια μηχανικών διεργασιών είναι η ρηγμάτωση και η διάβρωση. [13]

Η ρηγμάτωση προκαλείται κυρίως από την αρχική συστολή, την αρχική καθίζηση, την άμεση φόρτιση και τις επιβαλλόμενες παραμορφώσεις του σκυροδέματος. Επίσης, ρηγμάτωση προκαλείται και από τις φυσικές διεργασίες οι οποίες μπορεί να είναι, είτε οι θερμοκρασιακές μεταβολές, είτε η συστολή ξήρανσης, είτε από την επίδραση του παγετού στο σκυρόδεμα. [12,13]

Η διάβρωση προκαλείται από την μηχανική απόξεση ή την σπηλαιώση του σκυροδέματος. Επειδή το περιβάλλον του σκυροδέματος είναι αλκαλικό, προστατεύει τον οπλισμό από την διάβρωση, με ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του σιδήρου. Αυτό το στρώμα οξειδίου μπορεί να καταστραφεί είτε από την μείωση του PH του νερού που βρίσκεται στους πόρους του σκυροδέματος, είτε λόγω διείσδυσης χλωριόντων . Διάβρωση λόγω χλωριόντων συναντάται κυρίως σε παράκτιες περιοχές ή σε περιοχές με χαμηλές θερμοκρασίες όπου χρησιμοποιείται αλάτι για να μην παγώνουν οι δρόμοι. Η διάβρωση από τις βιοχημικές διεργασίες οφείλεται κυρίως στην ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνεια του μπετόν. [13]

Οι ρωγμές του σκυροδέματος και η διάβρωση του οπλισμένου σκυροδέματος, είναι από τις σημαντικότερες αιτίες απώλειας των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Επίσης, η αποσάθρωση και η ενανθράκωση του σκυροδέματος, ο ερπυσμός, η συστολή ξηράνσεως και η επίδραση του χλωρίου στο σκυρόδεμα συμβάλουν στην απώλεια των μηχανικών, φυσικών, χημικών και βιοχημικών ιδιοτήτων του υλικού. [13]

4.1.1.ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

4.1.1.2.ΑΠΟΣΑΘΡΩΣΗ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Αποσάθρωση είναι η καταστροφή ή η φθορά του σκυροδέματος λόγω, παγετού, αλκαλοπυριτικής αντίδρασης, από τριβή από κρούση και από χημικές προσβολές. [13]

Η αντίδραση αλκαλίων του οφείλεται η αποσάθρωση του σκυροδέματος. Στην Ελλάδα δεν χρησιμοποιούνται συνήθως πυριτικά αδρανή στη παρασκευή τσιμέντου άρα, ο κίνδυνος για αποσάθρωση λόγω αλκαλοπυριτικής αντίδρασης είναι μειωμένος. [13]

Όταν οι πόροι του σκυροδέματος είναι κορεσμένοι από νερό και δημιουργηθεί εναλλαγή κύκλων ψύξης και απόψυξης, το νερό που βρίσκεται στους πόρους του σκυροδέματος παγώνει και διογκώνεται με αποτέλεσμα να δημιουργείται αποσάθρωση του σκυροδέματος. Η αποσάθρωση από τα θειικά και από άλλες χημικές προσβολές οφείλεται στην αντίδραση του σκυροδέματος με κάθε χημική ουσία. Για την αποφυγή αυτής της φθοράς μειώνεται το πορώδες του σκυροδέματος με την χρήση ειδικού τύπου τσιμέντο. [13]

4.1.1.2.ΕΡΠΥΣΜΟΣ

Ως ερπυσμός χαρακτηρίζεται το μερίδιο της παραμόρφωσης του σκυροδέματος που εξαρτάται από τάσεις (δράση φορτίου) και εμφανίζονται με την πάροδο του χρόνου. Τα αίτια του ερπυσμού δεν έχουν πλήρως διευκρινισθεί, μάλλον είναι αποτελέσματα μετακινήσεως μορίων του νερού στην μάζα του σκυροδέματος εξαιτίας φορτίων. [13]

4.1.1.3.ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΛΩΡΙΟΥ

Λόγω διαπερατότητας εισχωρούν τα χλωρίδια, που υπάρχουν στον ατμοσφαιρικό αέρα, στην μάζα του σκυροδέματος και καταστρέφουν, λόγω μείωσης της αλκαλικότητας, την προστατευτική μεμβράνη του χάλυβα. Η διάβρωση προχωρεί στο εσωτερικό του χάλυβα με αποτέλεσμα την επικίνδυνη χλωριούχο διάβρωση. [13]

4.1.1.4.ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΥΓΡΑΣΙΑ

Η διάβρωση συνήθως προκαλείται από την είσοδο νερού ή υγρασίας μέσα στο οπλισμένο σκυρόδεμα. Κάθε τύπος σκυροδέματος είναι πορώδης, που μόνο το πορώδες μπορεί να είναι υψηλό ή χαμηλό και, επομένως, θα απορροφήσει την υγρασία. Η είσοδος του νερού γίνεται είτε από το πορώδες που έχει το σκυρόδεμα είτε από διάφορες ρωγμές που έχουν δημιουργηθεί σ' αυτό. Το πορώδες αυξάνεται είτε από την κακή αναλογία και ποιότητα των αδρανών, είτε από την κακή συντήρηση του τσιμέντου. Όταν εκτίθεται στην υπερβολικά χαμηλή θερμοκρασία, η υγρασία θα παγώσει και θα επεκταθεί, με συνέπεια την υδραυλική πίεση που τείνει να αναγκάσει τη συγκεκριμένη επιφάνεια να ραγίσει. [13]

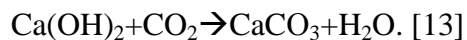
Επίσης, η ενίσχυση, ο χάλυβας προσυμπίεσης και τα περισσότερα από τα στοιχεία χάλυβα, εάν εκτεθούν στην υγρή ατμόσφαιρα, θα οξειδωθούν λόγω της χημικής αντίδρασης της οξείδωσης. Αυτή η αντίδραση θα συνεχιστεί ακόμα κι αν τέτοιος χάλυβας ενσωματώνεται στο σκυρόδεμα. [13]

Δεδομένου ότι η σκουριά καταλαμβάνει τον πολύ περισσότερο όγκο από το βασικό μέταλλο, η διαδικασία δημιουργεί την ακτινωτή επεκτατική πίεση στο περιβάλλον του σκυροδέματος και το σπάσιμο, που διαμορφώνει μια γραμμή ρωγμής αρχικά. Αυτό μπορεί περαιτέρω να οδηγήσει στο χωρισμό των φύλλων του σκυροδέματος (απελασματοποίηση). [13]

Το προστατευτικό στρώμα γύρω από τους οπλισμούς μπορεί να καταστραφεί γενικά από την ενανθράκωση και τοπικά, από ιόντα χλωρίου. Εάν η συγκέντρωση των χλωριόντων ξεπεράσει το 0,4-0,6% του βάρους του τσιμέντου παρατηρείται τοπικά βλενοειδή διάτρηση του προστατευτικού στρώματος. [13]

4.1.1.5.ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Η ενανθράκωση του σκυροδέματος προκαλείται από τη χημική αντίδραση του οξειδίου του άνθρακα που υπάρχει διάχυτο στην ατμόσφαιρα με το υδροξείδιο του ασβεστίου του σκυροδέματος.



Το σχηματιζόμενο ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 έχει $\text{pH} = 7-8$, έτσι ώστε να μειώνεται η αλκαλικότητα σκυροδέματος. Το ξηρό σκυρόδεμα δε θα ενανθρακωθεί λόγω απουσίας της απαιτούμενης υγρασίας ενώ, σε κορεσμένο με νερό σκυρόδεμα εμποδίζεται η διάχυση του αερίου CO_2 στους πόρους του σκυροδέματος. [13]

Το υδροξείδιο του σιδήρου έχει όγκο περίπου 2,5 φορές μεγαλύτερο του χάλυβα, με αποτέλεσμα τη διάρρηξη του σκυροδέματος, αποφλοίωση της επικαλυπτικής στρώσης του σκυροδέματος από την διόγκωση του σχηματιζόμενου υδροξειδίου του σιδήρου. [13]

Η πιο σοβαρή επίπτωση της ενανθράκωσης στο οπλισμένο σκυρόδεμα είναι ότι μειώνει την αλκαλικότητα του τσιμέντου με συνέπεια την οξείδωση του οπλισμού. Επίσης, άλλες συνέπειες της ενανθράκωσης είναι:

- Αύξηση της θλιπτικής αντοχής του σκυροδέματος (από 30-100%)
- Μείωση του πορώδους
- Αύξηση του ερπυσμού και της ταχύτητας του ερπυσμού
- Αυξάνεται η συστολή του σκυροδέματος λόγω της αποβολής του νερού. [13]

Καθώς διαβρώνεται ο οπλισμός προκαλείται διόγκωση, η οποία με την σειρά της προκαλεί εφελκυστικές τάσεις στο σκυρόδεμα, που προκαλούν ρηγματώσεις και

αποκόλληση της επικάλυψης του οπλισμού. Η οξείδωση του οπλισμού έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της μηχανικής αντοχής του. [13]

Το προστατευτικό στρώμα γύρω από τους οπλισμούς μπορεί να καταστραφεί γενικά από την ενανθράκωση και τοπικά, από ιόντα χλωρίου. Εάν η συγκέντρωση των χλωριόντων ξεπεράσει το 0,4-0,6% του βάρους του τσιμέντου παρατηρείται τοπικά βλενοειδή διάτρηση του προστατευτικού στρώματος. [13]

4.1.1.6. ΡΩΓΝΕΣ ΛΟΓΩ ΤΟΥ ΑΛΚΑΛΙΟΥ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΠΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑ ΜΕ ΟΡΙΣΜΕΝΟΥΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΙΚΟΥΣ

Μια σπάνια μορφή επέκτασης και ραγίσματος μπορεί να εμφανιστεί μετά από την αντίδραση μερικών μορφών πυριτίου και ανθρακικών αλάτων, σε ορισμένα σύνολα, με τα αλκάλια στο τσιμέντο. Η αντίδραση μεταξύ του πυριτίου και του αλκαλίου παράγει ένα πήκτωμα που καταλαμβάνει περισσότερο όγκο και ως εκ τούτου, προκαλεί την επέκταση και τις ρωγμές, (συνήθως που απομακρύνονται από την πηγή επέκτασης). Η αλκαλική συνολική αντίδραση, μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο σε υγρό περιβάλλον. [13]

4.1.1.7. Ο ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΑΚΡΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Τα μακροστοιχεία σε αντίθεση με τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία εμφανίζονται σε μεγάλες περιοχές του οπλισμού. Οφείλονται στην όλη συγκρότηση και λειτουργία του οπλισμένου σκυροδέματος και όχι μόνο στον χάλυβα. [14]

Ένα μακροστοιχείο δημιουργείται και στην περίπτωση της επαφής δύο διαφορετικών μετάλλων. Εάν ένας επιψευδαργυρωμένος (γαλβανιζέ) χάλυβας έλθει σε επαφή, ηλεκτρικά αγωγίμη, με έναν κοινό χάλυβα μέσα στην μάζα του σκυροδέματος δημιουργείται γαλβανικό μακροστοιχείο λόγω διαφορετικών μετάλλων. Το ίδιο θα συμβεί και στην επαφή ανοξειδωτού χάλυβα με κοινό χάλυβα. [14]

Στην περίπτωση όμως του οπλισμένου σκυροδέματος η δημιουργία μακροστοιχείων οφείλεται σε επιδράσεις του περιβάλλοντος.

Λόγω του θαλασσίου περιβάλλοντος τα χλωριόντα εισέρχονται στο σκυρόδεμα από μία διεύθυνση. Τα χλωριόντα φθάνουν μετά από ένα χρονικό διάστημα στους πρώτους οπλισμούς, ενώ οι ευρισκόμενοι προς το εσωτερικό τμήμα του κτιρίου δεν έχουν γύρω τους χλωριόντα. Μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών χαλύβων δημιουργείται μέσω των συνδετήρων μακροστοιχείο. Οι οπλισμοί που έχουν ήδη γύρω τους χλωριόντα αποτελούν την άνοδο ενώ οι οπλισμοί χωρίς χλωριόντα αποτελούν την κάθοδο του γαλβανικού στοιχείου. Στο ίδιο σχήμα περιγράφονται και οι ηλεκτροχημικές δράσεις του γαλβανικού μακροστοιχείου. Μέσω των πόρων του σκυροδέματος αρχίζει η μεταφορά των ιόντων. [14]

Η ταχύτητα διάβρωσης εξαρτάται από την ένταση του ρεύματος του γαλβανικών μακροστοιχείου. Η ένταση του ρεύματος εξαρτάται από το δυναμικό του

μακροστοιχείου, την ηλεκτρική αντίσταση του σκυροδέματος και τον λόγο μεταξύ της ανοδικής προς την καθοδική επιφάνεια. [14]

Γαλβανικά μακροστοιχεία επίσης εμφανίζονται όταν υπάρχουν:

- Περιοχές οπλισμένου σκυροδέματος αεριζόμενες δίπλα σε μη αεριζόμενες.
- Περιοχές οπλισμένου σκυροδέματος υγρές δίπλα σε στεγνές.
- Περιοχές οπλισμένου σκυροδέματος με χαμηλό pH (λόγω ενανθράκωσης) δίπλα σε περιοχές με υψηλό pH. Η ύπαρξη και λειτουργία γαλβανικών μακροστοιχείων οδηγεί σε διάβρωση μεγάλης έκτασης και ταχύτητας που οδηγεί σε:
 1. Μείωση της διατομής του οπλισμού, με συνέπειες την μείωση της συνάφειας οπλισμού και σκυροδέματος και τέλος στην μείωση της στατική ικανότητα της κατασκευής.
 2. Δημιουργία ρωγμών λόγω του σχηματισμού οξειδίων στην επιφάνεια του οπλισμού, τα οποία με τον μεγαλύτερο του χάλυβα όγκο τους ασκούν εφελκυστικές τάσεις στο σκυρόδεμα. [14]

Όταν τα γαλβανικά μακροστοιχεία έχουν σχηματιστεί θα πρέπει να ληφθούν μέτρα για την εξαφάνιση τους. [14]

Το κονίαμα τσιμέντου διαβρώνεται, όπως το τσιμέντο. Τα κομμάτια πέτρας στο σκυρόδεμα διαβρώνονται όπως τα ασβεστιτικά πετρώματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΓΥΑΛΙΟΥ

5.1. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΦΘΟΡΑΣ

ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ

Οι ενδογενείς παράγοντες που προκαλούν φθορά στο γυαλί είναι *η σύσταση του γυαλιού*. [15]

Η σύσταση του γυαλιού καθορίζει τις ιδιότητες του, καθώς επίσης, και την αντοχή του στη διάβρωση. Η χημική σύσταση ποικίλει ανάλογα με τις πρώτες ύλες και το τεχνολογικό επίπεδο και τις τάσεις κάθε εποχής, οπότε παράγονται διαφορετικοί τύποι γυαλιών. Τα γυαλιά δύο συστατικών (πυριτίου - αλκαλίου) θεωρούνται του εμπορίου και δεν τυγχάνουν περαιτέρω μελέτης. Τα γυαλιά που συνήθως μελετούνται είναι τριών τουλάχιστον συστατικών (πυριτίου - άσβεστου και ενός μεταλλικού οξειδίου αλκαλίου), όπως τα αρχαία γυαλιά (πυριτίου - άσβεστου - αλκαλίου) και τα ρωμαϊκά (πυριτίου - άσβεστου - νατρίου). [15]

Υλικά που σχηματίζουν το δίκτυο του γυάλινου υλικού.

Το διοξείδιο του πυριτίου (SO_2) αποτελεί τη βάση του γυαλιού, σαν σχηματιστής δικτύου. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του SO_2 , τόσο πιο σταθερό είναι το γυαλί και τόσο μικρότερη είναι η έκπλυση των αλκαλίων. [15]

Όταν το ποσοστό του διοξειδίου του πυριτίου ενός γυαλιού, είναι μικρότερο από 66.7% moles, τότε το γυαλί παρουσιάζει μια αυξημένη προδιάθεση στη διάβρωση είτε με την έκπλυση στοιχείων του είτε με το σχηματισμό κρούστας στην επιφάνεια του. Το παραπάνω ποσοστό είναι οριακό, γιατί σε αυτό το σημείο κάθε άτομο πυριτίου συνοδεύεται από ένα τροποποιητή (Ca, Na, κ.λπ.) σαν δεύτερο γειτονικό υποκατάστατη. [15]

Η δομή ενός πυριτικού γυαλιού χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ομάδων Si-O-, που διευκολύνουν τις ανταλλαγές ιόντων μεταξύ ενός διαβρωτικού διαλύματος και του γυαλιού. Πάνω από το ποσοστό των 66.7% moles οι ομάδες Si-O- απομονώνονται από ομάδες Si-O-Si, οι οποίες εμποδίζουν την κίνηση των ιόντων που παίρνουν μέρος στην έκπλυση). Σε περίπτωση που το ποσοστό του SO_2 είναι μικρότερο του 62% moles είναι δυνατή η εμφάνιση κρούστας, ενώ όταν το ποσοστό αυτό έχει τιμές μεταξύ 57-63% moles, είναι δυνατή η εμφάνιση βελονισμών. [15]

Υλικά που τροποποιούν το δίκτυο του γυάλινου υλικού.

Ευτηκτικά

Η προσθήκη *αλκαλίων* στο γυαλί δύο συστατικών, έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του σημείου τήξεως του τήγματος του γυαλιού.

Όταν ένα αλκαλικό μεταλλοκατιόν προστίθεται στη μάζα του γυαλιού δεσμεύει μία από τις δύο μονάδες συγγένειας των ατόμων του οξυγόνου. Με τον τρόπο αυτό σπάνε οι δεσμοί Si-O-Si και περιορίζεται η ανάπτυξη της τρισδιάστατης δομής. [15]

Όσο αυξάνει ο λόγος του αλκαλίου που περιέχεται στη μάζα του γυαλιού προς το διοξείδιο του πυριτίου, τόσο μειώνεται η σταθερότητα του γυαλιού. [15]

Ο σχηματισμός ενός πλούσιου σε SO_2 επιφανειακού στρώματος, σαν αποτέλεσμα της διάβρωσης του γυαλιού από το νερό, εξαρτάται από το είδος του αλκαλίου που συμμετέχει στη σύστασή του, όταν το ποσοστό του αλκαλίου είναι μικρότερο του 10%. [15]

Αποτελέσματα μελετών έδειξαν, ότι ανάλογα με το αλκάλιο που βρίσκεται στη μάζα του γυαλιού, παρατηρείται μείωση της σταθερότητας της, με βάση την ακόλουθη σειρά: λίθιο, νάτριο, κάλιο, ρουβίδιο και καίσιο, όπου τα δύο τελευταία στοιχεία θεωρούνται όμοια. [15]

Έτσι, οι διαφορές στη σύσταση σχετίζονται με τη σταθερότητα των επιφανειακών στρωμάτων των γυαλιών. Π.χ. τα ρωμαϊκά γυαλιά τα οποία περιέχουν νάτριο είναι ανθεκτικότερα σε σχέση με τα μεσαιωνικά γυαλιά τα οποία περιέχουν κάλιο στη σύστασή τους.

Όταν ένα δεύτερο αλκάλιο προστεθεί στη μάζα του γυαλιού παρατηρείται μια αύξηση της σταθερότητας του και το φαινόμενο ονομάζεται **επίδραση του μεικτού αλκαλίου (mixed alkali effect)**. [15]

Το φαινόμενο του μεικτού αλκαλίου γίνεται αντιληπτό σε πειραματικές εργαστηριακές συνθήκες όταν συμβαίνουν γρήγορες ιοντοεναλλαγές, όχι όμως όταν οι ιοντοεναλλαγές αυτές γίνονται σε μεγάλα χρονικά διαστήματα. Επομένως είναι αδύνατο, το φαινόμενο αυτό, να εξηγήσει μερικές απροσδόκητες περιπτώσεις διάβρωσης που έχουν παρατηρηθεί σε αρχαιολογικά γυαλιά. [15]

Υλικά που σταθεροποιούν το δίκτυο του γυαλίνου υλικού.

Η προσθήκη δισθενών τροποποιητών δικτύου έχει τα αντίθετα αποτελέσματα από αυτά των μονοσθενών. Έτσι, η προσθήκη **οξειδίων των αλκαλικών γαιών** και ειδικά του **ασβεστίου (CaO)** αυξάνει τη σταθερότητα ενός γυαλιού. [15]

Η προσθήκη του οξειδίου του ασβεστίου (CaO) δεν ήταν πάντα εσκεμμένη, αλλά η παρουσία του οφειλόταν σε προσμίξεις της άμμου. Η επιθυμητή ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου στη μάζα του γυαλιού μπορεί να φτάσει μέχρι 10%. Μεγαλύτερη ποσότητα οξειδίου επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα, όπως μείωση της σταθερότητας και τάση για σχηματισμό κρούστας. [15]

Τα γυαλιά που έχουν ποσοστό CaO μεγαλύτερο ή μικρότερο από το επιθυμητό, παρουσιάζουν παχύτερα στρώματα ιοντοεναλλαγής. Όταν το πάχος των στρωμάτων αυτών είναι σχετικά μεγάλο, οι τάσεις που δημιουργούνται, εξαναγκάζουν τα στρώματα να σπάσουν και να απολεπιστούν. [15]

Χαρακτηριστικά επίσης, είναι τα γυαλιά που περιέχουν μικρές ποσότητες CaO στη μάζα τους δηλαδή λιγότερο από 5% moles τα οποία έχουν την τάση να παρουσιάζουν επίδραση ή μικρορηγμάτωση.

Γυαλιά τέτοιου τύπου, που περιέχουν κάλιο στη μάζα τους αντί για νάτριο, εμφανίζουν έντονη τάση για διάβρωση. [15]

Παρ'όλα αυτά η επίδραση του CaO στη σταθερότητα ενός γυαλιού δεν είναι ακόμη γνωστή. Ο Cable έδειξε ότι τα γυαλιά που περιέχουν 20% CaO μπορεί να έχουν καλή σταθερότητα, αρκεί η περιεκτικότητα νατρίου (σόδας) να είναι μικρή, μικρότερη από 5%. [15]

Άλλοι τροποποιητές του δικτύου του γυάλινου υλικού.

Η παρουσία *τριοξειδίου του αργιλίου (Al₂O₃)* ή *πεντοξειδίου του φωσφόρου (P₂O₅)* στο γυαλί επιφέρει σημαντική αύξηση της αντοχής του. Τα πολυσθενή αυτά ιόντα έχουν τη δυνατότητα να ακινητοποιούν τα αλκαλικά ιόντα, έτσι ώστε αυτά να μη μπορούν να κινούνται ελεύθερα στο δίκτυο του γυαλιού. Ένα ποσοστό Al₂O₃ 2-5% moles έχει πολύ καλά αποτελέσματα. [15]

Μεταλλικά οξείδια που παρέχουν χρώση

Τα αρχαία γυαλιά παρόλο που έχουν μια ανεπαίσθητη χρωματική χροιά, θεωρούνται άχρωμα. Τα χρωματιστά παράγονται με σκόπιμη προσθήκη μικρών ποσοτήτων μεταλλικών οξειδίων στη μάζα του γυαλιού ή μη εσκεμμένα από προσμίξεις της άμμου.

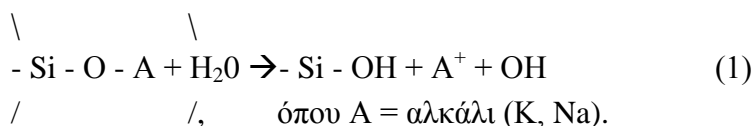
Σε μερικές περιπτώσεις τα μέσα που χρησιμοποιούνται για να δώσουν την απαιτούμενη σταθερότητα στο γυαλί, προσδίδουν συγκεκριμένο χρωματιστό γυαλί. [15]

ΕΞΩΓΕΝΕΙΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΦΘΟΡΑΣ

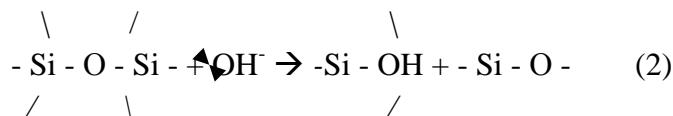
Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Το νερό είναι ο σημαντικότερος παράγοντας φθοράς του γυαλιού. Αρχικά, η διάβρωση του γυαλιού από το νερό θεωρήθηκε σαν μια απλή ιοντοεναλλαγή μεταξύ των αλκαλίων του γυαλιού και των πρωτονίων (H⁺) του νερού. Ο Newton (1985) εξέτασε το ενδεχόμενο της τροποποίησης της θεωρίας της απλής ανταλλαγής μεταξύ μονοσθενών ιόντων και την αντικατάσταση της με αυτή της εσωτερικής διάλυσης μορίων νερού. Η θεωρία αυτή επιτρέπει την αντίδραση των μονοσθενών κατιόντων με τα μη γεφυρωμένα οξυγόνα, έτσι ώστε να παράγονται ιόντα υδροξυλίων, τα οποία απομακρύνονται από το γυαλί μαζί με τα αλκαλικά κατιόντα στο διάλυμα, επιτυγχάνοντας χημική δυναμική ισορροπία. Τα προηγούμενα μπορούν να περιγραφούν ως εξής: [15]

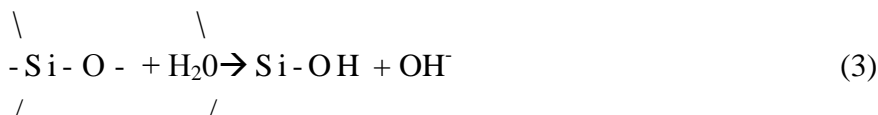
1. Αρχικά, *ιόντα υδρογόνου* του νερού αντικαθιστούν τα αλκάλια από το γυάλινο υλικό, τα οποία στη συνέχεια υπάρχουν σε μορφή ιόντων μέσα στο διάλυμα:



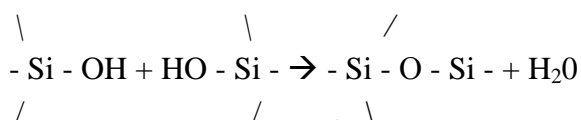
2. Τα *ιόντα υδροξυλίων* (OH^-) από το διάλυμα διασπών τους σιλοξανικούς δεσμούς ($\text{Si} - \text{O}$) με τον αντίστοιχο σχηματισμό αγεφύρωτων οξυγόνων:



3. Τα *αγεφύρωτα οξυγόνα* αντιδρούν πάλι με νερό και σχηματίζουν *ιόντα υδροξυλίων* τα οποία επανατροφοδοτούν την αντίδραση (2):



Γενικά η διείδυση πρωτονίων (H^+) στο υλικό του γυαλιού είναι σχετικά απίθανη, διότι η ενέργεια ενυδάτωσης των H^+ σε H_3O^+ είναι πολύ μεγάλη, κατά απόλυτη τιμή, και αρνητική περίπου -367 Kcal/mol . Από μελέτες που έγιναν με υπέρυθρη φασματοσκοπία από τον Scholze (1975) διαπιστώθηκε η ύπαρξη μορίων νερού μέσα στη στιβάδα διάχυσης και η αναλογία των εισερχόμενων πρωτονίων προς τα μόρια του νερού βρέθηκε να αλλάζει με τη θερμοκρασία και τη φύση του ιόντος του αλκαλίου, ενώ είναι ανεξάρτητη από την περιεκτικότητα αλκαλίου στο γυαλί. Έτσι δεν διαπιστώθηκε καθαρά αν τα μόρια του νερού που βρέθηκαν στη στιβάδα διάχυσης προήλθαν από το διάλυμα σαν H_2O ή H_3O^+ ή σχηματίστηκαν επιτόπου μέσα στη στιβάδα διάχυσης από την αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή, που θα μπορούσε να χαρακτηριστεί αντίδραση συμπίκνωσης του νερού, έχει διαπιστωθεί ότι συμβαίνει σε ενυδατωμένη επιφάνεια πυριτίου και μετατρέπει το διαλυτό πυριτικό οξύ σε αδιάλυτο διοξείδιο του πυριτίου. [15]

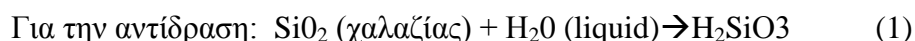
Παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση του γυαλιού από το νερό

A. Η επίδραση του pH του διαλύματος

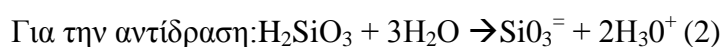
Κατά την επίδραση του νερού πάνω σε μια γυάλινη επιφάνεια συμβαίνουν αλλαγές στην επιφάνεια του γυαλιού, όπως ακριβώς και στο νερό, το οποίο μετατρέπεται σε ελαφρά όξινο ή αλκαλικό διάλυμα, κάτι που εξαρτάται από τα αλκάλια και από το διοξείδιο του πυριτίου που εκπλένονται από το γυαλί και από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το pH του διαλύματος εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αλκαλίων,

καθώς επίσης και από την αναλογία οξειδίων των αλκαλίων προς το διοξείδιο του πυριτίου. Οι δύο αυτοί παράγοντες αλλάζουν με το πέρασμα του χρόνου και επομένως αλλάζει και το pH του διαλύματος. [16]

Η μικρή διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) στο νερό είναι ένας από τους κύριους παράγοντες της διάβρωσης του γυαλιού. Σε κανονικές θερμοκρασίες, η διαλυτότητα για τον χαλαζία είναι της τάξης των 6 ppm, αλλά παράλληλα η πολύ αργή ενυδάτωση του δημιουργεί μια μεγάλη ανθεκτικότητα στην επίδραση του νερού. [16]



δίνεται $K = 6,33 \cdot 10^{-6}$ στους 25°C .



δίνεται $K = 1,01 \cdot 10^{-22}$ στους 25°C .

Από τις σταθερές των προηγούμενων αντιδράσεων διαπιστώνεται ότι η δημιουργία υψηλού pH ευνοεί τις ισορροπίες προς τα δεξιά, ειδικότερα για την αντίδραση (2). [16]

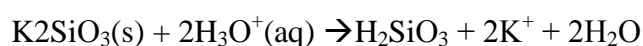
Η έκπλυση διοξειδίου του πυριτίου από το γυαλί στο διάλυμα είναι πολύ μικρή και συνεχής για τιμές pH μικρότερες από 9, ενώ αυξάνει με περαιτέρω αύξηση του pH. Όταν το pH του διαλύματος πλησιάζει την τιμή 9, τότε το πλέγμα του διοξειδίου του πυριτίου του γυαλιού καταρρέει καθώς σπάζουν οι δεσμοί που το συγκρατούν. Ειδικότερα η διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου παρουσιάζει διαφορές σε τρεις περιοχές του pH. Στην πρώτη ζώνη, με $\text{pH} < 10$, η διαλυτότητα φθάνει περίπου τα $6,31 \cdot 10^{-6}$ moles/l με τον σχηματισμό και την παρουσία του ορθοπυριτικού οξέος (H_2SO_3). Στην δεύτερη ζώνη, με pH μεταξύ 10 και 12, παρουσιάζεται σχετικά μεγάλη διαλυτότητα που οφείλεται στο σχηματισμό και την παρουσία των HSiO_3^- . Στην τρίτη ζώνη με $\text{pH} > 12$ παρουσιάζεται μεγαλύτερη διαλυτότητα που οφείλεται στο σχηματισμό και την παρουσία των SiO_3^{2-} . [16]

Η έκπλυση αλκαλίου, για τιμές pH μικρότερες του 9, βρέθηκε ότι είναι γραμμική και ανεξάρτητη από το pH του διαλύματος. Για τιμές μεγαλύτερες του 9, ο ρυθμός επιβραδύνεται με την αύξηση του pH. Οι Scholze και Corbach (1971) έδειξαν ότι σε αλκαλικές συνθήκες, στην επιφάνεια ενός γυαλιού, σχηματίζεται ένα πορώδες στρώμα, το μέγεθος των πόρων του οποίου είναι ανάλογο με την ακτίνα των ιόντων των αλκαλίων που εκπλένονται. [16]

Σχετικά με την επίδραση του pH του διαλύματος στη διάβρωση γυαλιών που περιέχουν νάτριο (NaO) η αντίδραση είναι: $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{Na}^+(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$ και η $K = 2.75 \cdot 10^{21}$. [16]

Από την τιμή της K της ισορροπίας η αντίδραση θα μπορούσε να θεωρηθεί ισχυρά ποσοτική, οπότε η διάβρωση ευνοείται σε χαμηλές τιμές του pH . Ειδικότερα τα γυαλιά που περιέχουν νάτριο διαβρώνονται για όλες τις τιμές του pH , με σημαντική όμως πτώση της τάσης για διάβρωση για τιμές στο pH μεγαλύτερες από 9. [16]

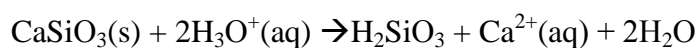
Σχετικά με την επίδραση του pH του διαλύματος στη διάβρωση γυαλιών με κάλιο (K_2O) η αντίδραση είναι:



και η $K = 3,96 \cdot 10^{30}$.

Από την τιμή της K της ισορροπίας η αντίδραση θα μπορούσε να θεωρηθεί ισχυρά ποσοτική, οπότε η διάβρωση ευνοείται σε χαμηλές τιμές του pH . Ειδικότερα τα γυαλιά που περιέχουν κάλιο διαβρώνονται για όλες τις τιμές του pH . [16]

Σχετικά με την επίδραση του pH του διαλύματος στη διάβρωση γυαλιών με ασβέστιο (CaO) η αντίδραση είναι:



και η $K = 1,99 \cdot 10^{12}$.

Από την τιμή της K της ισορροπίας η αντίδραση θα μπορούσε να θεωρηθεί ποσοτική, οπότε η διάβρωση ευνοείται σε χαμηλές τιμές του pH .

Ειδικότερα τα γυαλιά που περιέχουν *ασβέστιο* παρουσιάζουν ανθεκτικότητα για τιμές του pH μεγαλύτερες του 10. [16]

Τα γυαλιά που περιέχουν *ψευδάργυρο* (ZnO) είναι επιρρεπή σε ισχυρή διάβρωση για τιμές στο pH του διαλύματος μικρότερες από το 13 και σημαντική ανθεκτικότητα σε υψηλότερες τιμές στο pH . [16]

Ειδικότερα για $pH < 5,5$ παρουσιάζεται αυξημένη διαλυτότητα του ZnO με τον σχηματισμό και την παρουσία των Zn^{2+} . Στη συνέχεια και στην αλκαλική περιοχή ($pH > 13$) παρουσιάζεται αυξημένη διαλυτότητα του ZnO με τον σχηματισμό και την παρουσία των $HZnO_2^-$ και ZnO_2^{2-} . [16]

Τα γυαλιά που περιέχουν μόλυβδο (PbO) παρουσιάζουν αυξημένη ανθεκτικότητα σε αλκαλικές τιμές του pH όπου σχηματίζεται $HPbO_2$, ενώ η δραστική μορφή $HPbO_2^-$ εμφανίζεται σε $pH > 14,5$. Αντίθετα, η ανθεκτικότητα είναι μειωμένη σε όξινες τιμές ($pH < 6,8$), όπου σχηματίζονται Pb^{2+} και $PbOH^+$. [16]

Τα γυαλιά που περιέχουν *αργίλιο* (Al_2O_3) παρουσιάζουν σημαντική τάση για διάβρωση για $pH < 3,2$, με το σχηματισμό και την παρουσία των Al^{3+} . Στην αλκαλική περιοχή σχηματίζονται τα AlO_2^- και η τάση για διάβρωση ελαττώνεται και γίνεται ελάχιστη για τιμές του pH μεγαλύτερες από 14. [16]

β. Επίδραση της περιοχής του γυαλιού που δέχεται προσβολή

Τα ποσά των διαφόρων συστατικών ενός γυαλιού που εκπλένονται είναι ανάλογα με την περιοχή του γυαλιού που εκτίθεται στη διάβρωση. [16]

γ. Επίδραση του λόγου της περιοχής της επιφάνειας που δέχεται προσβολή προς τον όγκο του διαβρωτικού διαλύματος (SA/V).

Η ποσότητα του υλικού που εκπλένεται από τα πυριτικά γυαλιά είναι ανάλογη με το λόγο της επιφάνειας του γυαλιού προς τον όγκο του διαβρωτικού διαλύματος. [16]

δ. Επίδραση της θερμοκρασίας.

Η ποσότητα του αλκαλίου που εκπλένεται σε ορισμένη χρονική περίοδο, αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Περίπου διπλασιάζεται σε κάθε 8-15 °C, ανάλογα με τη σύσταση του γυαλιού και το είδος του αλκαλίου. [16]

ε. Επίδραση των συμπλοκών.

Στο έδαφος και ειδικά στις τύρφες, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός χημικών ή συμπλοκών ουσιών, π.χ. αμίνες, νιτρικά ή οξαλικά άλατα, που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη της διάβρωσης, επομένως και στη σταθερότητα, του θαμμένου γυαλιού. [15]

Η παρουσία E.D.T.A. στο διαβρωτικό διάλυμα ευνοεί τη γρήγορη έκπλυση μολύβδου από το γυαλί, με τη συνεχιζόμενη αύξηση της έκπλυσης του καλίου. [15]

Η αιθυλική αλκοόλη ευνοεί τη γρήγορη έκπλυση του μολύβδου σε μικρά χρονικά διαστήματα, εξαιτίας του σχηματισμού διαλυτών συμπλοκών του μολύβδου και της αιθυλικής αλκοόλης. Για μεγάλα χρονικά διαστήματα, περισσότερο από 2 ώρες στους 50°C, σχηματίζεται ένα προστατευτικό στρώμα δυσδιάλυτου αιθυλο - πυριτικού άλατος, το οποίο μειώνει δραστικά την έκπλυση του μολύβδου από το γυαλί. [15]

Η ζάχαρη επιταχύνει, σχεδόν διπλασιάζει, την έκπλυση του ασβεστίου (Ca) από το γυαλί σύστασης σόδας - άσβεστου - πυριτίου. Η αύξηση της έκπλυσης της σόδας και του SO₂ είναι συγκριτικά μικρή. [17]

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΓΥΑΛΙΟΥ

Οι μικροοργανισμοί όπως βρύα, λειχήνες και φύκη δεν προσβάλλουν το καθαρό γυαλί διότι είναι φωτοτροφικοί οργανισμοί και δεν τρέφονται από κάποιο συστατικό του. Για να μπορέσουν να κρατηθούν στην επιφάνεια του γυαλιού, πρέπει να υπάρχει σε αυτή κάποια ακαθαρσία, λίπος ή κρατήρας. Η ανάπτυξη των λειχήνων επίσης, δεν διαβρώνει άμεσα το γυαλί, αλλά έμμεσα λόγω της κατακράτησης νερού στην επιφάνεια του.

Επίσης οι μικροοργανισμοί κατακρατούν την υγρασία του περιβάλλοντος, ακόμη και σε σχετικά ξηρό περιβάλλον, την οποία δεσμεύουν στα λεγόμενα "εξωκυτταρικά

πολυμερή υποστρώματα" με αποτέλεσμα το γυαλί να έρχεται σε συχνότερη επαφή με το νερό και να διαβρώνεται ευκολότερα. Οι μύκητες εξάλλου, σαν μέρος της φυσικής τους λειτουργίας, εκκρίνουν νερό και διάφορα μυκήλια και μπορούν να μεταφέρουν το νερό από το ένα σημείο της επιφάνειας στο άλλο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός διαβρωτικού περιβάλλοντος. [15]

Στις διάφορες συμβιώσεις μικροοργανισμών συναντώνται εκκρίσεις διαφόρων οργανικών οξέων, όπως το οξικό, το οξαλικό, το κιτρικό, το γλυκονικό, με αποτέλεσμα την ελάττωση του pH της επιφάνειας σε τιμές μεταξύ 2 και 4. [15]

Σε άλλες περιπτώσεις συναντώνται εκκρίσεις αμμωνίας (NH₃), με αποτέλεσμα την αύξηση του pH της επιφάνειας σε τιμές μεγαλύτερες του 10 (φωτοτροφικοί). [15]

Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών είναι δυνατό να ευθύνεται για το σχηματισμό βελονισμών στην επιφάνεια ενός γυαλιού. Πρόσφατες όμως μελέτες έδειξαν τη μεγάλη σπουδαιότητα των βιολογικών παραγόντων σχετικά με τη διάβρωση του γυαλιού. [15]

ΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

Η ενέργεια της θραύσης της επιφάνειας του γυαλιού, εξαρτάται από τις συνθήκες περιβάλλοντος και από τη σύσταση του γυαλιού. Το γυαλί παραμορφώνεται μηχανικά σύμφωνα με το μηχανισμό ροής ιζώδους. Ο ρυθμός παραμόρφωσης του γυαλιού, εξαρτάται κύρια από το μέγεθος της πίεσης, καθώς επίσης από τη δομή και τη σύσταση του γυαλιού. Η πίεση που απαιτείται για να προκληθεί η παραμόρφωση είναι μικρότερη στις υψηλές θερμοκρασίες, διότι οι δεσμοί είναι ήδη πιεσμένοι εξαιτίας της θερμότητας. [15]

5.2.ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΦΘΟΡΑΣ [15]

Η διάβρωση που υφίσταται το γυαλί εκδηλώνεται με ένα πλήθος μορφών.

Θόλωμα (Dulling)

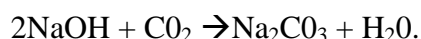
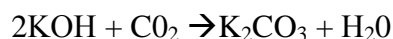
Αποτελεί την πιο απλή μορφή διάβρωσης, σύμφωνα με την οποία ένα γυαλί χάνει την αρχική του διαύγεια και διαφάνεια και γίνεται σταδιακά αδιαφανές. Αυτός ο τύπος διάβρωσης είναι εύκολο να διαχωριστεί από το θόλωμα που προέρχεται εξαιτίας γρατζουνιών ή λεκέδων.

Εφίδρωση (Weeping - Sweating)

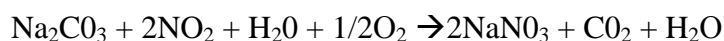
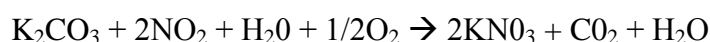
Το φαινόμενο αυτό διάβρωσης εμφανίζεται σε γυαλιά με μικρό ποσοστό οξειδίου του ασβεστίου (CaO) στη σύστασή τους, μικρότερο του επιθυμητού και περίσσεια αλκαλίου. Τα γυαλιά αυτά παρουσιάζουν ολισθηρότητα στην επιφάνεια ή σταγόνες υγρασίας, αν εκτεθούν σε υγρή ατμόσφαιρα. Κατά την εφίδρωση συμβαίνει έκπλυση του αλκαλίου από τη μάζα του γυαλιού.

Αρχικά συμβαίνει ιοντοεναλλαγή μεταξύ των ιόντων υδρογόνου του νερού (H⁺) και των ιόντων καλίου (K⁺) και νατρίου (Na⁺) του υλικού του γυαλιού. Τα ιόντα του υδρογόνου που καταλαμβάνουν τις θέσεις των αλκαλίων έχουν μικρότερο μοριακό όγκο με αποτέλεσμα την δημιουργία πόρων στο γυάλινο υλικό. Τα ιόντα των αλκαλίων στην επιφάνεια ενώνονται με τα ιόντα υδροξυλίων του νερού και σχηματίζουν τα αντίστοιχα υδροξείδια (KOH, NaOH):

Τα υδροξείδια των αλκαλίων ενώνονται με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των αντίστοιχων ανθρακικών αλάτων:



Τα ανθρακικά αυτά άλατα, λόγω υγροσκοπικότητας, απορροφούν νερό και αρχίζουν να ρέουν επάνω στην επιφάνεια του γυαλιού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται "**δάκρυσμα**" ή "**ίδρωμα**" του γυαλιού. Σε περίπτωση ατμοσφαιρικής ρύπανσης και παρουσίας διοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου (NO_x) συναντάται ο σχηματισμός των αντίστοιχων θειικών και νιτρικών αλάτων:



Μικρορηγμάτωση (Crizzling)

Τα γυαλιά που παρουσιάζουν μικρορηγμάτωση της επιφάνειάς τους, έχουν μειωμένη διαφάνεια και μη διαυγή εμφάνιση, εξαιτίας της παρουσίας πολλών μικρών επιφανειακών ρωγμών. Σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες τμήματα γυαλιού μπορούν να απολεπιστούν, ενώ παρουσιάζουν προβλήματα και από την έκπλυση αλκαλικών ιόντων. Τα γυαλιά που παρουσιάζουν μικρορηγμάτωση ή εφίδρωση χαρακτηρίζονται σαν "**άρρωστα γυαλιά**" (*sick glasses*).

Τα άρρωστα γυαλιά περιέχουν μικρή ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου, 0.3-4.7%, και μεγάλες ποσότητες αλκαλίων. Τα γυαλιά αυτού του τύπου πρέπει να διατηρούνται σε περιβάλλον με σχετική υγρασία χαμηλότερη του 42%, ώστε να εμποδίζεται η μετακίνηση των αλκαλικών ιόντων στην επιφάνειά τους.

Ρηγμάτωση

Η ρηγμάτωση ενός γυαλιού μπορεί να οφείλεται είτε στην εφαρμογή πίεσης στην επιφάνεια του είτε στην αυθόρμητη ρηγμάτωση αυτής (*spontaneous fracturing*: φαινόμενο ρηγμάτωσης μιας επιφάνειας χωρίς κάποια αίτια). Κατά την ταξινόμηση

που έγινε από τους Newton κ.ά (1981) σύμφωνα με την οποία τα αίτια της αυθόρμητης ρηγμάτωσης θεωρούνται ότι είναι:

α. Αρχικά, ο σχηματισμός ενός επιφανειακού ενυδατωμένου στρώματος γυαλιού και κατόπιν η αφύγρανσή του, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε συρρίκνωση του στρώματος αυτού. Οι πιέσεις που δημιουργούνται κατά τη συρρίκνωση του, μπορούν να σχηματίσουν ρωγμές στην επιφάνεια ή κάθετα στο επιφανειακό στρώμα, κάτι που πολλές φορές οδηγεί σε ολική καταστροφή του αγγείου από τον αλληπάλληλο θρυμματισμό του (φαινόμενο ζαχάρωσης).

β. Μια αμυδρή εκδορά της επιφάνειας που μπορεί να οδηγήσει σε κοχλιωτή ρηγμάτωση της μιας πλευράς της. Αυτές οι χαρακτηριστικές ρωγμές μεγαλώνουν με έναν σπειροειδή τρόπο φτάνοντας ξανά στην επιφάνεια του γυαλιού, σχηματίζοντας χαρακτηριστικές ρωγμές. Έτσι δημιουργούνται βελονισμοί οι οποίοι δεν έχουν τη συνηθισμένη κυκλική μορφή αλλά ελλειψοειδές σχήμα, εκτός από την περιοχή απ'όπου ξεκίνησε η θραύση.

Κατά τη ρηγμάτωση λόγω καταπόνησης (strain cracking), περιγράφεται ένα δίκτυο ενός ατελείωτου αριθμού ρωγμών που καλύπτουν την επιφάνεια ενός αντικειμένου δίνοντας της ζαχαρώδη μορφή. Το φαινόμενο θεωρήθηκε είτε σαν το αποτέλεσμα της αφύλαξης που προκλήθηκε από γρήγορη ανόπτηση του αντικειμένου, είτε σαν αποτέλεσμα της αφύγρανσης της ενυδατωμένης επιφάνειας του γυαλιού.

Αλλοίωση χρώματος (Discolouration).

Από το πλέγμα ενός γυαλιού δεν εκπλένονται μόνο τα ευτηκτικά οξείδια, αλλά και τα μεταλλικά ιόντα που χρωματίζουν ένα γυαλί. Έτσι, ένα γυαλί μπορεί να αλλάξει χρώμα εξαιτίας της οξειδωσης των στοιχείων του. Για παράδειγμα το πράσινο χρώμα ενός γυαλιού, που οφείλεται στο οξείδιο του σιδήρου (FeO), μπορεί να αλλιωθεί εξαιτίας της οξειδωσης του FeO σε τριοξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) και να δώσει καφέ ή κίτρινο.

Απώλεια υαλώδους φάσης.

Η έσχατη μορφή διάβρωσης είναι αυτή της απώλειας της υαλώδους φάσης. Το γυαλί μετατρέπεται σε μια άμορφη μάζα ζελέ διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), η οποία είναι δύσκολο να αναγνωρισθεί.

Διάβρωση με βελονισμούς (pitting)

Η διάβρωση στα αρχαία γυαλιά συνήθως ξεκινά από τα διαβρωτικά κέντρα που βρίσκονται πάνω ή κάτω από την επιφάνεια του γυαλιού. Η διάβρωση στα κέντρα αυτά κατευθύνεται προς όλες τις κατευθύνσεις με μεγάλη ταχύτητα προς τα κάτω, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κυκλικών κοιλοτήτων. Πάνω από τις κοιλότητες αυτές διακρίνεται η παρουσία ενός λεπτού στρώματος ή πολλών λεπτών στρωμάτων. Οι κοιλότητες καλύπτουν συνήθως όλη την επιφάνεια του γυαλιού και καθώς η

διαδικασία της διάβρωσης συνεχίζεται, οι κοιλότητες ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν πολυγωνικούς σχηματισμούς.

Οι βελονισμοί ανάλογα με το μέγεθος τους ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

α. **Μικροβελονισμοί (micropitting)**. Η διάμετρος των βελονισμών είναι πολύ μικρή 0.2 mm και βρίσκονται κοντά η μία στην άλλη.

β. **Μικροί βελονισμοί (small pits)**, μεγέθους 0.5-2 mm. Μπορεί να είναι κενοί ή να υπάρχουν στους κρατήρες προϊόντα διάβρωσης. Στη δεύτερη περίπτωση, αν ενωθούν μπορεί να σχηματίσουν κρούστα.

γ. **Μεγάλοι βελονισμοί (large pits)**, μεγέθους 2-4 mm.

δ. **Πολύ μεγάλοι βελονισμοί (very large pits)**, μεγέθους άνω των 4 mm.

Δημιουργία κρούστας

Τα γυαλιά που περιέχουν στη σύστασή τους ποσό διοξειδίου του πυριτίου χαμηλότερο του 66% moles, έχουν την τάση να σχηματίζουν κρούστες, σε αντίθεση με τα γυαλιά που περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες. Η τιμή αυτή είναι οριακή, γιατί κάθε άτομο πυριτίου συγγενεύει με ένα βασικό ιόν σαν δεύτερο γειτονικό υποκατάστατη. Αργότερα το ποσό του διοξειδίου του πυριτίου, κάτω από το οποίο ένα γυαλί μπορεί να παρουσιάσει κρούστα, μειώνεται στα 62% moles.

Το φαινόμενο του σχηματισμού κρούστας σε ένα γυαλί σχετίζεται με αυτό της παρουσίας βελονισμών. Κατά το σχηματισμό κρούστας, η επιφάνεια του γυαλιού σκουραίνει χρωματικά, από την παρουσία αδιάλυτων αλάτων. Όταν περίσσεια οξειδίου του ασβεστίου εκπλένεται από το γυαλί, εναποτίθεται σαν επικάλυψη στην επιφάνεια του γυαλιού ή ανάμεσα στα διαβρωμένα στρώματα του, σχηματίζοντας μια ενιαία φάση.

Δημιουργία αλλεπάλληλων στρωμάτων ή φυλλώδης διάβρωση (lamination)

Τα αδιαφανή γυαλιά με ιριδισμούς, συνήθως παρουσιάζουν επιφανειακά στρώματα που απολεπίζονται. Η εξέταση των στρωμάτων αυτών, δείχνει ότι αποτελούνται από λεπτότερα αλλεπάλληλα στρώματα τα οποία συχνά σκεπάζουν το ένα το άλλο στις άκρες τους. Τα στρώματα αυτά έχουν σχηματιστεί πάνω από κοιλότητες μικρού μεγέθους. Οι επιφάνειες τους δεν είναι επίπεδες αλλά έχουν κυματιστή μορφή. Τα αλλεπάλληλα στρώματα μπορούν με τη βοήθεια αιχμηρού εργαλείου να χωριστούν μεταξύ τους. Καθώς τα στρώματα αυτά είναι συνήθως ενυδατωμένα σε μεγάλο βαθμό, τυχαία διακύμανση της υγρασίας, θα μπορούσε να οδηγήσει σε συρρίκνωση ή διαστολή των στρωμάτων η οποία με τη σειρά της θα μπορούσε να οδηγήσει σε απολέπιση (exfoliation) της επιφάνειας του γυαλιού.

Ιριδισμοί (Iridescence)

Ο όρος χαρακτηρίζει το φαινόμενο όπου υπάρχουν αλλεπάλληλα στρώματα διάβρωσης στην επιφάνεια του γυαλιού, που εμφανίζουν μια ποικιλία χρωμάτων (ιριδισμοί), τόσο σε ανακλώμενο, όσο και σε διερχόμενο φωτισμό.

Η Cronyn (1990) αναφέρει ότι οι γυάλινες επιφάνειες που παρουσιάζουν ιριδισμούς, αποτελούνται στην πραγματικότητα από ένα μεγάλο αριθμό λεπτών στρωμάτων διαβρωμένου γυαλιού (φυλλώδης διάβρωση) και ότι η διαφανής διάβρωση στην επιφάνεια ενός γυαλιού παρουσιάζει ιριδισμούς αν έχει πάχος μικρότερο από 0.9 μ.

Γαλακτώδης αλλοίωση ή διάβρωση (milky or enamel like weathering).

Αναφέρεται σε κηλίδες συνήθως αδιαφανείς, που εμφανίζονται στην επιφάνεια και σταδιακά προχωρούν προς το εσωτερικό του γυαλιού. Στη χειρότερη περίπτωση μπορεί να έχουν μαύρο ή καφέ χρώμα ή μια πολύχρωμη εμφάνιση. Στο αρχικό στάδιο της εξέλιξης του φαινομένου, εμφανίζονται λευκές μικρές κηλίδες που σταδιακά μετατρέπονται σε γαλακτώδη διάβρωση, που μερικές φορές έχει τη μορφή πέτρας, εφόσον η διάβρωση εξελιχθεί σε βάθος και το γυαλί αρχίζει να απολεπίζεται, δημιουργώντας βελονισμούς στην επιφάνεια του. Η πιο ακραία μορφή αυτού του τύπου διάβρωσης εμφανίζεται σαν ένα παχύ στρώμα, διαφόρων χρωματισμών από λευκό μέχρι καφέ μαύρο, το οποίο εκτείνεται σε μεγάλο βαθμό προς το εσωτερικό του γυαλιού. Το στρώμα αυτό έχει επίσης την τάση να θρυμματίζεται, σχηματίζοντας ιριδίζοντες βελονισμούς και λεπτά αλλεπάλληλα στρώματα. Σε περίπτωση που η διάβρωση συνεχιστεί η επιφάνεια θα θρυμματιστεί κατά τέτοιο τρόπο ώστε θα δίνει την εικόνα ενός μωσαϊκού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

6.1. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΦΘΟΡΑΣ

ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΦΘΟΡΑΣ

Οι ενδογενείς παράγοντες περιλαμβάνουν όλους εκείνους τους παράγοντες φθοράς εξαιτίας της κατασκευής και των προσμίξεων στις πρώτες ύλες του κεραμικού:

Ατέλειες ψησίματος, δηλαδή οι ατέλειες του κεραμικού που προκύπτουν εξαιτίας του ψησίματος που έγινε σε χαμηλή θερμοκρασία ή εξαιτίας της απότομης ανόδου της θερμοκρασίας ή λόγω μη σταδιακού στεγνώματος. [18]

Ένα κεραμικό με ατέλειες ψησίματος έχει πολύ λίγες πιθανότητες να διατηρηθεί για κάποιο χρονικό διάστημα ανέπαφο, με ταυτόχρονη ενεργοποίηση και των υπολοίπων παραγόντων διάβρωσης. [18]

Προσμίξεις ανθρακικού ασβεστίου

Οι ανθρακικές προσμίξεις σε ένα κεραμικό δημιουργούν αλκαλικό περιβάλλον και καθιστούν το κεραμικό ευπαθές σε τυχόν όξινη προσβολή με αποτέλεσμα την αποδιοργάνωση του υλικού του.[18]

Η όξινη προσβολή θα μπορούσε να περιλαμβάνει δράση της όξινης βροχής για κεραμικό εκτεθειμένο σε ρυπασμένη ατμόσφαιρα, δράση των όξινων νερών του υπεδάφους για θαμμένα κεραμικά και δράση των οξέων που χρησιμοποιούνται σαν καθαριστικά της επιφάνειας του από διάφορες επικαθίσεις. [18]

ΕΞΩΓΕΝΕΙΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΦΘΟΡΑΣ

Οι εξωγενείς παράγοντες περιλαμβάνουν την επίδραση του περιβάλλοντος στο αντικείμενο και περιλαμβάνουν:

Θραύσεις από μηχανικούς παράγοντες, όπως κτυπήματα, πτώσεις ή και άλλες μηχανικές κακώσεις του κεραμικού αντικειμένου κατά την ανασκαφή, τη μεταφορά και την αποθήκευση του. [18]

Θραύσεις από θερμικούς παράγοντες, όπως το ζέσταμα και το απότομο στέγνωμα ενός βρεγμένου κεραμικού με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρωγμών στο σώμα του κεραμικού από την απότομη απομάκρυνση του περιεχόμενου νερού. Επίσης η απότομη θέρμανση ή το απότομο κρύωμα ενός στεγνού κεραμικού έχει σαν αποτέλεσμα την αποδιοργάνωση του υλικού λόγω των επερχόμενων διαστολών ή συστολών. [18]

Λέκιασμα από οργανικούς λεκέδες, από υλικά και υγρά που κατά καιρούς αποθηκεύτηκαν στο κεραμικό αντικείμενο, με αρνητικά αισθητικά αποτελέσματα κατά την εμφάνιση του. Το λέκιασμα είναι περισσότερο έντονο σε σημεία που έχουν κρακελάρει και πολλές φορές είναι αρκετά βαθύ στο σώμα του κεραμικού, ειδικά όταν η αποθήκευση του υγρού που λεκιάζει, π.χ. λαδιού, είναι μακροχρόνια. Επίσης, μπορεί να προκληθεί εμποτισμός διαλυτών αλάτων στο σώμα του κεραμικού από αποθήκευση αλατισμένων τροφίμων. [18]

Υπάρχουν και εξωγενείς παράγοντες, που δρουν κατά το χρονικό διάστημα που **το κεραμικό είναι θαμμένο στο έδαφος** και συνήθως το χρονικό αυτό διάστημα είναι πολύ μεγάλο, από το θάψιμο του κεραμικού λόγω καταστροφής του μνημείου μέχρι τη στιγμή της ανασκαφής. [18]

Η ΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΑΓΕΤΟΥ ΣΤΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ

Αρχικά πρέπει να τονιστεί, ότι η δράση του παγετού σε κεραμικό αντικείμενο είναι μικρότερη, διότι υπάρχουν περισσότερες πιθανότητες τα κεραμικά αντικείμενα ή γλυπτά να είναι σε κλειστούς χώρους ή αποθηκευμένα, σε σχέση με άλλα που επιδρά ο παγετός, π.χ. τα πέτρινα μνημεία. [18]

Για τη διάβρωση από τον παγετό υπάρχουν πολλές θεωρίες, αλλά καμία από αυτές δεν είναι καθοριστική, ώστε να μπορεί να εξηγήσει και κύρια να προβλέψει το φαινόμενο της αλλοίωσης που παρατηρείται εκ των υστέρων στα υλικά.[18]

Ωστόσο, καλό είναι να επισημανθούν τα ακόλουθα:

- Η μηχανική φθορά είναι ανάλογη με την περιεκτικότητα των πόρων σε νερό. Για κορεσμό 100% κανένα υλικό δεν εξέρχεται χωρίς ζημιά, ακόμα και μετά από ένα μόνο κύκλο ψύξης - απόψυξης.
- Το μέγεθος του πορώδους υλικού επηρεάζει την ευαισθησία, δηλαδή η αντίσταση στον παγετό αυξάνει με τη μείωση του μεγέθους του πορώδους.
- Η διάβρωση αυξάνεται με αυξανόμενο ρυθμό ψύξης.
- Τα κύρια χαρακτηριστικά της φθοράς από παγετό είναι κοινά για όλα τα πορώδη υλικά.
- Η μηχανική διάβρωση είναι πολύ μεγαλύτερη, αν το πορώδες στερεό περιέχει διάλυμα αντί για καθαρό νερό και η έκταση της διάβρωσης δεν εξαρτάται από τη χημική φύση του διαλυμένου σώματος αλλά από τη συγκέντρωσή του. Οι μεγαλύτερες καταστροφές συμβαίνουν σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, π.χ. 2-5%.

ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

Οι μύκητες αναπτύσσονται σε όξινο περιβάλλον (pH 5-5,5), τρέφονται με πολύ λίγο οργανικό υλικό, διατηρούνται με την υγρασία του αέρα και αντέχουν στην έλλειψη ηλιακού φωτός. Οι στρεπτομύκητες, όταν υπάρχουν θειούχες ενώσεις, παράγουν θειικό οξύ που προσβάλλει τις ανθρακικές προσμίξεις του κεραμικού. Άλλα είδη μυκήτων παράγουν οξαλικό ή κιτρικό οξύ. Γενικότερα προκαλούν λεκέδες στην επιφάνεια του κεραμικού και μετατρέπουν σε υδατοδιαλυτές ενώσεις διάφορα αδιάλυτα συστατικά με αποτέλεσμα, μετά την απομάκρυνσή τους, να παρατηρείται αύξηση του πορώδους του κεραμικού και επομένως μείωση της αντοχής του. [18]

Τα βακτήρια είναι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται σε αλκαλικό περιβάλλον (pH 8-8.5) και τα κυριότερα αυτότροφα είδη τους παράγουν θειικό οξύ με την οξειδωση θειούχων ενώσεων που διαλύει τις ανθρακικές προσμίξεις του κεραμικού. Άλλα προκαλούν αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων με παραγωγή αμμωνίας που αντιδρά με το όξινο υλικό του κεραμικού ή νιτρικού οξέος που διαλύει τις ανθρακικές προσμίξεις του κεραμικού. Τα ετερότροφα βακτήρια παράγουν οργανικά οξέα που διαβρώνουν επίσης τις ανθρακικές προσμίξεις του κεραμικού. [18]

Οι λειχήνες αναπτύσσονται σε ασβεστολιθικά υλικά, αλλά υπάρχουν και είδη που αναπτύσσονται και σε αργιλοπυριτικά. Η δράση τους οφείλεται στη μηχανική καταπόνηση που προκαλούν στο υλικό και στη χημική δράση τους με οξαλικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα.[18]

ΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΟΦΕΙΛΟΝΤΑΙ ΣΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΥΝΔΕΣΜΩΝ

Αν και στις περισσότερες περιπτώσεις δυο κομμάτια κεραμικού συγκολλώνται μόνο με κάποια κόλλα, υπάρχουν και περιπτώσεις μεγάλων αντικειμένων ή γλυπτών όπου η συγκόλληση ενισχύεται με την παρουσία κάποιου μεταλλικού συνδέσμου ή μέσα στο υλικό κάθετα στη συγκόλληση ή πίσω από αυτή σε σχήμα Π. [18]

Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται σιδερένιοι ή μπρούντζινοι σύνδεσμοι, τα προϊόντα διάβρωσης, που μπορεί να είναι οξείδια του σιδήρου ή βασικά ανθρακικά άλατα του χαλκού, παραμένουν στην επιφάνεια αυξάνοντας κατά πολύ τον όγκο του συστήματος μέταλλο - προϊόντα διάβρωσης και προκαλούν τελικά το σπάσιμο του υλικού που είναι εγκλωβισμένος ο σύνδεσμος. [18]

Η διόγκωση οφείλεται αφενός στη διαφορά των μοριακών όγκων των προϊόντων διάβρωσης από τα μέταλλα και αφετέρου στην αύξηση του όγκου, που οφείλεται στο μηχανισμό διάβρωσης των μετάλλων, με βραδύτερο στάδιο τη διάχυση μεταλλοκατιόντων προς το διαβρωτικό περιβάλλον μέσα από το στρώμα του ήδη σχηματισμένου προϊόντος διάβρωσης. [18]

ΦΘΟΡΑ ΤΟΥ ΥΑΛΩΜΑΤΟΣ

Το υάλωμα μπορεί να υποστεί διάφορες μορφές διάβρωσης, οι κυριότερες των οποίων είναι:

Η αδιαφανοποίηση, που οφείλεται σε λεπτό στρώμα από επικαθίσεις αδιάλυτων αλάτων, π.χ. ανθρακικό ασβέστιο ή πυριτικό ασβέστιο ή σε μηχανική φθορά, π.χ. κτυπήματα, εκδορές. [18]

Ο ιριδισμός. Αν το υάλωμα που παρουσιάζει ιριδισμούς εμβαπτιστεί μέσα σε νερό, οι ιριδισμοί αυτοί σταματούν να φαίνονται αλλά εμφανίζονται πάλι όταν στεγνώσει το γυαλί και από το φαινόμενο αυτό διατυπώθηκε ότι ο ιριδισμός οφείλεται στις παρεμβολές αέρα που υπάρχει ανάμεσα από τα αλλεπάλληλα διαφανή και ημιδιαφανή στρώματα του υαλώματος που έχει διαβρωθεί.

Τα αλλεπάλληλα στρώματα του διαβρωμένου υαλώματος, σε πολύ προχωρημένη μορφή διάβρωσης, μπορεί να προκαλέσουν και απολεπίσεις στο υάλωμα.

Η εμφάνιση των αλλεπαλλήλων αυτών στρωμάτων στο υάλωμα οφείλεται στη δημιουργία διαδοχικών επιπέδων από έξω προς τα μέσα, στα οποία το υάλωμα έχει υποστεί ιονεναλλαγή των ιόντων των αλκαλίων (K^+ , Na^+) από ιόντα υδρογόνου του νερού, με αποτέλεσμα το κάθε επίπεδο να γίνεται ελαφρά πορώδες λόγω του μικρότερου μοριακού όγκου του υδρογόνου σε σχέση με τον μοριακό όγκο των αλκαλίων. [18]

Το κρακελάρισμα, δηλαδή δημιουργία κενών ανάμεσα στο υάλωμα, που συμβαίνει όταν ο συντελεστής θερμικής διαστολής-συστολής του κεραμικού υποστρώματος είναι μεγαλύτερος από το συντελεστή θερμικής διαστολής-συστολής του υαλώματος. Το αποτέλεσμα είναι να δημιουργούνται επιφανειακές τάσεις στο υάλωμα προς τα έξω και επομένως να εξασθενεί σε διάφορα σημεία, να κόβεται και να δημιουργούνται διάφορα κενά. [18]

Η αποφλοιώση, δηλαδή απομάκρυνση του υαλώματος υπό μορφή φλοιού, που συμβαίνει όταν ο συντελεστής θερμικής διαστολής-συστολής του κεραμικού υποστρώματος είναι μικρότερος από το συντελεστή θερμικής διαστολής-συστολής του υαλώματος. Το αποτέλεσμα είναι να δημιουργούνται επιφανειακές τάσεις στο υάλωμα προς τα μέσα και επομένως να ξεκολλά σε διάφορα σημεία του κεραμικού αντικειμένου και στη συνέχεια να αποφλοιώνεται. [18]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

7.1.ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

7.1.1.ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

7.1.1.1.ΠΗΞΗ ΝΕΡΟΥ/ΤΡΙΧΟΕΙΔΗΣ ΑΝΑΡΡΙΧΗΣΗ

Εξαιτίας της παρουσίας αλάτων στο νερό, αυτό πήζει σε θερμοκρασίες μικρότερες από 0°C. Ωστόσο, λόγω του φαινομένου της υπέρτηξης, ακόμη και το καθαρό νερό πρέπει να κατέβει κάτω από το μηδέν για να πήξει στο μηδέν. Το νερό αυτό απορροφάται από τα υλικά, είτε άμεσα από τη βροχή, είτε αναρριχάται από το έδαφος με τριχοειδείς δυνάμεις ή από ατμούς που έφθασαν στο σημείο δρόσου και υγροποιήθηκαν. Όταν το νερό γίνει πάγος, διογκώνεται κατά 9,3-10% και ασκεί πίεση στα τοιχώματα των πόρων, των προγενέστερων ρωγμών και των περατωτικών ορίων των κρυστάλλων [που γενικά φθείρονται ευκολότερα, εξαιτίας αυξημένων αταξιών δομής. Η πίεση αυτή είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη. [7, 19]

Συνέπεια, λοιπόν, της πήξης αυτής είναι η ρηγμάτωση των πορωδών δομικών υλικών και των συνδετικών υλικών, όπου υπάρχουν, είτε από την κατασκευή των μνημείων είτε γιατί χρησιμοποιήθηκαν κατά τις αποκαταστάσεις ή αναστηλώσεις. Επίσης, παρουσιάζεται απολέπιση της επιφάνειας όλων των υλικών -και των πολύ λίγο πορωδών- και αποκόλληση τεμαχίων. Η ρηγμάτωση πραγματοποιείται από τις πιέσεις που ασκεί το μέτωπο του πάγου, καθώς αυτό προχωρεί διαμέσου των πόρων προς το εσωτερικό της πέτρας, που ακόμη δεν έχει αποκτήσει τη θερμοκρασία πήξης και το νερό είναι ακόμη σε ρευστή κατάσταση. Έτσι, η ένταση του φαινομένου εξαρτάται από το ποσοστό πληρότητας των πόρων σε νερό, από την ταχύτητα προώθησης του πάγου και από τη διαπερατότητα της πέτρας (διαμερείς πόροι). [7,19]

Η ένταση των φαινομένων αυτών εξαρτάται από την ποσότητα του νερού που έχει απορροφηθεί από τους πόρους. Η μεγαλύτερη ποσότητα νερού απορροφάται από τους ψαμμίτες, που έχουν και μεγάλο πορώδες (0,5-25%), και το μικρότερο (0,1-5%) από τα μάρμαρα (πορώδες 0,3-10%). Η κατάσταση θεωρείται επικίνδυνη, όταν πάνω από το 60% των πόρων γεμίσει με νερό. Τότε, επειδή τα στόμια των πόρων προς την ατμόσφαιρα σφραγίζονται λόγω της πήξης του νερού, ασκούνται επίσης δυνάμεις προς τα τοιχώματα των πόρων, που ρηγματώνουν τα υλικά. Γενικά, σύμφωνα με την έννοια του συντελεστή κορεσμού (λόγος της ποσότητας του νερού που απορροφάται εξαιτίας τριχοειδών δυνάμεων και του ολικού πορώδους), αν ο συντελεστής αυτός είναι 0,8, θεωρείται ότι τα υλικά δεν κινδυνεύουν από τον παγετό. Το ύψος της αναρρίχησης εξαρτάται, επίσης, από το κατά πόσο οι πόροι είναι διαμερείς, από το αν έχουν είσοδο από το περιβάλλον και από τις διαμέτρους τους. [7,19]

Η τριχοειδής αναρρίχηση σχετίζεται μόνο με ορισμένης διαμέτρου διαμερείς πόρους και μέτρο της είναι το ύψος κατά την κατακόρυφο (ενάντια στη βαρύτητα),

που αναρριχάται τελικά το νερό ή το διάλυμα σε δοκίμιο, η άκρη του οποίου εμβαπτίζεται στο νερό ή το διάλυμα (μη δόκιμο μέτρο της: gr απορροφούμενου H₂O/διαβρεχόμενη επιφάνεια δοκιμίου). Το αν θα πραγματοποιηθεί αναρρίχηση εξαρτάται από το αν το νερό ή το διάλυμα διαβρέχει το υλικό και από τη διάμετρο ορισμένων από τους πόρους, που πρέπει να είναι μικρή (μικροπόροι και μικροί μεσοπόροι), ώστε η διαβροχή των τοιχωμάτων τους να οδηγεί σε αναρρίχηση. [7,19]

7.1.1.2.ΟΞΙΝΗ ΒΡΟΧΗ

Φαινόμενο που οφείλεται στη ρύπανση της ατμόσφαιρας και κατά το οποίο ποσότητες κυρίως θεικού και νιτρικού οξέος φτάνουν στο έδαφος σε υγρή μορφή, μεταφερόμενες με τη βροχή, το χιόνι, την ομίχλη, το χαλάζι. [20]

Κύρια αιτία για το σχηματισμό της όξινης βροχής είναι το διοξείδιο του θείου (SO₂), που εκλύεται από βιομηχανίες που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα, καθώς και τα οξείδια του αζώτου (NO_x), που περιέχονται κυρίως στα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Οι ενώσεις αυτές αντιδρούν με το οξυγόνο και τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας και σχηματίζουν αντίστοιχα θειικό (H₂SO₄) και νιτρικό οξύ (HNO₃), τα οποία στη συνέχεια, διαλυμένα στο νερό της βροχής ή στα σταγονίδια της ομίχλης κ.λπ., προσβάλλουν το έδαφος, το νερό, τα φυτά, τα ζώα και τα κτίσματα. [20]

Το θειικό οξύ που περιέχεται στην όξινη βροχή ενώνεται με το ασβέστιο και δίνει γύψο (CaSO₄), σύμφωνα με την αντίδραση:
 $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. [20]

Έτσι, το ανθρακικό ασβέστιο μετατρέπεται σε γύψο, ο οποίος στη συνέχεια ενώνεται με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας ή το νερό της βροχής, φουσκώνει και σκάει, με τελικό αποτέλεσμα τη διάβρωση ή την αποσάθρωση του υλικού. Το θειικό οξύ επιδρά επίσης και στις εξωτερικές υαλογραφίες των κτιρίων, καθώς αποχρωματίζει και θαμπώνει το γυαλί. Καταστροφές μνημείων εξαιτίας της όξινης βροχής έχουν σημειωθεί σε πάρα πολλές χώρες σε όλο τον κόσμο. [20]

Βραδύτερο στάδιο είναι η διάχυση των διαλυμένων οξέων της προσαρτημένης στοιβάδας προς την επιφάνεια της πέτρας· αυτό ισχύει και στην περίπτωση δρόσου και όξινης βροχής. Επομένως, το κινητό στρώμα της βροχής, περιέχει πολλά ιόντα ασβεστίου που αντιστοιχούν στα νιτρικά ιόντα, λιγότερα ιόντα ασβεστίου που αντιστοιχούν στα όξινα θειικά ιόντα και ακόμη λιγότερα ιόντα ασβεστίου που αντιστοιχούν στα όξινα ανθρακικά ιόντα. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση δρόσου. [7,19]

Όταν η βροχή σταματήσει, παραμένει η ακίνητη προσαρτημένη στοιβάδα και αρχίζει η εξάτμιση του νερού της; κατά την κρυστάλλωση των αλάτων αποβάλλεται πρώτα, και σε μεγαλύτερο ποσοστό, ανθρακικό ασβέστιο (ανακρυστάλλωση), ενώ ταυτόχρονα ή χωριστά (ανάλογα με τη συγκέντρωση των SO_x και NO_x στον αέρα,

επομένως και στο διάλυμα) αποβάλλεται γύψος, νιτρικό ασβέστιο και νιτρικό ασβέστιο με τέσσερα μόρια νερού. [7,19]

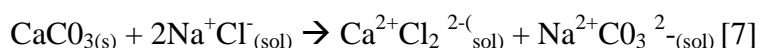
Το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης γίνεται ολοένα και πιο επίμονο, όσο το νερό της βροχής λιμνάζει ευκολότερα, λ.χ. σε εσοχές γλυπτών ή σε οριζόντιες επιφάνειες (λιμνάζει λόγω διεπιφανειακών και επιφανειακών δυνάμεων), παρά σε κατακόρυφες επιφάνειες (επίδραση της βαρύτητας και ταχύτερη απομάκρυνση του). [7,19]

Όλα τα είδη των φυσικών υλικών προσβάλλονται από την όξινη βροχή, εφ' όσον έρχονται σε επαφή μαζί της, αλλά βέβαια, ανάλογα με τη σύσταση τους, το είδος της διάβρωσης και την ταχύτητα της, τα προϊόντα της διάβρωσης είναι διαφορετικά. [7]

Με αύξηση της τιμής του pH (ελάττωση της οξύτητας) μέχρι 5, ελαττώνεται η ταχύτητα διάλυσης. Μεταξύ pH 5 και 8, η ταχύτητα διάλυσης παραμένει σχεδόν σταθερή. [7]

7.1.1.3.ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΑΠΟ ΧΛΩΡΙΟΝΤΑ

Σε όλα τα μέρη της ηπειρωτικής Ελλάδας και, βέβαια, των νησιών, που δεν απέχουν πολλά χιλιόμετρα από τη θάλασσα, κυκλοφορούν στον αέρα σταγονίδια διαλύματος χλωριούχου νατρίου, ή και σκόνη στερεού χλωριούχου νατρίου, που ασκούν διαλυτική δράση, διαλυμένα στο νερό της βροχής.



7.1.1.4.ΘΕΙΩΣΗ- ΓΥΨΟΠΟΙΗΣΗ

Πρόκειται για την επίδραση του ατμοσφαιρικού ρυπαντή SO_x με υγρασία σε ανθρακικά πετρώματα και σε μάρμαρα, σε μέρη που δεν βρέχονται από το νερό της βροχής (από την κατασκευή του μνημείου ή από την τοποθέτηση σκέπαστρου), ή ανάμεσα σε δύο βροχοπτώσεις. Η ταχύτητα διάλυσης ανθρακικού πετρώματος από την όξινη βροχή είναι πολύ μεγαλύτερη (δεκαπλάσια) από την ταχύτητα μετατροπής του σε γύψο. Επομένως, η όξινη βροχή (όξινη προσβολή) είναι πολύ πιο καταστρεπτική από τη γυψοποίηση, για το ίδιο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, επειδή η διάρκεια της όξινης προσβολής είναι μικρότερη και από τη διάρκεια της βροχής, ενώ η γυψοποίηση είναι συνεχής και πραγματοποιείται ακόμη και μέσα στο μουσείο, εφ' όσον στην ατμόσφαιρα υπάρχει SO_x, η γυψοποίηση υπερισχύει ποσοτικά της διάλυσης. Μια σημαντική διαφορά μεταξύ όξινης προσβολής και γυψοποίησης είναι ότι στην πρώτη περίπτωση εξαλείφονται οριστικά οι λεπτομέρειες, τα εξώγλυφα των αγαλμάτων και των γλυπτών διακόσμων, ενώ στη δεύτερη, αν το πάχος των στρωμάτων γύψου δεν είναι πολύ μεγάλο, οι λεπτομέρειες διασώζονται στην επιφάνεια τους. [7]



Εικόνα 15 : Η αριστερή χαίτη ήταν πλήρως προστατευμένη από το νερό της βροχής, γυσοποιήθηκε αλλά φαίνονται οι λεπτομέρειές της. Από το κάλυμμα της δεξιάς χαίτης διέφυγε νερό, προσεβλήθη από την όξινη βροχή, οπότε οι λεπτομέρειες εξαφανίστηκαν. (Φωτογραφία Σ. Μαυρομάτη)



Εικόνα 16 : Διατήρηση λεπτομερειών στο πίσω μέρος της Καρυάτιδας, η οποία προστατεύεται από το νερό της βροχής.(Φωτογραφικό αρχείο ΕΣΜΑ). [21]



Εικόνα 17 : Καταγραφή του πάχους γύψου στο σύμπλεγμα Κέκροπα-Πανδρόσου. [23]

7.1.1.6. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΗΣ ΠΕΤΡΑΣ ΑΠΟ ΔΙΑΛΥΤΑ ΑΛΑΤΑ

Η διάβρωση από τη δράση των διαλυτών αλάτων είναι μία από τις πιο επικίνδυνες μορφές διάβρωσης και επιδρά σε όλες τις πέτρες, ακόμη και εκείνες που έχουν ελάχιστο πορώδες. Αρχικά, αντιμετωπίζεται πολύ δύσκολα, επειδή εμφανίζεται υπό διάφορες συνθήκες και τα διαλυτά άλατα προέρχονται από πολλές πηγές, με αποτέλεσμα να οδηγεί σε πλήρη αποδιοργάνωση του υλικού, επειδή αναπτύσσονται πολύ μεγάλες τάσεις στους πόρους του πέτρινου υλικού. Τα συχνότερα διαλυτά άλατα που δρουν στην πέτρα είναι τα χλωριούχα και τα θειικά και ακολουθούν τα ανθρακικά, τα νιτρικά και πιο σπάνια τα νιτρώδη, ενώ από τα κατιόντα υπάρχουν το ασβέστιο, το νάτριο, το κάλιο και το μαγνήσιο. [22]

Ο μηχανισμός δράσης των διαλυτών αλάτων διαφέρει σημαντικά από πέτρα σε πέτρα και οι πηγές προέλευσης τους είναι:

- α) Τα **νερά του υπεδάφους** που ανεβαίνουν με τριχοειδή αναρρίχηση συμπαρασύροντας μέσα από το έδαφος τα διαλυτά συστατικά των αργιλοπυριτικών κυρίως αλλά και των υπολοίπων πετρωμάτων. Τα υπόγεια νερά, ανάλογα με τα πετρώματα από τα οποία έχουν διέλθει, περιέχουν διαλυμένα και σε διάφορες αναλογίες τα παρακάτω ιόντα: νατρίου, καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου, θειικά, ανθρακικά, χλωριούχα και πυριτικά.[22]
- β) Η **θάλασσα**, όπου η αναλογία θεικών προς χλωριούχα είναι 0,139 περίπου και η αναλογία αυτή ισχύει όταν η ατμόσφαιρα δεν είναι ρυπασμένη. Σε ρυπασμένη ατμόσφαιρα με οξείδια του θείου ο λόγος αυτός αυξάνει. Τα άλατα μεταφέρονται από τη θάλασσα με την αλατονέφωση και μπορούν να φθάσουν μέχρι και 10 χιλιόμετρα στο εσωτερικό, αλλά απομακρυνόμενοι από την θάλασσα και ανεβαίνοντας σε υψόμετρο η δράση τους περιορίζεται αισθητά. Η περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού σε NaCl είναι, κατά μέσο όρο, 3,5% κ.ο.[22]

γ) Τα δομικά υλικά γενικά είναι από μόνα τους πηγές διαλυτών αλάτων, καθώς και τα κονιάματα που χρησιμοποιούνται στην οικοδομική. Το τσιμέντο π.χ. αποτελεί σημαντική πηγή διαλυτών αλάτων, θεικών, ανθρακικών και πυριτικών. Τα ανθρακικά και τα πυριτικά διαλυτά άλατα μετασχηματίζονται και αυτά σε θειικά, όταν υπάρχει διοξείδιο του θείου στην ατμόσφαιρα και το τσιμέντο είναι άμεσα υπεύθυνο για πολύ υψηλές τιμές στο pH μέχρι και 9,5.[22]

δ) Η ατμοσφαιρική ρύπανση με τους όξινους ρυπαντές: οξείδια του θείου, οξείδια του αζώτου και υδροχλωρικό οξύ, που προσβάλλουν απ'ευθείας την πέτρα και σχηματίζουν τα αντίστοιχα άλατα του ασβεστίου και των αλκαλίων. Ειδικά τα οξείδια του θείου, διαβρώνοντας τις ασβεστιτικές πέτρες, παράγουν γύψο με γυψοποίηση του ασβεστίτη που συμβάλλει δευτερογενώς στην διάβρωση της πέτρας, ενώ τα οξείδια του αζώτου διαβρώνουν τις ασβεστιτικές πέτρες και παράγουν το, πολύ διαλυτό, νιτρικό ασβέστιο. [22]

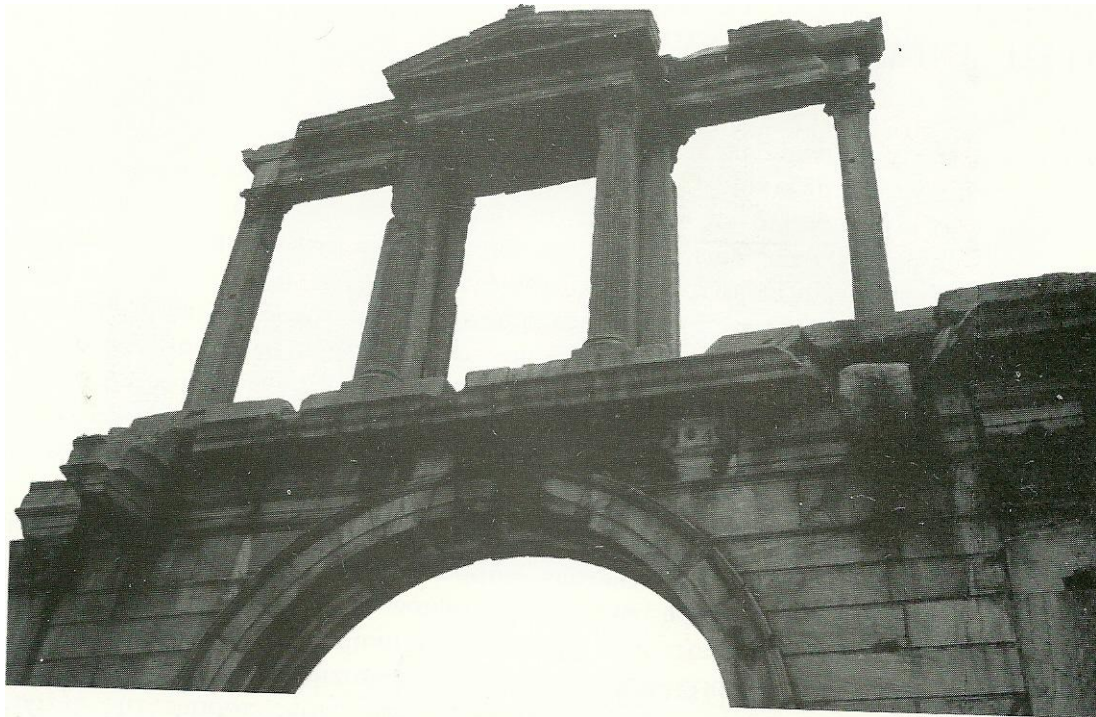
Τα πιο συνηθισμένα διαλυτά άλατα που δρουν και διαβρώνουν την πέτρα είναι τα εξής:

Σ	Αλίτης	
Σ	NaCl	
Σ	Μπισοφίτης	[22]





Εικόνα 18: Επικαθίσεις από ατμοσφαιρική ρύπανση. Στύλοι Ολυμπίου Διός. [22]





Εικόνα 19 : Επικαθίσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Πύλη του Αδριανού. [22]

7.1.1.7.ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

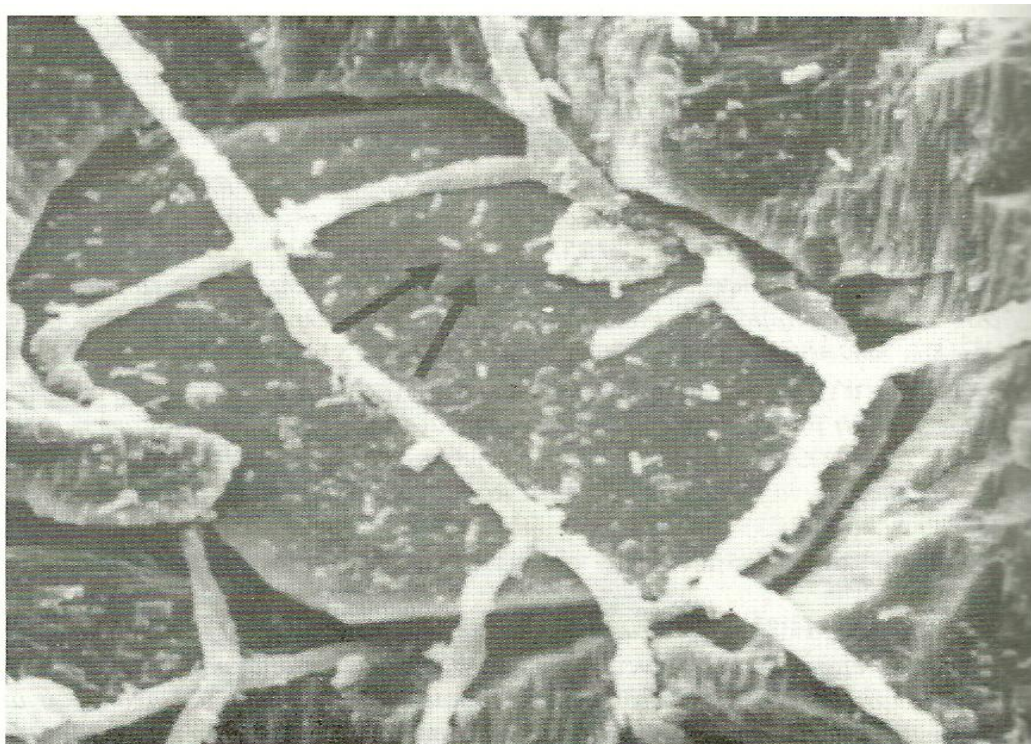
Τα πετρώματα υφίστανται έντονα το φαινόμενο της βιολογικής διάβρωσης καθώς ένα πλήθος μικροοργανισμών σχηματίζουν αποικίες στην επιφάνειά τους προκαλώντας την καστανέρυθρη και μαύρη πατίνα. Ορισμένες αποχρώσεις, ωστόσο έχουν ατονίσει καθώς πολλές αποικίες καταστρέφονται από τους ατμοσφαιρικούς ρυπαντές. Είναι σημαντικό το γεγονός ότι στις καστανέρυθρες επιφάνειες ανιχνεύονται ενώσεις σιδήρου με αποτέλεσμα, οι μικροοργανισμοί να βοηθούν στην οξείδωση των ιόντων σιδήρου.



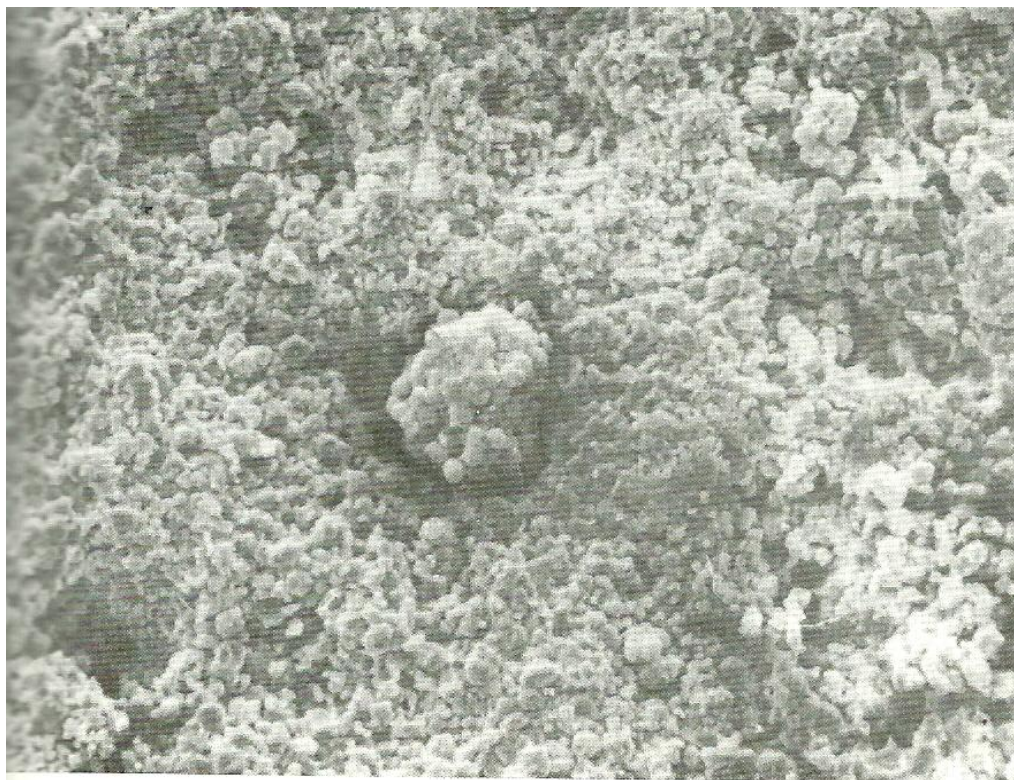
Εικόνα 20 : Βιολογικές επικαθίσεις. Αρχαιολογικός χώρος Νεμέας. [22]



Εικόνα 21: Φυτά και βιολογικές επικαθίσεις.
Αρχαιολογικός χώρος Νεμέας. [22]



Εικόνα 22 : Βιολογική προσβολή από μύκητες. [25]



Εικόνα 23 : Βιολογική προσβολή. Δημιουργία μικροκοιλότητας από μύκητα. [25]

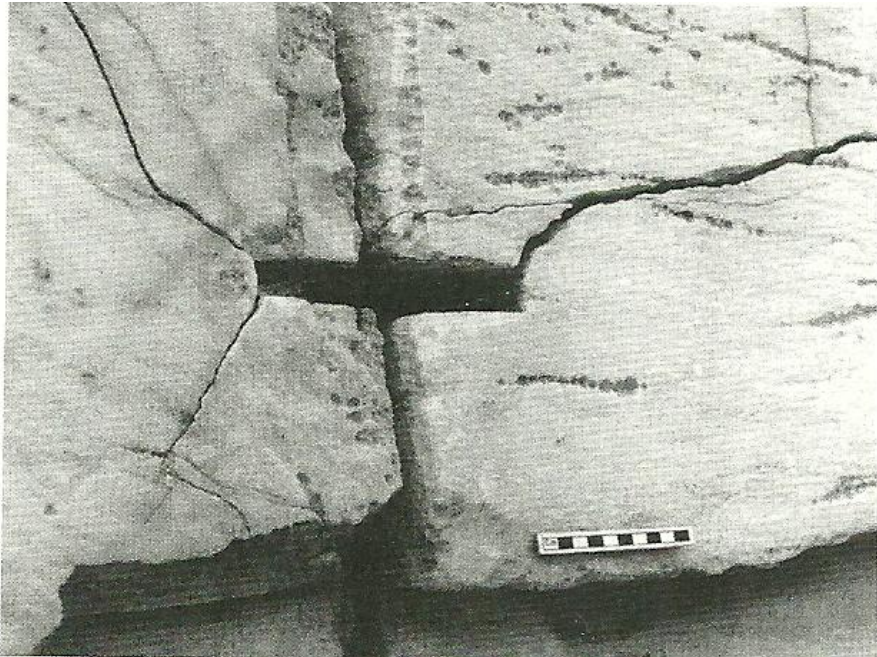
7.1.1.8.ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΗΣ ΠΕΤΡΑΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΠΑΡΞΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΥΝΔΕΣΜΩΝ

Η χρήση των μεταλλικών συνδέσμων στα περισσότερα μνημεία από μάρμαρα ή από πορόλιθο υπήρξε στην κατασκευή τους ή τις μεταγενέστερες αναστηλώσεις και χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα μεταλλικοί σύνδεσμοι, οι οποίοι ήταν σιδερένιοι, χαλύβδινοι ή ορειχάλκινοι και είχαν σκοπό τη συγκράτηση των δομικών στοιχείων μεταξύ τους. [7]

Τα προϊόντα της διάβρωσης, όπως οξείδια του σιδήρου ή βασικά ανθρακικά άλατα του χαλκού, παραμένουν στην επιφάνεια αυξάνοντας πολύ τον όγκο του συστήματος μέταλλο - προϊόντα διάβρωσης και προκαλούν τελικά τη ρήξη του δομικού υλικού στο οποίο είναι εγκιβωτισμένος ο σύνδεσμος. Η διόγκωση δεν οφείλεται μόνο στη διαφορά των μοριακών όγκων των προϊόντων διάβρωσης των μετάλλων αλλά και στο μηχανισμό διάβρωσης τους, που έχει σαν βραδύτερο στάδιο τη διάχυση μεταλλοκατιόντων προς το διαβρωτικό περιβάλλον μέσα από το στρώμα του ήδη σχηματισμένου προϊόντος διάβρωσης, με τη δημιουργία γαλβανικού στοιχείου μεταξύ του μετάλλου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος. [22]

Ο σίδηρος υφίσταται αρκετά γρήγορη διάβρωση, η οποία εκδηλώνεται με την αύξηση του όγκου του και με το σχηματισμό στρωμάτων διάβρωσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να προκαλεί σημαντικές ζημιές, όπως να δημιουργηθούν ρωγμές στο

πέτρινο υλικό, με αποτέλεσμα την απόσπαση κομματιών. Όταν σε ένα μνημείο υπάρχουν σύνδεσμοι από μπρούντζο, εξαιτίας της γρήγορης διάβρωσης τους, σχηματίζονται ευδιάλυτα άλατα του χαλκού που μεταφέρονται από το νερό, εισχωρούν μέσα στους πόρους της πέτρας και προσκολλώνται σε αυτήν με τρόπο δύσκολα αντιστρεπτό. Το αποτέλεσμα είναι ότι σχηματίζονται χρωματιστές κηλίδες με άσχημα αισθητικά αποτελέσματα και είναι δύσκολο να αφαιρεθούν. Επίσης όταν υπάρχουν σύνδεσμοι από σίδηρο, τα προϊόντα οξείδωσης του εμποτίζουν την πέτρα και της δίνουν ένα κοκκινωπό χρώμα με άσχημο αισθητικό αποτέλεσμα και δύσκολη απομάκρυνση.[7]



Εικόνα 24: Διάβρωση μαρμάρου από διάβρωση συνδέσμου. [1]



Εικόνα 25: Σφόνδυλος οπλισμένου σκυροδέματος στον Παρθενώνα για την αντικατάσταση χαμένου σφονδύλου. [1]

7.2.ΕΥΛΟ

7.2.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα συστατικά του ξύλου αποτελούν τροφή για πολλούς μικροοργανισμούς, τους περισσότερους από τους οποίους καταπολεμά το ίδιο το δέντρο. Όταν, όμως το δέντρο κοπεί, το ξύλο παύει να αντιδρά στους μικροοργανισμούς και σαπίζει. Οι μικροοργανισμοί τρέφονται με τα σάκχαρα και το άμυλο, αλλά και με τις ημικυτταρίνες και τις κυτταρίνες του ξύλου. Οι κύριοι μικροοργανισμοί που διαθέτουν τα κατάλληλα ένζυμα για να αποικοδομήσουν τα τοιχώματα των κυττάρων και που προσβάλλουν το ξύλο είναι ορισμένα είδη μυκήτων όπως *Heterobasidium Annosum*, *Armillaria Mellia*, *Serpula Lacrimans*, κυανοφύκη και ζύμες. Ευνοϊκοί παράγοντες για την ανάπτυξη αυτών των μικροοργανισμών είναι το οξυγόνο, η υγρασία του ξύλου (πάνω από 20%) και η θερμοκρασία (κάτω από 70°C). Επίσης, το ξύλο προσβάλλεται και από έντομα. [23]

***ΜΕΡΟΣ Γ : ΣΤΑΔΙΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ***

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ

8.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συντήρηση μνημείων τέχνης και αρχαιότητας περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια :

- Τον καθαρισμό
- Τη στερέωση
- Τη συγκόλληση- συμπλήρωση
- Την προστασία.

Είναι βασικό να ξεκαθαριστεί ότι οποιαδήποτε επέμβαση συντήρησης σε μνημείο πρέπει να πληρεί βασικές προδιαγραφές και πραγματοποιείται με βάση τη « Χάρτα της Βενετίας».

ΧΑΡΤΑ ΤΗΣ ΒΕΝΕΤΙΑΣ [53]

Ο Χάρτης της Βενετίας για την Αποκατάσταση και Συντήρηση Μνημείων και Μνημειακών Συνόλων (ή Χάρτα της Βενετίας) καταρτίστηκε κατά τη διάρκεια του δευτέρου Διεθνούς Συνεδρίου Αρχιτεκτόνων και Τεχνικών των Ιστορικών Μνημείων, που πραγματοποιήθηκε στη Βενετία στις 25-31 Μαΐου 1964 και που διοργανώθηκε από το Διεθνές Συμβούλιο Μνημείων και Τοποθεσιών (ICOMOS). Ο Χάρτης αναγνωρίζεται διεθνώς ως ένα διαχρονικό πλαίσιο κατευθυντήριων αρχών που διέπουν την θεωρία και κυρίως την πράξη της Αποκατάστασης και της Συντήρησης κάθε είδους Μνημείων.

Άρθρο 1. *Η έννοια ενός ιστορικού μνημείου δεν καλύπτει μόνο το μεμονωμένο αρχιτεκτονικό έργο αλλά και την αστική ή την αγροτική τοποθεσία που μαρτυρεί ένα ιδιαίτερο πολιτισμό μια ενδεικτική εξέλιξη ή ένα ιστορικό γεγονός. Αυτό ισχύει όχι μόνο για τις μεγάλες δημιουργίες αλλά και για τα ταπεινά έργα που με τον καιρό απέκτησαν πολιτιστική σημασία.*

Άρθρο 2. *Η συντήρηση και η αποκατάσταση των μνημείων, αποτελεί έναν επιστημονικό κλάδο ο οποίος πρέπει να αποτείνεται στη συνεργασία όλων των επιστημών και όλων των τεχνών που μπορούν να συνεισφέρουν στη μελέτη και τη διάσωση της μνημειακής κληρονομιάς.*

Άρθρο 3. *Η συντήρηση και η αποκατάσταση των μνημείων αποσκοπούν να τα διασώσουν τόσο σαν έργα τέχνης όσο και σαν ιστορικές μαρτυρίες .*

Άρθρο 4. *Η συντήρηση των μνημείων έχει σαν πρωταρχική απαίτηση τη συνεχή και μόνιμη φροντίδα για την διατήρησή τους.*

Άρθρο 5. *Η συντήρηση των μνημείων εννοείται πάντοτε από την καταλληλότητα τους να χρησιμοποιηθούν για κάποιο σκοπό ωφέλιμο στην κοινωνία. Μια τέτοια χρησιμοποίηση είναι βέβαια επιθυμητή, αλλά δεν πρέπει να αλλάζουν την διάρθρωση ή την διακόσμηση των κτιρίων. Οι διαρρυθμίσεις που επιβάλλει η αλλαγή της λειτουργίας*

τους (από νέες χρήσεις) πρέπει να αντιμετωπίζονται και ενδεχομένως να επιτρέπονται μέσα σ' αυτά τα όρια.

Άρθρο 6. Η συντήρηση ενός μνημείου συνεπάγεται την διατήρηση του άμεσου περιβάλλοντος του, στην κλίμακα του. Αν το παραδοσιακό πλαίσιο δεν έχει εξαφανισθεί, έχουμε καθήκον να το διατηρήσουμε αλλά και ταυτόχρονα να αποκλείσουμε κάθε άλλη προσθήκη, κάθε κατεδάφιση και κάθε αλλαγή που θα μπορούσε να αλλάξει τις σχέσεις των όγκων και των χρωμάτων.

Άρθρο 7. Το μνημείο είναι αναπόσπαστο από την ιστορική στιγμή που αντιπροσωπεύει και από τον χώρο που είναι τοποθετημένο. Επομένως η μετακίνηση του όλου ή τμήματος ενός μνημείου μπορεί να γίνει παραδεκτή μόνο αν επιβάλλεται από την ανάγκη διασώσεως του, ή δικαιολογείται από λόγους μεγάλης εθνικής ή διεθνούς σημασίας.

Άρθρο 8. Τα γλυπτικά, ζωγραφικά ή διακοσμητικά στοιχεία που είναι αναπόσπαστα δεμένα με το μνημείο, δεν μπορούν να διαχωριστούν παρά μόνο αν το μέτρο αυτό είναι η μοναδική διέξοδος για να εξασφαλιστεί η διάσωση τους.

Άρθρο 9. Η διαδικασία της αποκαταστάσεως είναι μια επέμβαση υψηλής εξειδίκευσης που επιβάλλεται να γίνεται κατ' εξαίρεση. Έχει σαν στόχο να διατηρήσει και να αποκαλύψει τις ιστορικές και αισθητικές αξίες του μνημείου και βασίζεται στον σεβασμό προς την αρχική του υπόσταση και τα αυθεντικά του στοιχεία. Σταματάει στο σημείο που αρχίζουν να υπάρχουν υποθέσεις. Πέρα από αυτό το σημείο, οποιαδήποτε εργασία που ενδεχομένως θα θεωρηθεί απαραίτητη για τεχνικούς ή αισθητικούς λόγους, θα πρέπει να διαχωρίζεται από την αρχική αρχιτεκτονική σύνθεση και να φέρνει την σφραγίδα της εποχής μας. Σε όλες τις περιπτώσεις η αρχαιολογική μελέτη θα προηγείται της αποκατάστασης και θα την ακολουθεί.

Άρθρο 10. Όταν οι παραδοσιακές τεχνικές αποδεικνύονται ανεπαρκείς, η στερέωση ενός μνημείου μπορεί να εξασφαλιστεί με την προσφυγή σε όλες σε όλες τις σύγχρονες τεχνικές συντηρήσεως και κατασκευές, που η αποτελεσματικότητα θα έχει αποδειχθεί από τα επιστημονικά δεδομένα και τις οποίες θα εγγυάται η πείρα της εφαρμογής τους.

Άρθρο 11. Οι αξιολογικές προσθήκες όλων των εποχών στη σημερινή υπόσταση ενός μνημείου πρέπει να γίνουν σεβαστές, γιατί σκοπός της αποκαταστάσεως του δεν είναι η ενότητα του αρχικού του ρυθμού. Όταν ένα κτίριο φέρνει υπερκείμενες φάσεις διαφόρων εποχών, η επαναφορά στην αρχική του κατάσταση δεν δικαιολογείται παρά μόνο κατ' εξαίρεση. Αν, δηλαδή, τα στοιχεία που θα αφαιρεθούν έχουν πολύ μικρή σημασία και η σύνθεση που θα αποκαλυφθεί είναι μεγάλης ιστορικής, αρχαιολογικής ή αισθητικής αξίας κι ακόμη αν η κατάσταση της διατηρήσεως του μνημείου κριθεί αρκετά ικανοποιητική. Η κρίση σχετικά με την αξιολόγηση των μεταγενέστερων στοιχείων και η απόφαση για την απάλειψη τους, δεν θα πρέπει να εξαρτώνται μόνο από το άτομο που ανέλαβε την μελέτη του έργου.

Άρθρο 12. Τα στοιχεία που προορίζονται να αντικαταστήσουν τμήματα του μνημείου που έχουν καταστραφεί, πρέπει να ενσωματώνονται αρμονικά στο σύνολο, αλλά και να διακρίνονται από τα αυθεντικά μέρη, έτσι ώστε να μην πλαστογραφούνται τα καλλιτεχνικά και ιστορικά τεκμήρια του κτιρίου.

Άρθρο 13. Οι προσθήκες δεν μπορεί να γίνουν ανεκτές παρά μόνο αν σέβονται όλα τα ενδιαφέροντα μέρη του κτιρίου, το παραδοσιακό του πλαίσιο, την ισορροπία της συνθέσεως του και τις σχέσεις του με τον περιβάλλοντα χώρο.

Άρθρο 14. Τα μνημειακά σύνολα πρέπει να γίνουν αντικείμενο ειδικών φροντίδων για να σωθεί η ακεραιότητά τους και να εξασφαλισθεί η εξυγίανσή τους, η διαρρύθμιση και η αξιοποίηση τους. Οι εργασίες για την συντήρηση και την αποκατάστασή τους, πρέπει να εμπνέονται από τις αρχές που διατυπώνονται στα προηγούμενα άρθρα.

Άρθρο 15. Οι ανασκαφές πρέπει να γίνονται σύμφωνα με τους επιστημονικούς κανόνες και καθώς ορίζουν οι "συστάσεις για τους διεθνείς όρους που πρέπει να εφαρμόζονται στις αρχαιολογικές ανασκαφές" τις οποίες υιοθέτησε η UNESCO το 1956. Επιβάλλεται να γίνεται διευθέτηση των ερειπίων και να λαμβάνονται τα αναγκαία μέτρα για την συντήρηση και την μόνιμη προστασία των αρχιτεκτονικών στοιχείων και των ευρημάτων. Εξάλλου, θα είναι ευπρόσδεκτη κάθε πρωτοβουλία που θα διευκολύνει την κατανόηση του μνημείου χωρίς να παραμορφώνει την σημασία του. Ωστόσο, κάθε εργασία ανακατασκευής θα πρέπει να αποκλείεται εκ των προτέρων. Μόνο η αναστήλωση μπορεί να αντιμετωπισθεί, δηλαδή η ανασύνθεση μελών που σώθηκαν αλλά έχουν μετακινηθεί. Οι συμπληρώσεις όμως θα είναι πάντα αναγνωρίσιμες και θα αντιπροσωπεύουν το ελάχιστο που απαιτείται για να εξασφαλιστούν οι συνθήκες συντηρήσεως του μνημείου και να αποκατασταθεί η μορφολογική του συνέχεια.

Άρθρο 16. Οι εργασίες συντηρήσεως, αποκαταστάσεως και ανασκαφής θα πρέπει να βασίζονται σε εξακριβωμένη τεκμηρίωση, δηλαδή σε αναλυτικές και κριτικές εκθέσεις, εικονογραφημένες με σχέδια και φωτογραφίες. Όλες οι φάσεις των εργασιών για την απάλειψη νεώτερων στοιχείων, την στερέωση, την ανασύνθεση και την ένταξη νέων (στοιχείων), καθώς και όλα τα τεχνικά και μορφολογικά στοιχεία που θα εξακριβώνονται κατά την διάρκεια των εργασιών, θα πρέπει να καταγράφονται λεπτομερειακά. Αυτή η τεκμηρίωση θα κατατίθεται στα αρχεία ενός δημοσίου ιδρύματος και θα είναι προσιτή στους ερευνητές. Προτείνεται η δημοσίευσή τους.

Ο καθαρισμός αποτελεί το πρώτο στάδιο επέμβασης και συντήρησης επιφανείας στα έργα τέχνης και μνημεία το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό.

Τόσο για τα μέταλλα, όσο και για τις επιφάνειες που είναι κατασκευασμένες από γυαλί, κεραμικά, ξύλο και πέτρα, ακολουθούνται βασικές μηχανικές και φυσικές μέθοδοι καθαρισμού.

8.2.ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Ο καθαρισμός των χαλύβων γίνεται με αραιό υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα το αιθυλοκαρδαμικό οξύ, ουσία που για χρονικό διάστημα 20min προφυλάσσει τον χάλυβα από τη διάλυση, χρόνος επαρκής για την απομάκρυνση όλων των οξειδίων

και υδροξειδίων του σιδήρου, πλην του Fe_3O_4 , το οποίο απομακρύνεται με το ίδιο, αλλά πυκνότερο διάλυμα. [7]

Επίσης, χρησιμοποιείται αναγωγή οξειδίων με:

☞ Υδρογόνο

Απομακρύνονται πρώτα οι μικροοργανισμοί και αποικίες μικροοργανισμών με μηχανικό τρόπο, με υπερήχους ή με H_2O_2 . Στη συνέχεια, τοποθετούνται τα αντικείμενα σε αυτόκλειστο, όπου ανυψώνεται η θερμοκρασία και διοχετεύεται υδρογόνο, το οποίο διασπάται σε ατομικό και ανάγει τα οξείδια και υδροξείδια προς μέταλλο. [7]

☞ Ηλεκτρόλυση

Τοποθετούνται τα αντικείμενα σε λουτρό με ελαφρά αλκαλικό διάλυμα, ως κάθοδοι, με ανόδους αδρανή ηλεκτρόδια. [7]

Επίσης, για τον καθαρισμό μεταλλικών επιφανειών χρησιμοποιείται η θερμική μέθοδος του LASER και η μέθοδος της απομάκρυνσης των οξειδίων του σιδήρου με εξουδετερωμένο θειογλυκολικό οξύ, που αναλύονται παρακάτω.

8.3.ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ, ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

8.3.1.ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ

Υγρή ψηματοβολή

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιούνται άμμος ή ψήγματα από άλλα στερεά υλικά, που με το νερό υπό πίεση βάλονται στις επιφάνειες για καθαρισμό. [22]

Ο έλεγχος από το χειριστή είναι πολύ δύσκολος και οδηγεί σε διάλυση του γύψου και επομένως, σε μεγαλύτερη απώλεια υλικού και λεπτομερειών. Το μοναδικό πλεονέκτημα της είναι ότι δε δημιουργεί σκόνη. Δε συνίσταται παρά μόνο για επίπεδες επιφάνειες διατηρητέων κτιρίων μικρής ιστορικής και καλλιτεχνικής αξίας. Η μέθοδος δρα μηχανικά και διαλυτικά για το γύψο. [22]

Ξηρή ψηματοβολή

Άμμος ή άλλο στερεό υλικό βάλλεται με αέρα υπό πίεση πάνω στην επιφάνεια. Η μέθοδος ελέγχεται δύσκολα, γιατί ο αέρας με τη σκόνη απλώνεται, για την ίδια εσωτερική διάμετρο του ακροφυσίου, περισσότερο από ότι το νερό. Επίσης, οδηγεί σε μη ελεγχόμενη απώλεια αυθεντικού υλικού, είναι επικίνδυνη για το χειριστή και το κοινό και δε συνίσταται για οποιοδήποτε κτίριο, πόσο μάλλον για κτίριο υψηλής αξίας. [7]

Μικρή ψηγματοβολή

Ισχύει ότι και για τις παραπάνω μεθόδους μόνο που αντί για άμμο χρησιμοποιείται σκόνη αλουμίνας, γυάλινα σφαιρίδια ή άλλο υλικό ακόμα και σκόνη από κουκούτσια φρούτων, διαμέτρου 27-40μm και αέρας ξηρός ή και ξηρό άζωτο. Ανάλογα με την πείρα και τη δεξιοτεχνία του χειριστή, μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί και για τον καθαρισμό επιφανειών με πολυχρωμίες, αλλά σίγουρα πρέπει να έχει προηγηθεί η σταθεροποίηση της επιφάνειας. Η μέθοδος είναι αργή, ελέγξιμη και η απώλεια αυθεντικού υλικού μικρή. Χρησιμοποιείται για ασβεστολιθικά υλικά και μάρμαρα, αλλά μόνο για την απομάκρυνση της μαύρης κρούστας. Εφαρμόζεται με μεγάλη προσοχή σε αγάλματα και γλυπτούς διακόσμους. [7]

Υπέρηχοι

Χρησιμοποιούνται ακροφύσια που εκτοξεύουν νερό χαμηλής πίεσης. Με τη βοήθεια του νερού, ως φορέα, διαδίδονται υπέρηχοι που οδηγούν σε αποκόλληση κομματιών από τη μαύρη κρούστα. Στη συνέχεια, οι επιφάνειες πλένονται με νερό κάποιας πίεσης, για να απομακρυνθούν τα κομμάτια της μαύρης κρούστας. [22]

Νερό με μεγάλη πίεση

Δρα κυρίως μηχανικά, διαλύει το γύψο στις πέτρινες επιφάνειες και αποκολλά περικρυσταλλικά γυψοποιημένους κρυστάλλους ασβεστολιθικών υλικών και βούρτσες. Απομακρύνει και άλατα. Συνίσταται μόνο για επίπεδες επιφάνειες μη διατηρητέων κτιρίων. [7]

8.3.2. ΦΥΣΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ

Νερό με χαμηλή πίεση

Δρα διαλυτικά για το γύψο. Ο χρόνος εφαρμογής της μεθόδου είναι μεγάλος και για αυτό απορροφώνται από τη μαύρη κρούστα και από την πορώδη πέτρα μεγάλες ποσότητες νερού. [7]

Εκνέφωση νερού

Δημιουργείται στον αέρα αιώρημα σταγονιδίων νερού, που κατακάθονται στις ακάθαρτες επιφάνειες και μαλακώνουν τους ρύπους. Επίσης, στην περίπτωση που εφαρμόζεται στο μάρμαρο, απορροφάται από το μάρμαρο μεγάλη ποσότητα νερού. Ο καθαρισμός είναι αρκετά ήπιος και δεν ενδείκνυται για μνημεία μεγάλης αξίας. [7]

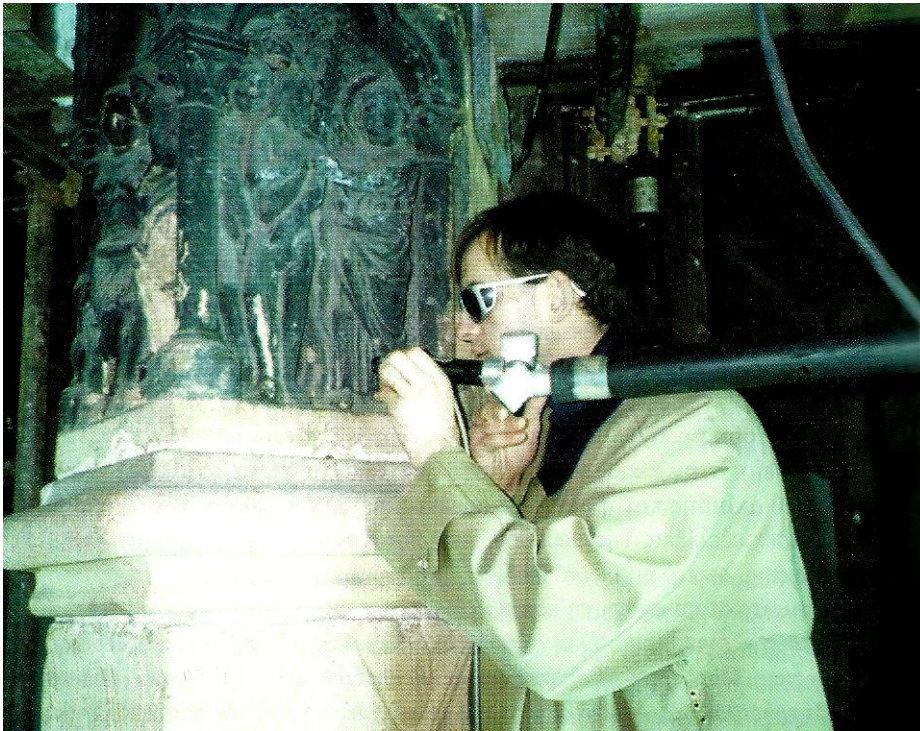
Ατμός

Ατμός νερού οδηγείται με κατάλληλο ακροφύσιο, πάνω στην επιφάνεια για καθαρισμό. Ακολουθεί βούρτσισμα της επιφάνειας. Διαλύει το γύψο και προκαλεί διάνοιξη υπάρχουσών ρωγμών. Μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε νεώτερα διατηρητέα κτίρια. [7]

8.3.3.ΜΕΘΟΔΟΣ LASER

Μικρής διατομής δέσμη θερμικών (υπέρυθρων) ακτίνων laser εστιάζεται, σημείο προς σημείο, στην ακάθαρτη επιφάνεια και εξαχνώνει τις ακαθαρσίες. Η μέθοδος είναι πολύ ακριβής και η απώλεια αυθεντικού υλικού μικρή. Είναι, όμως, πολύ αργή. [23]

Νεώτερες εξελίξεις της μεθόδου, που βασίζονται στην πυκνότητα της ενέργειας εξαχνωσης, οι παλμικοί lasers, θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε επιτάχυνση του καθαρισμού και σε αποφυγή εξάχνωσης γύψου για τις περιπτώσεις (δ) ή (α). [23]

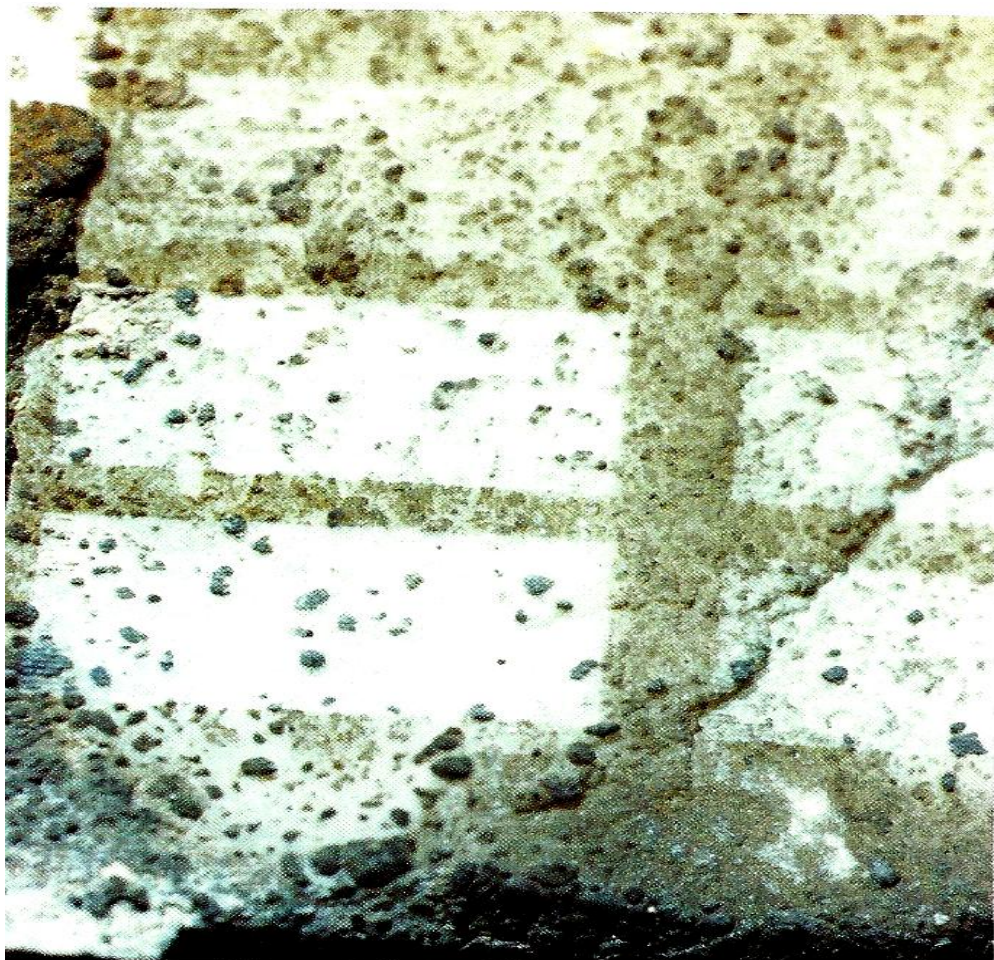


Εικόνα 26 : Καθαρισμός με Nd- YAG Laser, στη Μητρόπολη της Αμιένης. [7]

Το σύστημα καθαρισμού laser αποτελείται από τρία μέρη. Τα δύο μπορούν να παραμείνουν στο έδαφος και το τρίτο (βραχίονας), ελαφρύτερο, με το οποίο γίνεται ο χειρισμός του καθαρισμού, μπορεί να ανυψωθεί με ελαφρές σκαλωσιές. Το μηχάνημα αυτό, που χαρακτηρίζεται ως Nd-YAG laser, εκπέμπει παλμική (7 ns) υπέρυθη ακτινοβολία (1064 nm) με ρυθμιζόμενη ισχύ (0-200 mJ/s). Εκπέμπει επίσης, ομοαξονική ακτινοβολία ερυθρού (ορατού μη θερμικού) φωτός, για να καταστεί δυνατή η εστίαση της πρώτης. Όπου υπάρχει, στην επιφάνεια, σκούρο χρώμα από κατακάλιση αιωρούμενων σωματιδίων αιθάλης, πισσωδών προϊόντων και προϊόντων μερικής καύσης υδρογονανθράκων δημιουργείται με την υπέρυθη ακτίνα πλάσμα (χρώμα λευκοκίτρινο) που εξαχνώνει του ρύπους αυτούς. [26]

Δοκιμές έγιναν σε δοκίμια γύψου, πάνω σε σημαδεμένες περιοχές, επεξεργασμένες με σκόνη από μολύβι γραψίματος και σε γραφτωμένα δοκίμια γύψου. (ε.μ.π.), για να μπορέσει να λειτουργήσει το laser, επειδή, η λειτουργία του αναστέλλεται σε άσπρο

χρώμα. Με το laser, το μαύρο χρώμα απομακρύνθηκε, αλλά η επιφάνεια του γύψου κιτρίνισε.



Εικόνα 27 : Γυψοποιημένο αρχαίο μάρμαρο, μετά από προσβολή με Excimer UV Laser, με διάφορες πυκνότητες ενέργειας. Τα σημεία που δεν καθαρίζονται είναι μαύρη κρούστα και οφείλονται σε διάβρωση με βελονισμούς, εξαιτίας της υγροποίησης υδρατμών. [7]

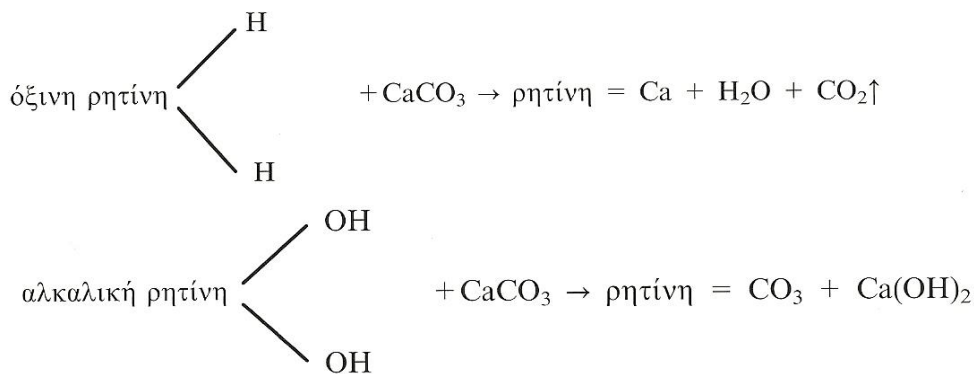
8.3.4.ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

8.3.4.1.ΟΞΙΝΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Χρησιμοποιούνται διαλύματα υδροχλωρικού, υδροφθωρικού οξέος και όξινου φθοριούχου αμμωνίου. Όλα τα διαλύματα διαλύουν ή προσβάλλουν το μάρμαρο και την πέτρα, επομένως δεν ενδείκνυνται για κτίρια ιστορικής σημασίας. Το υδροφθωρικό οξύ και το όξινο φθοριούχο αμμώνιο έχουν χρησιμοποιηθεί για την προστασία της επιφάνειας, επειδή μετατρέπουν το ανθρακικό ασβέστιο του μαρμάρου σε φθοριούχο ασβέστιο, πολύ πιο δυσδιάλυτο και ανθεκτικό από το ανθρακικό ασβέστιο. Ωστόσο, δεν ενδείκνυνται επειδή το φθοριούχο ασβέστιο έχει μικρότερο μοριακό όγκο από το ανθρακικό ασβέστιο και δημιουργούνται πόροι και ρηγματώσεις, που συντελούν σε ταχύτερη διάβρωση της πέτρας. [7]

8.3.4.2. ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ

Οι ιοντοεναλλακτικές ρητίνες είναι πολυμερή που αποτελούνται από μεγάλου μήκους αλυσίδες και περιέχουν ομάδες όξινης ή βασικής, ικανές να πραγματοποιήσουν, διαμέσου του υγρού μέσου με το οποίο εφαρμόζονται, μια διπλή ανταλλαγή ιόντων ανάμεσα στα ασθενή ιόντα της ρητίνης και στα κατιόντα ή ανιόντα των υλικών που αποτελούν την κρούστα. Όταν η ρητίνη ανταλλάσσει αρνητικά ιόντα, τότε ενεργεί με αλκαλική αντίδραση, ενώ όταν ανταλλάσσει θετικά ιόντα, ενεργεί με αντίδραση οξέος. Ανάλογα με το ποσό των ιόντων που ανταλλάσσονται, υπάρχουν ισχυρές ή αδύνατες ρητίνες και ανάλογα προγραμματίζεται και η χρήση τους. Ο μηχανισμός δράσης μιας τέτοιας ρητίνης σε μια κρούστα, που περιέχει ασβεστολιθικά υλικά, μπορεί να παρασταθεί με τις παρακάτω αντιδράσεις, για όξινη και αλκαλική ρητίνη αντίστοιχα:



Εικόνα 28 : Δράση ιοντοεναλλακτικών ρητινών στις επιφάνειες πέτρας που έχουν γυψοποιηθεί. [22]

Η διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου, που περιέχεται στην κρούστα, είναι αρκετά αργή επιτρέποντας έτσι τον έλεγχο της δράσης της ρητίνης και συνεπώς και την απομάκρυνση της, πριν φθάσει να προσβάλλει το ανθρακικό ασβέστιο της πέτρας που βρίσκεται από κάτω. Υπάρχουν ορισμένες περιπτώσεις, κυρίως όταν υπάρχουν μεγάλες ποσότητες γύψου μέσα στην κρούστα, όπου είναι αποτελεσματικές ισχυρές ανιοντικές ρητίνες, ικανές να ανταλλάξουν υδροξύλια με τα ανιόντα των αλάτων και επομένως πολύ σημαντική είναι η επιλογή των κατάλληλων τύπων ρητινών για την κάθε περίπτωση. [22]

Οι ρητίνες γενικά αποτελούνται από σκόνες διαφορετικής κοκκομετρίας και είναι ανάγκη να χρησιμοποιούνται σκόνες πολύ μικρού μεγέθους κόκκων, γύρω στα 100 - 200 mesh, διότι οι λεπτόκοκκες ρητίνες επιτρέπουν την προετοιμασία παστών που έχουν καλή πρόσφυση, ακόμα και επάνω σε κάθετες επιφάνειες. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι οι ρητίνες αυτές να μην παράγουν υποπροϊόντα βλαβερά για το πέτρινο αντικείμενο. Οι κομπρέσες των ρητινών εφαρμόζονται απ'ευθείας στην επιφάνεια της πέτρας και μπορούν να καλυφθούν με φύλλο πολυαιθυλενίου, ώστε να αποφευχθεί η γρήγορη εξάτμιση του νερού και να παραταθεί έτσι η δράση της διάλυσης των επικαθίσεων. Οι λεπτόκοκκες ρητίνες έχουν μεγάλο κόστος, έχουν

δράση με πολύ αργούς ρυθμούς και είναι κατάλληλες για τον καθαρισμό λεπτών επικαθίσεων που περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο. Για κρούστες 1 mm περίπου πάχους είναι απαραίτητη η εφαρμογή ρητινών, για 4 - 5 μέρες, οι οποίες, μετά την χρήση τους, μπορεί να ανανεωθούν και να ξαναχρησιμοποιηθούν. Επειδή όμως είναι αρκετά δαπανηρή η εργασία, όταν οι κρούστες που πρόκειται να απομακρυνθούν έχουν μεγάλο πάχος, αφαιρείται το μεγαλύτερο μέρος τους με κάποια μηχανική μέθοδο και η ρητίνη εφαρμόζεται μόνο για την τελική απομάκρυνση του στρώματος της κρούστας και ειδικά σε διάφορες λεπτομέρειες όπου δεν μπορεί να εφαρμοσθεί η μηχανική μέθοδος. Βιομηχανικά παραγόμενες ρητίνες της κατηγορίας αυτής είναι τα Dowex 50 W X4/X3/X8 της εταιρίας Dow Chemical (U.S.A) και το Amberlite CG 120 της BDH (U.K.). Οι δείκτες X4/X3/ X8 αναφέρονται στο πορώδες της πέτρας, στην οποία η ρητίνη δρα αποτελεσματικά, καθώς και στο βαθμό σύμπλεξης των μορίων της ρητίνης, μετά τον πολυμερισμό και όσο μεγαλύτερο είναι το πορώδες της πέτρας, τόσο χαμηλότερος είναι ο βαθμός σύμπλεξης της ρητίνης. Χρησιμοποιώντας την ρητίνη αυτή σε επιφάνεια μαρμάρου που έχει κρούστα επιτυγχάνεται αποτέλεσμα καθαρισμού 3 μ/m^2 και το αποτέλεσμα αυτό μετρά σε βάθος εισχώρησης μέσα στην κρούστα. [7]

8.4.ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΞΥΛΟΥ

Αν το ξύλο έχει επιχρισθεί με αντιστρεπτό βερνίκι, πρέπει να βρεθεί ένα μείγμα διαλυτικών που χαλαρώνει τη συνάφειά του με το ξύλο, έτσι ώστε μετά με ένα μαλακό φύλλο πλαστικού, να απομακρυνθεί μηχανικά. Αν το βερνίκι είναι αντιστρεπτό, πρέπει να βρεθεί το διαλυτικό του για να απομακρυνθεί. Έτσι, μαζί με το βερνίκι απομακρύνονται και τα αιωρούμενα σωματίδια που κατακάθισαν στο ξύλο, αλλά βέβαια και το βερνίκι που μπορεί να έχει αλλοιωθεί χρωματικά. Αν το ίδιο το ξύλο είναι ακάθαρτο, καθαρίζεται με διαλυτικό, με λεπτό γυαλόχαρτο ή με μικροψηγηματοβολή.[27]

Οι χημικές μέθοδοι που περιλαμβάνουν το όξινο ανθρακικό αμμώνιο, τα διάφορα απορρυπαντικά, την πάστα Moga, το βιολογικό επίθεμα και τις ιοντοεναλλακτικές ρητίνες αναλύονται παρακάτω και ενδείκνυνται και για τον καθαρισμό κεραμικών και γυαλιών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΣΤΕΡΕΩΣΗ

Η στερέωση των υλικών στα μνημεία και τα έργα τέχνης αποτελεί το δεύτερο στάδιο συντήρησης επιφανείας και το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό.

9.1.ΜΕΤΑΛΛΑ - ΚΡΑΜΑΤΑ

Σύνδεσμοι- σκελετοί

Τα μέταλλα και τα κράματα που έχουν τοποθετηθεί στα μνημεία και σε διατηρητέα κτίσματα από την κατασκευή τους ή σε αποκαταστάσεις ή σε αναστηλώσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Σε εκείνα που, εξαιτίας της διόγκωσής τους από τη διάβρωση, εκκολάπτονται ρηγματώσεις των υλικών που τα περιβάλλουν (τσιμέντο, κονίαμα, σκυρόδεμα, πέτρες, μάρμαρα).
- Σε εκείνα που από τη διόγκωσή τους, οι δυνάμεις έχουν ήδη υπερβεί το όριο αντοχής των υλικών που τα περιβάλλουν και έχουν ρηγματώσει. [1]

Στην πρώτη περίπτωση, είναι δυνατόν να καθυστερήσει ο χρόνος ρηγμάτωσης, αν χρησιμοποιηθεί διάλυμα εξουδετερωμένου θειογλυκολικού οξέος που διαλύει τις σκουριές, χωρίς να προσβάλλει τους ασβεστόλιθους ή τα μάρμαρα. Το διάλυμα γίνεται κόκκινο και χρωματίζει τα δομικά υλικά, αλλά με το υπεριώδες φως του ηλίου γίνεται κίτρινο και με αραιό διάλυμα φωσφορικού οξέος, άσπρο. [1]

Αυτές οι χρωματικές περιπέτειες των δομικών υλικών οδηγούν σε αποφυγή χρήσης αυτής της μεθόδου, κυρίως σε πετρώματα μεγάλου πορώδους, γιατί η ρόφηση του κόκκινου διαλύματος στους πόρους τους δεν επιτρέπει την επίδραση του υπεριώδους φωτός και θα πρέπει για τη διοχέτευση υπεριώδους ακτινοβολίας, να χρησιμοποιηθούν οπτικές ίνες. [7]

Στην περίπτωση που μεταλλικός σύνδεσμος ή τμήμα σκελετού της πρώτης κατηγορίας δεν έχει ρηγματώσει το υλικό που τον περιβάλλει, αλλά ο ίδιος έχει ρηγματωθεί ή έχει χαθεί πολύ υλικό του και κινδυνεύει η ευστάθεια του τμήματος του μνημείου, μπορεί να συμπληρωθούν οι ρωγμές του συνδέσμου ή να αναπληρωθεί το υλικό που χάθηκε με *in situ* ψεκασμό ατμών του ίδιου μετάλλου, που δημιουργούνται με ηλεκτρικό τόξο και προωθούνται με ρεύμα αζώτου. Επίσης, εφαρμόζεται καθοδική προστασία με εξωτερικό ρεύμα. [1]

Κατά τις αντικαταστάσεις των μεταλλικών σκελετών και συνδέσμων πρέπει να γίνει προσεκτική επιλογή των μετάλλων και κραμάτων που θα τα αντικαταστήσουν. Πρέπει να ληφθούν υπόψη:

- Η αντοχή τους στη διάβρωση, λαμβάνοντας υπόψη τη ρύπανση της ατμόσφαιρας, τη διακύμανση της θερμοκρασίας και υγρασίας και τη

ρύπανση του εδάφους, αν το είδος της πέτρας επιτρέπει μεγάλου ύψους τριχοειδή αναρρίχηση.

- Η μηχανική αντοχή, προκειμένου να αποφευχθούν μεγάλες διατομές συνδέσμων και συνεπώς, μεγάλος τραυματισμός του αυθεντικού πετρώματος.
- Ο συντελεστής θερμικής διαστολής πρέπει να είναι παραπλήσιος με εκείνον του πετρώματος. [7]

Μέταλλα και τα κράματά τους που εκπληρώνουν και τις τρεις παραπάνω απαιτήσεις είναι:

- Οι ανοξείδωτοι χάλυβες
- Οι προστατευμένοι χάλυβες
- Το τιτάνιο και τα κράματά του.

Ο ανοξείδωτος χάλυβας δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε ατμόσφαιρα με ιόντα χλωρίου ή σε έδαφος που πραγματοποιείται τριχοειδής αναρρίχηση και υπάρχουν ιόντα χλωρίου. [7]

Έχει διαπιστωθεί ότι το καλύτερο υλικό που αντικαθιστά το χάλυβα είναι το τιτάνιο. Όσο πιο διαβρωτικό, οξειδωτικό είναι το περιβάλλον τόσο περισσότερο προστατεύεται από τη διάβρωση. Πέρα της μεγάλης αντοχής του στη διάβρωση, το τιτάνιο έχει παραπλήσια μηχανική αντοχή με το χάλυβα και τον ίδιο συντελεστή θερμικής διαστολής με το πεντελικό μάρμαρο και γι αυτό χρησιμοποιείται ευρέως στα μνημεία της Ακρόπολης. [7]

Μεταλλικά αγάλματα ή ανάγλυφα

Μεταλλικά αγάλματα ή ανάγλυφα μπορούν να παρουσιάσουν ρωγμές, είτε από εκλεκτική διάβρωση γραμμικών ενεργών κέντρων ή εξοχών, είτε από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση από το βάρος τμημάτων τους ή από παραμένουσες εσωτερικές τάσεις λόγω κατασκευής είτε από διαφορές στη θερμική διαστολή, όταν το τμήμα τους είναι εκτεθειμένο περισσότερο στον ήλιο, μέσα στο μουσείο, κοντά σε θερμαντικά σώματα. [7]

Σε αυτή την περίπτωση, για τη σφράγιση των ρωγμών χρησιμοποιείται μόνο το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένο το άγαλμα ή το ανάγλυφο. [7]

Αυτό επιβάλλεται, γιατί δεν είναι εύκολο άλλο μέταλλο να έχει τον ίδιο συντελεστή θερμικής διαστολής και γιατί δημιουργείται τοπικό γαλβανικό στοιχείο με το υλικό κατασκευής, που επιταχύνει τη διάβρωσή του. Αν το προστιθέμενο μέταλλο βρίσκεται στην ηλεκτροχημική σειρά χαμηλότερα από το μέταλλο κατασκευής, θα είναι ο αρνητικός πόλος το μέταλλο κατασκευής και τοπικά θα διαβρώνεται περισσότερο από πριν. Αν το μέταλλο βρίσκεται στην ηλεκτροχημική σειρά πάνω από το μέταλλο κατασκευής, τότε το προστιθέμενο μέταλλο θα διαβρωθεί γρήγορα. [7]

Επίσης, στην περίπτωση που βρεθεί κάποιο μεταλλικό κράμα στο οποίο ο συντελεστής θερμικής διαστολής και το δυναμικό διάβρωσης είναι παραπλήσια προς τα αντίστοιχα του μετάλλου κατασκευής, δεν επιτρέπεται το σφράγισμα της ρωγμής να γίνει με τήξη του, γιατί δημιουργούνται πρόσθετες κρυσταλλικές διαφοροποιήσεις ως προς τη μικροδομή με προδιάθεση επιτάχυνσης της μετέπειτα διάβρωσης. [7]

9.2.ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ - ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

Στα σημεία που οι επιφάνειές τους έχουν ρηγματωθεί, έχει γίνει αποκόλληση τεμαχίων τους ή κρυστάλλων τους ή φέρουν εξανθήματα, πρέπει να στερεωθούν. Η στερέωση πραγματοποιείται μετά από τον καθαρισμό και μετά από ψηγηματοβολή για να απομακρυνθούν τα σαθρά υλικά και να δημιουργηθεί η κατάλληλη αδρή επιφάνεια, ώστε να υπάρξει καλύτερη πρόσφυση με το νέο υλικό. Το νέο υλικό στερέωσης είναι το ίδιο το τσιμέντο, κονίαμα ή σκυρόδεμα αντίστοιχα. [28]

9.3.ΓΥΑΛΙ

Στην περίπτωση των γυάλινων αντικειμένων που έχουν υποστεί φθορά και θραύση, η εφαρμογή του στερεωτικού γίνεται με ψεκασμό, επάλειψη ή κομπρέσσα, χρήση σύριγγας σε περιοχές που είναι δύσκολο να εισχωρήσει διαφορετικά και στην περίπτωση που το αντικείμενο δεν είναι πολύ σαθρό εφαρμόζεται και στερέωση σε συσκευή κενού. Η τελευταία μέθοδος εφαρμόζεται ειδικά όταν το αντικείμενο δεν είναι πολύ βρεγμένο και περιέχει αέρα ανάμεσα από τα στρώματα των ιριδισμών. Η ελάττωση πίεσης απομακρύνει τον αέρα από τους πόρους και τα τριχοειδή του υλικού, στη συνέχεια τροφοδοτείται το στερεωτικό διάλυμα και με την επαναφορά στην ατμοσφαιρική πίεση εισχωρεί στους πόρους του υλικού με την ταυτόχρονη εξάτμιση του διαλύτη. Η απότομη ελάττωση της πίεσης μπορεί να προκαλέσει θραύση στο υλικό επειδή δημιουργούνται φυσαλίδες αέρα πολύ γρήγορα και η πίεση στη συσκευή κενού δεν πρέπει να γίνει πολύ χαμηλή. [15]

Στις περισσότερες πάντως περιπτώσεις αποφεύγεται η εφαρμογή της μεθόδου του κενού σε γυάλινα αντικείμενα με σαθρή επιφάνεια και η μόνη μέθοδος που μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση αυτή είναι η αυτή με την τοποθέτηση κομπρέσσας. [15]

Τονίζεται ότι καλύτερη στερέωση επιτυγχάνεται όταν εφαρμοστεί από πριν, στην επιφάνεια και τους πόρους, μόνο ο διαλύτης του στερεωτικού και στη συνέχεια εφαρμόζονται διαδοχικά διαλύματα με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε στερεωτικό. Ο διαλύτης που υπάρχει μέσα στους πόρους του υλικού βοηθά τα μόρια της ρητίνης να αποκτήσουν μεγαλύτερη κινητικότητα και διεισδυτικότητα και επί πλέον, επιτυγχάνεται μία ομοιόμορφη κατανομή του στερεωτικού μέσα στη μάζα του υλικού. Επίσης, η χρήση διαλυμάτων με αυξανόμενη συγκέντρωση ή μια ελαφρά θέρμανση του στερεωτικού διαλύματος πριν από τη χρήση, διευκολύνουν τη διάχυση του διαλύματος του στερεωτικού. [15]

Μετά από τη διαδικασία στερέωσης, το γυαλί τοποθετείται σε χαρτί σιλικόνης όπου αφήνεται να στεγνώσει, δηλαδή να εξατμιστεί ο διαλύτης και να παραμείνει η ρητίνη στην επιφάνεια και στους πόρους και η διαδικασία υποβοηθείται με κομμάτια βαμβάκι ή λεπτό ύφασμα. Με τοποθέτηση καλύμματος στο αντικείμενο αποφεύγεται

η επικάλυψη σκόνης στο στερεωτικό υλικό. Γενικά, κατά τη στερέωση πρέπει να αποφεύγονται ιριδισμοί ή γυαλίσματα που οφείλονται στη ρητίνη, ώστε να παραμένει η διαφάνεια του γυάλινου αντικειμένου. [15]

9.4.ΚΕΡΑΜΙΚΑ

Η στερέωση περιλαμβάνει τον εμποτισμό του κεραμικού με το κατάλληλο υλικό στερέωσης, όχι μόνο στο διαβρωμένο τμήμα του αλλά και σε μέρος ή στο σύνολο του υπολοίπου συμπαγούς κομματιού, με σκοπό να βελτιωθεί η συνεκτικότητα, τα μηχανικά χαρακτηριστικά και η συνοχή μεταξύ των φθαρμένων και μη φθαρμένων τμημάτων του. [18]

Παράγοντες που επηρεάζουν το βάθος εισχώρησης του υλικού στερέωσης

Το βάθος εισχώρησης του υλικού στερέωσης μέσα στο κεραμικό εξαρτάται από το βαθμό του πορώδους του κεραμικού και το κρακελάρισμα του υαλώματος, από τις ιδιότητες του χρησιμοποιούμενου υλικού στερέωσης (χημική αντίδραση, μοριακό βάρος, ιξώδες κ.ά.) και από τον τρόπο που εκτελείται η εργασία εμποτισμού. Από την άποψη του πορώδους, η στερέωση μπορεί να επιφέρει μερική ή καθολική πλήρωση των πόρων στο εσωτερικό του κεραμικού.[18]

Θεωρητικά, η στερέωση προβλέπει έναν ικανό περιορισμό στο πορώδες, έτσι ώστε να καθίσταται αδύνατη η εισχώρηση των διαβρωτικών παραγόντων του περιβάλλοντος και επομένως η πραγματοποίηση όλων των διεργασιών φθοράς που σχετίζονται και γίνονται στο εσωτερικό της πορώδους δομής. Γενικά, με τη στερέωση αλλά και την υδροφοβίωση του κεραμικού υλικού, επιδιώκεται να επιτρέπεται μέσα από τους πόρους του στερεωτικού η εξάτμιση του νερού που περιέχεται στους πόρους του κεραμικού υλικού, αλλά να αποφεύγεται η συμπύκνωση του νερού από το περιβάλλον και προς το υλικό. [18]

Ένα σημαντικό πρόβλημα που πρέπει να αποφεύγεται στα στερεωτικά είναι η παρουσία υποπροϊόντων βλαβερών για το κεραμικό υλικό, όπως για παράδειγμα όξινης ή αλκαλικές επικαθίσεις αλλά και διαλυτά άλατα. [18]

9.5.ΞΥΛΟ

Αν το ξύλο έχει ρηγματωθεί, χρησιμοποιούνται διπλά ή τριπλά T ή Π από το ίδιο ξύλο ή από ανοδικά οξειδωμένο και σφραγισμένο κράμα αλουμινίου, που έχει και μεγάλη αντοχή στη διάβρωση, με συντελεστή θερμικής διαστολής παραπλήσιας με του ξύλου. [27]

9.6. ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Για τη στερέωση πετρωμάτων ακολουθείται η γνωστή διαδικασία με τα υπόλοιπα υλικά αλλά τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρούνται κατά τη χρήση στερεωτικού που αποτελείται από δύο ρητίνες, συνήθως ακρυλικές και σιλικόνες. [22]

9.7. ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ

Για τη στερέωση των μνημείων και των έργων τέχνης ακολουθούνται οι παρακάτω τρόποι στερέωσης

Εμβάπτιση του αντικειμένου στο διάλυμα του στερεωτικού υλικού.

Η μέθοδος εφαρμόζεται σε μικρά αντικείμενα και σε περιπτώσεις όπου η επιφάνεια του αντικειμένου είναι σε σχετικά καλή κατάσταση. Το αντικείμενο εμβαπτίζεται ολόκληρο σε ειδική δεξαμενή που περιέχει το διάλυμα του στερεωτικού υλικού, σε πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για να προστατευθεί το αντικείμενο από τυχόν ξυσίματα ή σπασίματα των αποσαθρωμένων τμημάτων της επιφάνειάς του, είναι απαραίτητο να τυλίγεται με κάποιο προστατευτικό υλικό, όπως λεπτό φύλλο ουδέτερου χαρτιού ή κάποιο πανί. [22]

Εφαρμογή του στερεωτικού διαλύματος με επικάλυψη στην επιφάνεια που έχει υποστεί φθορά.

Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται σε περιπτώσεις μεμονωμένων αντικειμένων (γυάλινα αντικείμενα, κεραμικά, μεταλλικές επιφάνειες). Χρησιμοποιούνται ειδικά μαλακά πινέλα. [15]

Εφαρμογή του στερεωτικού διαλύματος με κομπρέσσα που έχει εμποτιστεί με το διάλυμα του στερεωτικού υλικού.

Για την κατασκευή της κομπρέσσας χρησιμοποιείται ουδέτερο χαρτί σε μικρά κομμάτια και όταν αυτή εφαρμοστεί στην επιφάνεια καλύπτεται με φύλλο κάποιου πολυμερούς, που είναι αδρανές στο διαλύτη του στερεωτικού, για να αποφεύγεται η γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη από την κομπρέσσα. Η μέθοδος εφαρμόζεται συνήθως σε επιφάνειες λίγο έως πολύ σαθρές, που αποφεύγεται η απομάκρυνση των διαφόρων αποφλοιώσεων και επιτυγχάνεται η στερέωση τους. Μία βελτίωση της μεθόδου περιλαμβάνει την εφαρμογή της κομπρέσσας επάνω στην επιφάνεια και στη συνέχεια την τροφοδοσία, με αργή ροή, του διαλύματος του στερεωτικού υλικού. [15]

Εφαρμογή του στερεωτικού διαλύματος με ψεκασμό.

Στο σημείο αυτό, ψεκάζεται η επιφάνεια με το στερεωτικό διάλυμα. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σε επιτόπου στερεώσεις και στο εργαστήριο και χαρακτηρίζεται από τη σημαντική εισχώρηση του στερεωτικού στους πόρους του υλικού του αντικειμένου. Ο ψεκασμός γίνεται με ειδική συσκευή πεπιεσμένου αέρα, όπου τροφοδοτείται το στερεωτικό διάλυμα σε διάφορες συγκεντρώσεις. Η πίεση και η ροή του

στερεωτικού διαλύματος ρυθμίζονται κατάλληλα και συνήθως σε σαθρές επιφάνειες εφαρμόζονται χαμηλές πιέσεις, ενώ ο ψεκασμός γίνεται σε κλειστή συσκευή αφενός για να μην εκτινάσσεται το στερεωτικό διάλυμα στη γύρω περιοχή και το χρήστη και αφετέρου για να συλλέγεται και να ανακυκλώνεται το στερεωτικό διάλυμα. [22]

Εφαρμογή του στερεωτικού διαλύματος στην επιφάνεια του αντικειμένου σε κενό αέρα.

Με τη μέθοδο αυτή διευκολύνεται η στερέωση για γυάλινα, κεραμικά και μεταλλικά αντικείμενα καθώς και για αντικείμενα από πετρώματα. Είναι μέθοδος με την οποία επιτυγχάνεται καλύτερη εισχώρηση του στερεωτικού μέσα στους πόρους του υλικού του αντικειμένου. Για τη μέθοδο απαιτείται να υπάρχει, στο χώρο του εργαστηρίου, θάλαμος κενού αέρα με δύο εισόδους, τη μία για την απομάκρυνση του αέρα και την άλλη για την είσοδο του διαλύματος του στερεωτικού. Αρχικά το αντικείμενο, που πρόκειται να στερεωθεί, τοποθετείται μέσα στο θάλαμο κενού και αν μειωθεί η πίεση στα 500 mmHg περίπου τότε ένα μεγάλο μέρος του αέρα, που υπάρχει στους πόρους και ανάμεσα στα διαδοχικά στρώματα της διάβρωσης του γυαλιού, απομακρύνεται. Επομένως, διευκολύνεται ο καλύτερος εμποτισμός με το διάλυμα του στερεωτικού, διότι όταν η πίεση αποκατασταθεί λόγω του κενού που έχει δημιουργηθεί μέσα στους πόρους του υλικού θα έχει αναπτυχθεί πίεση από έξω προς τα μέσα, που ωθεί το διάλυμα του στερεωτικού στο εσωτερικό των πόρων και αυτό συνεχίζεται μέχρι να αποκατασταθεί ισορροπία ανάμεσα στην ασκούμενη από μέσα και από έξω πίεση. Συνολικά, για επαρκή εμποτισμό, απαιτείται το αντικείμενο να αφηθεί για τουλάχιστον 24 ώρες μέσα στο διάλυμα του στερεωτικού. Κατά τη διαδικασία ελάττωσης της πίεσης απαιτείται αυτό να γίνει με αργό ρυθμό και ο χώρος του κενού να μην φθάνει σε πολύ χαμηλή πίεση, διότι και στις δύο περιπτώσεις μπορεί να δημιουργηθούν προβλήματα σε σαθρό υλικό. Ο ρυθμός μεταβολής της πίεσης καθώς και η στιγμιαία τιμή της παρακολουθούνται με την τοποθέτηση μανομέτρου στη συσκευή κενού. [15]



Εικόνα 29: Συσκευή κενού για στερέωση γυάλινου αντικειμένου.[18]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ-ΣΥΜΠΛΗΡΩΣΗ

10.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το στάδιο της συγκόλλησης και της συμπλήρωσης στη συντήρηση των μνημείων και έργων τέχνης σχετίζεται με την αναδιάταξη και την επαναφορά χαμένων τμημάτων από τις επιφάνειες που έχουν υποστεί φθορά και αποσύνθεση.

Ένα βασικό σημείο αποτελούν τα κριτήρια με βάση τα οποία επιλέγεται το συγκολλητικό που θα χρησιμοποιηθεί.

10.1.1.ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΟΥ

Ανάλογα με το είδος και τις ιδιότητες της επιφάνειας(πορώδες, σκληρότητα, αντοχή) αλλά και των τάσεων που πρόκειται να εξασκηθούν μεταξύ των συγκολλημένων θραυσμάτων, επιλέγεται και το κατάλληλο συγκολλητικό. [15]

Το κριτήριο της αντιστρεψιμότητας στη συγκόλληση των θραυσμάτων δεν αποτελεί μόνο ένα ηθικό ζήτημα αλλά και κατ'εξοχήν πρακτικό, διότι τα τυχόν σφάλματα πρέπει να διορθώνονται εύκολα, χωρίς την καταπόνηση του αντικειμένου. [15]

Επίσης, στην επιλογή του συγκολλητικού θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη και η διαφορά στο συντελεστή θερμικής διαστολής-συστολής μεταξύ ρητίνης-συγκολλητικού και της επιφάνειας. Επομένως, σύμφωνα με την ύπαρξη των διαφορών αυτών, οι επιφάνειες θα πρέπει να αποθηκεύονται ή να εκτίθενται σε χώρους που δεν συμβαίνουν μεγάλες αυξομειώσεις θερμοκρασιών. [15]

10.1.2.ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ [15]

Οι περισσότερες παλιές κόλλες βασίζονταν σε σχετικά απλά υλικά, αλλά οι περισσότερες από αυτές είναι δύσχρηστες για ασφαλείς εφαρμογές. Αντίθετα, οι περισσότερες από τις νεώτερες κόλλες βασίζονται σε μείγματα από σύνθετα υλικά, που μπορεί να είναι οργανικά, ανόργανα ή και συνδυασμοί των. Η επιλογή των υλικών αυτών γίνεται έτσι ώστε τα συγκολλητικά να αποκτήσουν τις, κατά το δυνατόν, καλύτερες ιδιότητες συγκόλλησης. Το βασικό όμως συστατικό, που προκαλεί τη συγκόλληση και δημιουργεί τις μηχανικές αντοχές στο σημείο σύνδεσης είναι συνήθως μια οργανική ρητίνη, αλλά μπορεί να είναι επίσης ένα ελαστικό, μια ανόργανη ένωση ή ένα φυσικό προϊόν. Τα άλλα συστατικά που περιέχονται στην κόλλα εξυπηρετούν συνήθως κάποιους άλλους σκοπούς και αυτά μπορεί να είναι:

Διαλύτες

Αυτοί αποτελούν το διαλυτικό συστατικό για τα άλλα συγκολλητικά συστατικά και παράλληλα δημιουργούν την επιθυμητή ρευστότητα στην κόλλα, η οποία εξασφαλίζει μια ενιαία διασπορά του συγκολλητικού επάνω στις προς συγκόλληση επιφάνειες. Παράλληλα, βέβαια, διάφορες υγρές ρητίνες προστίθενται στο μίγμα για να επιτευχθεί η επιθυμητή ρευστότητα.

Καταλύτες και σκληρυντές

Αυτοί είναι συστατικά που βοηθούν την διαδικασία της συγκόλλησης. Οι σκληρυντές επιδρούν με χημική σύνδεση με το συγκολλητικό υλικό και βασίζονται σε μια ποικιλία υλικών, όπως μονομερή, πολυμερή καθώς και μείγματα τους. Η αναλογία του συγκολλητικού με τον σκληρυντή εξαρτάται άμεσα από τις φυσικές ιδιότητες της κόλλας και μπορεί να ποικίλλει σε ένα μικρό φάσμα τιμών. Έτσι π.χ. τα πολυαμίδια ενώνονται χημικά με τις εποξικές ρητίνες και σχηματίζουν ένα έντονα στερεοποιημένο προϊόν. Οι καταλύτες, που κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραμένουν αναλλοίωτοι, λειτουργούν βοηθώντας τις θερμοπλαστικές ρητίνες για τη μείωση του χρόνου συγκόλλησης και την αύξηση των διασταυρώσεων μέσα στο μόριο του συνθετικού πολυμερούς. Σαν καταλύτες χρησιμοποιούνται διάφορα οξέα, βάσεις, άλατα, ενώσεις του θείου και υπεροξειδία και αντίθετα με τους σκληρυντές απαιτούνται μικρές ποσότητες για την επίδραση στην διαδικασία της συγκόλλησης.

Επιταχυντές, σταθεροποιητές και επιβραδυντές.

Αυτές οι ουσίες ελέγχουν την ταχύτητα της διαδικασίας συγκόλλησης. Ο επιταχυντής είναι ένα συστατικό που επιταχύνει την διαδικασία συγκόλλησης με την καταλυτική ένωση του με το συγκολλητικό υλικό. Ο σταθεροποιητής σταματά τη διαδικασία συγκόλλησης, μετά την επιβράδυνση που προκαλεί ο επιβραδυντής και παράλληλα παρατείνει την αποθήκευση και την εργάσιμη ζωή μιας κόλλας.

Μετατροπείς

Οι μετατροπείς είναι ουσίες που προστίθενται στο συγκολλητικό μείγμα για να αλλάξουν τις ιδιότητες του συγκολλητικού, που έχει στερεοποιηθεί, σε σχέση με

εκείνες που δίνει ο κατασκευαστής. Οι μετατροπείς περιλαμβάνουν fillers, extenders, αραιωτικά, πλαστικοποιητές, σταθεροποιητές ή υγραντικά αντιδραστήρια και το κάθε υλικό από τα προηγούμενα χρησιμοποιείται για ειδική χρήση.

Τα fillers (πληρωτικά υλικά) είναι μη συγκολλητικά υλικά που βελτιώνουν τις συνθήκες συγκόλλησης, την σταθερότητα του συγκολλητικού, την αντοχή καθώς και άλλες ιδιότητες του συγκολλητικού υλικού. Τα υλικά αυτά είναι συνήθως, σκόνη ξύλου, διοξείδιο του πυριτίου, τριοξείδιο του αργιλίου, οξείδιο του τιτανίου, σκόνες μετάλλων, σκόνες διαφόρων αργίλων, σκόνες σχιστολίθων, σκόνη οξειδίου του ασβεστίου και ίνες γυαλιού. Μερικά fillers λειτουργούν και σαν extenders.

Τα extenders (βελτιωτικά της καλυπτικότητας του πολυμερούς) είναι υλικά τα οποία έχουν συνήθως συγκολλητικές ιδιότητες και προστίθενται στο συγκολλητικό μείγμα για να μειώσουν τη συγκέντρωση των άλλων συγκολλητικών και επομένως το κόστος της κόλλας. Τα extenders έχουν συχνά θετικό χαρακτήρα στις μετατροπές των φυσικών χαρακτηριστικών της κόλλας με την δημιουργία οπλισμού στην ρητίνη, η οποία σε άλλες περιπτώσεις έχει μικρές μηχανικές αντοχές. Κοινά extenders είναι τα άλευρα, η διαλυτή λιγνίνη και οι κονιοποιημένες συνθετικές ρητίνες.

Τα αραιωτικά είναι γενικά διάφορα πτητικά υγρά, τα οποία προστίθενται σε ένα συγκολλητικό για να μετατρέψουν τη συνοχή και τις ιδιότητες συγκόλλησης του συγκολλητικού.

Οι πλαστικοποιητές προστίθενται στο συγκολλητικό μείγμα για να δημιουργήσουν στη σύνδεση μια ελαστικότητα και μια εκτατότητα. Επίσης οι πλαστικοποιητές μπορούν να ελαττώσουν τη ρευστότητα κατά την τήξη σε διάφορες κόλλες που ενεργοποιούνται με τη θερμοκρασία ή να χαμηλώσουν την ελαστικότητα μιας στερεοποιημένης κόλλας.

Οι σταθεροποιητές προστίθενται σε ένα συγκολλητικό για να αυξήσουν την ανθεκτικότητα του ενάντια σε διάφορες συνθήκες όπως φως, θερμότητα, ακτινοβολίες κ.λπ..

Τα υγραντικά μέσα δημιουργούν διεπιφανειακή επαφή μεταξύ κόλλας και επιφανειών συγκόλλησης με την αύξηση της ύγρανσης και των επεκτατικών ιδιοτήτων του συγκολλητικού υλικού.

10.1.3.ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ [15]

Υπάρχουν πολλοί τύποι συγκολλητικών που χρησιμοποιούνται και επομένως πολλά συστήματα ταξινόμησης τους.

Η κύρια ταξινόμηση βασίζεται στην *τελική εφαρμογή και χρήση* τους, όπως π.χ. υπάρχουν κόλλες για συγκόλληση μετάλλου με μέταλλο, κόλλες για τη συγκόλληση ξύλου, κόλλες γενικής χρήσης, κόλλες για συγκόλληση χαρτιού κ.λπ.. Αυτή η ταξινόμηση είναι πολύ γενική και όχι τόσο εξειδικευμένη, διότι διάφορες κόλλες που έχουν εφαρμογή σε ειδικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε διάφορα άλλα.

Εκτός από την προηγούμενη κατάταξη, οι κόλλες μπορούν να τοποθετηθούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με *τη φυσική μορφή, τη χημική σύσταση, τον τρόπο εφαρμογής και διάφορους παράγοντες της διαδικασίας συγκόλλησης, όπως την*

ικανότητα πήξης και την καταλληλότητα για τις διάφορες απαιτήσεις του άμεσου ή έμμεσου περιβάλλοντος.

Επίσης υπάρχουν και κάποιες άλλες μορφές ταξινόμησης που προκύπτουν από τις τεχνολογίες της κόλλας:

1. **Θερμοκρασία συγκόλλησης.** Σύμφωνα με τη θερμοκρασία συγκόλλησης τα συγκολλητικά κατατάσσονται:
 - Στις κόλλες που συγκολλούν σε ψυχρό περιβάλλον, με θερμοκρασίες μικρότερες από 20 °C.
 - Στις κόλλες που συγκολλούν σε θερμοκρασία δωματίου, με θερμοκρασίες μεταξύ 20 και 30 °C.
 - Στις κόλλες που συγκολλούν σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, μεταξύ 31 και 100°C.
 - Στις κόλλες που συγκολλούν σε θερμό περιβάλλον, με θερμοκρασίες πάνω από τους 100 °C.

2. **Προέλευση.** Σύμφωνα με την προέλευση τους οι κόλλες μπορούν να καταταγούν σε φυσικές και σε συνθετικές.

A.Φυσικά

α . Ζωϊκά.

- Λευκώματα.
- Ψαρόκολλα.
- Κουνελόκολλα.
- Καζείνη
- Γομμαλάκκα.
- Κερί.

β. Φυτικά.

- Φυσικές ρητίνες, όπως αραβική γόμα, κολοφώνιο, τραγάκανθο, βάλσαμο του Καναδά κ.λπ..
- Λάδια και κεριά, όπως κερί carnauba και σπορέλαια.
- Πρωτεΐνες, όπως soya.
- Υδατάνθρακες, όπως άμυλο.

γ. Ορυκτολογικής προέλευσης.

- Ανόργανα, όπως πυριτικά, φωσφορικά, λιθάργυρος, οξειδίο του μαγνησίου, θείο κ.λπ..
- Κεριά ορυκτής προέλευσης, όπως παραφίνη.
- Ρητίνες ορυκτής προέλευσης, όπως κοπάλιο και ήλεκτρο (κεχριμπάρι).

δ. Ελαστομερή.

- Φυσικό ελαστικό και διάφορα παράγωγα όπως χλωριωμένο ελαστικό, ελαστικό με κυκλικούς υδρογονάνθρακες και υδροχλωριωμένο ελαστικό.

2. *Συνθετικά.*

α. Ελαστομερή.

☞ Συνθετικά ελαστικά και διάφορα παράγωγα, όπως βουτύλια, πολυισοβουτυλένια, πολυβουταδιένια και μίγματα (στυρόλιο και ακρυλινιτρίλια), πολυϊσοπρένια, πολυχλωροπρένια, πολυουρεθάνες, σιλικόνες, πολυσουλφίδια και πολυολεφίνες (αιθυλενοβινυλοχλωρίδιο, αιθυλενοπροπυλένιο).

☞ Βελτιωμένα ελαστικά.

β. Θερμοπλαστικά.

☞ Παράγωγα κυτταρίνης, όπως οξικά, οξικά - βουτυρικά, καπρικά, νιτρικά, μεθυλοκυτταρίνη, υδροξυαιθυλοκυτταρίνη, αιθυλοκυτταρίνη, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη.

☞ Βινυλικά πολυμερή και συμπολυμερή, όπως οξικό πολυβινύλιο, πολυβινυλική αλκοόλη, πολυβινυλική ακετάλη, πολυβινυλοχλωρίδιο και πολυβινυλοακυλοαι-θέρες.

☞ Πολυεστέρες κορεσμένοι, όπως πολυστυρόλιο και πολυαμίδια (nylon).

☞ Πολυακρυλικά, όπως μεθακρυλικά και ακρυλικά πολυμερή, κυανοακρυλικά και ακρυλαμίδια.

☞ Πολυαιθέρες, όπως πολυυδροξυαιθέρες και πολυφαινολικοί αιθέρες.

γ. Θερμοσκληρυνόμενα.

☞ Αμινοπλαστικά, όπως φορμαλδεύδες ουρίας και μελαμίνης.

☞ Εποξειδικά, όπως εποξειδικά πολυαμίδια, εποξειδική πίσσα, εποξειδικά πολυσουλφίδια και εποξειδικά nylon.

☞ Φαινολικές ρητίνες, όπως φορμαλδεύδες φαινόλης, φαινολικά νιτρίλια, φαινολικά νεοπρένια και φαινολικά εποξειδικά.

☞ Πολυεστέρες ακόρεστοι.

☞ Πολυαρωματικά, όπως πολυαμίδια, πολυβενζιμιδαζόλες, πολυβενζοτριαζόλες και πολυφαινυλένια.

3. *Μέθοδος συγκόλλησης.* Οι κατηγορίες που προκύπτουν από τη φυσική κατάσταση που επικρατεί κατά την συγκόλληση είναι οι κόλλες που

ενεργοποιούνται με πίεση, οι κόλλες που ενεργοποιούνται με τήξη λόγω θερμοκρασίας, οι κόλλες που ενεργοποιούνται με χημική διαδικασία και οι κόλλες που ενεργοποιούνται με την εξάτμιση του διαλύτη.

4. **Δομικές και μη δομικές κόλλες.** Η κατάταξη σύμφωνα με αυτές τις έννοιες είναι λίγο έως πολύ αυθαίρετη, διότι δεν υπάρχει ακριβής ορισμός του "δομικού" σύμφωνα με την ορολογία αντοχών του συγκολλητικού υλικού. Απλά μια κόλλα ονομάζεται δομική όταν χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις μεγάλων συγκεντρώσεων βάρους με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων μηχανικών τάσεων. Αντίθετα, μια κόλλα χαρακτηρίζεται σαν μη δομική όταν δεν μπορεί να αντέξει μεγάλα βάρη και χρησιμοποιείται περισσότερο για να συνδέσει τα κομμάτια ενός αντικειμένου ή όταν απαιτείται μια προσωρινή συγκόλληση. Ειδικότερα όταν μια κόλλα αντέχει σε μηχανικές τάσεις μεγαλύτερες από 10 M Pa σε θερμοκρασία δωματίου, τότε αυτή η κόλλα μπορεί να χαρακτηριστεί σαν δομική κόλλα.
5. **Δεκτικότητα.** Σύμφωνα με την δεκτικότητα, οι διάφορες κόλλες κατατάσσονται ανάλογα με την αντοχή τους σε διάφορους παράγοντες του περιβάλλοντος όπως θερμοκρασία, υγρασία, υπεριώδεις ακτίνες και μικροοργανισμούς.

Τελικά η κύρια ταξινόμηση, που υιοθετήθηκε από το British Standards Institution, κατατάσσει τις κόλλες σύμφωνα με το χημικό τύπο του κύριου συστατικού από το οποίο είναι κατασκευασμένη η κόλλα. Επίσης, στην προηγούμενη κατάταξη λαμβάνονται υπόψη και διάφοροι συντελεστές που αφορούν και ενδιαφέρουν τον χρήστη. Τέτοιοι συντελεστές είναι ο τύπος του υλικού, οι συνθήκες περιβάλλοντος, διάφορα χαρακτηριστικά της διαδικασίας συγκόλλησης και τελικά, η συνολική απόδοση που προσδίδει στη χρήση της κόλλας οικονομικό πλεονέκτημα.

10.2.ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ- ΣΥΜΠΛΗΡΩΣΗ ΣΤΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

Δόκιμη μέθοδος κάλυψης της ρωγμής για τις μεταλλικές επιφάνειες έχει προταθεί η ακόλουθη:

Σε μικρό μέρος δείγματος του έργου, με ατομική απορρόφηση με EPMA ή με μια μη καταστρεπτική μέθοδο (οπτικές ίνες), ακτινανάλυση, XRD, XRF, UV, IR κ.λ.π., καθορίζεται η σύσταση του κράματος. Αν δεν υπάρχει στο εμπόριο, παρασκευάζεται το ίδιο κράμα, με μορφή ελάσματος μικρού πάχους (1mm), καθώς και ένα διάλυμα που περιέχει τα ίδια συστατικά, στην ίδια αναλογία. Αν η ρωγμή είναι διαμετρής, γραφιτώνεται με αδιάβροχο χαρτί ή χαρτόνι ή πλαστικό, με τρίψιμο της επιφάνειας με σκόνη γραφίτη, ή με γραφίτωση σε κενό και στη συνέχεια, επιτυγχάνεται συγκόλληση με ευδιάλυτη (όχι σε νερό) κόλλα στο πίσω μέρος της ρωγμής. Αν η ρωγμή δεν είναι διαμετρής, δεν απαιτείται αυτή η διαδικασία. Και στις δύο

περιπτώσεις, τα τοιχώματα της ρωγμής καθαρίζονται με αραιό υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα, αν το μέταλλο είναι διαλυτό σε αυτό. Γύρω από τη ρωγμή, δημιουργείται μια λεκάνη από κερί που πλάθεται με το χέρι και στον πυθμένα της υπάρχει μόνο η ρωγμή. Στη ρωγμή τοποθετείται σκόνη από το μέταλλο ή το κράμα κατασκευής. [7]

Μέσα στη λεκάνη τοποθετείται το διάλυμα και ένα ηλεκτρόδιο από το έλασμα που κατασκευάστηκε, και διοχετεύεται συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα, με θετικό πόλο το ηλεκτρόδιο και αρνητικό πόλο το έργο. Η επαφή του αρνητικού πόλου με το έργο μπορεί να γίνει σε οποιοδήποτε αγωγιμοποιημένο σημείο του. Έτσι, αποτίθεται μεταλλικό κράμα στη ρωγμή, που συνδέει τους κόκκους της σκόνης μεταξύ τους, αλλά και με τα τοιχώματα της ρωγμής. Η ηλεκτρόλυση συνεχίζεται μέχρι να καλυφθεί όλο το πάχος τους μετάλλου κατασκευής. Αν σε ορισμένα σημεία το πάχος ξεπεραστεί, το υλικό που περισσεύει εξαλείφεται μηχανικά. Το τμήμα αυτό, μετά την αφαίρεση του διαλύματος και του κεριού, πλένεται με απιονισμένο νερό, οινόπνευμα και ακετόνη και πατινάζεται, ώστε να αποκτήσει την ίδια απόχρωση με το υπόλοιπο έργο. [7]

Με τη μέθοδο αυτή, μπορεί να καλυφθεί οποιαδήποτε ρωγμή, σε οποιαδήποτε θέση και για οποιοδήποτε κατασκευαστικό μέταλλο ή κράμα. [7]

10.3.ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ-ΣΥΜΠΛΗΡΩΣΗ ΣΤΙΣ ΓΥΑΛΙΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

[15]

Αναφέρονται τρεις τρόποι συγκόλλησης του γυαλιού και η επιλογή εξαρτάται από το μέγεθος των θραυσμάτων, το πλάτος τους, το είδος καθώς και την κατάσταση του γυαλιού:

α. Ανάταξη των γυάλινων κομματιών και συναρμολόγηση τους με κόλλα νιτρικής κυτταρίνης (π.χ. UHU Hart, HMG, Durafix). Τα κομμάτια συγκολλώνται ένα - ένα με κόλλα νιτρικής κυτταρίνης και τα συγκολλημένα κομμάτια υποστηρίζονται με αυτοκόλλητη ταινία ή μέσα σε αμμοδόχο, τοποθετώντας χαρτοβάμβακα ανάμεσα στο γυαλί και την άμμο. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε αρχαιολογικό γυαλί αλλά όταν υπάρχει στην επιφάνεια του απολέπιση, ευαίσθητη διακόσμηση ή ανάγλυφη επιφάνεια δεν χρησιμοποιείται αυτοκόλλητη ταινία παρά μόνο η αμμο-δόχος.

β. Ανάταξη και ταυτόχρονη συγκράτηση των κομματιών μεταξύ τους με λωρίδες "magic tape", προσωρινά. Ακολουθεί η συγκόλληση με μια κατάλληλα επιλεγμένη ρητίνη. Τα κομμάτια συναρμολογούνται με λεπτές ταινίες αυτοκόλλητες, τοποθετημένες εναλλάξ στις δύο επιφάνειες του γυαλιού κατά μήκος της ρωγμής και κάθετα σ'αυτήν. Όταν ολοκληρωθεί η συναρμολόγηση τοποθετείται στις ρωγμές μια ρευστή εποξειδική ή άλλου είδους κόλλα με τη βοήθεια ενός αιχμηρού εργαλείου και αφήνεται να ρέει μέσα στη ρωγμή με τριχοειδή εισχώρηση. Η κόλλα που περισσεύει απομακρύνεται μετά από 24 ώρες, όταν θα έχει στερεοποιηθεί αρκετά, με ελαφρό τίναγμα της σπάτουλας ή με βαμβάκι που έχει μόλις υγρανθεί σε ασετόν. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε διαφανές άχρωμο γυαλί με υγιή επιφάνεια και σε λεπτά γυαλιά που συναρμολογούνται από πολλά κομμάτια.

γ. Ανάταξη και προσωρινή συγκράτηση των κομματιών με σταγόνες κυανοακρυλικής ρητίνης (π.χ. Loctite, Eastman, Permabond). Ακολουθεί η συγκόλληση τους με μια κατάλληλα επιλεγμένη ρητίνη. Η μέθοδος εφαρμόζεται όταν δεν μπορεί το αντικείμενο να συναρμολογηθεί με αυτοκόλλητη ταινία και χρησιμοποιούνται σταγόνες κυανοακρυλικής κόλλας στην άκρη κάθε ρωγμής για να το συγκρατήσουν κατά την τοποθέτηση της εποξειδικής ή άλλου είδους κόλλας.

10.4.ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ-ΣΥΜΠΛΗΡΩΣΗΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Η εργασία ξεκινάει με την εύρεση της θέσης και της σειράς συγκόλλησης των σωζόμενων θραυσμάτων, που συγκρατούνται πρόχειρα με χαρτοταινία. Η συγκόλληση ξεκινάει από τη βάση του αγγείου και προς τα επάνω προχωρώντας περιμετρικά. [18]

Παρατηρήθηκε ότι μεγάλες ενότητες συγκολλημένων θραυσμάτων δεν αρμόζουν στο τέλος εμφανίζοντας διευρυμένους αρμούς. Το ίδιο συμβαίνει και αν οι επιφάνειες θραύσης δεν είναι απόλυτα καθαρές από επικαθίσεις ή υπολείμματα κόλλας και δεν πιστούν τα θραύσματα, ώστε να βγει η περίσσεια της κόλλας από τα πλάγια των ενώσεων.[18]

Τα συγκολλημένα θραύσματα τοποθετούνται σε δοχείο με άμμο για σταθερή στήριξη τους μέχρι να στερεοποιηθεί η κόλλα και με την ένωση σε οριζόντια θέση, ώστε το βάρος του υπερκείμενου κομματιού να εξασφαλίζει κάποια πίεση και ακινησία. Στη φάση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και κολλητική ταινία, η οποία όμως πρέπει να αφαιρεθεί αμέσως μετά, γιατί μπορεί να λεκιάσει το κεραμικό. Τυχόν σφάλματα κατά τη συγκόλληση διορθώνονται εύκολα με εμποτισμό κατά μήκος των εξωτερικών πλευρών της ένωσης με ακετόνη και με τον ίδιο διαλύτη αφαιρούνται πλήρως τα υπολείμματα κόλλας από τις επιφάνειες σύνδεσης. [18]

Στη συνέχεια, ακολουθεί η συμπλήρωση των οριστικά χαμένων τμημάτων ενός αγγείου η οποία είναι συχνά επιθυμητή, ή και απαραίτητη για διάφορους λόγους, όπως αισθητικής, στατικής και ενίσχυσης του αγγείου και για να υπάρχει δυνατότητα ανάγνωσης και κατανόησης του σχήματος από τον επισκέπτη του μουσείου.[18]

Γίνεται είτε με εύπλαστα υλικά, που προσαρμόζονται στο σχήμα των κομματιών που λείπουν είτε επίσης με υλικά σε ρευστή μορφή, που στερεοποιούνται μέσα σε καλούπια-αποτυπώματα των τμημάτων που ήδη υπάρχουν. [18]

Το συνηθέστερο και πιο παλιό υλικό συμπλήρωσης για τις τερρακότες και τα earthenwares είναι η γύψος καλλιτεχνίας. Η γύψος καλλιτεχνίας, ονομάζεται και Plaster of Paris και είναι ο ημιυδρίτης του θειικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) που παράγεται με κονιοποίηση της ορυκτής γύψου, που βρίσκεται άφθονη στην περιοχή γύρω από το Παρίσι και έχει δώσει το όνομα της. στο υλικό. Η γύψος έχει παρόμοιο

πορώδες και ειδικό βάρος περίπου $2,32 \text{ gr/cm}^3$, που είναι ίδιο με τα αρχαιολογικά κεραμικά. [18]

Η γύψος είναι διεθνώς διαθέσιμο υλικό σε διάφορες ποσότητες, φθινό, εύχρηστο, που στερεοποιείται γρήγορα και μπορεί να δουλευτεί με πολλούς τρόπους, όπως καλούπι, γλυπτές λεπτομέρειες με χάραξη, λείανση με γυαλόχαρτο, χρωματισμός κ.λπ.. Διαστέλλεται ελαφρά όταν στερεοποιείται 1-2%, ανάλογα με την ποιότητα και το μίγμα, αλλά αφού σκληρυνθεί, είναι πρακτικά αδρανές υλικό.[18]

Το μειονέκτημα που παρουσιάζει η γύψος καλλιτεχνίας είναι ότι είναι σημαντική πηγή διαλυτών θεικών αλάτων, τα οποία εισχωρούν στους πόρους και τα τριχοειδή του κεραμικού υλικού, όπου με τις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας κρυσταλλώνονται και προκαλούν διάβρωση. Για να αποφευχθεί αυτό το φαινόμενο, όπως τονίσθηκε, η περιοχή της συμπλήρωσης που πρόκειται να έλθει σε επαφή με τη γύψο μονώνεται με διαδοχικές επαλείψεις με αραιό διάλυμα Paraloid B72 σε ακετόνη. [18]

Τέλος θα πρέπει να τονισθεί ότι η γύψος καλλιτεχνίας δεν ενδείκνυται για τις συμπληρώσεις κεραμικών αντικειμένων που είναι εκτεθειμένα σε εξωτερικούς χώρους, διότι διαλύεται σχετικά γρήγορα με το νερό της βροχής (διαλυτότητα γύψου 0,241 gr σε 100 ml νερού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος). [18]

Άλλα εμπορικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται για τη συμπλήρωση κεραμικών ή ανακατασκευή πλαστικών τμημάτων, βασίζονται στο θεικό ασβέστιο, όπως η *Polyfilla* ή *Hydrocal*. Είναι χρήσιμα, γιατί παρασκευάζονται σε πολύ, δεν συστέλλονται, περιέχουν πληρωτικά υλικά και έχουν μεγαλύτερο χρόνο εργασιμότητας από τη γύψο. Επειδή η βάση τους είναι η γύψος, μαλακώνουν και αφαιρούνται σχετικά εύκολα με νερό. Υπάρχουν δύο είδη *Polyfilla*; αρχικά η *Fine surface*, που είναι κατάλληλη για συμπληρώσεις ρωγμών σε μικρά κεραμικά αντικείμενα που εκτίθενται σε εσωτερικούς χώρους και στη συνέχεια η *Exterior* που είναι μια σχετικά καλή λύση για συμπληρώσεις κεραμικών αντικειμένων που εκτίθενται στη συνέχεια σε εξωτερικούς χώρους. [18]

10.5.ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ- ΣΥΝΔΕΣΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Για τη σύνδεση των αποκολλημένων κομματιών της πέτρας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε κάποιο συγκολλητικό μόνο του είτε διάφορα στηρίγματα, μαζί με το συγκολλητικό. Η χρήση μεταλλικών συνδέσμων για τη στήριξη της συγκόλλησης είναι πολύ παλιά μέθοδος και το υλικό που χρησιμοποιήτο συχνά ήταν ο σίδηρος, με το μειονέκτημα όμως της εύκολης και γρήγορης οξειδωσής του. Οι σύνδεσμοι από ορείχαλκο και μπρούντζο οξειδώνονται επίσης με την πάροδο του χρόνου. Τα τελευταία χρόνια, προτιμάται η χρήση μετάλλων, όπως τιτανίου ή

ανοξειδωτου χάλυβα, που δεν οξειδώνονται και επομένως προσδίδουν μεγαλύτερη σταθερότητα στο πέτρινο υλικό και στη συγκόλληση. [22]

Βέβαια, η εισαγωγή των συνδέσμων στο εσωτερικό της πέτρας είναι επέμβαση αρκετά επώδυνη για το ίδιο το υλικό, αφού πρέπει να ανοιχθούν οπές στις δύο επιφάνειες συγκόλλησης. Όταν είναι δυνατό αποφεύγονται τέτοιου είδους επεμβάσεις και προτιμάται η χρήση συγκολλητικών, χωρίς συνδέσμους. Συχνά, σε περιπτώσεις συγκόλλησης πορώδων υλικών με μέτρια μηχανική αντοχή, απαιτείται να προηγηθεί στερέωση με το ίδιο το υλικό που χρησιμοποιείται για συγκόλληση, έτσι ώστε να επιτευχθεί καλή διείσδυση του συγκολλητικού ανάμεσα στις δύο επιφάνειες προς συγκόλληση. Συνήθως, χρησιμοποιούνται κονιάματα αλλά και συνθετικές ρητίνες με τις εποξειδικές να χρησιμοποιούνται περισσότερο. [22]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11. ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

11.1.ΓΕΝΙΚΑ

Η προστασία των μνημείων αποτελεί το τελευταίο στάδιο της επιφανειακής συντήρησης, εξίσου σημαντικό με τα άλλα.

Αυτή επιτυγχάνεται μέσω επιστρώσεων χρωμάτων αλλά και διαφόρων συνθετικών υλικών στερέωσης και συγκόλλησης.

Οι χημικές ενώσεις που παρέχουν χρώση (colorants) είναι ουσίες οι οποίες, όταν μεταφέρονται σ'ένα υπόστρωμα, οδηγούν σε εκλεκτική ανάκλαση (reflection) ή διαπερατότητα (transmission) του προσπίπτοντος φωτός. Διακρίνονται στα πιγμέντα και στις χρωστικές.



Σχήμα 1 : Κατάταξη χρωστικών ενώσεων.

11.1.1.ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Οι χρωστικές (dyes) είναι διαλυτές απ'ευθείας ή κατά τη διάρκεια της εφαρμογής τους. Παραμένουν στο υπόστρωμα με απορρόφηση ή διάλυση ή μηχανική κατακράτηση ή με χημικούς δεσμούς, π.χ. ιοντικούς, ομοιοπολικούς, ημιπολικούς. Πολλές φορές για τις χρωστικές χρησιμοποιείται ο όρος "χρώματα". [15]

Οι χρωστικές, που είναι υδατοδιαλυτές, μπορούν να μετατραπούν με απλές χημικές αντιδράσεις (π.χ. σχηματισμό αλάτων ή συμπλοκών) σε δυσδιάλυτες στο νερό ενώσεις. Τα προϊόντα αυτά ονομάζονται λακκοχρώματα (toners) και προορίζονται για εφαρμογές, ανάλογες εκείνων των πιγμέντων και όχι των υδατοδια-λυτών χρωστικών από τις οποίες προέρχονται. [15]

Τα λακκοχρώματα χωρίζονται σε δύο ομάδες, ανάλογα με το αν στο τελικό προϊόν υπάρχει ή όχι ένα αδρανές απορροφητικό υλικό που θα αποτελεί ένα αναπόσπαστα συνδεδεμένο τμήμα τους. [15]

Τα λακκοχρώματα έχουν μεγάλη χρωστική ικανότητα, είναι λαμπερά και έχουν καλή καλυπτική ικανότητα, αντοχή στη θέρμανση και τους διαλύτες. Οι αντοχές στο φως δεν είναι πάντοτε ικανοποιητικές και είναι ευαίσθητες στα αλκάλια. Ο όρος "χρώματα" χρησιμοποιείται επίσης στο εμπόριο για να χαρακτηρίσει τα χρώματα επιφανειών. [15]

Σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ 547, σαν χρώμα επιφάνειας, ορίζεται ένα προϊόν σε υγρή ή στερεή μορφή (σκόνη), που περιέχει πιγμέντα και το οποίο, όταν εφαρμόζεται στην προς βαφή επιφάνεια, σχηματίζει αδιαφανή υμένα με διακοσμητικές, προστατευτικές ή ειδικές τεχνικές ιδιότητες. [15]

Τα κύρια συστατικά των χρωμάτων επιφάνειας είναι:

- α. τα πιγμέντα μαζί με τα πληρωτικά υλικά,
- β. τα συνδετικά μέσα και
- γ. οι διαλύτες μαζί με τα αραιωτικά. [15]

Η διαφορά μεταξύ χρώματος και πιγμέντου είναι περισσότερο τεχνολογική. Μια χρωστική ουσία διαλύεται στο μέσο της εφαρμογής της, ενώ το πιγμέντο πρέπει να είναι αδιάλυτο. Δεν μπορούμε να χαρακτηρίσουμε ένα προϊόν σαν χρωστική ή πιγμέντο εάν δεν γνωρίζουμε τη διαλυτότητα του στο μέσο της εφαρμογής του. Είναι δυνατό το ίδιο προϊόν να θεωρηθεί χρωστική ή πιγμέντο ανάλογα με το μέσο στο οποίο θα διαλυθεί.

11.1.2.ΠΙΓΜΕΝΤΑ

Σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ 547 πιγμέντο είναι μια χρωστική ύλη, γενικά σε μορφή λεπτών σωματιδίων, φυσική ή συνθετική, ανόργανη ή οργανική πρακτικά αδιάλυτη στο φορέα, στον οποίο διασπείρεται, που χρησιμοποιείται για τις οπτικές, προστατευτικές ή διακοσμητικές της ιδιότητες. [15]

Δηλαδή το πιγμέντο χρησιμοποιείται σε ανάμιξη με άλλες ουσίες για την επικάλυψη επιφανειών (δομικών υλικών, ξύλου, μετάλλων, πολυμερών, υφασμάτων κ.λπ.) προσφέροντας χρωματισμό, διαφάνεια, σκληρότητα, αντισκωριακές, αντιδιαβρωτικές και άλλες προστατευτικές ιδιότητες, π.χ. καλύτερη αντοχή στις επιδράσεις του

περιβάλλοντος, καλή ροή μίγματος κ.λπ.. Επίσης, κατά τη διασπορά του στη μάζα διαφόρων υλικών, π.χ. πλαστικών, ελαστικών, σαπώνων κ.λπ., προκαλεί το χρωματισμό τους. [15]

Η σύνδεση του πιγμέντου με την προς κάλυψη επιφάνεια γίνεται με την βοήθεια κατάλληλων ουσιών, των συνδετικών μέσων που δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη χημικής συγγένειας. [15]

11.2.ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ

3 Οργανικά-ανόργανα

Τα **οργανικά πιγμέντα** από χημικής πλευράς ανήκουν στις ίδιες κατηγορίες με τις οργανικές χρωστικές και οι διαφορές που παρουσιάζουν είναι ελάχιστες. Η κατάταξη τους από χημικής πλευράς ακολουθεί ακριβώς τους ίδιους κανόνες. [15]

Οργανικά

Τα οργανικά πιγμέντα, που είναι οργανικές ενώσεις, διακρίνονται σε φυσικά (ζωϊκά-φυτικά) και σε συνθετικά. [18]

Φυσικά πιγμέντα

Τα φυσικά πιγμέντα προέρχονται από φυτά ή έντομα και έχουν χρησιμοποιηθεί σαν βαφές υφασμάτων ή σαν λάκκες σε πίνακες ζωγραφικής ή σε χειρόγραφα. Οι χρωστικές αυτές ταξινομούνται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες:

- τις κόκκινες,
- τις κίτρινες,
- τις μπλε,
- τις καφέ

και τα υπόλοιπα χρώματα προκύπτουν, από τα μίγματα τους. [18]

Οι έγχρωμες οργανικές ενώσεις που συνθέτουν τις φυσικές οργανικές χρωστικές περιέχουν στο μόριο τους αρωματικούς δακτυλίους, διάφορες άλλες χρωμοφόρες ομάδες όπως καρβονύλια, νιτροομάδες, διαζωικές ομάδες καθώς και αυξόχρωμες ομάδες όπως υδοξύλια, αιθερομάδες και αμινομάδες. [18]

Οι κόκκινες χρωστικές είναι διάφορα μίγματα ανθρακινονών.

Η χρωστική garance, που είναι μια κόκκινη χρωστική και προέρχεται από τις ρίζες του δένδρου *Rubia tinctorum*, είναι μίγμα αλιζαρίνης και πορφυρίνης. [18]

Η χρωστική cochenille, που προέρχεται από ένα έντομο που ζει σε ένα κάκτο του Μεξικού, περιέχει κυρίως καρμινικό οξύ. [18]

Η πιο συνηθισμένη μπλε χρωστική είναι το indigo, που έχει χρησιμοποιηθεί είτε σαν βαφή είτε σαν χρωστική σε ελαιογραφίες και υδατογραφίες. [18]

Οι κίτρινες χρωστικές είναι παράγωγα της φλαβόνης. [18]

Οι κυριότερες καφέ και μαύρες χρωστικές είναι οι τανίνες, που όταν συνδυάζονται με τον σίδηρο δίνουν σκουρόχρωμες αποχρώσεις. Αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί σαν χρωστικές στα μελάνια και στις βαφές. Τόσο τα νήματα μαλλιού που έχουν βαφεί με ενώσεις σιδήρου-τανίνης όσο και τα χαρτιά που έχουν γραφεί με μαύρο μελάνι, παρουσιάζουν τα ίδια φαινόμενα φθοράς. Αυτή η φθορά αποδίδεται αόριστα στην "οξύτητα", γιατί τόσο τα μελάνια όσο και τα υγρά βαφής των μαλλιών είναι σχετικά όξινα. Στην περίπτωση των βαμμένων νημάτων η φθορά μπορεί επίσης να αποδοθεί σε ένα μηχανισμό αυτοοξειδωσης με ελεύθερες ρίζες, όπου οι ενώσεις του σιδήρου δρουν καταλυτικά.

Οι φυσικές τανίνες είναι πολυφαινόλες με μοριακό βάρος από 500 έως 3000 και διακρίνονται σε υδρολυόμενες και μη υδρολυόμενες τανίνες.

Οι τανίνες που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία υδρολύονται με οξέα και ένζυμα, δίνοντας ένα σάκχαρο και μια καρβοξυλιωμένη φαινόλη, που είναι συνήθως το γαλλικό οξύ.

Αντίθετα οι τανίνες που ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία δεν υδρολύονται με οξέα, αλλά πολυμερίζονται προς άμορφα υλικά. Οι υδρολυόμενες τανίνες είναι πιο εύκολο να αναλυθούν. Λαμβάνονται με εκχύλιση με κρύο νερό ή με μίγμα νερού-ακετόνης από τις διάφορες φυτικές ουσίες που τις περιέχουν. Πολλές γαλλοτανίνες έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί κυρίως με τη χρωματογραφία χαρτιού. Το σάκχαρο που περιέχεται στο μόριο τους είναι η γλυκόζη. [18]

Συνθετικά οργανικά πιγμέντα

Τα συνθετικά οργανικά πιγμέντα περιλαμβάνουν χημικές ουσίες παρόμοιες στη σύνθεση με τα φυσικά, αλλά πολλές φορές και ουσίες εντελώς τεχνητές όπως τα ακρυλικά κ.ά. [18]

Τα οργανικά πιγμέντα είναι, πολύπλοκες οργανικές ενώσεις και σε πολλές περιπτώσεις φυσικών πιγμένων η διαπίστωση της σύστασης γίνεται με μεγάλη δυσκολία. [18]

Διάβρωση συνθετικών οργανικών πιγμένων

Η διάβρωση των οργανικών πιγμένων οφείλεται στην επίδραση του πολυμερούς από το φως, την υγρασία και τη θερμοκρασία, με χημικές διαδικασίες που είναι πιο πολύπλοκες και εντονότερες σχετικά με τις αντίστοιχες των ανόργανων. Το αποτέλεσμα είναι αλλαγή στο χρώμα όπου παρουσιάζεται ξεθώριασμα, κρακελάρισμα και αποφλοΐωση. [18]

Ιδιότητες

Συνήθως, τα οργανικά πιγμέντα είναι χρωστικές που δεν περιέχουν υδατοδιαλυτές ομάδες και ανήκουν σε μια ποικιλία χημικών ενώσεων, π.χ. αζωενώσεις, πολυκυκλικές ενώσεις κ.λπ. [15]

Στα οργανικά πιγμέντα όμως ανήκουν και υδατοδιαλυτές χρωστικές, που γίνονται δυσδιάλυτες με το σχηματισμό καταλλήλων αλάτων τους και ονομάζονται λακκοχρώματα (toners, farblacke). Σαν λάκκες (lakes) χαρακτηρίζονται και οργανικά πιγμέντα, που προέρχονται από προσρόφιση χρωστικών σε λευκή βάση, π.χ. αλουμίνα. [15]

Τα οργανικά πιγμέντα προσφέρουν μεγαλύτερη ποικιλία αποχρώσεων από ότι τα ανόργανα. Αν και μερικά είναι κατώτερης καλυπτικότητας κατέχουν καλή ικανότητα βαφής και λαμπρότητας. Ορισμένες λαμπερές οργανικές χρωστικές και πιγμέντα μπορούν να ληφθούν από τη φύση, όμως σήμερα κατά κανόνα χρησιμοποιούνται τα συνθετικά προϊόντα. [15]

Απ'αυτά μεγαλύτερη εφαρμογή βρίσκουν σήμερα τα οργανικά πιγμέντα τύπου κιννακρίδονης και φθαλοκυανίνης, που έχουν και εξαιρετική αντοχή στο φως, επίσης διοξαζίνες και υψηλού μοριακού βάρους αζωχρώματα. Ένα μειονέκτημα γενικά των οργανικών χρωστικών είναι ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στο υπεριώδες φως απ'ότι τα ανόργανα, καθώς επίσης στην επίδραση της θερμότητας καθώς και ορισμένων διαλυτικών. Για λευκές ή μαύρες αποχρώσεις χρησιμοποιούνται μόνο ανόργανα πιγμέντα. [15]

Ανόργανα [18]

Τα ανόργανα, που είναι ανόργανες ενώσεις, διακρίνονται σε λευκά και σε έγχρωμα και μπορεί να είναι φυσικά και τεχνητά.

Τα *λευκά* είναι αποκλειστικά ανόργανης φύσης, ενώ τα *έγχρωμα* μπορεί να είναι ανόργανα ή οργανικά. Τα ανόργανα μπορεί να προέρχονται κατευθείαν από τη φύση ή να παράγονται βιομηχανικά. Τα οργανικά παρασκευάζονται κατά κανόνα με συνθετικές μεθόδους στη βιομηχανία.

Στα ανόργανα πιγμέντα θα μπορούσαν να υπαχθούν και τα πληρωτικά υλικά.

Σαν τέτοια σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ 547 θεωρούνται: Ουσίες σε μορφή σκόνης, που είναι πρακτικά αδιάλυτες στον φορέα, συνήθως λευκές ή ελαφρά χρωματισμένες, έχοντας ένα δείκτη διάθλασης μικρότερο συνήθως του 1.7, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τις φυσικές ή χημικές τους ιδιότητες.

Στη συνέχεια παρατίθενται, οι διάφορες περιπτώσεις ανόργανων πιγμέντων, ανάλογα με το χρώμα και τη χημική σύσταση:

α. Λευκά.

- Λευκό του μολύβδου: $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.
- Λευκό meudon: CaCO_3 -
- Γύψος: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ή CaSO_4 .
- Λευκό του τιτανίου: TiO_2 .
- Λευκό του ψευδαργύρου (Chinese white): ZnO .
- Λιθοπόνιο: ZnS (28-30%) - BaSO_4 .

β. Κόκκινα.

- Κόκκινη ώχρα: Fe_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 .
- Μίνιον: Ρόβοφ
- Κιννάβαρι: HgS .
- Κόκκινο του καδμίου: CdS .
- Κόκκινο realgar (ερυθρά σανδαράχη): As_2O_3 .

γ. Πράσινα.

- Μαλαχίτης: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.
- Πράσινο του κοβαλτίου: $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$.
- Πράσινο του χρωμίου (Viridian): $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Πράσινη γη: ένυδρα πυριτικά άλατα των Fe, Mg, Al, K.
- Vert de gris: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$.
- Emerald green: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$.

δ. Μπλε.

- Αζουρίτης: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.
- Μπλε της Πρωσίας: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.
- Μπλε του κοβαλτίου: $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.
- Ultramarine φυσικό (lapis lazuli) ή τεχνητό: $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$.
- Cerulean blue: $\text{CoO} \cdot n\text{SnC} > 2$.
- Σμάλτο κοβαλτίου: CoO - SiO_2 - K_2O

ε. Κίτρινα.

- Κίτρινη ώχρα: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - SiO_2 - Al_2O_3 .
- Κίτρινο του χρωμίου: PbCrO_4 .
- Κίτρινο του βαρίου: BaCrO_4 .
- Κίτρινο της Νάπολης: $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$.
- Κίτρινο του καδμίου: CdS - BaSO_4 .
- Κίτρινο του στροντίου: SrCrO_4 .
- Κίτρινο του ψευδαργύρου: ZnCrO_4 .
- Κίτρινο του κοβαλτίου: $\text{CoK}_3(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Κίτρινο realgar (κίτρινη σανδαράχη): As_2S_3 .

- στ. Καφέ.
- Σιέννα: Fe_2O_3 - MnO_2 (0,6-1,5%).

- ζ. Μωβ.
- Μωβ του μαγγανίου: $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ -
- Μωβ του κοβαλτίου: $\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ - $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$.
- Μωβ ultramarine: ultramarine blue - υδατικό διάλυμα αμμωνίας (NH_3).
η. Μαύρα.
- Μαύρο των οστών: C - $\text{Ca}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ - CaCO_3 -
- Γραφίτης: C.
- Κάρβουνο: C.

11.3.ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ [15]

Ω Ο δείκτης διάθλασης και η καλυπτική ικανότητα.

Ο δείκτης διάθλασης ενός πιγμένου εξαρτάται από την χημική του φύση. Η διαφάνεια ή αντίθετα η καλυπτική ικανότητα ενός επιστρώματος που περιέχει πιγμέντα εξαρτάται από τις σχετικές τιμές του δείκτη διάθλασης κάθε πιγμένου και του συνδετικού μέσου.

Ο δείκτης διάθλασης των πιγμένων δεν είναι ποτέ μικρότερος από εκείνον του συνδετικού μέσου. Όσο μεγαλύτερη διαφορά υπάρχει μεταξύ δείκτη διάθλασης πιγμένου και φορέα, τόσο ο βαθμός διάχυσης του προσπίπτοντος φωτός θα είναι μεγαλύτερος και άρα η καλυπτική ικανότητα καλύτερη. Όταν ο δ.δ. είναι ίδιος τότε δεν γίνεται ανάκλαση του φωτός στην οριακή επιφάνεια πιγμένου -συνδετικού μέσου και το υπόστρωμα διακρίνεται, έστω και αν το πιγμένο είναι έγχρωμο. Έτσι, τα πληρωτικά υλικά με δ.δ. 1.5-1.6, παραπλήσιο εκείνου των συνδετικών μέσων (1.4-1.6) δεν παρέχουν καλυπτικότητα και το σχηματιζόμενο επίστρωμα είναι διαφανές. Αιώρημα τους όμως στο νερό, που έχει μικρότερο δ.δ., παρουσιάζει θολότητα.

Μια επιφάνεια κάτω από ένα επίστρωμα είναι ορατή εφόσον το επίστρωμα δεν παρεμβαίνει στη δίοδο της φωτεινής ακτινοβολίας μέσα απ' αυτό. Η παρουσία, όμως, πιγμένων στο επίστρωμα εμποδίζει τη δίοδο της φωτεινής ακτινοβολίας είτε με απορρόφηση και διάχυση είτε μόνο με διάχυση, με αποτέλεσμα να μην είναι πλέον ορατό το υπόστρωμα.

Η καλυπτική ικανότητα εξαρτάται βέβαια και από την δυνατότητα που έχει το πιγμένο να απορροφά το φως. Τα λευκά πιγμένα ανακλούν όλο το προσπίπτον φως, τα μαύρα το απορροφούν όλο, ενώ τα έγχρωμα μόνο ένα μέρος.

Η καλυπτική ικανότητα ενός χρώματος επιφάνειας εκφράζεται από τον αριθμό των τετραγωνικών μέτρων (m^2) που καλύπτονται από ένα λίτρο χρώματος, ώστε να παρέχεται πλήρης κάλυψη. Η καλυπτική ικανότητα πιγμένου εκφράζεται από τον αριθμό των m^2 που καλύπτονται από 1 kg πιγμένου, διεσπαρμένου στο τελικό προϊόν

και εφαρμοσμένου σε τόση ποσότητα, ώστε μόλις να καλύπτει κάθε προηγούμενο χρωματισμό της επιφάνειας.

℞ Το μέγεθος των σωματιδίων.

Το μέγεθος των σωματιδίων ενός πιγμέντου καθορίζει και το μέγεθος της ανάκλασης του προσπίπτοντος φωτός.

Το ιδανικό μέγεθος σωματιδίων θα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε ή διάμετρός τους να είναι το μισό περίπου των μηκών κύματος της ορατής ακτινοβολίας, δηλ. 0.2-0.4 μ, ώστε να μην γίνεται το επίστρωμα διαφανές όταν τα σωματίδια είναι πολύ μικρά, αλλά ούτε και να δημιουργεί προβλήματα στην ομαλότητα της επιφάνειας όταν τα σωματίδια είναι πολύ μεγάλα.

Δηλαδή, τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 0.2 μ χάνουν την ικανότητα διάχυσης του φωτός, ενώ σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη του άνω ορίου, οδηγούν σε μείωση του αριθμού των οριακών επιφανειών ανά ορισμένο βάρος πιγμέντου.

Τα σωματίδια του πιγμέντου δεν έχουν ομοιόμορφο μέγεθος. Αυτό κυμαίνεται γύρω από μια μέση τιμή.

Η κατανομή των μεγεθών εκφράζεται με την % ποσότητα του πιγμέντου, του οποίου τα σωματίδια έχουν μέγεθος μεταξύ ορισμένων ορίων π.χ. μικρότερο του 0.1 μ, 0.1-0.2 μ κ.λπ. και γραφικά αποδίδεται με ιστόγραμμα.

Συνήθως η διάμετρος των σωματιδίων των πιγμένων αρχίζει από 0.01 μ και προχωρά στα 1, 2, 3 μ κ.λπ., ενώ στα πληρωτικά υλικά μπορεί να φτάσει μέχρι τα 50 μ. Συνήθως η μεγαλύτερη ποσότητα του πιγμέντου έχει σωματίδια με διάμετρο, που βρίσκονται κοντά σε μια μέση τιμή και μόνο σε πολύ μικρό ποσοστό σωματίδια με ακραίες τιμές μεγέθους.

Το μέγεθος των σωματιδίων του πιγμέντου έχει επίδραση σε μια ή και περισσότερες ιδιότητες του τελικού προϊόντος όπως, στη στιλπνότητα, καλυπτική ικανότητα, σταθερότητα κ.λπ.. Επηρεάζει ακόμα και την ικανότητα ρευστότητας του τελικού προϊόντος και καθορίζει την έκταση της επιφάνειας του πιγμέντου.

Η επιφάνεια των σωματιδίων των πιγμένων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην αλληλεπίδραση του με το περιβάλλον μέσο ή και μεταξύ τους. Στην πρώτη περίπτωση, το πιγμένο θα έχει συγγένεια με το φορέα, οπότε διαβρέχεται εύκολα ή ακόμα είναι δυνατόν να αντιδρά με άλλα συστατικά, που προστίθενται στο φορέα, π.χ. στεγνωτικά και αυτό είναι ανεπιθύμητο.

Από την αλληλεπίδραση του πιγμέντου με το περιβάλλον μέσο, π.χ. απορρόφηση τμημάτων μεγαλομορίων, επηρεάζονται ιδιότητες του, όπως το ιξώδες, η χαρακτηριστική ροή, η σταθερότητα της διασποράς κ.λπ..

Στη δεύτερη περίπτωση, δηλαδή της αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων του πιγμέντου, δημιουργούνται συσσωματώματα, που παρουσιάζουν αντίσταση στη διαβροχή από το συνδετικό μέσο και τη διασπορά τους με αποτέλεσμα οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος να μην είναι οι απαιτούμενες.

Η ευκολία με την οποία τα πιγμέντα απορροφούν την υγρασία της ατμόσφαιρας τα χωρίζει σε υδρόφοβα και υδρόφιλα. Πριν τη διαβροχή των σωματιδίων του πιγμέντου με οργανικά μέσα θα πρέπει η υγρασία και ο αέρας, που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του πιγμέντου, να απομακρυνθούν διαφορετικά η διασπορά θα είναι ασταθής. Ιδιαίτερα στα υδρόφιλα πιγμέντα, που πρόκειται να σχηματίσουν διασπορά σε οργανικά μέσα, γίνεται προηγούμενη κατεργασία της επιφάνειας με επιφανειακά δραστικό μέσο, για να μεταβληθούν τα σωματίδια σε υδρόφοβα.

☞ Το σχήμα των σωματιδίων και η κρυσταλλικότητα των πιγμένων.

Το σχήμα των σωματιδίων είναι δυνατόν να είναι σφαιρικό, κυβικό, με στρογγυλεμένες γωνίες, ακανόνιστο σε ράβδους ή σε λάμες και επηρεάζει την καλυπτική ικανότητα καθώς και άλλες ιδιότητες του τελικού προϊόντος, π.χ. ροή, καθίζηση, επίπλευση. Συνήθως ακολουθεί την μορφή των κρυστάλλων του υλικού. Η κρυσταλλική μορφή των πιγμένων επηρεάζει την απόχρωση και τη χρωστική δύναμη των τελικών προϊόντων. Παρουσιάζουν μεγαλύτερη χρωστική ικανότητα εάν βρίσκονται σε μορφή μικροκρυστάλλων παρά σε μεγαλύτερους. Τα περισσότερα πιγμέντα βρίσκονται σε κρυσταλλική ή λεπτοκρυσταλλική κατάσταση και έχουν συγκεκριμένη σύνταξη και χαρακτηριστικό σχήμα που το διατηρούν έστω και αν λειοτριβηθούν σε πολύ μικρά σωματίδια.

Εάν η κρυσταλλική κατάσταση είναι ασταθής, είναι δυνατόν με τις μετέπειτα κατεργασίες, π.χ. θέρμανση, επίδραση διαλυτικών μέσων, επίδραση UV κ.λπ., να μεταπέσουν σε άλλη σταθερότερη κατάσταση και αυτό επηρεάζει αρνητικά την σταθερότητα του τελικού προϊόντος. Είναι, λοιπόν, απαραίτητο τα πιγμέντα να κυκλοφορούν στην σταθερή κρυσταλλική μορφή τους.

☞ Η χρωστική δύναμη.

Αυτή αναφέρεται στα χρωματιστά πιγμέντα και είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μικρότερη ποσότητα πιγμέντου χρειάζεται για να αποκτήσει το τελικό προϊόν την επιθυμητή απόχρωση.

Η χρωστική δύναμη ενός πιγμέντου σχετίζεται με αυτήν ενός πρότυπου πιγμέντου παρόμοιας απόχρωσης με τον παρακάτω τρόπο: Η απαιτούμενη ποσότητα εξεταζόμενου πιγμέντου για μια συγκεκριμένη απόχρωση είναι ίση με την απαιτούμενη ποσότητα του πρότυπου πιγμέντου πολλαπλασιασμένη με τον λόγο της χρωστικής δύναμης του πρότυπου προς την χρωστική δύναμη του εξεταζόμενου πιγμέντου.

Η σύγκριση των αποχρώσεων γίνεται με επιστρώματα ικανού πάχους, ώστε να καλύπτεται εντελώς το υπόστρωμα και η χρωστική δύναμη να είναι ανεξάρτητη της καλυπτικής ικανότητας.

⌘ Το ειδικό βάρος.

Εκφράζεται με τον λόγο του βάρους του πιγμέντου σε gr προς τον καθαρό όγκο των σωματιδίων του πιγμέντου σε cm^3 . Για οικονομικούς λόγους είναι καλύτερο συνήθως το πιγμέντο με μικρό ειδικό βάρος, διότι αγοράζεται κατά βάρος, ενώ το τελικό προϊόν πωλείται κατά όγκο.

Συσσωμάτωμα πιγμέντου καθιζάνουν γρηγορότερα όσο μεγαλύτερο είναι το ειδικό βάρος αυτού σε σχέση με του φορέα. Οι τιμές του ε.β. χρησιμοποιούνται για υπολογισμούς όγκων.

⌘ Η διαλυτότητα των πιγμένων.

Ορισμένα πιγμένα, όπως π.χ. οργανικά κόκκινα πιγμένα (paranitraniline red) έχουν την τάση να διαλύονται λίγο σε ορισμένους διαλύτες, αλλά γενικά η διαλυτότητα των πιγμένων στο νερό και στους οργανικούς διαλύτες είναι ασήμαντη.

⌘

H

αντοχή στο φως.

Είναι δυνατό οι πλουσιότερες σε ενέργεια ακτινοβολίες του ηλιακού φωτός, δηλαδή οι υπεριώδεις, όταν απορροφηθούν από ορισμένα μόρια του πιγμέντου να προκαλέσουν διάσπαση χημικών δεσμών και μεταβολή της χημικής φύσης του πιγμέντου με αποτέλεσμα να αποχρωματίζεται ή να μεταβάλλει την απόχρωση.

Όταν το πιγμέντο είναι αρκετά σταθερό, ώστε να απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία, χωρίς όμως να γίνεται διάσπαση δεσμών, τότε δρα προστατευτικά για τα άλλα υλικά, π.χ. το συνδετικό μέσο.

Σε κάθε περίπτωση όμως θα πρέπει να προσδιορίζεται η αντοχή στο φως των πιγμένων και υπάρχουν για αυτό πρότυπα, ώστε να είναι για τόσο χρόνο όσο και η διάρκεια ζωής του επιστρώματος. Εκτός από τη χημική τους φύση, παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων τους, η κρυσταλλική τους κατάσταση, οι τυχόν

προσμίξεις και γενικά η φυσική κατάσταση τους καθώς και του περιβάλλοντος μέσου επηρεάζουν την αντοχή στο φως.

☞ *Η αντοχή στη θερμότητα.*

Αυτή έχει άμεση σχέση με τη χημική φύση του πιγμέντου και ενδιαφέρει ιδιαίτερα για εφαρμογές, όπου επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες. Για θερμοκρασίες υψηλότερες των 120 °C απαιτείται προσεκτική επιλογή του πιγμέντου.

☞ *Η χημική συμπεριφορά.*

Χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στη χημική συμπεριφορά του πιγμέντου. Θα πρέπει να μην αντιδρά με τα υλικά που θα αναμιχθεί ή με διαφόρους ατμοσφαιρικούς παράγοντες.

11.4.ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΣΤΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

11.4.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην περίπτωση της προστασίας των μεταλλικών επιφανειών που συναντώνται στα μνημεία, ιδιαίτερα σημαντική είναι η χρήση των πιγμέντων υπό τη μορφή οργανικών επικαλύψεων. [29]

Ο σίδηρος εκτιθέμενος στον αέρα καλύπτεται από λεπτότατο στρώμα οξειδίου. Για την ανασχεση της διάβρωσης πρέπει το οξύδιδο να ενισχυθεί ή στην περίπτωση της διάρρηξης του να ενισχυθεί εκ νέου. Εδώ βρίσκεται η επέμβαση των ανασταλτικών (inhibitive) ή αντιδιαβρωτικών (anticorrosive) πιγμέντων (pigments. Γενικά τα πιγμέντα αυτά, ή προϊόντα των αντιδράσεων τους, διαλύονται με αργό ρυθμό στην υγρασία που διεισδύει στον υμένα του χρώματος. Τα ιόντα τους οδεύουν στην επιφάνεια του σιδήρου και την παθητικοποιούν (ανοδική παθητικοποίηση). [29]

Τα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα κατατάσσονται σε 2 κατηγορίες:

- A. Τα Αντιδιαβρωτικά διαλυτά πιγμέντα (low soluble inhibitive pigments)
- B. Τα Αντιδιαβρωτικά πιγμέντα με αλκαλική συμπεριφορά.

A. Αντιδιαβρωτικά διαλυτά Πιγμέντα

Οι φορείς των χρωμάτων (binders ,Bindemittel.) εξαιτίας της χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς τους δεν επιτρέπουν την όδευση των ιόντων. Όταν όμως H₂O διεισδύει στον υμένα του χρώματος, το πιγμέντο ιονίζεται με αποτέλεσμα την μεταφορά ιόντων στην διεπιφάνεια χρώματος-σιδήρου.

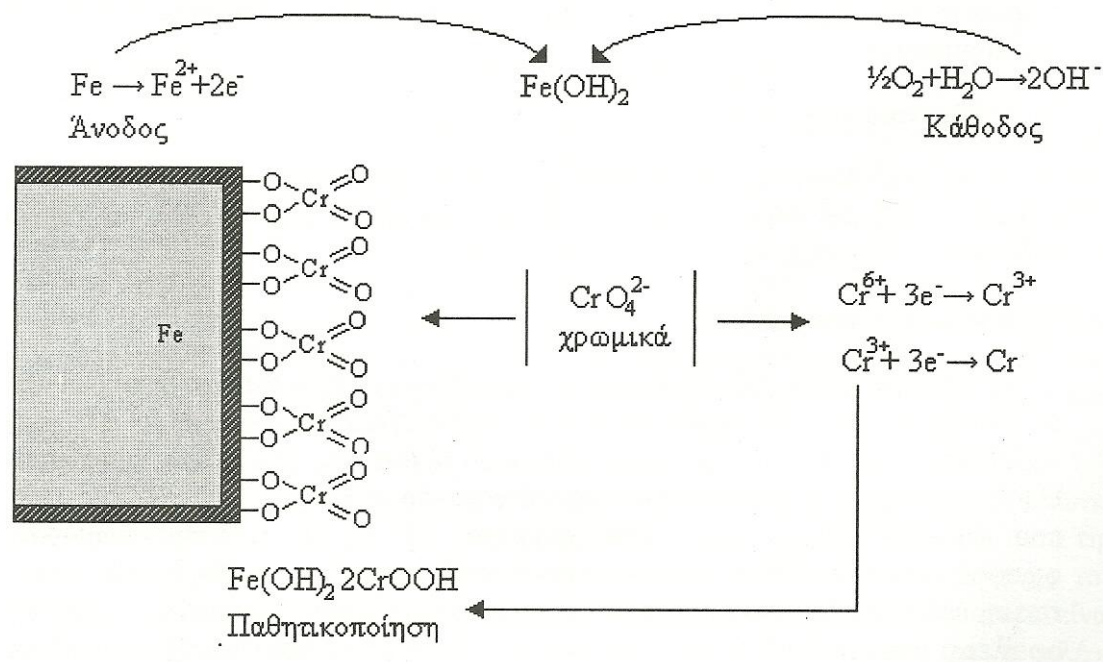
Η δράση συνεπώς των αντιδιαβρωτικών πιγμέντων είναι συνάρτηση του ρυθμού διείσδυσης του H₂O σε κάθε φορέα και έχει άμεση σχέση με τις παραμέτρους της σύνθεσης ενός χρώματος. Τα ιόντα του πιγμέντου προκαλούν παθητικοποίηση της

ανοδικής περιοχής με τη δημιουργία προστατευτικού επιφανειακού υμένα. Πάντως η χρήση τους δεν πρέπει να γίνεται αλόγιστα διότι έχουν παρατηρηθεί περιπτώσεις όπου από τα πιγμέντα προκαλείται επιτάχυνση της διάβρωσης. Συνεπώς, απαιτείται αριστοποίηση της σύνθεσης τους. [29]

Στην κατηγορία των χαμηλής διαλυτότητας πιγμένων σημαντικότερα είναι τα χρωμικά. Βασική παράμετρος για την αντιδιαβρωτική τους δράση είναι η διαλυτότητα τους. Το CaCrO_4 είναι το πλέον διαλυτό και για αυτό το λόγο η αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχει δεν διαρκεί για μεγάλο χρονικό διάστημα. [29]

Μηχανισμός δράσης των Χρωμικών

Τα χρωμικά αντιδιαβρωτικά πιγμένα δρουν στις ανοδικές και τις καθοδικές περιοχές με ένα πολύπλοκο μηχανισμό χημικών και ηλεκτροχημικών δράσεων που τελικά οδηγεί σε παθητικά στρώματα. Στην καθοδική περιοχή το εξασθενές χρώμιο ανάγεται προς τρισθενές με κατανάλωση ηλεκτρονίων, αναστέλλοντας την αναγωγή του O_2 . Τα Cr^{3+} στην ανοδική περιοχή δημιουργούν στρώμα μικτών οξειδίων Cr και Fe^{2+} . [29]



Εικόνα 30 : Μηχανισμός δράσης χρωμικών σε μεταλλική επιφάνεια που έχει διαβρωθεί. [29]

Χρωμικά πιγμένα

Από τα χρωμικά μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν ο χρωμικός ψευδάργυρος (κίτρινο του χρωμίου), ο τετραοξυχρωμικός ψευδάργυρος και το χρωμικό στρόντιο.

Πίνακας 1: Χρωμικά πιγμέντα που χρησιμοποιούνται στην προστασία μεταλλικών επιφανειών. [29]

Πιγμέντο	Χημικός τύπος	Διαλυτότητα CrO ₃ g/l
Κίτρινο του χρωμίου	4ZnOK ₂ O-4CrO ₃ -3H ₂ O	1.1
Τετραοξυχρωμικός Ζη	ZnCrO ₄ Zn(OH) ₂	0.02
Χρωμικό στρόντιο	SrCrO ₄	0.5
Χρωμικός μόλυβδος	PbCrO ₄	0.00005

Φωσφορικά πιγμέντα

Η αντιδιαβρωτική δράση των φωσφορικών δεν έχει πλήρως διευκρινισθεί και οι απόψεις στη βιβλιογραφία είναι αντικρουόμενες. Αποδίδεται στο σχηματισμό προστατευτικού υμένα στις ανοδικές κυρίως περιοχές. Όπως το χρωμικό, έτσι και το φωσφορικό πιγμέντο υδρολύεται εξαιτίας της υγρασίας που διεισδύει στον υμένα του χρώματος. Η προστατευτική στοιβάδα των φωσφορικών αποτελείται κυρίως από βασικό φωσφορικό σίδηρο (III). Δεν έχει τεκμηριωθεί ότι δρα ηλεκτροχημικά ,επικρατέστερη είναι η άποψη ότι η δράση οφείλεται στη δημιουργία φράγματος στο διαβρωτικό περιβάλλον. [29]

Επειδή ο φωσφορικός ψευδάργυρος δεν θεωρείται τοξικός και έχει αρκετά καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά χρησιμοποιείται πλέον στη σύνθεση αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων, καταβάλλονται δε προσπάθειες περαιτέρω ενίσχυσης της αντιδιαβρωτικής του ικανότητας μέσω προσθέτων. [29]

Β.Αντιδιαβρωτικά Πιγμέντα με αλκαλική συμπεριφορά

Τα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα της κατηγορίας αυτής αναστέλλουν τη διάβρωση με τους σάπωνες που σχηματίζουν με όξινα προϊόντα αποικοδόμησης ορισμένων φορέων. Ο μηχανισμός προστασίας των πιγμένων αυτών δεν έχει πλήρως διευκρινιστεί αν και ο κύριος εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής, το μίνιο με λινέλαιο, χρησιμοποιείται πλέον των 100 ετών. Το μίνιο, χημικά επιτετατοξείδιο του μολύβδου Pb₃O₄ (ή ορθομολυβδικός μόλυβδος - Pb₂PbO₄) υδρολυόμενο αντιδρά με τα όξινα προϊόντα της διάσπασης του φορέα και δημιουργεί σάπωνες. Πέραν της εξουδετέρωσης οι σάπωνες ενισχύουν και τις μηχανικές ιδιότητες του υμένα. [29]

Πολλοί ερευνητές έχουν συνδέσει την ανασταλτική ικανότητα όχι με σάπωνες που προέρχονται από τα οξέα του φορέα, αλλά από οξέα που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της οξειδωτικής αποικοδόμησης των ελαίων. Η αυτοοξείδωση π.χ., του λινελαίου παράγει πλήθος μόνο- και δι- βασικών οξέων. Ορισμένα από αυτά είναι διαβρωτικά ενώ άλλα δρουν ως αναστολείς. Έχει διαπιστωθεί ότι ο πλέον αντιδιαβρωτικός σάπωνας είναι ο αζελαϊκός. [29]

ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τέλος, στις οργανικές επικαλύψεις των μεταλλικών επιφανειών χρησιμοποιούνται ευρέως μίγματα πολυμερών με σειρά προτίμησης τα εποξειδικά, τα πολυεστερικά, τα εποξυπολυεστερικά και τα πολυουρεθανικά.

Τα εποξειδικά, με τα οποία ξεκίνησε η μέθοδος των οργανικών επικαλύψεων, κατέχουν ιδιαίτερη θέση. Οι εποξειδικές επικαλύψεις διακρίνονται για τις πολύ καλές μηχανικές αντοχές τους, την αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχουν στη μεταλλική επιφάνεια και τη σταθερότητά τους. Μειονεκτούν μόνο όταν είναι εκτεθειμένες στην ύπαιθρο, που με την πάροδο του χρόνου κιτρινίζουν.

11.5.ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ- ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ- ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Η προστασία της επιφάνειάς τους γίνεται με αραιό υλικό της ίδιας σύνθεσης, το οποίο περιέχει θηρακική γη, τηκτές κόνιες ή μπεντονίτη διογκούμενα με την πήξη υλικά, ώστε να εξουδετερωθεί η επίδραση των χλωριόντων, της υγρασίας και των ρυπαντών. [30]

11.6.ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Η ψηγματοβολή και η επίδραση αλκαλικών διαλυμάτων, οξαλικού ή άλλων οργανικών οξέων αίρονται εν μέρει με την επάλειψή τους με ένα πολυμερές, όπως διάλυμα ακρυλικής ρητίνης που περιέχει κάποια UV ουσία. Χρησιμοποιείται επίσης, διάλυμα οξικού πολυβινυλίου. [16]

11.7.ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΕΤΡΑΣ

Μέτρα προστασίας για αντικείμενα που εκτίθενται σε ανοικτό χώρο.

Για πέτρινα αντικείμενα ή μνημεία που εκτίθενται σε ανοικτό χώρο, όπου οι περιβαλλοντικές συνθήκες είναι δυσμενέστερες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα μέτρα προστασίας. [22]

Τέτοια είναι οι εγκαταστάσεις μόνιμων διαφανών προστεγασμάτων φροντίζοντας να αποφεύγεται η τυχόν υπερθέρμανση κατά τους θερινούς μήνες, τα αδιαφανή μονωτικά χωρίσματα για την προστασία κατά τους χειμερινούς μήνες και οι προθήκες με ζεστό αέρα για να αποφεύγεται η υγροποίηση των υδρατμών. Για να επιλεγούν σωστά τέτοια προστατευτικά μέτρα, απαιτείται ο ακριβής προσδιορισμός των αιτιών φθοράς, αφού σημειωθεί ο ρόλος που διαδραματίζουν οι διάφορες ατμοσφαιρικές παράμετροι και επομένως οι πιθανές αλληλεπιδράσεις τους. Επίσης, είναι απαραίτητο να προβλεφθούν οι πτώσεις των χρησιμοποιούμενων προστατευτικών, για ένα μικρό ή μεγάλο χρονικό διάστημα, έτσι ώστε να αποφεύγονται καινούργιες μορφές

διάβρωσης που πιθανόν να εμφανισθούν και ίσως να είναι πιο ζημιογόνες από τις προηγούμενες. [22]

Όταν υπάρχουν δυσκολίες για να επιλεγεί και να πραγματοποιηθεί μία προστατευτική επέμβαση σχετικά με το περιβάλλον, μπορεί παράλληλα να χρησιμοποιηθεί και κάποιο άλλο είδος επέμβασης που θα περιορίσει τις πηγές των αιτιών διάβρωσης. Όταν αυτό δεν είναι δυνατό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το μνημείο ουσίες που να λειτουργούν σαν προστατευτικό επικαλυπτικό ανάμεσα σ'αυτό και το περιβάλλον, αναπτύσσοντας έτσι μια προστατευτική δράση. [22]

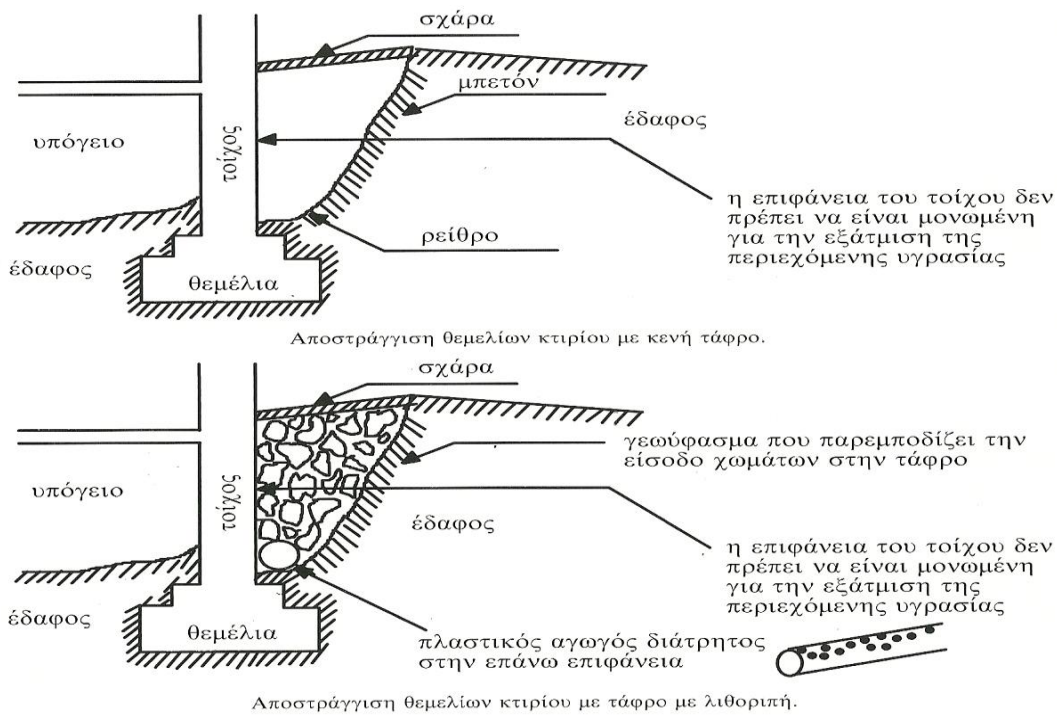
Οι σημαντικότερες απαιτήσεις τις οποίες πρέπει να πληρούν οι προστατευτικές επεμβάσεις και τα προστατευτικά υλικά είναι:

- Να μην επιδρούν στη συνολική οπτική εικόνα του πέτρινου μνημείου.
- Τα υλικά να είναι σταθερά και ανθεκτικά στους διάφορους διαβρωτικούς χημικούς παράγοντες του περιβάλλοντος και ειδικά στα διαλυτά άλατα και στην όξινη βροχή από τη ρυπασμένη ατμόσφαιρα.
- Να είναι σταθερά και ανθεκτικά στην επίδραση των υπεριωδών ακτίνων.
- Να προκαλούν αδιαβροχοποίηση του πέτρινου υλικού στο νερό σε υγρή μορφή.
- Να είναι περατά από το νερό σε μορφή ατμών.
- Να είναι αντιστρεπτά ή τουλάχιστον να αφαιρούνται εύκολα όταν έχουν χάσει τις προστατευτικές τους ιδιότητες.
- Να μην παράγουν διαβρωτικά υποπροϊόντα για το πέτρινο υλικό.
- Οι μέθοδοι εφαρμογής τους να είναι σχετικά εύκολες. [22]

Επεμβάσεις στον περιβάλλοντα χώρο και μέτρα αποφυγής της συμπίκνωσης των υδρατμών.

Για την προστασία των δομικών στοιχείων από την υγρασία που προέρχεται από το έδαφος με τριχοειδή αναρρίχηση, χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι όπως:

Αποστράγγιση. Η αποστράγγιση του εδάφους γύρω από τα θεμέλια είναι η πρώτη μέθοδος που εφαρμόζεται στο κτίριο ή στο μνημείο και είναι η μόνη που δεν προϋποθέτει την επέμβαση σε κάποιο μέρος του τοίχου. Η δράση της έγκειται στο ότι μειώνει την υδροστατική πίεση των υπογείων νερών και επομένως μειώνει και το ύψος της τριχοειδούς αναρρίχησης του νερού στα πετρώματα επάνω από τον υδροφόρο ορίζοντα και στη συνέχεια στο πέτρινο υλικό του τοίχου. Η μέθοδος συνίσταται στο άνοιγμα μιας τάφρου γύρω από τα θεμέλια του κτιρίου, αν το έδαφος έχει την κατάλληλη κλίση ή στην αποστράγγιση με χρήση κάποιας αντλίας. Η επέμβαση εξαρτάται από το είδος της πέτρας που έχει ο τοίχος και για παράδειγμα, όταν τα θεμέλια έχουν μαργαϊκές πέτρες, αυτές δεν πρέπει να αποξηραίνονται, διότι θα μετατραπούν σε ψιλή σκόνη επιφανειακά, λόγω θιξοτροπίας. [7]



Εικόνα 31 : Αποστράγγιση θεμελίων κτιρίου με κενή τάφρο και με τάφρο με λιθοριπή. [22]

Ατμοσφαιρικοί σίφωνες. Είναι τριγωνικής διατομής κεραμικοί ή πλαστικοί σωλήνες, που τοποθετούνται μέσα στο σώμα του δομικού στοιχείου, με τρόπο ώστε το ένα άκρο τους να βρίσκεται στην επιφάνεια του στοιχείου αυτού. Το ρεύμα αέρα που δημιουργείται μέσα στον κεραμικό σωλήνα επιταχύνει την εξάτμιση της υγρασίας. Η κλίση του σωλήνα κατά την τοποθέτησή του μέσα στον τοίχο εξαρτάται από τη διαφορά θερμοκρασίας τοίχου- αέρα του περιβάλλοντος. Όταν ο αέρας είναι θερμότερος από το τοίχο, τότε είναι καλύτερα το τέλος του σωλήνα να είναι ψηλότερο από την είσοδό του. Όταν ο αέρας είναι ψυχρότερος από το τοίχο, τότε είναι καλύτερα το τέλος του σωλήνα να είναι χαμηλότερο από την είσοδό του, διότι έτσι ευνοείται η είσοδος κρύου αέρα στο σωλήνα, που είναι βαρύτερος. Γενικά, η μέθοδος έχει καλά αποτελέσματα κατά τους θερινούς μήνες με λιγότερη υγρασία, επειδή τότε ο αέρας περιέχει μικρότερη ποσότητα υδρατμών και επομένως έχει μεγαλύτερες δυνατότητες για την απορρόφηση της υγρασίας με την είσοδό του μέσα στο σωλήνα. [7]

ΜΕΡΟΣ Δ : ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ
ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗ
ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΜΝΗΜΕΙΩΝ
ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12. ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

12.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι σημαντικό για τη συντήρηση των μνημείων να μελετώνται και να προσδιορίζονται συγκεκριμένες ιδιότητες των πολυμερών που χρησιμοποιούνται.

12.1.1.ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) ενός πολυμερούς είναι σημαντική για την επιλογή ενός υλικού στερέωσης, συγκόλλησης και επίστρωσης που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση μνημείων και έργων τέχνης και αποτελεί ακριβή ένδειξη της ελαστικότητας και της αστάθειας ενός πολυμερούς. Ένα πολυμερές που παρουσιάζει μεγάλη ελαστικότητα ενδείκνυται για τη χρήση ως συγκολλητικό και υλικό επίστρωσης. Αντίθετα, ένα πολυμερές που είναι ιδιαίτερα άκαμπτο μπορεί να υποστεί θραύση υπό την επίδραση φορτίου κατά τη χρήση του. Τα περισσότερα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση έχουν T_g κοντά στη θερμοκρασία δωματίου. [48]

Τα πολυμερή περνούν διάφορα στάδια καθώς εκτίθενται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Όλα τα πολυμερή μπορούν να ψυχθούν σχηματίζοντας ασταθή στερεά. Για παράδειγμα, το φυσικό ελαστικό μπορεί να σπάσει όπως το γυαλί κατά την ψύξη του σε υγρό άζωτο. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το πολυμερές μεταβαίνει από την υαλώδη φάση, στην οποία το υλικό είναι σκληρό και εύθραστο, στην πλαστική κατάσταση μέσω της μετάβασης από την ιξώδοελαστική κατάσταση και την περιοχή ροής. Στην πλαστική κατάσταση το πολυμερές βρίσκεται στην κατάσταση ενός ιξώδους τήγματος. Αυτή η αλλαγή δεν είναι απότομη, αλλά πραγματοποιείται σε ένα μικρό εύρος θερμοκρασιών. Η θερμοκρασία αυτής της μετάπτωσης καλείται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. [48]

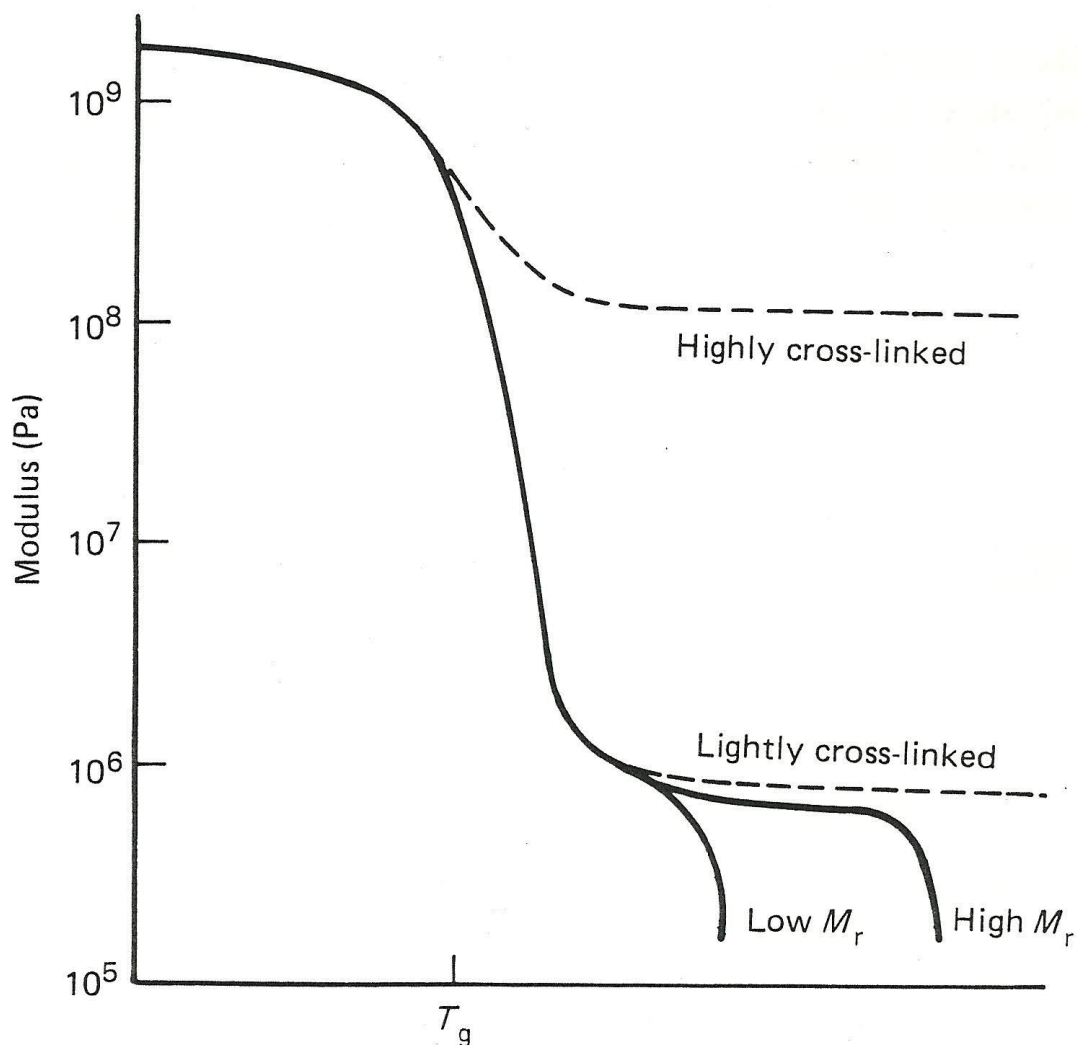
Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης προσδιορίζει μερικές από τις μηχανικές αλλά και χημικές δυνατότητες ενός πολυμερούς. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της υαλώδους μετάπτωσης, το υλικό δε ρέει. Τα θερμοπλαστικά μόρια υποβάλλονται σε αλλαγές όταν θερμανθούν στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Τα θερμοπλαστικά πάνω από την T_g μπορούν να θεωρηθούν υγρά και αρχίζουν και ρέουν αργά καθώς δυνάμεις ασκούνται σε αυτά. Έτσι μπορούν να γίνουν πλαστικά και να αλλάξουν φάση εξαιτίας της θέρμανσης. Τα cross-linked υλικά δεν μπορούν να ρέουν αλλά ίσως αποκτήσουν ελαστικότητα σε θερμοκρασίες πάνω από την T_g . Οι μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς αλλάζουν σε θερμοκρασίες γύρω από την T_g . Αυτό παρατηρείται από την αλλαγή στην ακαμψία του μορίου καθώς η θερμοκρασία αυξάνει. [48]

Σε θερμοκρασίες πάνω από την T_g , μεγάλα μέρη της πολυμερικής αλυσίδας μπορούν να μετακινηθούν υπακούοντας σε πιέσεις στις οποίες υποβάλλονται. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την T_g , οι ευθύγραμμες αλυσίδες ψύχονται. Τρεις παράγοντες μπορούν να εμποδίσουν αυτές τις εσωτερικές μετακινήσεις: η ακαμψία της πολυμερικής αλυσίδας, οι διαμοριακές δυνάμεις και οι συνδέσεις των ογκωδών τμημάτων της αλυσίδας. [48]

Η ικανότητα των πολυμερικών αλυσίδων να μεταβαίνουν σε διαφορετικές φάσεις δεν εξαρτάται μόνο από το πόσο ευκίνητες είναι οι αλυσίδες αλλά και από το πόσο γρήγορα μπορούν να πραγματοποιηθούν αυτές οι μεταβάσεις. Υπάρχει μια ουσιαστική σχέση ανάμεσα στην T_g και στο χρόνο προδιορισμού της. Δηλαδή, οι περισσότερες μετρήσεις της T_g γίνονται στο πρώτο λεπτό. Αν ο χρόνος μέτρησης αυξηθεί σε δέκα λεπτά, τότε η T_g θα πέσει κατά 3 °C. Αν ο χρόνος μέτρησης μειωθεί σε έξι δευτερόλεπτα, τότε η T_g θα αυξηθεί κατά 3 °C. Ένα υλικό με T_g στους 30°C, θα αποκτήσει T_g γύρω στους 12 °C όταν χρησιμοποιείται σε ένα υλικό για 1-2 χρόνια. Είναι φανερό ότι η τιμή της T_g μειώνεται με την πάροδο του χρόνου κατά τη χρήση του υλικού, με ίσως δυσάρεστα αποτελέσματα για το αντικείμενο που έχει χρησιμοποιηθεί. Αυτό συμβαίνει στην περίπτωση των συγκολλητικών και των επιστρώσεων. [48]

Η T_g αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους επειδή οι αλυσίδες έχουν μικρότερη ελευθερία κίνησης, η οποία μπορεί να αυξηθεί χωρίζοντας τις αλυσίδες. Μη ασταθή υγρά, πλαστικοποιητές συνήθως χρησιμοποιούνται και προστίθενται σε άκαμπτα πλαστικά έτσι ώστε να γίνουν πιο ελαστικά. [48]

Η ακαμψία των cross-linked ρητινών κατά τη χρήση τους μειώνεται χωρίς να επηρεάζεται ιδιαίτερα από την αύξηση της θερμοκρασίας. Καθώς η πυκνότητά τους αυξάνεται, η T_g αυξάνεται. [48]



Γράφημα 4 : επίδραση στην ακαμψία του πολυμερούς κατά τη θέρμανσή του. [48]

Θερμοπλαστικά πολυμερή [15]

Θερμοπλαστικά είναι τα πολυμερή που μαλακώνουν και επομένως μπορούν να μορφοποιηθούν με θέρμανση πάνω από μια ορισμένη, για κάθε πολυμερές θερμοκρασία, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Όταν ψυχθούν τα θερμοπλαστικά ανακτούν τις αρχικές τους ιδιότητες. Θεωρητικά τα θερμοπλαστικά μπορούν να μορφοποιηθούν με θέρμανση άπειρες φορές, διότι δεν μεταβάλλεται με θέρμανση η χημική τους δομή. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή αποτελούνται κυρίως από γραμμικά μακρομόρια, π.χ. πολυστυρένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυαιθυλένιο κ.λπ.. Κατά τη θέρμανση μεταβάλλεται μόνο η σχετική θέση των μακρομορίων και όχι η χημική δομή τους.

Θερμοπλαστικές κόλλες [15]

Οι θερμοπλαστικές κόλλες κατατάσσονται γενικά στις κατηγορίες των θερμοπλαστικών ρητινών και των θερμοπλαστικών ελαστικών. Οι θερμοπλαστικές κόλλες

είναι εύτηκτες, διαλυτές, μαλακώνουν μόλις θερμανθούν και απλώνονται όταν υποστούν κάποια πίεση. Αντίθετα με τις θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, δεν αλλάζουν από πλευράς χημικής σύστασης στη δημιουργία της σύνδεσης. Η θερμοπλαστική φύση αυτών των συγκολλητικών τα περιορίζει, από πλευράς χρήσης, σε περιπτώσεις όπου υπάρχουν μικρά φορτία και χρησιμοποιούνται για συγκολλήσεις μικρών αντικειμένων μετάλλων, κεραμικών, γυάλινων, πλαστικών καθώς και άλλων πορωδών υλικών όπως χάρτινων, ξύλινων, δερμάτινων κ.λπ., τα οποία δεν έχουν κάποια μεγάλη αυστηρότητα στις προδιαγραφές συγκόλλησης. Οι κόλλες που ενεργοποιούνται με τη θερμοκρασία ανήκουν σε αυτή την κατηγορία συγκολλητικών και χρησιμοποιούνται για γρήγορες συγκολλήσεις υλικών συσκευασίας και λεπτών πλαστικών φύλλων.

Στα πολυμερή με γραμμική δομή οι δομικές μονάδες είναι διατεταγμένες σε μακριές αλυσίδες ατόμων άνθρακα ενωμένων μεταξύ τους, που με τη σειρά τους συνδέονται με άλλα άτομα, όπως υδρογόνο, οξυγόνο κ. ά.. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου σε συμμετρικές αποστάσεις ορισμένα άτομα άνθρακα της αλυσίδας αντικαθιστώνται από άλλα στοιχεία, όπως οξυγόνο και άζωτο, ενώ οι αλυσίδες μπορούν να έχουν μικρές διακλαδώσεις. Σε στερεή κατάσταση, τα μόρια των πολυμερών αυτών είναι εύκαμπτα και σχετικά άτακτα διατεταγμένα, ενώ τα μόρια τους που συγκρατούν τις αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με ελκτικές δυνάμεις περίπου της τάξης των 60 KJ/mole.

Πολλά θερμοπλαστικά πολυμερή έχουν μια ορισμένη διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες, ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χαρακτηριστικό σημαντικό για τη διαδικασία της στερέωσης επιφανειών αφού μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπό μορφή διαλυμάτων. Επίσης αυτά δεν υφίστανται περαιτέρω πολυμερισμούς όταν εισχωρήσουν στο εσωτερικό του πορώδους υλικού.

Θερμοπλαστικές ρητίνες [15]

Οι κόλλες θερμοπλαστικών ρητινών βασίζονται σε διάφορα συνθετικά υλικά, όπως πολυαμίδια, βινυλικά και ακρυλικά πολυμερή και παράγωγα κυτταρίνης ή σε φυσικά προϊόντα, όπως κολοφώνιο, γομμαλάκκα, ρητίνες ελαίων και ορυκτά κεριά. Οι κόλλες που ενεργοποιούνται με τη θερμότητα, παρασκευάζονται από πολυμερή βινυλικού πολυαιθυλενίου και συμπολυμερή, πολυστυρένια, πολυαν-θρακικά, πολυαμίδια κ.λπ.. Στο συγκολλητικό υλικό προστίθενται διάφορα προσθετικά, όπως πλαστικοποιητές, fillers και υλικά οπλισμού του συγκολλητικού, με σκοπό να δώσουν ιδιαίτερες ιδιότητες στο υλικό.

Από πλευράς συσκευασίας τα συγκολλητικά αυτά διατίθενται σε διαλύματα, σε μέσα διασποράς, σε γαλακτώματα του πολυμερούς και σε άλλες ενώσεις μέσα σε πηκτικό διαλυτικό μέσο, όταν το πολυμερές είναι διαλυτό. Οι στερεές συσκευασίες διατίθενται σε films, κατάλληλα για μηχανικές εφαρμογές. Άλλα στερεά συγκολλητικά υλικά περιέχουν το θερμοπλαστικό υλικό σαν μονομερές ή σαν προ-

πολυμερές, που χρειάζεται έναν καταλύτη για τον πολυμερισμό και την δημιουργία ενός στερεού με μεγάλο μοριακό βάρος.

Θερμοπλαστικά ελαστικά [15]

Οι κόλλες που αποτελούνται από θερμοπλαστικά ελαστικά είναι ίσως τα περισσότερο εύχρηστα βιομηχανικά συγκολλητικά. Γενικά, οι κόλλες που βασίζονται σε ελαστικό περιέχουν συνήθως φυσικά και βελτιωμένα ελαστικά, καθώς και συνθετικά ελαστομερή όπως το πολυχλωροπρένιο (νεοπρένιο) , το βουτύλιο, το στυρένιο - βουταδιένιο και το ακρυλονιτρίλιο - βουταδιένιο. Τα περισσότερα από τα ελαστομερή διατίθενται σε διαλύματα και σε συσκευασίες latex ή σε διασπορές μέσα σε νερό. Τα θερμοπλαστικά συγκολλητικά με ελαστικό μετατρέπονται με fillers, πλαστικοποιητές και συστατικά που δημιουργούν διάφορες χημικές ενώσεις.

Ο τύπος του ελαστικού και του διαλύτη καθορίζει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του συγκολλητικού και με την δημιουργία διαφόρων χημικών ενώσεων σχηματίζονται διάφορες παραλλαγές στις μηχανικές αντοχές, στις εφαρμογές, στο ρυθμό στεγνώματος, στις αντοχές ενάντια στο περιβάλλον και σε άλλες ιδιότητες.

Η θέρμανση ή η δράση του διαλύτη χρησιμοποιείται για την μετατροπή του film της κόλλας σε ρευστή κατάσταση πριν από τη συγκόλληση. Η δράση του διαλύτη είναι απαραίτητη σε περιπτώσεις όπου οι προς συγκόλληση επιφάνειες είναι αρκετά πορώδεις και με τα φαινόμενα της προσρόφησης και της διάχυσης έχουμε διείσδυση της κόλλας μέσα στους πόρους. Η δράση της θερμότητας είναι απαραίτητη όταν οι προς συγκόλληση επιφάνειες είναι αδιαπέραστες και απαιτείται η χρήση της ανόδου της θερμοκρασίας για καλύτερη συγκόλληση. Η θέρμανση επίσης βοηθά κάθε θερμοπλαστικό υλικό που τυχόν υπάρχει μέσα στην κόλλα. Συνολικά πάντως και οι δύο τεχνικές χρησιμοποιούνται πριν από τη σύνδεση για να ενεργοποιήσουν τα υποστρώματα που έχουν καλυφθεί με την διαλυμένη κόλλα και έχουν στη συνέχεια στεγνώσει. Η σύνδεση γίνεται στη συνέχεια κάτω από θέρμανση και πίεση με την τοποθέτηση των δύο επιφανειών για συγκόλληση. Οι στερεές θερμοπλαστικές κόλλες με την θέρμανση γίνονται ρευστές και στη συνέχεια με την ψύξη στερεοποιούνται.

Ένας ασυνήθιστος μηχανισμός συμβαίνει στην περίπτωση των κυανοακρυλικών, τα οποία όταν τοποθετηθούν μεταξύ των δύο προς συγκόλληση επιφανειών, υφίστανται πολυμερισμό σε μια πολύ σύντομη χρονική περίοδο, περίπου 15 δευτερόλεπτα. Το λεπτό film υγρασίας που υπάρχει συνήθως στις έξω επιφάνειες είναι ικανό να σκληρύνει αυτά τα υλικά αν ο αρμός της κόλλας είναι αρκετά λεπτός.

Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή [15]

Θερμοσκληρυνόμενα είναι τα πολυμερή που μεταβάλλουν μη αντιστρεπτά τις αρχικές τους ιδιότητες με θέρμανση πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία, με την παρουσία συνήθως ορισμένων χημικών ενώσεων. Τα μακρομόρια των πολυμερών αυτών με θέρμανση και με την παρουσία ορισμένων χημικών ενώσεων ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν μακρομοριακά πλέγματα. Έτσι δεν ανακτούν ποτέ πια τις αρχικές τους ιδιότητες και δεν ξαναμορφοποιούνται με θέρμανση. Κατά τη

θέρμανση δεν μεταβάλλεται μόνο η σχετική θέση των μακρομορίων, αλλά και η χημική τους δομή. Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι π.χ. ο βακελίτης, το βουλκανισμένο καουτσούκ, οι εποξειδικές ρητίνες κ.λπ.

Σε αντίθεση με τα θερμοπλαστικά πολυμερή, τα θερμοσκληρυνόμενα αναπτύσσουν μεγάλες αντιστάσεις σε διάφορους παράγοντες διάβρωσης και αποτελούν τη βάση πολλών δομικών συγκολλητικών για μεγάλα φορτία και αντοχή σε διάφορους παράγοντες του περιβάλλοντος, όπως η θερμότητα, η ψύξη, οι ακτινοβολίες, η υγρασία και η ατμοσφαιρική ρύπανση.

Θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες [15]

Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες περιλαμβάνουν προϊόντα φυσικής προέλευσης, όπως οι ζωικές κόλλες, κόλλα σόγιας, φυτικές πρωτεΐνες και καζεΐνη, ενώ παράλληλα περιλαμβάνουν συνθετικά προϊόντα που βασίζονται σε εποξειδικά, φαινολικά, πολυεστερικά, πολυαρωματικά και άλλα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Οι εποξειδικές ρητίνες κατεργάζονται με τη χρήση πολυσουλφιδίων για τη βελτίωση της ελαστικότητας τους.

Σκληρυντές

Στα πολυμερή με δομή δικτυωτή, τα μόρια δεν αποτελούνται από ξεχωριστές αλυσίδες ατόμων άνθρακα, αλλά από ένα σύνολο αλυσίδων που ενώνονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν τρισδιάστατη δομή μέσω χημικών δεσμών. Μια δομή τέτοιου είδους μπορεί να ξεκινήσει είτε από μονομερή που συνδέονται με ενεργές ομάδες άλλων αλυσίδων με τρόπο ώστε να δημιουργούνται διασταυρωμένοι δεσμοί είτε από γραμμικά πολυμερή ικανά να αντιδράσουν ακόμα περισσότερο και να συνδεθούν μεταξύ τους αντιδρώντας με άλλες ουσίες μονομερείς ή με μικρό βαθμό πολυμερισμού. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται **σκληρυντές** και μπορούν να αντιδράσουν αυθόρμητα ή παρουσία καταλυτών. Το προϊόν που προκύπτει και στις δύο περιπτώσεις είναι ένα στερεό, στο οποίο οι αλυσίδες πολυμερισμού συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς της τάξης των 800 KJ/mole. Η θερμική σταθερότητα τους, όπως και άλλες φυσικές τους ιδιότητες επηρεάζονται από τον αριθμό των διακλαδιζόμενων δεσμών τους, δηλαδή το βαθμό δικτύωσης. Η διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες τείνει να γίνει μηδαμινή και έτσι τα πολυμερή αυτού του τύπου είναι σχετικά μη αντιστρεπτά. Με αύξηση του βαθμού δικτύωσης αυξάνει και η μηχανική αντοχή, ενώ συγχρόνως ελαττώνεται η ελαστικότητα και το υλικό τείνει να γίνει εύθραυστο.

Διάθεση των θερμοσκληρυνόμενων κολλών στο εμπόριο [15]

Οι θερμοσκληρυνόμενες κόλλες διατίθενται με την μορφή παστών, υγρών και στερεών υπό μορφή films.

A. Οι κόλλες υγρού τύπου είναι συνήθως συστήματα του ενός ή των δύο συστατικών, τα οποία δεν είναι ήδη διαλυτά, περιέχοντας 100% στερεά υλικά, ή αντιδρούν για να γίνουν έτσι με καταλυτική δράση. Μερικές υγρές κόλλες περιέχουν ένα πτητικό διαλύτη ο οποίος δεν είναι δραστικός και λειτουργεί σαν μέσο διασποράς ή βελτιώνει τον χειρισμό και τις ιδιότητες του συστήματος κατά τη διαδικασία συγκόλλησης. Το βελτιωτικό αντιδραστήριο για ένα τέτοιο συγκολλητικό υγρό σύστημα πρέπει να είναι μια σκόνη η οποία πρέπει να τακεί πριν αναμιχθεί με τα υλικά.

Το αποτέλεσμα της ανάμιξης τέτοιων μετατροπέων με το συγκολλητικό υλικό είναι **θιξοτροπικές πάστες** και μπορούν να εφαρμόζονται σε κάθετα μέρη καθώς είναι κόλλες που δεν ρέουν και παράλληλα συμπληρώνουν τα κενά σε διάφορα σημεία.

B. Τα στερεά υλικά με τη μορφή films διατίθενται σε διάφορα πάχη και παρουσιάζουν τα πλεονεκτήματα του εύκολου χειρισμού με καθαρότητα και το ότι μπορούν να κοπούν και να διαμορφωθούν στη μορφή και το μέγεθος του τεμαχίου προς συγκόλληση. Ο χρόνος ζωής του film, για συστήματα του ενός συστατικού, παρατείνεται με ψύξη.

Τα films δομικών συγκολλητικών απαιτούν κατά περίπτωση θέρμανση ή πίεση για να αποκτήσουν το μέγιστο των μηχανικών ιδιοτήτων τους και συγκεκριμένα το φάσμα θερμοκρασιών σκλήρυνσης είναι 150 - 250 °C και οι πιέσεις σκλήρυνσης πρέπει να είναι μεγαλύτερες του 1 MPa.

Πολλές φορές απαιτούνται μέθοδοι εφαρμογής μετά από τη σκλήρυνση για τις δομικές κόλλες, όταν απαιτείται το μέγιστο των μηχανικών αντοχών.

Γ. Τα φυσικά θερμοσκληρυνόμενα προϊόντα, όπως οι ζωικές κόλλες, σκληρύνονται με την εξάτμιση του διαλύτη. Μερικά υγρά συστήματα των δύο συστατικών, όπως οι εποξειδικές ρητίνες, σκληρύνονται με καταλυτική δράση, με ή χωρίς τη βοήθεια της θερμότητας. Άλλες θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες ελαστικού των δύο συστατικών μπορούν να βουλκανιστούν σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά σε άλλη περίπτωση με θερμότητα ή πίεση.

12.1.2.ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ [32]

Η μηχανική αντοχή των μη ενισχυμένων πολυμερών είναι σχετικά χαμηλή, αλλά κατόπιν ενίσχυσής τους ιδιαίτερα με ίνες υάλου και με υψηλών αντοχών ίνες (ίνες άνθρακα) η μηχανική τους αντοχή γίνεται πολύ υψηλή.

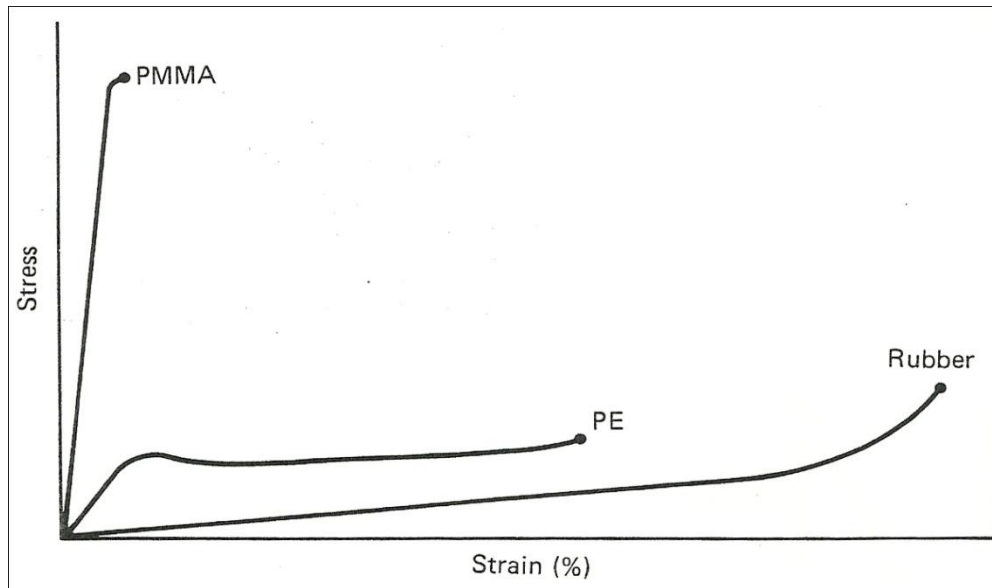
Η επιμήκυνση κατά την εφελκιστική καταπόνηση των πολυμερών είναι σχετικά μεγάλη σε όλα τα πολυμερή. Η αντοχή σε θλίψη είναι σχετικά υψηλή. Η επιφανειακή τους σκληρότητα δεν είναι πολύ μεγάλη. Η χρονική τους αντοχή σε καταπόνηση είναι περισσότερο ή λιγότερο μικρή. Λόγω του φαινομένου του ερπυσμού δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλών καταπονήσεων επισκευές συντήρησης. Η

αντοχή σε ταλάντωση διάρκειας είναι συνήθως κάτω από τις κανονικές τιμές για συνήθη πολυμερή. Η αντοχή σε κρούση των δοκιμίων των πολυμερών χωρίς εγκοπή είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτών που έχουν εγκοπή. Έντονες μεταβολές της διατομής μειώνουν την αντοχή τους. Καθώς ένα πολυμερές υφίσταται την άσκηση φορτίου, διέρχεται από κάποια στάδια. Κάποια θερμοπλαστικά, σε θερμοκρασίες πάνω από την T_g , αρχίζουν να ρέουν γρήγορα καθώς δυνάμεις ασκούνται σε αυτά. Κάποια πολυμερή, καθώς τα φορτία συνεχίζουν να ασκούνται, πλησιάζουν σημαντικά το σημείο θραύσης τους. Μικρότερη θραύση θα εμφανιστεί αν το πολυμερές βρίσκεται σε θερμοκρασίες κάτω από την T_g ή να είναι υψηλό cross-linked υλικό. Αν το μοριακό βάρος των πολυμερών μειώνεται, η δύναμη του φορτίου μειώνεται.

Όπως φαίνεται στο γράφημα 5, το PMMA συμπεριφέρεται ως ψαθυρό υλικό, στο οποίο αρχικά παρουσιάζεται μια ταχεία αύξηση της τάσεως με αυξανόμενη επιμήκυνση μέχρι το σημείο θραύσεως του υλικού. Η αρχική αύξηση της τάσεως σε συνάρτηση με την επιμήκυνση είναι γραμμική για χαμηλές επιμηκύνσεις και ακολουθεί το νόμο του Hook: $\sigma = E \epsilon$, όπου E : το μέτρο της ελαστικότητας σε εφελκισμό, ϵ : η ανηγμένη επιμήκυνση.

Το PE συμπεριφέρεται ως όλκιμο υλικό, είναι ανθεκτικό στην κρούση και αυξανόμενη της επιμήκυνσης, η τάση φτάνει σε μια μέγιστη τιμή (σημείο διαρροής) και στη συνέχεια, αυξανόμενη της επιμήκυνσης η τάση αρχικά ελαττώνεται (στο σημείο αυτό το δοκίμιο θραύεται ή υφίσταται λόγω του τανυσμού έναν προσανατολισμό σκληρύνσεως).

Το φυσικό ελαστικό συμπεριφέρεται ως ελαστομερές. Το μέτρο της ελαστικότητας είναι χαμηλό, ενώ μπορούν να εμφανίζονται υψηλές επιμηκύνσεις της τάξεως πολλών εκατοντάδων τοις %. Πριν από τη θραύση του ελαστομερούς μπορεί να εμφανίζεται μια αύξηση της τάσεως ως συνέπεια της κρυσταλλικότητας οφειλομένης στον προσανατολισμό των μακρομορίων κατά τη διεύθυνση τανυσμού.



Γράφημα 5 : διαφορετικοί τύποι stress/strain ιδιοτήτων των poly(methyl methacrylate) (PMMA), polyethylene (PE), και φυσικού rubber. [48]

12.1.3.ΑΝΤΙΣΤΡΕΨΙΜΟΤΗΤΑ [15]

Όπως είναι γνωστό τα υλικά που χρησιμοποιούνται έχουν μια διάρκεια ζωής περιορισμένη. Ο χρόνος ζωής μπορεί να επιμηκυνθεί κάπως αν δοθεί προσοχή στους περιβαλλοντικούς παράγοντες, αλλά δεν μπορεί να ξεπεράσει κάποια όρια. Από την άλλη μεριά, η συνεχής πρόοδος της επιστήμης επινοεί νέα υλικά με καλύτερες ιδιότητες. Έτσι γενική απαίτηση είναι, ένα υλικό που χρησιμοποιείται στη συντήρηση, να μπορεί σε κάποιο μεταγενέστερο στάδιο να αφαιρεθεί και να αντικατασταθεί από άλλο που ικανοποιεί περισσότερο.

Η ιδιότητα της αντιστρεψιμότητας είναι γενικά εντονότερη στα γραμμικά πολυμερή και για αυτό τα υλικά αυτά πλεονεκτούν, σε σχέση με τα πολυμερή με διακλαδιζόμενες αλυσίδες ή τα πολυμερή χώρου.

12.1.4.ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΣΤΟΥΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ [15]

Επίδραση των υπεριώδων ακτινοβολιών

Με την επίδραση των υπεριώδων ακτίνων, του ηλίου ή κάποιας άλλης πηγής φωτισμού, συμβαίνουν αλλοιώσεις στα μόρια των πολυμερών που έχουν σαν αποτέλεσμα την αλλαγή χρώματος. Παρατηρείται δηλαδή, κιτρίνισμα του υλικού, που οφείλεται είτε σε μερική αποικοδόμηση του μορίου είτε σε δημιουργία πλευρικών αλυσίδων και διασταυρούμενων δεσμών (cross linking) ή και στα δύο αυτά φαινόμενα.

Επίδραση του οξυγόνου και της υγρασίας

Με την επίδραση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και ακόμη περισσότερο του όζοντος (O_3) παρατηρούνται επίσης φαινόμενα μερικής αποικοδόμησης του μορίου του πολυμερούς, δημιουργούνται ακόμη προϊόντα οξειδωσης και δευτερεύοντες δεσμοί που μεταβάλλουν τις ιδιότητες του αρχικού πολυμερούς.

Η υγρασία συμβάλλει στην αποικοδόμηση ορισμένων κατηγοριών πολυμερών ιδιαίτερα εκείνων που δημιουργούνται με συμπύκνωση και αποβολή μορίων νερού, όπως είναι οι πολυεστέρες και εποξειδικές ρητίνες.

Επίδραση των χημικών ουσιών

Η ατμόσφαιρα των σημερινών πόλεων, λόγω ρύπανσης, είναι όξινη. Η μακροχρόνια επίδραση των αραιών διαλυμάτων οξέων πάνω σε ορισμένες κατηγορίες πολυμερών βοηθά στην αποικοδόμηση τους. Ιδιαίτερα ευαίσθητα είναι τα πολυμερή με βάση την κυτταρίνη και οι πολυεστέρες. Σύμφωνα με τελευταίες έρευνες φαίνεται ότι και ορισμένες σιλικόνες επηρεάζονται από το διοξείδιο του θείου.

Επίδραση των βιολογικών παραγόντων

Τα οργανικά πολυμερή, σαν οργανικά υλικά, ευνοούν την ανάπτυξη μικροοργανισμών, ιδίως μικροχλωρίδας. Η δράση των βιολογικών παραγόντων είναι συνήθως δευτερογενής, όταν δηλαδή, έχει αρχίσει η αποικοδόμηση του πολυμερούς με την επίδραση άλλων περιβαλλοντικών παραγόντων φθοράς.

Η υγρασία είναι ένας παράγοντας που ευνοεί την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Ιδιαίτερα ευαίσθητα από αυτή την άποψη είναι τα βιολογικά πολυμερή, κυτταρίνη, καζεΐνη, αλλά και οι πολυουρεθάνες.

Βελτίωση των ιδιοτήτων των πολυμερών

Οι ιδιότητες των συνθετικών πολυμερών μπορούν να βελτιωθούν, ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται, με την προσθήκη ορισμένων προσθέτων υλικών. Έτσι, μπορούν να ενισχυθούν η ευκαμψία και αντοχή ενός film πολυμερούς με την προσθήκη πλαστικοποιητών.

Επίσης, μπορεί να ενισχυθεί ακόμη περισσότερο η αντοχή τους στις συνθήκες του περιβάλλοντος με την προσθήκη αντιοξειδωτικών ή με την προσθήκη ουσιών, όπου απορροφούν κατά προτίμηση τις υπεριώδεις ακτίνες (UV absorbers).

12.1.5.ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΓΙΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΟ ΕΜΠΟΡΙΟ [15]

ΓΕΝΙΚΑ

Χωρίς να υπάρχει σαφής διάκριση, τα πολυμερή που κυκλοφορούν στο εμπόριο διακρίνονται σε

- ✚ **συνθετικές ίνες,**
- ✚ **ελαστομερή και**
- ✚ **πλαστικά.**

Στην κατηγορία των **συνθετικών ινών** ανήκουν τα πολυμερή που έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν ίνες μεγάλης αντοχής, π.χ. πολυαμίδια, πολυεστέρες, πολυπροπυλένιο κ.λπ..

Ελαστομερή είναι τα πολυμερή που όταν υποστούν βουλκανισμό μπορούν να αυξήσουν τις διαστάσεις τους, τουλάχιστον κατά 100%, με την επίδραση εξωτερικής δύναμης και να έλθουν πάλι στις αρχικές τους διαστάσεις μετά την απομάκρυνση της εξωτερικής δύναμης. Στην κατηγορία των ελαστομερών ανήκουν το πολυϊσοπρένιο, το πολυϊσοβουτυλένιο, το πολυβουταδιένιο κ.λπ..

Πλαστικά πολυμερή είναι εκείνα που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή films, επιχρισμάτων και διαφόρων άλλων αντικειμένων.

Ένα πολυμερές μπορεί να ανήκει σε δύο κατηγορίες, όπως φαίνεται στον πίνακα 2 που δίνεται η κατηγορία μερικών κοινών πολυμερών.

Πίνακας 2: Μερικά κοινά ελαστομερή, πλαστικά και ίνες.[15]

Ελαστομερή	Ελαστομερή/Πλαστικά	Πλαστικά	Ίνες/ Πλαστικά
πολυϊσοπρένιο		πολυαιθυλένιο	
πολυϊσοβουτυλένιο		πολυοτυρόλιο	
πολύβουταδιένιο		πολυτετραφθοροαιθυλένιο	
		Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας	
	πολυβινυλοχλωρίδιο		
	πολυουρεθάνες		
	πολυσιλικόνες		πολυαμίδια
			πολυεστέρες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13. ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ –ΚΑΘΑΡΙΣΤΙΚΑ

13.1. ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΕΣ ΟΥΣΙΕΣ – ΣΑΠΩΝΕΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ [22]

Οι τασιενεργές ουσίες χρησιμοποιούνται, εδώ και αρκετά χρόνια, σαν απορρυπαντικά πάνω στην πέτρα. Είναι οργανικά μακρομόρια που αποτελούνται από αλυσίδες ατόμων άνθρακα, με μία ή περισσότερες υδρόφιλες ομάδες και έντονα πολικές στη μια τους άκρη. Επομένως, λόγω της παραπάνω δομής τους, είναι συμβιβαστές με την υδατική και με την οργανική φάση. Παράλληλα, έχουν την ιδιότητα να αυξάνουν την επιφανειακή τάση και κάνουν την μια φάση να απλώνεται πάνω στην άλλη. Επομένως, όταν ένα τέτοιο απορρυπαντικό βρεθεί σε επαφή με μια λιπαρή υδρόφοβη ουσία, καταφέρνει να συνδυάσει τη λιπαρή αυτή ουσία με την υδρόφιλη ομάδα του, γεγονός που οδηγεί στην τελική απομάκρυνση της λιπαρής ουσίας.

Οι σάπωνες είναι τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σαν απορρυπαντικά και είναι άλατα των ανώτερων οργανικών οξέων με κάλιο ή νάτριο. Ανώτερα οργανικά οξέα είναι συνήθως το ελαϊκό, το στεατικό και το παλμιτικό οξύ. Η παλιά τεχνική ήταν ότι τα έβραζαν με στάχτη, η οποία περιέχει ανθρακικό κάλιο και ανθρακικό νάτριο και γίνεται σαπωνοποίηση σύμφωνα με την αντίδραση:

$2C_{15}H_{31}COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2C_{15}H_{31}COONa + CO_2 + H_2O$, όπου η υδρόφοβη ομάδα είναι η $C_{15}H_{31}$ - και η υδρόφιλη το $-COO^-$.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ [22]

Τα μακρομοριακά απορρυπαντικά έχουν το χαρακτηριστικό ότι είναι καλοί γαλακτωματοποιητές για τα λίπη και τα έλαια, ενώ τα μικρομοριακά, με περίπου 8 άτομα άνθρακα, είναι καλοί αδιαβροχοποιητές.

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες τασιενεργών - απορρυπαντικών ουσιών: τα κατιοντικά, τα ανιοντικά και τα μη ιοντικά, τα οποία είναι και τα μόνα κατάλληλα για τον καθαρισμό της επιφάνειας της πέτρας.

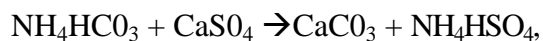
Τα κατιοντικά διεισδύουν εύκολα μέσα στους πόρους, ειδικά όταν υπάρχει υγρασία που είναι αρνητικά φορτισμένη και επομένως δεν δρουν σαν απορρυπαντικά. Τα ανιοντικά αντιδρούν με το ασβέστιο ή το μαγνήσιο του ασβεστίτη, της γύψου και του δολομίτη σχηματίζοντας αδιάλυτους σάπωνες που σταθεροποιούν τις λιπαρές επικαθίσεις. Τα περισσότερο συνηθισμένα απορρυπαντικά για καθαρισμό της επιφάνειας της πέτρας είναι τα εξαμεταφοσφορικά για επικαθίσεις αιθάλης, η μεθυλοκυτταρίνη και τα διμεθυλοαμυλβενζυλαμμώνια για τους ασβεστόλιθους. Τα παραπάνω κυκλοφορούν με διάφορα εμπορικά ονόματα, όπως π.χ. Texapon, Teepol.

13.2. ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΑΛΑΤΑ [7]

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ιδιότητες των ανθρακικών αλάτων σαν απορρυπαντικών ήταν από παλιά γνωστές. Στη συντήρηση της πέτρας, για καθαρισμούς, το μόνο που χρησιμοποιείται αρκετά

είναι το όξινο ανθρακικό αμμώνιο (NH_4HCO_3), το οποίο στην περίπτωση που υπάρχει στρώμα γύψου ρυθμίζεται σε αλκαλικότερο pH με την πρόσθεση αμμωνίας. Το όξινο ανθρακικό αμμώνιο έχει την ιδιότητα να αντιδρά με τη γύψο και να δίνει ανθρακικό ασβέστιο στερεώνοντας ελαφρά το στρώμα της γύψου, αλλά παράγει ταυτόχρονα το όξινο θειικό αμμώνιο που προκαλεί φθορά στο ασβεστολιθικό υλικό σύμφωνα με την αντίδραση:



οπότε προσθέτοντας σταγόνες διαλύματος αμμωνίας (NH_3) εξουδετερώνεται η όξινη δράση του.

Στο καθαρισμό της επιφάνειας της πέτρας, παρασκευάζεται διάλυμα 7% κ.ό. όξινο ανθρακικό αμμώνιο προσθέτοντας με συνεχή ανάδευση χαρτοβάμβακο σε κομμάτια ή καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, ώσπου να σχηματισθεί ένας πολτός που εφαρμόζεται απ'ευθείας στην επιφάνεια της πέτρας. Ο χρόνος δράσης καθώς και η πυκνότητα του διαλύματος εξαρτώνται από το είδος και την ποσότητα των ρύπων. Βέβαια, το διάλυμα του όξινου ανθρακικού αμμωνίου δεν διατηρείται περισσότερο από 48 ώρες. Πολλές φορές, αντί για πάστα όξινου ανθρακικού αμμωνίου, χρησιμοποιείται και πάστα διαλύματος ανθρακικού αμμωνίου ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), το οποίο δημιουργεί ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον και ευνοεί την απομάκρυνση των διαλυτών αλάτων που υπάρχουν στις επικαθίσεις.

13.3. ΠΑΣΤΕΣ [7,22]

13.3.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις πάστες χρησιμοποιούνται κύρια τα ανθρακικά άλατα του αμμωνίου και του νατρίου ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NaHCO}_3$) και το αιθυλενοδια-μινοτετραοξικό οξύ (E.D.T.A.) ή το δινάτριο αλάτι του, που είναι περισσότερο ευδιάλυτο σε σχέση με το E.D.T.A.. Σαν αδρανή υλικά, που προστίθενται στα διαλύματα αυτά για τον σχηματισμό πάστας, είναι η μεθυλοκυτταρίνη, η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, μικρά κομμάτια χαρτιού και προσροφητικές άργιλοι. Συνήθως προτιμούνται τα αδρανή υλικά κυτταρίνης, διότι με αυτά κατασκευάζονται διαφανείς πάστες που ελέγχονται ευκολότερα και κοστίζουν φθηνότερα, σε σχέση με την ποσότητα που χρησιμοποιείται και επί πλέον οι άργιλοι με δεδομένη την υψηλή προσροφητική τους ικανότητα, απομακρύνουν πολύ γρήγορα το νερό από τις επιφάνειες καθαρισμού.

Η πυκνότητα της πάστας διαφοροποιείται ανάλογα με την περίπτωση, δηλαδή το είδος και το πάχος των επικαθίσεων. Ο χρόνος δράσης συνήθως μεταβάλλεται και για να παραταθεί, καλύπτεται η πάστα από φύλλο πολυαιθυλενίου, που εμποδίζει την εξάτμιση των υλικών της πάστας και του νερού και επομένως αυξάνεται η αποδοτικότητα του καθαρισμού. Συχνά, οι εφαρμογές της πάστας επαναλαμβάνονται, όταν το αποτέλεσμα δεν είναι το επιθυμητό. Με τη μακρόχρονη εφαρμογή της πάστας, πρέπει να δοθεί προσοχή για να μην προσβληθεί το ανθρακικό ασβέστιο της

πέτρας προκαλώντας επιφανειακή διάβρωση. Μετά την απομάκρυνση της πάστας με μηχανικό τρόπο, συνήθως με σπάτουλα, ακολουθεί πλύσιμο της επιφάνειας με αποιονισμένο νερό και με τη βοήθεια βούρτσας, ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα της πάστας και τα προϊόντα διάβρωσης, π.χ. διαλυτά άλατα που έχουν διαλυθεί ή έχουν δημιουργηθεί. Πολλές φορές, όταν η επιφάνεια της πέτρας είναι σαθρή, κάτω από την πάστα εφαρμόζεται απορροφητικό και στεγνό φύλλο χαρτοβάμβακα ή ιαπωνικού χαρτιού, οπότε δεν ταλαιπωρείται η σαθρή επιφάνεια της πέτρας, απομακρύνεται ευκολότερα η πάστα από την επιφάνεια και δεν παραμένουν υπολείμματα επάνω σ'αυτή. Ένα επί πλέον πλεονέκτημα της πάστας είναι ότι μπορεί να τοποθετηθεί ακόμα και σε κάθετες επιφάνειες πέτρας ή και οροφές.

Κατηγορίες

Οι πάστες της κατηγορίας αυτής, που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό της επιφάνειας της πέτρας, είναι παραλλαγές, ανάλογα με την περίπτωση καθαρισμού, της πάστας που χρησιμοποιήθηκε από το ζεύγος P. και L. Mora στο Istituto Centrale di Restauro της Ρώμης και είναι οι εξής:

Πάστα Mora: H₂O:100 cc, NH₄HCO₃ και NaHCO₃:6 gr, E.D.T.A.:2,5 gr, Desogen:1 gr και καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (ή ουδέτερο χαρτί):6 gr.

Πάστα E.D.T.A.:H₂O:100 cc, E.D.T.A.:3 gr, NaHCO₃:4 gr, NH₄HCO₃:5 gr, και καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (ή ουδέτερο χαρτί): 10 gr.

Η ποσότητα του E.D.T.A. μπορεί να ποικίλει και σε μερικές περιπτώσεις φθάνει μέχρι 10 -12,5 gr, καθώς επίσης πολλές φορές προστίθενται αμμωνία (NH₃) και τριαιθανολαμίνη ((C₂H₄OH)₃N) διευκολύνοντας την διάλυση οξειδωμένων λιπαρών ενώσεων που πιθανόν να υπάρχουν στην κρούστα. Πολλές φορές αποφεύγεται η χρήση του όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO₃) διότι παράγει διαλυτά άλατα του νατρίου που είναι διαβρωτικά για το πέτρινο υλικό.

Πάστα AB57:H₂O:100 cc, NH₄HCO₃:3 gr, NaHCO₃:5 gr, E.D.T.A.:2,5 gr, Desogen:1 cc και καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (ή ουδέτερο χαρτί):6 gr.

13.3.2.ΠΑΣΤΑ EDTA

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πάστες που περιέχουν E.D.T.A. χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση μαύρης κρούστας και κρούστας από ανθρακικό ασβέστιο που σχηματίζεται σε γλυπτά θαμμένα στο χώμα, σε τοιχογραφίες εκκλησιών αλλά και σε κεραμικές και γυάλινες επιφάνειες. Όταν στεγνώσουν, σχηματίζουν μια κρούστα που απομακρύνεται εύκολα.

Δημιουργεί σύμπλοκα με τα κατιόντα ασβεστίου, δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου και επομένως διαλύει όλα τα αδιάλυτα άλατα τους, συμπεριλαμβανομένων και του ανθρακικού ασβεστίου και των οξειδίων του σιδήρου.

Η δράση του E.D.T.A. στη μαύρη κρούστα έγκειται στο σχηματισμό με το ασβέστιο ενός χημικού συμπλόκου και διάλυση του. Η δράση των όξινων ανθρακικών αλάτων έγκειται στο σχηματισμό αδιάλυτου ανθρακικού ασβεστίου, που απομακρύνεται, στη συνέχεια, μαζί με τη πάστα. Επίσης, η παρουσία των όξινων ανθρακικών αλάτων δημιουργεί αλκαλικό περιβάλλον, που ευνοεί την απομάκρυνση των διαλυτών αλάτων που περιέχονται στην κρούστα. Για παράδειγμα η πάστα AB 57 έχει pH γύρω στο 7,5, ενώ η πάστα Mora διαλυτοποιεί καλύτερα τα άλατα, επειδή δημιουργεί πιο αλκαλικό περιβάλλον. Το Desogen, που χρησιμοποιείται είναι τασιενεργή ουσία και αλάτι του τεταρτοταγούς αμμωνίου και η ενέργεια του έγκειται στο ότι στη διεργασία του καθαρισμού, μειώνει την επιφανειακή τάση μεταξύ της μαύρης κρούστας και του διαλύματος κάνοντας ευκολότερη την απομάκρυνση της, ενώ ταυτόχρονα είναι και μυκητοκτόνο. Πρέπει βέβαια να είναι εντελώς άχρωμο, για να αποφευχθούν πιθανοί λεκέδες στην πέτρα.

Το τελευταίο ξέπλυμα της επιφάνειας, μετά την απομάκρυνση της πάστας, γίνεται με απιονισμένο νερό και στο τέλος ελέγχεται το pH του νερού που φεύγει από την επιφάνεια, για να διαπιστωθεί ότι είναι ίδιο με αυτό του απιονισμένου, ώστε να εξασφαλισθεί ότι στην επιφάνεια της πέτρας δεν έχουν απομείνει αλκαλικά υπολείμματα που θα μπορούσαν να προκαλέσουν επιφανειακή φθορά. Επίσης, ελέγχεται και η αγωγιμότητα του νερού της έκπλυσης, ώστε να εξασφαλισθεί ότι στην επιφάνεια της πέτρας δεν έχουν μείνει διαλυτά άλατα.

Γενικά, ο καθαρισμός με κάποια πάστα είναι μέθοδος ελεγχόμενη, γρήγορη, ήπια και αποτελεσματική. Συνήθως όμως, αποφεύγεται σε πολύ πορώδεις πέτρες και σε πολύ διαβρωμένες επιφάνειες, διότι υπάρχει κίνδυνος να εισχωρήσουν τα αλκαλικά υλικά βαθιά μέσα στους πόρους. Επίσης, ο καθαρισμός με πάστες, που περιέχουν E.D.T.A., συνήθως αποφεύγεται σε περιπτώσεις που υπάρχουν μαύρες κρούστες από τη ρυπασμένη ατμόσφαιρα των πόλεων, επάνω σε επιφάνειες μνημείων, διότι αυτές οι κρούστες περιέχουν μεγάλη ποσότητα γύψου. Με την συμπλοκοποίηση και την απομάκρυνση των ιόντων του ασβεστίου, απομακρύνεται και η ποσότητα της γύψου που περιέχεται, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται και οι λεπτομέρειες του γλυπτού που έχουν γυψοποιηθεί.

13.4. ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ [22]

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι οργανικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται κύρια για την αφαίρεση χρωμάτων και λιπαρών ουσιών, που έχουν δημιουργήσει λεκέδες στην επιφάνεια της πέτρας ή έχουν εμποτίσει τους πόρους του πέτρινου υλικού. Συχνά χρησιμοποιούνται αιθανόλη, ακετόνη, white spirit, 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο.

Οι οργανικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται κατά περίπτωση και συνήθως μετά από δοκιμές, με μεγάλη προσοχή, για τις αρνητικές επιδράσεις στην υγεία και επίσης με μεγάλη προσοχή να μην λεκιάσουν περισσότερο το υλικό, αν χρησιμοποιηθούν για πολλή ώρα και διεισδύσουν τα διαλυμένα λιπαρά ή χρώματα στους πόρους του υλικού. Κατά καιρούς, έχει χρησιμοποιηθεί και αμμωνία για διάλυση λιπών και ελαίων από πέτρινη επιφάνεια.

13.5. ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΕΠΙΘΕΜΑΤΟΣ [7]

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μέθοδος αυτή βρέθηκε και αναπτύχθηκε για να επιταχυνθεί και να επιτευχθεί ο καθαρισμός της επιφάνειας μνημείων από πέτρα που είναι ευαίσθητη και διαβρωμένη, εκτεθειμένη στην ύπαιθρο, επάνω στην οποία δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ψεκασμός νερού ή άλλη περισσότερο επώδυνη μέθοδος, χωρίς να υπάρξει κίνδυνος φθοράς. Κατά τη μέθοδο αυτή, εφαρμόζεται στην επιφάνεια της πέτρας μια θιξοτροπική πάστα που περιέχει επαρκή ποσότητα σεπιόλιθου ή ατταπουλγίτη. Παρασκευάζεται διάλυμα με τα εξής συστατικά:

α) 1 lt νερό.

β) 50 gr ουρία ((NH₂)₂CO).

γ) 20 ml γλυκερίνη ((CH₂OH)₂CHOH), στο οποίο στη συνέχεια προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα σεπιόλιθου ή ατταπουλγίτη, ώστε να σχηματισθεί μία θιξοτροπική πάστα. Η πάστα αυτή πρέπει να έχει πάχος τουλάχιστον 2 cm και καλύπτεται από φύλλο πολυαιθυλενίου καλά προσκολλημένο και κλεισμένο στις άκρες, για να μην εξατμίζεται το νερό που περιέχεται. Αφήνεται να δράσει στην επιφάνεια της πέτρας για περίπου ένα μήνα, ανάλογα με την περίπτωση και στη συνέχεια μπορεί να απομακρύνει την κρούστα, με ένα απλό πλύσιμο. Τα τυχόν υπολείμματα που έχουν παραμείνει

έχουν μικρότερη συνάφεια με την πέτρινη επιφάνεια και απομακρύνονται εύκολα χρησιμοποιώντας κάποια μηχανική μέθοδο καθαρισμού, μαζί με απαλό τρίψιμο με απιονισμένο νερό.

Μετά την επεξεργασία αυτή, σκόπιμο είναι να ακολουθήσει απολύμανση της επιφάνειας της πέτρας με ένα βιοκτόνο, για να αποφευχθούν φαινόμενα διάβρωσης προκαλούμενα από βακτήρια, που ίσως έχουν αναπτυχθεί και εάν το βιοκτόνο είναι διαλυτό στο νερό, μπορεί να προστεθεί σε αυτό του τελικού πλυσίματος. Γενικά, η μέθοδος αυτή επιτρέπει οικονομία χρόνου, όταν οι κρούστες που πρόκειται να καθαριστούν είναι πολύ σκληρές και μεγάλου πάχους, αλλά η διάλυση της γύψου της μαύρης κρούστας συνεπάγεται και την εξαφάνιση των γυψοποιημένων γλυπτών λεπτομερειών, σε περίπτωση που υπάρχουν.

13.6. ΒΙΟΚΤΟΝΑ [22]

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι βιολογικές επικαθίσεις, όπως βρύα, άλγη, λειχήνες αναπτύσσονται συχνά στα υλικά, όταν το περιβάλλον είναι ιδιαίτερα υγρό, υπάρχει σκιά, είναι βορεινό και μαζεύονται νερά από διάφορες προελεύσεις. Οι μικροοργανισμοί ασκούν χημικές και μηχανικές δράσεις στο πέτρινο υλικό και προκαλούν την αποδιοργάνωση της επιφάνειας, διάφορα φαινόμενα διάβρωσης ή δημιουργούν χρωματικές κηλίδες. Ορισμένα είδη αλγών και βακτηρίων συγκεντρώνουν τον σίδηρο από το εσωτερικό της πέτρας στην επιφάνεια της, όπου οξειδώνεται ο σίδηρος αφήνοντας λεκέδες που δύσκολα απομακρύνονται. Επίσης οι λειχήνες, που συμβιώνουν με τα άλγη και τους μύκητες, εισχωρούν στις μικρορωγμές ασκώντας μηχανικές πιέσεις στα τοιχώματα τους ή εμποτίζουν την επιφάνεια και το εσωτερικό των πόρων με διαβρωτικά διαλύματα ανθρακικού και οξαλικού οξέος για τα αλκαλικά πέτρινα υλικά. Υπάρχουν όμως και μερικές περιπτώσεις, όπου οι λειχήνες σχηματίζουν οξαλικό ασβέστιο και διαδραματίζουν σταθεροποιητικό ρόλο και επομένως, δεν πρέπει να καθαρίζονται.

Πριν από τον καθαρισμό των βιολογικών επικαθίσεων, απαιτείται πλήρης εργαστηριακή έρευνα, για να διαπιστωθεί η ταυτότητα και ο τύπος των μικροοργανισμών που έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια της πέτρας, έτσι ώστε να εφαρμοστούν τα κατάλληλα βιοκτόνα. Γενικά, τα χημικά σκευάσματα που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για τον καθαρισμό πρέπει αρχικά να είναι αποτελεσματικά, να είναι άχρωμα, να είναι μη τοξικά για τον άνθρωπο και να εμποδίζουν, για μεγάλο χρονικό διάστημα, την επιστροφή των μικροοργανισμών στην επιφάνεια της πέτρας, χωρίς βέβαια να τη φθείρουν.

Βιοκτόνα με ικανοποιητικά αποτελέσματα κατά των αλγών είναι ενώσεις του χαλκού με αμμωνία καθώς και σύμπλοκα του χαλκού με υδραζίνη. Επίσης χρησιμοποιούνται φθοριοπυριτικά, βορικά άλατα, οργανοκασσιτερικές ενώσεις, σύμπλοκα του μολύβδου και αλογονοπαράγωγα. Από αυτά, το κάθε προϊόν είναι αποτελεσματικό για ορισμένα είδη μικροοργανισμών. Ειδικά η απομάκρυνση των κυανοφυκών από το μάρμαρο είναι ιδιαίτερα δύσκολη, όταν υπάρχει μαύρη κρούστα, δηλαδή γύψος με επικαθίσεις κολλοειδών αιωρημάτων ατμοσφαιρικών ρυπαντών όπως αιθάλη, οξείδια του σιδήρου, οξείδια του πυριτίου κ.λ.π..

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα περισσότερα βιοκτόνα, που υπάρχουν στο εμπόριο, είναι διαλυτά στο νερό και αρκούν διαλύματα τους 1-3 % κ.ό. για να επιτευχθεί ολοκληρωτική απομάκρυνση των μικροοργανισμών από την πέτρα. Συνήθως, οι εφαρμογές επαναλαμβάνονται, όσο είναι απαραίτητο, αλλά στο τέλος της διαδικασίας απαιτείται πλύσιμο με άφθονο απιονισμένο νερό, έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα του βιοκτόνου. Όταν υπάρχουν βιολογικές επικαθίσεις δυσκολότερες και σε μεγαλύτερη κλίμακα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πιο συμπυκνωμένα διαλύματα ή πάστες με

προσροφητική άργιλο ή χαρτί ή μεθυλοκυτταρίνη, που αν χρειαστεί, πρέπει να παραμείνουν στην πέτρινη επιφάνεια για να δράσουν για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα (1 - 2 μέρες).

Απομάκρυνση από βρύα

Τα βρύα αναπτύσσονται συνήθως σε αργιλοπυριτικά υποστρώματα και εναποτίθενται επάνω σε πέτρες σχηματίζοντας στις επιφάνειες τους εξογκώματα και επικαθίσεις ομοιόμορφες, πάχους μερικών εκατοστών και όχι πάντα καλά προσκολλημένες σ'αυτές. Επομένως, πριν από την εφαρμογή του κατάλληλου βιοκτόνου, εφαρμόζεται συχνά μηχανική απομάκρυνση τους. Καλά αποτελέσματα εναντίον των βρύων, αλγών και λειχήνων, έχουν δώσει το υδατικό διάλυμα 1-2 % κ.ό. υποχλωριώδους λιθίου και βακτηριοκτόνα με ουδέτερο pH, όπως τα βιοκτόνα Lito 7 και Lito 3, που είναι προϊόντα της Ciba Geigy.

Απομάκρυνση από λειχήνες

Για την απομάκρυνση των λειχήνων, έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί ουσίες που χρησιμοποιούνται και για τα άλγη, συγκεκριμένα βορικές και οργανοκασσιτερικές ενώσεις καθώς και τεταρτοταγείς αμίνες σε συνδυασμό με διάφορες προσροφητικές αργίλους, όπως ατταπουλγίτη. Για την απομάκρυνση των μυκήτων και των ακτινομυκήτων, πρώτα απαιτείται να γίνει αντιβιογράφημα και στη συνέχεια να προσδιορισθούν, κατά περίπτωση, τα αντιβιοτικά που θα χρησιμοποιηθούν. Τα περισσότερο συνηθισμένα είναι η αμπικιλίνη, η ιμιδαζολινυλουρία και το χλωριούχο βενζαλκόνιο.

ΒΙΟΚΤΟΝΑ ΠΟΥ ΚΥΚΛΟΦΟΡΟΥΝ ΣΤΟ ΕΜΠΟΡΙΟ

Τα περισσότερο συνηθισμένα και αποτελεσματικά βιοκτόνα που υπάρχουν στο εμπόριο είναι το **Desogen** με δράση στα βακτήρια, χλωροφύκη και μύκητες, το **Primatol M50** (της Ciba Geigy), το **Primatol 3588** (της Ciba Geigy), το **Vancide 51** (της R.T. Vanderbilt Co. Inc.-U.S.A.) κ.ά..

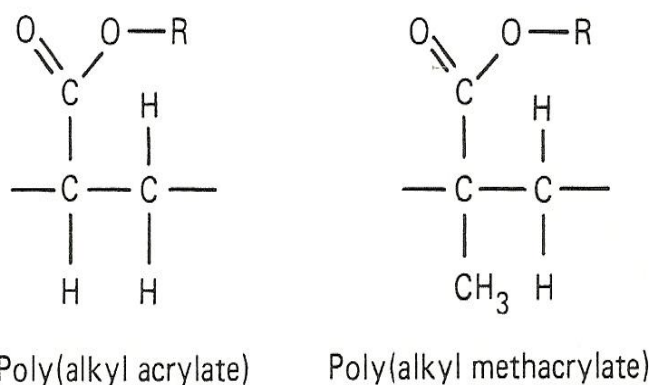
Όλα τα βιοκτόνα, αν και δεν είναι τοξικά για τον άνθρωπο, όπως αναφέρθηκε, πρέπει να χρησιμοποιούνται με μεγάλη προσοχή, διότι πολλές φορές μπορεί να προκαλέσουν ερεθισμό του δέρματος και αλλεργίες, ενώ μπορεί να είναι επικίνδυνα και για τα μάτια. Επομένως απαιτούνται, για την παρασκευή και για την χρήση τους, γάντια και γυαλιά και προηγουμένως να μελετώνται οι γενικοί κανόνες πρόληψης ατυχημάτων με την χρήση επιβλαβών χημικών προϊόντων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14.ΡΗΤΙΝΕΣ

14.1. ΑΚΡΥΛΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ

14.1.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πλειοψηφία των ακρυλικών πολυμερών που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση αποτελούνται από δύο κατηγορίες μονομερών; τα ακρυλικά που προέρχονται από το ακρυλικό οξύ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) και τα μεθακρυλικά που προέρχονται από το μεθακρυλικό οξύ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$) CH_3 , αντίστοιχα. [34]



Εικόνα 32 : Μονομερές πολυαλκυλοακρυλίου και πολυαλκυλομεθακρυλίου. [48]

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι υψηλότερη για τα μεθακρυλικά πολυμερή από την αντίστοιχη των ακρυλικών. Επίσης, υπάρχουν άλλες δύο κατηγορίες μονομερών που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση; Τα ακρυλονιτρίλια και τα κυανοακρυλικά. [34]

Πίνακας 3 : Τα βασικά μονομερή των ακρυλικών ρητίνων. [34]

Βασική αλυσίδα	Ακρυλικά	Ακρυλικά T _g (°C)	Μεθακρυλικά	Μεθακρυλικά T _g
CH ₃ (methyl)	PMA	8	PMMA	105
C ₂ H ₅ (ethyl)	PEA	-22	PEMA	65
(CH ₂) ₃ CH ₃ (n-butyl)	PnBA	-54	PnBMA	20
CH(CH ₃)C ₂ H ₅ (isobutyl)	PiBA		PiBMA	50
CH ₂ CH(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₃ CH ₃ (2-ethylexyl)	P2EHA	-55		
C ₆ H ₅ (phenyl)	PPha			
H(acid)	PAA		PMAA	

14.1.1.2. ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ

Το μεθακρυλικό μεθύλιο έχει πολύ καλή συμπεριφορά στην υπεριώδη ακτινοβολία, δηλ. δεν κιτρινίζει και διαθέτει καλές ιδιότητες σαν επικαλυπτικό film. Έχει καλύτερη αντοχή απέναντι στους ατμοσφαιρικούς παράγοντες φθοράς από ότι τα βινυλικά, αλλά όχι βέβαια απεριόριστη διάρκεια ζωής. Είναι γενικά αντιστρεπτό υλικό, αλλά ύστερα από μακροχρόνια παραμονή στην επίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος μετατρέπεται σε μερικά μη διαλυτό προϊόν λόγω εμφάνισης φαινομένων διασταυρωμένων δεσμών στο χώρο (cross linking). [15]

Στα υψηλότερου βαθμού πολυμερισμού μεθακρυλικά πολυμερή οι δεσμοί διασταυρώνονται κατά την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία. Το φαινόμενο των διασταυρωμένων δεσμών υπό την επίδραση του φωτός, συμβαίνει λόγω αντιδράσεων οξειδωσης που υφίσταται το πολυμερές. Τα μεθακρυλικά πολυμερή είναι περισσότερο ευαίσθητα στη δημιουργία διασταυρωμένων δεσμών, αν εκτίθενται σε θερμοκρασίες πάνω ή κοντά στην Tg. [36, 37]

Το ίδιο συμβαίνει και στα ακρυλικά πολυμερή. Στην περίπτωση που δημιουργηθούν συμπολυμερή ακρυλικών και μεθακρυλικών μονομερών, δημιουργούνται gels και σε αυτό παίζει σημαντικό ρόλο η αναλογία των αντίστοιχων μονομερών και η θερμοκρασία έκθεσης λαμβάνοντας υπόψη την Tg. Είναι δυνατό να δημιουργηθούν συμπολυμερή με τις επιθυμητές φυσικές ιδιότητες και με την επιθυμητή ισορροπία σχάσης και διασταύρωσης των δεσμών. Το οξυγόνο μπορεί να ενσωματωθεί στα πολυμερή προκαλώντας αύξηση της πολικότητας του διαλύτη. [35]

14.1.1.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα ακρυλικά πολυμερή είναι θερμοπλαστικές ρητίνες που βασίζονται σε *ακρυλικές ενώσεις* και *διάφορα παράγωγα τους*, όπως *αμίδια* και *εστέρες*. Η μεγάλη ποικιλία από ακρυλικά συγκολλητικά περιλαμβάνει ακρυλικά διαλύματα ή γαλακτώματα μονομερών, κυανοακρυλικά βασισμένα στους διεστέρες του ακρυλικού οξέος ή διμεθακρυλικά της πολυαιθυλενογλυκόλης και ομολόγων του και συχνά ελαστικά που έχουν μετατραπεί σε ακρυλικές ενώσεις. [15]

Οι ακρυλικές ρητίνες διατίθενται σε διαλύματα, γαλακτώματα και μείγματα μονομερούς - πολυμερούς, του ενός ή δύο συστατικών με καταλύτες, σε υγρό ή σκόνη. Υπάρχουν υγρά του ενός συστατικού που πολυμερίζονται κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία, ενώ δομικά αναερόβια και ακρυλικά που έχουν μετατραπεί είναι στερεά και μη διαλυτά. [15]

Τα χαρακτηριστικά των ακρυλικών πολυμερών είναι:

ℵ Χρόνος ζωής σε σφραγισμένο δοχείο: Περισσότερο από ένα χρόνο στους 20 °C.

ℵ Θερμοκρασία εργασίας και χρόνος σκλήρυνσης: Περίπου 20 °C εξαρτώμενη από τον τύπο και την αντίδραση σκλήρυνσης. Ειδικά τα διαλύματα και τα

γαλακτώματα χρειάζονται 10 δευτερόλεπτα μέχρι 1 λεπτό για τον πολυμερισμό.

Ν Χρόνος σύνδεσης: Εξαρτάται από τον χρόνο πολυμερισμού, ενώ υπάρχουν πολυμερή ταχείας πήξεως, που δημιουργούν σύνδεση αμέσως.

Ν Μέθοδος σύνδεσης: Τα διαλύματα και τα γαλακτώματα των ακρυλικών στερεοποιούνται με την εξάτμιση του διαλύτη. Διάφορα μείγματα πολυμερών στερεοποιούνται με θερμότητα, υπεριώδη ακτινοβολία και καταλύτες. Τα αναερόβια ακρυλικά πολυμερή σκληρύνονται με την απουσία του οξυγόνου, ενώ τα πολυμερή που στερεοποιούνται με την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, περιέχουν ειδικές "ευαίσθητες" ομάδες που παράγουν ελεύθερες ρίζες με την απορρόφηση της ακτινοβολίας του κατάλληλου μήκους κύματος. [15]

Τα ακρυλικά στερεοποιούνται με εξάτμιση του διαλύτη τους σε αντίθεση με τις εποξειδικές και πολυεστερικές ρητίνες, όπου η στερεοποίηση πραγματοποιείται με προσθήκη του αντίστοιχου σκληρυντή. [15]

14.1.1.4.ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΑΚΡΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΩΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΑ

Τα κυανοακρυλικά πολυμερή προκύπτουν όταν στο *μόριο των ακρυλικών*, μερικά υδρογόνα αντικατασταθούν με *ομάδες του κυανίου*.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΥΑΝΟΑΚΡΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα χαρακτηριστικά των κυανοακρυλικών πολυμερών είναι:

1. Τύπος: Συνθετικά πολυμερή (αλκυλ-2-κυανοακρυλικά). Βασικό μονομερές είναι συνήθως το μεθυλ- ή αιθυλ-κυανοακρυλικό, αλλά το βουτυλ-κυανοακρυλικό χρησιμοποιείται περισσότερο σε διάφορους τύπους. Με την πρόσθεση ενός αλλυλ-εστέρα αυξάνεται η ανθεκτικότητα του πολυμερούς ενάντια στη θερμότητα και την υγρασία, ενώ στο υλικό προστίθενται πλαστικοποιητές και διάφοροι τροποποιητές της ρευστότητας και άλλων ιδιοτήτων του πολυμερούς. [15]

2. Φυσική κατάσταση: Υγρά συστήματα χαμηλής ρευστότητας, του ενός συστατικού. [15]

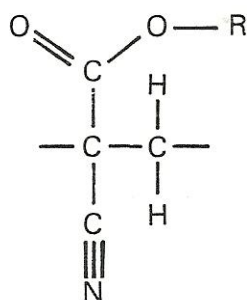
3. Χρόνος ζωής σε σφραγισμένο δοχείο: Περισσότερο από 12 μήνες με ψύξη 1 έως 5 °C. [15]

4. Θερμοκρασία εργασίας και χρόνος σκλήρυνσης: 20 °C και μικρός χρόνος σκλήρυνσης αφού εφαρμοστεί η πίεση στο λεπτό film, μεταξύ των δύο επιφανειών συγκόλλησης. [15]

5. Χρόνος σύνδεσης: Μερικά λεπτά στους 20 °C. [15]

Τα κυανοακρυλικά πολυμερή πολυμερίζονται *in situ* από τα μονομερή τους. Στην αντίδραση πολυμερισμού τους σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η υγρασία και η φύση της επιφάνειας στην οποία πραγματοποιείται. [39]

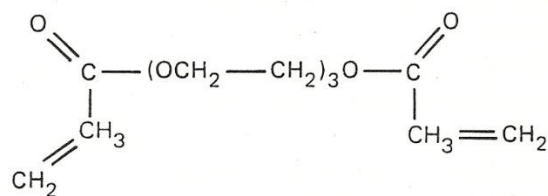
Τα εμπορικά προϊόντα περιέχουν πλαστικοποιητές, μαλακά πολυμερή, σταθεροποιητές, που εμποδίζουν τον πρόωρο πολυμερισμό και πτητικές ουσίες. Σε αυτούς τους πολυμερισμούς προκύπτουν πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους, τα οποία διαλύονται δύσκολα σε νιτρομεθάνιο. [39] Ο εμποτισμός σε ακετόνη είναι απαραίτητος παράλο που συνήθως προκαλεί αποσύνθεση. Τα κυανοακρυλικά συγκολλητικά χάνουν την ισχύ τους σε συνεχόμενη έκθεση στο φως και αλλοιώνονται σε αλκαλικές συνθήκες μέσω υδρόλυσης. [40]



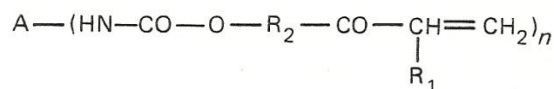
Poly(alkyl cyanoacrylate)

Εικόνα 33 : Μονομέρες πολυαλκυλοκυανοακρυλίου. [31]

Πολλά ακρυλικά παράγωγα επικρατούν κατά τη χρήση ως θερμοπλαστικά συγκολλητικά. Τυπικά παραδείγματα αποτελούν εκείνα τα πολυμερή που σχηματίζονται με αντίδραση γλυκόλης. [31]



Triethylene glycol dimethacrylate (Martin, 1977)



Urethane methacrylate (Murray, 1977)

A = polyisocyanate, e.g. diphenylmethane-4, 4'-diisocyanate

R₁ = H, CH₃

R₂ = -C₂H₄-, -C₂H₄(CH₃)-

Εικόνα 34 : Σύνθεση ακρυλονιτριλίου μέσω γλυκόλης. [41,42]

14.1.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Τα ακρυλικά πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως στη συντήρηση για τη συγκόλληση, τη στερέωση και τη συμπλήρωση μνημείων και αντικειμένων.

Τα περισσότερα ακρυλικά προϊόντα παρουσιάζουν συνήθως μια ημιδιαφάνεια, για αυτό και συνήθως χρησιμοποιούνται μόνο για την συμπλήρωση θαμπών γυαλιών. [15]

Σε περιπτώσεις χύτευσης σε ανοιχτά ή κλειστά καλούπια για τη συμπλήρωση κενών τμημάτων, οι θερμοπλαστικές ιδιότητες αρκετών ακρυλικών, δίνουν τη δυνατότητα στα προϊόντα αυτά να θερμανθούν και να μορφοποιηθούν σύμφωνα με την πολυπλοκότητα της φόρμας του αντικειμένου. [15]

Παρακάτω αναφέρονται τα πιο συνήθη ακρυλικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται κατά τη συντήρηση.

14.1.2.1.PBMA

Τα PBMA χρησιμοποιούνται ευρέως ως βερνίκια προστασίας με το πλεονέκτημα της αντίστασης στο κιτρίνισμα, της σταθερότητας σε υδροcarbons διαλύτες, της αρκετής ελαστικότητάς του και λόγω του ότι είναι διαθέσιμα σε χαμηλά μοριακά βάρη. Όμως, έχει διαπιστωθεί ότι δεν έχουν διάρκεια κατά τη χρήση τους λόγω του φαινομένου cross linking υπό την επίδραση του φωτός. [36,37]

Τα PBMA χρησιμοποιούνται ως επιστρώσεις σε χάλκινες επιφάνειες, ως στερεωτικά σε απολιθωμένες επιφάνειες, στα πιγμέντα, στα πετρώματα καθώς και ως συγκολλητικά για το ξύλο, αλλά δυστυχώς έχουν αντικατασταθεί από το Paraloid B-72 και το PVCA. Ωστόσο, εξακολουθεί να προσφέρει τις δυνατότητες ενός υλικού χαμηλής θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, χαμηλού μοριακού βάρους και διαλυτότητας σε διαλύματα πετρελαιοειδών, σε πιο οικονομικά επίπεδα. [48]

14.1.2.2.PARALOID B-72

Το Paraloid B-72 δεν είναι αδιάλυτο και δεν αλλοιώνεται σε φυσιολογικές συνθήκες έκθεσης, ακόμα και αν πραγματοποιούνται οξειδώσεις και άλλες δράσεις. Είναι ιδιαίτερα σταθερό και γι αυτό κατατάσσεται στα Feller Class A υλικά. Είναι πολυμερές P(EMA/MA) σε αναλογία 70:30. [38]

Το Paraloid B-72 διαλύονται σε ένα πλήθος διαλυτών. Τα πιο συνήθη είναι το τολουένιο, το ξυλένιο, το p-ξυλένιο τα οποία θεωρούνται από τις καλύτερες λύσεις. Επίσης, ως άλλα μέσα χρησιμοποιούνται το μικροκρυσταλλικό κερί, σιλικόνη και πολυμερή αιθυλενίου/βινυλίου με ακετόνη. [46] Χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στην κατάλληλη επιλογή του διαλύτη, των στερεών συστατικών για τον έλεγχο των ρεολογικών ιδιοτήτων του παραγώγου, αργή εξάτμιση και σωστή αναλογία ρητίνης-διαλύτη, για να παρασκευαστεί σαν κόλλα και για να έχει τις βέλτιστες ιδιότητες. [15]

Μετά από πειράματα (St. Koob), αποδείχτηκε ότι πρέπει να διαλύεται σε ακετόνη με αναλογία 1/2 κατά βάρος, μαζί με 0,1% κατά βάρος κolloειδές διοξείδιο του πυριτίου (cab-o-sil, santocel). Αναμιγνύονται 100 μέρη βάρους ακετόνη, 50 μέρη βάρους Paraloid B72 και 0,1 μέρη βάρους κolloειδές διοξείδιο του πυριτίου. Στη συνέχεια, αφήνεται να εξατμιστεί η μισή ποσότητα του διαλύτη (50 μέρη βάρους ακετόνη 33 ζ) και τέλος να τοποθετείται σε σωληνάριο με αναλογία Paraloid B72 ακετόνης να είναι 1/1. Είναι ιδανικό για τη συγκόλληση και στερέωση κεραμικού και πορσελάνης. [15]

Το Paraloid B-72 χρησιμοποιείται κυρίως ως βερνίκι σε επιφάνειες χαλκού, σιδήρου και μπρούτζου, ως συγκολλητικό σε χαρτί, στερεωτικό σε πιγμέντα, πετρώματα και ξύλο. Ως στερεωτικό, χρησιμοποιείται κυρίως με σιλκόνη. [48]

Είναι από τα σταθερότερα και καταλληλότερα συγκολλητικά γενικής χρήσης για τη συντήρηση, αν και μέχρι πρόσφατα θεωρείτο κατάλληλο μόνο σαν στερεωτικό επιφάνειας, διότι οι παραδοσιακές κόλλες ήταν πιο εύχρηστες. Αναφέρεται να εμφανίζει σταθερότητα κατά της οξειδωσης, των ακτινοβολιών, της υδρόλυσης και της ήπιας θερμοκρασίας, καθώς διαθέτει και διαύγεια, μηχανική αντοχή και αντιστρεψιμότητα. Σκληραίνει με την εξάτμιση του διαλύτη του. [15]

Έχει αρκετά υψηλή Tg, ώστε να μη γίνεται κολλώδες και μαλακό με τη θερμοκρασία και να μπορεί κανείς να εκμεταλλευτεί τη θερμοπλαστικότητα του, για να διορθώσει κολλήσεις εκ των υστέρων. Έτσι κάτω από λάμπα ή ζεστό αέρα τα θραύσματα μπορούν να ευθυγραμμιστούν, αφού το Paraloid μαλακώνει πάνω από την Tg του και μετά ξανασκληρώνεται. [15]

14.1.2.3.PARALOID B-67

Το Paraloid B-67, ή αλλιώς το PiBMA χρησιμοποιείται επίσης σαν βερνίκι σε έργα τέχνης. Αν και υφίσταται το φαινόμενο του cross; linking, θεωρείται ιδιαίτερα σταθερό και κατατάσσεται στην κατηγορία Class A των υλικών. Η σταθερότητα αυτής της ρητίνης προέρχεται από την ύπαρξη διαφόρων προσθέτων και μάλιστα επικρατεί σε λιγότερο πολικούς διαλύτες από τους αντίστοιχους του B-72. [48]

14.1.2.4.PMMA

Το PMMA είναι το πιο διαθέσιμο υλικό από όλα τα ακρυλικά και παρουσιάζει πολύ υψηλή θερμοκρασία μετάπτωσης με μια μεγάλη ευκολία αποκόλλησης από την επιφάνεια στην οποία έχει εφαρμοστεί. Είναι ιδιαίτερα σταθερό στη διάσπαση κατά την έκθεση στις υπεριώδεις ακτινοβολίες και κατά τη θέρμανση. Χρησιμοποιείται ως υλικό επίστρωσης σε γυαλί[15], ως στερεωτικό σε πιγμέντα και ως βερνίκι σε χάλκινες επιφάνειες. [5] Ο πιο συνήθης διαλύτης είναι το διχλωρομεθάνιο.

14.1.2.5.LOCTITE GLASS BOND/[15]

Είναι μια φωτοευαίσθητη ακρυλική ρητίνη, η οποία προτάθηκε το 1990 για τη συντήρηση του γυαλιού. Πρόκειται για έναν τροποποιημένο μεθακρυλικό εστέρα, μέτριου ιξώδους υλικό το οποίο στερεοποιείται με την επίδραση UV ακτινοβολίας, ενώ παρουσιάζει $T_g = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ περίπου.[15]

Σε μια διαδικασία συγκόλλησης η ένωση πρέπει να είναι πολύ καλά ευθυγραμμισμένη πριν από την εφαρμογή της συγκολλητικής ουσίας, διότι η άμεση επαφή με τη φωτεινή πηγή προκαλεί στερεοποίηση της κόλλας μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα. [15]

Η Loctite 350 έχει την ιδιότητα να κιτρινίζει εύκολα κατά την επίδραση του φωτός και της θερμοκρασίας, φαινόμενο αρνητικό για τη συγκόλληση γυάλινων αντικειμένων όπου η κόλλα κιτρινίζει κατά τη διάρκεια ζωής της που αναφέρεται ότι είναι 50 έως 100 χρόνια. [15]

Οι δυνάμεις συνοχής και συγκράτησης είναι αρκετά ισχυρές, γεγονός που αποτελεί πλεονέκτημα. Η ιδιότητα της αντιστρεψιμότητας ισχύει στη ρητίνη αυτή, όπου με τη χρήση συγκεκριμένου διαλύτη αφαιρείται από το γυαλί αλλά με κάποια δυσκολία σε σύγκριση με άλλες ρητίνες, π.χ. εποξειδικές. [15]

Πίνακας 4 : Ιδιότητες ακρυλικών ρητινών, διαθέσιμων στο εμπόριο, που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση. [34]

ΠΡΟΙΟΝ	ΕΤΑΙΡΕΙΑ	ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΟΝΟΜΕΡΩΝ	T_g ($^\circ\text{C}$)	ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ	ΣΧΟΛΙΑ
Paraloid B-44	Rohm&Haas	MMA	60		
Paraloid B-67		iBMA	50		Περιέχει σταθεροπ.
Paraloid B-72		EMA/MA 70/30	40		
Elvacite 2043	Du Pont	EMA	65	χαμηλό	
Elvacite 2044		nBMA	15	υψηλό	Γνωστό ως Lucite 44
Elvacite 2045		iBMA	55	υψηλό	Γνωστό ως Lucite 45
Elvacite 2046		nBMA/ iBMA 50/50	35	υψηλό	
Plexigum P24	Rohm	iBMA		μεσαίο	
Plexigum		iBMA		μεσαίο	

P26		
Plexigum M345	MMA	μεσαίο
Plexisol P550	nBMA	χαμηλό
Plexisol B782		
Pliantex	Joel	EA
Synocryl 9122X	Cray Valley	nBMA

ΑΚΡΥΛΙΚΕΣ ΔΙΑΣΠΟΡΕΣ

Οι ακρυλικές διασπορές χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα για έργα τέχνης, ως συγκολλητικά υψηλών θερμοκρασιών, ως υγρά συγκολλητικά και ως στερεωτικά για χάρτινες επιφάνειες.

Το πτητικό Plexitol B500 χρησιμοποιείται ως στερεωτικό ή ως φιλμ επίστρωσης σε καμβάδες. Η αφαίρεση τους από τις επιφάνειες στις οποίες έχει προστεθεί γίνεται μαλακώνοντάς το. [48]

Τα περισσότερα από τα ακρυλικά πολυμερή σε διασπορά, έχουν παρόμοια σύσταση. Για παράδειγμα, το βασικό συστατικό των Texicryl 13-002, Plexitol B500 και για πολλά άλλα είναι το P(MMA/EA) μονομερές. [48] Το Texicryl 13-002 θεωρείται ότι παρουσιάζει σημαντική αντίσταση στο κιτρίνισμα κατά την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα πολυμερή AC-61 ΚΑΙ AC-634 έχει διαπιστωθεί να είναι τα μεν πρώτα αδιάλυτα και τα δεύτερα διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες. Το AC-33 είναι διαλυτό. [48]

Το Primal N-560 χρησιμοποιείται ως επίστρωση φιλμ με το χαρακτηριστικό της ευαισθησίας κατά την άσκηση πίεσης σε αυτό. [37]

Πίνακας 5 : Ιδιότητες ακρυλικών διασπορών, διαθέσιμων στο εμπόριο, που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση. [34]

ΠΡΟΙΟΝ	ΕΤΑΙΡΕΙΑ	ΣΥΣΤΑΣΗ	PH	Tg (°C)	Στερεό (%)	ΙΞΩΔΕΣ (Pa.s)
Primal AC-33	Rohm&Haas	EA/MMA/EMA	9.2	16	46	6
Primal AC-61			9.8	16	46	0.06
Primal AC-73			9.5	32	46	0.25
Primal		MMA/EA	9.8	7	46	1.2

AC-634					
Primal WS24			7	39	36
Primal N-560	BA		8		55
					0.10-0.13
Texicryl 13-002	Scott	EA/MMA/EMA	9.2		55
					0.75
Plectol B500	Rohm	EA/MMA/EMA	9.5	<29	50
					1.1-4.5

14.2 ΡΗΤΙΝΕΣ ΚΕΤΟΝΗΣ

14.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ρητίνες κετόνης παρασκευάζονται θερμαίνοντας την κυκλοεξανόνη με μεθυλοκυκλοεξανόνη υπό την παρουσία καταλύτη, με την αναλογία των έξι μορίων κυκλοεξανόνης σε ένα μόριο ρητίνης. Το τυπικό μόριο ρητίνης περιέχει μια ομάδα καρβονυλίου, μια μέθοξυομάδα, μια ομάδα αιθέρα και τρεις ομάδες υδροξυλίου. [48]

14.2.1.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα συγκεκριμένα πολυμερή παρουσιάζουν σκληρότητα, αλλά εξαιτίας του χαμηλού μοριακού τους βάρους είναι ιδιαίτερα εύθραστα και ασταθή. Το χαμηλό μοριακό βάρος που παρουσιάζουν επιτρέπει τη δημιουργία διαλυμάτων ρητίνης υψηλής συγκέντρωσης. [36]

14.2.1.2. ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ

Η συγκεκριμένη σύσταση συμβάλλει στην ικανότητα που παρουσιάζουν οι ρητίνες κετόνης να απορροφούν το φως και να είναι ευαίσθητες στην οξείδωση. Παρουσία κάποια άλλης ρητίνης, οι ρητίνες κετόνης μπορούν να υδρογονοθούν καταλύτικα, μειώνοντας έτσι τις ομάδες καρβονυλίου που περιέχουν. Η μετακίνηση των ομάδων του καρβονυλίου συμβάλλει επίσης, στην μείωση της ευαισθησίας των ρητίνων στην απορρόφηση νερού με αποτέλεσμα οι ρητίνες να γίνονται περισσότερο υδρόφοβες. Παρατηρώντας τη συμπεριφορά των ρητίνων κετόνης κατά την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας, αλλά και κατά την έκθεσή τους στην ατμόσφαιρα, διαπιστώθηκε ότι η απορρόφηση οξυγόνου αυξάνει την πολικότητα των διαλύτων που απαιτούνται για να διαλύσουν τη ρητίνη. Επίσης, διαπιστώθηκε η ευκολία τους στο κιτρίνισμα με την πάροδο του χρόνου καθώς και η μεγάλη σταθερότητά τους έναντι φυσικών ρητίνων που χρησιμοποιούνται (όπως μαστίχα), αλλά η δυσκολία τους να διαλύονται σε πλήθος διαλυτών ακόμα αποτελεί ένα βασικό εμπόδιο κατά τη χρήση και εφαρμογή τους. [48]

14.2.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Οι ρητίνες κετόνης χρησιμοποιούνται ως υλικά επίστρωσης και προστασίας σε έργα τέχνης υπό τη μορφή σπρέι. Το πιο σύνηθες σπρέι ρητίνης κετόνης που χρησιμοποιείται αποτελείται από 100g ρητίνης σε 220ml κάποιου αρωματικού διαλύτη πετρελαίου. Επίσης, πολλές φορές είναι απαραίτητη η προσθήκη μικρού ποσοστού βουτανόλης στο διάλυμα προκειμένου να αυξηθεί η ύγρανση του σπρέι στην επιφάνεια που χρησιμοποιείται. Η γυαλάδα της επιφάνειας μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά προσθέτοντας ποσότητα μικροκρυσταλλικού κεριού με διαλύτη σε διασπορά. [48]

Οι ρητίνες κετόνης χρησιμοποιούνται και ως υλικά επίστρωσης σε επιφάνειες σιδήρου καθώς και σε μίγματα κεριού(wax)/EVA, βοηθώντας στη συγκόλληση, με τη μορφή φιλμ, σε έργα ζωγραφικής. [48]

14.3. ΡΗΤΙΝΕΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ

14.3.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σαν πολυεστέρες χαρακτηρίζονται τα οργανικά πολυμερή που προκύπτουν από την αντίδραση ενός *οργανικού* οξέος με δύο ή περισσότερες ομάδες *καρβοξυλίου* (-COOH) και μιας *αλκοόλης* με δύο ή περισσότερες ομάδες *υδροξυλίου* (-OH). Εφόσον καλύπτουν μια πολύ μεγάλη κατηγορία προϊόντων με ποικίλες ιδιότητες δεν είναι δυνατό να θεωρηθεί, ότι η μελέτη των εφαρμογών τους στη συντήρηση έχει εξαντληθεί. [15]

Ένα βασικό μειονέκτημα των πολυεστέρων είναι ότι πρόκειται για υλικά μη αντιστρεπτά, υλικά ,δηλαδή που δεν διαλύονται μετά τον πολυμερισμό τους, επειδή σχηματίζουν δομή πλέγματος στο χώρο. [15]

Στους πολυεστέρες ανήκουν αρκετά φυσικά προϊόντα της κατηγορίας των κεριών και των ελαίων.

14.3.1.2.ΤΥΠΟΙ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ

Οι βασικοί τύποι πολυεστέρων είναι οι εξής:

- α. αλκυδικές ρητίνες.
- β. γραμμικοί πολυεστέρες.
- γ. ακόρεστοι πολυεστέρες. [15]

ΑΛΚΥΔΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ

Οι αλκυδικές ρητίνες είναι προϊόντα αντίδρασης του φθαλικού ανυδρίτη ή άλλου διβασικού οξέος με γλυκερίνη ή άλλη πολυϋδρική αλκοόλη. Εκτός από τα βασικά συστατικά, μπορεί να περιέχουν και πολλά άλλα συστατικά, όπως λιπαρά οξέα, κολοφώνιο, νιτρική κυτταρίνη, χλωριωμένα ελαστικά. Χρησιμοποιούνται σαν επικαλυπτικά βερνίκια. Επίσης κάποιες κατηγορίες αλκυδικών ρητινών είναι υγρές

και χρησιμοποιούνται σαν πλαστικοποιητές, προστιθέμενες, δηλαδή σε άλλα πολυμερή σε μικρές ποσότητες προσδίδουν σε αυτά πλαστικότητα και αντοχή στα films. [15]

ΓΡΑΜΜΙΚΟΙ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ

Στους γραμμικούς πολυεστέρες, με κάποιο ενδιαφέρον για τη συντήρηση, ανήκουν τα πολυανθρακικά πολυμερή. Μπορεί να θεωρηθούν σαν προϊόντα εστεροποίησης του ανθρακικού οξέος που δεν υπάρχει στη φύση και μιας διφαινόλης. [15]

Τα πολυανθρακικά πολυμερή είναι διαφανή ανθεκτικά υλικά και μπορεί να αντικαταστήσουν το γυαλί ή κάποιο διαφανές ακρυλικό προϊόν στην κατασκευή προθηκών. [15]

ΑΚΟΡΕΣΤΟΙ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ

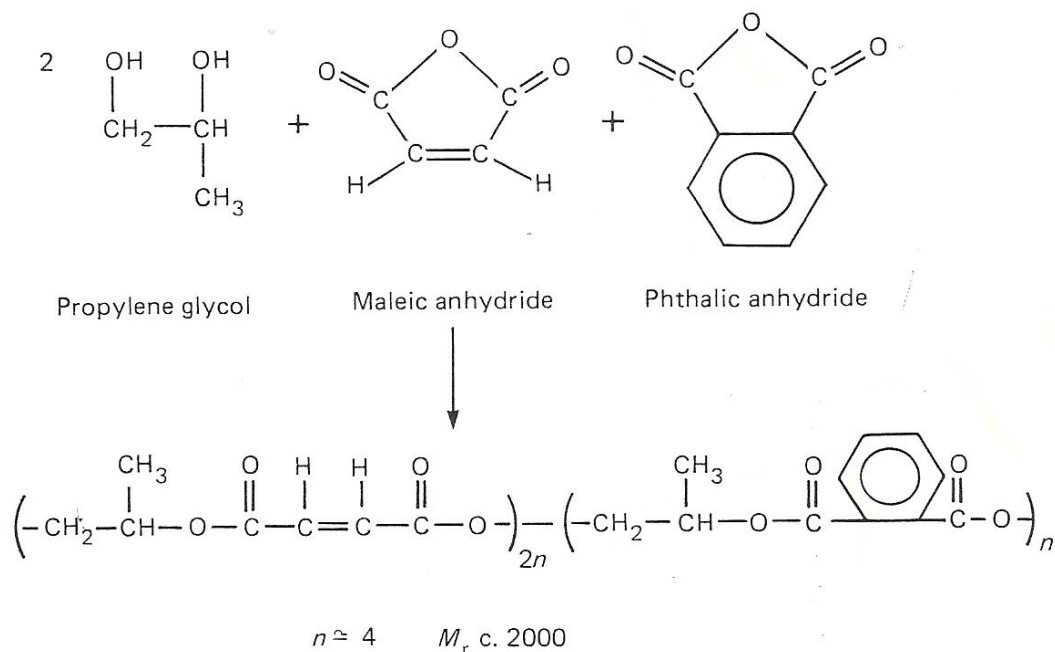
Οι ακόρεστοι πολυεστέρες περιέχουν διπλούς δεσμούς στη δομή του μορίου τους. Είναι τα συνηθέστερα πολυεστερικά προϊόντα που κυκλοφορούν στο εμπόριο. Τα προϊόντα αυτά είναι μίγματα ενός ακόρεστου πολυεστέρα και ενός βινυλικού πολυμερούς. Ο συμπολυμερισμός των δύο αυτών ουσιών δίνει προϊόντα με μορφή πλέγματος στο χώρο. [15]

ΣΥΝΘΕΣΗ

Κατά τον πολυμερισμό ρητίνων πολυεστέρα, ένα προπολυμερές διαλύεται σε ένα ενεργό μονομερές, συνήθως στυρένιο, για να προκύψει προϊόν υγρής κατάστασης με ικανοποιητικό ιξώδες. Ο συμπολυμερισμός του στυρένιου ξεκινάει, προσθέτοντας έναν καταλύτη υπεροξειδίου στο διάλυμα της ρητίνης, συνήθως υπεροξειδίου βουτανόνης. Αυτή η διεργασία καταλύεται από έναν επιταχυντή, συνήθως κυκλοπαραφίνη κοβαλτίου, η οποία ενσωματώνεται στο διάλυμα της ρητίνης. Ο επιταχυντής και ο αρχικός καταλύτης που προστίθεται δεν πρέπει να αναμιγνύονται καθώς ο συνδυασμός τους είναι ιδιαίτερα εύφλεκτος. Αύξηση στη συγκέντρωση του επιταχυντή, προκαλεί αποχρωματισμό στο πολυμερές. Οι ρητίνες πολυεστέρα είναι ιδιαίτερα διαθέσιμες στο εμπόριο με το πλεονέκτημα της αυξημένης ελαστικότητας, της σταθερότητας κατά την έκθεση στο φως και του χαρακτηρισμού ως καθόλου εύφλεκτα υλικά. [48]

Ο βινυλικός συμπολυμερισμός συναντάται ιδιαίτερα στη σύνθεση αυτής της κατηγορίας ρητίνων. Το αποτέλεσμα είναι στην αρχή, υγρό το οποίο είναι κολλώδες και στη συνέχεια, στερεό αυξημένης σκληρότητας. Χαρακτηριστικό αυτής της διαδικασίας είναι ο έντονα εξώθερμος χαρακτήρας της, ο οποίος μπορεί να οδηγήσει σε αποσύνθεση αλλά και σε πλήρη απανθράκωση του πολυμερούς. Αυτό ελέγχεται σημαντικά από το ποσοστό του καταλύτη και του επιταχυντή που προστίθενται. Ο πολυμερισμός οδηγεί επίσης, σε συρρίκνωση του πολυμερούς (πάνω από το 8%) που μπορεί να ελαχιστοποιηθεί ελαττώνοντας τη θερμοκρασία. Αυτή διαδικασία διαρκεί

μερικούς μήνες. [52] Έχει παρατηρηθεί ότι το οξυγόνο συμπεριφέρεται ιδιόρρυθμα στη διεργασία πολυμερισμού, καθώς προκαλεί το φαινόμενο του cross-linking, κάτι που μπορεί να ελεγχθεί μειώνοντας την ποσότητα του επιταχυντή ή ακόμα και με την προσθήκη wax στη ρητίνη. [55]



Εικόνα 35 : Βινυλικός συμπολυμερισμός για την Παρασκευή ακόρεστων εστέρων. [55]

14.3.1.3.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΚΟΡΕΣΤΩΝ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες ανήκουν στην κατηγορία των θερμοπλαστικών υλικών. Εμφανίζονται στο εμπόριο με τη μορφή διαλυμάτων ρητίνης με διαλύτη, συνήθως στυρόλιο, και σκληρυντή, συνήθως οργανικό υπεροξείδιο. Πολλές φορές για την τροποποίηση των ιδιοτήτων της ρητίνης προστίθεται ένα filler ή μια χρωστική. Χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι ότι δε διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες. Ο χρόνος ζωής σε σφραγισμένο δοχείο είναι 3 μήνες και άνω στους 20 °C. [15]

Οι ρητίνες πολυεστέρα κιτρινίζουν κατά την έκθεση στο φως. Επίσης, υφίστανται το φαινόμενο της οξείδωσης εξαιτίας του οξυγόνου που απορροφάται κατά τον πολυμερισμό της ρητίνης και είναι ευαίσθητες στην υδρόλυση και στην απορρόφηση νερού με αποτέλεσμα να υφίστανται το φαινόμενο της διάβρωσης κατά την εφαρμογή τους σε συνθήκες έντονης υγρασίας. [54]

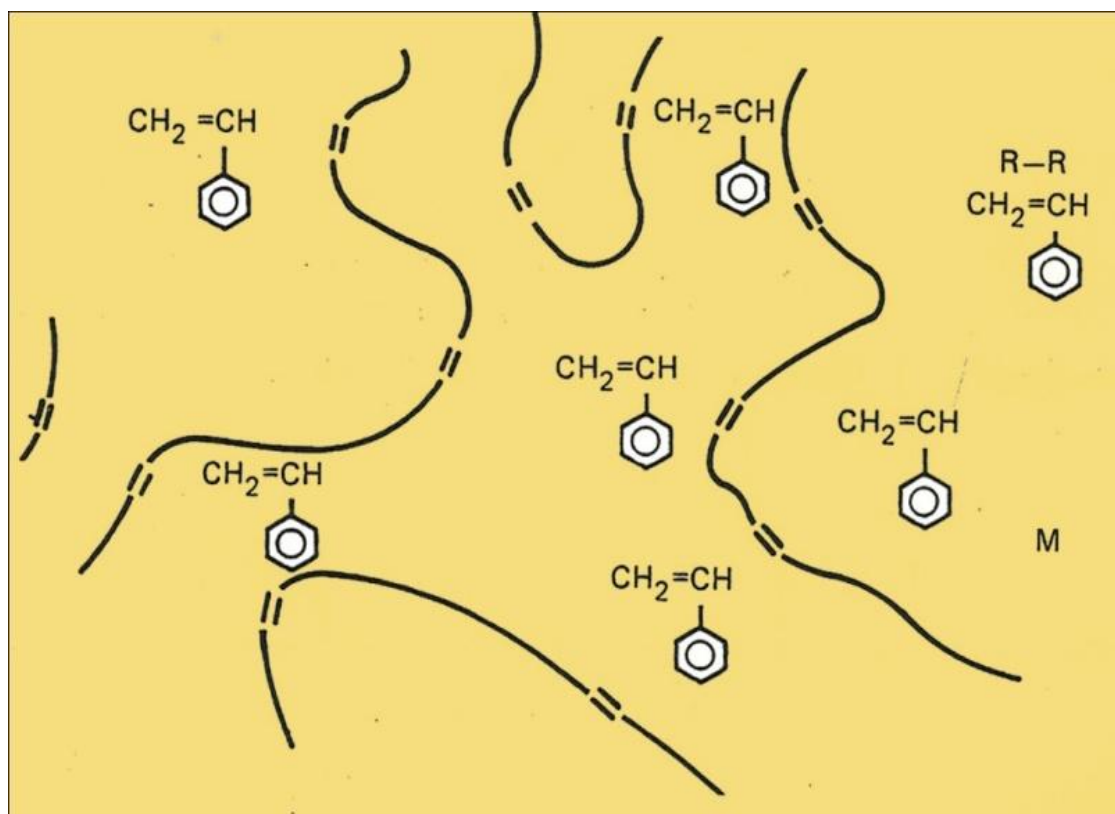
14.3.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Οι ρητίνες πολυεστέρα καλύπτουν αποτελεσματικά το τομέα της συγκόλλησης, με τη μορφή στόκου για τη συνένωση κενών τμημάτων και μικρορωγμών σε ξύλινες και μεταλλικές επιφάνειες[1,2]. Επίσης, χρησιμοποιούνται ως συγκολλητικά σε κεραμικές και πέτρινες επιφάνειες [18, 22], είτε ως μίγματα επάλλειψης είτε μέσω

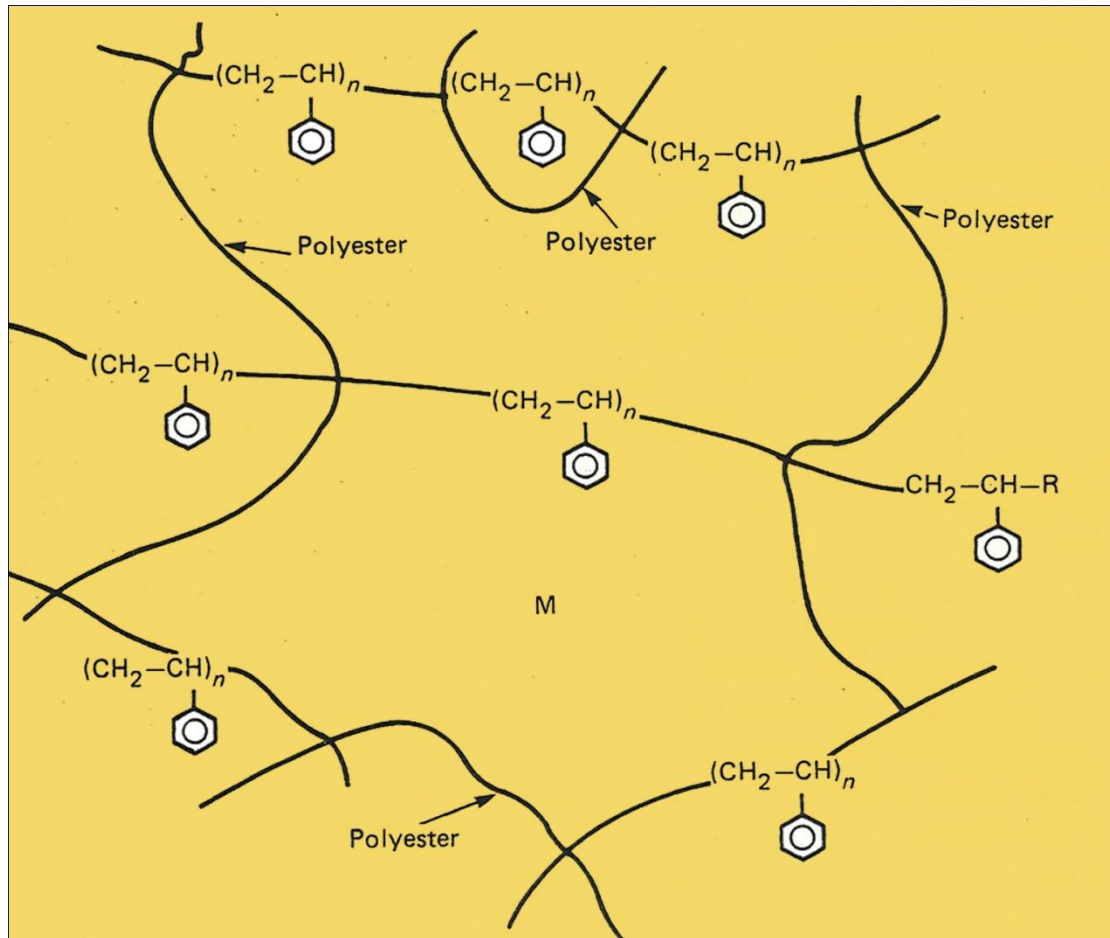
ακτινοβολίας ακτινών γάμμα σε συνθήκες χαμηλής πίεσης καθώς απαιτείται αντοχή σε μέρος περισσότερο επιρρεπή κατά την άσκηση φορτίων πιέσεων σε αυτά.

Οι πολυεστερικές ρητίνες θεωρούνται κατάλληλα υλικά για κατασκευή αντιγράφων ή για συμπληρώσεις, αλλά δεν βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σαν υλικά εμποτισμού ή σαν επικαλυπτικά βερνίκια. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται σαν υλικά χύτευσης είναι απαραίτητη η κατασκευή κλειστών καλουπιών. Συνήθως χυτεύονται διά μέσου πολύ μικρών οπών. Η παραπάνω διαδικασία κρίνεται απαραίτητη, διότι διαφορετικά, το οξυγόνο της ατμόσφαιρας που έρχεται σε επαφή με το υλικό χύτευσης θα δημιουργήσει μια κολλώδη κατάσταση στην επιφάνεια του. [15]

Οι πολυεστερικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως στη συμπλήρωση του καθαρού γυαλιού. Οι πολυεστερικές ρητίνες με κάποια απόχρωση, χρησιμοποιούνται για συμπληρώσεις αγγείων με την αντίστοιχη χρώση. Για παράδειγμα, η Tiranti's έχει χρησιμοποιηθεί για τη συμπλήρωση γυαλιών μολύβδου, διότι παρουσιάζει ελαφρά κιτρινωπή χρώση. Επίσης, η Vossiemie που παρουσιάζει ελαφρά μπλε χρώση, έχει χρησιμοποιηθεί για τη συμπλήρωση γυαλινών βενετσιάνικων βάζων. Οι πολυεστερικές ρητίνες τέλος, μπορούν να αναμιχθούν με διαφανή πιγμέντα, για τη δημιουργία κατάλληλης απόχρωσης, στις περιπτώσεις χρωματισμένων γυαλιών. [15]



Εικόνα 36 : Συστατικά εστερικής ρητίνης που ενδείκνεται για εφαρμογή: χαμηλού μοριακού βάρους μόρια προπολυμερών, δραστικά μόρια διαλυτικών, συνήθως στυρενίου, μόρια καταλυτών (R-R), που αποσυντίθενται για να σχηματίσουν ελεύθερες ρίζες, μόρια επιταχυντών (M) που είναι συνήθως μεταλλικής φύσης. [52]

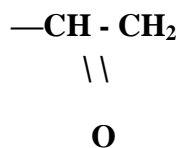


Εικόνα 37: Δομή πολυεστερικής ρητίνης. Το προπολυμερές έχει υποστεί cross-linking από το βινυλικό πολυμερισμό με το στυρένιο. Η τιμή του n είναι 2-3 για πολλά πολυμερή. [52]

14.4. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ [26]

14.4.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

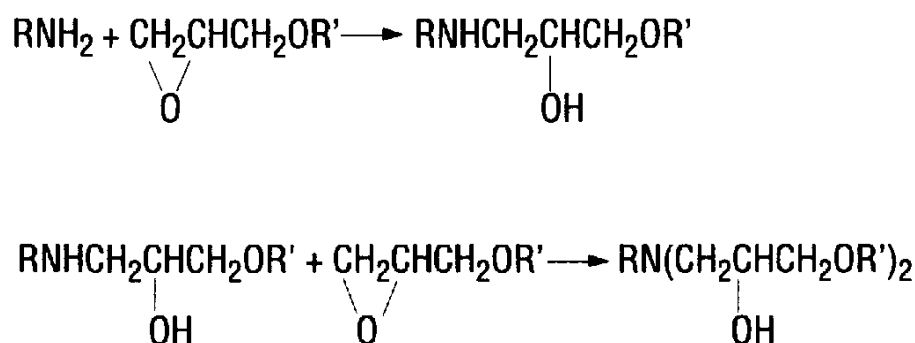
Σαν εποξειδικές ρητίνες χαρακτηρίζονται τα προϊόντα που προκύπτουν από πολυμερισμό ενώσεων που περιέχουν στα μόρια τους περισσότερες από μια ομάδες εποξειδίου:



Εικόνα 38 : χαρακτηριστική ομάδα εποξειδίου. [26]

Αυτή η δομή αντιδρά με τις ενεργές ενώσεις οξυγόνου που προστίθενται στο δακτύλιο για να παραχθεί μια δευτεροβάθμια ένωση υδροξυλίου. Όταν η ενεργός ένωση υδρογόνου είναι μια αμίνη, το προϊόν περιέχει και μια δευτεροβάθμια ομάδα υδροξυλίου και μια δευτεροβάθμια αμίνη (εικόνα1). Η ομάδα υδροξυλίου δεν είναι αρκετά δραστηκή για να δεσμεύσει την εποξική ομάδα, αλλά η δευτεροβάθμια αμίνη

είναι λιγότερο ενεργή από την αρχική και έτσι μπορεί να αντιδράσει με την oxirane ομάδα προσφέροντας στον πολυμερισμό τα αντίστοιχα εποξικά μονομερή.



Εικόνα

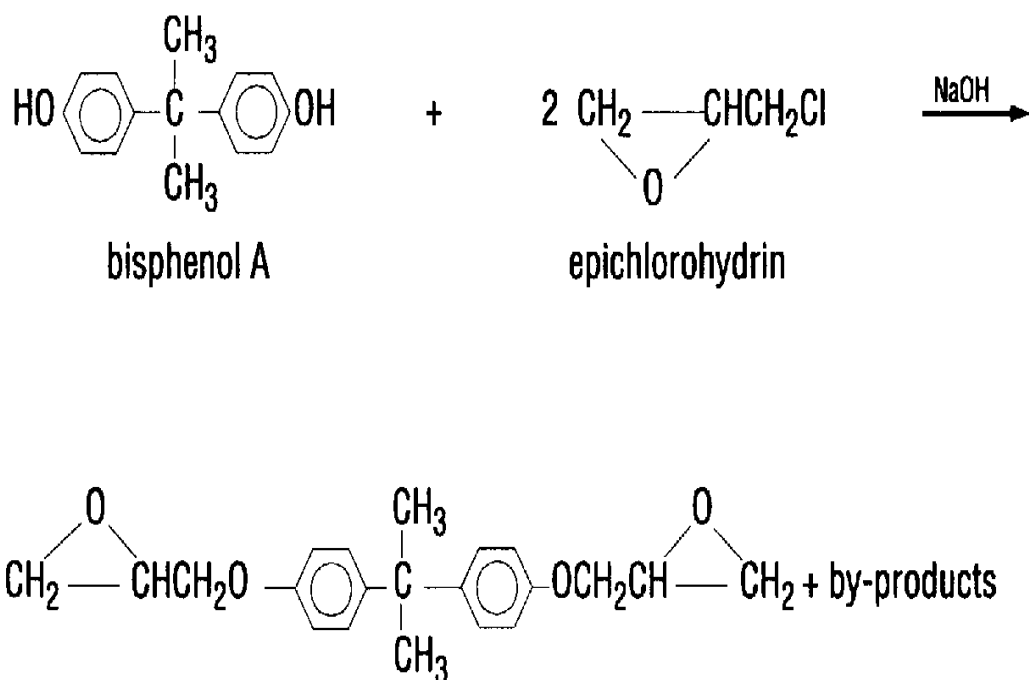
39: Αντίδραση δευτεροβάθμιας ενώσης υδροξειλίου με αμίνη και στη συνέχεια, σχηματισμός των αντίστοιχων εποξειδικών μονομερών. [26]

Χαρακτηριστικά εποξειδικών ρητινών

Ο πολυμερισμός εμφανίζεται χωρίς το σχηματισμό των υποπροϊόντων συμπύκνωσης. Κατά προτίμηση, η ενεργός ένωση υδρογόνου πρέπει να περιέχει διάφορες αρχικές και δευτεροβάθμιες αμίνες. Πολλές ισχυρές κόλλες, όπως το νιτρικό άλας κυτταρίνης, και οι ζωικές ζελατίνες αντλούν τις επιθυμητές συνδεδετικές ιδιότητές τους από την ενδομοριακή παρουσία οξυγόνου και άζωτου. Η μηχανική σύζευξη και ο ομοιοπολικός δεσμός είναι οι βασικοί μηχανισμοί που προσφέρουν στα εποξικά συστήματα τις ισχυρές συνδεδετικές ικανότητες, αλλά ο βασικότερος μηχανισμός είναι η ισότιμη διανομή των ηλεκτρονίων μεταξύ του πολυμερού σώματος και του υποστρώματος. Η διαθεσιμότητα των ατόμων σε άζωτο και οξυγόνο παρέχουν την ποικιλία των ηλεκτρονικών διαμορφώσεων προκειμένου να γίνει το συνταίριασμα με τα διάφορα υποστρώματα.

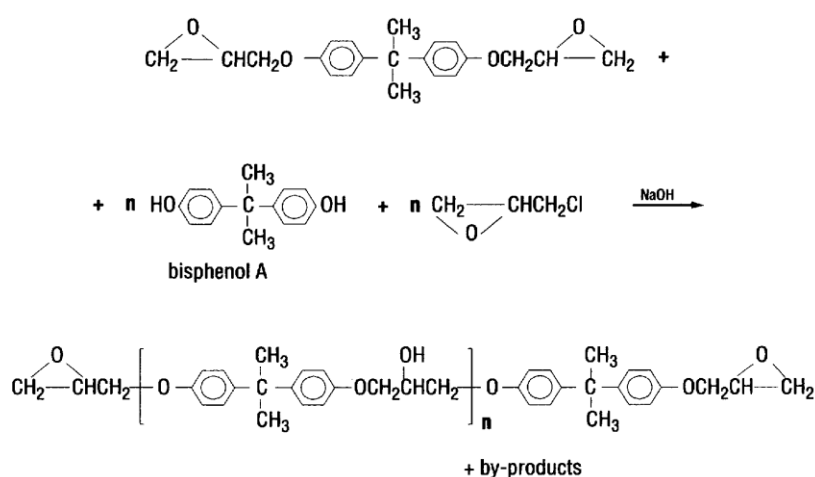
14.4.1.1.ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Σχεδόν όλα τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται επιτυχώς για τη σταθεροποίηση πετρών έχουν βασιστεί στη χρήση του *diglycidyl bisphenol A* αιθέρα. Αυτό το υλικό παράγεται από το προπάνιο και το βενζόλιο, μέσω μιας σειράς χημικών αντιδράσεων, που καταλήγουν στην αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ του *epichlorohydrin* και του *bisphenol A*, καταλυόμενη από βάση.



Εικόνα 40 : Σύνθεση του diglycidyl ether of bisphenol A. [26]

Δύο τύποι δευτερευουσών αντιδράσεων μπορούν να εμφανιστούν σε αυτό το σημείο για να κάνουν τη σύνθεση του προϊόντος συμπύκνωσης κάπως πιο περίπλοκο από το diglycidyl του bisphenol A. Το ενεργό υδρογόνο σε ένα άλλο μόριο bisphenol A μπορεί να προσθέσει στον δακτύλιο εποξικού χαρακτήρα που συναντάται σε αυτές τις ενώσεις. Σαν αποτέλεσμα, **οι εμπορικές ρητίνες είναι μίγματα στα οποία ο αριθμός των εποξικών δακτυλίων ανά μόριο ποικίλλει από μηδέν μέχρι 20**. Επιπλέον, άλλα συστατικά και ακαθαρσίες αντιδρούν με μερικούς από του εποξικούς δακτύλιους παράγοντας ένα προϊόν με 1.9 ή λιγότερα εποξικά δακτυλίδια ανά μόριο.



Εικόνα 41 : Σύνθεση των εμπορικών εποξειδικών ρητινών.

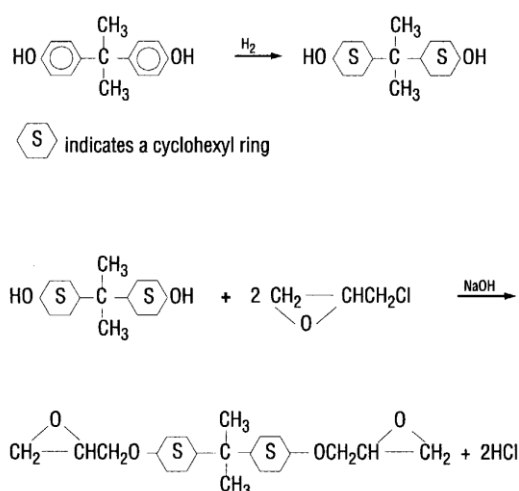
Όσο το n αυξάνεται, η ρητίνη γίνεται πιο ιξώδης, και όταν το n είναι μεγαλύτερο ή ίσο με 2, το προϊόν είναι στερεό. Το κύριο προϊόν αποτελείται από καθαρό αιθέρα

diglycidyl bisphenol A και σε πολύ μικρότερα ποσά oligομερή. Η σύνθεση αποτελείται από τον αιθέρα diglycidyl 87-88% με $n = 0$, 11% με $n = 1$, και 1-2% με $n = 2$. Αυτό παρέχει σε μια ρητίνη ένα μέσο μοριακό βάρος περίπου 370.

Τα προϊόντα που προκύπτουν κατά αυτόν τον τρόπο έχουν εποξικά ισοδύναμα βάρη ίσα με 180-200 και τα ιξώδη, στους 25 °C ίσα με 10 000-18 000 CP. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτού του υλικού είναι η ρητίνη Araldite 6010 (Ciba-Geigy) και η ρητίνη Epon 828 (Shell). Οι ρητίνες Epon 825, που είναι ουσιαστικά χωρίς oligομερή, έχουν τα χαμηλότερα ιξώδη, 4000-5500 CP σε 25 °C. Οι περισσότερες χώρες, με μια βασική χημική βιομηχανία, παράγουν μια σειρά εποξικών ρητινών που προέρχονται από το bisphenol A. Στην Πολωνία, αυτοί είναι γνωστοί ως «σειρές Epidian», οι οποίες κυμαίνονται από τον Epidian 1, που είναι ένας στερεός αιθέρας diglycidyl bisphenol A αξίας 0.16-0.20 αντίτιμων της εποξικής ομάδας ανά 100 γραμμάρια, ως τον Epidian 5, το οποίο είναι μια υγρή εποξική ρητίνη με ένα μέσο μοριακό βάρος κοντά στα 370.

ΥΔΡΟΦΟΒΙΚΟΤΗΤΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ

Οι πολλά υποσχόμενες ρητίνες που χρησιμοποιούνται κατά τη συντήρηση και τη σταθεροποίηση της πέτρας είναι αυτές που παράγονται εμπορικά από την ομάδα bisphenol A με υδρογόνωση του 2.2 δι(4-υδροξυκυκλοεξυλο) προπανίου και κατόπιν αντίδραση αυτής της ένωσης με επιχλωριδίνη.



Εικόνα 42 : Σύνθεση των εποξειδικών ρητινών από την ομάδα bisphenol A με υδρογόνωση του 2.2 δι(4-υδροξυκυκλοεξυλο) προπανίου και κατόπιν αντίδραση αυτής της ένωσης με επιχλωριδίνη. [26]

Το κυκλοαλειφατικό μόριο που προκύπτει είναι ογκωδέστερο και λιγότερο γραμμικό από τους glycidyl bisphenol A αιθέρες. Αυτά τα χαρακτηριστικά σε συνδιασμό με τη μετατροπή των άκαμπτων βενζοειδών δομών στους εύκαμπτους κυκλοεξυλικούς δακτύλιους παρέχουν στα προϊόντα που προκύπτουν, όπως οι ρητίνες Eponex της Shell, αισθητά χαμηλότερα ιξώδη και καλύτερη σταθερότητα από τα αντίστοιχα αρωματικά τους. Η χρήση των αιθέρων diglycidyl των σχετικά μικρών αλειφατικών

γλυκολών, όπως 1.4 βουτανοδιόλη, για να παραχθούν προϊόντα εποξικού χαρακτήρα με χαμηλά ιξώδη, δεν έχει φέρει αποτελέσματα.

Μια ρητίνη βασισμένη στον αιθέρα diglycidyl προερχόμενος από την βουτανοδιόλη, παρουσιάζει ισχυρή τάση να απορροφήσει το νερό κατά τρόπο χαρακτηριστικό της γλυκερίνης. Ένα δείγμα του ψαμμίτη στον οποίο προστέθηκε αυτή η ρητίνη καταστράφηκε από βύθιση στο νερό λόγω της διόγκωσης του σταθεροποιητή. Η αλληλεπίδραση του ύδατος με τις σχετικά υδροφοβικές ρητίνες μπορεί να προκαλέσει απορρόφηση του νερού, πλαστικοποίηση, μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και διάσπαση της σύνδεσης στην ενδιάμεση περιοχή μεταξύ της πέτρας και του πολυμερούς σώματος. Οι εποξειδικές ρητίνες με τις σχετικά υψηλές αναλογίες οξυγόνου στη δομή άνθρακα-υδρογόνου μπορούν να απορροφήσουν μη αμελητέα ποσά ύδατος. Οι πρόσθετοι παράγοντες που έχουν επιπτώσεις στο ποσό και το ποσοστό απορρόφησης είναι η θερμοκρασία και η υγρασία.

Όταν το μάρμαρο, που έχει επικαλυφθεί με μια αλειφατική εποξειδική ρητίνη (μη αναγνωρισμένη αλλά που δηλώνεται για να έχει μια «χημική συγγένεια» με την βουτανοδιόλη στον αιθέρα diglycidyl), εκτέθηκε στον αέρα, που περιέχει 0.3% διοξείδιο θείου σε σχετική υγρασία 60-80%, προσβλήθηκε και πάλι από την υγρασία, όσο και το μη επεξεργασμένο μάρμαρο.

Κατά την επικάλυψη των μαρμάρων με εποξειδικές αλειφατικές ρητίνες έχει διαπιστωθεί, με τη χρήση του SEM, ότι το φιλμ επικάλυψης περιέχει ένα εκτεταμένο δίκτυο πόρων. Αυτό το φιλμ απορροφά το νερό και λειτουργεί ως σφουγγάρι για την συγκράτηση των, όξινου χαρακτήρα, οξειδίων του θείου από τις καταστρεπτικές τους συνέπειες στην επιφάνεια των μαρμάρων.

Τα αλειφατικά πολυμερή δεν προσφέρουν εγγενώς λιγότερη προστασία ενάντια στο διοξείδιο θείου από τις αρωματικές δομές. Η υδροφοβικότητα σε αυτές τις ενώσεις σχετίζεται με την ολοένα υψηλότερη αναλογία άνθρακα/υδρογόνου. Η βουτανοδιόλη δεν έχει αυτόν τον χαρακτήρα. Η αλειφατική εποξειδική ρητίνη, βασισμένη στο υδρογονωμένο bisphenol A χρησιμοποιείται με επιτυχία για να αποτρέψει τη διαβρωτική επίθεση στο μάρμαρο από το διοξείδιο θείου.

ΧΡΗΣΗ ΠΟΛΥΑΜΙΝΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΕΤΡΑΣ ΣΤΑ ΜΝΗΜΕΙΑ

Αν και οι εποξειδικές ρητίνες μπορούν να πολυμεριστούν καταλυτικά, τα προϊόντα πολυμερισμού τους είναι πολύ εύθραυστα και γι αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται πολυαμίνες που, μαζί με τις εποξειδικές ρητίνες, σταθεροποιούν τις πέτρες. Στην κατηγορία των πολυαμινών ανήκουν οι διαιθυλενοτριαμίνες και η τριαιθυλενοτετραμίνη, καθώς και μη αναγνωρισμένες αρωματικές και κυκλοαλιφατικές αμίνες. Η φύση της αμίνης που χρησιμοποιείται είναι ένας σημαντικός παράγοντας που συντελεί στο ποσοστό αντίστασης της ρητίνης στο κιτρίνισμα και τον αποχρωματισμό που υφίσταται.

Παρά τα βασικά μειονεκτήματα που παρουσιάζουν αυτές οι αμίνες χρησιμοποιούνται περιστασιακά, τροποποιημένες, λιγότερο πτητικές και λιγότερο τοξικές πολυαμίνες, όπως τα εποξικά συμπλέγματα και οι αμιδοαμίνες. Οι αμινοπολυ αιθυλενοαμίνες και τα εποξικά συμπλέγματα είναι μίγματα της εποξικής ρητίνης με υπερβολική δόση πολυαμίνης. Οι αμιδοαμίνες είναι προϊόντα αντίδρασης των υψηλότερων λιπαρών οξέων με αμινοπολυ αιθυλενοαμίνες.

Πίνακας 6 : Ονοματολογία και μοριακός τύπος πολυαμίνων που χρησιμοποιούνται με τις εποξειδικές ρητίνες. [26]

Ονοματολογία πολυαμίνων	Μοριακός τύπος
Διαιθυλενοτριαμίνη	$H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$
Τριαιθυλενοτετραμίνη	$H_2N-(CH_2-CH_2-NH)_2-CH_2-CH_2-NH_2$
Διμερή οξέα που χρησιμοποιούνται κατά τη σύνθεση αμιδοαμίνων	
Τρις (διμεθυλοαμινομέθυλο)φαινόλη	
Menthane διαμίνη	
Isophorone διαμίνη	
Jeffamine D-230	$H_2N-CH(CH_3)-CH_2-[O-CH_2-CH(CH_3)]_x-NH_2$ $x=2.6$
Jeffamine T-403	$CH_3CH_2CH_2-[OCH_2CH(CH_3)]_y-NH_2$ $CH_2-[OCH_2CH(CH_3)]_z-NH_2$ $x+y+z=5.3$

Οι aminopoly(ethyleneamine)s έχουν δύο ενεργές ομάδες αμινών που αντιδρούν με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα δημιουργώντας σκληρά άλατα στην επιφάνεια των μνημείων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με διάφορους τρόπους, όπως με ανάμιξη της aminopoly (ethyleneamine) με την πολυγλυκιδική αλκοόλη σε διαλυτικό.

Οι ελκυστικότερες πολυαμίνες που χρησιμοποιούνται για τις εποξικές ρητίνες που προορίζονται για την επισκευή γυαλιού είναι η σειρά **Jeffamine aminopolys (oxypropylamine)**. Το μικρότερο μέλος αυτής της σειράς είναι μια διμερής δισαμίνη, Jeffamine δ-230 (πίνακας 1g), η οποία έχει ένα μοριακό βάρος 230 και ιξώδες μόνο 10 CP σε 20 °C. Η τριαμίνη Jeffamine τ-403 (πίνακας 1h), είναι το επόμενο προϊόν σε αυτήν την οικογένεια αμινών που μαζί με τα άλλα μέλη παρέχουν τις ρητίνες που δεν παρουσιάζουν κανέναν αποχρωματισμό κατά τη χρήση τους στη συντήρηση μνημείων.

14.4.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Οι εποξειδικές ρητίνες παρουσιάζουν μεγάλη εφαρμογή στη συντήρηση, αφότου στη δεκαετία του 1960, χρειάστηκε να γίνουν μεγάλης κλίμακας επεμβάσεις σε μνημεία, που η περιοχή τους κατακλύστηκε από την τεχνητή λίμνη του φράγματος του Assuan, στην Αίγυπτο. Τεράστια μνημεία χρειάστηκε να κοπούν σε κομμάτια και στη συνέχεια να συναρμολογηθούν σε άλλη περιοχή. Η συγκόλληση των κομματιών έγινε με εποξειδικές ρητίνες, επειδή την εποχή εκείνη ήταν το καλύτερο υλικό που είχε στη διάθεση της η τεχνολογία. Εάν η εφαρμογή αυτή ήταν και η ενδεδειγμένη, δεν μπορεί να το πει κανείς και πάντα θα υπάρχουν επιφυλάξεις. Το γεγονός ότι οι εποξειδικές ρητίνες είναι υλικά μη αντιστρεπτά, είναι ένα σοβαρό μειονέκτημα. [15]

Οι εποξειδικές ρητίνες έχουν χρησιμοποιηθεί και σαν υλικά εμποτισμού αραιωμένες με διαλύτη. Το γεγονός ότι οι ρητίνες αυτές είναι μη αντιστρεπτές, όπως επίσης και το γεγονός ότι ο εμποτισμός σταματάει σε μικρό βάθος, τις κάνει εντελώς ακατάλληλες για τέτοιες εργασίες. [15]

Γενικά οι εποξειδικές ρητίνες δεν ενδείκνυται για τη συμπλήρωση κενών, εφόσον αλλοιώνεται το χρώμα τους σχετικά γρήγορα, παρόλο που έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τις πολυεστερικές, χρησιμοποιούνται όμως ευρέως στις συγκολλήσεις. Στο παρελθόν είχε χρησιμοποιηθεί η Araldite AY 103 με σκληρυντή HY 956 για τη συγκόλληση κενών στο γυαλί, αλλά αντικαταστάθηκε γρήγορα από την Araldite 2000. Η τελευταία παρουσίαζε ακόμη πιο έντονα κιτρινωπή χρώση, οπότε και κρίθηκε ακατάλληλη για τη συμπλήρωση κενών στο γυαλί, εκτός των περιπτώσεων χρωματιστού γυαλιού. [15]

Ωστόσο, οι εποξικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως κατά τη συγκόλληση γυάλινων [15], πέτρινων [22] και κεραμικών [18] επιφανειών καθώς και για το τσιμέντο, εξαιτίας των υψηλών συνδετικών ιδιοτήτων που διαθέτουν.

Χαρακτηριστικά συγκολλητικά εποξεικού χαρακτήρα που συναντώνται στο εμπόριο είναι τα ακόλουθα:

ABLEBOND 342-1 [15]

Η Ablebond 342-1 είναι εποξειδική ρητίνη και αποτελείται από τη ρητίνη DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A) και το σκληρυντή polyoxypropylene diamine. Έχει ιξώδες 200 mPas και χρόνο επεξεργασίας 8 ώρες. Στερεοποιείται μετά από 48 ώρες με συρρίκνωση 0,3% γραμμικά με το χρόνο. Έχει Tg 160 °C και δείκτη διάθλασης 1,566 και έτσι οι συγκολλήσεις με αυτή την κόλλα είναι λιγότερο ορατές, συγκριτικά με άλλες που έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν. Όταν θερμαίνεται, μειώνεται το ιξώδες της και είναι κατάλληλη για τη συγκόλληση ρωγμών γυαλιού ή γυάλινων τμημάτων, τα οποία βέβαια θα πρέπει να έχουν στερεωθεί μεταξύ τους με συγκολλητική ταινία. Η κόλλα μετά τη στερεοποίηση της δεν παρουσιάζει μικρορωγμές, φυσαλίδες και γαλακτώδεις περιοχές.

Παρά το γεγονός ότι η σταθερότητα της Ablebond κάτω από την επίδραση του φωτός, είναι σχετικά καλή, ο σκληρυντής της κιτρινίζει σημαντικά σε χρονική διάρκεια μικρότερη από δύο χρόνια. Όταν η κόλλα απλώνεται με τη μορφή ενός λεπτού στρώματος δεν παρουσιάζεται βέβαια κανένα πρόβλημα, ενώ πρόβλημα αποτελεί το υψηλό της κόστος.

Η Ablebond 342-1 έχει χρησιμοποιηθεί για τη συγκόλληση διαυγών γυαλιών στις Η.Π.Α. και στη Βρετανία και χρησιμοποιείται στο Βρετανικό Μουσείο σε ευρεία κλίμακα, διότι συγκριτικά με τις άλλες εποξειδικές ρητίνες είναι πιο σταθερή υπό την επίδραση του φωτός και διαθέτει καλύτερη πρόσφυση στο γυαλί.

ARALDITE AY 103 ΜΕ ΣΚΛΗΡΥΝΤΗ HY 956 [15]

Η σειρά Araldite διατίθεται σε συστήματα των ενός ή των δύο συστατικών, που είναι ρητίνη και σκληρυντής, και αναμιγνύονται ακριβώς πριν από τη-χρήση.

Ο χρόνος εργασιμότητας και εφαρμογής τους ποικίλει πολύ, από λίγα λεπτά, για τις ταχείας πήξεως έως αρκετές ώρες για της βραδείας, αλλά εξαρτάται από το τύπο της εποξειδικής κόλλας και τη θερμοκρασία, ενώ για τα συστήματα ενός συστατικού ο χρόνος αυτός είναι απεριόριστος.

Η σκλήρυνση γίνεται λόγω πολυμερισμού από τον σκληρυντή, που προκαλεί αντιδράσεις cross linking, υπό διάφορες. Μετά από 4 έως 12 ώρες μπορεί να μετακινηθεί το συγκολλημένο αντικείμενο, ενώ η κόλλα θα αποκτήσει την πλήρη ισχύ της μετά από μέρες.

Παρουσιάζει σχετική αντοχή και διαρκεί αρκετά χρόνια σε περιβάλλον ελαίων, λιπών, αλκαλίων, οξέων, αλκοολών, αρωματικών υδρογονανθράκων και θερμοκρασιακών διακυμάνσεων. Επίσης υφίσταται σχεδόν αμελητέα συστολή /συρρίκνωση κατά τη σκλήρυνση και παρουσιάζει αντοχή στο νερό και στους κοινούς οργανικούς διαλύτες, ενώ παρουσιάζει Tg = 140 °C περίπου.

Η Araldite και γενικότερα οι εποξειδικές κόλλες παρουσιάζουν μειονεκτήματα διότι σαν θερμοσκληρυνόμενες είναι πολύ δύσκολα έως καθόλου αντιστρεπτές, ειδικά για πορώδες υλικό και έχουν μεγάλη ισχύ συγκόλλησης. Επίσης παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στις υπεριώδεις με αποτέλεσμα το κιτρίνισμα και το κρακελάρισμα. Ειδικά στην περίπτωση της συγκόλλησης του γυαλιού αυτή η αλλαγή στο χρώμα γίνεται πολύ αισθητή και υπάρχει περίπτωση η κόλλα να αποκτήσει από την αρχή κάποιο χρώμα που εξαρτάται σημαντικά από το χρώμα του σκληρυντή που θα χρησιμοποιηθεί.

Επομένως είναι απαραίτητη η χρήση ενός άχρωμου και διαφανούς σκληρυντή, όπου στην περίπτωση της Araldite είναι ο HY 956.

HXTAL NYL-1 [15]

Είναι εποξειδική ρητίνη δύο συστατικών, που προτάθηκε το 1982 - 83 από τον H. Hillary, για το χαμηλό της ιξώδες, τη μεγάλη της διαφάνεια και τον κατάλληλο δείκτη διάθλασης που είναι παρόμοιος με αυτόν των περισσότερων τύπων γυαλιού.

Αποτελείται από μία υδρογονωμένη εποξειδική ρητίνη, έναν πολυοξυ-προπυ-λεν-τριάμινο σκληρυντή και επιταχυντή ημιδαζόλης. Ο χρόνος στερεοποίησης της κυμαίνεται από 20 ώρες μέχρι 7 μέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ παρουσιάζει $T_g = 180^\circ \text{C}$ περίπου.

Είναι μία σχετικά σταθερή στο φως συγκολλητική ουσία, αλλά όπως και οι περισσότερες εποξειδικές ρητίνες, έχει την ιδιότητα να κιτρινίζει υπό την επίδραση της θερμότητας.

Οι δυνάμεις συνοχής της είναι τόσο μεταβλητές, γεγονός που αποτελεί ένδειξη για την αύξηση ή μείωση των δυνάμεων συνοχής κατά τη διαδικασία της γήρανσης.

Στη περίπτωση χρησιμοποίησης της αναμεμειγμένης με κάποια χρωστική, είναι δυνατόν να προκληθεί κάποια χρωματική αλλαγή ακόμα και κάτω από ιδανικές συνθήκες μουσείου.

Η ιδιότητα της αντιστρεψιμότητας ισχύει στη συγκεκριμένη ρητίνη, όπου με τη χρήση συγκεκριμένου διαλύτη αφαιρείται από το γυαλί πολύ πιο εύκολα από κάποιες άλλες ρητίνες, π.χ. ακρυλικές, παρόλο που γενικά η αποκόλληση μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας έναν διαλύτη σε συνδυασμό με μηχανική μέθοδο.

Οι εποξικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως και κατά τη συντήρηση της πέτρας που συναντάται στα μνημεία. Η επιτυχία κατά τη σταθεροποίηση της πέτρας σχετίζεται με το βάθος διείσδυσης της ρητίνης πάνω στην πέτρινη επιφάνεια. Το βάθος διείσδυσης εξαρτάται από διάφορα χαρακτηριστικά του υποστρώματος όπως, το πορώδες, το μέγεθος των πόρων, την πολικότητα της επιφάνειας και το τρόπο εφαρμογής της ρητίνης στην επιφάνεια. Το πορώδες και τα χαρακτηριστικά απορρόφησης της πέτρας πρέπει να καθοριστούν με ακρίβεια επειδή υπαγορεύουν εάν η σταθεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους διαθέσιμους πόρους καθώς και επηρεάζουν το τρόπο εφαρμογής της ρητίνης στην επιφάνεια του μνημείου. Η εφαρμογή των

ρητινών με ψεκασμό ή βούρτσισμα παρέχουν ανεπαρκή αποτελέσματα, ενώ ταυτόχρονα απαιτούνται νέες μέθοδοι περισσότερο αποτελεσματικές. [26]

Το ποσοστό επιτυχίας της σταθεροποίησης της πέτρας με τη χρήση εποξικών ρητινών εξαρτάται από δύο βασικούς παράγοντες: α. **Το πορώδες της πέτρινης επιφάνειας** και β. **Τη φύση του κενού διαστήματος που δημιουργείται κατά τη διάβρωση**. Όσο πιο εύθραστη και περισσότερο πορώδης είναι η πέτρινη επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό επιτυχίας της σταθεροποίησης που επιτυγχάνεται. Έρευνες του Domaslowski έδειξαν ότι ικανοποιητική επεξεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ψαμμίτη πορώδους τουλάχιστον 14% και σε ασβεστόλιθο πορώδους 28%, αντίστοιχα. Έρευνες του Gauri έδειξαν ότι επιτυχής σταθεροποίηση μπορεί να ληφθεί στον ασβεστόλιθο που έχει το μικρότερο κενό διάστημα κατά τη φθορά. Επίσης, μια πέτρα που παρουσιάζει χαμηλό πορώδες και η οποία έχει υποστεί ρηχή διάβρωση επιφάνειας δεν ενδείκνυται κατά τη χρήση εποξικών ρητινών. [26]

Πίνακας 7 : Παραδείγματα τύπων πέτρας, με συγκεκριμένο πορώδες και οι αντίστοιχοι χρόνοι τριχοειδούς αναρρίχησης ανάλογα με το ύψος αναρρίχησης κάθε φορά. [26]

stone	Porosity %	Time for capillary rise, min (2.5 cm amount of rise)	Time for capillary rise, min (7.5 cm amount of rise)	Time for capillary rise, min (15cm amount of rise)
Sandstone Nietulisko	22	1	8	43
Sandstone Zerkowice	14	4	22	110
Limestone Welcz	28	32	187	-
Limestone Pinczow	30	26	156	598

ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗ ΤΩΝ ΕΠΟΞΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ [26]

Όταν ένα στρώμα ρητίνης τοποθετείται σε μια πέτρινη επιφάνεια, υπάρχει μια τάση των μικρότερων μορίων να ρέουν στο πορώδες στρώμα της επιφάνειας γρηγορότερα και σε μεγαλύτερο βάθος σε σχέση με τα μεγαλύτερα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχει υψηλότερη συγκέντρωση της ρητίνης κοντά στην επιφάνεια. Ο βαθμός διαχωρισμού μεταξύ του διαλύτη και της διαλυτής ουσίας καθορίζεται από τους

ακόλουθους παράγοντες: τη διαφορά στην πολικότητα του διαλύτη και της διαλυτής ουσίας καθώς και μεταξύ του πόρου και της τριχοειδούς δομής της πέτρας.

Υπάρχει, εντούτοις ένας άλλος παράγοντας που συντελεί στην ολοένα υψηλότερη συγκέντρωση της ρητίνης κοντά στην επιφάνεια, η λεγόμενη **αντίστροφη μετανάστευση**. Με τον όρο αντίστροφη μετανάστευση αναφέρεται η τάση του μίγματος της ρητίνης με το διαλύτη να κινείται προς την εξωτερική επιφάνεια καθότι έχει συμβεί εξάτμιση του διαλύτη. Κατά τη συνέπεια, το χαρακτηριστικά συγκεντρωμένο στρώμα της ρητίνης μπορεί να οφείλεται όχι μόνο σε μια χρωματογραφική επίδραση αλλά και στο φαινόμενο της αντίστροφης μετανάστευσης. Ο Kotlik (1983) έδειξε σε μια μελέτη ότι κατά τη σταθεροποίηση κύβων ψαμμίτη με μίγμα εποξικής ρητίνης σε τολουόλιο και ακετόνη, τα δείγματα που τυλίχθηκαν σε πολυαιθυλένιο και αργίλιο για δύο βδομάδες παρουσίασαν μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης του μίγματος σε σχέση με εκείνα που δεν καλύφθηκαν. Οι παράγοντες που επιδρούν στη μετακίνηση του μίγματος της εποξικής ρητίνης πάνω στις πέτρινες επιφάνειες επηρεάζουν σημαντικά τη διαδικασία της απόθεσης του. [26]

Το πρόβλημα με την αντίστροφη μετανάστευση είναι ότι όχι μόνο προκαλεί ολοένα αυξανόμενη συγκέντρωση της ρητίνης κοντά στην επιφάνεια κάτι που μπορεί να σκουρύνει την επιφάνεια αλλά και να κινήσει τη ρητίνη από το εσωτερικό της μέχρι την επιφάνεια. Έτσι απαιτείται μετακίνηση του πολυμερούς σώματος της ρητίνης σε αντίθετη κατεύθυνση, δηλ. να παρατηρηθεί μπροστινή (εσωτερική) μετανάστευση. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι με τους οποίους αυτό μπορεί να επιτευχθεί. Η προφανής λύση είναι η αποτροπή της εξάτμισης του διαλύτη από την επιφάνεια. [26]

Ο Kotlik (1983) προσέγγισε το συγκεκριμένο φαινόμενο χρησιμοποιώντας υψηλές συγκεντρώσεις ρητίνης έως και 50% αναγκάζοντας τη ρητίνη να διεισδύσει σε μεγαλύτερο βαθμό στο εσωτερικό της πέτρας. Παράλληλα, αυξάνεται και το ποσό της ρητίνης που **απορροφάται** από την επιφάνεια της πέτρας. [26]

Κατά τη διάρκεια της βύθισης, στο επίπεδο που η συγκέντρωση της ρητίνης είναι σε χαμηλά ποσοστά, τα μόρια του διαλύτη που είναι πιο ενεργητικά, διαπερνούν και εισέρχονται στους πόρους πολύ πιο εύκολα σε σχέση με τα μόρια της ρητίνης. Εντούτοις, καθώς η συγκέντρωση της ρητίνης αυξάνεται, τα μόρια της ρητίνης αρχίζουν να διεισδύουν όλο και περισσότερο στην επιφάνεια της πέτρας. Η εσωτερική μετακίνηση της ρητίνης παρέχει πρόσθετη διείσδυση. Λόγω της παρεμποδισμένης επιφάνειας από τα μόρια της ρητίνης, ο διαλύτης δεν μπορεί να απομακρυνθεί και με αυτό το τρόπο ρέει στα εσωτερικά διαστήματα. Όταν η βύθιση ολοκληρώνεται, η ρητίνη συγκεντρώνεται κοντά στην εξωτερική επιφάνεια. [26]

Έτσι, είναι σαφές ότι η χρήση υψηλότερων συγκεντρώσεων ρητίνης παρέχει βαθύτερη διείσδυση και κατ'επέκταση καλύτερη ποιότητα σταθεροποίησης.

14.5. ΡΗΤΙΝΕΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ

14.5.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ρητίνες φορμαλδεύδης ανήκουν στην κατηγορία των πολυμερών που υφίστανται έντονα το φαινόμενο του cross linking σχηματιζόμενες από αντιδράσεις συμπύκνωσης.

Συναντώνται τρία είδη ρητίνων: οι φαινολοφορμαλδεύδες (PF), οι ουρεαφορμαλδεύδες (UF) και τέλος, οι μελαμινοφορμαλδεύδες (MF). Κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού, λαμβάνουν χώρα δύο στάδια; Το πρώτο στάδιο είναι ο σχηματισμός, διαλυτών στο νερό, ολιγομερών φορμαλδεύδης, συνδιασμένα με φαινόλη, ουρέα ή μελαμίνη, αντίστοιχα. Σταθερότερες καταστάσεις των προϊόντων προκύπτουν ελέγχοντας τις συνθήκες PH και τα απαραίτητα επίπεδα ρητίνης. [50]

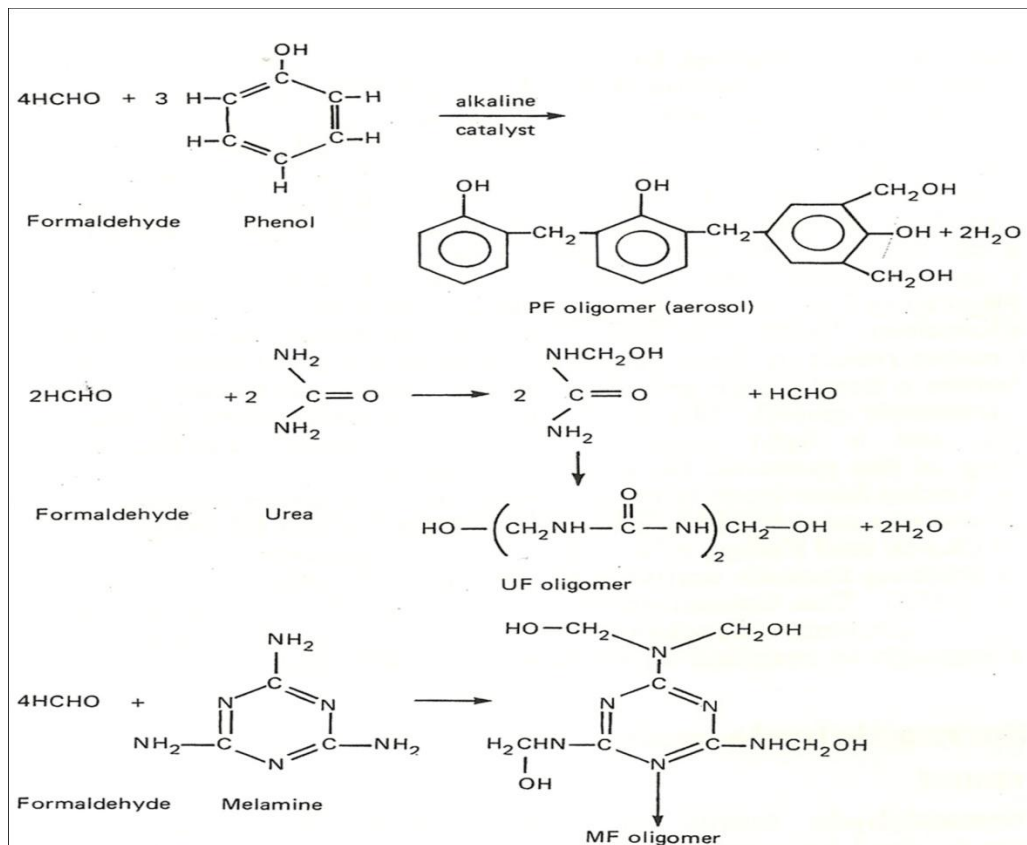
Χαρακτηριστικά [48]

Οι ρητίνες φορμαλδεύδης είναι αρκετά εύθραστα υλικά και αδιάλυτες στους περισσότερους διαλύτες αλλά μπορούν να αποσυντεθούν πλήρως από αυξημένες συγκεντρώσεις οξέων και αλκαλίων ή χυτών φαινολών.

Οι UF ρητίνες μπορούν να τροποποιηθούν με την προσθήκη βουτανόλης έτσι ώστε να σχηματιστούν ολιγομερή διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες. Με τον τρόπο αυτό τα πολυμερή που προκύπτουν είναι περισσότερο ελαστικά από τα αντίστοιχα που παράγονται χωρίς την προσθήκη βουτανόλης. Οι ρητίνες μελαμίνης παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αντίσταση στο κιτρίνισμα από το σύνολο των ρητίνων που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση.

Αποικοδόμηση [48]

Τα ολιγομερή υφίστανται το φαινόμενο των διασταυρωμένων δεσμών μέσω της προσθήκης οξέος για καταλύτη. Έτσι, αρχικά σχηματίζεται gel το οποίο αντιδρά ακόμα περισσότερο για το σχηματισμό πολυμερών ακόμα υψηλότερου βαθμού διασταυρωμένων δεσμών. Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, μεγάλη ποσότητα νερού παράγεται.



Εικόνα 43: Σύνθεση των ολιγομερών για τις φαινολοφορμαλδεύδες (PF), τις ουρεαφορμαλδεύδες (UF) και τέλος, τις μελαμινοφορμαλδεύδες (MF). [48]

14.5.2. ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ [48]

Οι ρητίνες φορμαλδεύδης, χρησιμοποιούνται κυρίως στο τομέα της στερέωσης και συγκόλλησης ξύλινων επιφανειών. Συγκεκριμένα, η ρητίνη Arigal C, που ανήκει στην κατηγορία των MF ρητίνων, χρησιμοποιείται στη στερέωση του ξύλου διαλυμένη σε νερό (για τη διάλυσή της απαιτήθηκε θερμότητα στους 80⁰C και καταλύτης). Βουτυλοαμινο φορμαλδεύδες χρησιμοποιούνται ως υλικά επικάλυψης για κεραμικές επιφάνειες. Η ρητίνη αυτή ονομάζεται εμπορικά Chinaglaze η οποία έχει το χαρακτηριστικό της μικρής αντίστασης της στο κιτρίνισμα αλλά και της αναγκαιότητας προσθήκης σε αυτήν ενός πολυεστέρα πριν την εφαρμογή της.

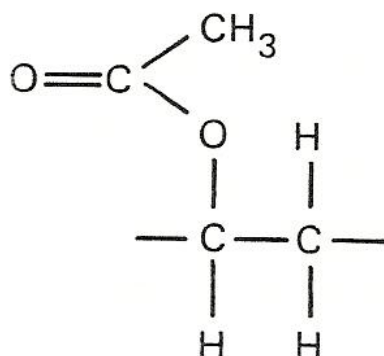
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15. ΒΙΝΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

15.1. ΡVAC (ΟΞΙΚΑ ΠΟΛΥΒΙΝΙΛΙΑ)

15.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βινυλικά πολυμερή έχουν σαν βάση τη βινυλική αλκοόλη (**CH₂=CHOH**). Τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται είναι εστέρες της βινυλικής αλκοόλης με το οξικό οξύ,

όπως π.χ. το οξικό πολυβινύλιο, που κυκλοφορεί στο εμπόριο σε διάφορους τύπους και μορφές. Παράγεται με τον πολυμερισμό του μονομερούς οξικού βινυλίου:



Εικόνα 44 : Μονομερές PVAC [48]

Τα πολυμερή αυτά ανήκουν στις συνθετικές θερμοπλαστικές ρητίνες, και συνήθως, είναι διακλαδωμένα και είναι διαθέσιμα σε ένα μεγάλο εύρος από μοριακά βάρη. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι κοντά στη θερμοκρασία δωματίου και αποτελεί έναν από τους βασικούς παράγοντες της ανθεκτικότητας και των συγκολλητικών ιδιοτήτων, καθώς επίσης, και της ρευστότητας που διαθέτουν μετά από μεγάλα διαστήματα. [48]

Συναντώνται ως στερεά λεπτής κατανομής και διαλύματα ή γαλακτώματα υψηλής ρευστότητας με κάποιο πλαστικοποιητή. Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων νερού τα μετατρέπει σε διαλυτά πολυμερή σε πλήθος οργανικών διαλυτών, κυρίως ακετόνης και αιθανόλης [48,15]. Είναι ασταθή υλικά, αλλά η προσθήκη διαλυτών οι οποίοι δρουν ως πλαστικοποιητές, αυτόματα συντελεί στην απόκτηση ελαστικότητας. Η απομάκρυνση του διαλύτη γίνεται με εξάτμιση ή με απορρόφηση από τους πόρους του υλικού εφαρμογής και διευκολύνεται με ξήρανση της περιοχής και με εφαρμογή θερμότητας. Η θερμοκρασία εργασίας αντιστοιχεί στους 20 °C και ο χρόνος σκλήρυνσης είναι σχετικά μεγάλος ειδικά όταν η εξάτμιση του διαλύτη είναι βραδεία. Έχουν υδροφιλικό χαρακτήρα, καθώς απορροφούν νερό και γίνονται αδιαφανή, αλλά γρήγορα επανέρχονται σε διαυγή φιλμ. [15]

Παρά το γεγονός ότι τα συγκεκριμένα πολυμερή υφίστανται έντονα το φαινόμενο της οξειδωσης, δεν παθαίνουν το φαινόμενο των διασταυρωμένων δεσμών. [48] Επίσης, παρουσιάζουν έντονη ανθεκτικότητα στην έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, στο φως, καθώς και κατά την αντίδραση με οξέα και αλκάλια. [15] Σοβαρό μειονέκτημα τους είναι ότι επηρεάζονται από την υπεριώδη ακτινοβολία και κιτρινίζουν. Επίσης, με την επίδραση των ατμοσφαιρικών παραγόντων με την πάροδο του χρόνου, παρατηρείται σοβαρή γήρανση του υλικού που οδηγεί σε απώλεια της ευκαμψίας και ρηγμάτωση

του film. Οι τελευταίες παρατηρήσεις οδήγησαν στην αντικατάσταση των βινυλικών προϊόντων από τα ακρυλικά. [15]

15.1.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Τα PVAC καλύπτουν ευρέως τον τομέα της συγκόλλησης για τη μεταφορά νοπογραφιών, τοιχογραφιών, καθώς και στον τομέα της κεραμικής για την πρόσδωση του απαραίτητου υαλώματος στα κεραμικά [18]. Χρησιμοποιείται, επίσης, είτε ως βερνίκι επίστρωσης σε αυτὰ τα υλικά είτε ως μέσο αποκατάστασης σε ζωγραφιές με την προϋπόθεση της επιπλέον προστατευτικής επικάλυψης με βερνίκια μεθακρυλικών πολυμερών. [48]

Ως γαλάκτωμα σε νερό, γαλακτώματα PVAc χρησιμοποιούνται ως κόλλες για πορώδη υλικά, ιδίως για το ξύλο, το χαρτί και ύφασμα, και ως στερωτικά για πέτρινες επιφάνειες, κυρίως ψαμμίτη. Κατά τη χρήση του ως συγκολλητικό σε ξύλινες επιφάνειες, έχει επικρατήσει η ονομασία "λευκή κόλλα". [48]

• ΒΙΝΥΛΙΚΕΣ ΔΙΑΣΠΟΡΕΣ

Τα οξικά πολυβινύλια οδηγούνται στο συμπολυμερισμό και χρησιμοποιούνται σε δευτερεύοντα συστατικά στα πολυμερή άλατος οξικού οξέος σε διασπορά με αιθυλένιο/βινύλιο (EVA). Οι διασπορές των PVAC συμπολυμερών απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες για την επίστρωση σε μορφή φιλμ (MFFT); Η ελάχιστη θερμοκρασία αντιστοιχεί στους 20⁰C. [48]

Παρόλα αυτά, πολλές διασπορές παρουσιάζουν Tg και MFFT κοντά στους 5⁰C. [48] Χαρακτηριστικό αυτών των προϊόντων είναι ότι διαθέτουν ενσωματωμένους πλαστικοποιητές, απελευθερώνοντας οξικό οξύ το οποίο αντιδρά με άλλα υλικά. [33] Χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι ότι δεν διαλύονται σε υδάτινους διαλύτες και πολλές φορές αποσυντίθενται κατά τον εμποτισμό τους σε αυτούς. [48]

Πίνακας 8 : Διάφορα εμπορικά παράγωγα του PVAC.[48]

ΠΡΟΙΟΝ	ΠΡΟΜΗΘΕΥΤΗΣ	ΜΟΝΟΜΕΡΗ	ΙΞΩΔΕΣ(mPa s)	PH	MFFT(⁰ C)	Tg(⁰ C)
Vinamul 3250	Vinyl products	Ethylene	14000	4.5-5	3	5
Vinamul 6515		15% Vcaprate	100	4-4.5	9	10
Vinamul 6525		25% Vcaprate	200	4-4.5	4	5
Vinamul 6815		15% 2-EHA	300	4.5-5	10	10
Vinamul 8100		None	40	6.2	0	
Vinamul 9146		20%DBP	2000	4-4.5	1	

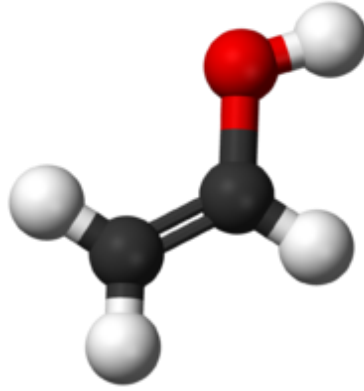
Vinamul 9910		10%DBP	6000	4.5-5	4	
Mowilith DM C2	Hoechst	35% dibutyl maleate	8000	4.5	10	10
Mowilith DM5		35% BA	3500	4-5	3	2
Mowilith DM22		(4)	8000	4-5	0	-5
Mowilith DM155		Ethylene	6000	5	0	10
Mowilith D50		None	25000	3.5	16	29
Flexbond800		Dibutyl maleate	70	5-6		
Elvace 1874		Ethylene	400	5		
Jade 834-403N	Aabbitt	Ethylene				

Οι διασπορές των PVAC χρησιμοποιούνται ευρέως στη στερέωση ξύλινων επιφανειών, οι οποίες έχουν διαβρωθεί σε συνθήκες έντονης υγρασίας με τη μορφή γαλακτώματος σε διάλυμα τολουολίου, παρά το γεγονός ότι απαιτούνται αλλαγές στην ελαστικότητα και το χρώμα τους κατά την εφαρμογή τους. Επίσης, χρησιμοποιούνται και ως συγκολλητικά, πλαστικοποιημένα με διβασική φθαλείνη με τη μορφή επίστρωσης σε ζωγραφιές. [48]

15.2. ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ, PVAL

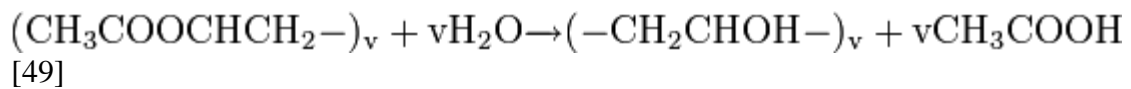
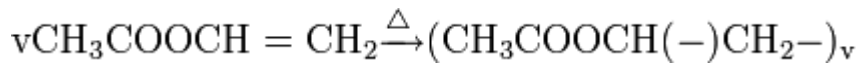
15.2.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η PVAL, δεν προκύπτει από τον πολυμερισμό του αντίστοιχου μονομερούς της, τη βινυλική αλκοόλη, η οποία δεν είναι σταθερή. Η αιθενόλη ή βινυλική αλκοόλη είναι η απλούστερη ασταθής, αλκενόλη, δηλαδή ακόρεστη άκυκλη αλκοόλη. Συνήθως αντιπροσωπεύεται από τους τύπους $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ και ViOH . Με βάση το χημικό της τύπο, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ έχει τα ακόλουθα δύο (2) ισομερή: α.Αιθανάλη ή ακεταλδεΐδη (κύριο ταυτομερές) με σύντομο συντακτικό τύπο CH_3CHO , β.Οξιράνιο ή αιθυλενοξειδίο. [49]



Εικόνα 45: Μονομερές PVAL. [49]

Εξαιτίας της αστάθειας (λόγω ταυτομέρειας με την αιθανάλη της ίδιας της αιθενάλης), το θερμοπλαστικό πολυβινυλική αλκοόλη παράγεται βιομηχανικά με πολυμερισμό του αιθανικού βινυλεστέρα, οπότε ενδιάμεσα παράγεται πολυαιθανικός βινυλεστέρας, που στη συνέχεια υδρολύεται σχηματίζοντας πολυβινυλική αλκοόλη και αιθανικό οξύ:



Το σημαντικό σε αυτή τη διαδικασία είναι ότι το ποσοστό των groups του άλατος του οξικού οξέος καθορίζει ένα συμπολυμερές μεταξύ βινυλικής αλκοόλης και οξικού βινυλίου. Η αναλογία των groups της αλκοόλης στα εμπορικά προϊόντα, είναι κοντά στο 100% (fully hydrolysed grades) ή κάτω από το 70%. Το ποσοστό υδρόλυσης είναι σημαντικό γιατί καθορίζει το τύπο και τη ταυτότητα του προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα, PVAL που έχουν ποσοστό υδρόλυσης κοντά στο 93%, διαλύονται μόνο σε ζεστό νερό και κατά τη διάρκεια ηρεμίας, σχηματίζουν gel ή ίζημα. Σε ποσοστό υδρόλυσης ανάμεσα στο 85-90%, το πολυμερές είναι περισσότερο σταθερό σε κρύο και ζεστό νερό. Σε ποσοστό υδρόλυσης μικρότερο από 80% το πολυμερές διαλύεται μόνο σε ζεστό νερό. [24]

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα PVAL πολυμερή διαλύονται σε λίγους οργανικούς διαλύτες σε θερμοκρασία δωματίου. Σε υδατικά διαλύματα το pH αντιστοιχεί στις τιμές 4.5-7 και η επιφανειακή τάση μειώνεται. Το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα, διαπερνούν σε πολύ μικρό βαθμό τις επιφάνειες που έχουν καλυφθεί με αυτά τα πολυμερή. Παρόλο που έχουν γίνει προσπάθειες για να εκμεταλλευτούν αυτό το πλεονέκτημα των PVAL

πολυμερών, παρόλα αυτά η αδυναμία συγκόλλησης στις περισσότερες οργανικές επικαλύψεις έχει καταστεί ένα από τα μεγαλύτερα εμπόδια εφαρμογής τους. [24]

Τα PVAL πολυμερή είναι ιδιαίτερα σταθερά κατά την έκθεση σε υπεριώδεις ακτινοβολίες αλλά και κατά την επαφή με οξυγόνο, οδηγώντας με πολύ αργό ρυθμό στη σχάση της αλυσίδας. Τα groups υδροξυλίου είναι πολύ δραστικά. Σε συνθήκες όξινης ή αλκαλικής, οι αλυσίδες τους υφίστανται το φαινόμενο των διασταυρωμένων δεσμών και τα πολυμερή γίνονται αδιάλυτα. Κατά την αντίδρασή τους με πολυαλδεύδες ή πολυοξέα, σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις σε πλήθος διαλυτών. Επίσης, αντιδρά με ανόργανα άλατα και σχηματίζουν ενώσεις αδιάλυτες, ιδιαίτερα κατά την έκθεση στο φως. Όλα τα παραπάνω δικαιολογούν την αδιαλυτότητα των films που αποτελούνται από PVAL/stabilized PVAC. Τα PVAL πολυμερή είναι υγροσκοπικά και απορροφούν νερό, συγκεκριμένα σε ποσοστό υγρασίας πάνω από τα 75%. [48]

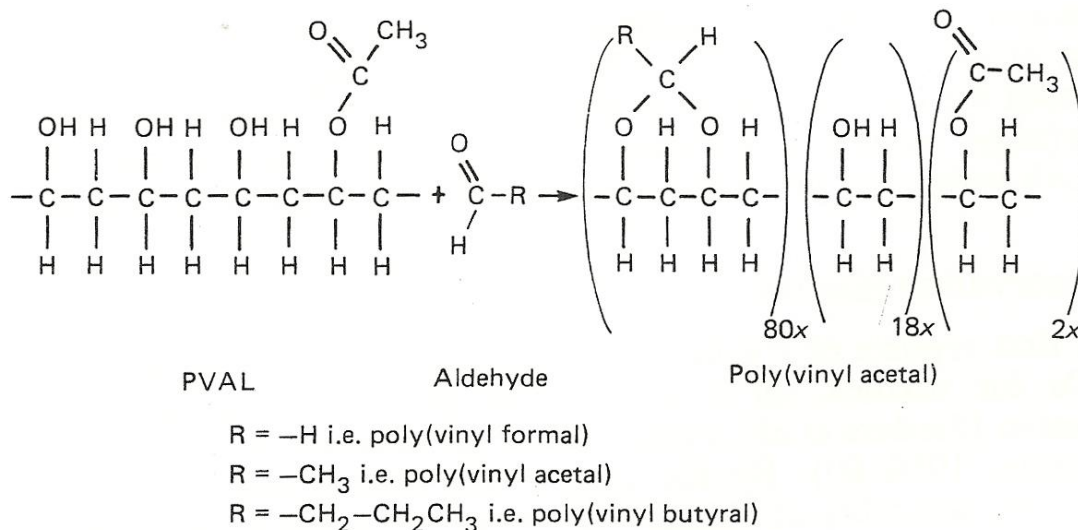
15.3. ΠΟΛΥ ΒΙΝΥΛΙΚΗ ΑΚΕΤΑΛΗ

15.3.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πολυβινυλική ακετάλη παρασκευάζεται κατά την αντίδραση των PVAL με αλδεύδη. Το προϊόν αυτής της αντίδρασης είναι ένα ετεροπολυμερές ανάμεσα στα στη «βινυλική ακετάλη», στη «βινυλική αλκοόλη» και στο «οξικό βινύλιο». Το πιο γνωστό πολυμερές αυτής της κατηγορίας που χρησιμοποιείται ευρέως στη συντήρηση είναι το PVB, το οποίο είναι διαθέσιμο σε πλήθος από μοριακά βάρη και στην αναλογία των groups υδροξυλίων που διαθέτουν. [48]

15.3.1.1.ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ανάλογα με την αναλογία των groups υδροξυλίων που εμπεριέχονται μέσα στο μακρομόριο του PVB, καθορίζεται η διαλυτότητά τους. Έτσι, PVB με μια μεγάλη αναλογία groups υδροξυλίων που αντιστοιχεί στο 17-21% molar, είναι διαλυτά μόνο σε διαλύτες με την ικανότητα του δεσμού υδρογόνου. Το γεγονός της υψηλής Tg που έχουν, προσδίδει σημαντικές δυσκολίες κατά την εφαρμογή τους. PVB με μια μικρή αναλογία groups υδροξυλίων που αντιστοιχεί στο 9-13% molar, είναι διαλυτά σε ένα ευρέος πεδίο διαλυτών και παρουσιάζουν χαμηλότερη Tg. Το ιξώδες των PVB διαλυμάτων μειώνεται χρησιμοποιώντας διαλύτες σε συνδιασμούς, π.χ. 60% αιθανόλη: 40% τολουένιο. [48]



Εικόνα 46 : Σύνθεση των PVacetals κατά την αντίδραση των PVAL με αλδεύδη. [48]

15.3.1.2. ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ

Τα PVacetals παρουσιάζουν αντίσταση στην βιοαποικοδόμηση που ενδεχομένως προκαλείται σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας καθώς και κατά την επαφή με διβασικά οξέα και αλκάλια. [15]. Ωστόσο, έχει διαπιστωθεί ότι υφίστανται το φαινόμενο των διασταυρωμένων δεσμών κατά την επαφή με τις διαλδεύδες αλλά και κατά τη θέρμανση. Επίσης, κατά την έκθεση στις υπεριώδεις ακτινοβολίες και σε συνθήκες υπερβολικού φωτός, παρατηρείται μερική οξειδωσή τους. Χαρακτηριστικά παρατηρήθηκαν έντονο κιτρίνισμα, ελάττωση της διαλυτότητάς τους και μετατροπή τους σε περισσότερο εύθραστα υλικά, κατά την έκθεση δύο τύπων PVacetals στη θερμοκρασία των 100⁰C για 14 ημέρες; Του Mowital B30H και του Rhovinal B10-20. [48]

15.3.2. ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Τα PVacetals χρησιμοποιούνται ως συγκολλητικά, στερεωτικά και υλικά επίστρωσης σε μορφή φιλμ. Ως συγκολλητικά χρησιμοποιούνται ευρέως στην επιδιόρθωση κεραμικών [18] και γυαλιών [15] και ως στερεωτικά για ορυκτά [22].

Η χρήση των PVacetals στη συντήρηση καλύπτει ένα σημαντικό ποσοστό στη στερέωση ξύλινων επιφανειών. Μάλιστα, ένα χαρακτηριστικό υλικό που προκύπτει από αυτά τα πολυμερή, απαιτεί την ανάμιξη νερού σε μορφή γαλακτώματος, με διάλυμα ρητίνης στο οποίο έχει προστεθεί καολίνη. Το αποτέλεσμα αυτού του συνδυασμού είναι ένα υλικό μικρού βάρους και υψηλών στερεωτικών ιδιοτήτων. Δυστυχώς, το πέρασμα του χρόνου οδηγεί στη συρρίκνωσή του κατά τη ξήρανση, πιθανόν εξαιτίας της απώλειας του διαλύτη και του νερού. [48]

Πίνακας 9 : Εμπορικά παράγωγα των PVacetals. [48]

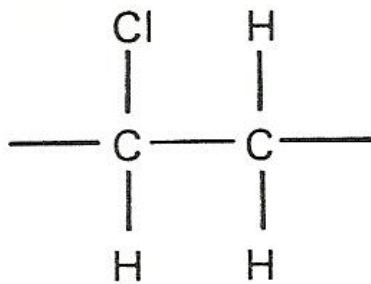
ΠΡΟΙΟΝ	ΕΤΑΙΡΕΙΑ	Mw	ΙΞΩΛΕΣ(mPa s)	Tg(°C)	ΧΡΗΣΗ
Butvar B-73	Monsanto	50.000-80.000	87	62-68	
Butvar B-74		100.000-150.000	140	62-68	
Butvar B-76		45.000-55.000	45	48-55	
Butvar B-79		34.000-38.000	25	48-55	
Butvar B-90		38.000-45.000	59	62-68	Στερεωτικό ξύλου
Butvar B-98		30.000-34.000	25	62-68	Στερεωτικό ξύλου
Mowital B20H	Hoechst		14		Συγκολλητικό ξύλου
Mowital B30H			25		
Mowital B30T			25		
Mowital B60H			65		
Mowital B60HH			60		Συγκολλητικό γυαλιού
Rhovinal B7/20	Rhone-Poulenc		16		
Rhovinal B10/20		30.000-35.000	29		
Rhovinal B20/20		55.000	54		
Rhovinal B50/20		150.000	140		

15.4. ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΟ (PVC)

15.4.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σύνθεση

Το πολυβινυλοχλωρίδιο παράγεται με πολυμερισμό του χλωριούχου βινυλίου (ή βινυλοχλωριδίου), το οποίο είναι άχρωμο αέριο που υγροποιείται στους 14° C ή μπορεί να υγροποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου με πίεση 2,5 bar. Το μονομερές είναι ιδιαίτερα επικίνδυνο για την υγεία, έτσι ώστε οποιαδήποτε επεξεργασία του απαιτεί την τήρηση ιδιαίτερα αυστηρών μέτρων ασφάλειας. [32]



Εικόνα 47 : Μονομέρες πολυβινυλοχλωριδίου. [48]

Το χλωριούχο βινύλιο πολυμερίζεται σε υγρή κατάσταση μέσα σε κλειστές συσκευές πίεσεως σε 10 bar και θερμοκρασίες 40 έως 80° C. Ως διεγέρτες χρησιμοποιούνται κυρίως ανόργανα ή οργανικά υπεροξειδία. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές διεξαγωγής του πολυμερισμού είναι η τεχνική γαλακτώματος, αιωρήματος και μάζας. Η μέθοδος παρασκευής, σε σύγκριση προς τα άλλα θερμοπλαστικά πολυμερή, επηρεάζει τις ιδιότητες και κατά συνέπεια και τις εφαρμογές του πολυ(χλωριούχου βινυλίου) ιδιαίτερα έντονα. [32]

Το PVC δεν μπορεί να υποστεί επεξεργασία χωρίς την προσθήκη σταθεροποιητών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι καθαρό πολυ (χλωριούχο βινύλιο) είναι πολύ ευαίσθητο υπό την επίδραση θερμότητας με αποτέλεσμα να συμβαίνει απομάκρυνση υδροχλωρίου, οξείδωση ή αφυδρογόνωση, θραύση μορίων ή ανάπτυξη διασταυρώσεων πλέγματος. Γι' αυτόν τον λόγο αμέσως μετά τον πολυμερισμό γίνεται μια «προσταθεροποίηση» (με προσθήκη συνήθως σόδας), ενώ πριν από την επεξεργασία πρέπει να προστεθούν «σταθεροποιητές έναντι θερμότητας». Επίσης συχνά, προστίθενται λιπαντικά (για βελτίωση της ροής του τήγματος του PVC στις μηχανές επεξεργασίας), χρωστικές και πληρωτικά υλικά (π.χ. για μείωση του κόστους). [32]

15.4.1.1. ΤΥΠΟΙ PVC ΠΟΥ ΚΥΚΛΟΦΟΡΟΥΝ ΣΤΟ ΕΜΠΟΡΙΟ [32]

Στο εμπόριο κυκλοφορούν οι ακόλουθοι τύποι PVC:

Σκληρό-PVC, το οποίο αποτελείται από το PVC(E-, S-, M-PVC) και τα πρόσθετα που περιγράφηκαν προηγουμένως. Αυτός ο τύπος δεν περιέχει πλαστικοποιητή. Το σκληρό - PVC είναι σκληρό και ανθεκτικό σε κρούση πάνω από περίπου 15° C με πολύ καλή ανθεκτικότητα σε οξέα, βάσεις, αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, λίπη, έλαια και αλκοόλες. Είναι ασταθές έναντι αρωματικών και χλωριωμένων υδρογονανθράκων, κετονών και εστέρων. Η πρόσληψη υγρασίας εξαρτάται από την μέθοδο παραγωγής PVC και μάλιστα αυτή αυξάνει κατά την σειρά M-, S-, E-PVC. Λεπτά φύλλα από σκληρό-PVC διαπερνώνται από υδρατμούς, αλλά είναι λιγότερο διαπερατά από αέρια σε σύγκριση με αντίστοιχα φύλλα από πολυολεφίνες. Η θερμοκρασία χρησιμοποίησεως του είναι - 5 έως - 65° C, ενώ για μικρό χρονικό

διάστημα μπορεί να χρησιμοποιείται γενικά ως ηλεκτρικός μονωτής, για σωλήνες, στην κατασκευή χημικών συσκευών, ως φύλλα συσκευασίας και για φιάλες.

Μαλακό-PVC, το οποίο αποτελείται από το PVC(E-, M-PVC) με προσθήκη πλαστικοποιητή και των υπολοίπων προσθέτων.

Οι ιδιότητες του μαλακού-PVC εξαρτώνται πολύ από το είδος και την ποσότητα του χρησιμοποιούμενου πλαστικοποιητή. Ο τελευταίος προστίθεται σε αναλογία περίπου 15 έως 50%. Το μαλακό -PVC είναι σταθερό μόνον έναντι αραιών οξέων και βάσεων, καθώς επίσης και υδατικών διαλυμάτων αλάτων. Αντίθετα, δεν είναι σταθερό έναντι σχεδόν όλων των οργανικών υγρών, διότι οι πλαστικοποιητές (εκτός από τους πολυμερείς πλαστικοποιητές) μπορούν να «εκχυλίζονται» (μεταναστεύουν).

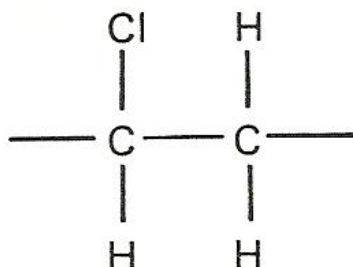
15.4.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Το PVC χρησιμοποιείται ευρέως στη στερέωση πετρωμάτων και ξύλινων επιφανειών. Το χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι ότι είναι πολύ ευαίσθητα υλικά στην επίδραση υπεριώδων ακτινοβολιών με αποτέλεσμα τη γρήγορη αποικοδόμηση. [48]

15.5. ΠΟΛΥ(ΒΙΝΥΛΙΔΕΝΟ ΧΛΩΡΙΔΙΟ), PVDC

15.5.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ[48]

Το PDVC ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών υλικών και ένα βασικό χαρακτηριστικό του είναι ότι συμπολιμερίζεται με ακρυλονιτρίλιο για να παραχθούν πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε διαλύματα. Η αναγκαιότητα του συγκεκριμένου υλικού στη συντήρηση, έγκειται στη χαμηλή διαπερατότητά του σε αέρια. Τα πολυμερή αυτού του τύπου είναι ασταθή κατά την έκθεση στη θερμότητα και στις υπεριώδεις ακτινοβολίες. Στο τομέα της συντήρησης έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως ως υλικό επίστρωσης για προστασία ενάντια στην υγρασία σε ζωγραφίες.

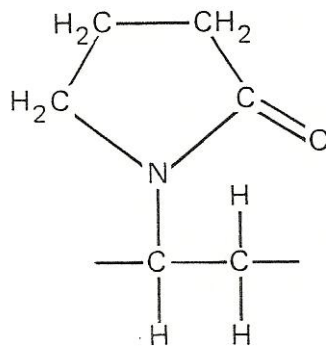


Εικόνα 48 : Μονομέρες PVDC. [48]

15.6. PVP, (Poly(vinyl pyrrolidone))

15.6.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το PVP είναι ένα άκαμπτο θερμοπλαστικό το οποίο πλαστικοποιείται με νερό. Διαλύεται σε πλήθος οργανικών διαλυτών καθώς και στο νερό, ενώ αντίθετα δε διαλύεται σε πολυοζέα και είναι λιγότερο δραστικό με την κυτταρίνη σε σχέση με την κυτταρίνη καρβοξυλομεθυλίου. Στο τομέα της συντήρησης, χρησιμοποιείται για τη στερέωση εθνογραφικών υλικών κυρίως από ξύλο, καθώς και σαν υλικό καθαρισμού τους. [48]



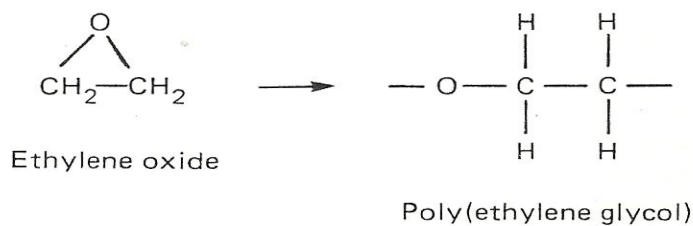
Εικόνα 49 : Μονομέρες PVP. [48]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16 : ΆΛΛΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

16.1. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ (PEG)

16.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ [48]

Ο όρος PEG χρησιμοποιείται εμπορικά για τα χαμηλού μοριακού βάρους οξείδια του πολυαιθυλενίου, πολυμερισμένα από αιθυλενοξείδιο.



Εικόνα 50 : Πολυμερισμός PEG. [48]

Η PEG χρησιμοποιήθηκε πρωτίστως ως υδατικό διάλυμα. Η διείσδυση των μορίων της PEG σε ένα πορώδες υλικό εξαρτάται από το μέγεθος του μορίου και το μέγεθος της τρύπας στο οποίο πρέπει να πραγματοποιηθεί η διάχυση. Ο ρυθμός διάχυσης της PEG μέσω του νερού μειώνεται με την αύξηση του ιξώδους του διαλύματος και του μοριακού βάρους, αλλά αυξάνεται από την αύξηση της θερμοκρασίας και την συγκέντρωση [48].

Πίνακας 10: Ιδιότητες ορισμένων πολυαιθυλενογλυκολών, που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση, δεδομένα κατασκευαστή. [48]

<i>Μοριακό βάρος</i>	<i>Εμπορικές κατηγορίες</i>		
	Carbowax (Union Carbide)	(Shell)	Polydiol/Polywaxes (Huls)
200	200	200	200
400	400	400	400
600	600	600	600
1000	1000	1000	1000
1450	1450 (από 1540)		1550
3350	3350 (από 4000)		4000
3650		4000	
6750			6000
8000	8000 (από 6000)		12000 20000 50000

16.1.1.1.ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

∞ Διαλυτότητα

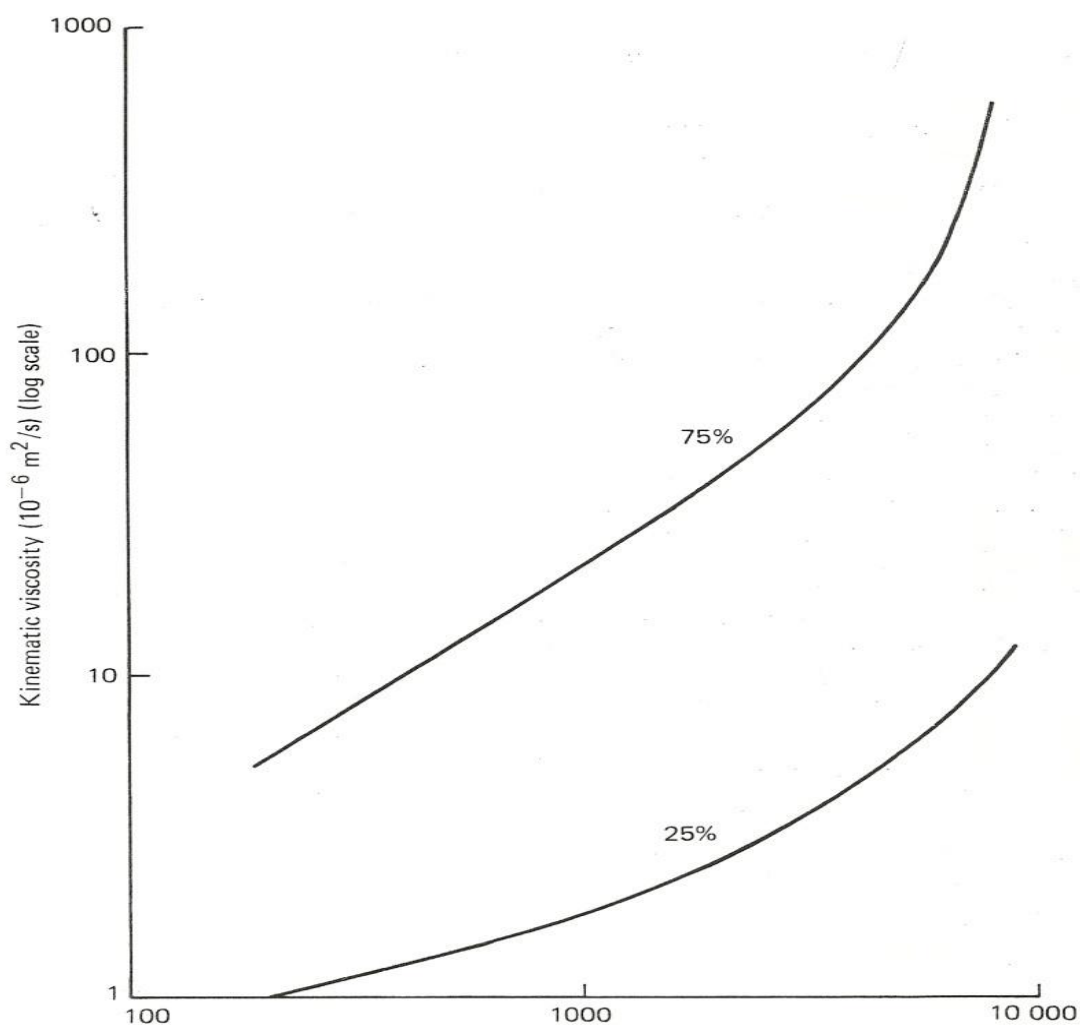
Η PEG είναι υγροσκοπική και υπάρχει υστέρηση στην απόκριση της ως προς τις διακυμάνσεις της υγρασίας. Οι οργανικοί διαλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εφαρμογή ή την αφαίρεση της PEG χωρίς να επηρεάζονται τα υλικά τα ευαίσθητα στο νερό. Πολλές PEG εμπορικής χρήσεις παράγουν όξινα διαλύματα, όταν διαλυθούν σε νερό (pH 4.9 έως 7.2). Αυτή η οξύτητα προκύπτει από λανθασμένη εξουδετέρωση κατά τη διάρκεια της παρασκευής ή από οξειδωτική υποβάθμιση κατά την αποθήκευσή της. [43]

16.1.1.2.ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ

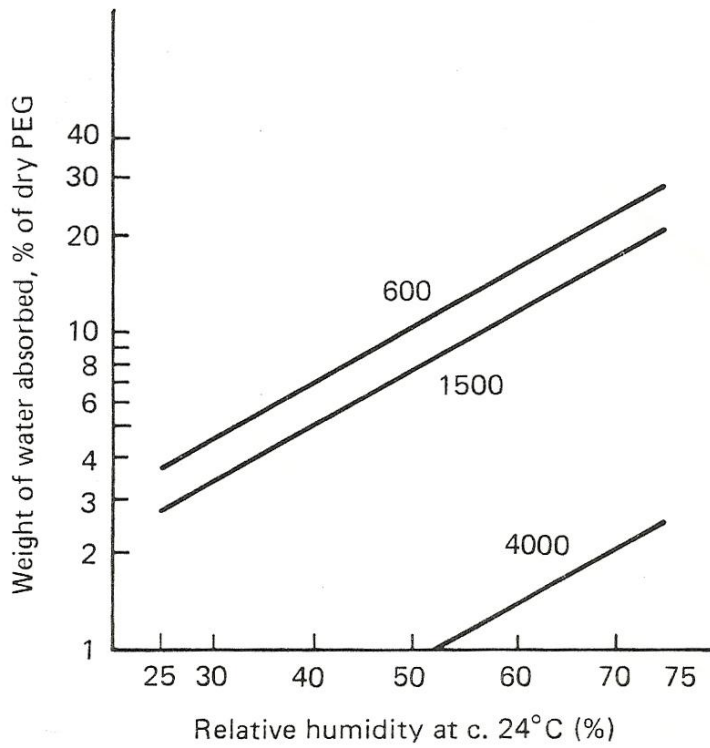
Η PEG οξειδώνεται γρήγορα και παρατηρείται πολύ μεγάλη πτώση του μοριακού βάρους, μόλις εκτεθεί στον αέρα, μια διαδικασία που επιταχύνεται από το φως [44]. Οι πιο επιτυχημένοι σταθεροποιητές είναι πιθανότατα οι αλκοόλες, π.χ. αιθανόλη. Η επαρκής οξείδωση μπορεί να προκαλέσει υποβάθμιση των αρχικώς στερεών PEG σε ένα υλικό το οποίο δεν στερεοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου. Η PEG, εάν θερμανθεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα εκτιθέμενη στον αέρα,

συσσωρεύει ποσότητες εξαιρετικά εύφλεκτου ατμού. Ο αποκλεισμός του αέρα φαίνεται να προλαμβάνει την αποικοδόμηση. Η αποικοδόμηση αυξάνεται με την παρουσία ιόντων μετάλλων στο διάλυμα, ακόμα και αυτών στο νερό της βρύσης. Επιπλέον, είναι πιθανή η αντίδραση με οξέα του οξειδωμένου πολυμερούς με αποτέλεσμα το σχηματισμό διαλυτών και αδιάλυτων αλάτων. Ο μόλυβδος, ευπαθής σε προσβολή από οργανικά οξέα, δέχεται επίθεση ακαριαία. Λιγότερο σοβαρές επιθέσεις παρατηρούνται σε διάφορα κράματα αλουμινίου, χαλκού, ήπιου χάλυβα ή χάλυβα επενδυμένου με υμένιο κασσιτέρου και ψευδαργύρου. Μόνο ο ανοξειδωτος χάλυβας είναι ανθεκτικός, αν και μπορεί να διαβρωθεί με έκθεση σε προσμίξεις ξύλου εμποτισμένου με νερό. [48]

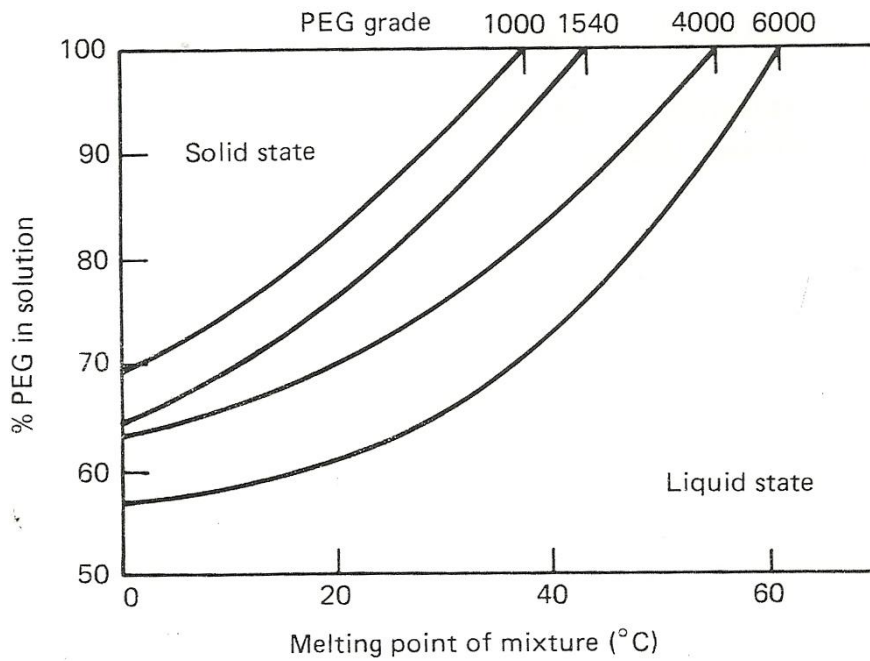
Η PEG, όταν βρίσκεται σε αρκετά υψηλότερη θερμοκρασία μετάπτωσης σε θερμοκρασία δωματίου, μπορεί να λειτουργήσει ως διαλύτης για μελάνια και χρώματα ή ως πλαστικοποιητής για τα πολυμερή, π.χ. PVAC, CN ή το κολοφώνιο. Μπορεί να προκαλέσει ρωγμές στα μορφοποιημένα θερμοπλαστικά, όπως το PE. Δεν φαίνεται όμως να επιτίθενται στο κερί μέλισσας ή τη ζελατίνη. [48]



Γράφημα 6 : Ιξώδες PEG σε διαλύματα νερού, 25% και 75% στους 60 °C. [48]



Γράφημα 7 : Απορρόφηση νερού από PEGs διαφόρων μοριακών βαρών σε ένα εύρος τιμών υγρασίας .[48]



Γράφημα 8: Καμπύλες θερμοκρασιών ψύξης διαφόρων ποσοστών διάλυσης PEGs στο νερό.[48]

16.1.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ [48]

Η PEG χρησιμοποιείται ευρέως στη στερέωση ξύλινων επιφανειών που έχουν υποστεί φθορά από την υγρασία. Το “βρεγμένο” υλικό μπορεί να βυθιστεί σε υδατικό διάλυμα του πολυμερούς ή, μετά την αποστράγγιση, και σε άλλους διαλύτες, όπως 2-μεθυλο-2-όλη ή μεθανόλη.

Έχει διαπιστωθεί ότι απαιτούνται δύο βαθμίδες PEG για να επιτευχθεί σταθεροποίηση:

- Χαμηλού μοριακού βάρους PEGs, με Mr περίπου 200-400, των οποίων τα μόρια είναι αρκετά μικρά για να εκτοπίσουν τα μόρια του νερού στη δομή των κυτταρικών τοιχωμάτων;
- Υψηλού μοριακού βάρους PEGs, με Mr 4000, τα οποία γεμίζουν τα κενά στο αποσταθεροποιημένο ξύλο, όταν η PEG στερεοποιείται κατά τη ψύξη.

Ορισμένες PEGs, με σχετικά υψηλό μοριακό βάρος (6000 και 12000), έχουν χρησιμοποιηθεί για την ενοποίηση και τη στερέωση ορυκτών επιφανειών.

16.2. ΔΙΑΛΥΤΑ NYLONS

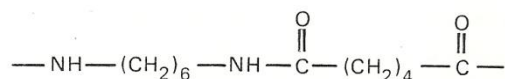
16.2.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ [48]

Η λέξη “Νάιλον” είναι ένα γενικό όνομα για μια οικογένεια πολυαμίδων. Δύο μορφές διαλυτού νάιλον είναι διαθέσιμες:

- Το N-methoxymethyl νάιλον, το οποίο είναι υποκατεστημένο νάιλον, και
- Ακανόνιστα συμπολυμερή.

16.2.1.1.ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Εμπορικά χρησιμοποιείται κυρίως ως cross-linking συστατικό επιστρώσεων. Το διαλυτό νάιλον είναι διαλυτό σε αλκοολούχους διαλύτες.



Εικόνα 45: μονομερές του nylon 66. Το πρώτο 6 αντιστοιχεί στον αριθμό των ατόμων άνθρακα στο μέρος της διαμίνης, ενώ το δεύτερο 6 στον αριθμό των ατόμων άνθρακα στο υπόλοιπο μέρος του μορίου. Ονομασία κατά IUPAC: poly(imino(1,6-dioxohexamethylene)iminohexamethylene).[48]

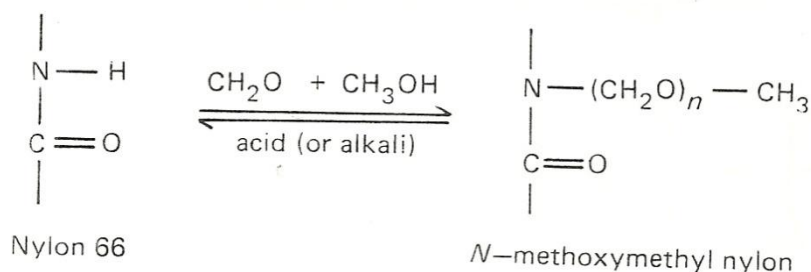
Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του νάιλον είναι περίπου κοντά στη θερμοκρασία δωματίου, υπό κανονικές συνθήκες υγρασίας και μειώνεται λόγω απορρόφησης υγρασίας.

16.2.1.2. ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ

Το Νάιλον σε γενικές γραμμές είναι ευαίσθητο στην οξείδωση, και ιδιαίτερα στη φωτολυτική οξείδωση. Είναι σκληρό θερμοπλαστικό το οποίο είναι άκρως ανθεκτικό στους διαλύτες λόγω των ισχυρών, κανονικών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των παρακείμενων αλυσίδων. Οι διαλύτες που μπορούν να το διαπεράσουν είναι η φαινόλη, το μυρμηκικό οξύ, η 2,2,3,3-tetrafluoropropanol, και η 1,3-dichloropropan-2-ol. Δύο αλλαγές μπορούν να γίνουν στη δομή του προκειμένου να παραχθεί ένα διαλυτό πολυμερές. Τα άτομα υδρογόνου, τα όποια και δημιουργούν τους δεσμούς, μπορούν να αντικατασταθούν. Εναλλακτικά, η δομή του πολυμερούς μπορεί να γίνει τόσο ακανόνιστη, ώστε συντεταγμένοι εσωτερικοί δεσμοί των αλυσίδων να μην αναπτυχθούν. [48]

16.2.1.3 N-methoxymethyl nylon

Το N-methoxymethyl νάιλον διαμορφώνεται με θέρμανση του νάιλον 66 με μυρμηκικό οξύ και μεθανόλη για την παραγωγή μικρών πλευρικών αλυσίδων (περίπου 35% υποκατάσταση). [48]



Εικόνα 51 : Το N-methoxymethyl νάιλον διαμορφώνεται με θέρμανση του νάιλον 66 με μυρμηκικό οξύ και μεθανόλη για την παραγωγή μικρών πλευρικών αλυσίδων. [48]

Έτσι, επιτυγχάνεται η παράγωγή πολυμερούς που είναι πιο ευέλικτο από το αρχικό νάιλον και διαλυτό σε αιθανόλη ή μεθανόλη με μια μικρή προσθήκη νερού. Το διαλυτό νάιλον διαλύεται σε θερμό διαλύτη, αλλά σχηματίζει ένα ζελέ, όταν ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Ταινίες, οι οποίες έχουν σχηματισθεί από το διάλυμα αυτό, συρρικνώνονται κατά την ξήρανση. [48]

Οι πλευρικές αλυσίδες μπορούν να καταστραφούν με την αντίδραση σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον. Η ταινία μετατρέπεται πάλι στο αρχικό, αδιάλυτο νάιλον 66. Μια επιπλέον αντίδραση σε όξινες συνθήκες οδηγεί στο φαινόμενο των διασταυρωμένων δεσμών μεταξύ των αλυσίδων, το οποίο εξασφαλίζει την πλήρη αδιαλυτότητα. Το πολυμερές διασταυρωμένων αλυσίδων είναι αρκούντως ισχυρότερο από το αρχικό [48].

Το τροποποιημένο νάιλον, το οποίο είναι διαλυτό σε αλκοόλες κ.λπ., είναι συμπολυμερές πολλών διαφορετικών μονομερών (Ultramid 6A (BASF) ή (Elvamide 8060 (Du Pont) series). Οι ταινίες, που σχηματίζονται από διαλύματα που έχουν ξηρανθεί σε θερμοκρασία δωματίου, είναι συνήθως λευκές, αδιαφανείς και πρέπει να θερμανθούν στους 80 ° C για να διασφαλιστεί η διαφάνεια. Πιθανότατα βάλλονται από τις αντιδράσεις αποικοδόμησης που προσβάλλουν το πιο κοινό nylon. [48]

16.2.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ [48]

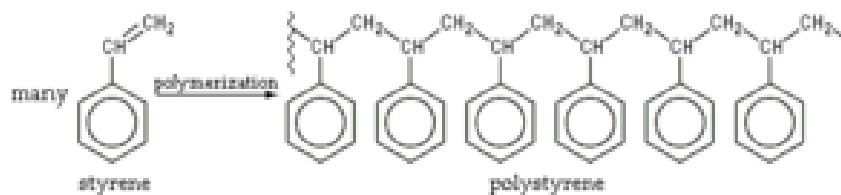
Το N-methoxymethyl Νάιλον, Calaton CA και CB (ICI), προτάθηκε τη δεκαετία του 1950 για τη χρήση ως στερεωτικό των εύθρυπτων πετρών και κεραμικών επιφανειών κατά την εμφάνιση προς απομάκρυνση των αλάτων. Μέχρι τα τέλη του 1960, η χρήση του ήταν περιορισμένη λόγω της απώλειας της δύναμης και της διαλυτότητας του με την πάροδο του χρόνου. Επίσης, χρησιμοποιείται ως στερεωτικό για το χαρτί, τις χρωστικές. Η χρήση του Νάιλον N-methoxymethyl στη συντήρηση είναι αρκετά περιορισμένη.

16.3. ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟ (PS)

16.3.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Το πολυστυρένιο (PS) παράγεται με πολυμερισμό του στυρενίου (υγρό σημ. ζεσ. 145°C). [32]



Εικόνα 52: Πολυμερισμός στυρενίου[32]

Βιομηχανικά παράγεται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών και με τεχνική πολυμερισμού μάζας ή αιωρήματος, ενώ σε ειδικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται οι τεχνικές πολυμερισμού διαλύματος και γαλακτώματος. Η παραγωγή του στυρενίου, ο ομοπολυμερισμός του με τεχνική μάζας (σε αντιδραστήρα μορφής πύργου συνεχούς έργου) και ο συμπολυμερισμός στυρενίου – ακρυλονιτριλίου φαίνονται παρακάτω.

Ιδιαίτερη τεχνολογική σημασία έχουν και τα συμπολυμερή στυρενίου με διάφορα μονομερή. Έτσι, η τροποποίηση του πολυστυρενίου με ελαστομερή όπως, συμπολυμερές στυρενίου-βουταδιενίου SB, οδηγεί στο ονομαζόμενο «πολυστυρένιο

ανθεκτικό σε κρούση», ενώ το συμπολυμερές στυρενίου - ακρυλονιτριλίου ως μείγμα με το συμπολυμερές βουταδιενίου-ακρυλονιτριλίου οδηγεί στο ονομαζόμενο ABS. Εξ άλλου, με την μέθοδο «Stygorol» παράγεται αφρώδες πολυστυρένιο, που χρησιμοποιείται π.χ. ως μονωτικό υλικό. Από το 1967 τα 2/3 όλων των παραγομένων πολυμερών πολυστυρενίου αποτελούν τα τροποποιημένα προϊόντα του (π.χ. συμπολυμερή). [32]

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

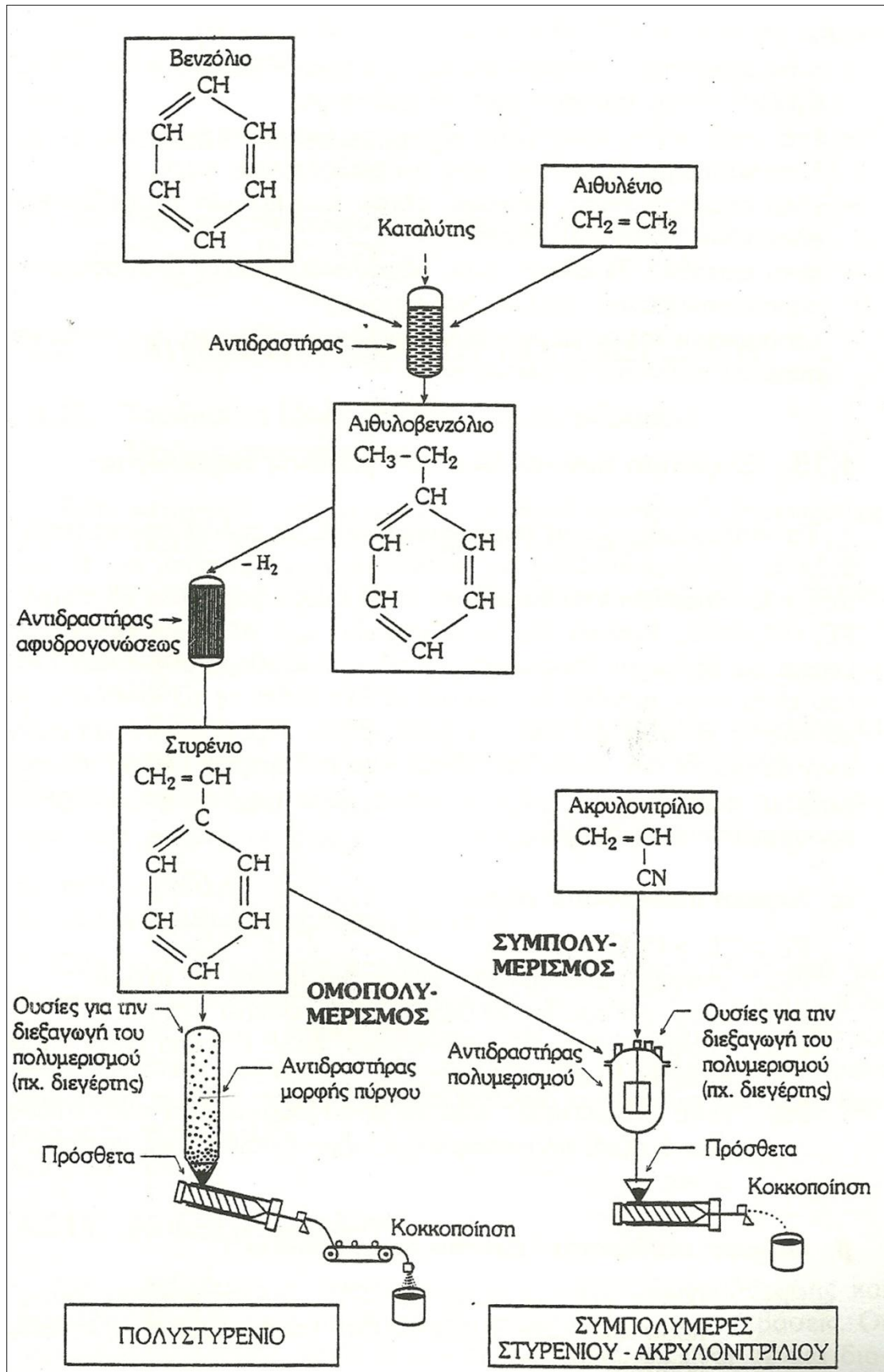
Έχει πολύ καλές ηλεκτρικές ιδιότητες (μονωτικές), οι οποίες είναι λίγο κατώτερες από αυτές του πολυαιθυλενίου, είναι σταθερό έναντι βάσεων, οξέων (όχι πυκνών ή οξειδωτικών), αλκοολών, λιπών και ελαίων, είναι ασταθές σε όλους τους υδρογονάνθρακες, αλογονωμένους υδρογονάνθρακες, κετόνες και εστέρες και παρουσιάζει υδροφοβικό χαρακτήρα. Επίσης, ανήκει στην κατηγορία των άμορφων θερμοπλαστικών πολυμερών με μέση σκληρότητα, μέση μηχανική αντοχή και μικρή αντοχή στην κρούση. [32]

ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ

Το PS υποφέρει από την φωτολυτική οξείδωση με αποτέλεσμα το σχηματισμό αλυσίδων διπλών δεσμών που ευθύνονται για το κιτρίνισμά του. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, υφίσταται συρρίκνωση κατά την ξήρανσή του με την εξάτμιση του διαλύτη. [48]

16.3.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Στη συντήρηση, χρησιμοποιείται κυρίως ως προστατευτικό θερμομονωτικό υλικό σε τοιχοποιίες, προσόψεις, κοιλότητες και εσωτερικά μονωτικά συστήματα, στο ελαφρύμπετόν καθώς και στην περιμετρική μόνωση κατά τη θεμελίωση του κτιρίου με τα πλεονεκτήματα της υψηλής απόδοσης θερμομόνωσης, χαμηλής διαπερατότητας νερού και απορρόφησης υδρατμών, των υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων του και του γεγονότος ότι είναι αδρανές υλικό, 100% ανακυκλώσιμο και που δεν περιέχει CFCs και HCFCs. Έχει χρησιμοποιηθεί και ως συγκολλητικό και στερεωτικό. [45]



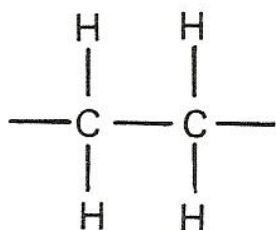
Εικόνα 53 : Σχηματική παράσταση της παραγωγής πολυστυρενίου και συμπολυμερισμός στυρενίου-ακρυλονιτρίλιου. [32]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 17 : ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

17.1. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ, PE

17.1.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ [32]

Το πολυαιθυλένιο (PE) είναι ένα μερικά κρυσταλλικό πολυμερές που παράγεται με πολυμερισμό του αιθυλενίου. Διακρίνονται δύο βασικοί τύποι πολυαιθυλενίου ανάλογα με τον μηχανισμό πολυμερισμού που ακολουθείται για την παραγωγή τους και την αντίστοιχη δομή τους.[32]



Εικόνα 54 : μονομερές του πολυαιθυλενίου [32]

A. Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) ή διακλαδωμένο

Αυτό παράγεται από αέριο αιθυλένιο με τεχνική υψηλών πιέσεων (1.500-2.000 bar, 1 bar ~ 1 atm) σε θερμοκρασία γύρω στους 200° C με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, παρουσία ιχνών οξυγόνου ως διεγέρτη, ενώ ακολουθείται τεχνική μάζας. Η μέθοδος εφαρμόστηκε κατά πρώτον από την ICI. Εξ' άλλου προκειμένου για την παραγωγή γαλακτώματος πολυαιθυλενίου γίνεται πολυμερισμός γαλακτώματος σε υψηλές πιέσεις, ενώ μπορεί να γίνει παραλαβή του πολυμερούς κατόπιν διασπάσεως του γαλακτώματος και διαχωρισμού.

Το LDPE αποτελείται από διακλαδωμένα μόρια, έτσι ώστε η κρυσταλλικότητά του είναι μικρή, καθώς επίσης χαμηλή είναι και η πυκνότητα του (λόγω των μεγαλύτερων μοριακών αποστάσεων σε σχέση με μη διακλαδωμένα μόρια), πράγμα που χαρακτηρίζει την ονομασία του (Low-Density-Poly-Ethylene) και τέλος η αντοχή του είναι μικρή (γι' αυτό χαρακτηρίζεται και ως *PE-ΜΑΛΑΚΟ*). Το LDPE είναι σχετικά εύκαμπτο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μέχρι 80° C.

B. Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) ή γραμμικό

Αυτό παράγεται με τεχνική χαμηλής πίεσης (π.χ. ατμοσφαιρικής) με διοχέτευση αερίου αιθυλενίου υπό ανάδευση σε πετρέλαιο ντήζελ ή άλλους υδρογονάνθρακες παρουσία καταλύτη και με αυστηρή απουσία αέρα (οξυγόνου) και υγρασίας. Ακολουθείται γενικά αλυσωτός πολυμερισμός ετερογενούς καταλύσεως.

Το παραγόμενο προϊόν χαρακτηρίζεται ως πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High-Density-Poly-Ethylene) και αποτελείται από γραμμικά (μη διακλαδωμένα) ή πολύ λίγο διακλαδωμένα μακρομόρια, έτσι ώστε πέραν της υψηλής πυκνότητας του να έχει

επίσης υψηλή κρυσταλλικότητα και να είναι ανθεκτικότερο και σκληρότερο (γι αυτό ονομάζεται επίσης *PE-ΣΚΛΗΡΟ*) σε σύγκριση με το LDPE και να μπορεί να χρησιμοποιηθεί μέχρι τους 100° C.

Βασικοί τύποι πολυαιθυλενίων [32]

Οι βασικοί τύποι πολυαιθυλενίου σύμφωνα με την προδιαγραφή ASTM D 1248 είναι:

1. *ΤΥΠΟΣ 1*. Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) ή διακλαδωμένο πολυαιθυλένιο. Η πυκνότητα του κυμαίνεται μεταξύ 0,91 και 0,925.
2. *ΤΥΠΟΣ 2*. Πολυαιθυλένιο μέσης πυκνότητας (MDPE). Η πυκνότητα του κυμαίνεται μεταξύ 0,926 και 0,940.
3. *ΤΥΠΟΣ 3*. Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) ή γραμμικό πολυαιθυλένιο. Η πυκνότητα του κυμαίνεται μεταξύ 0,941 και 0,965.

Πίνακας 11 : Ιδιότητες παραγώγων πολυαιθυλενίου [48]

Υλικό	Μοριακό βάρος	Διαθλαστικός δείκτης, n_D	Softening point, °C	Τυπικά παραδείγματα
Petroleum jelly	450	1.43	45-60	Βαζελίνη (Astor) (BDH)
Paraffin wax	300	1.53	40-65	
Microcrystalline wax	600	1.45	55-85	Cosmoloid (Astor), Victory
LDPE	24000	1.51	108	
HDPE	200000	1.52	130	

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ PE [32]

Η πυκνότητα και ο δείκτης τήγματος αποτελούν χαρακτηριστικά φυσικά μεγέθη των διαφόρων τύπων πολυαιθυλενίων, γι αυτό έχουν επιλεγεί ως κύρια κριτήρια κατατάξεως των πολυαιθυλενίων.

Η **πυκνότητα** είναι μια ιδιότητα που δίνει ενδείξεις για τον βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς και μεταβάλλεται αυτή ανάλογα με την μέθοδο πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του πολυμερούς.

Ο **δείκτης τήγματος** παρέχει μια ένδειξη για το μέγεθος των μακρομορίων του πολυμερούς. Τα πολυαιθυλένια του εμπορίου φέρονται με χαρακτηριστικό αριθμό που δηλώνει την πυκνότητα και τον δείκτη τήγματος τους. Έτσι, πολυαιθυλένιο με

χαρακτηριστικά π.χ. «18070» υποδηλώνει πολυαιθυλένιο με πυκνότητα 0,918 του δείκτη τήγματος 70, ενώ πολυαιθυλένιο π.χ. «25200» υποδηλώνει πυκνότητα 0,925 και δείκτη τήγματος 200. Τα δύο αυτά κριτήρια συσχετίζονται με την βασική δομή του πολυαιθυλενίου και δίνουν πληροφορίες τόσο για τα χαρακτηριστικά επεξεργασίας του τελικού προϊόντος (κατά την τροποποίηση και την μορφοποίηση), καθώς και για τις αναμενόμενες ιδιότητες του.

Ανάλογα με την μέθοδο παραγωγής του πολυαιθυλενίου συσχετίζονται και ορισμένες ιδιότητες του. Έτσι, διάφορα προϊόντα πολυαιθυλενίου παρουσιάζουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά. Οι συμβολισμοί υποδηλώνουν ρ = πυκνότητα (g/m^3), κρ. = κρυσταλλικότητα (%), H = σκληρότητα (shore D), σ_p = αντοχή εφελκυσμού (Kp/cm^2), ε = επιμήκυνση (%), σ_{φ} = αντοχή σε κρούση με εγκοπή ($\text{Kp} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$).

A. Τυπικά προϊόντα μεθόδων υψηλών πιέσεων (π.χ. μέθοδος της ICI)

ρ - 0,92, κρ. 65, H - 50, σ_8 = 80 - 100, ε = 80 - 100, $\sigma_{1\varphi}$ = $\chi\omega$ -

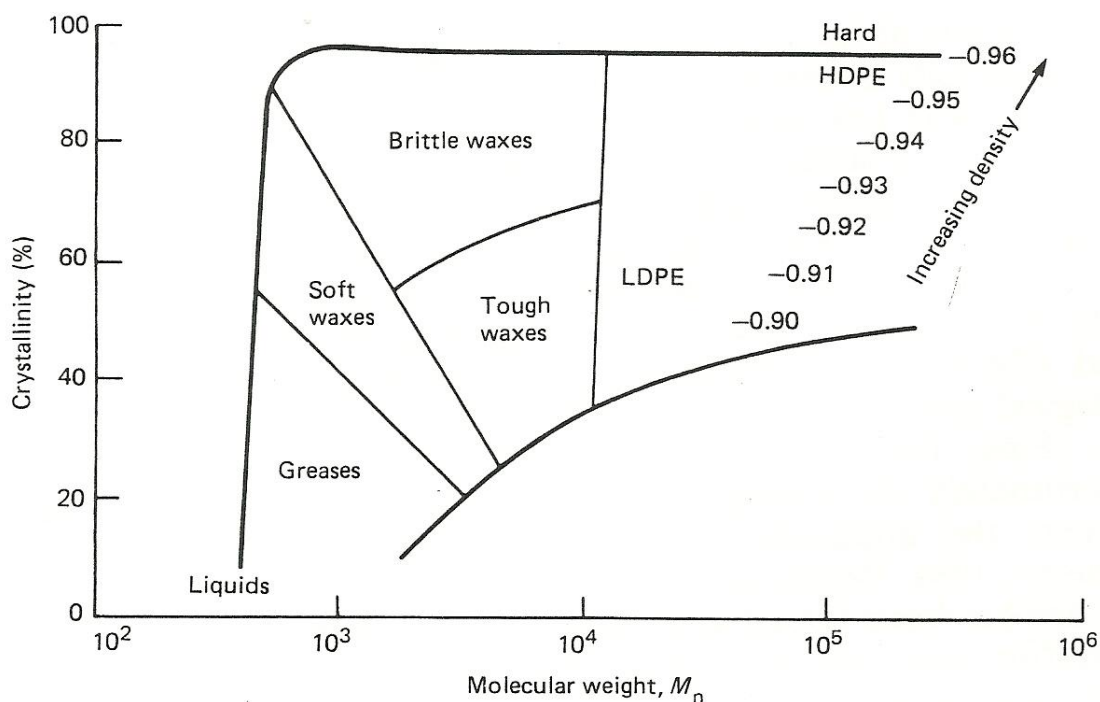
B. Τυπικά προϊόντα μεθόδων χαμηλών πιέσεων (π.χ. μέθοδος Ziegler)

ρ = 0,94 - 0,95, κρ. = 75-85, H ~ 65, σ_{ε} = 180 - 280, ε = 16 - 20, σ^{\wedge} = 8 - 20

Γ. Τυπικά προϊόντα μεθόδων μεσαίων πιέσεων (π.χ. μέθοδος Phillips)

ρ = 0,96, κρ - 85-95, H - 70, σ_5 - 310, ε = 11, $\sigma_{\kappa\rho}$ = 2-5.

Προκειμένου για τις γενικότερες ιδιότητες του πολυαιθυλενίου, τόσο το LDPE, όσο και το HDPE είναι πολύ καλά ηλεκτρικά μονωτικά υλικά και παρουσιάζουν πολύ καλή χημική σταθερότητα (έναντι οξέων, βάσεων, πολικών οργανικών υγρών, ελαίων και λιπών) είναι μέτριας ή χαμηλής ανθεκτικότητας έναντι υδρογονανθράκων, χλωριωμένων υδρογονανθράκων και οξειδωτικών μέσων. Το PE-σκληρό είναι γενικά κάπως ανθεκτικότερο σε σύγκριση με το PE-μαλακό. Παρουσιάζουν μικρή πρόσληψη νερού και υδρατμού, απεναντίας όμως εμφανίζουν μεγάλη διαπερατότητα έναντι N_2 και O_2 .



Γράφημα 9 : Κατηγορίες παραγώγων πολυαιθυλενίου με βάση το μοριακό βάρος και την κρυσταλλικότητα. [48]

ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΡΕ ΣΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ [48]

Το κερί μπορεί να θεωρηθεί ως χαμηλής μοριακότητας έκδοση του PE, με δύο διαθέσιμες μορφές. Τα περισσότερα κεριά προέρχονται από τα κλάσματα του αργού πετρελαίου, αν και μερικές, πολύ χαμηλού μοριακού βάρους, μορφές PE παρασκευάζονται για την κάλυψη του χάσματος μεταξύ κεριών πετρελαίου και LDPE. Τα κεριά ανευρίσκονται ορυκτά σε βράχους, είτε καθαρά (οζοκηρίτης) είτε με προσμίξεις (Κερεζίνη).

Τα **μικροκρυσταλλικά κεριά** αποτελούνται κυρίως από ιδιαίτερα διακλαδισμένα και ακανόνιστα μόρια.

Τα αλκάνια ευθείας αλυσίδας αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος (> 90%) των “κεριών παραφίνης”. Τα **κεριά παραφίνης** σχηματίζουν μεγάλους κρυστάλλους όταν βρίσκονται σε στερεή μορφή και είναι πιο εύθραυστα από τα συμπαγή μικροκρυσταλλικά κεριά. Η ανάμειξη των δύο μορφών οδηγεί σε ισχυρότερη δομή από ό, τι οι μεμονωμένες. Κατά τη διαδικασία της στερεοποίησης, το κερί παραφίνης θα συρρικνωθεί σε μεγαλύτερο βαθμό (13-14% του όγκου) από ό, τι το μικροκρυσταλλικό υγρό τμήμα του ζελέ, το οποίο είναι πιθανό να βγει εκτός καθορισμένων ορίων.

Οι φυσικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου εξαρτώνται τόσο από το μοριακό βάρος όσο και από τη κρυσταλλικότητα. Η βαζελίνη, κερί φουσκωμένο με πετρέλαιο, είναι μια λιπαρή συγκολλητική ουσία σε θερμοκρασία δωματίου.

17.1.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ [48]

Το κερί παραφίνης χρησιμοποιείται εδώ και 100 χρόνια, ως στερεωτικό για διαβρωμένες επιφάνειες σιδήρου, ενώ αργότερα τροποποιήθηκε με μικροκρυσταλλικό κερί και γραφίτη. Το κερί δεν είναι ένα αποτελεσματικό στην αντίσταση ενάντια σε υδρατμούς για την προστασία από τη διάβρωση. Το κερί έχει χρησιμοποιηθεί ως στερεωτικό διαβρωμένων κραμάτων χαλκού, τοιχογραφιών και τοιχοποιιών.

Το κερί παραφίνης χρησιμοποιούνταν συχνά ως ανυψωτικό υλικό σε αρχαιολογικούς χώρους με έκχυση του λειωμένου υγρού πάνω στα αντικείμενα. Το κερί έχει χρησιμοποιηθεί για προσωρινή προστασία από ανεξέλεγκτες χρωστικές ουσίες σε χαρτί κατά τη διάρκεια υδροθεραπειών. Ιδιαίτερα αξιοποιήσιμη είναι η αδρανής συμπεριφορά του κεριού στο γείσο. Η πολικότητα του κεριού αποτελεί αντικολητικό παράγοντα για τις περισσότερες ρητίνες.

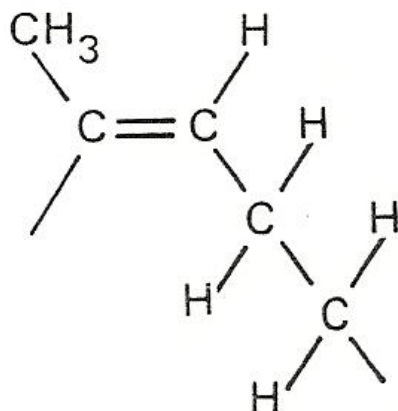
Το μείγμα μικροκρυσταλλικών και κεριών παραφίνης, σε μορφή πάστας με υδρογονάνθρακα ως διαλύτη, χρησιμοποιείται ευρέως (Renaissance Wax) (Picreator). 100 g Cosmolloid 80H (μικροκρυσταλλικό κερί) (Astor) λιώνουν μαζί με 25 g κερί A (κερί PE) (BASF) και εκχύνονται σε 300 ml υψηλού σημείου ανάφλεξης υδρογονάνθρακα ως διαλύτη. Αναδεύονται συνεχώς μέχρι να κρυώσει το μείγμα. Μια περισσότερο ανθεκτική επίστρωση μπορεί να παραχθεί με τη θέρμανση 90 g Cosmolloid 80H (Astor) με 30 g κετονικής ρητίνης N (BASF) 200 ml σε υψηλού σημείου ανάφλεξης υδρογονάνθρακα ως διαλύτη. Ακολουθεί ανάδευση με ταυτόχρονη ψύξη και περαιτέρω προσθήκη ελαφρού πετρελαίου για την παραγωγή κατάλληλης τραχιάς υφής.

Η δυσδιαλυτότητα του μικροκρυσταλλικού κεριού σε ψυχρούς διαλύτες επιτρέπει τη χρήση του ως παράγοντας mat σε βερνίκια. Το κερί πρέπει να διασπείρεται στο βερνίκι με τη θέρμανση του διαλύματος. Αν το βερνίκι πρέπει αργότερα να αφαιρεθεί, το κερί μπορεί να παραμείνει στο αντικείμενο.

17.2. ΚΑΟΥΤΣΟΥΚ

17.2.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το ελαστικό ή φυσικό ελαστικό είναι ένα βιολογικό πολυμερές που περιέχεται στον οπό ορισμένων τροπικών δένδρων, ενώ από χημικής σύνθεσης είναι καθαρό 1, 4-cis πολυισοπρένιο. Το αντίστοιχο προϊόν είναι γνωστό ως γουτταπέρκα και λαμβάνεται από τον οπό άλλης οικογένειας τροπικών δένδρων. [32]



Εικόνα 55 : Μονομερές φυσικού ελαστικού. [48]

Ο οπός στον οποίο περιέχεται το φυσικό ελαστικό είναι ένα φυσικό γαλάκτωμα ελαστικού σε νερό, σταθεροποιημένο με πρωτεϊνικές ενώσεις. Παρόλα αυτά ακόμα και σε συνήθεις συνθήκες αρχίζει να κροκιδώνεται αυτό το γαλάκτωμα λόγω βακτηριακών και ενζυμικών δράσεων που το καθιστούν όξινο. Για αύξηση της σταθερότητάς του προστίθεται συνήθως αμμωνία. [32]

17.2.1.1.ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΕΙΔΗ ΕΛΑΣΤΙΚΟΥ [32]

Τα κυριότερα εμπορικά είδη ελαστικού είναι:

- ☞ Γαλάκτωμα ελαστικού (latex)
- ☞ Ελαστικό σε μάζες ή φύλλα, που ονομάζεται επίσης «αργό ελαστικό» και που περιέχει 90% 1, 4-cis πολυισοπρένιο κατόπιν διαδικασίας διαχωρισμού του από τον οπό. Ανάλογα με τις ιδιαίτερες συνθήκες παραγωγής παράγονται:
 - Κρεπ (krepe rubber), που είναι φυλλόμορφο ελαστικό με διάφορες χαραγές μεγάλου βάθους.
 - Καπνισμένο ελαστικό (Ribbed Sheets Smoked Rubber, RSSR), που είναι συνήθως ως φύλλα με επιφανειακές ραβδώσεις.
 - Ελαστικό σε μάζες (block rubber), μεγέθους τέτοιου ώστε μια μάζα να αποτελεί ένα πλήρες φορτίο μιας μονάδας επξεργασίας του πολυμερούς που θα χρησιμοποιηθεί κατόπιν.
- ☞ Ειδικά ελαστικά, που ικανοποιούν συγκεκριμένες απαιτήσεις της εφαρμογής, όπως π.χ. ανοιχτόχρωμα κρεπ, ελαστικά ευχερέστερης επξεργασίας. Ελαστικά σταθερότερου ιξώδους, ελαστικά χαμηλού ιξώδους, πλαστικοποιημένα ελαστικά.

17.2.1.2.ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΚΑΟΥΤΣΟΥΚ [32]

Η κύρια εφαρμογή του καουτσούκ κατευθύνεται στην παραγωγή βουλκανισμένων ελαστικών προϊόντων. Ο βουλκανισμός είναι μια επεξεργασία με θείο ή ενώσεις θείου ή υπεροξειδίου με την οποία αναπτύσσονται διασταυρώσεις πλέγματος μεταξύ των μακρομορίων. Έτσι, το αρχικό γραμμικό πολυμερές αποκτά τη δομή ενός περισσότερο ή λιγότερο πυκνού πλέγματος.

Οι μέθοδοι βουλκανισμού που χρησιμοποιούνται κατατάσσονται:

- ⊗ Βουλκανισμός με θείο
- ⊗ Βουλκανισμός χωρίς θείο (που δεν χρησιμοποιεί στοιχειακό θείο, αλλά οργανικές ενώσεις με θείο όπως σουλφίδια αλκυλοφαινολών που απελευθερώνουν θείο κατά το βουλκανισμό ή χρησιμοποιούνται μέσα που δεν περιέχουν θείο).
- ⊗ Βουλκανισμός με αντίδραση μεταπολυμερισμού, που χαρακτηρίζονται και ως βουλκανισμοί με υπεροξειδία. Μόνο σε αυτούς τους βουλκανισμούς γίνονται διαμορικές συνδέσεις άνθρακα-άνθρακα, ενώ μπορούν να παραχθούν διαφανή λευκά και μαύρα προϊόντα.

Στη βιομηχανία του ελαστικού χρησιμοποιείται ένας μεγάλος αριθμός χημικών μέσων ελαστικού που συνήθως προστίθενται σε μια φάση ανάμειξης, πριν από τον βουλκανισμό. Οι κυριότερες κατηγορίες τέτοιων χημικών είναι:

- ⊗ Μέσα βουλκανισμού (π.χ. θείο, σουλφίδια, οργανικά υπεροξειδία).
- ⊗ Επιταχυντές (για βουλκανισμό με θείο είναι π.χ. μερκαπτοβενζοθειαζόλη, ψευδάργυρος).
- ⊗ Μέσα ενεργοποίησης των επιταχυντών (οξειδίο ψευδαργύρου, στεατικό οξύ).
- ⊗ Μέσα αναστολής (βενζοϊκό οξύ, φθαλικός ανυδρίτης).
- ⊗ Αντιοξειδωτικά (υδροκινόνη).
- ⊗ Αντιοζοντικά (φαινυλενοδιαμίνες).
- ⊗ Κηροί (παραφινικοί κηροί).
- ⊗ Χημικοί πλαστικοποιητές (2- μερκαπτοβενζοθειαζόλη).
- ⊗ Πλαστικοποιητές (ορυκτέλαια).
- ⊗ Μέσα διογκώσεως (δισανθρακικό νάτριο).
- ⊗ Διάφορα μέσα (χρωστικές, πληρωτικά μέσα, μέσα ενισχύσεως).

17.2.1.3.ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΕΛΑΣΤΙΚΟΥ [48]

Το *στερεό φυσικό καουτσούκ* έχει κάποια ελαστικότητα, δηλαδή θα αναδιπλωθεί αν τεντωθεί και αφεθεί ελεύθερο. Αυτή η ιδιότητα είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη όταν τα μόρια είναι διασταυρωμένων αλυσίδων. Το ποσό των μορίων αυτών είναι μικρό σε μαλακά στερεά, όπως οι γόμες. Η χρήση μεγαλύτερων ποσοτήτων θείου αυξάνει την

αντοχή και την ακαμψία. Το βουλκανισμένο καουτσούκ είναι αδιάλυτο σε διαλύτες, αλλά φουσκώνει από κάποιους.

Το **εμπορικό λάτεξ** παράγεται από τη συγκέντρωση του λάτεξ, προερχόμενου από δέντρα, και του 60% του ελαστικού μαζί με αμμωνία προκειμένου να παρεμποδιστεί η φθορά. Το λάστιχο είναι βουλκανισμένο στη λάτεξ μορφή. Στη συνέχεια, θα στεγνώσει για να σχηματιστεί μια ελαστική και ισχυρή ταινία.

Οι διπλοί δεσμοί στο πολυμερές δημιουργούν πιθανές τοποθεσίες για ταχεία οξείδωση σε θερμοκρασία δωματίου. Συνεπώς, το μοριακό βάρος ενός μη βουλκανισμένου ελαστικού θα μειωθεί με ταχύ ρυθμό. Τα βουλκανισμένα λάστιχα μπορεί να γίνουν κολλώδη ή ακόμη και συγκολλητικά. Τα αντιοξειδωτικά χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μείωση της βραχυπρόθεσμης ευαισθησίας στην οξείδωση. Το καουτσούκ είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο σε επιθέσεις από το όζον και την καταλυτική δράση ιόντων μετάλλου. Ένα υλικό χημικώς παρόμοιο με το καουτσούκ είναι το gutta percha, τα trans-1,4-πολυϊσοπρένιο, επίσης προερχόμενο από δέντρα. Ωστόσο, η διαμόρφωση του μορίου είναι διαφορετική αναπτύσσοντας πλαστικές αντί για ελαστικές ιδιότητες.

Το χλωριωμένο καουτσούκ, είναι ένα κορεσμένο πολυμερές. Αν και πιο σταθερό από το καουτσούκ, είναι ευαίσθητο στο φως και την υπεριώδη ακτινοβολία, πιθανώς με παρόμοιο τρόπο με το PVC, με αποτέλεσμα την οξείδωση και τον αποχρωματισμό του. Το χλωριωμένο καουτσούκ μπορεί να αντιδράσει με διάφορες χρωστικές, όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου, τα άλατα χαλκού, τον μπλε Πρωσό (τρισθενής σιδηροκυανιούχος) και ultramarine για να σχηματιστούν διασταυρούμενοι δεσμοί.

17.2.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ [48]

Διαλύματα φυσικού καουτσούκ χρησιμοποιήθηκαν ως στερεωτικά για τα προϊόντα διάβρωσης σιδήρου. Έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης ως κόλλες χαρτιού, επενδύσεων έργων ζωγραφικής, αγγειοπλαστικής και ως μονωτής κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των ορυκτών οστών.

Όταν αποσπάται μια ταινία από ένα αντικείμενο, μια μικρή ποσότητα κόλλας παραμένει στην επιφάνεια του. Αυτά τα κατάλοιπα μπορούν να οδηγήσουν σε βρωμιά ή αποχρωματισμό. Η κατάργηση των παλαιών, ευαίσθητων στην πίεση, συγκολλητικών απαιτεί μια σειρά από διαλύτες, όπως μετουσιωμένη αιθανόλη, ακετόνη, 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο, τολουόλιο, και αλειφατικούς υδρογονάνθρακες.

Σε περίπτωση αποτυχίας, ένα μίγμα 5 ml 1,1,1-τριχλωροαιθανίου, 5 ml ακετόνης, 1ml από 0,88 διάλυμα αμμωνίας και 10 ml αιθανόλης μπορεί να είναι επιτυχής επιλογή.

Αυτά τα πολυμερή δεν είναι σταθερά και δεν έχουν σχεδιαστεί για μακροχρόνια χρήση, καθώς το καουτσούκ είναι πολύ ασταθές για εφαρμογή σε διατηρητέα αντικείμενα.

Το **βουλκανισμένο ελαστικό** χρησιμοποιείται κατά τον καθαρισμό για να απομακρυνθούν τα σωματίδια ρύπων από τα αντικείμενα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως στερεό μπλοκ είτε ως σκόνη. Η λερωμένη σκόνη αφαιρείται με το βούρτσισμα ή με την απαλή εφαρμογή πεπιεσμένου αέρα. Με την πάροδο του χρόνου και την έκθεση στο φως, η σκόνη προσκολλάται στον εαυτό της, σχηματίζοντας μια ταινία, με ταυτόχρονο απαλό κιτρίνισμα. Το λάστιχο είναι τελείως αδιάλυτο σε διαλύτες. Τα συστατικά του θείου αποχρωματίζουν τον ορείχαλκο. Το θείο και οι ατμοί που εκλύονται από βουλκανισμένο ελαστικό μπορεί να προκαλέσουν σοβαρή χρώση και διάβρωση των αντικειμένων.

Το **καουτσούκ από λατέξ** χρησιμοποιούνταν ευρέως το 1930 ως υλικό για καλούπια. Το προ-βουλκανισμένο λατέξ εφαρμόζεται σε αντικείμενα, αφήνεται να στεγνώσει σε μια ταινία και αφαιρείται από την επιφάνεια. Το λάτεξ συρρικνώνεται κατά περίπου 8% κατά την ξήρανση ανεμπόδιστα. Τα λατέξ, που περιέχουν αμμωνία, αντιδρούν με πολλά μέταλλα και αντικείμενα ευαίσθητα στα αλκάλια. Τα φύλλα από λατέξ καουτσούκ κολλούν στον εαυτό τους σε περίπτωση που στεγνώσουν και απαιτείται τάλκ ή κάτι παρεμφερές προκειμένου να διαχωριστούν και να αποφευχθεί η συγκόλληση. Τα καλούπια καουτσούκ επηρεάζονται άμεσα από το φως και τον αέρα, καθώς γίνονται αδύναμα και εύθραυστα μέσα σε δύο μήνες. Η Gutta percha χρησιμοποιήθηκε ως εντυπωσιακό υλικό για την παραγωγή καλουπιών.

Το **χλωριωμένο καουτσούκ** εισήχθη ως βερνίκι για το σίδηρο, μερικές φορές με την προσθήκη γραφίτη και ως στερεωτικό σε βιολογικές πρώτες ύλες. Παρόλο που έχει επισημανθεί η ευαισθησία του στην αποσύνθεση εξακολουθεί να χρησιμοποιείται στο τομέα της συντήρησης

EVO-STICK IMPACT 528[18]

Ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών συγκολλητικών και αποτελείται από ένα φυσικό ή συνθετικό ελαστικό, διαλυμένο μαζί με πρόσθετα συστατικά σε οργανικό διαλύτη. Η κόλλα αυτή τοποθετείται συνήθως και στις δύο προς συγκόλληση επιφάνειες και η συγκόλληση γίνεται με την εξάτμιση του διαλύτη της κόλλας.

Η συγκεκριμένη κόλλα αποτελείται από ένα συνθετικό θερμοπλαστικό ελαστομερές, το πολυχλωροπρένιο και συνθετικές ρητίνες, όλα διαλυμένα σε υδρογονάνθρακες. Είναι λευκή έως υποκίτρινη, ρευστή και γίνεται κολλώδης μετά από 15 λεπτά. Τότε αφού στεγνώσει, έρχονται σε επαφή τα δύο μέρη ή ενεργοποιείται εκ νέου το στεγνό φιλμ, με θερμοκρασία 85 - 95 °C.

Αναφέρεται να είναι σχετικά ανθεκτική στο νερό, σε αραιά οξέα και σε πολλούς υδρογονάνθρακες. Παρουσιάζει μειωμένη αντοχή στη θερμοκρασία σε σχέση με τις υπόλοιπες κόλλες, όχι παραπάνω από τους 70 °C. Γενικά πάντως οι κόλλες της κατηγορίας αυτής που περιέχουν ελαστικό (rubber), οι λεγόμενες impact glues,

θεωρούνται ακατάλληλες για τη συντήρηση, γιατί δεν πληρούν τους όρους που προαναφέρθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 18.ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ

18.1.ΓΕΝΙΚΑ [48]

Πολλά οργανικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση προέρχονται από την κυτταρίνη, η οποία αποτελείται από ένα δίκτυο αλυσίδων γλυκόζης με αλκύλια και υδροξυαλκύλια.

Ο αριθμός των groups αλκυλίων που προστίθενται σε κάθε μονομερές γλυκόζης κάθε αλυσίδας, αναφέρεται ως βαθμός υποκατάστασης, DS.

Ο αριθμός των υδροξυαλκυλίων περιγράφεται από το molar substitution, MS, δηλ. ο αριθμός οξειδίων αλκενίων ανά μόριο γλυκόζης. Γενικά, χαμηλοί DS αντιστοιχούν σε υδατοδιαλυτά υλικά. Αυξάνοντας το βαθμό υποκατάστασης, αυξάνεται η διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες και η πλαστικότητα του πολυμερούς.

18.1.1.ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ [48]

Όλοι οι εστέρες κυτταρίνης υφίστανται το φαινόμενο της οξειδωσης με μια μέση ενέργεια ενεργοποίησης που αντιστοιχεί στα 120kJ/mol. Το CMC και οι υδροξυαλκυλιοαιθέρες αποικοδομούνται πολύ πιο γρήγορα σε σχέση με τους αλκυλιοαιθέρες. Το CMC είναι πιο σταθερό από το άμυλο. Οι μη ιοντικοί αιθέρες δε σχηματίζουν αδιάλυτα συμπλέγματα με μεταλλικά ιόντα, αλλά μπορεί να διαλυτοποιηθούν από υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων. Όλοι οι αιθέρες υφίστανται το φαινόμενο των διασταυρωμένων δεσμών σε όξινες συνθήκες από την ύπαρξη οξέων που μπορεί να βρεθούν σε αποσυντιθέμενα οργανικά υλικά.

Πίνακας 12 : Ιδιότητες παραγώγων αιθέρων κυτταρίνης. [48]

Παράγωγα αιθέρων κυτταρίνης	Συντομογραφία	DS	MS	n_D στους 20 °C	Τυπικά προϊόντα
Methyl	MC	1.7		1.49	Methocel A (Dow Chemical)
Ethyl	EC	2.4-2.5		1.47	Etholuse (Hercules)
Ethyl hydroxyethyl	EHEC	0.9	0.8	1.49	Bermocoll E (Berol)
Methyl hydroxyethyl	MHEC	1.25	0.5		Tylose (Hoechst)
Hydroxyethyl	HEC	0.9	1.8-2.0	1.51	Natrosol (Hercules)
Hydroxypropyl	HPC		c.4	1.56	Klucel (Hercules)

18.1.ΜΗ ΙΟΝΤΙΚΟΙ ΑΙΘΕΡΕΣ [48]

18.1.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι αιθέρες κυτταρίνης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: στους αιθέρες αλκυλίων και στους αιθέρες υδροξυαλκυλίων. Και οι δύο τύποι μπορούν να συνυπάρξουν στο ίδιο μόριο.

18.1.1.1.ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ν Διαλυτότητα στο νερό

Με εξαίρεση το EC, όλοι οι αιθέρες είναι διαλυτοί στο κρύο νερό, σχηματίζοντας υπερβολικά κολλώδη και θιξοτροπικά διαλύματα (με εξαίρεση το HPC), σε υψηλότερα μοριακά βάρη. Τα πολυμερή σε υδατικά διαλύματα κατηγοριοποιούνται με βάση τη διαφορετική συμπεριφορά κατά τη θέρμανση. Τα MC σχηματίζουν ένα gel κατά τη θέρμανση στους 50-90 °C, τα HPC και EHEC διαλύονται κατά τη θέρμανση στους 40-45 °C, ενώ το HEC παραμένει στο διάλυμα κατά τη θέρμανση.

Ν Διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες

Η διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες ποικίλλει από το τύπο του αιθέρα. Το EC είναι διαλυτό μόνο σε οργανικούς διαλύτες. Το HPC είναι διαλυτό και στο νερό και σε πολικούς διαλύτες. Τα MC, EHEC και HEC είναι διαλυτά μόνο σε λίγους οργανικούς διαλύτες, όπως στο διμέθυλο σουλφοξείδιο.

Ν Αντίσταση στη βιοαποικοδόμηση

Οι αλκυλοαιθέρες, MC και EHEC αντιστέκονται στην βιοαποικοδόμηση σε υδάτινα διαλύματα, ενώ τα HEC και HPC είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα υλικά.

Πίνακας 13: Ιδιότητες μη ιοντικών αιθέρων που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση. [48]

Προϊόν	Μοριακό βάρος	Ιξώδες (mPa.s)
Methocel A4M		4,000
Bermocol E320G		2,200
Tylose MH2000		2,000
Natrosol 250GR		300
Natrosol 250HHR		100,000
Klucel G	300000	3,000
Klucel E	60000	7
Blanose 7HF	550000	13,000
Blanose 7LF	90000	40

18.1.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Το MC έχει χρησιμοποιηθεί ως βερνίκι με την ιδιαιτερότητα της σταθερότερης υποκατάστασης για το CN. Το MC εφαρμόζοταν με έναν οργανικό διαλύτη και με βαθμό υποκατάστασης πάνω από 2.6 . Τα MC που είναι διαλυτά στο νερό χρησιμοποιούνται στη συντήρηση χαρτιού σαν συγκολλητικά και στερεωτικά, καθώς και ως αντιστρεπτές επενδύσεις σε τοιχογραφίες, για το φορμάρισμα πιγμένων και σαν στερεωτικό για το ξύλο που έχει διαβρωθεί από την υγρασία. Το MC προστίθεται, επίσης για να ενισχύσει τη συγκόλληση στα συγκολλητικά και στις πολυμερικές διασπορές.

Πιο συγκεκριμένα, υδατικά διαλύματα HEC προτείνονται για τη συγκόλληση χαρτιού, για τη στερέωση υλικών από κυτταρίνη και για την προστασία πιγμένων σε ζωγραφίες που δεν έχουν περαστεί με βερνίκι. Τα HEC χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν το ιξώδες των διασπορών, μερικές φορές για να σχηματίσουν πάστες σε μια συγκέντρωση 1-2%. Ωστόσο, αυτή η προσθήκη ίσως ευθύνεται για το κιτρίνισμα που υφίστανται τα ξηρά φιλμ τους. Τα MHEC χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν το ιξώδες υδατικών αντιδραστηρίων που εφαρμόζονται στις επιφάνειες συντήρησης. Το HPC σε 2% διάλυμα με αιθανόλη έχει προταθεί για τη στερέωση πιγμένων , όταν μια μη υδάτινη επέμβαση απαιτείται. Το HPC, όπως και τα άλλα πολυμερή κυτταρίνης, δεν σκουραίνουν τα πιγμένα.

18.2.CMC, Sodium Carboxymethyl Cellulose [48]

18.2.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το εμπορικό CMC είναι διαθέσιμο σε πολλές καθαρότητες από 99.% CMC μέχρι 50% περιέχοντας και τα παραπροϊόντα της σύνθεσης. Ο βαθμός υποκατάστασης είναι κοντά στο 0.7. Αυξάνοντας το μοριακό βάρος, η δύναμη, η επιμήκυνση και η ελαστικότητα των φιλμ τους αυξάνεται.

18.2.1.1.ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

∑ Διαλυτότητα στο νερό

Τα υδατικά διαλύματα του CMC είναι θιξοτροπικά και τα υψηλού μοριακού βάρους υλικά αυτής της κατηγορίας σχηματίζουν gels. Χρήσιμες θιξοτροπικές μορφές σχηματίζονται στη συγκέντρωση του 2 ή 5%. Φιλμ που αποτελούνται από CMC και PEG είναι αδιάλυτα στο νερό. Είναι υγροσκοπικό, περιέχει ένα ποσοστό υγρασίας που αντιστοιχεί από 18 μέχρι 60% και με την αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας γίνεται περισσότερο εύκαμπτο.

∑ Χημική συμπεριφορά με μέταλλα

Το CMC αντιδρά με σίδηρο, αλουμίνιο και άλλα πολυσθενή ιόντα σχηματίζοντας διασταυρωμένους δεσμούς και ταυτόχρονα, απορροφάται πολύ έντονα όταν

βρίσκεται σε μορφή διαλύματος και παρουσία αυτών των ιόντων. Επίσης, τα groups υδροξυλίου αντιδρούν με αλδεύδες και σχηματίζουν διασταυρωμένους δεσμούς.

Ν Αντίδραση στη βιοαποικοδόμηση

Τα διαλύματα του CMC είναι ευαίσθητα στην βιολογική διάβρωση και πρέπει να χρησιμοποιούνται και να εφαρμόζονται απευθείας στην επιφάνεια συντήρησης, μετά την προετοιμασία τους.

18.2.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Η πλειοψηφία των CMC χρησιμοποιούνται στη συντήρηση χαρτιού, ως συγκολλητικά, ως gel που κατακρατά την υγρασία κατά τη χρήση σε επεμβάσεις υδάτινου χαρακτήρα, ως στερεωτικό πιγμέντων και ως στερεωτικό χαρτιού από ελασματοποίηση.

Επίσης, μια μεγάλη εμπορική χρήση του CMC έγκειται στο να εμποδίσει την επικάθιση βρωμιών κατά τη διάρκεια του καθαρισμού των επιφανειών, χρησιμοποιώντας καθαριστικά. Τα πιο κατάλληλα προϊόντα αυτού του τύπου και που ενδείκνυνται για αυτή τη χρήση έχουν DS που κυμαίνεται από 0.6-0.8, μοριακό βάρος μεταξύ 42,000-106,000 και χρησιμοποιούνται στη συντήρηση σε ένα ποσοστό του 0.005% κατά βάρος στο διάλυμα.

18.3.Cellulose acetate, CA [48]

Η κυτταρίνη οξικού άλατος, CA παρασκευάζεται με τη θέρμανση την κυτταρίνης με οξικό ανυδρίτη και ένα σουλφωρικό οξύ ως καταλύτη.

18.3.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

18.3.1.1.ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ν Διαλυτότητα σε διαλύτες

Οι χημικές ιδιότητες του CA αλλάζουν αυξάνοντας το DS. Δηλαδή, για τιμή του DS κοντά στο 2.4, το πολυμερές είναι διαλυτό στην ακετόνη και σε παρόμοιους διαλύτες και ρέει στους 150 °C, παρόλο που αυτό μειώνεται με την παρουσία πλαστικοποιητών. Καθώς το DS αυξάνεται γύρω στο 3, τα πολυμερή απαιτούν λιγότερο πολικούς διαλύτες, όπως χλωριωμένους διαλύτες. Το μοριακό βάρος του CA, που χρησιμοποιείται σε διάλυμα, είναι συνήθως κάτω από 60,000.

Ν Αντίδραση στην οξείδωση

Το CA οξειδώνεται σε θερμοκρασία δωματίου με αποτέλεσμα το μοριακό βάρος να μειώνεται και να γίνεται περισσότερο αδύναμο, εύθραστο και ασταθές. Η αποικοδόμηση που υφίσταται αυξάνεται με την παρουσία (σε ίχνη) οξέων που δρουν ως καταλύτες κατά τη διαδικασία παραγωγής του και αντίθετα, μπορεί να μειωθεί με την ενσωμάτωση ενός οξέος που δρα ως επιταχυντής, όπως το οξικό άλας μαγνησίου.

Τέλος, αντιοξειδωτικά και συστατικά που απορροφούν τις υπεριώδεις ακτινοβολίες, μπορούν να προστεθούν αυξάνοντας τη διάρκεια ζωής των πολυμερών αυτών.

18.3.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Το CA, αρχικά έχει χρησιμοποιηθεί, χωρίς πλαστικοποιητή, σε διάλυμα ακετόνης για το φορμάρισμα πιγμένων στο χαρτί και την πέτρα, καθώς και ως στερωτικό σε αυτά τα υλικά. Έχει απορριφθεί η χρήση του ως πιθανό βερνίκι σε ζωγραφιές. Το CA έχει αντικατασταθεί σήμερα από άλλα υλικά συντήρησης.

Ωστόσο, η χρήση του περιορίζεται στο τομέα της ελασματοποίησης του χαρτιού, κάτι που ξεκίνησε από το 1934. Η ελασματοποίηση χαρτιού απαιτεί θερμότητα, για να μαλακώσει το πολυμερές (κάτι που μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας κάποιους διαλύτες) και την άσκηση πίεσης ανάμεσα σε δύο φύλλα του CA, έτσι ώστε το πολυμερές να αρχίσει να ρέει στους πόρους του χαρτιού. Σημαντικοί παράγοντες που επιδρούν στην παραπάνω διαδικασία είναι:

- ∩ Ο βαθμός υποκατάστασης,
- ∩ Το μοριακό βάρος των πολυμερών,
- ∩ Η καθαρότητα του CA,
- ∩ Ο τύπου και το ποσοστό των πλαστικοποιητών που χρησιμοποιούνται,
- ∩ Οι σταθεροποιητές που χρησιμοποιούνται και
- ∩ Η θερμοκρασία και ο βαθμός πίεσης που ασκείται.

18.4.Cellulose nitrate, CN [48]

18.4.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η κυτταρίνη νιτρικού άλατος, CN παρασκευάζεται με τον εμποτισμό πολτού κυτταρίνης με μείγμα συγκεντρωμένων νιτρικών και συνήθως, σουλφορικών οξέων. Για τη χρήση τους ως συγκολλητικά και βερνίκια προστασίας, ο βαθμός υποκατάστασης κυμαίνεται μεταξύ 2.0-2.2 και το μοριακό βάρος αντιστοιχεί στη τιμή των 25,000.

18.4.1.1.ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

- ∩ Επαφή με πλαστικοποιητές και διαλύτες

Το CN έχει υψηλή τιμή θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και συνήθως, αυξάνεται με την προσθήκη πλαστικοποιητών, όπως τριφαινυλοφωσφορικό άλας. Μια τυπική φόρμουλα περιλαμβάνει 5% πλαστικοποιητή, 20% CN και 75% διαλύτη. Το camphor είναι ένας κλασσικός πλαστικοποιητής που χρησιμοποιείται σε αυτές τις περιπτώσεις, αλλά έχει το μειονέκτημα ότι εξατμίζεται πολύ γρήγορα, οδηγώντας σε συρρίκνωση του φιλμ του πολυμερούς. Ωστόσο, το ίδιο φαινόμενο της συρρίκνωσης παρατηρείται και με τη χρήση πλαστικοποιητών που δεν εξατμίζονται, αλλά μεταναστεύουν στους γειτονικούς πόρους του υλικού. Το CN έχει επικρατήσει ως ένα πολύ καλό συγκολλητικό υλικό αλλά και υλικό επίστρωσης, επειδή κατά τη χρήση

του απευλευθερώνονται γρήγορα οι διαλύτες με αποτέλεσμα να σχηματίζει γρήγορα ξηρά και ισχυρά φιλμ.

Ν Σταθερότητα

Το CN είναι ασταθές υλικό, λιγότερο ασταθές από το CA. Τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται ως συγκολλητικά και βερνίκια δεν εφαρμόζονται ξηρά, αλλά αρχικά υγραίνονται με νερό ή άλλους διαλύτες για να μειωθεί ο κίνδυνος έκρηξης. Αυτός ο κίνδυνος εξαφανίζεται, όταν προστίθενται πλαστικοποιητές.

Ν Αντίδραση στη βιοαποικοδόμηση

Το CN αποικοδομείται σε θερμοκρασία δωματίου μέσω των διαδικασιών οξείδωσης και υδρόλυσης, που καταλύονται από την παρουσία οξέων και που επιταχύνονται με την επίδραση του φωτός, προκαλώντας ελάττωση του μοριακού βάρους των πολυμερών, την παραγωγή νιτρικών οξειδίων και οξέων και το χαρακτηριστικό κιτρίνισμα. Το CN αντιδρά σε μορφή διαλύματος, και πιθανόν ως πλαστικοποιημένο στερεό, με μεταλλικά οξείδια σχηματίζοντας αδιάλυτο gel. Η αντιδραστικότητα με τα μέταλλα είναι μεγαλύτερη για το μόλυβδο, ελαττούμενη για τον άργυρο, σίδηρο, χαλκό και ψευδάργυρο.

Πίνακας 14: Τυπικά παραδείγματα CN που είναι διαθέσιμα στο εμπόριο για τη συντήρηση. [48]

Προϊόν	Εταιρεία	Πλαστικοποιητής	Σταθερότητα
Durofix	Rawlplug	DBP	2
HMG Waterproof adhesive	Guest	DBP	3
Duco Cement	Decon		5
Cement	Randolph		1
UHU Hart	Lingner	DBP	4

18.4.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Το διάλυμα CN/camphor σε αμυλώδες οξικό άλας, χρησιμοποιείται για την προστασία σε αντίκες και για την ενίσχυση χαρτιού. Επίσης, το CN χρησιμοποιείται ευρέως στο τομέα της συντήρησης, ως στερεωτικό για την πέτρα, τοιχογραφίες, το ξύλο και πολλά οργανικά υλικά, ως συγκολλητικό για κεραμικές επιφάνειες και ως υλικό επίστρωσης και προστασίας για ασταθή γυαλιά και επιφάνειες φτιαγμένες από χαλκό και σίδηρο.

Μελέτες με αντικείμενο τη σταθερότητα και τις επιδράσεις των προϊόντων του CN στις επιφάνειες εφαρμογής, είχαν σαν αποτέλεσμα να αντικατασταθεί από το CA και το PVAC. Ωστόσο, σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως και ως στερεωτικό σε γήινα τμήματα, κάτι που ερμηνεύεται από την ευκολία χρήσης του.

***UHU HART* ή *HARD* [18]**

Ανήκει στα συνθετικά θερμοπλαστικά συγκολλητικά. Είναι νιτρική κυτταρίνη διαλυμένη σε μίγμα διαλυτών (εστέρες - κετόνες ή κετόνες - αλκοόλες). Είναι διαυγής και ρευστή, σκληραίνει λόγω εξάτμισης του διαλύτη σε 30 λεπτά και σε θερμοκρασία δωματίου περίπου 20 °C. Το χρώμα της αλλοιώνεται με την έκθεση σε ηλιακό φως.

Αναφέρεται να αντέχει στο νερό, στους οργανικούς διαλύτες, στα ασθενή οξέα, στα ασθενή αλκάλια, στη βιολογική φθορά και στη μέτρια θερμοκρασία. Επίσης αναφέρεται να είναι αντιστρεπτή, διαυγής, χημικά αδρανής, ανθεκτική στην ατμοσφαιρική ρύπανση και εύχρηστη.

Συνήθως χρησιμοποιείται στη συντήρηση κεραμικών που είναι ψημένα μέχρι 1200 °C (earthenwares), γιατί δεν είναι πολύ ισχυρή, αλλά γενικά παρουσιάζει και αρκετά μειονεκτήματα. Είναι γενικής χρήσης συγκολλητικό σε οικιακές εφαρμογές για γυαλί και πλαστικό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 19.ΦΥΣΙΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

19.1. ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

19.1.1. ΑΜΥΛΟ

19.1.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ [50]

Το άμυλο είναι ένα πολυμερές που φτιάχνεται από μονομερή ανυδρογλυκόζης. Υπάρχουν δύο τύποι αμύλου που συναντώνται μαζί; η αμυλόζη και η αμυλοπεκτίνη.

Αμυλόζη

Η αμυλόζη είναι ένα πολύ μακρύ γραμμικό μόριο, του οποίου το μοριακό βάρος κυμαίνεται μεταξύ 40,000 και 650.000, με μεγαλύτερη τιμή για το ρύζι και την ταπιόκα σε σχέση με την προερχόμενη από την πατάτα. Η γραμμική δομή της, της επιτρέπει να ξηραίνεται μετά από διάλυμα, σχηματίζοντας ισχυρά φιλμς. Κάποια υλικά διατήρησης της υγρασίας προστίθενται για να εμποδίσουν τα φιλμς να γίνουν ασταθή και εύθραυστα σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας. Επίσης, απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για να διαλυθεί η αμυλόζη στο νερό. Σε διαλύματα >1%, τα μόρια ευθυγραμμίζονται, σχηματίζοντας ένα gel μόλις ηρεμήσει το σύστημα. Τα φιλμς αμυλόζης απορροφούν 4 φορές το βάρος τους σε νερό χωρίς να διαλυθούν. Τέλος, η αμυλόζη αποικοδομείται με την φωτολυτική οξειδωση και την υδρόλυση κατά την έκθεση σε υπεριώδεις ακτινοβολίες, οδηγώντας σε σχάση των δεσμών και στην παραγωγή οργανικών οξέων.

Αμυλοπεκτίνη

Τα μόρια της αμυλοπεκτίνης είναι πολύ μεγάλα και το μοριακό βάρος κυμαίνεται τυπικά μεταξύ των 10^7 - 10^8 . Η αμυλοπεκτίνη, ούσα περισσότερο άμορφη, σχηματίζει αδύναμα φιλμς. Επίσης, διαλύεται στο κρύο νερό, σχηματίζοντας κολλώδη διαλύματα με μικρή τάση να σχηματίσουν gels.

Το άμυλο διαλύεται σε λίγους οργανικούς διαλύτες, όπως το διμέθυλο σουλφοξείδιο και το N-methyl pyrrolidone, αλλά μπορεί ταυτόχρονα λίγο να αποικοδομηθεί. Είναι αδιάλυτο στο νερό, μέχρι να θερμανθεί στη θερμοκρασία δημιουργίας ζελατίνης, που αντιστοιχεί στις τιμές 55-80 °C, στην οποία τα μόρια διογκώνονται και αρχίζουν να διαλύονται. Αυτό προκαλεί γρήγορη αύξηση στο ιξώδες, το οποίο μειώνεται όταν τα μόρια έχουν πλήρως διασκορπιστεί. Κομμάτια της αρχικής μορφής του αμύλου μπορούν να επιβιώσουν μόνο για μία ώρα κατά τη θέρμανση στους 100°C. Σταθερή ανάμειξη απαιτείται για να αποφευχθεί ο σχηματισμός όγκων. Επίσης, έντονη ανάμειξη κατά τη διάρκεια της θέρμανσης μειώνει το μοριακό βάρος και προφανώς, το ποσοστό του κρυσταλλικού υλικού που παρέμεινε ανέπαφο.

Η αναλογία και τα μοριακά βάρη της αμυλόζης και της αμυλοπεκτίνης προσδιορίζουν τις ιδιότητες των παστών και των τελικών φιλμς. Έτσι, μια υψηλή αναλογία σε αμυλόζη, θα προκαλέσει τη διάλυση του gel κατά τη διάρκεια ηρεμίας του συστήματος. Όταν χρησιμοποιείται αμυλοπεκτίνη υψηλού μοριακού βάρους, ο χρόνος διασποράς επιμηκύνεται, σχηματίζοντας διάλυμα υψηλού ιξώδους.

Το άμυλο τροποποιείται με τις διαδικασίες της υδρόλυσης και της οξειδωσης σε υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα την παραγωγή διαλυτών κολλών (soluble British gums) και δεξτρίνων, που έχουν πολύ χαμηλά μοριακά βάρη. Το μοριακό βάρος του αμύλου μπορεί να τροποποιηθεί με την ελεγχόμενη υδρόλυση των μορίων. Όταν, πραγματοποιείται υδρόλυση, καταλυόμενη από οξέα, κάτω από τη θερμοκρασία ζελατινοποίησης, τα μόρια του αμύλου μεταβαίνουν σε άμορφη φάση, πλούσια σε μορφές αμυλοπεκτίνης.

Σύγκριση παστών αποτελούμενες από άμυλο

Οι πάστες που είναι φτιαγμένες από αλεύρι έχουν καλύτερες συγκολλητικές ιδιότητες κατά τη διάρκεια των εφαρμογών τους στη συντήρηση. Το άμυλο που προέρχεται από πατάτες και κόκκους δημητριακών, καταστρέφεται πιο εύκολα κατά τη διάρκεια της θέρμανης, οδηγώντας στο κιτρίνισμά τους. Το άμυλο του ρυζιού έχει βρεθεί να είναι περισσότερο σταθερό σε σχέση με το άμυλο του σιτάλευρου.

Πίνακας 15 : Χαρακτηριστικά διαφόρων προϊόντων που περιέχουν άμυλο. [50]

Τύπος προϊόντος	Αναλογία σε άμυλο (%)	Βαθμός πολυμερισμού σε αμυλόζη	Βαθμός πολυμερισμού σε αμυλοπεκτίνη	Σχηματισμός gel κατά τη διάρκεια ηρεμίας
σιτάλευρο	17-27			ισχυρό

ρύζι	16-19			μικρό
πατάτα	~23	500-800	~2000	μικρό
δημητριακά	22-28	~480	~1450	ισχυρό

19.1.1.2. ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ [50]

Οι πάστες προερχόμενες από το αλεύρι είναι παραδοσιακά συγκολλητικά, αλλά πλέον προτιμούνται οι πάστες από άμυλο. Τυπικές αναλογίες είναι:

Άμυλο από σιτάλευρο 400g

Νερό 1150ml

Το άμυλο από σιτάλευρο αναμειγνύεται με μικρή ποσότητα νερού σχηματίζοντας κρεμώδη υφή. Στη συνέχεια, θερμαίνεται με το νερό που έχει εναπομείνει σε διπλό βραστήρα με συνεχή ανάδευση για 10 λεπτά. Ακολουθείται άλλη μία ώρα βρασίματος, η οποία μπορεί να αντικατασταθεί από 20 λεπτά σε βραστήρα πιέσεως στα 200kPa. Το περιεχόμενο αποθηκεύεται σε αυστηρά στείρες συνθήκες. Σε αυτή τη φάση, έχει σχηματιστεί gel ή πάστα, που μπορούν να διαλυθούν χρησιμοποιώντας περισσότερο νερό; 200g πάστας σε ένα λίτρο νερό, θερμαινόμενα στους 100⁰C για λίγα λεπτά μέχρι να αποστειρωθούν.

Αλευράκολλες [46]

Οι κόλλες από αλεύρι έχουν χρησιμοποιηθεί από τους βιβλιοδέτες, για την συγκόλληση χαρτιών. Περισσότερο, χρησιμοποιήθηκαν κόλλες από αλεύρι σικάλεως, σιταριού και ρυζιού. Μείγματα αλευρόκολλας και ζωικής κόλλας (colla di pasta) είναι κατάλληλα για τη συγκόλληση χαρτιού, πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες ή σε άλλα ανόργανα υποστρώματα. Μείγματα κόλλας σικάλεως, ζωικής κόλλας και "ψημένου" λινελαίου χρησιμοποιούνται ως φθηνά μέσα ζωγραφικής για μεγάλες επιφάνειες.

Οι αλευρόκολλες χρησιμοποιούνται επίσης στη συντήρηση βιβλίου-χαρτιού καθώς και στο φοδράρισμα των ζωγραφικών έργων, επειδή διαποτίζουν την ζωγραφική επιφάνεια λιγότερο από ότι άλλες υδατοδιαλυτές, κόλλες. Όταν ξηραίνονται γίνονται αδιάλυτες στο νερό και απομακρύνονται, είτε με τη βοήθεια ενζύμων είτε με μηχανικό τρόπο, αφού πρώτα διαποτιστούν με νερό. Σε αυτές τις κόλλες, προστίθενται συνήθως συντηρητικά που εμποδίζουν την προσβολή τους από μικροοργανισμούς.

Οι πάστες αμύλου φθείρονται εύκολα.

19.1.2. ΑΡΑΒΙΚΗ ΚΟΛΛΑ (GUM ARABIC) [47]

Η αραβική κόλλα είναι ένας, υψηλού μοριακού βάρους, πολυσακχαρίτης που προέρχεται από το δέντρο ακακία. Είναι διαλυτή σε νερό σε θερμοκρασία δωματίου και σχηματίζει ιξώδη διαλύματα με περισσότερο από 50% κατά βάρος σε gum. Η αραβική κόλλα μειώνει την επιφανειακή τάση των υγρών. Πιθανόν, αποικοδομείται με την υδρόλυση και τη φωτολυτική οξειδωση με παρόμοιο τρόπο που

αποικοδομείται και το άμυλο. Τα μόρια υφίστανται το φαινόμενο των διασταυρωμένων δεσμών και διαχωρίζονται από τα διαλύματά του με τρισθενή μεταλλικά ιόντα (άλατα αλουμινίου, σιδήρου και υδραργύρου, ζελατίνη). Τέλος, βιοαποικοδομείται εύκολα.

Η αραβική κολλά είναι το μέσο σε μελάνια και υδάτινες ζωγραφιές και προτείνεται ως υλικό φιξαρίσματος των πιγμένων. Επίσης, χρησιμοποιείται ως συγκολλητικό σε χάρτινες επιφάνειες, συχνά πλαστικοποιημένο με γλυκερίνη. Από τις επιφάνειες στις οποίες προστίθεται, αφαιρείται με νερό.

19.2. ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ

19.2.1. ΓΑΛΑ- ΚΑΖΕΙΝΗ

19.2.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ[51]

Από αρχαιοτάτων χρόνων, ο άνθρωπος χρησιμοποιεί το γάλα των προβάτων, των αιγών και των αγελάδων στη διατροφή του, επειδή αυτό το βιολογικό υγρό περιέχει όλα τα απαραίτητα συστατικά για τη διατήρηση της ζωής (πρωτεΐνες, λιπίδια και υδατάνθρακες).

Αυτό το άσπρο, θολό υγρό, έχει pH 6,5 και δείκτη διάθλασης 1,34-1,35.

Τα ανόργανα άλατα και η λακτόζη είναι διαλυμένα στον ορό του γάλακτος. Τα υπόλοιπα συστατικά του, σχηματίζουν κολλοειδή συστήματα. (Το λίπος σχηματίζει υδατικό γαλάκτωμα. Τα μακρομόρια των σφαιρικών πρωτεϊνών είναι διασκορπισμένα στον ορό. Τα μακρομόρια της καζεΐνης σχηματίζουν μικκύλια).

Πίνακας 16 : Συστατικά γάλακτος. [51]

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗ ΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ (g/l)	ΜΟΡΦΗ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΟΥ
Νερό (ορός)	905	Διαλύτης (Μέσο διασποράς)
Υδατάνθρακες	49	Διάλυμα
Λιπίδια Τριγλυκερίδια Λεκιθίνη Ασαπυνοποίητα συστατικά	35 34 0,5 0,5	Γαλάκτωμα (Λιπτιδικά σφαιρίδια με διάμετρο 0,1-10 μιτι)
Πρωτεΐνες	32,5	
Καζεΐνη	27	Κολλοειδές διάλυμα (Μικκύλια φωσφοροκαζεϊνικού ασβεστίου με μέση διάμετρο 0,14 μm)
Πρωτεΐνες του ορού Σφαιρίνες Αλμπουμίνες	5,5	Κολλοειδές διάλυμα
Αζωτούχες, μη πρωτεϊνικές ενώσεις	1,5	Διάλυμα
Ανόργανα άλατα	9	Διάλυμα

Βιταμίνες, Ένζυμα	Ίχνη	Διάλυμα
--------------------------	-------------	----------------

Πρωτεΐνες του γάλακτος [51]

Οι πρωτεΐνες αντιπροσωπεύουν το 25% περίπου των συστατικών του ξηρού γάλακτος. Οι πιο άφθονες από αυτές είναι οι καζεΐνες, που έχουν την χαρακτηριστική ιδιότητα να καθιζάνουν στο ισοηλεκτρικό τους σημείο (pH=4,6), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το κλάσμα των πρωτεϊνών που δεν καθιζάνει σε αυτό το pH, περιλαμβάνει τις πρωτεΐνες του ορού.

Πίνακας 17: Τα διάφορα κλάσματα της καζεΐνης, καθώς και οι αναλογίες τους στο σύνολο των πρωτεϊνών του γάλακτος. [51]

Είδος πρωτεΐνης	Αναλογία (%)
Καζεΐνες (σύνολο)	80
α ₅ καζεΐνη (α ₅ i+α ₅ 2)	40
β καζεΐνη	24
γ καζεΐνη	4
κ καζεΐνη	12
Πρωτεΐνες του ορού (σύνολο)	20
α-λακταλμπουμίνη	5
β-λακτοσφαιρίνη	12
Ανοσοσφαιρίνες	2
Άλλες	1

Καζεΐνες [51]

Οι καζεΐνες (α₅-i, α₅2, β, γ και κ) είναι φωσφοροπρωτεΐνες με μικρή μοριακή μάζα, που περιέχουν κατά μέσο όρο 0,90% φώσφορο. Βρίσκονται στο γάλα με τη μορφή μικκυλίων.

Πίνακας 18 : Τύποι καζεΐνης[51]

Καζεΐνες	m (kDa)	P(%)	Αριθμός υπολειμ- ματικών αμινοξέων
α ₅ i καζεΐνη	23	1,1	199
α ₅ 2 καζεΐνη	25	1,4	207
β καζεΐνη	24	0,6	209
κ καζεΐνη	19	0,2	169
γ καζεΐνη	12-21	Ίχνη	181

Οι φωσφορικές ομάδες της α και της β-καζεΐνης είναι εστεροποιημένες με τα κατάλοιπα σερίνης των πολυπεπτιδικών αλυσίδων. Οι ομάδες αυτές είναι υπεύθυνες για πολλές χαρακτηριστικές ιδιότητες της καζεΐνης, όπως την ικανότητα δέσμευσης ιόντων ασβεστίου. Ένα άλλο μέρος του φωσφόρου του γάλακτος συνδέεται με την καζεΐνη με τη μορφή κολλοειδούς φωσφορικού ασβεστίου.

Τα άλατα ασβεστίου (Ca^{2+}) της α και της β-καζεΐνης είναι αδιάλυτα στο νερό και γι' αυτό, αυτές οι πρωτεΐνες είναι ευαίσθητες στην κατακρήμνιση με ασβέστιο.

Η κ-καζεΐνη είναι το μόνο είδος καζεΐνης που παραμένει διαλυτό, παρουσία ιόντων ασβεστίου. Γι' αυτό, σταθεροποιεί τις άλλες καζεΐνες απέναντι στο ασβέστιο, ενώ ευνοεί το σχηματισμό μικκυλίων. Η καζεΐνη περιέχει επίσης θείο, σε μικρή αναλογία (0,8%).

Και τα τρία είδη καζεΐνης, έχουν σαν κοινό χαρακτηριστικό, τη μεγάλη αναλογία σε γλουταμινικό οξύ (περίπου 20%). Σε σημαντική αναλογία περιέχουν επίσης τα αμινοξέα προλίνη, λευκίνη και λυσίνη. Ο όξινος χαρακτήρας της α και της β καζεΐνης οφείλεται στην παρουσία φωσφορικού οξέος καθώς και στα άφθονα όξινα αμινοξέα του μορίου τους.

19.2.1.2.ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΠΡΩΤΕΪΝΙΚΩΝ ΣΥΝΔΕΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ [51]

Μέχρι σήμερα, πολύ λίγα είναι γνωστά για τους μηχανισμούς αλλοίωσης των πρωτεϊνικών συνδετικών μέσων που οφείλονται κυρίως σε υδρολυτικούς, οξειδωτικούς και βιολογικούς παράγοντες. Σημαντικό ρόλο στη φθορά των ζωγραφικών επιφανειών παίζουν οι αντιδράσεις των πρωτεϊνών με τις οργανικές ουσίες, που προστίθενται συνήθως στα συνδετικά μέσα, με σκοπό τη βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων τους ή με τα υλικά των επεμβάσεων συντήρησης

Φυσικές αλλοιώσεις

Οι φυσικές αλλοιώσεις, όπως η διόγκωση ή η συρρίκνωση οφείλονται σε διακυμάνσεις της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος και προκαλούν απώλεια της πρόσφυσης και της συνοχής των χρωματικών στρωμάτων (αποκολλήσεις).

Χημική αποσύνθεση

∞ Οξειδωτικές αντιδράσεις

Στην επιφάνεια των ζωγραφικών έργων, επιτελούνται διάφορες χημικές αντιδράσεις, οι οποίες μεταβάλλουν τόσο τη δομή όσο και τις φυσικές και τις χημικές ιδιότητες των πρωτεϊνικών συνδετικών μέσων. Συνήθως προκαλούν χρωματικές αλλοιώσεις, εμφάνιση ρωγματώσεων, κονιοποίηση του χρώματος κ.α. Οι χημικές διαδικασίες περιλαμβάνουν αντιδράσεις που οφείλονται στην υπεριώδη ακτινοβολία, στους ατμοσφαιρικούς ρύπους, την υγρασία ή στην επίδραση χημικών ενώσεων που περιέχονται μέσα στα χρωματικά στρώματα.

∞ Υδρολιστικές αντιδράσεις

Η παραμονή των έργων Τέχνης σε περιβάλλον με υψηλή σχετική υγρασία ευνοεί την υδρόλυση των πεπτιδικών δεσμών των πρωτεϊνών, κατά την οποία σχηματίζονται πεπτίδια μικρού μοριακού βάρους καθώς και ελεύθερα αμινοξέα. Η υδρόλυση έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συνδετικής ικανότητας του πρωτεϊνικού συνδετικού

μέσου και της ανθεκτικότητας των χρωμάτων. Ο βαθμός της υδρόλυσης του συνδετικού μέσου είναι ιδιαίτερα υψηλός στις τοιχογραφίες, επειδή τα μνημεία βρίσκονται συνήθως σε περιβάλλον με υψηλή σχετική υγρασία.

Εξαιτίας της συνεχούς έκθεσης των έργων Τέχνης στον αέρα, το φώς και τους οξειδωτικούς ρύπους, διάφορες ελεύθερες ρίζες συνεχίζουν τη δράση τους στη ζωγραφική επιφάνεια, ακόμα και μετά τη ξήρανση των συνδετικών μέσων. Οι ελεύθερες ρίζες συμμετέχουν σε ποικίλες αντιδράσεις, όπως είναι ο σχηματισμός διασταυρούμενων δεσμών, η οξείδωση των πλευρικών ομάδων των πρωτεϊνών και η σχάση των πολυπεπτιδικών αλυσίδων. Από τις αντιδράσεις οξείδωσης σχηματίζονται διάφορα προϊόντα με μικρό μοριακό βάρος, όπως αμίδια, καρβονυλικές ενώσεις, καρβοξυλικά οξέα και αμμωνία.

Αυτές οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαλυτότητας και της ελαστικότητας του συνδετικού μέσου, καθώς και την κονιοποίηση των χρωματικών στρωμάτων.

☞ Αντιδράσεις με υδατάνθρακες

Οι ζωγράφοι των περασμένων αιώνων προσέθεταν στους φορείς των χρωστικών διάφορες ουσίες, αποσκοπώντας στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των ζωγραφικών στρωμάτων. Οι υδατάνθρακες (κόμμι ή μέλι), που χρησιμοποιήθηκαν ως πλαστικοποιητές, έχουν την ιδιότητα να αντιδρούν με τις πρωτεΐνες δίνοντας σκουρόχρωμα και αδιάλυτα πολυμερή. Η αντίδραση συμπύκνωσης των πρωτεϊνών με τους υδατάνθρακες είναι γνωστή ως «αντίδραση Maillard».

☞ Αντιδράσεις με τα υλικά συντήρησης

Ορισμένα υλικά συντήρησης όπως αντισηπτικά, εντομοκτόνα ή λευκαντικά μέσα αντιδρούν με τις πρωτεΐνες προκαλώντας σημαντικές αλλοιώσεις στα συνδετικά μέσα. Επίσης, η χρήση οργανικών διαλυτών για τον καθαρισμό των ζωγραφικών επιφανειών μπορεί να προκαλέσει μετουσίωση των πρωτεϊνών. Τη μεγαλύτερη επίδραση έχουν οι αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους, οι οποίες αφυδατώνουν τις πρωτεΐνες. Η δράση των αλκοολών μπορεί να αλλάξει ριζικά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες της ζωγραφικής επιφάνειας και να την καταστήσει ευάλωτη στην προσβολή από ατμοσφαιρικούς ρύπους ή άλλες χημικές ενώσεις.

☞ Βιοφθορά

Σε περιβάλλον με ποσοστό σχετικής υγρασίας που ξεπερνά το 65%, μύκητες, βακτήρια και άλλοι μικροοργανισμοί, μπορούν να αναπτυχθούν στην επιφάνεια των φορητών έργων ζωγραφικής και των τοιχογραφιών. Το είδος των μικροοργανισμών που θα αποικήσουν ένα έργο Τέχνης, εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (υγρασία, θερμοκρασία, φώς, pH), από τη χημική σύσταση των υλικών κατασκευής και των υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη συντήρηση του.

Η μικροβιακή αποσύνθεση των οργανικών υλικών κατασκευής οφείλεται κυρίως στην προσβολή από ετερότροφους μικροοργανισμούς π.χ. μύκητες και γίνεται δια-

μέσου του μεταβολισμού τους (παραγωγή ενζύμων, οργανικών και ανόργανων οξέων, χρωστικών κ.α).

19.2.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Οι ζελατίνες και οι ζωϊκές κόλλες χρησιμοποιούνται στη συντήρηση των ζωγραφικών έργων, ως συγκολλητικά υλικά και ως υλικά εμποτισμού [51].

Μ Συμπλήρωση κενών [51]

Η συμπλήρωση των κενών, που δημιουργούνται από την αποκόλληση τμημάτων προετοιμασίας, γίνεται συνήθως με μείγματα ζωϊκής κόλλας και κιμωλίας ή με μείγματα φυσικών κεριών, φυσικών ρητινών και κιμωλίας. Η στερέωση των αποκολλησεων των ζωγραφικών στρωμάτων, μπορεί επίσης να γίνει με ζωϊκή κόλλα.

Συντήρηση τοιχογραφιών [51]

Η ζωϊκή κόλλα χρησιμοποιείται επίσης στη διαδικασία αποκόλλησης των τοιχογραφιών, πριν από τη συντήρησή τους.

Κόλλες από καζεΐνη [51]

Η καζεΐνη παραλαμβάνεται από το αποβουτυρωμένο γάλα, με προσθήκη γαλακτικού, οξεικού ή υδροχλωρικού οξέος, που προκαλεί κατακρήμνιση της πρωτεΐνης. Το ίζημα της καζεΐνης διηθείται, ξηραίνεται, κονοποιείται και φυλάσσεται σε αεροστεγή δοχεία.

Η καζεΐνη δε διαλύεται στο νερό, ενώ με προσθήκη υδροξειδίων του νατρίου, του καλίου ή του ασβεστίου, σχηματίζει υδατοδιαλυτά καζεϊνικά άλατα νατρίου, καλίου και ασβεστίου, αντίστοιχα. Τα διαλύματα του καζεϊνικού ασβεστίου είναι πυκνόρρευστα (έχουν υψηλή συγκέντρωση σε καζεΐνη), έχουν μεγάλη ικανότητα διαβροχής των επιφανειών και σχηματίζουν ξηρά επιστρώματα, που είναι ανθεκτικά στο νερό. Μια ισχυρή κόλλα παρασκευάζεται με ανάμειξη καζεΐνης με υδροξείδιο του ασβεστίου, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μέσα σε ένα χρονικό διάστημα από 10 min έως 45 min.

Η καζεΐνη παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στην υγρασία και είναι ευπρόσβλητη από τους μικροοργανισμούς, όπως και η ζελατίνη. Κατά τη διάρκεια της φυσικής της γήρανσης, κιτρινίζει και χάνει τη συγκολλητική της ικανότητα.

Χρήση της καζεΐνης στη ζωγραφική και τη συντήρηση [51]

Η καζεΐνη είναι από τα πιο παλιά συνδετικά μέσα και έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως σε τοιχογραφίες, σε ανάμειξη με υδροξείδιο του ασβεστίου. Σε φορητά έργα ζωγραφικής

έχουν χρησιμοποιηθεί γαλακτώματα καζεΐνης, τα οποία παρασκευάζονται με ανάμειξη καζεϊνικών αλάτων αμμωνίου με ξηραίνόμενα έλαια, φυσικές ρητίνες ή σαπωνοποιημένα κεριά.

Στη συντήρηση, η καζεΐνη έχει χρησιμοποιηθεί ως υλικό στερέωσης τοιχογραφιών.

19.3. ΛΑΔΙΑ ΚΑΙ ΛΙΠΙΔΙΑ [46]

19.3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Χημική σύσταση και ιδιότητες των λιπαρών ουσιών

Τα λίπη και τα έλαια συνήθως παρουσιάζουν την ίδια ποιοτική σύσταση σε λιπαρά οξέα (16:0, 18:0, 18:1, 18:2, 18:3), αλλά διαφέρουν ως προς την ποσοτική τους σύσταση (πίνακες 1.2 και 1.3 αντίστοιχα).

Οι διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες των λιπών και των ελαίων είναι συνέπεια των διαφορών που παρουσιάζουν στην ποσοτική τους σύσταση.

Τα ζωικά λίπη περιέχουν σε σημαντικό ποσοστό κορεσμένα λιπαρά οξέα και είναι στερεά στη συνήθη θερμοκρασία, ενώ αντίθετα τα λάδια περιέχουν σε μεγάλη αναλογία ακόρεστα λιπαρά οξέα και είναι υγρά.

Η οξείδωση των λαδιών οφείλεται στην παρουσία ακόρεστων λιπαρών οξέων στα μόρια των τριγλυκεριδίων τους. Τα ξηραίνόμενα έλαια περιέχουν σε μεγάλη αναλογία ακόρεστα οξέα με δύο ή τρεις διπλούς δεσμούς.

Πίνακας 19: Τυπικά λιπαρά οξέα σε λάδια και λίπη. [48]

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ	ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
Παλμητικό	HOOC(CH ₂) ₁₄ CH ₃
Στεαρικό	HOOC(CH ₂) ₁₆ CH ₃
Ολεϊκό	HOOC(CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ CH ₃
Λινολεϊκό	HOOC(CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₄ CH ₃
Λινολενικό	HOOC(CH ₂) ₇ (CH=CHCH ₂) ₃ CH ₃
Ελαεοστεαρικό	HOOC(CH ₂) ₇ (CH=CH) ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃

19.3.1.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ν ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

Η πυκνότητα ενός λαδιού ορίζεται ως η μάζα του λαδιού ανά μονάδα όγκου (g/ml). Η τιμή της εξαρτάται από τη θερμοκρασία μέτρησης και είναι τόσο μεγαλύτερη όσο χαμηλότερο είναι το μοριακό βάρος και όσο εντονότερος είναι ο ακόρεστος χαρακτήρας των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων.

Ν ΕΙΔΙΚΟ ΒΑΡΟΣ

Το ειδικό βάρος ενός λαδιού είναι ο λόγος των βαρών ίσων όγκων λαδιού και νερού σε μια ορισμένη θερμοκρασία (συνήθως 25°C ή 15°C).

Ν ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

Τα λίπη και τα έλαια διαλύονται σε πολλούς οργανικούς διαλύτες (υδρογονάνθρακες, εστέρες, αιθέρες, αλκοόλες, κετόνες και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες), ενώ είναι αδιάλυτα στο νερό. Η διαλυτότητα των λιπαρών ουσιών στους οργανικούς διαλύτες μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του μορίου τους. Αντίθετα, η διαλυτότητα αυξάνεται με τον αριθμό των διπλών δεσμών.

Ν ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΕΩΣ

Οι λιπαρές ουσίες παρουσιάζουν μια περιοχή τήξεως, της οποίας το εύρος εξαρτάται από το είδος της ουσίας.

Ν ΔΕΙΚΤΗΣ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ

Όπως και οι άλλες φυσικές ιδιότητες, ο δείκτης διάθλασης (n) είναι χαρακτηριστικό μέγεθος των λαδιών. Εξαιτίας των διακυμάνσεων στη σύσταση των διαφόρων λαδιών, η τιμή του n για κάθε λάδι κυμαίνεται μεταξύ μίας ελάχιστης και μίας μέγιστης τιμής. Ο δείκτης διάθλασης αυξάνεται, όσο αυξάνεται ο ακόρεστος χαρακτήρας των λαδιών και το μοριακό τους βάρος (με πολυμερισμό). Έτσι, η μέτρηση αυτού του δείκτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της ποιότητας και για την παρακολούθηση των διαφόρων σταδίων επεξεργασίας των λαδιών. Στη ΖΩΓΡΑΦΙΚΗ, η γνώση του δείκτη διάθλασης των λαδιών είναι σημαντική, επειδή σχετίζεται με τις οπτικές ιδιότητες των χρωματικών στρωμάτων. Το χρωματικό στρώμα ανακλά το φως, ανάλογα με τη διαφορά των δεικτών διάθλασης της χρωστικής και του οργανικού μέσου.

Ν ΙΞΩΔΕΣ

Το ιξώδες (εσωτερική τριβή) αποτελεί μια άλλη σημαντική ιδιότητα των λαδιών, η οποία μετρά την αντίσταση που αναπτύσσουν στη ροή.

Οι ρεολογικές ιδιότητες των λαδιών παίζουν σημαντικό ρόλο στη ΖΩΓΡΑΦΙΚΗ, επειδή συνδέονται με την ευκολία απλώματος του χρώματος πάνω στο υπόστρωμα, καθώς και με το πάχος και τη συνεκτικότητα των ζωγραφικών στρωμάτων. Στον πίνακα 1.4 δίνονται οι τιμές του συντελεστή ιξώδους μερικών λαδιών, συγκριτικά με το νερό και τη γλυκερίνη.

Πίνακας 20: διάφορα είδη ελαίων. [46]

Ουσία	$\eta[20^{\circ}\text{C}]$
Λινέλαιο	51 cP
Παπαρουνέλαιο	62 cP
Καρυδέλαιο	9 cP
Σογιέλαιο	45 cP
*Νερό	1 cP
* Γλυκερίνη	1500 cP

Ν ΟΞΥΤΗΤΑ

Τα λάδια περιέχουν σε μικρή ποσότητα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Η ποσότητα των ελεύθερων οξέων δίνεται από την οξύτητα (αριθμό οξέων), που είναι τα mg υδροξειδίου του καλίου που απαιτούνται για την εξουδετέρωση των ελεύθερων οξέων ενός γραμμαρίου λαδιού. Στη ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ, η γνώση της οξύτητας των λαδιών είναι σημαντική, επειδή σε κάθε χρωστική αντιστοιχεί μια τιμή οξύτητας του ελαιώδους φορέα που εξασφαλίζει τη μέγιστη σταθερότητα του χρώματος. Π.χ. η οξύτητα των λαδιών στα οποία διασπείρονται οι περισσότερες χρωστικές, κυμαίνεται από 4 έως 6, ενώ για τη διασπορά των χρωστικών με βασικό χαρακτήρα πρέπει να χρησιμοποιούνται λάδια με χαμηλή οξύτητα (από 1 έως 2).

19.3.1.1.2.ΞΗΡΑΙΝΟΜΕΝΑ ΕΛΑΙΑ

Ένα λάδι μπορεί να ξηραθεί, δηλαδή να μετατραπεί σε ένα στερεό, ελαστικό και αδιάλυτο στους οργανικούς διαλύτες, μόνο εάν έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα, με δύο ή τρεις διπλούς δεσμούς. Τη συνθήκη αυτή πληρούν τα λάδια που περιέχουν σε μεγάλη αναλογία λινελαϊκό και λινολενικό οξύ, δηλαδή έχουν υψηλό αριθμό ιωδίου.

Μηχανισμός ξήρανσης

Τα ξηραίνόμενα έλαια στερεοποιούνται με οξειδωτικό πολυμερισμό των πολυακόρεστων τριγλυκεριδίων τους. Η οξείδωση είναι αυτοκαταλυόμενη (αυτοοξείδωση) και συνοδεύεται από απορρόφηση σημαντικών ποσοτήτων οξυγόνου και από έκλυση εξίσου σημαντικών ποσοτήτων πτητικών προϊόντων αποσύνθεσης. Ο σχηματισμός υπεροξειδίων αποτελεί ένα σημαντικό στάδιο της οξείδωσης.

19.3.1.1.3.ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ [48]

Τα ξηραίνόμενα έλαια οξειδώνονται εύκολα με αποτέλεσμα το φαινόμενο των διασταυρωμένων δεσμών. Τα προϊόντα της διάσπασης είναι καρβοξυλικά οξέα και αλδεύδες, τα οποία είτε εξατμίζονται είτε αποσπώνται με το πλύσιμο. Η αντίδραση οξείδωσης καταλύεται από μεταλλικά ιόντα, τα οποία προστίθενται σαν πιγμέντα ή μέσα ξήρανσης. Ένας πολυμερισμός βινυλικού τύπου πραγματοποιείται με τη

θέρμανση του λαδιού σε συνθήκες απουσίας αέρα. Αυτό αυξάνει το μοριακό βάρος και μειώνει την ευαισθησία στην οξειδωση. Το κιτρίνισμα προκαλείται όταν η οξειδωση συμβαίνει στο σκοτάδι ή κάτω από χαμηλό φωτισμό και μπορεί να αποχρωματιστεί με την προσθήκη οξειδωτικών μέσων.

Τα έλαια που έχουν υποστεί το φαινόμενο των διασταυρωμένων δεσμών συνεχίζουν να οξειδώνονται και από ρευστά μετατρέπονται σε gel και στη συνέχεια σε άκαμπτα φιλμ. Είναι αδιάλυτα αλλά φουσκώνουν από διαλύτες. Η πυκνότητα και ο διαθλαστικός δείκτης αυξάνονται. Έτσι, τα φιλμ γίνονται ασταθή και τελικά εύθραστα, καθώς η δομή αρχίζει να σπάει. Η συρρίκνωση των φιλμ και η απώλεια των προϊόντων διάσπασης οδηγούν στο τελικό σπάσιμο της δομής.

Τα μη ξηραίνόμενα έλαια επίσης οξειδώνονται αλλά χωρίς να προκαλείται αδιάλυτο δίκτυο. Τα αποτελέσματα της οξειδωσης είναι τα οξέα και οι αλδεύδες και προκαλούν τη χαρακτηριστική κακοσμία των λιπιδίων και ελαίων.

19.3.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ [48]

Το λινέλαιο χρησιμοποιείται στη δημιουργία και στερέωση ζωγραφιών. Επίσης, χρησιμοποιείται για τη στερέωση επιφανειών από σίδηρο, που έχουν διαβρωθεί καθώς και για την πέτρα. Γαλακτώματα λινέλαιου με ξύδι και ρετσίνα, προτείνονται για τον καθαρισμό επίπλων και για την πρόσδωση γυαλάδας σε αυτά. Ένα μείγμα από αιθανόλη, αλειφατικό διαλύτη και ψυχρό ακετικό οξύ, χρησιμοποιείται για να αφαιρέσει τα κολλώδη ιζήματα σε αυτές τις επιφάνειες αποτελεσματικά.

Το ζωικό λίπος χρησιμοποιείται ως στερεωτικό μεταλλικών επιφανειών. Η λανολίνη, το λίπος που λαμβάνεται από τα πρόβατα, ακόμα θεωρείται μια πολύ καλή επίστρωση αναστολής της διάβρωσης σε μεταλλικά αντικείμενα. Δεν είναι τριγλυκερίδιο, αλλά λιπίδιο, δηλαδή μείγμα εστέρων λιπαρών οξέων και αλκοολών.

19.4. ΚΕΡΙΑ [46]

19.4.1.ΚΕΡΙ ΜΕΛΙΣΣΩΝ

19.4.1.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το μελισσοκέρι (Beeswax) είναι το πιο συνηθισμένο φυσικό κερί στην Τέχνη και τη συντήρηση. Λαμβάνεται από τις κηρήθρες των μελισσών. Με έκθλιψη απομακρύνεται το μέλι και στη συνέχεια το στερεό υπόλοιπο βυθίζεται σε βραστό νερό, προκειμένου να διαλυθεί το μέλι που απέμεινε και να απομακρυνθούν οι προσμείξεις. Το λιωμένο κερί επιπλέει στην επιφάνεια του νερού και μετά την ψύξη του απομακρύνεται από το δοχείο. Μ' αυτή την παραδοσιακή διαδικασία διαχωρισμού, που επαναλαμβάνεται πολλές φορές, παράγεται το κίτρινο ή παρθένο κερί. Ο αποχρωματισμός του κεριού επιτυγχάνεται με φυσικό ή με χημικό τρόπο. Ο φυσικός τρόπος είναι προτιμότερος, επειδή με τη χημική λεύκανση ενδέχεται να παραμείνουν μέσα στο κερί οξειδωτικές ουσίες, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε αποσύνθεση

του. Κατά την αρχαιότητα, η λεύκανση του κεριού γινόταν με έκθεση στο φως του ήλιου. Στη συντήρηση προτιμάται το κίτρινο κέρι, επειδή αυτό περιέχει ένα τερπενικό πολυμερές (propolis) που λειτουργεί ως φυσική κόλλα.

Χημική σύσταση

Η χημική σύσταση του κεριού μελισσών είναι πολύπλοκη. Αποτελεί φυσικό μείγμα, το οποίο περιέχει καθ' υπεροχή υδρογονάνθρακες, ελεύθερα λιπαρά οξέα και εστέρες διαφόρων κατηγοριών. Οι αλκοόλες που μετέχουν στη σύσταση των εστέρων είναι ανώτερες αλκοόλες με 18, 26 και 30 άτομα άνθρακα. Όταν προέρχονται από διαφορετικά είδη μελισσών, τα κεριά διαφέρουν ως προς την ποσοτική τους σύσταση.

Πίνακας 21 : Χημική σύσταση του κεριού μελισσών [46]

Συστατικά	Βάρος (%)
Υδρογονάνθρακες	14,0
Μονοεστέρες	35,0
Δι εστέρες	14,0
Τριεστέρες	3,3
Υδροξυ-μονοεστέρες	3,6
Υδροξυ-τολυεστέρες	7,7
Ελεύθερα οξέα	12,0

Όπως έδειξε η ανάλυση με αέρια χρωματογραφία, οι υδρογονάνθρακες του κεριού περιέχουν 21 έως 33 άτομα άνθρακα. Επικρατέστερος είναι ο υδρογονάνθρακας με 27 άτομα άνθρακα. Οι υδρογονάνθρακες με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα περιέχονται σε μικρή αναλογία. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα του κεριού είναι κορεσμένα και περιέχουν 22 έως 36 άτομα άνθρακα. Σε αναλογία υπερέρχει το λιγνοκηρικό οξύ (C₂₄H₄₈O₂). Οι εστέρες του κεριού περιέχουν 40-52 άτομα άνθρακα. Κυριότερος είναι ο εστέρας του παλμιτικού οξέος με τη μελίσσική αλκοόλη (C₃₀H₆₁OH).

Ύστερα από σαπωνοποίηση του κεριού στα ελεύθερα λιπαρά οξέα, προστίθενται τα οξέα που περιέχονται στους εστέρες του.

Πίνακας 22: Η σύσταση του κεριού σε ελεύθερα και σε συνολικά (ελεύθερα και "δεσμευμένα") λιπαρά οξέα.[46]

Αριθμός C	Ατόμων	Συνολικά οξέα	Ελεύθερα οξέα
16		59,8	-
18		2,6	-
18		4,1	-
20		1,5	-
22		1,3	3,3
24		11,9	46,8
26		4,2	12,3
28		4,3	12,1
30		3,8	8,4
32		3,2	7,8
34		3,1	8,3
36		0,2	1,0

19.4.1.2.ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

§ Διαλυτότητα

Το κεριό μελισσών είναι ευδιάλυτο στο white spirit, το τερεβινθέλαιο, τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και τους χλωριωμένους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες. Είναι ελάχιστα διαλυτό σε ψυχρή αλκοόλη. Σε κατάσταση τήξης (62°-65°Ο, αναμειγνύεται εύκολα με άλλα κεριά, λίπη, έλαια και φυσικές ρητίνες. Η οξύτητα του κεριού κυμαίνεται από 1 7 έως 21, και ο αριθμός ιωδίου από 9 έως 1 1 . Έχει δείκτη διάθλασης 1,44. Σχηματίζει γαλακτώματα στο νερό μετά από σαπωνοποίηση με διαλύματα αλκαλίων.

§ Βιοσποικιοδότηση

Προσβάλλεται εύκολα από μικροοργανισμούς όταν φυλάσσεται στο σκοτάδι, σε περιβάλλον με υψηλή σχετική υγρασία. Το κεριό που έχει προσβληθεί από μικροοργανισμούς εμφανίζει ασπροκίτρινες κηλίδες στην επιφάνεια του και γίνεται εύθρυπτο. Όταν το κεριό έχει οργανικές προσμείξεις, όπως λίπη ή έλαια, προσβάλλεται ευκολότερα από τους μικροοργανισμούς και η αποσύνθεση του πραγματοποιείται ταχύτερα. Αντίθετα, οι ανόργανες προσμείξεις, ιδιαίτερα οι ενώσεις του χαλκού που χρησιμοποιούνται για να το χρωματίσουν, καθυστερούν τη φθορά του. Τα επιστρώματα αυτού του κεριού είναι ανθεκτικά στην υπεριώδη ακτινοβολία και τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, ενώ παραμένουν διαλυτά στους οργανικούς διαλύτες μετά τη γήρανση. Είναι αδιαπέραστα από την υγρασία. Η προστατευτική ικανότητα των επιστρωμάτων από κεριό είναι πολύ μεγαλύτερη απ' αυτή των επιστρωμάτων ρητίνης

ή λαδιού. Χρησιμοποιείται συχνά στη συντήρηση, π.χ. στο φοδράρισμα¹ έργων ζωγραφισμένων σε μουσαμά, επειδή χαρακτηρίζεται από μεγάλη χημική σταθερότητα.

Με σκοπό τον καθορισμό των μηχανισμών φθοράς, πραγματοποιήθηκαν από τον M. Regert και τους συνεργάτες του πειράματα τεχνητής γήρανσης του κεριού μελισσών, με θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία. Κατά τη θέρμανση, παρατηρήθηκε εξάχνωση των υδρογονάνθρακων, η οποία οδήγησε σε μείωση της περιεκτικότητας του κεριού σε υδρογονάνθρακες με 21 έως 29 άτομα άνθρακα. Διαπιστώθηκε, επίσης, η υδρόλυση των εστέρων του κεριού (C₄₀-C₄₈), με αποτέλεσμα το σχηματισμό παλμιτικού οξέος και ανώτερων αλκοολών (C₂₂C₃₄)-.

19.4.2.ΚΕΡΙ MONTAN [46]

Το κεριό Montan προέρχεται από κοιτάσματα λιγνιτών (Γερμανία, Τσεχοσλοβακία, Η.Π.Α.) με εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες. Είναι ένα σκληρό κεριό που τήκεται στους 80°C και διαλύεται σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες και σε χλωριωμένους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες. Η χημική του σύσταση ποικίλλει ανάλογα με την προέλευση του, και παρουσιάζει ομοιότητες μ' αυτές των φυτικών και ζωικών κεριών: το κεριό Montan είναι μείγμα εστέρων, καρβοξυλικών οξέων, αλκοολών και υδρογονάνθρακων με μακριά αλυσίδα ατόμων άνθρακα. Το χρώμα του - σκούρο καφέ έως μαύρο - περιορίζει τη χρήση του. Τα ραφιναρισμένα κεριά κυκλοφορούν στο εμπόριο με την ονομασία Hoechst Waxes και έχουν ορισμένες ιδιότητες τις οποίες δε διαθέτουν τα φυτικά ή τα ζωικά κεριά, όπως το να σχηματίζουν γαλακτώματα σε βραστό νερό με απλή ανάδευση και να είναι πιο λαμπερά.

19.4.3.ΚΗΡΟΖΙΝΗ [46]

Ο οζοκηρίτης (Ozokerite) συναντάται μέσα σε ασφαλτώδη αποθέματα, κοντά σε κοιτάσματα πετρελαίου, στις χώρες της ανατολικής Ευρώπης. Για το διαχωρισμό του οζοκηρίτη, η ασφαλτώδης γη βυθίζεται μέσα σε βραστό νερό. Έτσι, το κεριό, που συγκεντρώνεται στην επιφάνεια, διαχωρίζεται από τα άλλα συστατικά. Αυτό το ορυκτό κεριό αποτελείται κυρίως από κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους (C₂₀-C₅₆)-. Είναι ανθεκτικό στα οξέα και τα αλκάλια και διαλύεται σε αρωματικούς και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, ενώ δε διαλύεται σε αλκοόλες. Έχει μηδέν οξύτητα και αριθμό ιωδίου 7-9.

Ο ραφιναρισμένος οζοκηρίτης είναι ένα λευκό κεριό που ονομάζεται κηροζίνη. Η ίδια ονομασία δίνεται και σε κεριά του εμπορίου που περιέχουν, εκτός από κηροζίνη, και σημαντικές ποσότητες παραφίνης

19.5.ΦΥΣΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ [46]

19.5.1.ΚΟΛΟΦΩΝΙΟ

19.5.1.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το κολοφώνιο είναι μια εύθρυπτη, διαφανής ρητίνη, ανοιχτοκίτρινου έως καστανοκόκκινου χρώματος, ανάλογα με την ποιότητα του. Έχει υψηλή οξύτητα και χαμηλό σημείο τήξεως. Παράγεται στη βιομηχανία από την τερεβινθίνη των πεύκων.

Ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής, διακρίνουμε τρεις τύπους κολοφώνιου:

- το βαλσαμοκολοφώνιο (gum rosin)
- το ξυλοκολοφώνιο (wood rosin)
- το κολοφώνιο (tall oil rosin)

Ο πρώτος τύπος παράγεται από ρητίνη που συλλέγεται από εντομές κορμών ζώντων δέντρων, ενώ ο δεύτερος τύπος προέρχεται από ρητίνη που λαμβάνεται με εκχύλιση κομμένων κορμών πεύκων, με οργανικούς διαλύτες. Η τερεβινθίνη διαχωρίζεται με απόσταξη σε δύο επιμέρους συστατικά: ένα υγρό συστατικό (τερεβινθέλαιο, 15%-20% κατά βάρος) και ένα στερεό συστατικό, που συλλέγεται ως υπόλοιπο της απόσταξης (κολοφώνιο, 70%-80% κατά βάρος). Ο τρίτος τύπος κολοφώνιου (tall oil rosin) αποτελεί παραπροϊόν της βιομηχανίας χαρτοπολλτού.

19.5.1.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Το κολοφώνιο χαρακτηρίζεται από υψηλή χημική δραστηριότητα, επειδή όλα τα συστατικά του διαθέτουν αφενός 2 διπλούς δεσμούς και αφετέρου μία καρβοξυλική ομάδα. Έτσι, το προϊόν αυτό σχηματίζει πληθώρα παραγώγων, τα οποία χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία.

Υδρογονωμένο κολοφώνιο:

Ο ακόρεστος χαρακτήρας του κολοφώνιου μειώνεται με καταλυτική υδρογόνωση. Το υδρογονωμένο κολοφώνιο παρουσιάζει ιδιαίτερη σταθερότητα ως προς την οξειδωση και χρησιμοποιείται σε βερνίκια αλκοόλης.

Αφυδρογονωμένο κολοφώνιο:

Με τη βοήθεια ειδικών καταλυτών ή με απλή θέρμανση στους 250° - 300°C, το κολοφώνιο αφυδρογονώνεται προς αφυδρο-αβιετικό οξύ.

Μεταλλικά άλατα:

Το κολοφώνιο αντιδρά με διαλύματα αλκαλίων ή αμμωνίας, σε θερμοκρασία 80°-100°C. Από την αντίδραση προκύπτουν ρητινικά άλατα καλίου, νατρίου ή αμμωνίου, τα οποία είναι διαλυτά στο νερό. Τα άλατα αυτά χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, για το κολλάρισμα του χαρτιού.

Με διαλύματα υδροξειδίου του ασβεστίου, το κολοφώνιο σχηματίζει άλατα ασβεστίου που είναι διαλυτά στο white spirit και τα ξηραίνόμενα έλαια. Το ρητινικό άλας, με περιεκτικότητα 6% σε ασβέστιο, έχει αριθμό οξύτητας 80 και σημείο τήξεως

135°-140°C. Χρησιμοποιείται σε φτηνά βιομηχανικά βερνίκια ξύλου για να αυξήσει τη σκληρότητα, τη στιλπνότητα και την ταχύτητα στεγνώματος. Εξάλλου, τα άλατα μολύβδου, κοβαλτίου και μαγγανίου χρησιμοποιούνται ως ξηραντικά μέσα.

19.5.2.ΣΑΝΔΑΡΑΚΑ [46]

19.5.2.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σανδαράχη είναι μία σκληρή ρητίνη που εκκρίνεται από το φλοιό μικρών κωνοφόρων δέντρων (*Tetraclinis Articulata*) της βόρειας Αφρικής. Η ρητίνη αποτελείται από επιμήκη κομμάτια, με πάχος 0,5 cm και μήκος μέχρι και 4 cm. Τα κομμάτια είναι διαφανή, έχουν απαλό κίτρινο χρώμα, και η επιφάνεια τους καλύπτεται από ένα λευκό επίστρωμα, οφειλόμενο στο σχηματισμό λεπτών ρωγμών που σχηματίζονται κατά την ξήρανση της ελαιορητίνης. Η σανδαράχη του εμπορίου προέρχεται από περιοχές του Μαρόκου (όρη Atlas) κοντά στο Agadir. Κατά τους θερμούς μήνες του καλοκαιριού, οι λαμπερές σταγόνες της ρητίνης συλλέγονται από τα δέντρα, από τον τοπικό πληθυσμό. Μία κατώτερης ποιότητας ρητίνη προέρχεται από τα κομμάτια που έχουν συσσωρευτεί στη βάση των δέντρων. Ύστερα από πλύσιμο, ξήρανση και διαλογή των κομματιών, η σανδαράχη συσκευάζεται σε σάκους των 10 kg και διοχετεύεται στο εμπόριο.

ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Η σανδαράχη αποτελείται από ένα πολυμερές του κομμουνικού οξέος, σε ποσοστό 70%. Το υπόλοιπο μέρος της έχει αναλυθεί με αέρια χρωματογραφία και αποτελείται από πιμαραδιενικά οξέα (κυρίως σανδαρακοπιμαρικό οξύ και 12-ακε-τοξυ-σανδαρακοπιμαρικό οξύ), φαινολικές τρικυκλικές ενώσεις (τοταρόλη και φερουγινόλη), και τέλος από λαβδανικές δικυκλικές αλκοόλες (μανοόλη και τορουλοσόλη).

19.5.2.1.1.ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ [46]

Είναι σκληρή ρητίνη με υψηλή πολικότητα. Τήκεται στους 145°C-148°C και έχει οξύτητα 11. Ο δείκτης διάθλασης της ρητίνης είναι ίσος με 1,545. Τα επιστρώματα της σανδαράχης είναι σκληρά και ανοιχτόχρωμα, όμως με το πέρασμα του χρόνου σκουραίνουν έντονα. Τα βερνίκια της είναι σχεδόν αδιάλυτα στους μη πολικούς διαλύτες (τερεβινθέλαιο, white spirit), ενώ διαλύονται στους πολικούς διαλύτες (ακετόνη, αιθανόλη, αλκόλες, εστέρες).

19.5.2.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Βερνίκια σανδαράχης

Η σανδαράχη αποτέλεσε κύριο συστατικό των πρώτων βερνικιών της ζωγραφικής. Τα βερνίκια αυτά, που χαρακτηρίζονται από σκληρότητα, γυαλάδα, διαύγεια και ανοιχτό χρώμα, έχουν χρησιμοποιηθεί σε πίνακες ζωγραφικής και σε λακαρισμένα έπιπλα. Τους τελευταίους αιώνες, αντικαταστάθηκε σταδιακά από τις τριτερπενικές ρητίνες, δάμμαρη και μαστίχα, με τις οποίες παράγονται βερνίκια με βελτιωμένες ιδιότητες.

19.5.3.ΜΑΣΤΙΧΑ

19.5.3.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ [46]

Το γένος *Pistacia* της οικογένειας των Ανακαρδίδων (*Anacardiaceae*) περιλαμβάνει 10 έως 15 είδη φυτών που συναντώνται στις χώρες της Μεσογείου και της Μέσης Ανατολής. Τα περισσότερα είδη συναντώνται στις χώρες της Μεσογείου και δύο απ' αυτά εκκρίνουν ρητίνες, που έχουν βρει διάφορες εφαρμογές.

Η μαστίχα Χίου παράγεται από το μαστιγοφόρο σχίνο, ένα αειθαλές φυτό, με ύψος που μπορεί να φθάσει τα πέντε μέτρα. Στα πρώτα χρόνια της ζωής τους, τα μαστιχόδεντρα παράγουν πολύ λίγη ρητίνη, ενώ αποδίδουν το μέγιστο της παραγωγής τους στα 12-15 χρόνια (τουλάχιστον 1 kg ρητίνης ετησίως). Η μαστίχα σχηματίζεται και αποθηκεύεται σε ένα δίκτυο διαύλων μέσα στο φλοιό του δέντρου. Η παχύρρευστη ρητίνη (ελαιορητίνη) εκκρίνεται με τη μορφή υποκίτρινων, διαφανών σταγόνων, ύστερα από χάραξη του φλοιού (κέντημα). Η χάραξη γίνεται κατά την περίοδο Ιουλίου-Οκτωβρίου και το έκκριμα συλλέγεται μετά από 20 μέρες περίπου, αφού στερεοποιηθεί. Μετά τη συγκομιδή της, η μαστίχα πλένεται, ξηραίνεται, καθαρίζεται και ταξινομείται κατά ποιότητα και μέγεθος κόκκων.

19.5.3.1.1.ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ [48]

Οι ρητίνες μαστίχας έχουν χαμηλό μοριακό βάρος και γι αυτό το λόγο είναι ασταθή υλικά, αν και σχηματίζουν διαλύματα με υψηλή αναλογία σε στερεό. Κάποια μέρη της ρητίνης διαλύονται σε όλους τους οργανικούς διαλύτες, αλλά όταν βρίσκονται στη μορφή διαλύματος, απαιτούν μόνο πολικούς διαλύτες. Τα φιλμ που προκύπτουν από τα διαλύματα, αποδεδμεύονται πολύ γρήγορα από τους διαλύτες και αποκτούν τις ιδιότητες σκληρότητας και αστάθειας σε διάστημα ενός μήνα.

Στη φωτοοξείδωση υπό την επίδραση ακτίνων φθορισμού, οι ρητίνες μαστίχας απορροφούν οξυγόνο και γίνονται περισσότερο πολικές, αν και απαιτούν περισσότερο πολικούς διαλύτες για διάλυση.

19.5.3.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ [48]

Εξαιτίας των καλών ιδιοτήτων τους ως φιλμ, χρησιμοποιούνται πολύ στα βερνίκια ζωγραφικής, με το μειονέκτημα της αστάθειάς της. Αυτό βελτιώνεται με την προσθήκη ξηραίνόμενου ελαίου. Η μαστίχα αναμειγνύεται με το βάμμα *Larix decidua* και χρησιμοποιείται ως συγκολλητικό υλικό με υψηλό σημείο τήξης για τα κεραμικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 20 ΣΙΛΙΚΟΝΕΣ [48]

20.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σύνθεση

Τα μονομερή παράγωγα των υδριδίων του πυριτίου που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση είναι παράγωγα τρι- ή τετραφθοριδίων, όπως το tetraethoxysilane (TEOS). Ο πολυμερισμός ξεκινά με υδρόλυση και συμπύκνωση με κάποια ίχνη νερού. Δε συμπυκνώνονται όλες οι ομάδες των υδριδίων του πυριτίου Si--OH σε διασταυρωμένους δεσμούς. Το πολυμερές που προέρχεται από ένα μονομερές τετραφθορίδιο είναι αντίστοιχο με το κolloειδές υδρίδιο του πυριτίου. Πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η εξασφάλιση της άνυδρης αποθήκευσης των υδριδίων του πυριτίου για την αποφυγή πρόωρου πολυμερισμού. Τα μονομερή, όπως η methyltrimethoxysilane, επιδρούν με παρόμοιο τρόπο, αλλά συγκρατούν τον Si--C δεσμό.

20.1.1.ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι σιλικόνες είναι ανθεκτικές στους διαλύτες και στη φωτοοξειδωση. Οι ομάδες των υδριδίων του πυριτίου θα αντιδράσουν με τις --OH ομάδες σε μια επιφάνεια για να δημιουργήσουν χημικούς δεσμούς. Με τη χρήση trialkoxysilanes με οργανικές ομάδες που αλληλεπιδρούν με οργανικά συγκολλητικά (αίτια σύζευξης), εμφανίζεται χημικός δεσμός ανάμεσα στην επιφάνεια και στο συγκολλητή. Ο χημικός δεσμός ανάμεσα στο άτομο της σιλικόνης και στην προσαρτημένη αλυσίδα του στοιχείου του άνθρακα τελικά θα υδρολυθεί.

20.1.2.ΣΙΛΙΚΟΝΟΥΧΑ ΕΛΑΣΤΙΚΑ

Η συνηθισμένη αλυσιδωτή ανάπτυξη των σιλικονούχων ελαίων και ελαστικών είναι η κατηγορία των dimethylsiloxane. Οι σιλικόνες δημιουργούνται με ποικιλία μοριακών βαρών, από λεπτόρευστες (βαθμός πολυμερισμού DP c.3), σε κολλώδεις μορφές(DP c. 20 000).

Οι αλυσίδες μπορούν να διασταυρωθούν εάν κατάλληλες αντιδραστικές ομάδες ενσωματώνονται στο μόριο. Τα περισσότερα, σε θερμοκρασία δωματίου, βουλκανισμένα ελαστικά τίθενται σε αντίδραση συμπύκνωσης. Τα ελαστικά RTV είναι διαθέσιμα είτε σε τεμάχια των δύο, που είναι αναμεμειγμένα, είτε σε πακέτο του ενός, του οποίου ο τρόπος τοποθέτησης ξεκινά με τη διάχυση υδρατμών μέσα στο ρευστό. Αυτά τα ελαστικά έχουν χαμηλή αντοχή και ολκιμότητα συγκριτικά με τα ελαστικά υδρογονανθράκων. Το φαινόμενο διασταυρωμένων δεσμών μπορεί να ανασταλλεί από πολλά υποστρώματα, απελευθερωμένους παράγοντες. Αυτά τα υλικά είναι σημαντικά, επειδή συστέλλονται πολύ λιγότερο στην τοποθέτηση, τυπικά 0.3%, καθώς δεν παράγονται ασταθή υλικά.

Όλα τα σιλικονούχα ελαστικά πληρώνονται με ενδιάμεσα κενά για την αύξηση της αντοχής τους και τη μείωση του κόστους. Τα σιλικονούχα ελαστικά επιτρέπουν γρήγορη διάχυση από αέρια λόγω της ευκαμψίας που παρουσιάζουν. Τα ελαστικά έχουν πολύ χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και γι' αυτό, είναι ευάλωτα στη συγκράτηση προσμίξεων. Τα πολυμερή διασταυρωμένων αλυσίδων διογκώνονται με διαλύτες.

20.2.ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

20.2.1.ΤΕΟΣ

Τα υδρίδια πυριτίου χρησιμοποιούνται στη συντήρηση και ιδιαίτερα στη στερέωση των πετρωμάτων. Το ΤΕΟΣ χρησιμοποιείται για τη στερέωση των πετρωμάτων εξαιτίας της ομοιότητας του πολυμερισμένου κολλώδους (gel) με πολλά υλικά πετρωμάτων. Η βαθειά διεισδυτικότητα έχει προληφθεί τα τελευταία της παρουσίας του πολυμερισμένου υδριδίου του πυριτίου με υψηλό μοριακό βάρος. Από το 1960 χρησιμοποιούνται οι methyltrialkoxysilanes προκειμένου να προσδώσουν στα πετρώματα υδατοαπωθητικές ιδιότητες. Είναι πιθανό τα μονομερή υδρίδια του πυριτίου να επαλειφθούν στην επιφάνεια μέσω της διαδικασίας εξάτμισης πριν την υδρόλυση. Η διεισδυτικότητα βελτιώνεται από την παρουσία διαλυτών που επιβραδύνουν την εξάτμιση (οι οποίοι συγκεντρώνονται στην επιφάνεια), με εμβάπτιση της σιλικόνης σε στερεοποιητή ή με επικάλυψή της με μεμβράνη στεγανοποίησης. Βελτιωμένη διεισδυτικότητα επιτυγχάνεται με το μείγμα που καλείται Brethane, το οποίο παράγεται από τρία συστατικά –alkyltrialkoxysilane, το νερό με το διαλύτη και τον βασικό καταλύτη- αναμεμιγμένα ακριβώς πριν τη εφαρμογή. Το μίγμα παραμένει σε ρευστή κατάσταση για μερικές ώρες και στη συνέχεια μετατρέπεται σε κολλώδη μορφή (gel).

Παρά το γεγονός ότι τα πολυμερή του υδριδίου του πυριτίου επικαλύπτουν τις επιφάνειες, δεν παρέχουν σταθεροποίηση των ευθραύστων πετρωμάτων και για το λόγο αυτό επιτυγχάνεται αύξηση της αντοχής της επιφάνειας με ακρυλικά πολυμερή ή εποξειδικές ρητίνες.

Η συντήρηση με ΤΕΟΣ έχει αποπειραθεί σε οργανικά υλικά, όπως το ξύλο, και το χαρτί, με σχετικά περιορισμένη επιτυχία. Έχει προταθεί ο πολυμερισμός των υδριδίων του πυριτίου που οδηγεί σε πιο ευέλικτα πολυμερή, όπως το μίγμα δι-φθοριδικών και τρι-φθοριδικών υδριδίων πυριτίου. Όλες οι θεραπείες με υδρίδια πυριτίου είναι μη αντιστρεπτές.

20.2.2.ΣΙΛΙΚΟΝΟΥΧΑ ΕΛΑΣΤΙΚΑ - ΕΛΑΙΑ

Τα σιλικονούχα έλαια έχουν προταθεί ως προστατευτικές στρώσεις για μεταλλικά αντικείμενα, όπως σίδηρο, χαλκό και ψευδάργυρο αλλά αποξηραίνονται με τον καιρό, αφήνοντας ακάλυπτες τις επιφάνειες. Δεν πρέπει, βέβαια, να χρησιμοποιούνται υλικά που τα απορροφούν, όπως ελαστικά και πορώδη υλικά. Τα σιλικονούχα ρευστά είναι γνωστά για τη δυσκολία που παρουσιάζουν στην αφαίρεσή τους από τα υποστρώματα. Επαναλαμβανόμενες πλύσεις με διαλυτικές ουσίες, όπως το τολουένιο είναι συνήθως απαραίτητες.

Τα σιλικονούχα ελαστικά RTV χρησιμοποιούνται για συγκολλητικές εργασίες με βαμμένο γυαλί. Οι σιλικόνες δε διαλύονται και ο δεσμός με το γυαλί θα σπάσει μόνο με χημική αποικοδόμηση μεταξύ του πολυμερούς και της επιφάνειας του γυαλιού. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της χημικής τους σταθερότητας. Η χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης καθιστά το πολυμερές ικανό να απορροφήσει τη βρωμιά. Όταν η σιλικόνη χρησιμοποιείται ως συγκολλητικό δεν επιτρέπεται να έρχεται σε επαφή με ο,τιδήποτε άλλο πέρα από τις επιφάνειες με τις οποίες πρόκειται να συγκολληθούν.

Τα ελαστικά σιλικόνης περιέχουν σε μικρή αναλογία σιλικονούχα έλαια. Τα σιλικονούχα ελαστικά θεωρούνται υψηλής ευαισθησίας συγκολλητικά στην πίεση. Μια θερμοπλαστική

ρητίνη σιλικόνης (Vani-sil) προτείνεται ως βερνίκι σε ζωγραφιές, παρ'όλο που η T_g είναι πολύ υψηλή για αυτό το σκοπό.

Κάποια συγκολλητικά σιλικόνης μπορούν να τροποποιηθούν (λέπτυνση) με άνδρους διαλύτες υδρογονανθράκων, όπως το τολουένιο. Η επίδραση της υγρασίας επιβραδύνεται, καθώς ο διαλύτης εξατμίζεται.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μετά την εκπόνηση της παρούσας βιβλιογραφικής διπλωματικής εργασίας, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα :

- Η συντήρηση των μνημείων αρχαιότητας, συμπεριλαμβανομένων και των έργων ζωγραφικής, αποτελεί διαδικασία επέμβασης στην επιφάνεια των υλικών από τα οποία αποτελούνται αυτά. Βασική αρχή αποτελεί η κατανόηση των μηχανισμών και ειδών διάβρωσης που συντελούνται στα υλικά, προκειμένου να διαπιστωθεί η μετέπειτα επεμβατική διεργασία επιφανείας. Για τις μεταλλικές επιφάνειες ισχύουν τα ακόλουθα:
- Στην περίπτωση της ομοιόμορφης διάβρωσης, παρουσιάζεται ομοιόμορφο και ισόπαχο στρώμα προϊόντος διάβρωσης στην επιφάνεια του υλικού ή ομοιόμορφη διάλυση της επιφανείας του. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι ομοιόμορφη χημική διάβρωση, με τη μορφή ομοιόμορφης διάλυσης, χωρίς υγρασία, δεν υπάρχει. Με υγρασία εξελίσσεται ή είναι από την αρχή διάβρωση με βελονισμούς, η οποία όμως εμφανίζεται σε πολύ μικρό ποσοστό στην περίπτωση των μνημείων, αν υπάρχουν μέταλλα που είναι εγκιβωτισμένα σε μόλυβδο, τσιμέντο ή κονίαμα, οπότε είναι συνήθως ομοιόμορφη.
- Στην περίπτωση της διάβρωσης με βελονισμούς, σχηματίζονται εσοχές, κρατήρες και σπήλαια και βασική προϋπόθεση εμφάνισής της είναι η υγρασία αλλά και η ύπαρξη πολλών και έντονων ενεργών κέντρων στις επιφάνειες. Αν εξαιρεθούν οι ήπιες ή έντονα ελεγχόμενες εκβιασμένες συνθήκες κατά τις οποίες παρουσιάζεται ομοιόμορφη διάβρωση και μηχανική σπληαϊώδης διάβρωση, σε όλες τις άλλες περιπτώσεις, ακόμα και κατά το αρχικό στάδιο της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, παρουσιάζεται διάβρωση με βελονισμούς.
- Στην περίπτωση της ψαθυρής διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, πρέπει να σημειωθεί ότι ακόμα και στην περίπτωση που η εσοχή δημιουργείται μηχανικά, για να πραγματοποιηθεί θραύση, θα πρέπει το περιβάλλον να είναι διαβρωτικό. Αν η μηχανική καταπόνηση υπερβαίνει το όριο διαρροής του μετάλλου, τότε η θραύση πραγματοποιείται και χωρίς την παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος, το οποίο, αν υπάρχει, απλά επιταχύνει το φαινόμενο.
Για τα σημεία που αποτελούνται από σκυρόδεμα και κονιάματα ισχύουν:
- Οι βασικότερες διεργασίες διάβρωσής τους σχετίζονται με την ύπαρξη χλωριόντων στην ατμόσφαιρα ή στο έδαφος καθώς και στο φαινόμενο της όξινης βροχής. Ειδικά, τα χλωριόντα σε συγκεντρώσεις πάνω από 0,4 – 1%, δρουν διαλυτικά στα ασβεστικά υλικά και διευκολύνουν την είσοδο ρυπαντών και νερού, τα οποία προσβάλλουν τις διάφορες χημικές ενώσεις και δημιουργούν ρηγματώσεις.
Για τις γυάλινες επιφάνειες ισχύουν:

- Αν τα γυαλιά βρίσκονται στην ύπαιθρο, διαβρώνονται μηχανικά από αιωρούμενα σωματίδια, που βάλλονται με τους ανέμους στις επιφάνειές τους. Επίσης, ρηγματώνονται αν δεν έχει γίνει καλή ανόπτησή τους, οπότε έχουν παραμείνει εσωτερικές μηχανικές τάσεις και πυρήνες κρυστάλλωσης. Αν το νερό που ρέει πάνω τους περιέχει διάλυμα όξινου ανθρακικού ασβεστίου, ανακρυσταλλώνεται ανθρακικό ασβέστιο, μετά την εξάτμιση του νερού και τα θαμπώνει. Αν το νερό περιέχει διάλυμα υδρασβέστου, που δεν έχει ανθρακωθεί, η αλκαλικότητά της προσβάλλει χημικά το γυαλί με βελονισμούς.

Για τις κεραμικές επιφάνειες ισχύουν:

- Τα κεραμικά είναι από τα πιο ανθεκτικά στη διάβρωση υλικά και η ρηγμάτωση που παθαίνουν οφείλεται στη διάβρωση μεταλλικών συνδέσμων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την κατασκευή τους, στη διόγκωση των αργυλοπυριτικών ενώσεων των κονιαμάτων για τη συγκόλλησή τους και στην απορρόφηση νερού. Όσο μεγαλύτερη η απορρόφηση νερού και όσο μικρότερη η μηχανική αντοχή, τόσο ευκολότερη η ρηγμάτωσή τους.

Για τα πετρώματα ισχύουν:

- Οι βασικότερες αιτίες διάβρωσης περιλαμβάνουν τη τριχοειδή αναρρίχηση του νερού, την όξινη βροχή, τη γυψοποίηση, την απορρόφηση αλάτων καθώς και τις ρηγματώσεις που υφίστανται από την ύπαρξη μεταλλικών συνδέσμων. Μάλιστα, από την άποψη του ποσοστού διάβρωσης, ισχύει:

Χημικές > Μηχανικές > Ηλεκτροχημικές > Βιολογικές δράσεις, ενώ από την άποψη ταχύτητας, ισχύει:

Μηχανικές > Χημικές > Ηλεκτροχημικές > Βιολογικές.

- Ο καθαρισμός της επιφάνειας προηγείται της στερέωσης και προστασίας της γιατί, με τη στερέωση μπορούν να εγκλειστούν αιωρούμενα σωματίδια, κάτι που θα δυσκολέψει αρκετά τον καθαρισμό. Η προστασία, θα πρέπει απαραίτητα να γίνει, γιατί είναι πιθανόν αποτελεσματικά υλικά στερέωσης της επιφάνειας να είναι ευαίσθητα στην επιθετικότητα του περιβάλλοντος. Επίσης, η επιλογή των υλικών προστασίας και της ιδιαίτερης σύνθεσής τους εξαρτάται από τη τελική κατάσταση της επιφάνειας που προκύπτει.
- Στην περίπτωση καθαρισμού με ροφητικές πάστες, η μέθοδος δεν έχει παρενέργειες πλην της διάλυσης γύψου, που δεν ενοχλεί στην περίπτωση οριζόντιων ή μη επίπεδων επιφανειών, αλλά ο καθαρισμός είναι πολύ αργός. Στην περίπτωση τεχνητών ρητίνων, με τη συγκράτηση ασβεστίου και μαγνησίου, από τα ανθρακικά πετρώματα και μάρμαρα, καταστρέφεται η επιφάνεια των πετρωμάτων, και αν οι ρητίνες προσφέρουν υδροξόνια, τότε δημιουργούνται ρηγματώσεις και για αυτό το λόγο δεν συνιστανται. Στην περίπτωση των όξινων διαλυμάτων, αυτά δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ακόμα και για μικρής ιστορικής και καλλιτεχνικής αξίας κτίρια, γιατί διαλύουν και προσβάλλουν το μάρμαρο ή και την πέτρα. Η πάστα Mora AB 57, κατά τη χρήση της, σχηματίζει διαλυτά σύμπλοκα με το ασβέστιο του μαρμάρου, και επομένως δρα διαλυτικά. Το βιολογικό επίθεμα, δεν

συνίσταται γιατί το CO₂ που προκύπτει από τη διάσπαση της ουρίας, προσβάλλει το μάρμαρο και η αμμωνία σχηματίζει με τον γύψο, (NH₄)₂SO₄²⁻, με δυσάρεστες επιπτώσεις. Δεν συνίσταται, γιατί το H₂SO₄, από την υδρόλυση του θεικού αμμωνίου, διαλύει την πέτρα, ενώ η αμμωνία έλκει μικροοργανισμούς.

- Οι οργανικές μέθοδοι που ενδείκνυνται για τον καθαρισμό μνημείων αξίας είναι η χρήση ροφητικών παστών, με νερό κορεσμένο σε Ca²⁺CO₃²⁻, καθώς και η μέθοδος LASER. Για τη μέθοδο LASER, πρέπει να εξασφαλιστεί ότι δεν καταστρέφουν τα στρώματα του γύψου. Επίσης, η απομάκρυνση του γύψου από τα πετρωτικά άκρα των κόκκων μπορεί να οδηγήσει σε αποκόλληση κομματιών πέτρας. Για τη χρήση ροφητικών παστών χρειάζεται μεγάλος χρόνος και πρέπει να ελέγχεται μήπως η μέθοδος οδηγεί σε καταστροφή του γύψου.
- Τα βασικότερα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται στη στερέωση, συγκόλληση και προστασία των μνημείων είναι οι εποξειδικές ρητίνες, οι οποίες επηρεάζονται από τις υπεριώδεις ακτινοβολίες και η ανθεκτικότητά στις υπεριώδεις είναι μεγαλύτερες στα προϊόντα που δεν έχουν αρωματικές ομάδες. Παρόλο, που δεν είναι απόλυτα υδρόφοβες, χρησιμοποιούνται ευρέως στα πετρώματα και στα κονιάματα.
- Το βασικότερο πρόβλημα των ακρυλικών ρητίνων είναι η ικανότητα διείσδυσής τους και έχει διαπιστωθεί ότι η διάλυσή τους σε χλωριωμένους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, εξασφαλίζει ικανοποιητικό βαθμό διείσδυσης.
- Η αντίσταση των πολυστερικών ρητίνων στην ακτινοβολία UV είναι αρκετά χαμηλή, κυρίως για προϊόντα διακλαδιζόμενα με αρωματικά μονομερή και παρουσιάζουν υψηλό ιξώδες το οποίο ελαττώνεται με την αύξηση της παρουσίας του στυρολίου. Οι πολυστερικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως ως στερεωτικά και συγκολλητικά ειδικά για τα πετρώματα.
- Οι φθωριμένες ρητίνες, αποτελούν μια καινούρια κατηγορία οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται ευρέως με τα πλεονεκτήματα της εύκολης διείσδυσης, τον απόλυτα υδροφοβικό χαρακτήρα τους, τη μεγάλη σταθερότητα, την περατότητα υπεριώδους ακτινοβολίας από αυτές χωρίς να μεταβάλλεται το χρώμα της πέτρας και τη χημική τους αδράνεια. Στα μειονεκτήματα περιλαμβάνονται το ότι δεν λειτουργούν σε πολύ μικρά και μεγάλα πορώδη και σε περιπτώσεις θαλάσσιας διάβρωσης, πρέπει να γίνει πρώτα στερέωση της επιφάνειας. Επίσης, αρχικά το χρώμα σκουραίνει κατά ένα τόνο, αλλά μετά επανέρχεται.
- Σοβαρό μειονέκτημα των περισσότερων βινυλικών πολυμερών είναι ότι επηρεάζονται από την υπεριώδη ακτινοβολία και κιτρινίζουν. Επίσης, με την επίδραση των ατμοσφαιρικών παραγόντων με την πάροδο του χρόνου, παρατηρείται σοβαρή γήρανση του υλικού που οδηγεί σε απώλεια της ευκαμψίας και ρηγμάτωση του film. Συνιστώνται στη συντήρηση αλλά όχι σε μεγάλο εύρος εφαρμογών.

- Η PEG παρουσιάζει ιδιαίτερη συμπεριφορά με την υγρασία και είναι πολύ ευαίσθητο υλικό. Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος, τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό νερού που απορροφάται, στις ίδιες συνθήκες υγρασίας. Επίσης, όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό διάλυσης στο νερό, τόσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες. Το Nylon παρουσιάζει το πρόβλημα της αδιαλυτότητάς του στην πλειοψηφία των διαλυτών που υπάρχουν, αλλά μέσω της αντίδρασης με μυρμηκικό οξύ και μεθανόλη, δημιουργείται προϊόν διαλυτό στη μεθανόλη και την αιθανόλη με μια μικρή ποσότητα νερού. Και τα δύο υλικά δεν συνιστώνται για συντήρηση.
- Το PE παρουσιάζει μικρή πρόσληψη νερού και υδρατμού, απεναντίας όμως εμφανίζει μεγάλη διαπερατότητα έναντι N_2 και O_2 . Επίσης, συναντάται σε διάφορες μορφές ανάλογα με τη μοριακό βάρος και τη κρυσταλλικότητά του, αλλά γενικά χρησιμοποιείται μόνο στη συντήρηση επιφανειών από σίδηρο.
- Οι κόλλες από καουτσούκ αναφέρονται να είναι σχετικά ανθεκτικές στο νερό, σε αραιά οξέα και σε πολλούς υδρογονάνθρακες. Παρουσιάζουν μειωμένη αντοχή στη θερμοκρασία σε σχέση με τις υπόλοιπες κόλλες, όχι παραπάνω από τους $70\text{ }^\circ\text{C}$. Γενικά, οι κόλλες της κατηγορίας που περιέχουν ελαστικό (rubber), οι λεγόμενες impact glues, θεωρούνται ακατάλληλες για τη συντήρηση, γιατί δεν πληρούν τους όρους συντήρησης.
- Από τα πολυμερή που προέρχονται από κυτταρίνη, χρησιμοποιείται ευρέως η CN με τα πλεονεκτήματα της αντοχής στο νερό, στους οργανικούς διαλύτες, στα ασθενή οξέα, στα ασθενή αλκάλια, στη βιολογική φθορά και στη μέτρια θερμοκρασία. Επίσης αναφέρεται να είναι αντιστρεπτή, διαυγής, χημικά αδρανής, ανθεκτική στην ατμοσφαιρική ρύπανση και εύχρηστη. Συνίσταται στη στερέωση και συγκόλληση πετρωμάτων, κεραμικών, γυαλιών και επιφανειών από χαλκό και σίδηρο. Επίσης, σημαντική είναι η χρήση των σιλικόνων στη στερέωση πετρωμάτων, αλλά η απουσία αντιστρεψιμότητας δημιουργεί προβλήματα στις εφαρμογές της.
- Σπουδαία είναι η χρήση φυσικών οργανικών προϊόντων που προορίζονται για τη συντήρηση κυρίως έργων τέχνης. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται οι αλευρόκολλες, οι οποίες στα μείγματα με ζωική κόλλα (colla di pasta), είναι κατάλληλες για τη συγκόλληση χαρτιού, πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες ή σε άλλα ανόργανα υποστρώματα; Οι πάστες αραβικής κόλλας, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως μέσο σε μελάνια και υδάτινες ζωγραφιές και νωπογραφίες και προτείνονται ως υλικό φιξαρίσματος των πιγμέντων; Οι κόλλες από καζεΐνη είναι χρήσιμες ως συνδετικά υλικά τοιχογραφιών, αλλά είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη η έντονη αποσύνθεση που υφίστανται; Τα έλαια και λίπη χρησιμοποιούνται στη συντήρηση ζωγραφιών αλλά και για τη στερέωση μεταλλικών επιφανειών, αλλά πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη σημασία στο φαινόμενο της οξειδωσης που υφίστανται κυρίως τα ξηραίνόμενα έλαια που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση.; Το κερί μελισσών είναι βασικό συστατικό των βερνικιών ζωγραφικής αλλά παρουσιάζουν έντονο φαινόμενο αποικοδόμησης από μικροοργανισμούς σε συνθήκες έντονης υγρασίας. Τέλος,

οι φυσικές ρητίνες ενδείκνυνται ως βερνίκια σε επιφάνειες ξύλου, μετάλλου και ζωγραφιών αλλά πάντα με το μειονέκτημα της αποικοδόμησης.

BIBΛIOΓΡΑΦΙΑ

- [1] _ Σκουλικίδης Θ., Βασιλείου Π.: «Διάβρωση και Προστασία Υλικών», Αθήνα, 1994
- [2] _ Σκουλικίδης Θ.: «Προχωρημένη Φυσικοχημεία. Εισαγωγή στην κατεύθυνση: Επιστήμη και Τεχνική Υλικών», 3^η έκδοση, 1992
- [3] _ Lazzarini L., Laurenzi Tabasso M.: «Il Restauro della Pietra», Padova, 1986
- [4] _ Σκουλικίδης Θ.: «Φυσικοχημεία II_B: Θεωρητική Ηλεκτροχημεία», 7^η έκδοση, Αθήνα, 1990
- [5] _ Σκουλικίδης Θ.: «Φυσικοχημεία I₁: Αέρια, Υγρά, Μεσόμορφα, Στερεά», 10^η έκδοση, Αθήνα, 1991
- [6] _ Wagner C.: «Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys», J. Electr. Soc., 1952, p. 99, 368
- [7] _ Σκουλικίδης Θ.: «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Παν. εκδ. Κρήτης, Ηράκλειο, 2000
- [8] _ Ogawa H., Hara T.: «A Mechanistic Analysis of Hydrogen Induced Cracking in the High pH Environments», 13th Corros. Congr., Melbourne, Australia, 1996, τόμος II, paper No 218
- [9] _ Skoulikidis Th., Batis G., Kouloumbi N.: «Contribution to the Interpretation of the Formation of the Active Path in Stress Corrosion Cracking of Aluminium Alloys. III. Colorimetric Indicator; Laser Interferometry», Br. Corros. J., 1980, p. 15, 179
- [10] _ Krumbein W., Urzi C.: «Microbiological Impacts on the Cultural Heritage», Dahlem Workshop, Berlin, 1992, Πρακτ. σελ. 107
- [11] _ Krumbein W., Urzi C., Vendrell M.: «From the Quarry to the Museum», Europ. Cultur. Herit., Ιούνιος 1997, σελ. 62
- [12] _ Van Balen K., Binda L., van Hees R., Franke L.: «Damage to Historic Brick Masonry Structures. Masonry Damage Diagnostic System and Damage Atlas for Evaluation of Deteriorations», 8th Intern. Congr. On Deterioration and Conservation of Stone, Berlin, 1996, Πρακτ., τόμος 3, σελ. 1687
- [13] _ ENHM . 4/14.06.2006 / ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ, Εκτίμηση της κατάστασης του σιδηρού οπλισμού κατασκευών οπλισμένου σκυροδέματος κατά την ανάληψη του κινδύνου ή μετά από μία ζημιά.
- [14] _ Μπατής Γ., «Αύξηση της ανθεκτικότητας των κατασκευών», Εισήγηση στην ημερίδα του ΤΕΕ «ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΚΤΙΡΙΩΝ ΜΕ ΣΥΓΧΡΟΝΑ ΥΛΙΚΑ», 6 Νοεμβρίου 2007
- [15] _ Κοντού Ε., Κοτζαμάνη Δ., Λαμπρόπουλος Β., «Γυαλί, Τεχνολογία, Διάβρωση, Συντήρηση», Αθήνα, 1995
- [16] _ Fuchs D., Romich H., Tur P., Leissner J.: «The Conservation of Historic Stained Glass Windows», Eur. Cult. Her., 1991, p. 5, 22
- [17] _ Newton, Pavisor, 1989
- [18] _ Λαμπρόπουλος Β., «Κεραμικά, Τεχνολογία, Διάβρωση, Συντήρηση», Αθήνα, 1996
- [19] _ Martin J., Mosquera M.J.: «A New Protocol for Quantifying Capillary Water Absorption by Porous Building Materials», 4th Intern. Symp. On the Conservation of Monuments in the Mediterranean, Rhodes, Greece, 1997, Πρακτ., τόμος 2, σελ. 161
- [20] _ Όξενκιουν – Πετροπούλου Μ., «ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ, ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ», Αθήνα 2002

- [21] _ Σκουλικίδης Θ.: «Φθορές και Συντήρηση Μνημείων», Έκδοση της Επιτροπής Συντηρήσεως των Μνημείων Ακροπόλεως: «Συντήρηση της Επιφάνειας των Μνημείων της Ακροπόλεως», Αθήνα, 1994, σελ. 13-38
- [22] _ Λαμπρόπουλος Β., «Διάβρωση και συντήρηση της πέτρας», Αθήνα
- [23] _ Βασιλείου Π., Ανδρέοπουλος Α.: «Υλικά: Ξύλο, Κεραμικά, Πολυμερή, Ειδικά Θέματα για τα Μέταλλα», Αθήνα, 1997
- [24] _ Feller R. L.: «Thermoplastic polymers currently in use as protective coatings and potential directions for further research», In Conservation: «The Art, the Craft and the Science», ICCM, Brisbane, 1983, pp. 5-18
- [25] _ Oddy W. A.: «The corrosion of metals on display», Leigh et al., 1975, pp. 235-237
- [26] _ http://www.getty.edu/conservation/publications/pdf_publications/epoxyresins.pdf
- [27] _ Bertolini Cestari C.: «New Methodologies for the Conservation and Restoration of Ancient Timber Structures», 4th Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean, Rhodes, Greece, 1997, Πρακτ., τόμος 2, σελ.549
- [28] _ Richarson B.: «Defects and Deterioration in Buildings», London, 1991
- [29] _ Υφαντής Δ. Κ., «Υλικά Διάβρωση και Προστασία», Αθήνα, Νοέμβριος 2008
- [30] _ Ashurt J. and N.: «Practical Building Conservation», τόμος 3: «Mortars, Plasters & Renders», Exeter, London, 1990
- [31] _ Ferry J. D.: «Viscoelastic Properties of Polymers», 3rd edn. Wiley, 1982
- [32] _ Ζουμπουλάκης Λ., Μοροπούλου Α., Σιμιτζής Ι., Υφαντής Δ.: «Επιστήμη και Τεχνική Υλικών», εκδ. Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π.), Αθήνα, Σεπτέμβριος 2008
- [33] _ Oddy W. A., «The corrosion of metals in display», In Leigh et al.(eds) 1975, pp. 235-237
- [34] _ Luskin L. S.: «Acrylic acid, methacrylic acid and the related esters», in Leonard E. C.: «Vinyl and Diene Monomers», Wiley Interscience, 1970, part I, pp. 105-204
- [35] _ Grassie N.: «Pure and Applied chemistry», Structural information from degradation studies, 1982, p. 54, 337-349
- [36] _ Feller R. L.: «Resins and the properties of varnishes», Feller et al., 1971, pp. 117-168
- [37] _ Feller R. L.: «Early studies on the cross-linking of polymers», Feller et al., 1971, pp. 195-201
- [38] _ De Witte E., Goessens-Landrie M., Goethals E. J., Simonds R.: «The structure of 'old' and 'new' Paraloid B-72», ICOM 1978, 78/16/3
- [39] _ Cooper H. W., Wicker T. H.: «2-cyanoacrylate ester polymers», Mark et al., 1964, Vol. 6, pp. 337-342
- [40] _ Davison S.: «The problems of restoring glass vessels. The Conservator», 1978, ch.2, p. 3-8
- [41] _ Martin F. R.: «Acrylic adhesives», Wake, W.A.C.: «Developments in adhesives-1», Applied Science, 1977, p. 157- 180
- [42] _ Murray B. D., Hauser M., Elliott J. R.: «Anaerobic adhesives», Skeist, 1977, pp. 560-568
- [43] _ Blackshaw S. M.: «Comparison of different makes of PEG and results on corrosion testing of metals in PEG solutions», Oddy, 1975, pp. 51-58
- [44] _ McGary C. W.: «Degradation of polyethylene oxide», Journal of Polymer Science, 1960, **46**, p. 51-57

- [45] _ <http://www.monotez.com/popup.asp?ITMID=79>
- [46] _ Ελένη Ιωακείμογλου, « Τα οργανικά υλικά στην τέχνη και την Αρχαιολογία», Τόμος Α, εκδόσεις ΙΩΝ.
- [47] _ Meer W.: «Gum arabic», Davidson, 1980, chapter 8
- [48] _ Charles Velson Horie, «Materials for conservation: organic consolidants, adhesives and coatings» Butterworth – Heinemann, 1987
- [49] _ SCHAUM'S OUTLINE SERIES, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, Μτφ. Α. Βάρβογλη, 1999
- [50] _ Rutenberg M. W.: «Starch and its modifications», Davidson, 1980, chapter 19
- [51] _ Ελένη Ιωακείμογλου, « Τα οργανικά υλικά στην τέχνη και την Αρχαιολογία», Τόμος Β, εκδόσεις ΙΩΝ.
- [52] _ Demmler K.: «The determination of residual active oxygen in parts of unsaturated polyester resins and its influence on post curing and yellowing by light», *Kunststoffe*, 1980, **70**, p. 786-792
- [53] _ Φερεντίνος Ε.: «Μετάφραση του Χάρτη της Βενετίας», Αρχιτεκτονικά Θέματα, Τεύχος 9^ο, 1975
- [54] _ Abeysinghe H. P., Edwards W., Pritchard G., Swamplillai G. J.: «Degradation of cross-linked resins in water and electrolyte solutions», *Polymer*, 1982, **23**, p. 1785-1790
- [55] _ Brydson J. A.: «Plastics Materials», 4th edn. Butterworths, 1982
- [56] _ Takakage S.: «Application of synthetic resins to the preservation of antiques and art crafts», *Scientific Papers on Japanese Antiquities*, no. 1, 25-6