



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΒΑΣΕΩΣ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΥΤΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΙΟΒΗ-ΣΤΑΥΡΟΥΛΑ ΑΘΑΝΑΣΑΚΟΥ

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ

Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΒΑΣΕΩΣ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΥΤΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΙΟΒΗ-ΣΤΑΥΡΟΥΛΑ ΑΘΑΝΑΣΑΚΟΥ

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Επίκ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ι. ΣΙΜΙΤΖΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΡΑΠΤΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Εργασία με τίτλο «ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΒΑΣΕΩΣ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΥΤΩΝ» πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Προηγμένων Κεραμικών του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος», σε συνεργασία με τον Τομέα Επιστήμης των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. κατά το Ακαδημαϊκό Έτος 2010-20011 στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Ζουμπουλάκη Λουκά, Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π., για την επίβλεψη της εργασίας, τη συνεχή παρακολούθηση, την άμεση ανταπόκρισή του σε απορίες που προέκυψαν και την βοήθειά του στην επίλυση προβλημάτων που παρουσιάστηκαν κατά την εκπόνηση της Μεταπτυχιακής εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στην Δρ. κα. Ξανθοπούλου Γκαλίνα, και τον Δρ. κ. Βεκίνη Γεώργιο, Ερευνητές του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» για τη δυνατότητα που μου έδωσαν να υλοποιήσω την παρούσα μελέτη και πάνω απ' όλα για την στήριξη τους και τις πολύτιμες συμβουλές τους κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλο το προσωπικό που απαρτίζει το Εργαστήριο «Προηγμένων και Σύνθετων Υλικών» του Τομέα Επιστήμης των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για την πολύτιμη καθοδήγησή τους στο χώρο του εργαστηρίου και τη μετάδοση των γνώσεών τους.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και τους φίλους μου για την υπομονή τους και την υποστήριξη που μου παρείχαν.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα Μεταπτυχιακή Εργασία διερευνήθηκε η σύνθεση ανόργανων χρωστικών ενώσεων, χαμηλού κόστους πρώτων υλών και παραγωγής, και η εφαρμογή τους σε πλαστικά και κεραμικά υλικά, με σκοπό τη βελτίωση της αισθητικής όψης των υλικών και των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Οι νέες αυτές ανόργανες χρωστικές («χρωστικές ενώσεις» ή πιγμέντα») έχουν ως βάση φυσικά ορυκτά που βρίσκονται σε αφθονία στην Βόρεια Ελλάδα. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν τέσσερα κύρια μίγματα που αποτελούνταν από το βασικό μίγμα βολλαστονίτη (CaSiO_3) και ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) και μίας ποσότητας διαφορετικής χρωμοφόρας ένωσης κάθε φορά. Οι χρωμοφόρες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής: διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), οξειδίο του κοβαλτίου (Co_3O_4) και υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4). Παρασκευάστηκαν, για κάθε χρώμα ξεχωριστά, διαφορετικών ποσοτικών συστάσεων μίγματα σε βολλαστονίτη και ανθρακικό νάτριο και με προσθήκη το ίδιο ποσοστό (10%) της χρωμοφόρας ουσίας. Από κάθε μία συνταγή, διαφορετικού χρώματος και διαφορετικής σύστασης, παρασκευάστηκαν δείγματα σε σχήμα χαπιού τα οποία θερμάνθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και σε διάφορους χρόνους έψησης. Συγκεκριμένα τα δείγματα που περιείχαν στην αρχική τους σύσταση διχρωμικό κάλιο θερμάνθηκαν για 30 λεπτά σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες [(800, 900, 1000) $^{\circ}\text{C}$], ενώ τα δείγματα κοβαλτίου σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες [(800, 900, 950, 1000) $^{\circ}\text{C}$] για χρόνο έψησης 30 λεπτών εκτός εκείνων που θερμάνθηκαν στους 1000 $^{\circ}\text{C}$, που είχαν τέσσερις διαφορετικούς χρόνους έψησης [(20, 30, 40, 60)min]. Το δείγμα με μαγγάνιο θερμάνθηκε στους 900 $^{\circ}\text{C}$ για 30 λεπτά. Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της αρχικής σύστασης, της θερμοκρασίας και του χρόνου έψησης των πιγμέντων στο μέγεθος των κόκκων των προϊόντων και τη μορφολογία τους μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Έπειτα τα πιγμέντα προστέθηκαν σε χρώμα επιφανειών νερού και βερνικόχρωμα, ύαλο, σμάλτο, εποξειδική ρητίνη, πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο και εξετάστηκε η επίδραση της σύστασης, της θερμοκρασίας και του χρόνου έψησης των πιγμέντων στο χρώμα που απέκτησαν τα υλικά και στις μηχανικές τους ιδιότητες. Συγκεκριμένα, στα χρώματα επιφανειών, που προστέθηκαν τα πιγμέντα, εξετάστηκε η επικαλυπτική τους ικανότητα και η ικανότητα απορρόφησης λινελαίου, στους χρωματισμένους ύαλους και στα χρωματισμένα σμάλτα που παράχθηκαν εξετάστηκε η αντοχή σε σημειακή θλίψη, στην εποξειδική ρητίνη η φαινομενική σκληρότητα και

στα δείγματα πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δείχνουν ότι τα νέα πιγμέντα βάσεως βολλαστονίτη είναι κατάλληλα για βιομηχανική χρήση στο χώρο των πλαστικών και κεραμικών υλικών.

ABSTRACT

This dissertation presents the results of a study on the production of inorganic pigments using low-cost line production and low-cost raw materials, which can be found in Northern Greece and the influence of the initial batch, firing time and temperature of the pigments on the mechanical properties of the plastic and ceramic materials, in which they were added. Three recipes based of wollastonite, sodium carbonate and three kinds of oxides and salts ($K_2Cr_2O_7$, Co_3O and $KMnO_4$) one for each recipe, were produced. Each of the salts or oxides gave a different colour to the sintered product. For each colour, disc-shaped samples were produced containing different proportion of wollastonite and sodium carbonate as well as 10% of the oxide or salt. The samples that were produced from the sample that contained Cr were heated at three different temperatures [(800, 900, 1000) °C] for 30 minutes and those containing Co were heated at four different temperatures (800, 900, 950, 1000) °C for 30 minutes, while those at 1000 °C were fired for 20, 30, 40 and 60 minutes. The sample containing manganese was sintered at 900 °C for 30 minutes. XRD and SEM were used to analyse the influence of the initial composition and the conditions of synthesis of the pigments on the products' chemical and physical properties, such as grain size and resulting chemical structure. Covering power and oil absorption were also examined. In addition, the influence of the pigments produced was examined regarding colouring capability in various paints, on the Hertzian Fracture Strength of pigmented glass and ceramic glaze, on the Effective hardness of pigmented epoxy resin and on bending strength and shear strength of pigmented polyethylene and polypropylene. Wollastonite pigments were found suitable for industrial application in glass, in opaque and transparent ceramic glazes, in epoxy resin, in PP and PE and water-based paints and oil-based paints.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	σελ.
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1. ΠΕΡΙΛΗΠΤΙΚΗ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΜΕΡΙΚΩΝ ΣΗΜΑΝΤΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ	1
2. Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ	4
2.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ	9
2.1.1. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΣΤΙΣ ΚΑΙΡΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ (WEATHER STABILITY)	9
2.1.2. ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (HEAT RESISTANCE)	10
2.1.3. ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ (LIGHT FASTNESS)	10
2.1.4. ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ (TRANSPARENCY)	10
2.1.5. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΧΡΩΜΑΤΟΣ (COLOR STRENGTH)	11
2.1.6. ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΗ ΔΥΝΑΜΗ (OPACITY)	11
2.1.7. ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ (DISPERCITY)	13
2.1.8. ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΛΙΝΕΛΑΙΟΥ	13
3. ΑΝΑΜΙΞΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΦΟΡΕΙΣ: ΥΑΛΟ, ΣΜΑΛΤΟ, ΠΟΛΥΜΕΡΗ	13
3.1. ΥΑΛΟΣ ΚΑΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	13
3.1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΑ ΒΑΣΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ	14
3.1.2. ΣΜΑΛΤΟ ΚΑΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	15
3.1.3. ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΠΙΓΜΕΝΤΑ ΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟ ΓΥΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΣΜΑΛΤΟΥ	16
3.1.3.1. ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ ΓΙΑ ΓΥΑΛΙ ΚΑΙ ΣΜΑΛΤΟ	17
3.1.4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΣΜΑΛΤΟΥ	17
3.1.4.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ	17
3.1.4.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΜΑΛΤΟΥ	18
3.2. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	19
3.2.1. ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	20
3.2.1.1. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ	20
3.2.1.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	21
3.2.2. ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	21
3.2.2.1. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (High Density Poly-Ethylene, HDPE)	22
3.2.2.1.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ	23
3.2.2.2. ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ (Polypropylene, PP)	23

3.2.2.2.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ	24
3.2.3. ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΠΙΓΜΕΝΤΑ ΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	25
3.2.3.1. ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ ΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ	27
3.2.3.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	30
4. Ο ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗΣ ΚΑΙ ΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ	31
4.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	31
4.2. ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	32
4.3. ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ – ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ	34
4.4. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ	35
4.5. ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΚΑΙ ΕΞΟΡΥΞΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΠΑΓΚΟΣΜΙΩΣ	37
5. ΣΚΟΠΟΣ	38
6. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ	39
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	40
1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	40
2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	41
2.1. ΜΕΤΡΗΣΗ pH	41
2.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΠΟΡΟΦΗΣΗΣ ΛΙΝΕΛΑΙΟΥ	42
2.3. ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ	42
2.4. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (X-RAY DIFFRACTION, XRD)	43
2.5. ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)	45
2.6. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	48
2.7. ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ	50
2.8. ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΣΥΝΘΛΙΨΗ	51
2.9. ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΚΑΜΨΗ	54
2.10. ΔΟΚΙΜΗ ΑΤΝΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΤΜΗΣΗ	55
3. ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ	56
4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ	57
4.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	57
4.1.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	57
4.1.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ	57
4.1.3. ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ	57
4.1.3.1. ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ $K_2Cr_2O_7$	58
4.1.3.2. ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ Co_3O_4	58
4.1.3.3. ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ $KMnO_4$	59
4.1.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	60
4.1.4.1. ΖΥΓΙΣΗ ΠΟΣΟΤΗΤΩΝ-ΑΝΑΜΙΞΗ	60

4.1.4.2. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ	60
4.1.4.3. ΕΨΗΣΗ	60
4.1.4.4. ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	61
4.2. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	63
4.2.1. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΜΕ Cr	63
4.2.1.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Cr ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	63
4.2.1.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΨΗΣΗΣ ΣΤΟ pH ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Cr	66
4.2.2. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΜΕ Co	77
4.2.2.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Co ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	78
4.2.2.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ, ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΨΗΣΗΣ ΣΤΟ pH ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Co	80
4.2.3. ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΜΕ Mn	91
5. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΧΡΩΜΑΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	92
5.1. ΧΡΩΜΑΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Cr	92
5.1.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	92
5.1.2. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	93
5.1.2.1. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΝΕΡΟΥ	93
5.1.2.2. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΒΕΡΝΙΚΟΧΡΩΜΑΤΟΣ	94
5.1.2.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Cr ΣΤΗΝ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΛΙΝΕΛΑΙΟΥ	95
5.1.2.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Cr ΣΤΗΝ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΗ ΤΟΥΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ	98
5.2. ΧΡΩΜΑΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Co	99
5.2.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	99
5.2.2. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	100

5.2.2.1. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΝΕΡΟΥ	100
5.2.2.2. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΒΕΡΝΙΚΟΧΡΩΜΑΤΟΣ	101
5.2.2.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ, ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Co ΣΤΗΝ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΛΙΝΕΛΑΙΟΥ	102
5.2.2.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ, ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Co ΣΤΗΝ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΗ ΤΟΥΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ	105
6. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΓΥΑΛΙ	107
6.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ	107
6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	113
6.2.1. ΔΟΚΙΜΙΑ ΓΥΑΛΙΟΥ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΑ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ Cr	113
6.2.1.1. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	116
6.2.1.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΨΗΣΗΣ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΣΥΝΘΛΙΨΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΓΥΑΛΙΟΥ	123
6.2.1.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΣΥΝΘΛΙΨΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΓΥΑΛΙΟΥ	125
6.2.2. ΔΟΚΙΜΙΑ ΓΥΑΛΙΟΥ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΑ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ Co	127
6.2.2.1. ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)	130
6.2.2.2. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	133
6.2.2.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΨΗΣΗΣ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΣΥΝΘΛΙΨΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΓΥΑΛΙΟΥ	137

6.2.2.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΣΥΝΘΛΙΨΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΓΥΑΛΙΟΥ	138
6.2.2.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΨΗΣΗΣ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΣΥΝΘΛΙΨΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΓΥΑΛΙΟΥ	139
7. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΣΜΑΛΤΟ	140
7.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΜΑΛΤΟΥ	140
7.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	141
7.2.1. ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΔΙΑΦΑΝΟΥΣ ΣΜΑΛΤΟ	141
7.2.2. ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΓΑΛΑΚΤΕΡΟΥ ΣΜΑΛΤΟ	150
8. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ	156
8.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	156
8.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	159
8.2.1. ΔΟΚΙΜΙΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΑ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ Cr	159
8.2.1.1. ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)	161
8.2.1.2. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	163
8.2.1.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	172
8.2.1.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	174
8.2.1.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	176
8.2.2. ΔΟΚΙΜΙΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΑ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ Co	178
8.2.2.1. ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)	180

8.2.2.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	183
8.2.2.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	185
8.2.2.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	186
8.2.2.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	187
9. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ (PE)	189
9.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ	189
9.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (c), ΓΩΝΙΑΣ ΑΠΟΧΡΩΣΗΣ (H) ΚΑΙ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ (E) ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ	192
9.3. ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΚΑΜΨΗ	192
9.4. ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΤΜΗΣΗ	194
10. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ (PP)	195
10.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ	195
10.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (c), ΓΩΝΙΑΣ ΑΠΟΧΡΩΣΗΣ (H) ΚΑΙ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ (E) ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ	196
10.3. ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΚΑΜΨΗ	196
10.4. ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΤΜΗΣΗ	198
11. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	200
11.1. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ ΧΡΩΜΙΟΥ ΒΑΣΕΩΣ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ ΣΕ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ, ΓΥΑΛΙ ΚΑΙ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ	200
11.2. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΒΑΣΕΩΣ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ ΣΕ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ, ΓΥΑΛΙ ΚΑΙ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ	203

11.3. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΒΑΣΕΩΣ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ ΣΕ ΔΙΑΦΑΝΕΣ ΣΜΑΛΤΟ, ΓΑΛΑΚΤΕΡΟ ΣΜΑΛΤΟ, ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΚΑΙ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ	207
12. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ	209
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	210
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ, ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	216

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΠΕΡΙΛΗΠΤΙΚΗ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΜΕΡΙΚΩΝ ΣΗΜΑΝΤΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

Η παρουσία των ανόργανων πιγμένων είναι αισθητή από τα προϊστορικά χρόνια. Περίπου πριν από εξήντα χιλιάδες χρόνια, στην Εποχή των Παγετώνων, η φυσική ώχρα (κίτρινη: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ή κόκκινη: Fe_2O_3 , Εικόνα 1.1) χρησιμοποιείτο ως υλικό χρωματισμού.



ΕΙΚΟΝΑ 1.1: Κόκκινη ώχρα [1]

Πριν από τριάντα χιλιάδες χρόνια, οι Παλαιολιθικοί άνθρωποι της Νότιας Γαλλίας, της Βόρειας Ισπανίας και της Βόρειας Αφρικής ζωγράφιζαν τους τοίχους των σπηλαίων που ζούσαν χρησιμοποιώντας κάρβουνο, ώχρα, καφέ μαγγάνιο και λάσπη. Γύρω στο 2000 π.Χ. η φυσική ώχρα, μερικές φορές, θερμαινόταν στη φωτιά, με προσθήκη μεταλλευμάτων μαγγανίου και έτσι παράγονταν πιγμένα με κόκκινο, βιολετί και μαύρο χρώμα, οι οποίες χρησιμοποιούνταν στην αγγειοπλαστική.



(α)



(β)

ΕΙΚΟΝΑ 1.2: (α) Θειώδες αρσενικό [2] και (β) Μαλαχίτης [3]

Τα πρώτα πιγμένα που παρήχθησαν με κίτρινο χρώμα ήταν το θειώδες αρσενικό (Naples, Εικόνα 1.2α) και το αντιμόνιο του μολύβδου, ενώ τα πρώτα πιγμένα μπλε χρώματος ήταν το λουλακί (lapis lazuli), το

«Αιγυπτιακό γαλάζιο» και το σπινέλιο κοβαλτίου-αλουμινίου (τεχνητό lapis lazuli). Τη θέση των πρώτων πράσινων πιγμέντων κατέχουν το Terra Verte, ο μαλαχίτης (Εικόνα 1.2β) και το συνθετικά παρασκευασμένο υδροχλώριο του χαλκού. Συγκεκριμένα, οι Χαλδαίοι χρησιμοποιούσαν ευρέως χρωματισμένα σμάλτα για την διακόσμηση των πλίνθων. Ο ασβεστίτης, μερικές φάσεις της θειώδη άσβεστου και ο καολινίτης αποτελούσαν κάποιες από τις λευκές χρωστικές που χρησιμοποιούσαν εκείνη την εποχή.



ΕΙΚΟΝΑ 1.3: Διακοσμητικό στοιχείο χρωματισμένο με Αιγυπτιακό Γαλάζιο. [4]

Στην Αίγυπτο και στην Βαβυλώνα οι χρωστικές, το σμάλτο, οι ύαλοι και οι τεχνικές χρωματισμού τους γνώρισαν μεγάλη εξέλιξη. Τρανταχτό παράδειγμα αποτελεί η χρωστική «Αιγυπτιακό γαλάζιο» (Εικόνα 1.3), μία χρωστική πυριτικής βάσης με προσμίξεις χαλκού και ασβεστίου. Ως μαύρα πιγμέντα χρησιμοποιούνταν το θειώδες αντιμόνιο και ο θειώδης μόλυβδος, ως κόκκινο πιγμέντο ο θειώδης υδράργυρος, ενώ το θρυμματισμένο γυαλί κοβαλτίου και το οξείδιο του αλουμινίου με κοβάλτιο ως μπλε πιγμέντα.

Σύμφωνα με τον Πλούτωνα, οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι συνετέλεσαν ελάχιστα στην εξέλιξη νέων πιγμέντων. Ο Πλίνιος (23 – 79 μ.Χ.) περιγράφει στα γραπτά του χρωστικές όπως το κόκκινο θειώδες αρσενικό ($\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$, realgar, Εικόνα 1.4α), τον κόκκινο και λευκό μόλυβδο, μία πράσινη χρωστική που παράγεται από την οξείδωση του χαλκού με οξικό οξύ (verdigris, Εικόνα 1.4β), και χρωστικές που εμποτιζόνταν με θειώδες αλουμίνιο του καλίου ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, alum). Ως λευκές χρωστικές χρησιμοποιούνταν διάφοροι τύποι λάσπης και κιμωλίας.



(α)



(β)

ΕΙΚΟΝΑ 1.4: (α) κρύσταλλοι κόκκινου θειώδους αρσενικού [5] και (β) Το χρώμα του Αγάλματος της Ελευθερίας στις Η.Π.Α., λόγω οξειδωσης, έχει αποκτήσει το χρώμα «Verdigris» [6]

Από την Εποχή της Μετανάστευσης των ανθρώπων (4^ο – 6^ο αιώνα μ.Χ.) έως το τέλος του Μεσαίωνα η ανάπτυξη της παλέτας των χρωστικών υλικών σημείωσε ύφεση. Οι μόνες ανακαλύψεις που πραγματοποιήθηκαν εκείνη τη περίοδο ήταν η επαναφορά στο προσκήνιο του κίτρινου αντιμονίου του μολύβδου και οι βαφικές ύλες για υφάσματα που ανακαλύφθηκαν στην Ανατολή.

Στις αρχές της Εποχής της Αναγέννησης ξανάνθισε ο τομέας της ανάπτυξης των πιγμέντων με την παρουσίαση της καρμίνης (χρωστική με βαθύ κόκκινο χρώμα) από τους Ισπανούς στο Μεξικό. Στην Ευρώπη εκείνη την περίοδο αναπτύχθηκαν διάφοροι τύποι σμάλτου, ύαλοι μπλε χρώματος που περιείχαν κοβάλτιο και ένα έντονα κίτρινο πιγμέντο που προερχόταν από την απόσταση του κάρδαμου (safflor).

Η βιομηχανία χρωστικών έκανε την εμφάνιση της τον 18^ο αιώνα με παράγωγα όπως τα πιγμέντα «Μπλε του Βερολίνου» (1704), το οποίο είναι φερριτικής βάσης ($\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$), «Μπλε του κοβαλτίου» (1777) και «Κίτρινο του χρωμίου» (1778). Τον 19^ο αιώνα αναπτύχθηκαν ταχύτητα τα πιγμέντα κοβαλτίου, καδμίου, οξειδίων του σιδήρου και οξειδίων του χρωμίου. Τον 20^ο αιώνα τα πιγμέντα χρησιμοποιούνταν όλο και περισσότερο ως θέμα προς επιστημονική έρευνα.



ΕΙΚΟΝΑ 1.5: Αυτοκίνητο με μεταλλικό πράσινο χρώμα [7]

Τις τελευταίες δεκαετίες εμφανίστηκαν στην αγορά των χρωμάτων τα συνθετικά πιγμέντα «κόκκινο του καδμίου», «μπλε του μαγγανίου», «κόκκινο του μολύβδου» και εκείνα που περιέχουν οξειδία και βισμούθιο. Επίσης παράχθηκαν λευκά πιγμέντα διοξειδίου του τιτανίου με ανατάσιο, καθώς και πιγμέντα που προσδίδουν μεταλλική (Εικόνα 1.5) ή περλέ αίσθηση και διάφορα άλλα είδη εφέ. Τέλος σημαντική είναι η ανάπτυξη πιγμένων βάσεως βολλαστονίτη ή άλλων πυριτικών υλικών. [8]

2. Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

Η απορρόφηση συγκεκριμένων μηκών κύματος του λευκού φωτός έχει ως αποτέλεσμα το χρωμάτισμα της επιφάνειας λόγω της αντανάκλασης των υπολοίπων μηκών κύματος. Το χρώμα είναι η ιδιότητα που εμφανίζεται κατά την απορρόφηση ενός ή πολλών μηκών κύματος αλλά είναι δύσκολο να προσδιορισθεί ποσοτικά. Το πρώτο σύστημα μέτρησης χρώματος ήταν το σύστημα «Munsell», το οποίο εμφανίστηκε το 1915 και από τότε έχει εξελιχθεί.

Ένα πιο αντικειμενικό σύστημα λειτουργεί με βάση το αν ταιριάζουν τα χρώματα με συνδυασμένες χρωματικές ακτίνες που προέρχονται από πρότυπες πηγές και χρησιμοποιούν πρότυπο παρατηρητή. Αυτό το σύστημα μετατρέπει την περιγραφή του χρώματος σε ένα σετ ποσοτικών παραμέτρων, που ονομάζονται «tristimulus» μεγέθη (τριαδικό σύστημα), κατάλληλα για χρήση σε υπολογιστή.

Το χρώμα ενός υλικού επηρεάζεται όχι μόνο από τη κρυσταλλική δομή αλλά και τη φύση των ιόντων του, όπως:

- Ιόντα γεμάτου φλοιού
- Ιόντα κούφιου φλοιού
- Ενώσεις όπου τα μέταλλα εμφανίζονται με δύο διαφορετικά σθένη
- Άχρωμες ουσίες, που χρωματίζονται από προσμίξεις.

Χρώμα μπορεί να προκληθεί από διάφορα μόρια ή προσθήκες ιόντων, που απορροφούν διαφορετικά μήκη κύματος, προσδίδοντας διαφορετικά χρώματα στο υλικό, αλλά και από εσωτερικής φύσεως κρυσταλλικές ατέλειες, που καθορίζονται από την παρουσία κενών και από την ανάμιξη ατόμων και ιόντων [9].

Τα χρώματα των χρωστικών προσδιορίζονται με ηλεκτρονική μεταφορά, που συνοδεύεται από μεταφορά φορτίου ή από ηλεκτρονική μεταφορά από το επίπεδο D1 προς το επίπεδο D-D.

Λόγω της μεταφοράς φορτίου, τα φάσματα απορρόφησης προκαλούνται από ηλεκτρονική μεταφορά από υποκατάστατο συμπλόκου σε μεταλλικό ιόν (όπως σε μερικές χρωστικές, τα φάσματα

απορρόφησής τους ξεκινούν από την ορατή περιοχή φάσματος και εκτείνονται στην περιοχή υπεριώθρων). Αφού το δυναμικό μεταφοράς φορτίου εξαρτάται από τις ενδοατομικές και τις ενδοϊοντικές αποστάσεις, η κρυσταλλική δομή μια ουσίας επηρεάζει, σε μεγάλο βαθμό, το φάσμα απορρόφησης, που προκύπτει από τη μεταφορά φορτίου. Έτσι το χρώμα των χρωστικών ουσιών εξαρτάται από:

- Τη χημική σύνθεση
- Την κρυσταλλική δομή
- Τη φύση των ιόντων

Πολύ συχνά στην καθημερινή πρακτική χρησιμοποιούνται καθαρά οξειδία ως χρωστικές, αλλά σε αυτή την περίπτωση αναφέρεται μόνο ένα στενό φάσμα χρώματος. Γι' αυτό από το τέλος του 19^{ου} αιώνα, άρχισαν να παρασκευάζονται τεχνητές χρωστικές ενώσεις, οξειδία, νιτρίδια κ.α., που προσέγγιζαν τα έγχρωμα φυσικά ορυκτά.

Η σύνθεση σύγχρονων ανόργανων χρωστικών γίνεται με βάση διάφορα κρυσταλλικά συστατικά. Αυτά προσδίδουν σταθερότητα και αντοχή σε έντονα δραστικά περιβάλλοντα και μεσαίες και υψηλές θερμοκρασίες της παραγωγικής διαδικασίας, υποβοηθώντας την τήξη του σμάλτου (όπου συνήθως είναι ανακατεμένες οι χρωστικές ενώσεις) και την επικάλυψη των κεραμικών πλακιδίων με σμάλτο. Τέτοια υλικά είναι:

- Αλουμίνιο-μαγνήσιο σπινέλλιοι MgO, Al_2O_3 , ($T_{\text{τήξης}} = 2120 \text{ }^\circ K$)
- Ζιρκόνιο $ZrO_2 \cdot SiO_2$, ($T_{\text{τήξης}} = 2020 \text{ }^\circ K$)
- Γρανίτης $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, ($T_{\text{τήξης}} = 1490 \text{ }^\circ K$)
- Βιλλεμίτης $2ZnO \cdot SiO_2$, ($T_{\text{τήξης}} = 1770 \text{ }^\circ K$)

Εάν στην κρυσταλλική δομή αυτών των ενώσεων υπάρχουν ιόντα μεταβατικών μετάλλων (Co, Ni, Cu, Ag, Au, Mn, Fe, V, Cr, Mo, Bi, Sb, Ge, Se, Ti) τότε οι κρύσταλλοι αποκτούν χαρακτηριστικά χρώματα. Αυτό σημαίνει ότι το χρώμα των περισσότερων ορυκτών, τεχνητών και φυσικών, συνδέεται με την ύπαρξη στη σύνθεση τους, στοιχείων που έχουν ηλεκτρόνια στην d και f υποστοιβάδα.

Η ιδιαιτερότητα στη δομή των ατόμων των στοιχείων αυτών οφείλεται στις κενές υποστοιβάδες που δημιουργούνται από την ηλεκτρονιακή μετάπτωση λόγω της ενέργειας που προσφέρεται από το φως. Όσο αυξάνεται η ασυμμετρία στη δομή των υποστοιβάδων τόσο αυξάνεται η ένταση του χρώματος. Έτσι τα πιο λαμπερά χρώματα ανήκουν σε ενώσεις των στοιχείων μετάπτωσης Cr, Mn, Fe, Ni, Co, V.

Το πέρασμα των έγχρωμων οξειδίων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα της μήτρας γίνεται μέσω αντιδράσεων ανάμεσα σε στερεά, σε υψηλές θερμοκρασίες και περιλαμβάνει τα εξής στάδια: γένεση ατελειών, διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος, διάλυση των στερεών,

ανοικοδόμηση λόγω πολυμορφισμού, διάχυση, επίστρωση, ανακρυστάλλωση, χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρχικών ενώσεων [10, 11].

Για να γίνει κατανοητή η σημασία της χημικής σύστασης και άλλων παραγόντων στις ιδιότητες χρωστικών ενώσεων εξετάζεται το «Αιγυπτιακό Γαλάζιο» χρώμα (Εικόνα 2.1), ένα από τα πλέον διαδεδομένα της αρχαιότητας.



EIKONA 2.1: Το πιγμέντο «Αιγυπτιακό Γαλάζιο» [12]

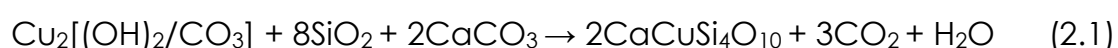
Το «Αιγυπτιακό Γαλάζιο» είναι μία συνθετική χρωστική ουσία, που τη χρησιμοποιείτο στην αρχαία Αίγυπτο από την Τέταρτη Δυναστεία του Παλαιού Βασιλείου (2600-2480 π.Χ.). Η παραγωγή της χρωστικής, που αποτελείτο από $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, από διάφορα ποσά βολλαστονίτη, CaSiO_3 , από γυαλί πλούσιο σε χαλκό, από οξειδία του χαλκού, Cu_2O ή CuO , γινόταν με θέρμανση των συστατικών που περιείχαν χαλκό μαζί με ασβέστη και άμμο της ερήμου. Για να επιτευχθούν χαμηλές θερμοκρασίες τήξεως, κάτω από τους 742°C , προστίθεντο φυτικές στάχτες.

Οι υψηλής ποιότητας χρωστικές, που συλλέχθηκαν από μνημεία της Πέμπτης δυναστείας (2480-2320 π.Χ.) υποδηλώνουν ότι το αιγυπτιακό γαλάζιο πρωτοεμφανίστηκε στις αρχές των δυναστειακών εποχών ή μπορεί και στις προδυναστειακές εποχές. Κατά τη διάρκεια της 18ης Δυναστείας (1490-1436 π.Χ.), είναι πιθανόν να χρησιμοποιήθηκαν ρινίσματα μπρούντζου σαν ένα από τα βασικά συστατικά, γεγονός το οποίο υποδήλωσε τεχνολογική καινοτομία. Αυτή η καινούρια μέθοδος εφαρμόστηκε έως και την Ρωμαϊκή Εποχή [13].

Από το τέλος του 19ου αιώνα και προς τις αρχές του 20ου αιώνα, πολλοί ερευνητές ξεκίνησαν να αναλύουν και να συνθέτουν αυτή τη χρωστική, εξερευνώντας την επίδραση της θερμοκρασίας έψησης, της σύστασης και της χημικής δομής. Με τη χρήση των ακτινών Χ έγινε χημική ανάλυση στο Αιγυπτιακό γαλάζιο και έδειξε ότι αποτελείται από $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ και ότι είναι ίδιο με το μεταλλικό cuprorivaite που ανακάλυψε ο Minguzzi στη λάβα του Βεζούβιου το 1938.

Η σύνθεση της χρωστικής «caeruleum», που περιγράφηκε από τον Βιτρούβιο στο De Architectura το 1^ο αιώνα π.Χ., πραγματοποιήθηκε με τη θέρμανση μίγματος που αποτελείτο από πυριτική άμμο, ασβέστιο, συστατικά που περιέχουν χαλκό, όπως μέταλλα ή ρινίσματα μπρούντζου, και σόδα ή στάχτη φυτών. Ο Βιτρούβιος δεν ανέφερε το ανθρακικό ασβέστιο σαν συστατικό του Αιγυπτιακού γαλάζιου, ίσως επειδή η άμμος που χρησιμοποιείτο να περιείχε την κατάλληλη ποσότητα ασβεστίου. Το Μεσαίωνα, όποιοι αντέγραψαν τη συνταγή για το Αιγυπτιακό γαλάζιο δεν ανέφεραν ότι ο ασβέστης είναι ένα από τα βασικά συστατικά του και συνεπώς, η σύνθεση του Αιγυπτιακού γαλάζιου δεν ήταν πλέον εφικτή. Αυτή είναι ίσως και η αιτία που το Αιγυπτιακό γαλάζιο σταμάτησε να χρησιμοποιείται στους πίνακες του Μεσαίωνα και της Αναγέννησης, αλλά η κύρια αιτία ήταν η παρακμή της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, που είχε σαν συνέπεια να χαθούν η γνώση και οι τεχνολογίες μέχρι εκείνη την εποχή [14].

Στα νεότερα χρόνια, η πρώτη σύνθεση της χρωστικής πραγματοποιήθηκε από τον Laurie το 1914. Ο Laurie έδωσε μεγάλη προσοχή στην επίδραση της θερμοκρασίας στην παρασκευή του Αιγυπτιακού γαλάζιου. Πρόσφατα, οι Bayer, Wiedemann και Ullrich απέδειξαν ότι το Αιγυπτιακό γαλάζιο είναι ασταθές πάνω από τους 1050°C, άρα οι αρχαίοι Αιγύπτιοι πρέπει να έφτιαξαν τη χρωστική σε θερμοκρασίες κάτω των 1050°C. Γενικά το Αιγυπτιακό γαλάζιο μπορούσε να παρασκευασθεί από τη θέρμανση ενός μίγματος ανθρακικού χαλκού (μαλαχίτης), πυρίτιο (άμμο χαλαζία) και ασβέστιο σε αναλογίες σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση (2.1):



μαλαχίτης + πυρίτιο + ασβέστης → cuprorivaite

Αυτή η συνταγή είναι ευρέως αποδεκτή ως ένας από τους τρόπους παρασκευής του αιγυπτιακού γαλάζιου στα αρχαία χρόνια. Δεν υπάρχουν όμως αποδεικτικά στοιχεία ότι αυτή καθεαυτή ήταν η συνταγή που χρησιμοποιούσαν [15].

Στη τελική του κατάσταση το Αιγυπτιακό γαλάζιο αποτελείται από ορθογώνιους μπλε κρυστάλλους σε συνδυασμό με χαλαζία που δεν αντέδρασε και λίγο γυαλί. Από την ανάλυση διαφόρων δειγμάτων προερχόμενα από την Αίγυπτο και από αλλού, βρέθηκε ότι το ποσοτικό ποσοστό των υλικών που χρησιμοποιούσαν για την παραγωγή του αιγυπτιακού γαλάζιου στην αρχαιότητα ήταν συνήθως η εξής (Tite,

Bimson και Cowell 1987): 60-70% πυρίτιο (SiO_2), 7-15% οξείδιο του ασβεστίου (CaO), 10-20% οξείδιο του χαλκού (CuO).

Θεωρητικά, για να παρασκευασθεί το Αιγυπτιακό γαλάζιο χωρίς προσμίξεις, δηλαδή να αποτελείται μόνο από μπλε κρυστάλλους θα έπρεπε να χρησιμοποιηθούν οι ακόλουθες ποσότητες (Tite, Bimson και Cowell 1987): 64% πυρίτιο (SiO_2), 15% οξείδιο του ασβεστίου (CaO), 21% οξείδιο του χαλκού (CuO).

Όμως κανένα από τα υπό ανάλυση δείγματα, από την αρχαιότητα, δεν φτιάχτηκαν από αυτή τη σύσταση, καθώς βρέθηκε σε περίσσεια πυρίτιο μαζί με περίσσεια CaO ή CuO (Tite, Bimson και Cowell 1984). Δεν είναι ξεκάθαρο αν οι κατασκευαστές εκείνης της εποχής γνώριζαν για την ύπαρξη περίσσειας πυριτίου στο τελικό προϊόν και αν χρησιμοποιούσαν συγκεκριμένες ποσοτικές αναλογίες για να πετύχουν αυτή τη περίσσεια.

Από την άλλη, αποδείχτηκε ότι η διακύμανση της ποσότητας του αλκαλίου στα δείγματα ήταν μία εσκεμμένη πράξη εκ μέρους των αρχαίων παρασκευαστών, εφόσον με αυτή τη διακύμανση μπορούσαν και επηρέαζαν άμεσα τη δομή και τη σκληρότητα του τελικού προϊόντος. Αυτό συμβαίνει γιατί με την αύξηση του αλκαλίου, υπάρχουν στο Αιγυπτιακό γαλάζιο περισσότερα μόρια χαλαζία τα οποία δεν έχουν αντιδράσει και τα οποία εισβάλλουν στο κρυσταλλικό του πλέγμα με αποτέλεσμα η δομή του τελικού προϊόντος να είναι πιο σκληρή (Tite, Bimson και Cowell 1987). Ανάλογα με την σκληρότητα του τελικού προϊόντος το χρησιμοποιούσαν για διαφορετικούς σκοπούς.

Επιπρόσθετα, σημαντικό ρόλο στη δομή του αιγυπτιακού γαλάζιου, όσον αφορά την τραχύτητα και την ποιότητα της χρωστικής, κυρίαρχο ρόλο έπαιζε ο τρόπος με τον οποίο παρασκευαζόταν. Για να αποκτηθεί λεπτής δομής χρωστική, η διαδικασία περιελάμβανε δυο στάδια έτσι ώστε να κατανεμηθούν ομοιόμορφα οι κρύσταλλοι. Αρχικά θερμαίνονταν τα συστατικά και γινόταν παραλαβή ενός προϊόντος με ακατάστατη δομή. Το προϊόν αυτό τριβόταν και προστίθετο νερό. Η πάστα που σχηματιζόταν αναδιαμορφωνόταν και αναθερμαίνονταν σε θερμοκρασίες μεταξύ 850 και 950°C για μία ώρα. Είναι πιθανόν η διαδικασία αυτή να γινόταν με σκοπό τη παραλαβή της πάστας για τη παρασκευή μικρών αντικειμένων [16].

Υπάρχει μία γενική συμφωνία όσον αφορά τη θερμοκρασία που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία του Αιγυπτιακού γαλάζιου και είναι ανάμεσα στους 850 και 950°C. Πάνω από τους 1000°C σχηματίζονται πράσινα συσσωματώματα και η χρωστική αποσυντίθεται.

Ένας πιο πρόσφατος τρόπος παρασκευής του Αιγυπτιακού γαλάζιου είναι ο εξής: Αναμιγνύονται 20g Na_2CO_3 με 20g K_2CO_3 και

προστίθενται 2.5g CaCO₃, 2g CuO και 6g SiO₂. Το μίγμα στη συνέχεια αλέθεται σε γουδί από αχάτι για να γίνει ομοιόμορφο και μετά μεταφέρεται στο φούρνο μέσα σε κεραμικά δοχεία από «terracotta» για τρεις ώρες στους 860°C [17].

Το 1995 οι διακεκριμένοι επιστήμονες, Baydeldinova, T. Chernoglazova, G. Xanthopoulou και G.I. Ksandorulo δημιούργησαν μία πατέντα για την παρασκευή συνθετικών ανόργανων χρωστικών ουσιών (Patent 2245, Kazakhstan, Patent of Russia 95103880) αναμιγνύοντας και θερμαίνοντας βολλαστονίτη (CaSiO₃), ανθρακική σόδα (Na₂CO₃) και οξειδία μετάλλων, όπως είχαν κάνει παρόμοια και οι αρχαίοι Αιγύπτιοι με το Αιγυπτιακό γαλάζιο.

2.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

2.1.1. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΣΤΙΣ ΚΑΙΡΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ (WEATHER STABILITY)

Για εξωτερικές χρήσεις, η καταλληλότητα των χρωστικών θα πρέπει να αξιολογείται με βάση τις αντοχές τους στις διάφορες συνθήκες του περιβάλλοντος, όπως το αλάτι από την θάλασσα, τα αέρια απόβλητα από τις βιομηχανικές ζώνες, καθώς και τα χαμηλά όρια υγρασίας των ερήμων. Οι χρωστικές που είναι ανθεκτικές στις καιρικές συνθήκες είναι συνήθως σταθερές και στο να μην αλλάζουν χρώμα μετά από μεγάλη έκθεση στο φως.

Η επιλογή των χρωστικών γίνεται με βάση:

- Τη συγκέντρωση της χρωστικής ουσίας
- Τον τύπο του συνδετικού υλικού
- Την παρουσία οξειδίου του τιτανίου, το οποίο τυπικά επιταχύνει τη μείωση της έντασης του χρώματος.
- Τη συγκέντρωση και τον τύπο των σταθεροποιητών φωτός που χρησιμοποιούνται.

Η επίδοση της χρωστικής ουσίας μπορεί επίσης να επηρεαστεί από την επιφάνεια του υλικού που χρωματίζεται καθώς και από την θερμική κατεργασία που έχει υποστεί.

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος για να μετρηθεί η αντοχή των χρωστικών στις περιβαλλοντικές συνθήκες είναι συσκευές επιτάχυνσης γήρανσης που σε συνδυασμό με μία λάμπα xenon, επιταχύνουν τα αποτελέσματα. Η κλίμακα στην οποία μετριέται η σταθερότητα είναι σε μεγέθη από 1 έως 5 Gray Scale, όπου το 5 σημαίνει ότι δεν έχει επέλθει αλλαγή στο χρώμα, ενώ το 1 σοβαρή αλλαγή [18].

2.1.2. ANTOXH STH ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (HEAT RESISTANCE)

Σε υψηλές θερμοκρασίες μερικές χρωστικές ουσίες διαλύονται εύκολα και έτσι προκύπτουν οι αποχρώσεις. Χρωστικές που σε συγκεκριμένη θερμοκρασία έχουν ικανοποιητικό αποτέλεσμα, σε ελάχιστη αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να είναι ακατάλληλες.

Επίσης λόγω των μεγάλων θερμοκρασιών υπάρχει περίπτωση η χημική δομή των χρωστικών να μην παραμένει σταθερή, καθώς επίσης αλλαγές μπορεί να επέλθουν και στην κρυσταλλική δομή τους. Οι χρωστικές που έχουν ολοκληρωμένη κρυσταλλική δομή είναι πιο ανθεκτικές στις υψηλές θερμοκρασίες από εκείνες που έχουν πολυμορφική δομή. Τυπικά οι περισσότερες χρωστικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι θερμικά σταθερές εκτός από το κίτρινο οξείδιο του σιδήρου, που χάνει νερό από τους κρυστάλλους σε υψηλές θερμοκρασίες [19].

2.1.3. ANTOXH STO ΦΩΣ (LIGHT FASTNESS)

Ένα όμορφο χρώμα δεν αξίζει αν δεν είναι σταθερό και δεν έχει διάρκεια. Επομένως βασική ιδιότητα των χρωστικών είναι η αντίσταση στο φως, δηλαδή να έχει η χρωστική την ικανότητα να μην αλλάζει χρώμα έπειτα από μακροχρόνια έκθεσή της στον ήλιο.

Η αντίσταση στο φως μιας χρωστικής ουσίας καθορίζεται από την δομή των μορίων της. Κάποια μόρια χωρίζονται ή αλλάζουν σχήμα μετά από έκθεση στο φως, με αποτέλεσμα την αλλαγή του χρώματος. Οι περισσότερες ανόργανες συνθετικές χρωστικές ουσίες δεν αλλάζουν χρώμα λόγω του φωτός, αλλά ελάχιστες είτε σκουραίνουν είτε ξεθωριάζουν [20].

2.1.4. ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ (TRANSPARENCY)

Συνήθως η διαπερατότητα επιτυγχάνεται μειώνοντας το μέγεθος των κόκκων της χρωστικής ένωσης όσο το περισσότερο δυνατό. Για παράδειγμα, οι χρωστικές που περιέχουν οξείδια του σιδήρου (μαύρο ή κόκκινο) μπορεί να είναι ή αδιαφανή ή διαπερατά όταν το μέγεθος των κόκκων είναι εξαιρετικά μικρός. Η διαπερατή ποικιλία είναι μία πολύ σημαντική ομάδα ανόργανων χρωστικών εφόσον χρησιμοποιούνται για μεταλλικά τελειώματα, όπου τα υψηλά επίπεδα διαπερατότητας προσδίδουν ένα ελκυστικό αποτέλεσμα, ενώ η αντοχή τους στις καιρικές συνθήκες βελτιώνουν τις επιδόσεις των χρωστικών με τις οποίες συνδυάζονται.

Η διαδικασία διασποράς της χρωστικής μπορεί να επηρεάσει τη διαπερατότητα, εφόσον κατά τη διάρκειά της μπορεί να δημιουργηθούν συσσωματώματα. Η καλή διασπορά (πόσο εύκολα μπορεί μία χρωστική ουσία να κατανεμηθεί ομοιόμορφα στο μέσο εφαρμογής της και πόση έκταση θα καταλάβει) θα αυξήσει τη διαπερατότητα.

Η διαπερατότητα μετριέται απλά, συγκρίνοντας το χρώμα με ένα μαύρο και ένα άσπρο πινάκα. Όσο πιο μεγάλη είναι η χρωματική διαφορά, τόσο πιο μεγάλη είναι η διαπερατότητα [21].

2.1.5. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΧΡΩΜΑΤΟΣ (COLOR STRENGTH)

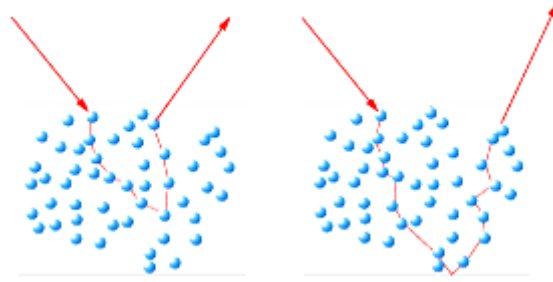
Αντοχή χρώματος ονομάζεται η ιδιότητα που δείχνει κατά πόσο μια χρωστική ουσία διατηρεί το χαρακτηριστικό της χρώμα όταν αναμιγνύεται με άλλες χρωστικές. Όσο μεγαλύτερη είναι η αντοχή του χρώματος, τόσο λιγότερη ποσότητα χρωστικής ουσίας χρειάζεται για να καταφέρει μία στάνταρ απόχρωση.

Η χημική δομή είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή του χρώματος. Οι ανόργανες χρωστικές που περιέχουν μέταλλα με δύο διαφορετικά σθένη, εμφανίζουν μεγάλη αντοχή χρώματος. Σε αντίθεση, αυτές που περιέχουν ένα κατιόν παγιδευμένο στο κρυσταλλικό τους πλέγμα χρωματίζονται αδρά.

Επίσης το μέγεθος του κόκκου επηρεάζει την αντοχή του χρώματος της χρωστικής ουσίας. Όσο μικρότερος είναι ο κόκκος, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντοχή του χρώματος. Οι συνθήκες παραγωγής των χρωστικών είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει το μέγεθος των κόκκων. Οι παραγωγοί των χρωστικών μπορούν να μειώσουν το μέγεθος των κόκκων προλαμβάνοντας την ανάπτυξη κρυστάλλων κατά τη διάρκεια της σύνθεσης και επίσης μπορούν να αυξήσουν την αντοχή του χρώματος πραγματοποιώντας αποδοτική διασπορά [22].

2.1.6. ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΗ ΔΥΝΑΜΗ (OPACITY)

Δύναμη επικάλυψης είναι η ικανότητα μίας χρωστικής ουσίας να καλύπτει μία επιφάνεια. Εξαρτάται από την ικανότητα της χρωστικής να απορροφά και να σκεδάζει το φως (Εικόνα 2.2). Φυσικά η συγκέντρωση της χρωστικής στο μέσο εφαρμογής της, καθώς και το πάχος του μέσου όπου έχει εφαρμοστεί η χρωστική παίζουν μεγάλο ρόλο, όπως και το είδος του χρώματος.



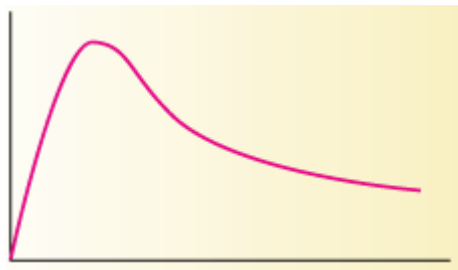
ΕΙΚΟΝΑ 2.2: Επικαλυπτική δύναμη καλή και φτωχή (αντίστοιχα)

Σκούρα, εμποτισμένα χρώματα, όπως τα μαύρα και τα σκούρα μπλε, απορροφούν το μεγαλύτερο μέρος του φωτός που πέφτει πάνω τους, ενώ τα κίτρινα όχι. Το διοξείδιο του τιτανίου δεν απορροφά σχεδόν καθόλου φως αλλά η ικανότητά του να σκεδάζει το φως διαβεβαιώνει ότι σε κατάλληλη συγκέντρωση, θα καλύψει την επιθυμητή επιφάνεια. Είναι κοινή λογική να συνδυάζονται χρωστικές ουσίες έτσι ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερο αποτέλεσμα.

Η επικαλυπτική δύναμη μιας ουσίας εξαρτάται από τον παράγοντα διάθλασης RI (refractive index) της χρωστικής και το μέσο που εφαρμόζεται. Οι ανόργανες χρωστικές ουσίες έχουν υψηλό δείκτη διάθλασης, επομένως οι περισσότερες από αυτές έχουν μεγάλη επικαλυπτική δύναμη.

Το μέγεθος των κόκκων μιας χρωστικής ουσίας και η κατανομή τους είναι ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει την επικαλυπτική δύναμη μια χρωστικής. Όσο μεγαλώνει το μέγεθος, η ικανότητα του κόκκου να σκεδάσει το φως αυξάνεται μέχρι ενός μέγιστου σημείου. Μετά η ικανότητα αυτή μειώνεται (Διάγραμμα 2.1). Αυτή η ικανότητα της σκέδασης του φωτός αυξάνει την επικαλυπτική δύναμη και ύστερα τη μειώνει σύμφωνα με τα παραπάνω.

ΣΚΕΔΑΣΗ



ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΟΚΚΩΝ

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.1: Διάγραμμα αναλογίας σκέδασης και μέγεθος κόκκων

Εφόσον ο παράγοντας διάθλασης δε μπορεί να αλλάξει, οι κατασκευαστές των χρωστικών ουσιών επηρεάζουν το μέγεθος των

κόκκων έτσι ώστε να έχουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. η κατανόηση της σημασίας της επιλογής του μεγέθους των κόκκων μιας χρωστικής ουσίας αποτελεί μία από τις πιο σοβαρές εξελίξεις στη βιομηχανία των χρωστικών τα τελευταία χρόνια [23, 24].

2.1.7. ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ (DISPERCITY)

Η ικανή και αποτελεσματική διασπορά είναι απαραίτητη για να επιτευχθεί η μέγιστη επικαλυπτική δύναμη, η καθαρότητα των αποχρώσεων και η λάμψη κατά την εφαρμογή των χρωστικών ουσιών [25].

2.1.8. ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΛΙΝΕΛΑΙΟΥ

Η ποσότητα λαδιού που χρειάζεται για να απορροφήσει μία χρωστική ουσία έτσι ώστε να δημιουργηθεί βαφή, ονομάζεται απορρόφηση λαδιού [26]. Η απορρόφηση λαδιού δεν εξαρτάται μόνο από το μέγεθος των κόκκων της χρωστικής, αλλά και από διάφορες φυσικές και χημικές ιδιότητες της χρωστικής αλλά και του συνδετικού υλικού. Γενικά μεγάλες ποσότητες λαδιού προκαλούν κιτρινίλα και καθυστέρηση στο στέγνωμα.

Η απορρόφηση λαδιού από μία χρωστική είναι ο αριθμός των γραμμαρίων λιναροσπορέλαιου που θα απορροφήσουν 100 γραμμάρια χρωστικής ουσίας. Το λάδι προστίθεται αργά στη χρωστική ουσία αναμειγνύοντας παράλληλα [27].

3. ΑΝΑΜΙΞΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΦΟΡΕΙΣ: ΥΑΛΟ, ΣΜΑΛΤΟ, ΠΟΛΥΜΕΡΗ

3.1. ΥΑΛΟΣ ΚΑΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ



ΕΙΚΟΝΑ 3.1: Χρωματισμένος ύαλος [28]

3.1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΑ ΒΑΣΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ

Ο όρος «γυαλί» αναφέρεται στα άμορφα υλικά που επιδεικνύουν υαλώδη μετάβαση. Έχει επικρατήσει, όμως, να ονομάζονται «γυαλιά» τα άμορφα υλικά που παρασκευάζονται από τήγμα μετά από ψύξη. Τα γυαλιά αποτελούν μια κατηγορία άμορφων υλικών, δηλαδή κάθε γυαλί είναι άμορφο, αλλά αντίστροφα, κάθε άμορφο στερεό δεν είναι απαραίτητα γυαλί. [29,30]

Τεχνητά γυαλιά εμφανίζονται γύρω στο 4000 π.Χ. στην Αίγυπτο και Μεσοποταμία με την παρουσία διακοσμητικών γυαλιών. Η επεξεργασία του γυαλιού, σαν τέχνη και τεχνολογία, ήταν γνωστή περίπου από το 15 π.Χ. αιώνα. Η επιστήμη του γυαλιού δεν παρουσιάζει έκτοτε περαιτέρω ανάπτυξη, μέχρι τις εργασίες του Faraday και αργότερα των Zeiss, Abbe και Scott, που το 1881 άρχισαν να αναπτύσσουν τα οπτικά γυαλιά. Μέχρι το 1900 οι επιστήμονες αυτοί είχαν χρησιμοποιήσει περίπου 54 στοιχεία σε πειράματα για σχηματισμό γυαλιού. Αν και μέχρι σήμερα έχουν δοκιμαστεί 74 στοιχεία για το σχηματισμό γυαλιού, το 99% κατά βάρος της συνολικής παραγωγής γυαλιού συνίσταται από τα τρία μεγάλα συστήματα, που είναι:

- Α) Σόδας (Na_2O) - Ασβέστου (CaO) – Πυριτίας (SiO_2)
- Β) Κρύσταλλο Μολύβδου (PbO-SiO_2)
- Γ) Μικρής διαστολής βοριοπυριτικό γυαλί ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$).

Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτό τον αιώνα αναπτύχθηκε μόνο το βοριοπυριτικό γυαλί, δείχνοντας έτσι τη δυναμική της ανάπτυξης που παρουσίασε διαχρονικά το σύστημα σόδας – ασβέστου – πυριτίας και την αδράνεια που παρατηρείται σε μεγάλες αλλαγές κατά τη μαζική παραγωγή αυτού του τύπου.

Αρχικά η υψηλή περιεκτικότητα σόδας στο σύστημα ήταν βασική, ώστε να παραχθεί το τήγμα σε ικανοποιητικά χαμηλές θερμοκρασίες. Αποτέλεσμα ήταν το παραγόμενο γυαλί να έχει μικρή αντοχή στη διάβρωση, δηλαδή μικρή ανθεκτικότητα και σχετικά χαμηλές αντοχές. Η παρουσία καμίνων με επένδυση πυρίμαχων αναβαθμισμένης ποιότητας, που περιείχαν μαγνησία και ζirkονία και η αυξημένη απόδοσή τους, επέτρεψαν τη μείωση στην περιεκτικότητα της σόδας και οδήγησαν στην παραγωγή γυαλιού με αυξημένη ανθεκτικότητα, καλύτερη αντοχή και επομένως ευρύτερες εφαρμογές. Περαιτέρω βελτιώσεις επιτεύχθηκαν με την προσθήκη 1-2 % Al_2O_3 . Τα πρότυπα δομής πρέπει να είναι ικανά να επεξηγήσουν τη δραματική επίδραση που μπορεί να έχει στις ιδιότητες του γυαλιού, η προσθήκη τόσο μικρών ποσοτήτων πρόσθετου. Μια άλλη ανάπτυξη ήταν η διαπίστωση, ότι μερική αντικατάσταση της σόδας από μαγνησία οδηγεί, σε μικρότερης

έκτασης υγροποίηση και καλύτερη «εξελαστική ικανότητα» των φύλλων γυαλιού, με λιγότερους κινδύνους να απομακρυνθεί από την υαλώδη φάση κατά την ανακρυστάλλωση.

Η ανάπτυξη υψηλών αντοχών σύνθετων υλικών, ενισχυμένων με ίνες, απαιτήσε την παρασκευή γυαλιών, από τα βασικά συστήματα, με υψηλούς δείκτες, που να μπορούν να τραβηχτούν σε ίνες. Στην πράξη, το τράβηγμα των ινών είναι δυνατό να γίνει μόνο σε μία συγκεκριμένη περιοχή ιξώδους. Από προσπάθειες που έγιναν στην περιοχή αυτή, έχουν προκύψει αρκετές γενικές αρχές, που αφορούν στη σύνθεση και στο δείκτη ελαστικότητας των βασικών γυαλιών.

Οι εξελίξεις αυτές παράλληλα με τις μεγάλες εξελίξεις στην επεξεργασία της επιφάνειας του γυαλιού, οδήγησαν στην αναβάθμιση των αντοχών και της ανθεκτικότητας. Το πόσο ανταγωνιστικό θα συνεχίσει να είναι το υλικό, είναι ένα ανοιχτό ερώτημα, από την άποψη των απαιτήσεων στη βιομηχανία ηλεκτρικών ειδών, για καλύτερη στεγανή σύνδεση γυαλιού με μέταλλα και για γυαλί που να μπορεί να ανθίσταται στην προσβολή ατμών μετάλλων σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης από τη βιομηχανία των οπτικών, για γυαλί υψηλού δείκτη ανάκλασης, που απαιτείται για την κατασκευή οπτικών ινών και από τη βιομηχανία κεραμικών, γενικά, για συνθέσεις κατάλληλες για υαλοκεραμικά. [31]

3.1.2. ΣΜΑΛΤΟ ΚΑΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ



ΕΙΚΟΝΑ 3.2: Πλακίδια με επικάλυψη σμάλτου διαφορετικών χρωμάτων [32]

Σμάλτο ονομάζεται η λεπτή επίστρωση τετηγμένου γυαλιού στην επιφάνεια ενός υλικού. Το σμάλτο προσδίδει στο υλικό στο οποίο εφαρμόζεται αδιαπερατότητα, χημική σταθερότητα, καλύτερες μηχανικές αντοχές και ομορφότερη εμφάνιση.

Επειδή το σμάλτο πρέπει να έχει την ικανότητα να εφαρμόζεται σε υλικά με διάφορες χημικές και φυσικές ιδιότητες, να χρησιμοποιείται σε διάφορες θερμοκρασίες, ανάλογα με το υλικό στο οποίο εφαρμόζεται, και να προσδίδει στο υλικό αυτό διάφορες ιδιότητες, ανάλογα με το σκοπό για τον οποίο θα χρησιμοποιηθεί το υλικό, υπάρχουν αμέτρητοι

διαφορετικοί συνδυασμοί στοιχείων για τη παραγωγή σμάλτων και για αυτό και είναι δύσκολη η κατηγοριοποίησή τους.

Παρόλα αυτά, η σύσταση των περισσότερων σμάλτων μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε ένα από τα παρακάτω συστήματα:

- Σμάλτα χαμηλού σημείου τήξεως: $RO-SiO_2$, όπου RO =κυρίως PbO ή συνδυασμός διάφορων αλκαλίων
- Σκληρότερα σμάλτα: $RO-Al_2O_3-SiO_2$ ή $RO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ όπου RO =συνδυασμός PbO , αλκαλίων, αλκαλικών γαιών
- Σμάλτα υψηλού σημείου τήξεως: $RO-Al_2O_3-SiO_2$ όπου RO =αλκαλικές γαίες.

Επίσης στους περισσότερους RO συνδυασμούς μπορεί να χρησιμοποιηθούν και άλλα οξείδια, όπως οξείδιο του ψευδαργύρου. [33]

3.1.3. ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΠΙΓΜΕΝΤΑ ΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟ ΓΥΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΣΜΑΛΤΟΥ

Από την αρχαιότητα είναι γνωστή η προσθήκη οξειδίων για το χρωματισμό των γυαλιών. Το αποκτηθέν χρώμα οφείλεται κυρίως στην οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου και στον αριθμό οξείδωσης του ιόντος που προσδίδει το χρώμα. Τέτοιου είδους ιόντα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.1):

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1: Ιόντα μετάπτωσης μετάλλων για χρωματισμό γυαλιών

Ιόν	Αριθμός ηλεκτρονίων στη d στοιβάδα	Χρώμα
Ti^{3+}	1	Μπλε-πράσινο
V^{3+}	2	Γκρι
V^{4+}	1	Μπλε
Cr^{3+}	3	Σκούρο πράσινο
Mn^{3+}	4	Μωβ
Fe^{3+}	5	Κίτρινο-καφέ
Fe^{2+}	6	Ανοιχτό μπλε ή πράσινο
Co^{3+}	6	Ροζ
Co^{2+}	7	Σκούρο μπλε
Ni^{2+}	8	Γκρι
Cu^{2+}	9	Ανοιχτό μπλε

Στη συνέχεια παρατίθενται τα κολλοειδή χρώματα που χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό των γυαλιών και των σμάλτων (colloidal precipitation colors, Πίνακας 3.2):

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2: Κολλοειδή χρώματα (colloidal precipitation colors)

Κρύσταλλοι	Χρώμα
Au	Χρυσό
Ag	Γκρι
Cu	Κόκκινο
CdS	Κίτρινο
Cd(S,Se)	Κόκκινο, πορτοκαλί

3.1.3.1. ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ ΓΙΑ ΓΥΑΛΙ ΚΑΙ ΣΜΑΛΤΟ

Οι χρωστικές προς χρήση χρωματισμού γυαλιού και σμάλτου πρέπει να έχουν μεγάλη θερμική αντοχή και χημική σταθερότητα έτσι ώστε να αντέχουν την έντονη θερμική κατεργασία παραγωγής και το διαβρωτικό περιβάλλον που δημιουργείται. Επίσης είναι επιθυμητό οι χρωστικές να μην έχουν προσμίξεις που να προκαλούν στα υλικά γκριζάρισμα ή θολότητα και να έχουν υψηλή ένταση στο χρώμα που προσδίδουν έτσι ώστε να μη χρειάζεται μεγάλη ποσότητα προσθήκης, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Πρέπει να έχουν καλή επικαλυπτική δύναμη, δηλαδή μικρή κοκκομετρία, υψηλό δείκτη διάθλασης και να μην είναι τοξικές και επικίνδυνες για την υγεία .

3.1.4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΣΜΑΛΤΟΥ

3.1.4.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ

Οποιοδήποτε προϊόν που είναι προς πώληση και χρήση και στηρίζεται στην αισθητική του, βελτιστοποιεί την εμφάνιση του με χρώμα. Επομένως πολλά κεραμικά προϊόντα, όπως αυτά που αποτελούνται από γυαλί ή σμάλτο, περιέχουν χρωστικές. Για οικονομικούς και τεχνικούς λόγους, ο πιο αποτελεσματικός τρόπος χρωματισμού ενός κεραμικού υλικού είναι επικαλύπτοντάς το με μία κεραμική επικάλυψη η οποία περιέχει χρωστική.

Υπάρχουν πολύ τρόποι χρωματισμού ενός κεραμικού υλικού. Πρώτον, ένας τρόπος είναι η προσθήκη μεταλλικών ιόντων μετάπτωσης κατά την τήξη γυαλιού ή η διασπορά των συγκεκριμένων ιόντων σε ένα κεραμικό σώμα κατά τη διάρκεια παραγωγής του.

Δεύτερον, η μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο για να χρωματιστεί ένα υαλώδες υλικό είναι να διασπαρθεί σε αυτό ένας κρύσταλλος που δε διαλύεται ή χρωματιστοί κρύσταλλοι. Τότε το χρώμα

του κρυστάλλου μεταδίδεται στην διαφανή μήτρα σύμφωνα με τους κανόνες διάθλασης. [34]

Τρίτον, μια άλλη μέθοδος αποτελεί η δημιουργία κολλοειδών νανοσυσσωμάτων σε υαλώδη μήτρα (ruby-gold glasses, copper-ruby glasses). Η παραγωγή ruby-gold γυαλιών και copper-ruby γυαλιών εξαρτάται από την ελεγχόμενη πυρήνωση και ανάπτυξη μεταλλικών σωματιδίων από μια υαλώδη μήτρα. Όταν στη σύσταση του θερμαινόμενου γυαλιού υπάρχουν τέτοια κολλοειδή χρώματα, προστίθεται η επιθυμητή μεταλλική ένωση, ανάλογα με το επιθυμητό τελικό χρώμα, και αρχικά το μέταλλο ιονίζεται. Επίσης προστίθενται στο σύστημα αναγωγικά μέσα όπως οξείδιο του αντιμονίου, του κασσίτερου, του σεληνίου και του μολύβδου. Στη συνέχεια όταν το σύστημα ψύχεται, τα ιόντα του χρυσού ή του χαλκού ανάγονται σε ουδέτερα άτομα και ευνοούν το σχηματισμό συσσωμάτων μεταλλικών πυρήνων. Τελικά εάν το σύστημα αναθερμανθεί, σε κατάλληλο θερμοκρασιακό εύρος, τα συσσωματώματα αποκτούν μέγεθος κολλοειδούς. Για τη δημιουργία καλών χρωμάτων σημαντικό ρόλο παίζει το μικρό (κολλοειδές) μέγεθος των συσσωμάτων και η συγκέντρωσή τους. Επομένως είναι αναγκαίος ο σχηματισμός πολλών μεταλλικών πυρήνων έτσι ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη μεγάλων σωματιδίων αλλά και για υπάρχει η απαραίτητη συγκέντρωση σημείων διάθλασης. [35]

3.1.4.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΜΑΛΤΟΥ

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος χρωματισμού σμάλτου ονομάζεται "In-glaze Coloring" και πραγματοποιείται αναμιγνύοντας ένα άχρωμο σμάλτο καλής ποιότητας με κάποιο οξείδιο που προσδίδει χρώμα ή κάποια σύνθετη χρωστική ένωση. Έπειτα το μίγμα θερμαίνεται, τήκεται, ψύχεται, μετατρέπεται σε σκόνη και χρησιμοποιείται σε διάφορες επιθυμητές αναλογίες πάνω στη κατάλληλη βάση. Το τελικό προϊόν πρέπει να είναι λεπτόκοκκο έτσι ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη κατανομή των κόκκων της χρωστικής και να χρωματιστεί ομοιόμορφα το σμάλτο. Επίσης είναι σημαντικό κατά τη διάρκεια της έψησης το μίγμα άχρωμου σμάλτου και χρωστικής να αναδεύεται καλά γιατί συνήθως οι κόκκοι της χρωστικής είναι πιο βαρείς και καταβυθίζονται.

Υπάρχουν όμως και έμμεσοι τρόποι χρωματισμού του σμάλτου που αναφέρονται στη συνέχεια:

- Under-glaze Decoration: Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η οποία χρησιμοποιείται για διακοσμητικούς σκοπούς, η επιθυμητή χρωστική, η οποία είναι σε υγρή μορφή, μπογιάς ή μελανιού,

εφαρμόζεται στο υλικό προς χρωματισμό, π.χ. με πινέλο ή με ψεκασμό ή με εμβάπτιση. Έπειτα η επιφάνεια του υλικού καλύπτεται με σμάλτο, κατά προτίμηση άχρωμο, και ακολουθεί έψηση προς σχηματισμό του τελικού προϊόντος. Η μέθοδος αυτή δίνει και τα πιο διαρκή αποτελέσματα όσον αφορά τη διακόσμηση ενός υλικού, όμως η αλληλεπίδραση των χρωστικών με το κύριο σώμα αλλά και το σμάλτο, και οι υψηλές θερμοκρασίες έψησης για το σχηματισμό του σμάλτου, δεν αφήνουν περιθώρια και μεγάλη ποικιλία χρωμάτων.

- On-glaze Decoration: Το υλικό στο οποίο εφαρμόζεται η εκάστοτε χρωστική είναι ήδη σμαλτωμένο. Έτσι η χρωστική για να εφαρμοσθεί στο υλικό αναμιγνύεται χαμηλού σημείου τήξεως πληρωτικό υλικό ώστε με την περαιτέρω έψηση, σε θερμοκρασία χαμηλότερης από αυτής σχηματισμού του σμάλτου, η χρωστική να ποτίσει στο σμάλτο και να μην γλιστράει πάνω σε αυτό. Εφόσον η θερμοκρασία και η διάρκεια έψησης του τελικού διακοσμημένου προϊόντος είναι μικρότερες από αυτές της δημιουργίας του σμάλτου, το εύρος των διαφορετικών χρωμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν με αυτή τη μέθοδο είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό της μεθόδου Under-glaze Decoration. Όμως λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας της αρχικής και τελικής έψησης η σταθερότητα και διάρκεια της διακόσμησης πάνω στο υλικό δεν είναι και η καλύτερη, εφόσον όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η διαφορά, τόσο πιο δύσκολο είναι να εμποτίσει η χρωστική το σμάλτο, παραμένει στην επιφάνεια και εκτίθεται εύκολα στη τριβή και στο περιβάλλον. [36]

3.2. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Τα πολυμερή είναι μακρομοριακές ενώσεις, δηλαδή ενώσεις που αποτελούνται από μεγάλα μόρια, δηλαδή από μόρια που σχηματίζονται από ένα μεγάλο αριθμό ατόμων και μάλιστα με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων. Τα μόρια είναι τόσο μεγάλα ώστε να μην αλλάζουν οι ιδιότητές τους με την προσθήκη ή αφαίρεση μίας ή λίγων ομάδων.

Η φυσική συμπεριφορά των πολυμερών, π.χ. κατά την θέρμανσή τους, επιβάλλει μια συσχέτιση με τη μοριακή δομή τους, με αποτέλεσμα την κατάταξη των πολυμερών σε τρεις κατηγορίες: τα θερμοσκληρυνόμενα, τα θερμοπλαστικά και τα ελαστομερή. Η κατάταξη αυτή έχει μεγάλη σημασία στη πράξη. Γνωρίζοντας κανείς ότι π.χ. ένα πολυμερές ανήκει σε μία από αυτές τις κατηγορίες, αμέσως

προσανατολίζεται αρκετά για τη μοριακή δομή του πολυμερούς και γενικά τη φυσική του συμπεριφορά.

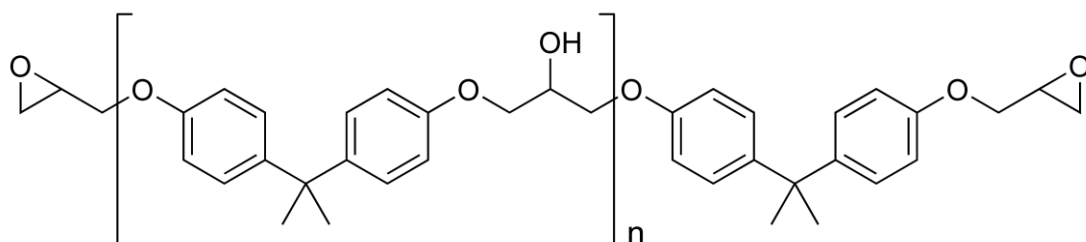
3.2.1. ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Είναι τα πολυμερή που στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια δηλαδή συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους (θεωρητικά υπάρχει ένα μοναδικό τεράστιο μόριο) και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία της θερμοσκληρύνσεως (ή σκληρύνσεως) είναι δηλαδή μη επαναλήψιμη. Τα θερμοσκληρυνόμενα (ή θερμοσκληρυμένα) πολυμερή είναι συνήθως πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα, δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται μόνο πολύ λίγο από διαλύτες. [37]

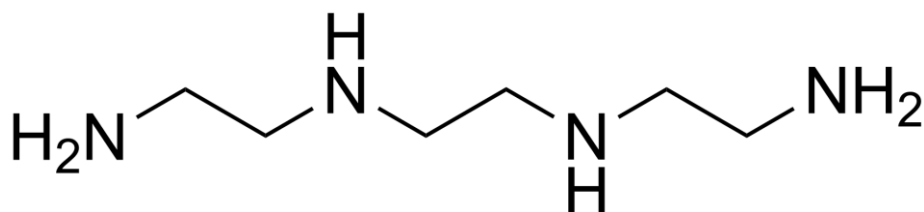
3.2.1.1. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ



ΕΙΚΟΝΑ 3.3: Σύριγγα εποξειδικής ρητίνης και σκληρυντή [38]



ΣΧΗΜΑ 3.1: Χημική δομή μη σκληρυμένης εποξειδικής ρητίνης



ΣΧΗΜΑ 3.2: Χημική δομή ενός τυπικού σκληρυντή εποξειδικής ρητίνης.

Η εποξειδική ρητίνη είναι ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές που όταν αναμιγνύεται με ένα καταλύτη ή σκληρυντή δημιουργεί σταυροδεσμούς. Η πιο κοινή εποξειδική ρητίνη παράγεται από την αντίδραση μεταξύ επιχλωρυδρίνης και διφαινόλης Α.

Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί από το καταναλωτή (π.χ. για την κατασκευή κάποιου ειδικού αντικειμένου ή ως κόλλα για την συγκόλληση δύο ίδιων ή διαφορετικής φύσεως υλικών) πρέπει να υποστεί σκλήρυνση. Με άλλα λόγια πρέπει από τα γραμμικά μόρια της εποξειδικής ρητίνης να δημιουργηθούν διασταυρώσεις, δηλ. να γίνει ένα πολυμερές πλέγματος (θερμοσκληρυνόμενο). [39]

3.2.1.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ

Η εποξειδική ρητίνη χρησιμοποιείται ως εξής [40]:

- Χρώματα και επικαλύψεις σε ηλεκτρικές συσκευές
- Αντιδιαβρωτική προστασία χαλύβδινων σωλήνων και εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ελαίων και αερίων, σε σωληνώσεις (χαλύβδινες) για τη μεταφορά πόσιμου νερού, σε ράβδους οπλισμού σκυροδέματος
- Αστάρια για τη βελτίωση της πρόσφυσης των θαλασσίων χρωμάτων και των χρωμάτων αυτοκινητοβιομηχανίας
- Δάπεδα υψηλών απαιτήσεων και για διακοσμητικά δάπεδα
- Δομικές κόλλες για αεροσκάφη, αυτοκίνητα, ποδήλατα, πέδιλα σκι
- Παραγωγή καλουπιών, μοντέλων, αντικολλητικών φύλλων, στη χύτευση και στη βιομηχανική παραγωγή βοηθημάτων
- Εξαιρετικοί ηλεκτρικοί μονωτές σε κινητήρες, γεννήτριες, μετασχηματιστές, στον εξοπλισμό διανομής μεγάλων ηλεκτρικών φορτίων, στους μονωτήρες μετασχηματιστών και στους μονωτήρες
- Ως μέσο χρωματισμού όταν αναμιγνύεται με χρωστικές ουσίες

3.2.2. ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

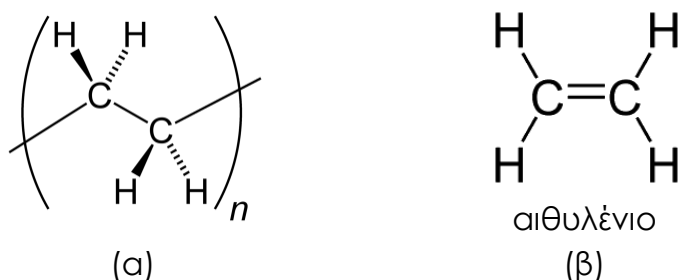
Είναι τα πολυμερή που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση χωρίς καμία χημική μεταβολή. Επίσης τήκονται, διαποτίζονται (φουσκώνουν) από διαλύτες και διαλύονται. Τα μόρια τους είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα. [41]

3.2.2.1. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (High Density Polyethylene, HDPE)

Το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας αποτελείται από γραμμικά (μη διακλαδωμένα) ή πολύ λίγο διακλαδωμένα μακρομόρια, έτσι ώστε πέραν της υψηλής πυκνότητάς του, να έχει επίσης υψηλή κρυσταλλικότητα και να είναι ανθεκτικότερο και σκληρότερο (γι' αυτό και ονομάζεται επίσης PE-σκληρό) σε σύγκριση με το LDPE και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μέχρι 100 °C.



ΕΙΚΟΝΑ 3.4: Πελέτες πολυαιθυλενίου [42]



ΣΧΗΜΑ 3.3: (α) Δομή αλυσίδας και (β) Μονομερές [43]

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3: Χαρακτηριστικά HDPE [44]

Χαρακτηριστικά	Τιμές
Πυκνότητα, ρ (gr/m ³)	0.94-0.965
Κρυσταλλικότητα (%)	75-85
Αντοχή σε κάμψη (3 σημείων) , σ_B (MPa)	20 - 45
Επιμήκυνση, ϵ (%)	180 - 1000
Σημείο Τήξης (°C)	135
Σημείο υαλώδους μετάπτωσης (°C)	-110

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 και οξειδωτικών μέσων. Παρουσιάζουν μικρή πρόσληψη νερού και υδρατμού, απεναντίας όμως εμφανίζουν μεγάλη διαπερατότητα έναντι N₂, O₂ και CO₂.

3.2.2.1.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

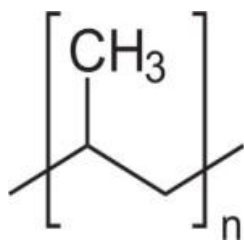
Στις μέρες μας η χρήση του πολυαιθυλενίου συναντάται στη καθημερινότητα των ανθρώπων εφόσον έχει άπειρες εφαρμογές κυρίως ως υλικό συσκευασίας, ιδιαίτερα σε μορφή φύλλου, αλλά και ως κοίλο σώμα (π.χ. σωλήνες).

Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται για την παραγωγή συσκευασίας τροφίμων, σακουλών μεταφοράς, φιλμ αγροτικής χρήσης, βιομηχανικών σακών, επίστρωσης χάρτινων συσκευασιών γάλακτος, επενδύσεις ηλεκτρικών καλωδίων, υποκατάστατων ξύλινων πατωμάτων και φραχτών, κιβωτίων και τελάρων, φιαλών (για τρόφιμα, καλλυντικά και απορρυπαντικά), δοχείων τροφίμων και βενζίνης, παιχνιδιών, βιομηχανικού φιλμ συσκευασίας και ειδών οικιακής χρήσης, πλαστικών καρεκλών και τραπεζιών, προφυλακτήρων αυτοκινήτων και άλλων εξαρτημάτων (π.χ. ρόδες), σωλήνων αποχέτευσης, εμφυτευμάτων στο τομέα της πλαστικής χειρουργικής, χιονοσανίδων (snowboard), προστατευτικών επιστρώσεων κατά της διάβρωσης, εξαρτημάτων μπάνιου, εξαρτημάτων ψαρέματος, εξαρτημάτων κουζίνας (π.χ. πλαστικά ποτήρια), αλεξίσφαιρων γιλέκων, καμερών κ.α. [45]

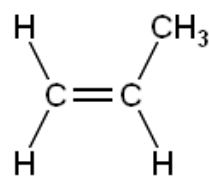
3.2.2.2. ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ (Polypropylene, PP)



ΕΙΚΟΝΑ 3.5: Πελέτες πολυπροπυλενίου [46]



(α)



προπυλένιο

(β)

ΣΧΗΜΑ 3.4: (α) Δομή αλυσίδας και (β) μονομερές

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4: Χαρακτηριστικά πολυπροπυλενίου [47]

Χαρακτηριστικά	Τιμές
Πυκνότητα (gr/cm ³)	0.855 (άμορφο) 0.946 (κρυσταλλικό)
Αντοχή σε κάμψη (3 σημείων), σ _B (MPa)	32 - 50
Επιμήκυνση, ε (%)	200 - 700
Σημείο τήξης (°C)	165
Σημείο υαλώδους μετάπτωσης (°C)	-10

Το πολυπροπυλένιο παράγεται με πολυμερισμό του προπυλενίου και διακρίνεται σε ισοτακτικό και στακτικό (ανάλογα με τον τρόπο τοποθέτησής του υποκαταστάτη CH₃ στο μακρομόριο).

Το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο εμφανίζει πολύ υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, γι' αυτό και σε σύγκριση με το HDPE έχει μεγαλύτερη αντοχή, καθώς και υψηλότερη περιοχή υαλώδους μεταπτώσεως (T_g) και περιοχή θερμοκρασίας τήξεως. Ομοιάζει γενικά με το PE – σκληρό, όμως το ισοτακτικό PP είναι σκληρότερο, περισσότερο άκαμπτο, μεγαλύτερης αντοχής, αλλά ευαίσθητο σε κρούση κάτω από 0 °C. [48]

3.2.2.2.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

Το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται σε αμέτρητες καθημερινές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα η συσκευασία νερού, τροφίμων και φαρμάκων, τα ιατρικά εμφυτεύματα και σκεύη, οι εφαρμογές ύδρευσης, θέρμανσης και αποχέτευσης, τα παιδικά παιχνίδια, η αυτοκινητοβιομηχανία, είδη γραφείου, έπιπλα κλπ. Θεωρείται ως το καλύτερο υλικό για δίκτυα σωληνώσεων αποχέτευσης και βρίσκεται στις πρώτες θέσεις παγκοσμίως, γι' αυτές τις εφαρμογές.

Επίσης, εξαιτίας της ιδιότητας του ως μονωτής του ηλεκτρικού ρεύματος, χρησιμοποιείται σε αμέτρητες ηλεκτρικές εφαρμογές. Διαθέτει

ακόμη πολύ χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, επομένως είναι το ιδανικό υλικό για τη μεταφορά κρύου και ζεστού νερού χρήσης, με σχεδόν μηδενικές απώλειες θερμότητας. [49]

3.2.3. ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΠΙΓΜΕΝΤΑ ΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται συνήθως για το χρωματισμό των πολυμερικών υλικών, φυσικές ή συνθετικές, είναι είτε οργανικά πιγμέντα, είτε βαφές, είτε ανόργανα πιγμέντα.

Από την αρχή της ίδρυσης της βιομηχανίας των πλαστικών, οι κατασκευαστές χρωμάτων πλαστικών εμπιστεύτηκαν τα ανόργανα πιγμέντα και καλώς έπραξαν. Γενικά τα ανόργανα πιγμέντα παρέχουν ένα μεγάλο περιθώριο ασφάλειας κατά τη χρήση τους. Διασπείρονται εύκολα, είναι θερμικά σταθερά και σταθερά στην επίδραση του φωτός και του καιρού, αδιάλυτα, αδιαφανή και προσδίδουν καλή ποιότητα.

Παρακάτω παρατίθενται τα ανόργανα πιγμέντα (Πίνακας 3.5) όπως έχουν κατηγοριοποιηθεί από την Ένωση Κατασκευαστών Χρωματιστών Πιγμάτων (Colored Pigments Manufacturers Association) [50]:

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.5: Κατηγοριοποίηση ανόργανων πιγμάτων

Μεταλλικά οξείδια	Ανόργανα συμπλέγματα	Μεταλλικά άλατα	Άλλα
Οξείδια σιδήρου Οξείδια χρωμίου	Σπινέλια Ρουτίλια Ζιρκόνια	Πιγμέντα Cd* Κίτρινα Cr-Pb* Πορτοκαλί Pb-Mo* Πράσινα Cr Βισμούθιο-βανάδιο (*καταργήθηκαν λόγω τοξικότητας)	Μεταλλικά Λούστρα Κυανούν Χρυσά ροζ

Στη συνέχεια παρατίθενται αναλυτικότερα κάποιες από τις πιο σημαντικές ανόργανες χρωστικές (Πίνακας 3.6) που χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό των πολυμερών [51]:

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.6: Ανόργανα πιγμέντα για πολυμερή

Προϊόν	Χημικός τύπος	Χρώμα
1) Πιγμέντα που περιέχουν καθαρά στοιχεία		
Αλουμίνιο	Al	Γυαλάδα ασημιού
Χαλκός	Κράματα Cu-Zn	Γυαλάδα χρυσού

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.6 (Συνέχεια): Ανόργανα πιγμέντα για πολυμερή

Προϊόν	Χημικός τύπος	Χρώμα
Μαύρος άνθρακας	C	Μαύρο
2) Πιγμέντα οξειδίων και υδροξειδίων		
Λευκός ψευδάργυρος / οξείδιο ψευδαργύρου	ZnO	Λευκό
Διοξείδιο του τιτανίου	TiO ₂	Λευκό
Κίτρινο οξείδιο του σιδήρου	α-resp. γ-FeO(OH)	Κίτρινο
Οξείδιο του χρωμίου	Cr ₂ O ₃	Πράσινο
Κόκκινο οξείδιο του σιδήρου	α- Fe ₂ O ₃	Κόκκινο
Μαύρο οξείδιο του σιδήρου	Fe ₃ O ₄	Μαύρο
3) Ανόργανα συμπλέγματα		
Κίτρινο ρουτίλιο νικελίου-αντιμόνιου-τιτανίου	(Ti, Ni, Sb)O ₂	Κίτρινο
Καφέ σπινέλιο φερρίτη ψευδαργύρου	ZnFe ₂ O ₄	Κίτρινο-καφέ
Νικέλιο βάριο τιτάνιο	2NiO.3BaO.17TiO ₂	Κίτρινο
Κίτρινο ρουτίλιο νιοβίου τιτανίου Νικελίου	(Ti, Ni, Nb)O ₂	Κίτρινο
Ρουτίλιο χρωμίου νιοβίου τιτανίου	(Ti, Cr, Nb)O ₂	Κίτρινο
Ρουτίλιο χρωμίου τιτανίου βολφραμίου	(Ti, Cr, W)O ₂	κίτρινο
Καφέ ρουτίλιο μαγγανίου νιοβίου τιτανίου	(Ti, Mn, Nb)O ₂	Καφέ
Καφέ σπινέλιο χρωμίου μαγγανίου ψευδαργύρου	(Zn, Mn)Cr ₂ O ₄	Καφέ
Καφέ ρουτίλιο μαγγανίου χρωμίου αντιμόνιου τιτανίου	(Ti, Mn, Cr, Sb)O ₂	Καφέ
Καφέ σπινέλιο σιδήρου τιτανίου	Fe ₂ TiO ₄	Καφέ

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.6 (Συνέχεια): Ανόργανα πιγμέντα για πολυμερή

Προϊόν	Χημικός τύπος	Χρώμα
Χάλκινο οξειδίο χρωμίου σιδήρου	$Cu(Cr, Fe)_2O_4$	Μαύρο
Μαύρο σπινέλιο φερρίτη μαγγανίου	$(Fe, Mn)_2O_4$	Μαύρο
Μαύρο σπινέλιο σιδήρου χρωμίου κοβαλτίου	$(Co, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$	Μαύρο
Μαύρο σπινέλιο χαλκού χρωμίου	$Cu(Cr, Fe)_2O_4$	Μαύρο
Μαύρο σπινέλιο σιδήρου κοβαλτίου	$(Fe, Co)Fe_2O_4$	Μαύρο
Μαύρο σπινέλιο χρωμ. σιδήρ. νικελ.	$(Ni, Fe)(Cr, Fe)_2O_4$	Μαύρο
4) Θειούχα πιγμέντα		
Σουλφίδιο Ψευδαργύρου	ZnS	Άσπρο
lithopone	ZnS+BaSO ₄	Άσπρο
Σουλφίδιο δημητρίου	-	Πορτοκαλί Πορτοκαλοκόκκινο Κόκκινο
5) Πιγμέντα πυριτίας		
Κυανούν	$Na_{6-8}Al_6Si_6O_{24}S_n$ (n=2-4)	Μπλε Μωβ Κόκκινο

3.2.3.1. ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ ΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

Είναι γνωστό ότι ο αριθμός των πολυμερών που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία με την αρχική τους χημική μορφή είναι πολύ μικρός. Για να μπορέσουν τα πολυμερή να επεξεργαστούν σωστά και να αποκτήσουν, ανάλογα με το σκοπό της χρήσης τους, τις επιθυμητές ιδιότητες, ενσωματώνονται σε αυτά διάφορα πρόσθετα και ενισχυτικά. Δυστυχώς όμως αυτά τα πρόσθετα συστατικά συχνά προσδίδουν στα πολυμερή ανεπιθύμητα χρώματα.

Κάθε πολυμερές έχει το δικό του αρχικό χρώμα, που όμως κατόπιν επεξεργασίας το χρώμα του ίδιου του πολυμερούς μπορεί να διαφέρει από παρτίδα σε παρτίδα. Η εμπορευσιμότητα ενός πολυμερικού προϊόντος πολύ συχνά εξαρτάται από το χρώμα του. Γι' αυτό το λόγο η

προσθήκη χρωστικής σε ένα πολυμερές πραγματοποιείται για να καλύψει κάποιο ανεπιθύμητο χρώμα και για να ενισχύσει την αισθητική του προσδίδοντάς του ένα επιθυμητό χρώμα, με κύριο μέλημα όμως να μην επηρεάσει σημαντικά και αρνητικά τις μηχανικές του ιδιότητες.

Γενικά, οι χρωστικές ουσίες ανάλογα με την εφαρμογή τους πρέπει να έχουν και συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Ειδικά, π.χ. για τον χρωματισμό των πλαστικών, λόγω των μικρών διατμητικών δυνάμεων και του μικρού χρόνου επεξεργασίας κατά τη διάρκεια της παραγωγής των πλαστικών, οι χρωστικές ουσίες που εφαρμόζονται θα πρέπει να αναμιγνύονται εύκολα με το μίγμα της αντίδρασης, να έχουν καλή ανθεκτικότητα χρώματος και να φτάνουν γρήγορα τη ζητούμενη χροιά και δεν πρέπει να ξεβάφουν. Επίσης θα πρέπει να έχουν καλή θερμική αντοχή κατάλληλη αντοχή στο φως και κατάλληλη αντοχή στις καιρικές συνθήκες ανάλογα για που προορίζονται.

Έτσι ανάλογα με το πολυμερές και τη τελική του χρήση, υπάρχουν κάποια βασικά κριτήρια που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη έτσι ώστε να επιλέγεται η κατάλληλη χρωστική και είναι τα εξής:

- Να έχει την ικανότητα να προσδίδει το επιθυμητό χρώμα
- Να αντέχει τις συνθήκες επεξεργασίας του υλικού
- Να παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της χρήσης του τελικού προϊόντος
- Να είναι οικονομικά συμφέρουσα
- Να μην είναι τοξική και να μην προσδίδει στο υλικό γεύση και οσμή

Επομένως, το αρχικό βήμα για τη σωστή επιλογή μιας χρωστικής είναι να προσδιοριστεί αν μπορεί από μόνη της να προσδώσει τα επιθυμητά χρωματικά αποτελέσματα ή αν χρειάζεται να συνδυαστεί με άλλες χρωστικές. Επίσης πρέπει να ληφθεί υπόψη η συμπεριφορά της χρωστικής κατά τις συνθήκες επεξεργασίας του υλικού αλλά και κατά την τελική χρήση του προϊόντος. Η πιο σημαντική ιδιότητα της χρωστικής στη φάση της επεξεργασίας είναι η θερμική σταθερότητά της. Θα πρέπει να αντέξει όχι μόνο τη θερμοκρασία της παραγωγής του προϊόντος αλλά και τη θερμοκρασία που θα υπόκειται το προϊόν κατά τη χρήση του, πιθανότατα για όλο το χρόνο ζωής του.

Η διαλυτότητα μιας χρωστικής σε ένα πολυμερές συνδέεται άμεσα με την «migration fastness» και πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη. Η μετανάστευση χρώματος εκδηλώνεται μέσω των φαινομένων «bleeding, blooming ή plate-out». Το φαινόμενο «bleeding» συμβαίνει όταν ένα επιφανειακά χρωματισμένο πολυμερές ξεβάφει και χρωματίζει ένα γειτονικό άχρωμο ή διαφορετικού χρώματος υλικό, ενώ το φαινόμενο blooming συμβαίνει όταν πραγματοποιείται μετανάστευση χρώματος,

ανακρυστάλλωση και εμφάνιση επικάλυψης λεπτόκοκκης σκόνης στην επιφάνεια του πολυμερούς. Το φαινόμενο «plate-out» παρατηρείται στον εξοπλισμό επεξεργασίας του πολυμερούς, όταν παρουσιάζεται στρώμα χρωστικής στις μεταλλικές επιφάνειες του εξοπλισμού.

Ένα επιπρόσθετο κριτήριο για την επιλογή μιας καλής χρωστικής είναι η σταθερότητα της στο φως, η οποία αν δεν είναι καλή εκδηλώνεται είτε με ξεθώριασμα είτε σκουραίνοντας με το πέρασμα του καιρού. Η βαρύτητα και η ταχύτητα αλλαγής του χρώματος εξαρτώνται από τη χημική δομή των χρωστικών, την συγκέντρωσή τους στο υλικό και το μέγεθος των κόκκων τους.

Σημαντικό είναι επίσης η χρωστική να μην αντιδρά με άλλα πρόσθετα που τυχόν υπάρχουν στο πολυμερές όπως είναι π.χ. οι πλαστικοποιητές και οι καταστολείς φωτιάς έτσι ώστε να μην ανασταλεί η λειτουργία των τελευταίων και να αποφευχθεί οποιαδήποτε επιρροή στις ιδιότητες του κυρίως υλικού. [52]

▪ **Χαρακτηριστικά χρωστικών για PE, PP και εποξειδική ρητίνη**

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός χρωστικών που χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό του πολυαιθυλενίου. Οι βασικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληρεί ένα πιγμέντο είναι να έχει καλή επικαλυπτική ικανότητα, χαμηλό κόστος και να αντέχει τις συνθήκες επεξεργασίας και μετέπειτα χρήσης. Συγκεκριμένα για την εφαρμογή του στο πολυαιθυλένιο, ένα πιγμέντο δεν πρέπει να λειτουργεί ως οξειδωτικός καταλύτης, ένα φαινόμενο συχνό σε χρωστικές κοβαλτίου, καδμίου ή μαγγανίου ή να επισπεύδει την γήρανση του πολυμερούς. Τα ίδια κριτήρια όπως και στο πολυαιθυλένιο ισχύουν για το πολυπροπυλένιο και την εποξειδική ρητίνη.

Συγκεκριμένα για το πολυπροπυλένιο, λόγω του ότι χρειάζεται μεγαλύτερη θερμοκρασία επεξεργασίας και του ότι οξειδώνεται πιο εύκολα, τα κριτήρια επιλογής της κατάλληλης χρωστικής πρέπει να είναι πιο προσεκτικά. [53]

▪ **Χαρακτηριστικά χρωστικών για χρώματα επιφανειών**

Γενικά τα πιγμέντα ενσωματώνονται στα χρώματα επιφανειών (κοινώς μπογιές) για αισθητικούς λόγους προσδίδοντας τους χρώμα, αδιαφάνεια, λάμψη και μεταλλική αίσθηση, αλλά και για να προστατεύσουν την επιφάνεια, στην οποία εφαρμόζονται, από την διάβρωση, την επίθεση μικροβίων ή υγρασίας και να αναστέλλουν την ανάφλεξη. Επίσης τα πιγμέντα, ανάλογα με το σύστημα από το οποίο αποτελούνται, χρησιμοποιούνται ώστε να ελέγχεται η ροή των

χρωμάτων, το ιξώδες τους για εφαρμογή με ψεκασμό, την επικαλυπτική τους δύναμη για εφαρμογή με πινέλο καθώς και το κόστος των αρχικών υλικών.

Μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των πιγμέντων είναι η ικανότητα τους να καλύπτουν την επιφάνεια που εφαρμόζονται. Η ιδιότητα αυτή ονομάζεται επικαλυπτική δύναμη. Όσο λιγότερες στρώσεις εφαρμογών χρειάζεται ένα χρώμα τόσο μεγαλύτερη είναι η επικαλυπτική δύναμη του πιγμέντου. Τα πιγμένα που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το χρώμα έχουν και διαφορετικούς βαθμούς επικαλυπτικής δύναμης. Γενικά τα σκούρα χρώματα έχουν μεγαλύτερη επικαλυπτική δύναμη απ' ότι τα πιο ανοιχτά και αυτό εν μέρει εξαρτάται από το διαφορετικό δείκτη διάθλασης μεταξύ του πιγμέντου και του συνδετικού υλικού, δηλαδή η διαφορά της τιμής του δείκτη διάθλασης καθορίζει την επικαλυπτική δύναμη των χρωμάτων επιφανειών και όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η διαφορά τόσο μεγαλύτερη είναι η επικαλυπτική δύναμη του χρώματος.

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την επικαλυπτική δύναμη ενός χρώματος επιφανειών είναι το μέγεθος των κόκκων του πιγμέντου. Υπάρχει μία βέλτιστη τιμή μεγέθους που κυμαίνεται στα 0,2-0,4 μm, που είναι ουσιαστικά το 1/2 του μήκους κύματος του φωτός στον αέρα, η οποία τιμή παρέχει τη μέγιστη σκέδαση φωτός και μέγιστη επικαλυψιμότητα.

Επίσης τα πιγμένα για να διευκολύνουν την ομοιόμορφη κατανομή τους μέσα στο χρώμα πρέπει να είναι αδιάλυτα και να έχουν μικρή απορροφητικότητα λαδιού. Τέλος πρέπει να είναι χημικά σταθερά, να έχουν καλή θερμική αντοχή, να μην έχουν προσμίξεις και να μην είναι τοξικά. [54]

3.2.3.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Υπάρχουν τέσσερις βασικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό των πολυμερών και είναι οι εξής:

- Επιφανειακή επικάλυψη
- Βάψιμο της επιφάνειας του πολυμερούς
- Εισαγωγή χρωμοφόρων ομάδων στα μόρια του πολυμερούς
- Μαζικός χρωματισμός

Η επιφανειακή επικάλυψη χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία άρα αυξάνει το κόστος του τελικού προϊόντος και επομένως αποφεύγεται εκτός και αν είναι αναγκαία όπως στην περίπτωση των πολυμερικών ινών. Το βάψιμο της επιφάνειας είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται ελάχιστα, ίσως σε πολυμερή όπως το νάιλον όπου χρωματίζεται

ελάχιστη ποσότητα υλικού, ενώ η εισαγωγή χρωμοφόρων ομάδων είναι μια μέθοδος δύσχρηστη και ακριβή. Σύμφωνα με τη μέθοδο μαζικού χρωματισμού, η χρωστική, που έχει τη μορφή σκόνης ή υγρού ή πάστας, προστίθεται στο πολυμερές ομοιόμορφα πριν αυτό επεξεργαστεί και πάρει την τελική του μορφή. Επομένως προτιμάται εφόσον είναι προφανής η απλότητα της μεθόδου, δεν προκαλεί υγρά απόβλητα και είναι οικονομική αφού έχει μικρό χρόνο παραγωγής και μικρή κατανάλωση ενέργειας. [55, 56]

4. Ο ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗΣ ΚΑΙ ΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ



ΕΙΚΟΝΑ 4.1: Δείγμα εξόρυξης Βολλαστονίτη [57]

Ο βολλαστονίτης (CaSiO_3) είναι ένα ανθρακικό πυριτικό ορυκτό που προκύπτει είτε όταν ακάθαρτος ασβεστόλιθος ή δολομίτης υπόκειται σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, σε συνδυασμό με την παρουσία ρευστών που περιέχουν πυρίτιο όπως το μάγμα, είτε μέσω της επαφής μεταμορφικών πετρωμάτων, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [58]:



4.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

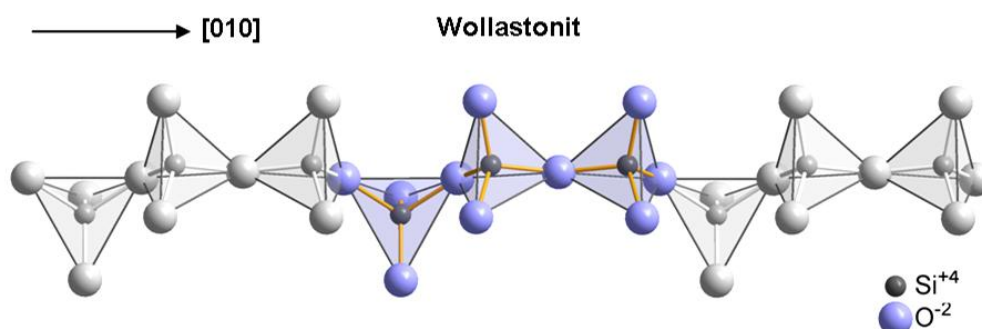
Στα τέλη του 16^{ου} αιώνα ο βολλαστονίτης ήταν γνωστός με την ονομασία «tabular spar», όμως το 1822 απέκτησε τη σημερινή του ονομασία προς τιμή του Άγγλου χημικού και φυσικού φιλόσοφου William Hyde Wollaston. Έως τότε ο βολλαστονίτης δεν είχε εξάψει το ενδιαφέρον της βιομηχανικής αγοράς. Όμως το έτος 1933 εξορύχτηκε στη Καλιφόρνια της Αμερικής και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά βιομηχανικά ως πρώτη ύλη για τη μονωτικού υλικού.

Ο βολλαστονίτης απέκτησε αξία ως βιομηχανικό ορυκτό από το 1950 και μετά, κατά την διάρκεια της μεταπολεμικής οικοδομικής ανέγερσης των πόλεων που είχαν καταστραφεί από τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο, όπου και άρχισαν να εκτιμούνται οι βελτιωτικές επιδράσεις του όταν χρησιμοποιείτο στις επικαλύψεις και στα κεραμικά υλικά. Επίσης, το 1950, αυξήθηκε το ενδιαφέρον του βολλαστονίτη προς χρήση του στις επικαλύψεις λόγω μιας ποικιλίας βολλαστονίτη εξαιρετικής ποιότητας και υπέροχου χρώματος που εξορύχτηκε από κοίτασμα υψηλής καθαρότητας στο Γουϊλσμπορο της Νέας Υόρκης.

Σήμερα, ειδικής ποιότητας βολλαστονίτης χρησιμοποιείται ως προσθετικό υλικό σε πλαστικά, ελαστικά υλικά και σε κεραμικά υλικά, ως συνδετικό, ηχομονωτικό και δομικό υλικό. [59]

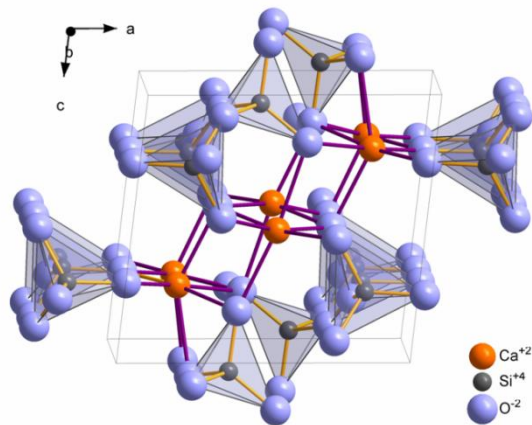
4.2. ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΔΟΜΗ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η κρυσταλλογραφική δομή του βολλαστονίτη χαρακτηρίζεται από τρία περιστρεφόμενα πυριτικά τετράεδρα, τα οποία επαναλαμβάνονται (Σχήμα 4.1).



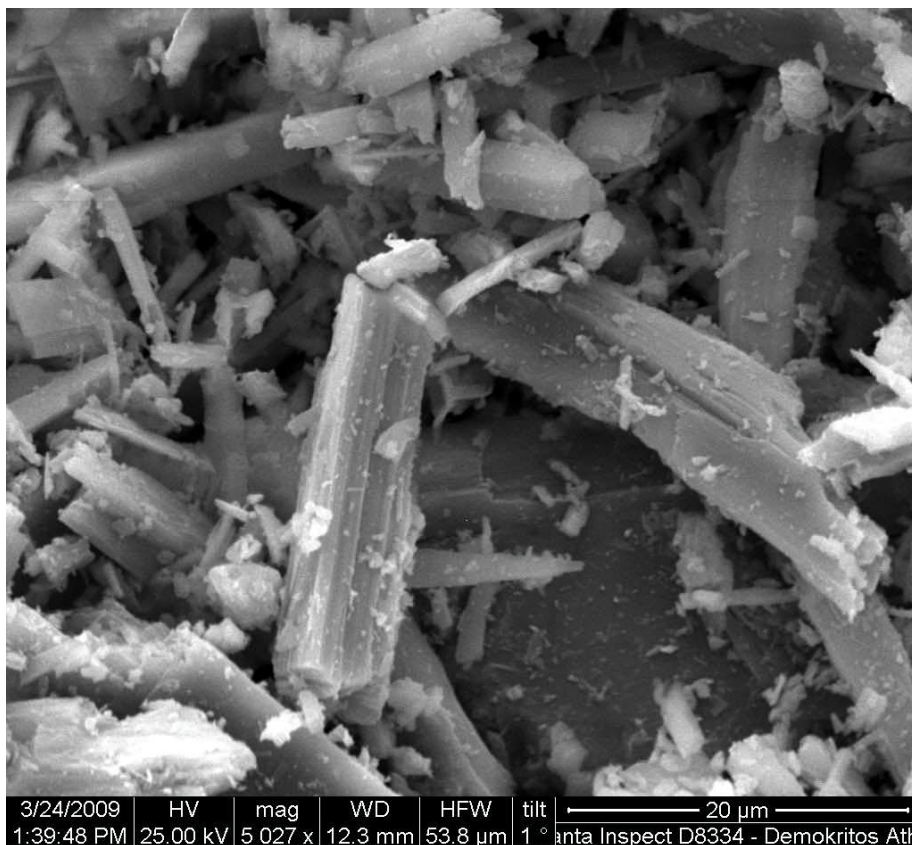
ΣΧΗΜΑ 4.1: Κρυσταλλική αλυσίδα του βολλαστονίτη. Με χρώμα παρουσιάζεται η επαναλαμβανόμενη μονάδα του. [60]

Η αλυσίδες που σχηματίζονται από τα πυριτικά τετράεδρα συνδέονται πλαγίως μέσω των μορίων ασβεστίου σε οκταεδρικό συντονισμό (Σχήμα 4.2).



ΣΧΗΜΑ 4.2: Κρυσταλλογραφική δομή του CaSiO_3 - δεδρική διάταξη [61]

Εξαιτίας της κρυσταλλογραφικής του δομής ο βολλαστονίτης αναπτύσσεται, στα κοιτάσματα, με τη μορφή βελονοειδών κρυστάλλων και διατηρεί αυτή τη μορφή και μετά την εξόρυξή του (Εικόνα 4.2). Η σκληρότητα του βολλαστονίτη (4.5 – 5 Mohs) οφείλεται στην μεγάλη πυκνότητα των πυριτικών του αλυσίδων. [62]



ΕΙΚΟΝΑ 4.2: Εικόνα των κρυστάλλων του βολλαστονίτη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM, μεγέθυνση 5027x.

Ο βολλαστονίτης έχει συνήθως έντονο λευκό χρώμα, αλλά μπορεί να είναι άχρωμος ή να έχει γκρι χρώμα, αναλόγως την καθαρότητα του σε προσμίξεις. Έχει υψηλό σημείο τήξεως στους 1540 °C, αλκαλικό pH περίπου 10 με 11, ειδικό βάρος 2.86 – 3.09, απορρόφηση λινελαίου 20 με 30 και είναι αδιάλυτος στο νερό αλλά διαλύεται από το υδροχλώριο. [63]

4.3. ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ – ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ

Ο βολλαστονίτης εφαρμόζεται σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς λόγω των βελτιωτικών του ιδιοτήτων. Ειδικότερα το συγκεκριμένο πυριτικό ορυκτό εφαρμόζεται στις εξής βιομηχανίες [64]:

- **Πλαστικά:** Ο βολλαστονίτης, λόγω του βελονοειδούς σχήματος των κρυστάλλων του, όταν προστίθεται στα πλαστικά βελτιώνει την αντοχή τους. Επίσης, αυξάνει τις ηλεκτρομωνοτικές τους ιδιότητες, την αντοχή τους στη φωτιά και τα βοηθά να διατηρούν την μορφή του λόγω επιρροής περιβαλλοντικών συνθηκών (π.χ. ήλιος, θερμοκρασία, πίεση, υγρασία). Όσο πιο λεπτόκοκκος είναι ο βολλαστονίτης που προστίθεται τόσο περισσότερο αυξάνεται η αντοχή των πλαστικών σε κρούση.
- **Δομικά υλικά:** Ο βολλαστονίτης αντικατέστησε την άσβεστο στα αντιπυρικά δομικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευαστική βιομηχανία. Επίσης, ως λειτουργικό πρόσθετο, βελτίωσε την αντοχή των δομικών υλικών σε κρούση και κάμψη, καθώς και την αντίστασή τους στη φωτιά, λόγω της χαμηλής θερμικής του αγωγιμότητας. Συναντάται σε εξωτερικές και εσωτερικές κατασκευές, π.χ. σε κεραμίδια για σκεπές καθώς και στην ασφαλτοδρόμηση.
- **Χρώματα και επικαλύψεις:** Στις επικαλύψεις, τα λεπτά βελονοειδή σωματίδια του βολλαστονίτη βοηθούν τα επικαλυπτικά χρώματα να δημιουργήσουν κατά την εφαρμογή τους λεπτή, ισόπαχη, ομοιόμορφης επίστρωση, η οποία στεγνώνει γρήγορα και εύκολα, και της βελτιώνουν την αντοχή σε περιβαλλοντικές επιδράσεις και την ανθεκτικότητα χρώματος. Η υψηλή λευκότητα και η μοναδική λάμψη του βολλαστονίτη μειώνουν το ποσό του πιγμέντου που πρέπει να προστεθεί στα επικαλυπτικά χρώματα καθώς και η χαμηλή απορρόφηση σε λινέλαιο που μειώνει την ποσότητα του συνδετικού υλικού που χρειάζεται για να παραχθεί ένα πιγμέντο, συνιστούν στη μείωση του κόστους παραγωγής των πιγμέντων. Επιπρόσθετα, το αλκαλικό pH του βολλαστονίτη βοηθά στην εξισορρόπηση του pH του μίγματος των

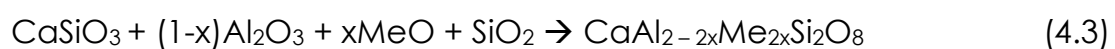
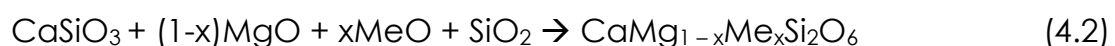
επικαλυπτικών χρωμάτων και άρα βοηθά στη σταθερότητα της χημικής σύστασης τους και στη μακροχρόνια διατήρησή τους σε μεταλλικά δοχεία. Ο συνδυασμός της κρυσταλλικής δομής του βολλαστονίτη και του αλκαλικού pH του, τον καθιστούν ιδανικό πρόσθετο στη βιομηχανία των αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων.

- **Μεταλλουργία:** Η προσθήκη του βολλαστονίτη σε μεταλλουργικά μίγματα προσδίδει χαμηλό σημείο τήξης, καλή ποιότητα μόνωσης και χαμηλό ιξώδες. Επίσης κατά την μορφοποίηση του χάλυβα ο βολλαστονίτης χρησιμοποιείται για να απορροφά τις τυχόν υπάρχουσες ανεπιθύμητες προσμίξεις, για να αποτρέπει τυχόν οξείδωση του χάλυβα και για να αποτρέπει το χάλυβα να προσκολλά στα τοιχώματα του καλουπιού μορφοποίησής του.
- **Κεραμικά:** Ο βολλαστονίτης έχει ποικίλες εφαρμογές στον τομέα των κεραμικών υλικών, όπως π.χ. στα σμάλτα και στα είδη υγιεινής. Αυτό το βιομηχανικό ορυκτό αποτελεί πηγή CaO για την παραγωγή αλκαλικών σμάλτων και έτσι βελτιώνει την αντοχή τους. Επίσης λόγω του χαμηλού LOI (<1%) επιτρέπει τη μικρότερη δυνατή αποβολή αερίων κατά την έψηση των κεραμικών υλικών με αποτέλεσμα να αποκτούν λεία επιφάνεια. Ακόμα βελτιώνει την αντοχή των κεραμικών αλλαγών στις απότομες και μεγάλες θερμοκρασιακές διακυμάνσεις.

4.4. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ

Επιστήμονες της Ρωσίας κατάφεραν να παράγουν μία πλούσια παλέτα κεραμικών πιγμέντων σε ποικίλες αποχρώσεις χρωμάτων. Η παραγωγή τέτοιων πιγμέντων απαιτεί υψηλά έξοδα καθώς χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες θέρμανσης και μεγάλης καθαρότητας αντιδραστήρια. Η χρήση μη παραδοσιακών υλικών στη σύνθεση πιγμέντων θα μπορούσε να μειώσει ουσιαστικά αυτό το κόστος. Παράδειγμα ενός τέτοιου υλικού είναι ο βολλαστονίτης. [65]

Το 2001, παράχθηκαν πιγμέντα με βάση το βολλαστονίτη και που είχαν δομή διοσίτη ($MgCaSi_2O_6$, Αντίδραση 4.2) και ανορθίτη ($CaAl_2Si_2O_8$, αντίδραση 4.3) σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Η θέρμανση κυμάνθηκε σε θερμοκρασίες μεταξύ 1100 – 1300 °C. Η αντίδραση παραγωγής του διοσίτη προάγεται σε πολλά στάδια και τα

προϊόντα της περιέχουν στερεό διάλυμα διοψίτη, βολλαστονίτη, μεταπυριτικό μαγνήσιο και φοροστρίτη. Όταν μέρος του οξειδίου του μαγνησίου αντικαθίσταται από χρωμοφόρες ομάδες (οξείδια και άλατα διάφορων στοιχείων) τότε παρατηρείται ο σχηματισμός χριστοβαλίτη και σπινελίων $MgFe_2O_4$ και $MgCrO_4$. Τα πιγμέντα αυτά έχουν έντονο λαμπερό χρώμα και είναι κατάλληλα για εφαρμογή σε κεραμικά υλικά.

Η ανάλυση των πιγμένων με δομή ανορθίτη που παραχθήκαν έδειξε ότι η βάση τους αποτελείται από στερεό διάλυμα ανορθίτη, βολλαστονίτη και κορούνδιου. Επίσης τα πιγμένα με δομή ανορθίτη που περιέχουν κοβάλτιου βρέθηκε ότι αποτελούνται και από σπινέλιο $CoAl_2O_4$. Τα πιγμένα βάσεως βολλαστονίτη με δομή ανορθίτη έχουν λαμπρό συμπαγές χρώμα και έχουν καλή αντοχή όταν υπόκεινται σε υψηλές θερμοκρασίες. [66]

Το 2005 χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος γέλης – πηκτής (sol – gel) για τη σύνθεση πιγμένων με βάση φυσικού βολλαστονίτη. Με τη προσθήκη μικρής ποσότητας υδροχλωρικού οξέος, σχηματίζονται γέλη πυριτίου και χλωρίδιο του ασβεστίου, καθώς το κρυσταλλικό πλέγμα του βολλαστονίτη παίρνει ζελώδη μορφή, σύμφωνα με τη παρακάτω εξίσωση (4.4):



Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η επίτευξη μεγάλου βαθμού ομοιογένειας κατά την ανάδευση των πρώτων υλών. Κατά τη θέρμανση, το κρυσταλλικό πλέγμα του βολλαστονίτη επανέρχεται στα φυσιολογικά του ($1050 \text{ }^\circ\text{C}$), γεγονός το οποίο ευνοεί την εισχώρηση των χρωμοφόρων ιόντων. Έχει καθιερωθεί ότι το χρώμα των πιγμένων που έχουν παραχθεί με τη μέθοδο γέλης – πηκτής, είναι εντονότερο και λαμπρότερο από το χρώμα των πιγμένων που έχουν παραχθεί με τις συμβατικές μεθόδους. [67]

Το 2007 επιτεύχθηκε η παραγωγή κεραμικών πιγμένων βάσεως βολλαστονίτη και διοψίτη χρησιμοποιώντας απόβλητα (λάσπη νεφελίνης) που προέρχονται από την παραγωγή αλουμίνας. Η παρουσία ασβεστίου και πυριτικών οξειδίων στη λάσπη νεφελίνης ευνοεί τη παραγωγή κεραμικών πιγμένων με δομή βολλαστονίτη, με βάση την ακόλουθη εξίσωση (4.5):



Για να παραχθούν τα πιγμένα, προστέθηκαν χρωμοφόρα ιόντα στη λάσπη νεφελίνης και οξείδιο του πυριτίου, προσέχοντας να τηρηθεί

η σωστή στοιχειομετρική αναλογία έτσι ώστε να παραχθεί βολλαστονίτης. Τα χρώματα των πιγμέντων που παράγονται με αυτή τη μέθοδο είναι στα χρώματα τις ώχρας και έχουν απαλές αποχρώσεις. Επίσης τα συγκεκριμένα πιγμέντα έχουν καλή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι κατάλληλα για τον χρωματισμό κεραμικών υλικών.

Εν κατακλείδι, η χρήση των βιομηχανικών ορυκτών είναι πολλά υποσχόμενη στην παραγωγή των ανόργανων πιγμέντων. Το γεγονός αυτό καθιστά δυνατό τη χρήση τοπικών φθηνών ορυκτών για την παραγωγή χρωστικών σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. [68]

4.5. ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΚΑΙ ΕΞΟΡΥΞΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΠΑΓΚΟΣΜΙΩΣ

Παρότι δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία για την παγκόσμια παραγωγή βολλαστονίτη των περισσότερων χωρών, υπολογίζεται ότι η παγκόσμια παραγωγή ακατέργαστου βολλαστονίτη για το 2010 ανέρχεται στους 530.000 με 550.000 τόνους. Τα αποθέματα βολλαστονίτη υπολογίζονται ότι ξεπερνούν τους 90 εκατομμύρια τόνους και μπορεί να φτάσουν και μέχρι τους 270 εκατομμύρια τόνους.

Το 2010, οι μεγαλύτεροι παραγωγοί βολλαστονίτη ήταν η Κίνα (300.000 τόνοι), η Ινδία (120.000 τόνοι), οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (67.000 τόνοι), το Μεξικό (30.000 τόνοι) και η Φιλανδία (16.000 τόνοι). Πηγές βολλαστονίτη είναι γνωστό ότι υπάρχουν στον Καναδά, την Χιλή, στην Κένυα, στη Νότια Αφρική, στο Σουδάν, στη Τουρκία, στο Ουζμπεκιστάν και στην Ελλάδα.

Η τιμή πώλησης του βολλαστονίτη το 2010 κυμαινόταν από 80\$ έως και 1984\$ ανά τόνο, αναλόγως την ποιότητα του. Ο βολλαστονίτης που έχει μικρότερο μέγεθος κόκκων και περισσότερη βελονοειδή μορφολογία κοστολογείται πιο ακριβά. Επίσης, η επεξεργασία επιφάνειας του βολλαστονίτη, όπου αυτή κρίνεται απαραίτητα, αυξάνει τη τιμή πώλησής του. [69]

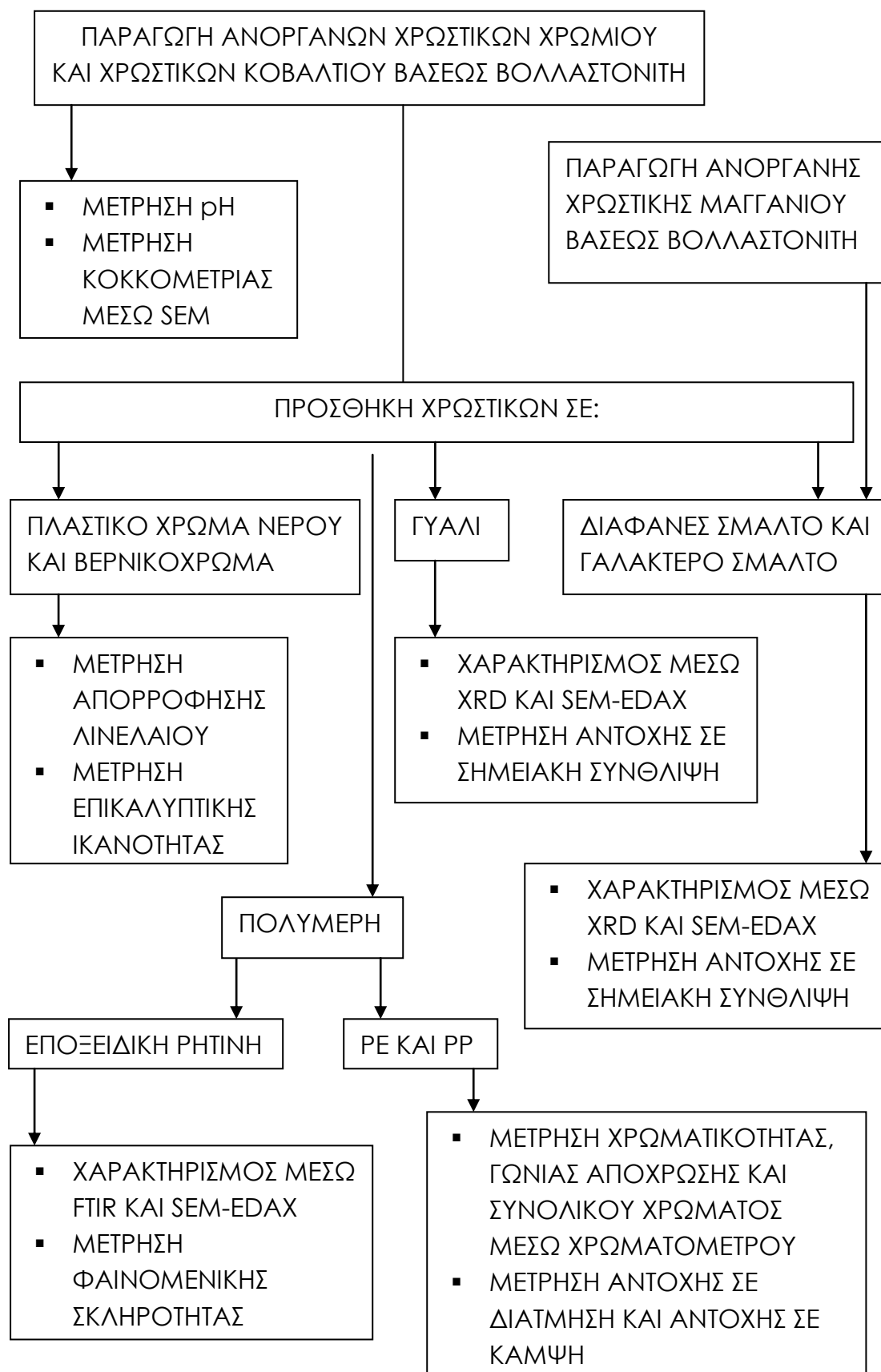
Στην Ελλάδα συγκεκριμένα, κοιτάσματα βολλαστονίτη υπάρχουν στη περιοχή των Κιμμερίων στη Ξάνθη και στη περιοχή Πανοράματος στη Δράμα. [70]

5. ΣΚΟΠΟΣ

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία θα παρασκευαστούν ανόργανα πιγμέντα βάσει βολλαστονίτη και ύστερα θα γίνει προσθήκη τους σε διάφορα υλικά ώστε να παρατηρηθεί η επίδραση των χρωστικών στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Συγκεκριμένα, θα παρασκευαστούν ανόργανα πιγμέντα σε δύο διαφορετικά χρώματα μπλε και πράσινο, αλλά σε πολλές αποχρώσεις αυτών λόγω των διαφορετικών ποσοτικών συστάσεων και διαφορετικών θερμοκρασιών έψησης, με οξείδιο του κοβαλτίου και με οξείδιο του χρωμίου, αντίστοιχα. Επίσης θα χρησιμοποιηθεί οξείδιο του μαγγανίου για την παρασκευή ενός πιγμέντου χρώματος καφέ. Τα συστατικά που θα χρησιμοποιηθούν για τη σύσταση των πιγμένων είναι τα εξής: βολλαστονίτης (CaSiO_3), ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), τριχοβαλτικό οξείδιο (Co_3O_4) και υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4). Θα κατασκευαστούν στρογγυλά δείγματα τα οποία θα θερμανθούν στο φούρνο σε διάφορες θερμοκρασίες και για διάφορα χρονικά διαστήματα και έπειτα αφού κονιορτοποιηθούν, θα πραγματοποιηθεί κοκκομετρική ανάλυση μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ποιοτική ανάλυση με τη χρήση φασματοσκοπίας ακτινών Χ, ανάλυση με φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), μέτρηση του pH τους, της ικανότητας απορρόφησης λινελαίου και της επικαλυπτικής τους ικανότητας. Στη συνέχεια, τα πιγμέντα θα χρησιμοποιηθούν για τον χρωματισμό χρωμάτων επιφανειών, υάλων και πολυμερών και θα παρατηρηθεί η επίδραση της προσθήκης των χρωστικών στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των υλικών μέσω SEM και Instron.

Ο σκοπός της εργασίας είναι η παρασκευή ανόργανων πιγμένων βάσει βολλαστονίτη που έχουν μικρό κόστος πρώτων υλών, μικρό κόστος παραγωγής και που είναι ικανές να χρωματίσουν τα υλικά στα οποία εφαρμόζονται και η μελέτη της επίδρασης τους στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών αυτών.

6. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ



B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Για την παρασκευή των χρωστικών ουσιών χρησιμοποιήθηκαν δύο βασικές πρώτες ύλες: ανθρακική σόδα (Na_2CO_3) και βολλαστονίτης (CaSiO_3). Επίσης χρησιμοποιήθηκαν διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), τρικοβαλτικό οξείδιο (Co_3O_4) και υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4).

Για την παρασκευή των υλικών προς χρωματισμό και έπειτα χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιήθηκαν χρώματα επιφανειών νερού και λαδιού, γυαλί, σμάλτο, εποξειδική ρητίνη, ανακυκλωμένο πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο.

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 1.1) δίνονται οι πρώτες ύλες και τα στοιχεία τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1: Αντιδραστήρια

Υλικά	Χημικός τύπος	Εταιρία	Κωδικός
Ανθρακική σόδα	Na_2CO_3 ($T_m=850\text{ }^\circ\text{C}$)	MERCK	315 A774298 Art 6398 B.P.C. 1968
Βολλαστονίτης	CaSiO_3 ($T_m=1540\text{ }^\circ\text{C}$)	COOKSON MATTHEY CERAMICS ENGLAND	OrderNo:PR9943 LOT No: 232337 NYAD 400 20/02/1997
Διχρωμικό κάλιο	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($T_m=398\text{ }^\circ\text{C}$)	RIEDEL-DE HAEN AG S SEELZE- HANNOVER	OE 40788 / 12257
Οξείδιο του κοβαλτίου	Co_3O_4 ($T_{\text{αποσύνθ.}}=1900^\circ\text{C}$)	PANREAC MONTPLET & ESTEBAN S.A., BARCELONA- ESPANA	142557 LOT 2405D
Υπερμαγγανικό κάλιο	KMnO_4 ($T_m=240^\circ\text{C}$)	GRUPO MONTEDISON CARLO ERBA, DIVISIONE CHIMICA, MILANO-ITALIA	363107

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 (Συνέχεια): Αντιδραστήρια

Υλικά	Χημικός τύπος	Εταιρία	Κωδικός
Πλαστικό χρώμα νερού (Καλυπτικότητα: 8-9 m ² /l)	λευκό	ER - LAC	ER – PLAST emulsion paint ISO 9001 - 2001 ISO 14001 - 2004
Βερνικόχρωμα (Καλυπτικότητα: 12-14 m ² /l)	λευκό	ER - LAC	ER – LUX ISO 9001 - 2001 ISO 14001 - 2004
Εποξειδική ρητίνη, Γυαλί, Σμάλτο	Πειραματικά προϊόντα	-	-
Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας	HDPE (T _m =135°C)	Ανακυκλωμένο προϊόν	58010 FINATHENE
Πολυπροπυλένιο	Extrusion Solutions PP (T _m =165°C)	Rompetrol Petrochemicals S.R.L.	SORT: F401 LOT 232/29.04.2009

2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

2.1. ΜΕΤΡΗΣΗ pH



ΕΙΚΟΝΑ 2.1: Φορητό pHμετρο Hanna checker [71]

Η μέτρηση του pH των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν για το χρωματισμό των διάφορων υλικών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού pHμέτρου της εταιρίας Hanna instruments – pH tester “The original Checker” (Εικόνα 2.1).

Αρχικά αφού ρυθμίστηκε το pHμετρο βυθίζοντάς το σε απεσταγμένο νερό (διάλυμα αναφοράς), στη συνέχεια προετοιμάστηκαν τα δείγματα προς μέτρηση. Σε ποτήρι ζέσεως

προστέθηκαν 0,2 g χρωστικής κάθε φορά και 20 ml ζεστού απεσταγμένου νερού. Το διάλυμα αναδεύτηκε και αφέθηκε να ηρεμήσει, έτσι ώστε να κατακαθίσουν οι κόκκοι της χρωστικής και σημειώθηκε η μέτρηση βυθίζοντας το pHμετρο στο μέρος του διαλύματος που δεν περιέχει κόκκους.

2.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΛΙΝΕΛΑΙΟΥ

Η μέτρηση απορρόφησης λινελαίου από τις χρωστικές εξετάζει τη ποσότητα του συνδετικού υλικού που προστίθεται σε συγκεκριμένη ποσότητα χρωστικής ώστε να δημιουργηθεί καλής ποιότητας επικαλυπτικό χρώμα. Η μέτρηση απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών που παρασκευάστηκαν στη συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Gardner-Coleman (ASTM D 1483). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή σε συγκεκριμένη ποσότητα χρωστικής προστίθεται σταγόνα σταγόνα ζυγισμένη ποσότητα λινελαίου έως ότου τη δημιουργία πάστας, όπου και σημαίνει το κορεσμό της χρωστικής σε λινέλαιο. Η ποσότητα του λινελαίου που απορροφάται χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της απορρόφησης λινελαίου (A) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$A = \left[\frac{L}{P} \right] 100 \quad (2.1)$$

Όπου L: ποσότητα λινελαίου (gr)

P: ποσότητα πιγμέντου (gr)

Συνήθως χρειάζονται 40 – 100 g λινελαίου ανά 100 g πιγμέντου.

Όσο μικρότερη η τιμή του παράγοντα A τόσο καταλληλότερη η χρωστική προς χρήση σε επικαλυπτικά χρώματα. [72, 73]

2.3. ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ

Η μέτρηση της επικαλυπτικής ικανότητας πραγματοποιήθηκε στις χρωστικές και στα επικαλυπτικά χρώματα νερού και λαδιού. Σε συμπαγή επιφάνεια διαστάσεων 4 cm², η οποία ήταν κατά το ήμισυ λευκή και κατά το ήμισυ μαύρη, τοποθετήθηκε όσο το δυνατόν λεπτότερο στρώμα χρωστικής, έως ότου να μη διακρίνεται η διαφορά ανάμεσα στο άσπρο και μαύρο μέρος της επιφάνειας και έως ότου καλυφθεί όλη. Όση λιγότερη ποσότητα χρωστικής χρησιμοποιείται τόσο μεγαλύτερη η επικαλυπτική ικανότητα της χρωστικής. [74]

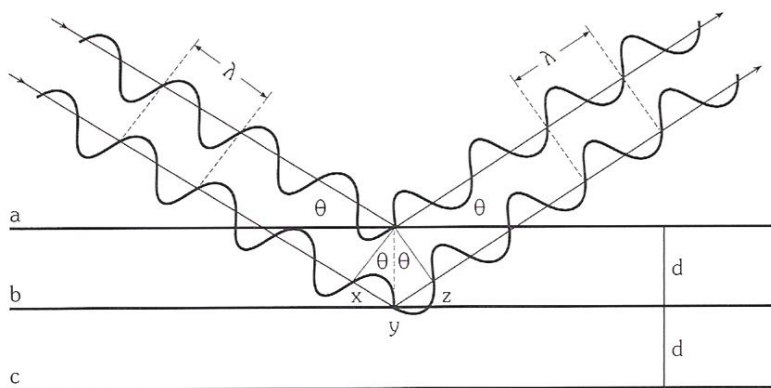
2.4. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (X-RAY DIFFRACTION, XRD)

Ο προσδιορισμός της ποιοτικής σύστασης του γυαλιού που χρησιμοποιήθηκε, του σμάλτου και των χρωστικών που παρήχθησαν πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων Χ. Η περίθλαση ακτίνων Χ (X-ray diffraction, XRD) παρέχει μια απλή και πρακτική μέθοδο για την ποιοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων.



ΕΙΚΟΝΑ 2.2: Μηχάνημα περίθλασης ακτίνων Χ [75]

Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας και έχουν μικρά μήκη κύματος, συγκρίσιμα με τις αποστάσεις των ατόμων στα στερεά. Όταν μία δέσμη ακτίνων Χ διεισδύσει στα στερεά θα σκεδαστεί από τα ηλεκτρόνια των ατόμων και των ιόντων που θα βρεθούν στην πορεία της, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1.



ΣΧΗΜΑ 2.1: Το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων Χ από ένα κρύσταλλο [76].

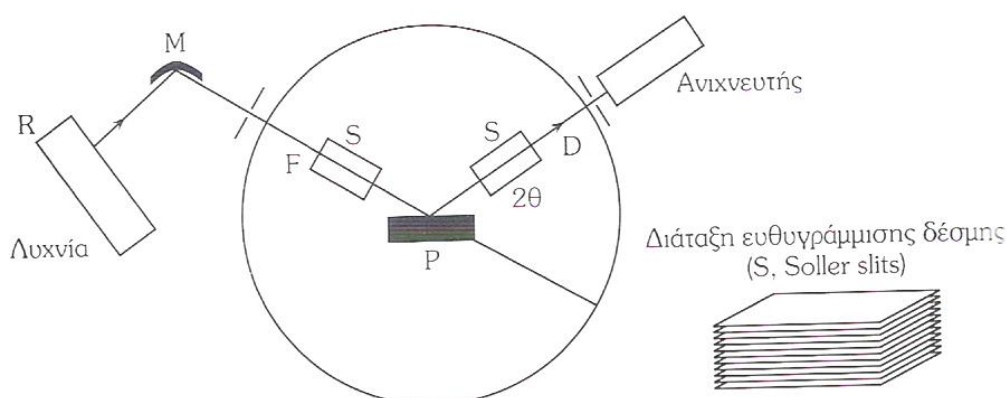
Η μέθοδος XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης (ανακαλύφθηκε το 1912 από τον Von Laue) μονοχρωματικής ακτινοβολίας X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με το νόμο του Bragg (2.2)(1912):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

όπου n είναι ακέραιος αριθμός και ονομάζεται τάξη της περίθλασης και μπορεί να είναι οποιοσδήποτε ακέραιος αριθμός αρκεί το ημίτονο να είναι μικρότερο της μονάδας. Στη περίπτωση μη ικανοποίησης της πιο πάνω εξίσωσης η περιθλώμενη ακτίνα θα είναι χαμηλής έντασης.

Η ταυτοποίηση μιας ουσίας γίνεται από το φάσμα της περίθλασής της και βασίζεται στον προσδιορισμό της θέσης της κορυφής (σε μονάδες 2θ) και της έντασής της. Η κατανομή των θέσεων της κορυφής είναι μοναδική για κάθε κρυσταλλική ένωση και οδηγεί στον ποιοτικό προσδιορισμό της, ενώ η ένταση της κορυφής μπορεί να δώσει πληροφορίες για τον κατά προσέγγιση ποσοτικό προσδιορισμό της ένωσης.

Μια κοινή τεχνική περίθλασης απαιτεί την κονιοποίηση του δείγματος. Με αυτό το τρόπο, μεγάλος αριθμός λεπτών και με τυχαίο προσανατολισμό σωματιδίων, εκτίθεται σε μονοχρωματική ακτινοβολία X και εξασφαλίζεται στατιστικά η περίθλαση από όλα τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα.



ΣΧΗΜΑ 2.2: Απεικόνιση των βασικών τμημάτων του περιθλασίμετρου ακτίνων X [76].

Η διάταξη ενός περιθλασίμετρου ακτίνων Χ (Σχήμα 2.2) περιλαμβάνει την πηγή ακτινοβολίας (R), του σ ευθυγραμμιστές (S), τις διατάξεις εστιασμού (F), το μονοχρωμάτωρα (M) και τον ανιχνευτή (D).

Ως πηγή χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία (συνήθως κενού) όπου η κάθοδος αποτελείται από διάφορα στοιχεία (Cu, Co, Fe, Cr, Ag, Mo) και η άνοδος αποτελείται συνήθως από νήμα W.

Ο ανιχνευτής που είναι αποδέκτης της περιθλώμενης ακτινοβολίας είναι συνήθως μετρητής σπινθήρων και η διάταξη του περιλαμβάνει και φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του σήματος. Αξίζει να αναφερθεί ότι το δείγμα (P) και ο ανιχνευτής έχουν μια σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2. Δηλαδή την ώρα που το δείγμα περιστρέφεται κατά μία γωνία θ , ο ανιχνευτής περιστρέφεται κατά γωνία 2θ . [76,77]

2.5. ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)

Η Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR), ανήκει στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης και είναι μια από τις καλύτερες τεχνικές για τη διερεύνηση της μοριακής συντάξεως (δομής) και ταυτοποίησης οργανικών (κυρίως) αλλά και ανόργανων ενώσεων, με ευρεία εφαρμογή στην Οργανική και Φαρμακευτική Χημεία και στην ανάλυση φαρμάκων, πετρελαιοειδών, πολυμερών κλπ. Στη παρούσα εργασία η φασματοσκοπία υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων εποξειδικής ρητίνης στα οποία είχε προστεθεί χρωστική. [78]

Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου ($750-10^6$ nm) προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διάφορων ενεργειακών σταθμών δονήσεως και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Ένα μόριο απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία, ωστόσο, μόνο στην περίπτωση όπου παρατηρείται μεταβολή στη διπολική ροπή του κατά τη διάρκεια της δόνησης, ειδάλλως η δόνηση χαρακτηρίζεται ως ανενεργή στο υπέρυθρο.

Ο θεωρητικός αριθμός των δονήσεων εξαρτάται από τον αριθμό ατόμων και τη γεωμετρία του μορίου. Ένα μη γραμμικό μόριο N ατόμων έχει τη δυνατότητα $3N-6$ δονήσεων, ενώ ένα γραμμικό N ατόμων έχει τη δυνατότητα $3N-5$ δονήσεων. Στην πράξη, όμως, ο αριθμός των παρατηρούμενων ταινιών στο φάσμα υπερύθρου διαφέρει από το θεωρητικό λόγω μιας σειράς παραγόντων.

Οι δονήσεις διακρίνονται σε δονήσεις τάσεως ή εκτατικές και δονήσεις κάμψεως. Στις δονήσεις τάσεως, ν, η δόνηση γίνεται κατά μήκος του χημικού δεσμού που συνδέει τα δονούμενα άτομα και αλλάζει η μεταξύ τους απόσταση. Η δόνηση μπορεί να είναι συμμετρική, όπου συμπίπτουν τα κέντρα θετικού και αρνητικού φορτίου σε κάθε δονητική

θέση, ή ασύμμετρη. Στις δονήσεις κάμψεως, δ , μεταβάλλεται η γωνία μεταξύ δύο δεσμών και η δόνηση μπορεί να είναι ψαλιδοειδής, λικνιζόμενη, παλλόμενη ή συστρεφόμενη.

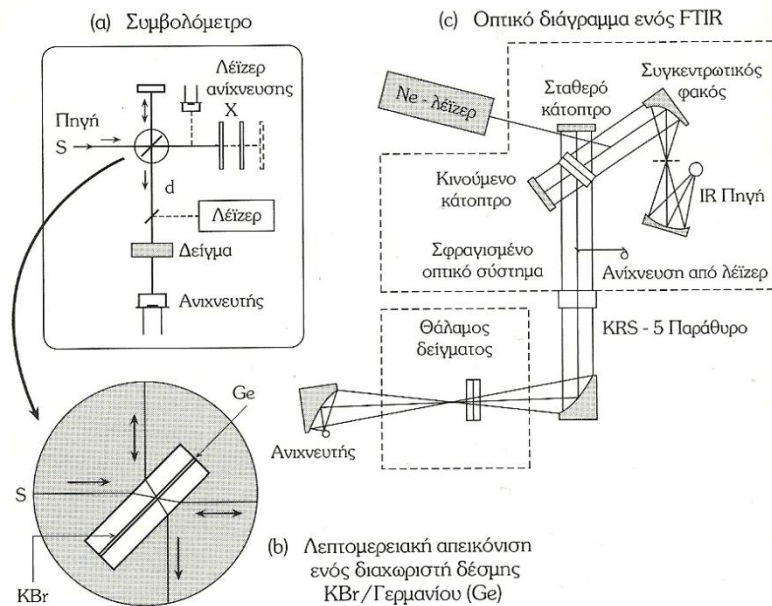
Σε πολλές δονήσεις συμμετέχουν κυρίως δύο άτομα και ο χημικός δεσμός τους. Οι συχνότητες των δονήσεων εξαρτώνται από τις μάζες των δονούμενων ατόμων και την ισχύ του δεσμού, ενώ επηρεάζονται σε μικρό βαθμό από άλλα άτομα που συνδέονται μαζί τους.

Η συσχέτιση της συχνότητας και της δομής του εκάστοτε μορίου γίνεται μέσω της μελέτης του φάσματός του. Το φάσμα υπερύθρου μπορεί να χωριστεί σε επιμέρους περιοχές βάσει των ατόμων ή των ομάδων των οποίων οι δονήσεις προκαλούν την απορρόφηση στις περιοχές αυτές. Τέτοιες είναι οι περιοχές τάσεως υδρογόνου ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$), τάσεως τριπλού δεσμού ($2500-2000\text{ cm}^{-1}$), τάσεως διπλού δεσμού ($2000-1600\text{ cm}^{-1}$), τάσεως και κάμψεως απλού δεσμού ($1500-700\text{ cm}^{-1}$). Η τελευταία αποκαλείται και περιοχή αποτυπωμάτων, αφού το φάσμα στην περιοχή αυτή χαρακτηρίζει το μόριο ως σύνολο και είναι χαρακτηριστικό αυτού. Ανάλογα με τις κορυφές που εμφανίζονται στις προαναφερθείσες περιοχές, γίνεται η αντιστοίχιση φάσματος και μορίου.



ΕΙΚΟΝΑ 2.3: Φασματογράφος Υπέρυθρης ακτινοβολίας Perkin Elmer Spectrum GX

Η αρχή λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier βασίζεται σε μια διάταξη (συμβολόμετρο Michelson ή Interferometer) που περιλαμβάνει μια πηγή, έναν ανιχνευτή, έναν διαχωριστή ακτινοβολίας και δύο καθρέφτες (Σχήμα 2.3).



ΣΧΗΜΑ 2.3: Απεικόνιση διάταξης φασματομέτρου μετασχηματισμού Fourier [79]

Αναλυτικότερα, μια πηγή συνεχούς εκπομπής που ακτινοβολεί στην περιοχή του υπερόθρου παράγει ακτινοβολία, η οποία συγκεντρώνεται σε μια δέσμη με τη βοήθεια ενός κοίλου κατόπτρου. Η δέσμη αυτή προσπίπτει σε ένα ημιδιαπερατό κάτοπτρο – διαχωριστή ακτινοβολίας το οποίο έχει την ιδιότητα να χωρίζει τη δέσμη σε ένα ανακλώμενο μέρος και ένα που το διαπερνάει, η ισχύς των οποίων είναι μισή αυτής της αρχικής δέσμης.

Στη συνέχεια, η ανακλώμενη δέσμη διατρέχει απόσταση F και ανακλάται από σταθερό κάτοπτρο, ενώ η μη ανακλώμενη διατρέχει απόσταση M και ανακλάται από κινούμενο με σταθερή ταχύτητα U_M κάτοπτρο. Η κάθε μία από τις δύο προαναφερθείσες δέσμες όταν επιστρέφει στον διαχωριστή διαχωρίζεται εκ νέου σε δύο μέρη (ένα που το διαπερνά και ένα που ανακλάται), τα οποία έχουν τώρα το ένα τέταρτο της ισχύος της εκπεμπόμενης από την πηγή δέσμης. Η δέσμη που προέρχεται από τον σταθερό καθρέπτη και διαπερνάει τον διαχωριστή και η δέσμη που προέρχεται από τον κινούμενο καθρέπτη και ανακλάται στον διαχωριστή συντίθεται σε μια δέσμη ισχύος μισής από την αρχική, η οποία διαπερνάει το δείγμα και συλλέγεται στον ανιχνευτή. Ο τελευταίος μετατρέπει το σήμα της ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό. [80]

Τα προς μελέτη δείγματα (δισκία) παρασκευάσθηκαν με την τεχνική πεπιεσμένων δισκίων βρωμιούχου καλίου (KBr pressed table technique). Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, οι πρώτες ύλες και τα σκληρυμένα δείγματα αναμειγνύονται σε μορφή κόνεων με βρωμιούχο

κάλιο και πρεσάρονται σε μορφή δισκίων. Τα δισκία αυτά παρασκευάζονται λειοτριβώντας ελαφρά το σύνθετο δείγμα (περίπου 2 mg) μαζί με KBr (περίπου 100 – 200 mg) σε γουδί από αχάτη. Κατόπιν, το μίγμα πιέζεται σε ειδικό καλούπι για περίπου 1,5 min σε πίεση 8 – 10 τόνων προς παρασκευή του τελικού δισκίου. Το KBr πρέπει να είναι άνυδρο και για το λόγο αυτό είναι σκόπιμη η ξήρανση του πριν τη χρήση του στους 110 °C για μερικές ώρες.

2.6. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

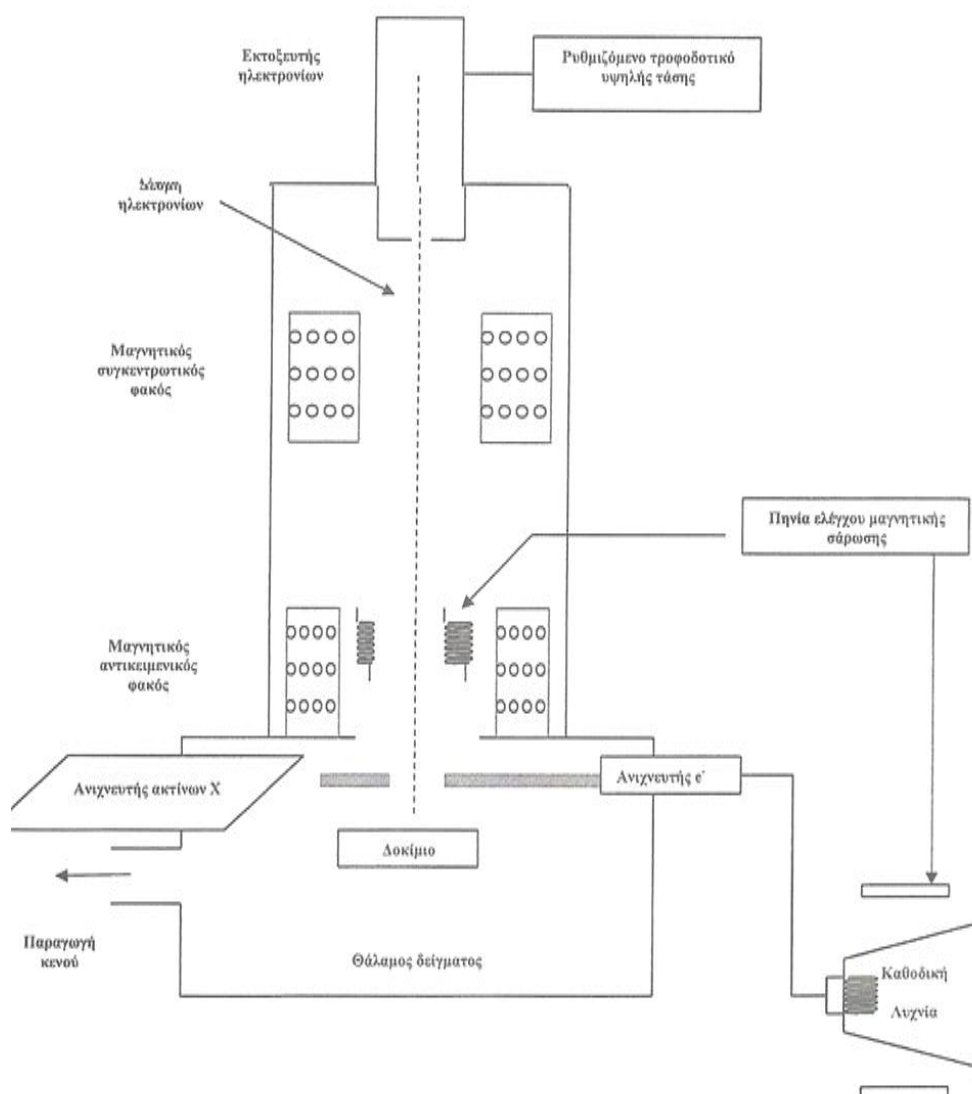
Σε πολλά πεδία της χημείας, της επιστήμης υλικών, της βιολογίας και της γεωλογίας έχει ιδιαίτερη σημασία η γνώση της φυσικής κατάστασης των επιφανειών των στερεών αλλά και η κοκκομετρία των κόνεών τους. Η κλασική τεχνική λήψης τέτοιων πληροφοριών ήταν η οπτική μικροσκοπία, της οποίας η διακριτική ικανότητα περιοριζόταν λόγω της περίθλασης σε διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος του φωτός. Σήμερα λαμβάνονται πολύ καλύτερες πληροφορίες με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.



ΕΙΚΟΝΑ 2.4: Μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) [81]

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια του στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Από τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Όλα αυτά τα σήματα χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των επιφανειών, όμως περισσότερο χρησιμοποιούμενο είναι το σήμα που προκαλείται από τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από το μαγνητικό σύστημα εστίασης, με τον αντικειμενικό και τον συγκεντρωτικό φακό, τον υποδοχέα του δείγματος και τον ανιχνευτή (Σχήμα 2.4).



ΣΧΗΜΑ 2.4: Σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [82].

Το μαγνητικό σύστημα εστίασης χρησιμεύει στη σμίκρυνση του ειδώλου σε τελικό μέγεθος κουκκίδας από 5 έως 200 nm πάνω στο δείγμα. Το σύστημα του συγκεντρωτικού φακού είναι υπεύθυνο για τη διάδοση της ηλεκτρονικής δέσμης που φθάνει στον αντικειμενικό φακό. Στον αντικειμενικό φακό ρυθμίζεται το εύρος της δέσμης που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος. Δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό προκαλούν τη σάρωση.

Οι θάλαμοι δείγματος έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να επιτρέπουν τη ταχεία αλλαγή δειγμάτων. Αντλίες κενού μεγάλης απόδοσης χρησιμοποιούνται για την μείωση της πίεσης στα 10^{-4} torr και χαμηλότερα. Η δυνατότητα περιστροφής και ρύθμισης του ύψους του εδράνου τοποθέτησης του δείγματος δίνει τη δυνατότητα να μελετηθεί η επιφάνεια σχεδόν από όλες τις γωνίες παρατήρησης.

Για μη αγώγιμα δείγματα, όπως τα κεραμικά, έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές τεχνικές για τη λήψη απεικονίσεων SEM. Η πιο συνηθισμένη τεχνική είναι η επικάλυψη του δείγματος με λεπτό μεταλλικό φιλμ, με επιμετάλλωση ή εξάχνωση μετάλλου υπό κενό.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης παρέχει πληροφορίες για την μορφολογία και την τοπογραφία των επιφανειών των στερεών, οι οποίες πληροφορίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση της συμπεριφοράς των στερεών. Επομένως, η χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης είναι το πρώτο βήμα για την μελέτη των ιδιοτήτων της επιφάνειας ενός στερεού [82].

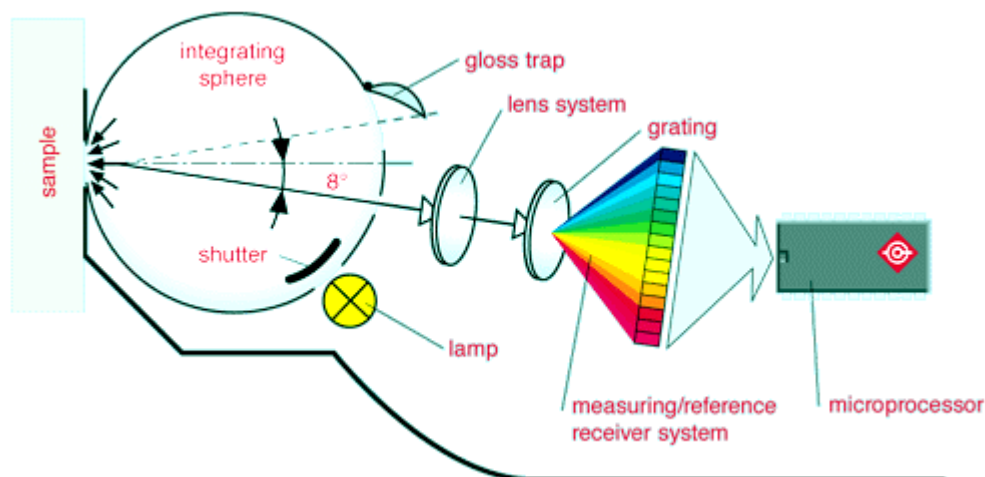
Κατά την μελέτη των δοκιμίων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εξετάστηκε αν υπήρχε διαφορά στη δομή των δοκιμίων ανάλογα με τη διαφορά στις αναλογίες των συστάσεων των αρχικών συνταγών των χρωστικών και έπειτα έγινε χημική αναγνώριση των στοιχείων που αποτελούσε το κάθε δείγμα. Επίσης μετρήθηκε το μέγεθος των κόκκων των χρωστικών.

2.7. ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ



ΕΙΚΟΝΑ 2.5: Χρωματόμετρο Minolta CR – 200. [83]

Το χρωματόμετρο είναι ένα όργανο για τη μέτρηση της έντασης των χρωμάτων που ανήκουν στο ορατό φάσμα (400-700 nm). Λειτουργεί με βάση τη φασματική μέθοδο που χρησιμοποιεί τη d/8° circular viewing geometry, σύμφωνα με την οποία μία δέσμη πολυχρωματικού φωτός προσπίπτει στο δείγμα, ενώ το οπτικό μέρος του οργάνου, που παρατηρεί καθέτως το δείγμα με γωνία 8°, δέχεται την ανακλώμενη ακτίνα (Σχήμα 2.5) [84].



ΣΧΗΜΑ 2.5: Αρχή λειτουργίας του οργάνου [84].

Κατά την ανάλυση με χρωματόμετρο Minolta CR – 200 των πολυμερικών δειγμάτων PP και PE, στα οποία είχαν προστεθεί πιγμέντα, μετρήθηκαν οι παράγοντες L, a και b, όπου L είναι η φωτεινότητα (Lightness) με εύρος τιμών από 0 (μαύρο) μέχρι 100 (λευκό), a και b είναι ο κόκκινος (θετικές τιμές) / πράσινος (αρνητικές τιμές) και κίτρινος (θετικές τιμές) / μπλε (αρνητικές τιμές) άξονας του κύκλου χρωμάτων, αντίστοιχα.

Από αυτές τις μετρήσεις είναι δυνατός ο υπολογισμός [85]:

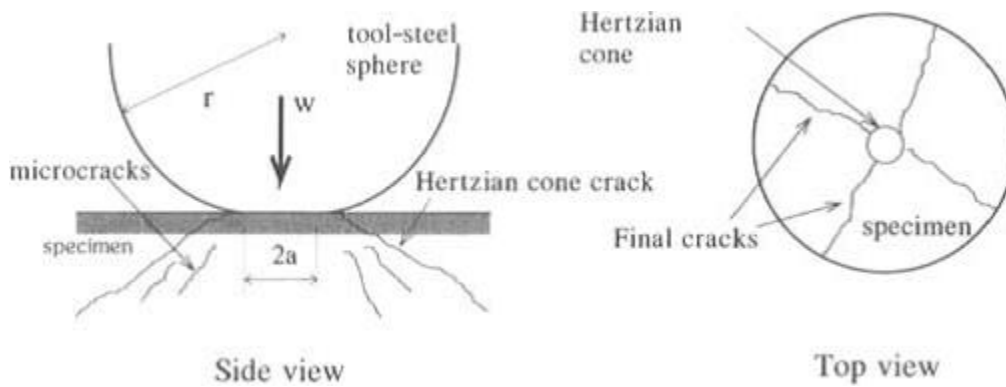
- της χρωματικότητας c (chromaticity): $c = \sqrt{a^2 + b^2}$ **(2.3)**

- της γωνίας απόχρωσης H (Hue angle): $H = \tan^{-1} \left(\frac{b}{a} \right)$ **(2.4)**

- του συνολικού χρώματος E: $E = \sqrt{a^2 + b^2 + L^2}$ **(2.5)**

2.8. ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΣΥΝΘΛΙΨΗ

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών που χρωματίστηκαν, ονομάζεται Hertzian Fracture Loading (H.F.L.). Η κατάσταση φόρτωσης δημιουργείται από μία σφαίρα σε μία επίπεδη επιφάνεια ενός υλικού όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6:



ΣΧΗΜΑ 2.6: Αναπαράσταση του σημείου επαφής για την μέθοδο H.F.L. [86]

Στα αρχικά στάδια τα δύο υλικά παραμορφώνονται ελαστικά και αυτή η ελαστική επαφή έχει μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν. Κάτω από ένα κανονικό φορτίο W_t , η επαφή εμφανίζεται μεταξύ των δύο, με κυκλικό τομέα επαφής ακτίνας a δημιουργείται μία μέση κανονική πίεση P , πέρα από τη περιοχή επαφών στο δείγμα ή οποία δίνεται από το τύπο (2.6):

$$P_{\text{mean}} = 0.38 \left(\frac{w E^2}{r^2} \right)^{1/3} \quad (2.6)$$

Όπου το r είναι η ακτίνα της σφαίρας, E είναι το μέτρο ελαστικότητας που εξαρτάται από το λόγο Poisson της σφαίρας (E_1, ν_1) και του επιπέδου (E_2, ν_2) μέσω της παρακάτω εξίσωσης(2.7):

$$\frac{1}{E} = \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \quad (2.7)$$

Μετά από την ελαστική παραμόρφωση όλα τα υλικά παραμορφώνονται πλαστικά υπό αυτούς τους όρους. Εντούτοις, στην περίπτωση των ευθραύστων κεραμικών, τέτοια πλαστική παραμόρφωση αναμένεται να είναι περιορισμένη και το σπάσιμο θα εμφανιζόταν πριν από οποιοδήποτε αξιόλογο ποσό πλαστικής παραμόρφωσης. Καθώς αυξάνεται το φορτίο θα αναπτυχθούν μικρές ρωγμές κάτω και γύρω από τη περιοχή επαφών.

Η πίεση που ενεργεί στο επίπεδο επιλύεται σε διατμητικές και εφελκυστικές τάσεις. Οι έκτατες πιέσεις εμφανίζονται σε μία περιοχή κοντά στην επιφάνεια αλλά και ακριβώς έξω από την περιοχή επαφών όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1. Η μέγιστη εφελκυστική τάση η οποία εφαρμόζεται δίνεται από το τύπο (2.8):

$$\sigma_{\text{max}} = (1 - 2\nu)P_{\text{mean}} \quad (2.8)$$

Στην περίπτωση των κεραμικών, οι εφελκυστικές τάσεις είναι και οι σημαντικές. Οδηγούν σε μικρορωγμές οι οποίες κατατάσσονται και αναπτύσσονται γρήγορα στη γνωστή με την ονομασία ερτζιανή ρωγμή κώνων όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6. Αυτή η κυκλική κωνική ρωγμή δημιουργείται κοντά στη περιοχή επαφών στο εύθραυστο στερεό επίπεδο, μόλις ξεπεραστεί ένα κρίσιμο φορτίο.

Οι μικρορωγμές διαδίδονται γρήγορα με την αύξηση του φορτίου από τη περιφέρεια του κύκλου επαφών κατά μήκος της περιφέρειας του κώνου στο στερεό. Η εξίσωση 2.7 μπορεί επομένως να χρησιμοποιηθεί για να υπολογιστεί η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη, σ_H . Επιπλέον, αυτή η εξίσωση παρέχει μία βάση για να συσχετιστεί η σ_H με την εκτατή δύναμη ή την εγκάρσια δύναμη ρήξης όπως λαμβάνεται με τις τυποποιημένες μεθόδους. Ένα προφανές πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου μέτρησης αντοχών είναι η ευκολία της προετοιμασίας και σχετικά το μικρό μέγεθος του δείγματος προς εξέταση. Γενικά απαιτείται ένα δείγμα σχήματος δίσκου με παράλληλες πλευρές, ελάχιστου ύψους 15 – 20 φορές το βάθος της διείσδυσης και ελάχιστης διαμέτρου 15 – 20 mm, δηλαδή περίπου δέκα φορές τη διάμετρο της σφαίρας φόρτωσης.

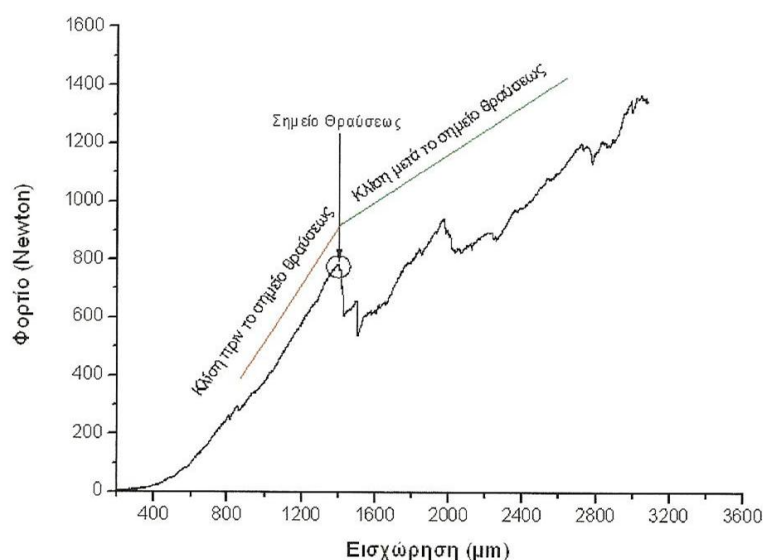
Για τη μέτρηση της φαινομενικής σκληρότητας και της αντοχής σε σημειακή σύνθλιψη χρησιμοποιήθηκε η συσκευή INSTRON 1026 (Εικόνα 2.6). Ο ρυθμός εισχώρησης της συμπαγούς σφαίρας, διαμέτρου 2,5 mm, είχε προγραμματιστεί σε 109 $\mu\text{m}/\text{λεπτό}$.



ΕΙΚΟΝΑ 2.6: Συσκευή INSTRON 1026 [85]

Στη συνέχεια παρατίθεται ένα παράδειγμα τυπικού διαγράμματος (Διάγραμμα 2.1) που δίνει η μέτρηση του H.F.L. με μηχάνημα INSTRON. Από το διάγραμμα εξάγονται τρία σημαντικά στοιχεία για τις μηχανικές ιδιότητες του δείγματος προς εξέταση. Αυτά είναι το σημείο θραύσεως, η φαινομενική σκληρότητα και ο συντελεστής συμπίεστικότητας του πλακιδίου.

Ως σημείο θραύσεως ορίζεται η μέγιστη τάση – φορτίο που μπορεί να δεχτεί το πλακίδιο για να επέλθει η θραύση του. Η κλίση του γραφήματος πριν από το σημείο θραύσεως, ορίζεται ως η φαινομενική σκληρότητα του δείγματος.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.1: Παράδειγμα τυπικού διαγράμματος από μέτρηση H.F.L.

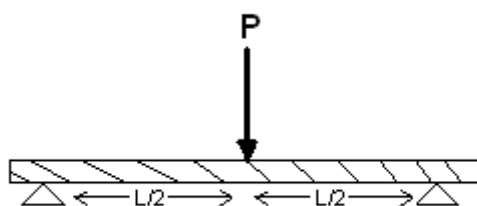
Από την ανάλυση του διαγράμματος παρατηρείται το σημείο θραύσεως και άρα και η κλίση του γραφήματος πριν από αυτό. Ο υπολογισμός της κλίσης του γραφήματος πριν από το σημείο θραύσεως, δηλαδή της φαινομενικής σκληρότητας των δειγμάτων (A), γίνεται από τον προσδιορισμό δύο σημείων πάνω στην ευθεία του γραφήματος που είναι στη περιοχή πριν από το σημείο θραύσεως σύμφωνα με το παρακάτω τύπο (2.9)[86]:

$$A = \frac{y_{\text{τελ}} - y_{\text{αρχ}}}{x_{\text{τελ}} - x_{\text{αρχ}}} \quad (2.9)$$

2.9. ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΚΑΜΨΗ

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε, για τη μέτρηση δοκιμής αντοχής σε κάμψη τριών σημείων, σε δοκίμια χρωματισμένου PP και PE, ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D 790 – 71 ή DIN EN ISO 178 ή DIN 53 452. Όλα τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν είχαν μήκος 21 cm και πλάτος 1,1 cm και πάχος που κυμαινόταν γύρω στα 0.3 cm. Για τον υπολογισμό της αντοχής σε κάμψη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των τριών σημείων (Σχήμα 2.7), όπου το φορτίο P ασκείται στο μέσο της

απόστασης των σημείων στήριξης L_s . Η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης ήταν 10 cm. Η δύναμη μετρήθηκε με δυναμόμετρο ακριβείας 9.



ΣΧΗΜΑ 2.7: Δοκιμή σε κάμψη τριών σημείων

Η αντοχή σε κάμψη, σ_B , σύμφωνα με το πρότυπο, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση (2.9):

$$\sigma_B = \frac{3 P_{\max} L_s}{2 b d^2} \quad (2.9)$$

Όπου σ_B : αντοχή σε κάμψη (MPa)

P_{\max} : μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N)

L_s : απόσταση των σημείων στήριξης (100 mm)

b : πλάτος του δοκιμίου (11 mm)

d : πάχος του δοκιμίου (mm)

2.10. ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΤΜΗΣΗ

Η δοκιμή αντοχής σε διάτμηση των πολυμερικών δοκιμίων έγινε βάση της δοκιμής αντοχής σε κάμψη, με ελαττωμένη την απόσταση των σημείων στήριξης ως προς το πάχος του δοκιμίου, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM – NORM.D 2344 – 65 T. Όλα τα δοκίμια που μετρήθηκαν είχαν μήκος 21 cm, πλάτος 1.7 cm και πάχος περίπου 0.3 cm. Έτσι, όπως προαναφέρθηκε, η μέθοδος αυτή αντιστοιχεί σε αυτήν της κάμψης τριών σημείων, με τη μόνη διαφορά ότι τα σημεία στήριξης απέχουν πολύ μικρότερη απόσταση μεταξύ τους, 0.1 cm.

Η αντοχή σε διάτμηση, τ_B , σύμφωνα με το πρότυπο, δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση: (2.10)

$$\tau_B = \frac{0.75 P_{\max}}{b d} \quad (2.10)$$

Όπου τ_B : αντοχή σε διάτμηση (MPa)

P_{\max} : μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N)

b : πλάτος του δοκιμίου (17 mm)

d : πάχος του δοκιμίου (mm)

3. ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

Οι συσκευές και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία ήταν τα εξής:

- 1) Ζυγός ακρίβειας δύο δεκαδικών ψηφίων (METTLER Toledo PB 3002)
- 2) Υδραυλική πρέσα (POWERTEAM 25tn)
- 3) Θερμοπρέσα (CARVER, INC)
- 4) Προγραμματιζόμενος φούρνος υψηλών θερμοκρασιών (Carbonite furnaces RHF 1600)
- 5) Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM,FDI: Quanta Inspect)
- 6) Συσκευή επιχρύσωσης (Polaron E5100 Sputter Coater)
- 7) Φορητό pHμετρο (Hanna checker)
- 8) Φασματογράφος Υπέρουθρης ακτινοβολίας (Perkin Elmer Spectrum GX)
- 9) Πλαστογράφο (Plasti – Corder PL V 151 BRABENDER)
- 10) Συσκευή μέτρησης τάσεων (5000N INSTRON Universal tester)
- 11) Διάταξη μέτρησης δοκιμής αντοχής σε κάμψη και αντοχής σε διάτμηση, τριών σημείων – Επιμηκυνσιόμετρο ακριβείας που μετράει σε μικρόμετρα.
- 12) Κεραμικός παλμικός σφαιρόμυλος (SPEX 8000)
- 13) Συσκευή ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (XRD, SIEMENS D 500)
- 14) Χρωματομέτρο (Minolta CR – 200)
- 15) Ηλεκτρονικός υπολογιστής

4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

4.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

4.1.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Για την παρασκευή των χρωστικών ουσιών χρησιμοποιήθηκαν δύο βασικές πρώτες ύλες: ανθρακική σόδα (Na_2CO_3) και βολλαστονίτης (CaSiO_3). Επίσης χρησιμοποιήθηκαν διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), τρικοβαλτικό οξείδιο (Co_3O_4) και υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4).

4.1.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Οι πρώτες ύλες πριν την έναρξη της διαδικασίας παρασκευής των δοκιμίων απαιτούνταν να υποστούν κάποιο είδος επεξεργασίας ελάττωσης μεγέθους κόκκων έτσι ώστε να επιτευχθεί ομοιομορφία στα μίγματα.

Συγκεκριμένα, ο βολλαστονίτης είχε τη μορφή πούδρας και δε χρειάστηκε κανένα είδος επεξεργασίας. Η ανθρακική σόδα όμως υπέστη ελάττωση μεγέθους των κόκκων της, χειρωνακτικά (λειοτρίβιση) σε γουδί πορσελάνης έως ότου να αποκτήσει και αυτή τη μορφή πούδρας.

Επίσης, ήδη σε μορφή πούδρας υπήρχε το οξείδιο του κοβαλτίου, ενώ το διχρωμικό κάλιο και το υπερμαγγανικό κάλιο ήταν σε μορφή ρινισμάτων. Τα δύο τελευταία υπέστησαν και αυτά χειρωνακτική λειοτρίβιση σε γουδί από αχάτι. Ο λόγος ο οποίος χρησιμοποιήθηκε το συγκεκριμένο γουδί είναι γιατί τα οξείδια, τα οποία περιέχουν χρώμα, θα χρωμάτιζαν το γουδί από πορσελάνη και επομένως θα χρωματιζόταν και οποιοδήποτε άλλο συστατικό που θα τριβόταν σε αυτό.

4.1.3. ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ

Το κύριο μίγμα των δοκιμίων που παρασκευάσθηκαν το αποτελούσαν ο βολλαστονίτης και η ανθρακική σόδα. Συνολικά παράχθηκαν τέσσερις συνταγές μιγμάτων με διαφορετικές αναλογίες συστάσεων για τις χρωστικές με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και τέσσερις συνταγές για τις χρωστικές με Co_3O_4 και μία συνταγή μίγματος για τη χρωστική με KMnO_4 . Οι συστάσεις που διαμορφώθηκαν ποικίλουν και εξυπηρετούν την μελέτη της επίδρασης του κάθε συστατικού στις τελικές ιδιότητες των προϊόντων.

Τα μίγματα που παρασκευάστηκαν μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: 1) μίγματα με $K_2Cr_2O_7$, 2) μίγματα με Co_3O_4 και 3) μίγμα με $KMnO_4$.

Παρατήρηση: Η ένωση που περιέχει το χρωμοφόρο ιόν επιπροσθέεται στο συνολικό μίγμα βολλαστονίτη-ανθρακική σόδα σε ποσοστό 10%w/w. Όλα τα ποσοστά που αναφέρονται στα μίγματα και στις συστάσεις είναι %(w/w).

4.1.3.1. ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ $K_2Cr_2O_7$

Παρασκευάστηκαν τέσσερις συνταγές των οποίων η αναλογία των συστάσεων παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1: % Αναλογία συστάσεων των μιγμάτων με $K_2Cr_2O_7$

A/A	%(w/w) $CaSiO_3$	% Na_2CO_3	% $K_2Cr_2O_7$
1	30	70	10
2	50	50	10
3	70	30	10
4	90	10	10

Η κάθε συνταγή ζύγιζε 110g και αποτελείτο από 100g μίγματος βολλαστονίτη και ανθρακικού νατρίου και από 10g διχρωμικού καλίου. Η σύσταση των μιγμάτων σε γραμμάρια παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2: Συστάσεις των μιγμάτων με $K_2Cr_2O_7$ σε γραμμάρια.

A/A	$CaSiO_3$ (g)	Na_2CO_3 (g)	$K_2Cr_2O_7$ (g)
1	30	70	10
2	50	50	10
3	70	30	10
4	90	10	10

4.1.3.2. ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ Co_3O_4

Παρασκευάστηκαν τέσσερις συνταγές των οποίων η αναλογία των συστάσεων παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.3.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3: % Αναλογία συστάσεων των μιγμάτων με Co_3O_4

A/A	% CaSiO_3	% Na_2CO_3	% Co_3O_4
1	30	70	10
2	50	50	10
3	70	30	10
4	90	10	10

Η κάθε συνταγή ζύγιζε 110g και αποτελείτο από 100g μίγματος βολλαστονίτη και ανθρακικού νατρίου και από 10g οξειδίου του κοβαλτίου. Η σύσταση των μιγμάτων σε γραμμάρια παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.4.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4: Συστάσεις των μιγμάτων με Co_3O_4 σε γραμμάρια.

A/A	CaSiO_3 (g)	Na_2CO_3 (g)	Co_3O_4 (g)
1	30	70	10
2	50	50	10
3	70	30	10
4	90	10	10

4.1.3.3. ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ KMnO_4

Παρασκευάστηκε μία συνταγή της οποίας η αναλογία της σύστασης παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.7.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5: % Αναλογία σύστασης του μίγματος με KMnO_4

A/A	% CaSiO_3	% Na_2CO_3	% KMnO_4
1	50	50	10

Το μίγμα ζύγιζε 110g και αποτελείτο από 100g μίγματος βολλαστονίτη και ανθρακικού νατρίου και από 10g υπερμαγγανικού καλίου. Η σύσταση του μίγματος σε γραμμάρια παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.8.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6: Σύσταση του μίγματος με KMnO_4 σε γραμμάρια.

A/A	CaSiO_3 (g)	Na_2CO_3 (g)	KMnO_4 (g)
1	50	50	10

4.1.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

4.1.4.1. ΖΥΓΙΣΗ ΠΟΣΟΤΗΤΩΝ-ΑΝΑΜΙΞΗ

Η σύνθεση των μιγμάτων στις προαναφερθείσες συστάσεις ξεκίνησε με την ζύγιση των πρώτων υλών με την ακόλουθη σειρά: για κάθε συνταγή, πρώτα ζυγίστηκε η ποσότητα της ανθρακικού νατρίου, έπειτα η ποσότητα του βολλαστονίτη και τέλος η ποσότητα του οξειδίου του μετάλλου. Όλα τα υλικά προς ανάμιξη φέρονταν στο δοχείο ανάμιξης με την εξής σειρά: στη βάση του δοχείου τοποθετήθηκε η ανθρακική σόδα, στη συνέχεια ο βολλαστονίτης και τέλος το οξείδιο του μετάλλου. Η τοποθέτηση των υλικών γίνονταν με τέτοια σειρά ώστε να επιτευχθεί καλύτερη ανάμιξη. Μετά την τοποθέτηση των κατάλληλων ποσοτήτων, με την συγκεκριμένη σειρά, ακολούθησε η ανάμιξη αυτών.

Η παρασκευή των δοκιμίων ξεκίνησε με τη ζύγιση των μιγμάτων. Από κάθε συνταγή, κάθε χρώματος, παρασκευάστηκαν δοκίμια των 5g το καθένα.

4.1.4.2. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ

Το επόμενο στάδιο της επεξεργασίας ήταν η μορφοποίηση των δοκιμίων. Η μορφοποίηση πραγματοποιήθηκε μέσω υδραυλικής πρέσας και με τη χρήση κυλινδρικής μήτρας, έως πίεσεως 45 bar. Οι ποσότητες των 5g που ζυγίστηκαν από κάθε συνταγή μετατράπηκαν σε δοκίμια σε σχήμα χαπιού, διαμέτρου δύο εκατοστών και πάχους ενός εκατοστού. Μετά το πέρας της συμπίεσης τα δοκίμια σε μορφή χαπιού ήταν έτοιμα να υποστούν θερμική επεξεργασία.

4.1.4.3. ΕΨΗΣΗ

Μετά το πέρας της μορφοποίησης, το επόμενο στάδιο ήταν η έψηση. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν εντός του κλιβάνου και διαχωρίζονταν από τη βάση και τα τοιχώματα του κλιβάνου με στηρίγματα από δύστηκτο αδρανές κεραμικό. Τα δύστηκτα αυτά υλικά χρησιμοποιήθηκαν για την αποφυγή της αντίδρασης των τοποθετημένων στη βάση δοκιμίων με το περιβάλλον του φούρνου, αν ερχόντουσαν σε επαφή με τα τοιχώματα αυτού. Για την αποφυγή της αντίδρασης ανάμεσα στα στηρίγματα και τα δοκίμια, και για να μην κολλήσουν τα δοκίμια πάνω στα στηρίγματα χρησιμοποιήθηκε αλουμίνα, Al_2O_3 , αφού δεν αντιδρά με κανένα από τα αντιδραστήρια.

Η έψηση πραγματοποιήθηκε σε προγραμματιζόμενο ηλεκτρικό κλίβανο, με καθορισμένο πρόγραμμα έψησης. Οι θερμοκρασίες έψησης

που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι 800°C / 900°C / 1000°C για τα δοκίμια των μιγμάτων με $K_2Cr_2O_7$, 800°C / 900°C / 950°C / 1000°C για τα δοκίμια των μιγμάτων με Co_3O_4 και 900°C για τα δοκίμια του μίγματος με $KMnO_4$. Ο χρόνος έψησης όλων των δοκιμίων ήταν 30 λεπτά, εκτός αυτών που περιείχαν Co_3O_4 και συγκεκριμένα για τη θερμοκρασία έψησης των 1000°C.

Ειδικότερα, για την έψηση των δοκιμίων του μίγματος με αναλογία 90% $CaSiO_3$ +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , στους 1000°C, χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα στήριγμα από δύστηκτο αδρανές κεραμικό. Κάθε στήριγμα αντιστοιχούσε σε ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα παραμονής των δοκιμίων μέσα στο φούρνο. Το πρώτο στήριγμα αντιστοιχούσε στα 20' (δηλαδή από τη στιγμή που έφτανε ο φούρνος τη θερμοκρασία των 1000°C μετά από 20' το πρώτο στήριγμα απομακρυνόταν από το φούρνο), το δεύτερο στα 30', το τρίτο στα 40' και το τέταρτο στήριγμα στα 60'.

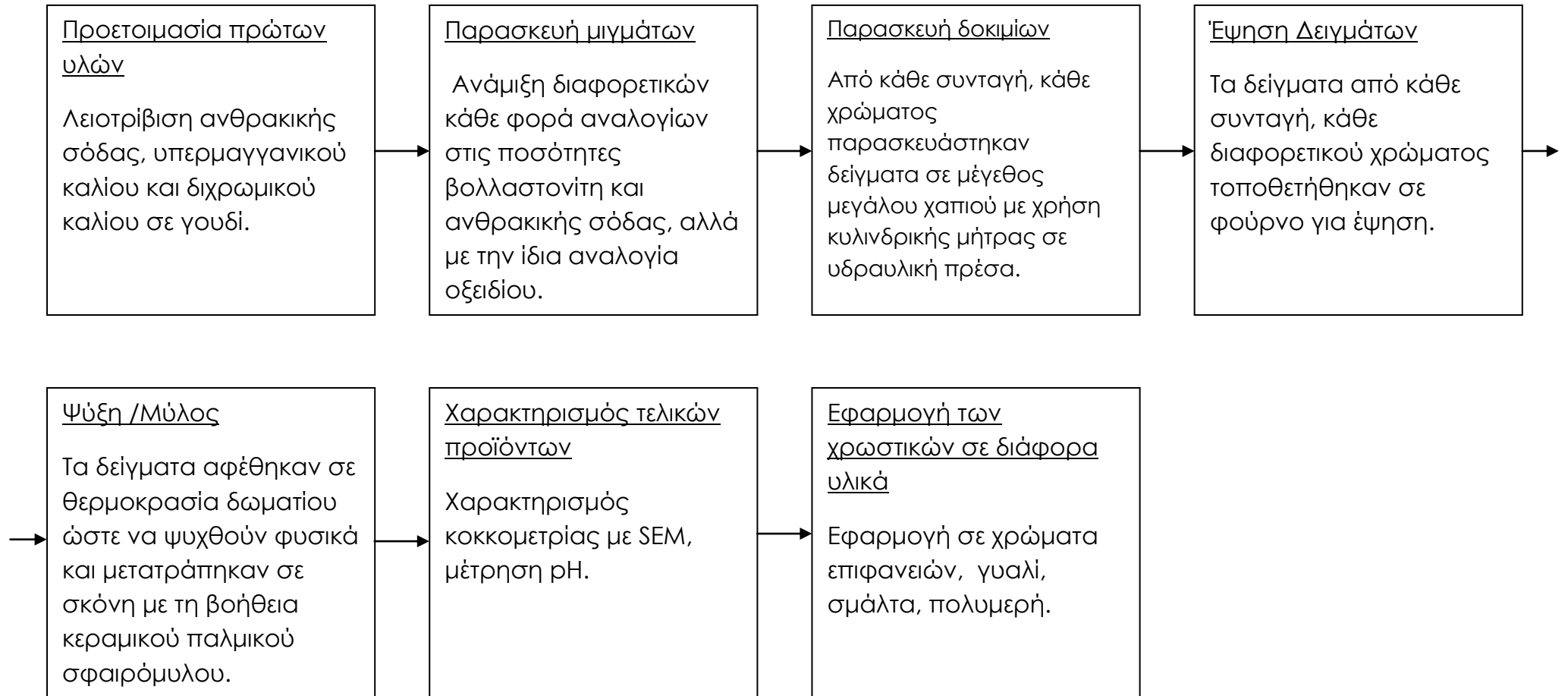
Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν μέσα στο κλίβανο όταν αυτός ήταν σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) και μετά με καθορισμένο πρόγραμμα έψησης, το οποίο περιλάμβανε την άνοδο της θερμοκρασίας με ρυθμό 8,5°C/1 min, επετεύχθη η θερμοκρασία των 1000°C, η οποία παρέμενε σταθερή. Τα δοκίμια, αφού απομακρύνονταν από τον κλίβανο τη κατάλληλη χρονική στιγμή, ψύχονταν σε θερμοκρασία δωματίου.

Ομοίως επράχθησαν και για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες, αλλά για 30 min παραμονής στο φούρνο και για τα μίγματα με $K_2Cr_2O_7$ και τα μίγματα με $KMnO_4$.

4.1.4.4. ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Για την διαμόρφωση των δοκιμίων στην τελική τους μορφή, έτσι ώστε να είναι έτοιμα για την εφαρμογή τους προς χρωματισμό διάφορων υλικών, τα χάρπια τοποθετήθηκαν σε κεραμικό παλμικό σφαιρόμυλο για την κονιορτοποίησή τους και συνεπώς τη μετατροπή τους σε σκόνη. Ανάλογα με τη σκληρότητα των δοκιμίων, χρειάστηκε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (Μ.Ο. 30 min) κονιορτοποίησης αυτών έτσι ώστε να αποκτηθεί η επιθυμητή μορφή του τελικού προϊόντος, που δεν ήταν άλλη από τη μορφή πούδρας.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.1: Μεθοδολογία











4.2. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.2.1. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΜΕ Cr

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.7) παρουσιάζονται οι συνθήκες και τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για την παρασκευή χρωστικών με βολλαστονίτη και $K_2Cr_2O_7$. Το χρώμα των χρωστικών εξαρτάται από την αρχική αναλογία της ποσότητας βολλαστονίτη (W) και ανθρακικής σόδας (S) που περιέχουν και από τη θερμοκρασία έψησης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.7: Χρώμα, αρχική σύσταση και συνθήκες έψησης των χρωστικών χρωμίου.

10% $K_2Cr_2O_7$ $t_{\text{έψησης}}$: 30 min			
W – S (%)	800°C	900°C	1000°C
30 – 70		-	-
50 – 50			
70 – 30		-	
90 – 10		-	

4.2.1.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Cr ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

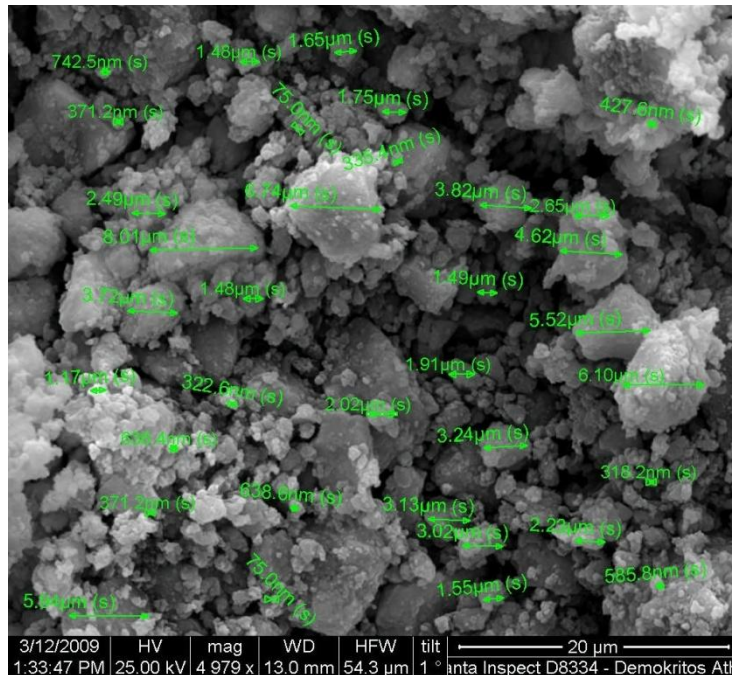
Για την εύρεση της κοκκομετρίας των χρωστικών χρωμίου, χρησιμοποιήθηκαν οι εικόνες που λήφθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Τα δείγματα που μελετήθηκαν ως προς τη κοκκομετρία τους έχουν την εξής αρχική σύσταση και συνθήκες παραγωγής:

α) 50% $CaSiO_3$ +50% Na_2CO_3 +10% $K_2Cr_2O_7$, $T_{\text{έψησης}}$ =1000°C, $t_{\text{έψησης}}$:30min (Εικόνα 4.1)

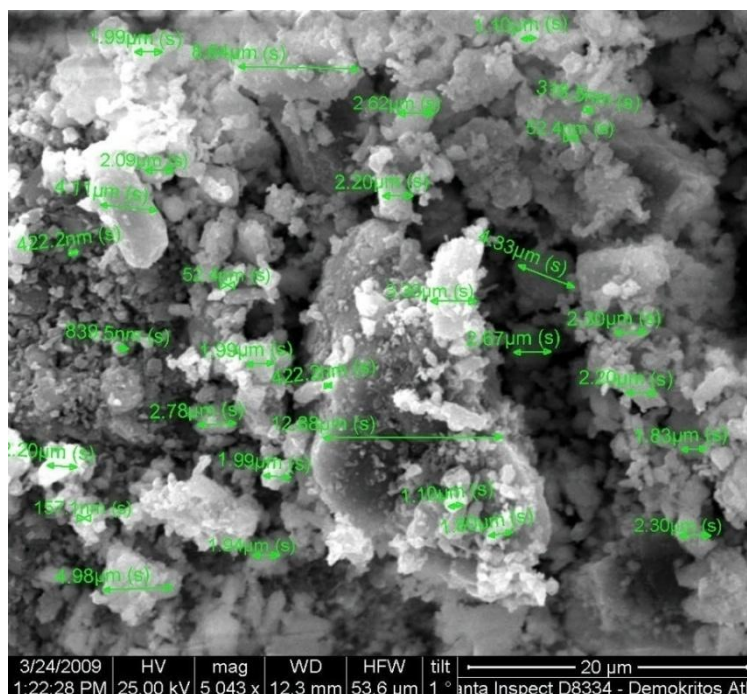
β) 90% $CaSiO_3$ +10% Na_2CO_3 +10% $K_2Cr_2O_7$, $T_{\text{έψησης}}$ =1000°C, $t_{\text{έψησης}}$:30min (Εικόνα 4.2)

γ) 90% $CaSiO_3$ +10% Na_2CO_3 +10% $K_2Cr_2O_7$, $T_{\text{έψησης}}$ =800°C, $t_{\text{έψησης}}$:30min (Εικόνα 4.3)

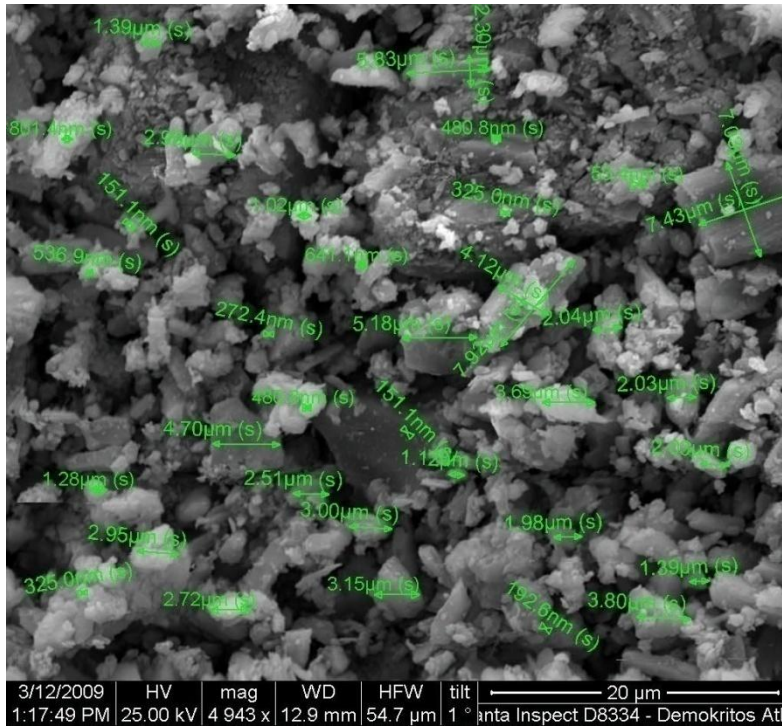
Ο μέσος όρος του μεγέθους των κόκκων των χρωστικών παρουσιάζεται στο διάγραμμα (Διάγραμμα 4.2) που ακολουθεί.



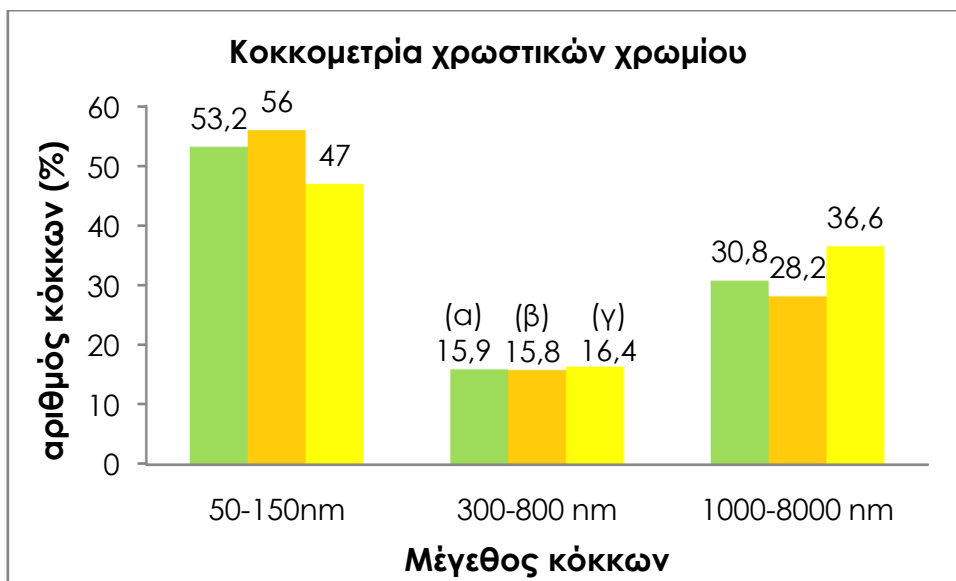
ΕΙΚΟΝΑ 4.1: Εικόνα δείγματος χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ με θερμοκρασία έψησης 1000°C και σε χρόνο 30 min, σε μεγέθυνση 4979, η οποία λήφθηκε με SEM.



ΕΙΚΟΝΑ 4.2: Εικόνα δείγματος χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ με θερμοκρασία έψησης 1000°C και σε χρόνο 30 min, σε μεγέθυνση 5043x, η οποία λήφθηκε με SEM.



ΕΙΚΟΝΑ 4.3: Εικόνα δείγματος χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ με θερμοκρασία έψησης 800°C και σε χρόνο 30 min, σε μεγέθυνση 4943x, η οποία λήφθηκε με SEM.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.2: Κοκκομετρική μελέτη μέσω SEM των δειγμάτων με αρχική σύσταση:

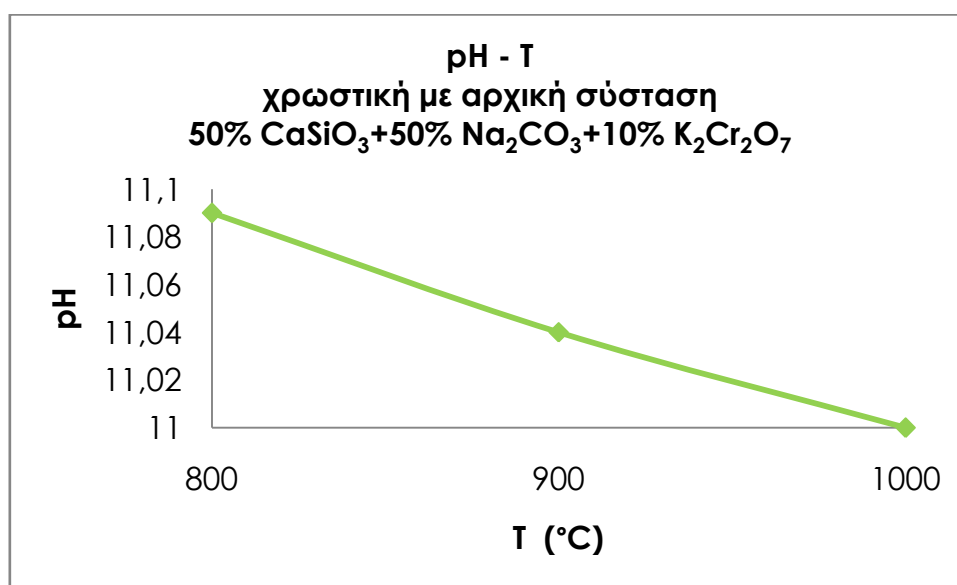
- (α) 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $T_{\text{έψησης}}=1000^\circ\text{C}$, $t_{\text{έψησης}}=30\text{min}$
- (β) 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $T_{\text{έψησης}}=1000^\circ\text{C}$, $t_{\text{έψησης}}=30\text{min}$
- (γ) 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $T_{\text{έψησης}}=800^\circ\text{C}$, $t_{\text{έψησης}}=30\text{min}$

Από το διάγραμμα 4.2 συμπεραίνεται ότι το 50% των κόκκων και των τριών χρωστικών που εξετάστηκαν έχουν μέγεθος 50 με 150 nm, ενώ το υπόλοιπο 50% έχουν μέγεθος από 300 μέχρι 8000nm.

Επομένως η αρχική σύσταση και οι συνθήκες παραγωγής των χρωστικών δεν επηρεάζουν το μέγεθος των κόκκων τους, αλλά μόνο ο τρόπος με τον οποίο κονιορτοποιήθηκαν.

4.2.1.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΞΨΗΣΗΣ ΣΤΟ pH ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Cr

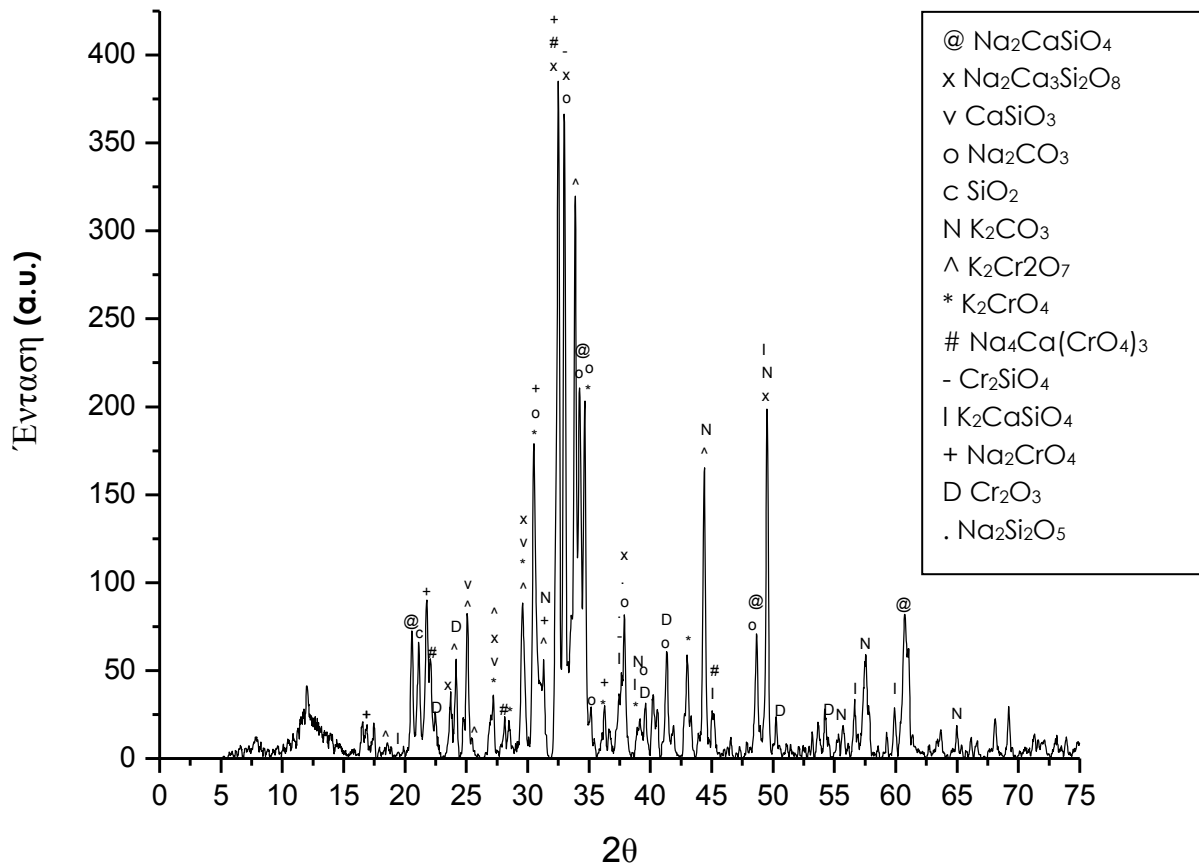
Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας ξΨησης και της αρχικής σύστασης στο pH των χρωστικών χρωμίου, δίνονται τα Διαγράμματα 4.3 και 4.7, που παρουσιάζουν τη μέτρηση του pH συναρτήσει της θερμοκρασίας ξΨησης της κάθε χρωστικής και συναρτήσει της % αρχικής σύστασης της κάθε χρωστικής σε ανθρακική σόδα, αντίστοιχα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.3: Επίδραση της θερμοκρασίας ξΨησης στο pH των χρωστικών με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇ και χρόνο ξΨησης 30 min.

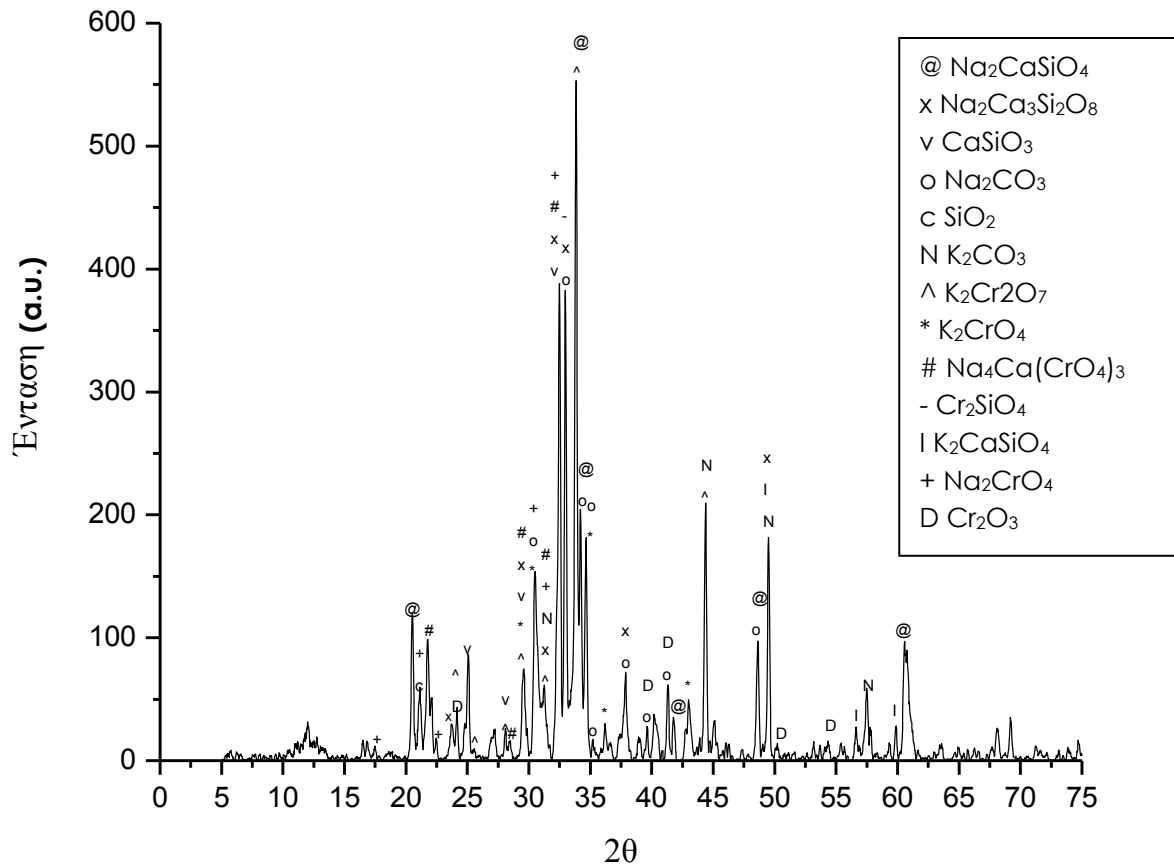
Στο διάγραμμα 4.3 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ξΨησης των χρωστικών, με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇ και χρόνο ξΨησης 30 min, τόσο μειώνεται το pH τους. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται με τη βοήθεια των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X (Διαγράμματα 4.4-4.6) των συγκεκριμένων χρωστικών που παρατίθενται στη συνέχεια.

Χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇, 800°C, 30 min



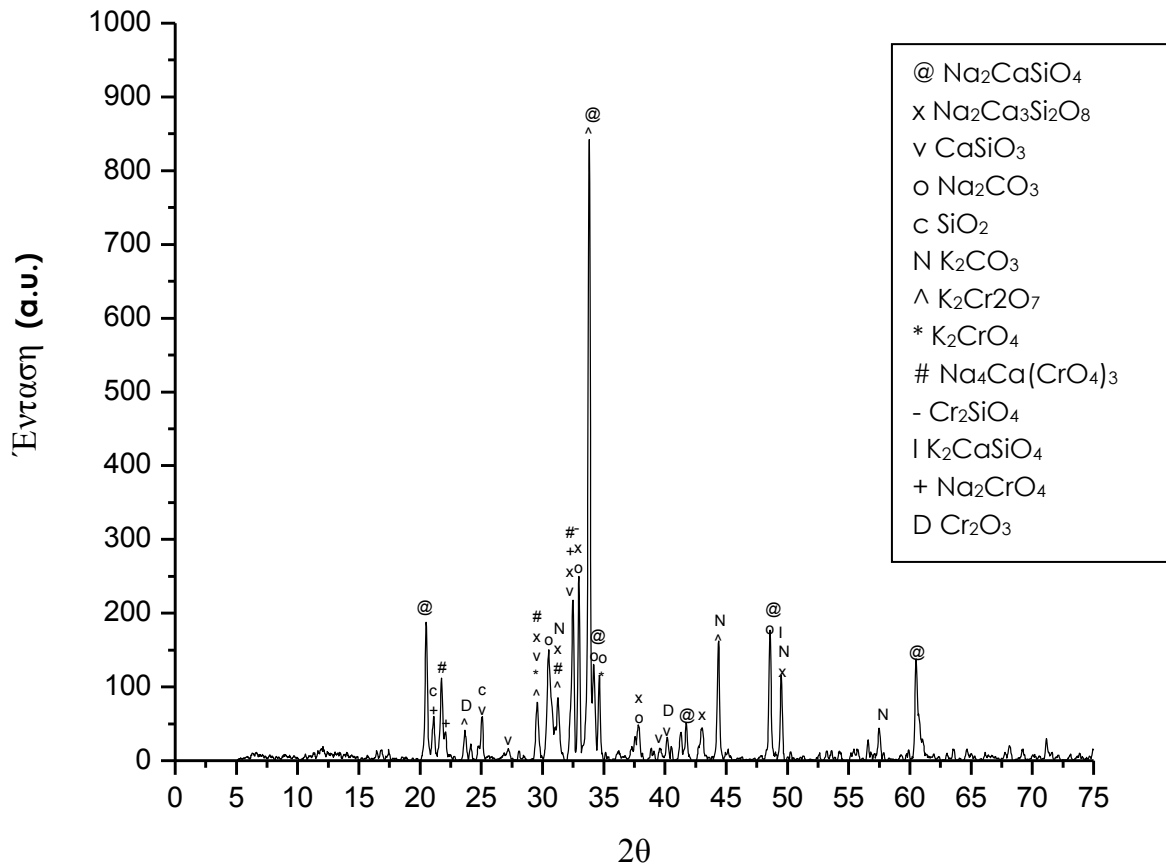
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.4: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇, χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 800°C.

Χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇, 900°C, 30 min



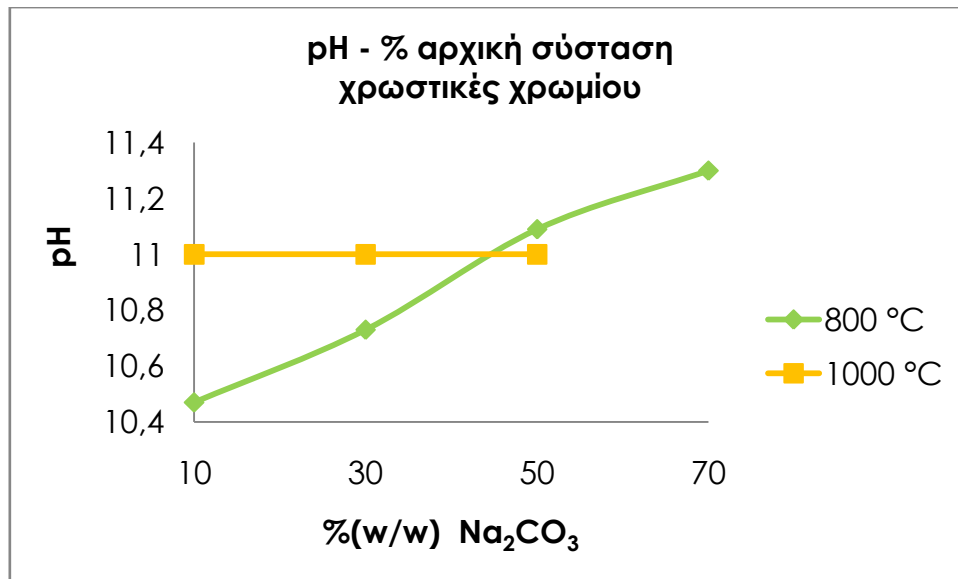
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.5: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇, χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 900°C.

Χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1000°C, 30 min



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.6: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 1000°C.

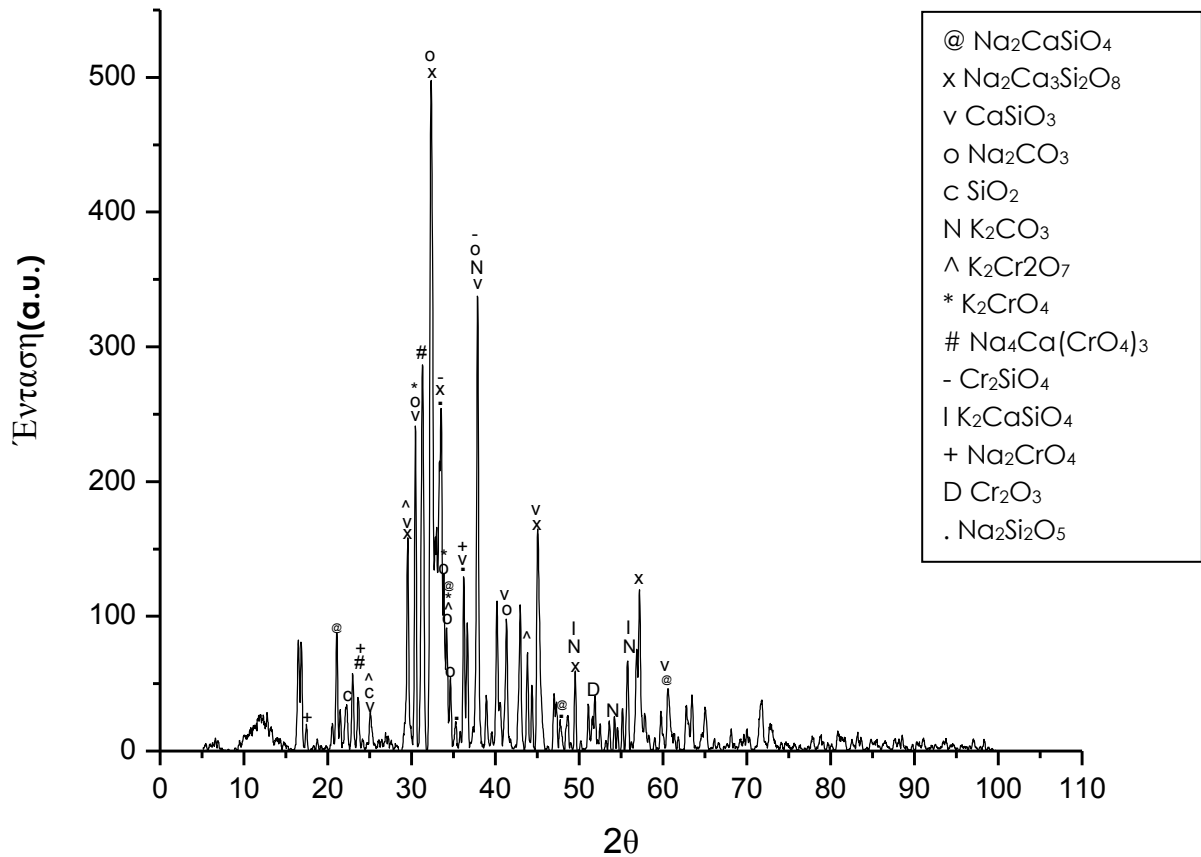
Από την ανάλυση των φασμάτων περίθλασης ακτινών Χ, και συγκεκριμένα από την σύγκριση της έντασης των κορυφών που αφορούν το ανθρακικό νάτριο, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης τόσο μειώνεται η ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση των χρωστικών. Επομένως συμπεραίνεται πως όσο λιγότερη ποσότητα Na_2CO_3 υπάρχει στη τελική σύσταση των συγκεκριμένων χρωστικών τόσο μικρότερη η τιμή του pH τους.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.7: Επίδραση της % αρχικής σύστασης στο pH των χρωστικών χρωμίου, σε θερμοκρασία έψησης 800 και 1000 °C και χρόνο έψησης 30 min.

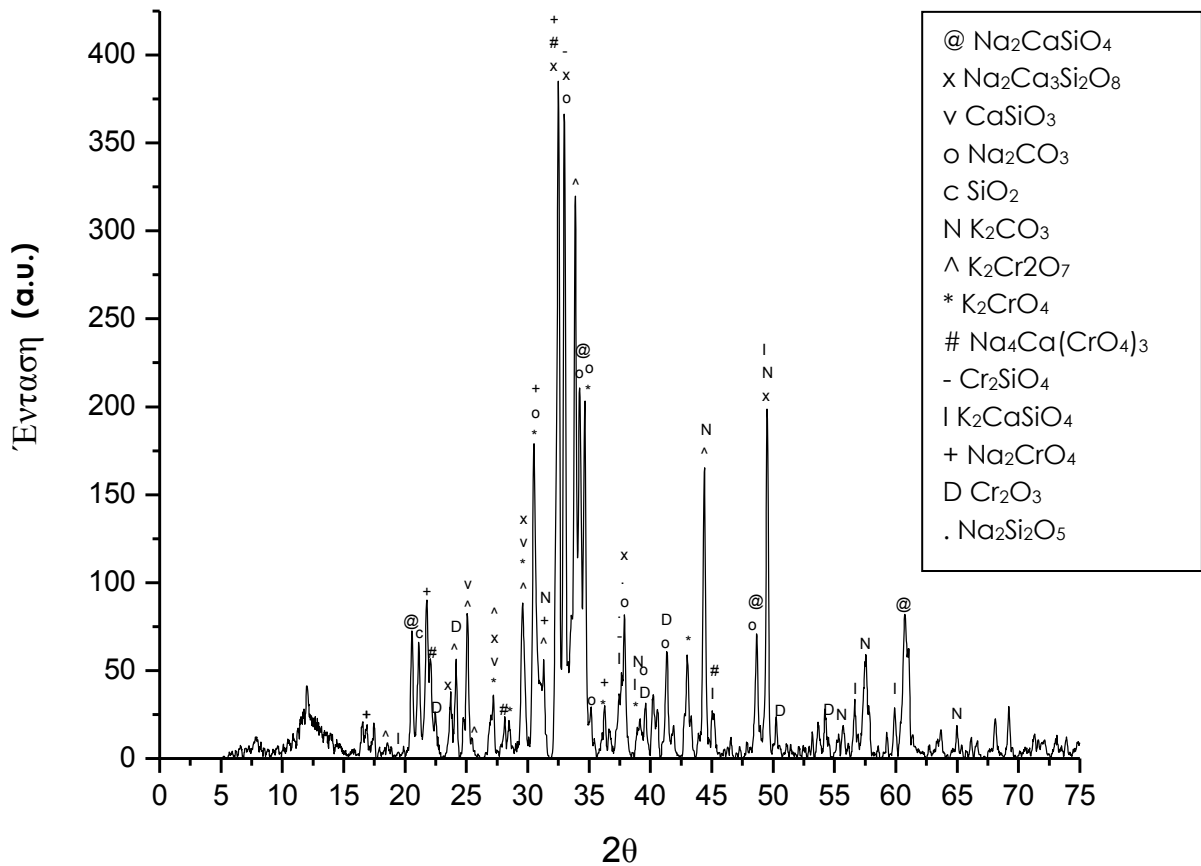
Στο διάγραμμα 4.7 παρατηρείται ότι σε θερμοκρασία έψησης των χρωστικών χρωμίου στους 800 °C και χρόνο έψησης 30 λεπτών, όσο αυξάνεται η ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στην αρχική σύσταση των χρωστικών τόσο μεγαλώνει η τιμή του pH.

Χρωστική αρχικής σύστασης 30% CaSiO_3 +70% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 800°C, 30 min



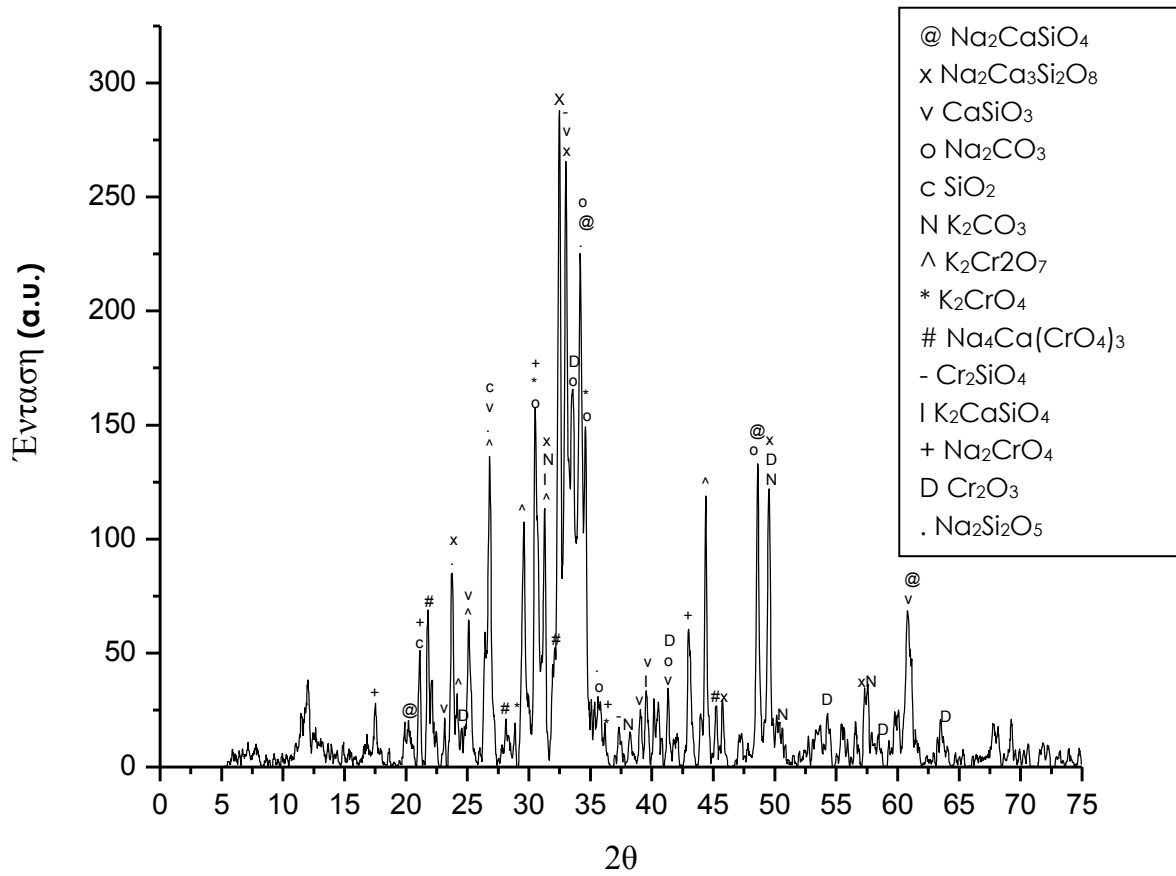
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.8: Φάσμα περίθλασης ακτινών X (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 30% CaSiO_3 +70% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 800°C.

Χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 800°C, 30 min



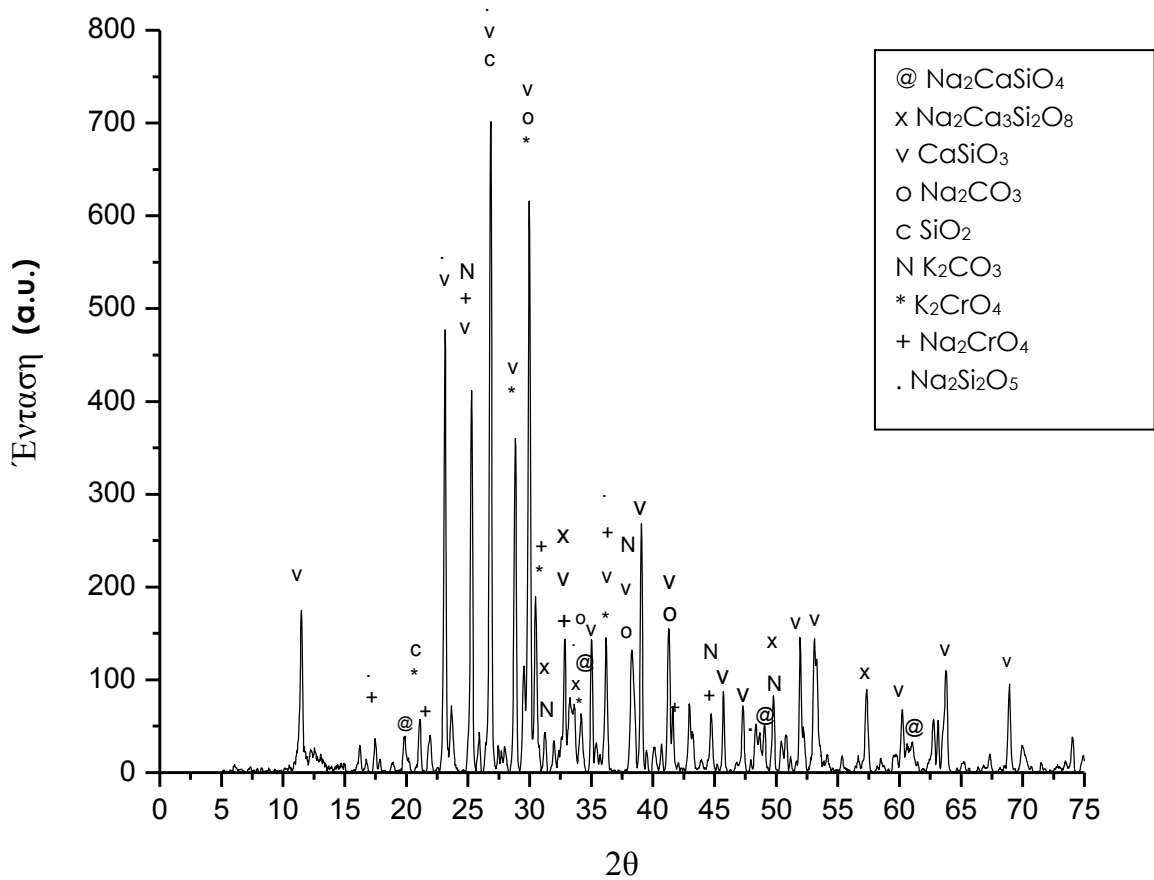
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.9: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 800°C.

Χρωστική αρχικής σύστασης 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 800°C, 30 min



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.10: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 800°C.

Χρωστική αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 800°C, 30 min

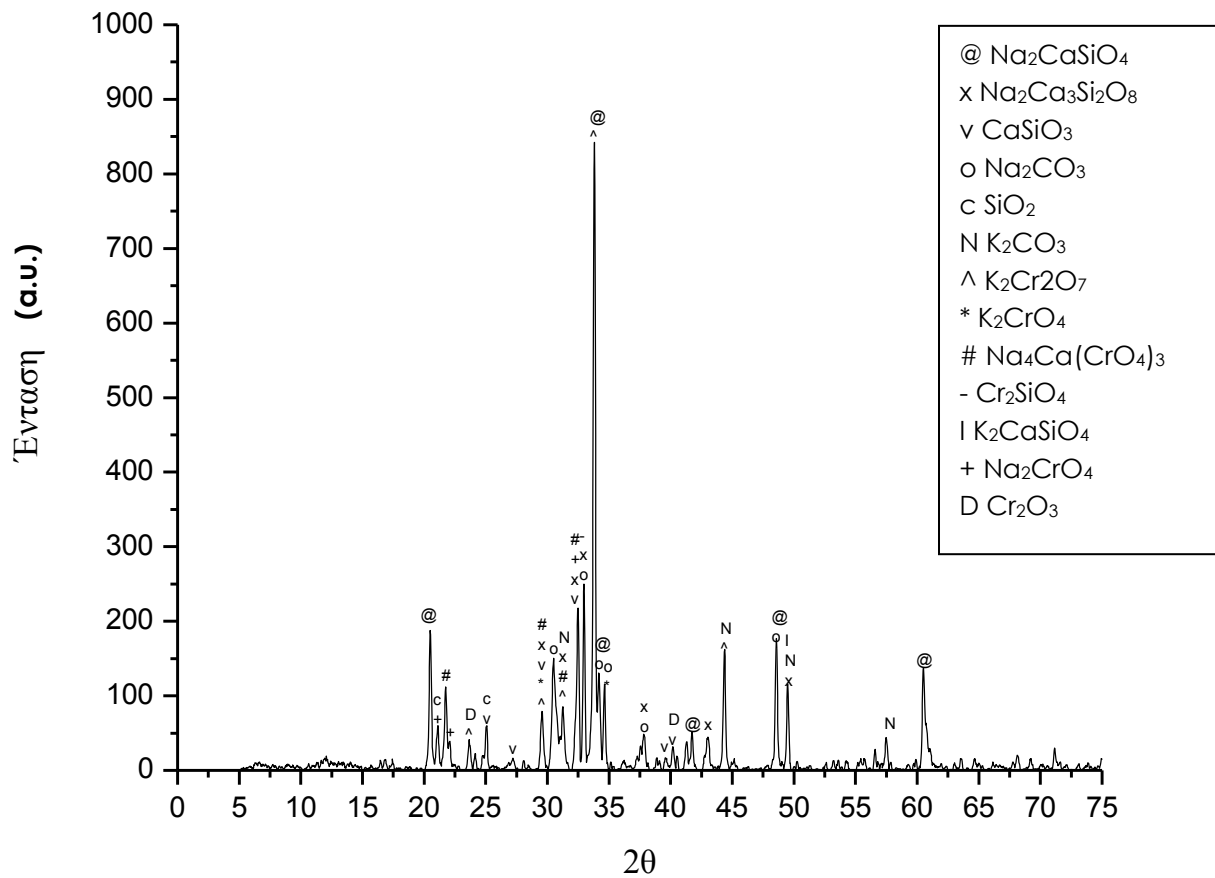


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.11: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 800°C.

Ανατρέχοντας στα φάσματα XRD (Διαγράμματα 4.8-4.11) των προς ανάλυση χρωστικών χρωμίου για τις συγκεκριμένες συνθήκες (800°C) παρατηρείται ότι όσο μεγαλύτερο το ποσό του Na_2CO_3 στην αρχική τους σύσταση, τόσο μεγαλύτερη η ποσότητα που περιέχουν στην τελική σύσταση τους και άρα γι αυτό το λόγο αυξάνεται και η τιμή του pH τους.

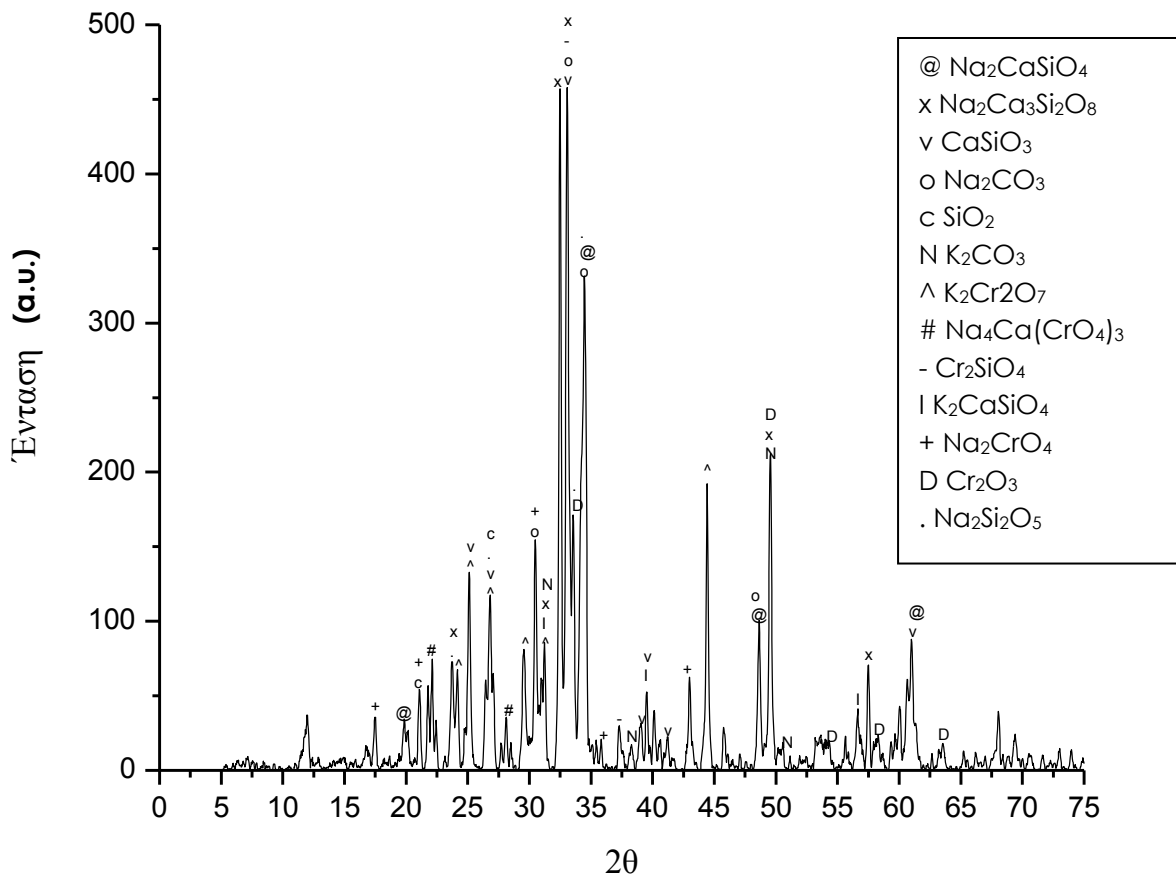
Σε θερμοκρασία έψησης, όμως, 1000°C το pH των χρωστικών δεν αλλάζει με την αύξηση του ποσοστού προσθήκης ανθρακικού νατρίου στην αρχική τους σύσταση.

Χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1000°C, 30 min



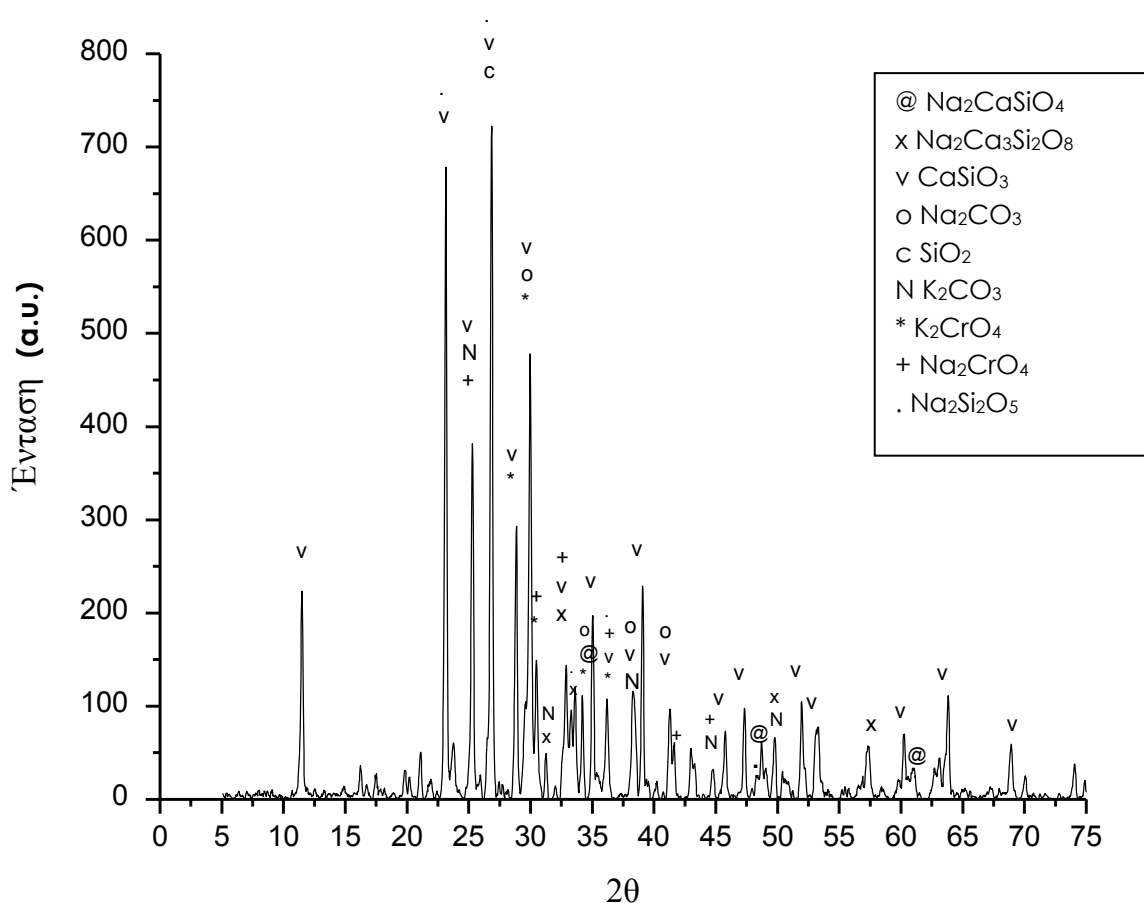
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.12: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 1000°C.

Χρωστική αρχικής σύστασης 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1000°C, 30 min



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.13: Φάσμα περίθλασης ακτινών X (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 1000°C.

Χρωστική αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1000°C, 30 min














ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.14: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 1000°C.

Η εξήγηση, μέσω της ανάλυσης των φασμάτων XRD (Διαγράμματα 4.12-4.14), είναι ότι η ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση των πιγμέντων χρωμίου που παρασκευάστηκαν με θερμοκρασία έψησης 1000°C είναι ίδια και άρα η τιμή του pH σταθερή.

4.2.2. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΜΕ Co

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.8) παρουσιάζονται οι συνθήκες και τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για την παρασκευή χρωστικών με βολλαστονίτη και Co_3O_4 . Το χρώμα των χρωστικών εξαρτάται από την αναλογία της αρχικής ποσότητας βολλαστονίτη (W) και ανθρακικής σόδας (S) που περιέχουν και από τη θερμοκρασία έψησης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.8: Χρώμα, αρχική σύσταση και συνθήκες έψησης των χρωστικών κοβαλτίου.

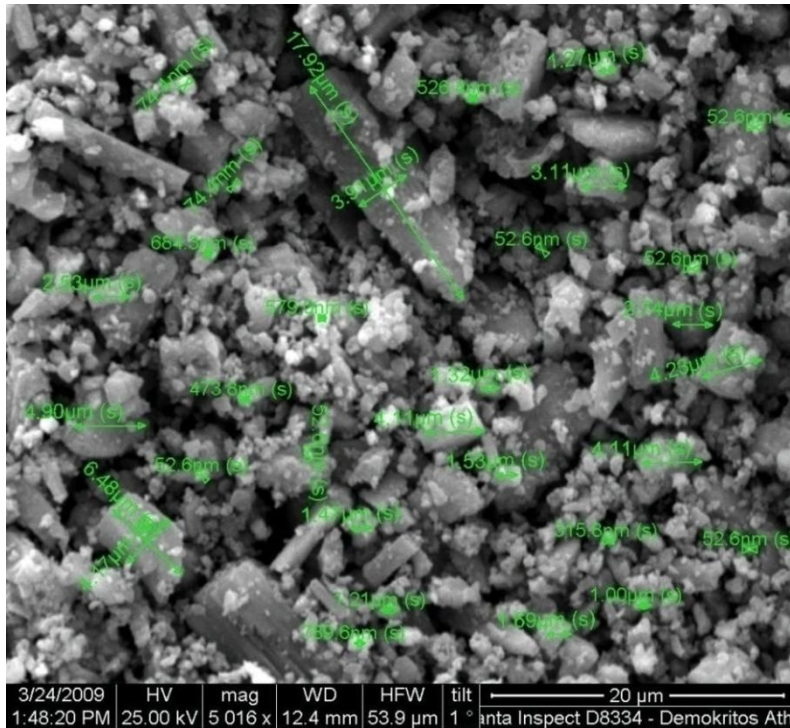
10% Co ₃ O ₄							
W – S (%)	800°C	900°C	950°C	1000°C			
	30'	30'	30'	20'	30'	40'	60'
30 – 70							
50 – 50							
70 – 30							
90 – 10							

4.2.2.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Co ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

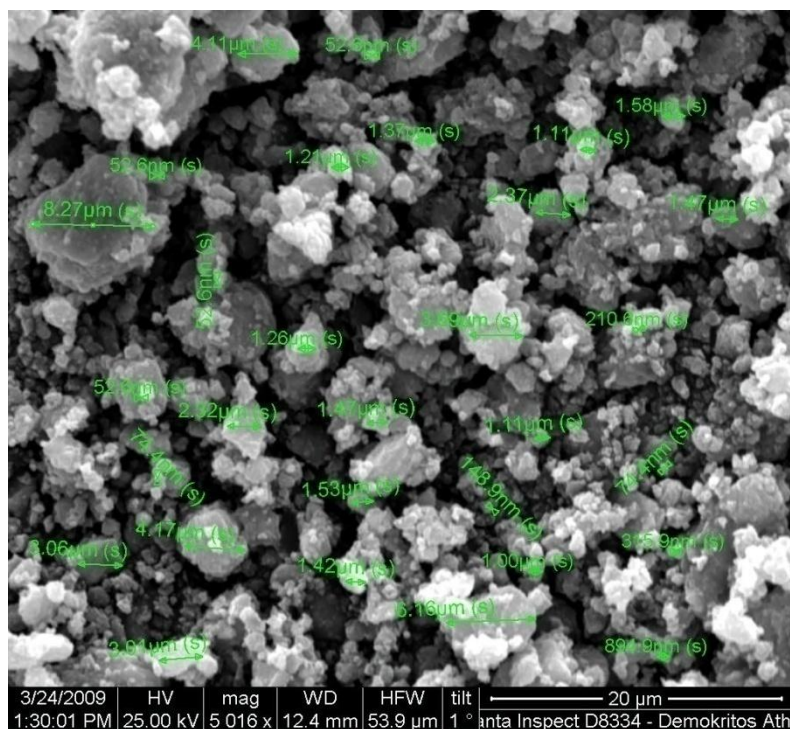
Για την εύρεση της κοκκομετρία των χρωστικών κοβαλτίου, χρησιμοποιήθηκαν οι εικόνες που λήφθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Τα δείγματα που μελετήθηκαν ως προς τη κοκκομετρία έχουν την εξής αρχική σύσταση:

- α) 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄, T_{έψησης}=900°C, t_{έψησης}:30min (Εικόνα 4.4)
- β) 30% CaSiO₃+70% Na₂CO₃+10% Co₃O₄, T_{έψησης}=900°C, t_{έψησης}:30min (Εικόνα 4.5)

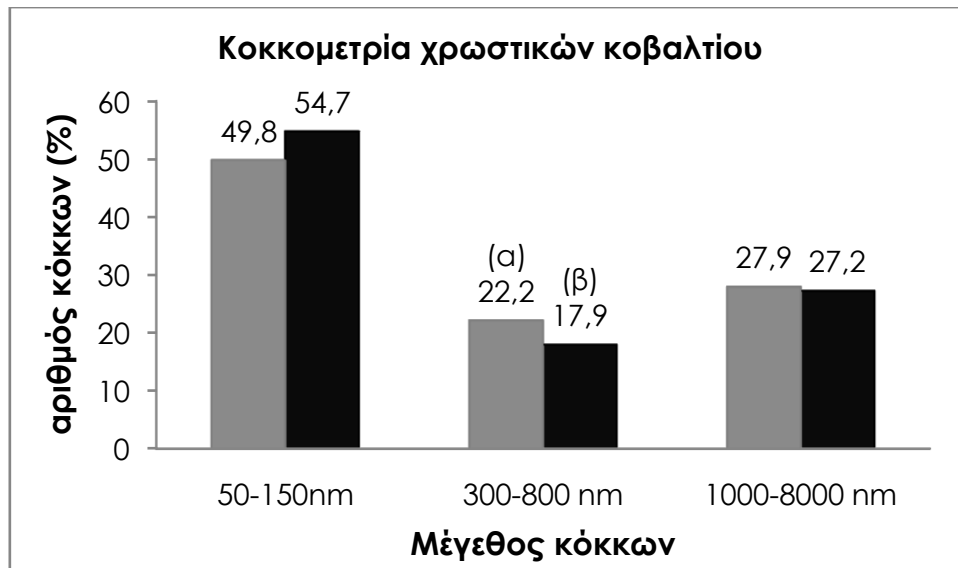
Ο μέσος όρος του μεγέθους των κόκκων των χρωστικών παρουσιάζεται στο διάγραμμα (Διάγραμμα 4.15) που ακολουθεί.



ΕΙΚΟΝΑ 4.4: Εικόνα δείγματος χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 με θερμοκρασία έψησης 900°C και σε χρόνο 30 min, σε μεγέθυνση 5016x, η οποία λήφθηκε με SEM.



ΕΙΚΟΝΑ 4.5: Εικόνα δείγματος χρωστικής με αρχική σύσταση 30% CaSiO_3 +70% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 με θερμοκρασία έψησης 900°C και σε χρόνο 30 min, σε μεγέθυνση 5016x, η οποία λήφθηκε με SEM.



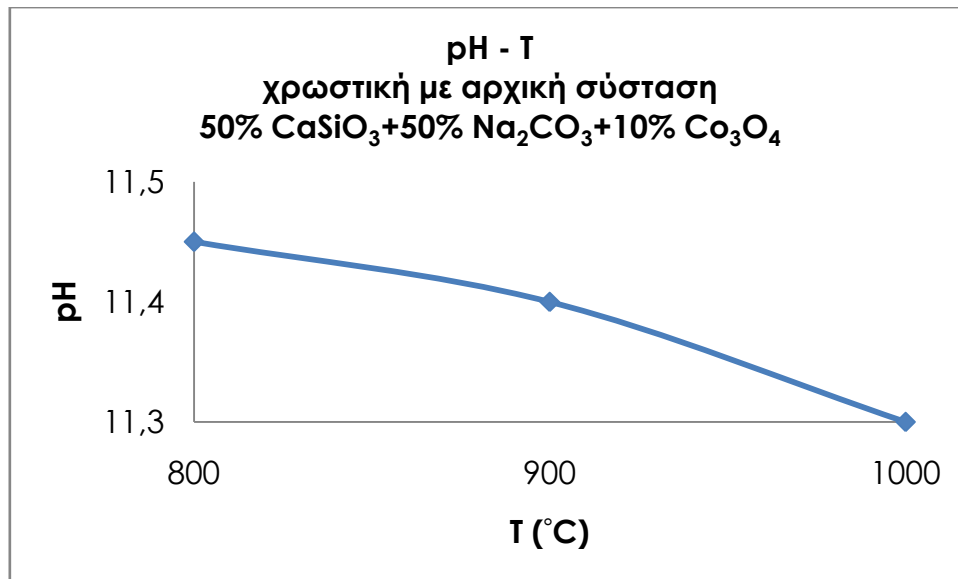
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.15: Κοκκομετρική μελέτη μέσω SEM των χρωστικών κοβαλτίου με αρχική σύσταση:

(α) 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , $T_{\text{έψησης}}=900^\circ\text{C}$, $t_{\text{έψησης}}:30\text{min}$
 (β) 30% CaSiO_3 +70% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , $T_{\text{έψησης}}=900^\circ\text{C}$, $t_{\text{έψησης}}:30\text{min}$

Από το διάγραμμα 4.15 παρατηρείται ότι το 50% των κόκκων και των δύο χρωστικών κοβαλτίου που εξετάστηκαν έχουν μέγεθος 50 με 150 nm, ενώ το υπόλοιπο 50% έχουν μέγεθος από 300 μέχρι 8000 nm.

4.2.2.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ, ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΨΗΣΗΣ ΣΤΟ pH ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Co

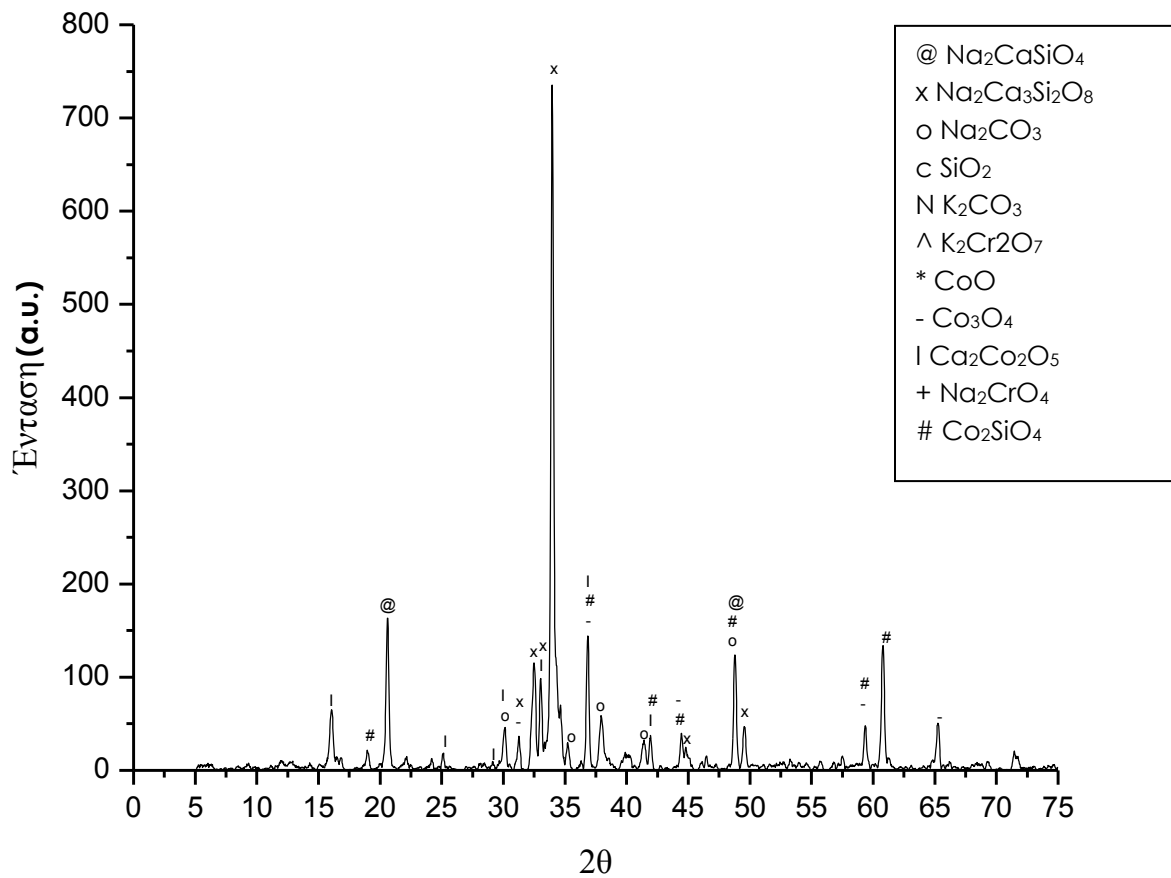
Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, του χρόνου έψησης και της αρχικής σύστασης στο pH των χρωστικών κοβαλτίου, δίνονται τα Διαγράμματα 4.16, 4.20 και 4.25, που παρουσιάζουν τη μέτρηση του pH συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης της κάθε χρωστικής, συναρτήσει της % αναλογίας στην αρχική σύσταση της κάθε χρωστικής σε ανθρακική σόδα και συναρτήσει του χρόνου έψησης της χρωστικής, αντίστοιχα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.16: Επίδραση της θερμοκρασίας στο pH των χρωστικών με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και χρόνο έψησης 30 min.

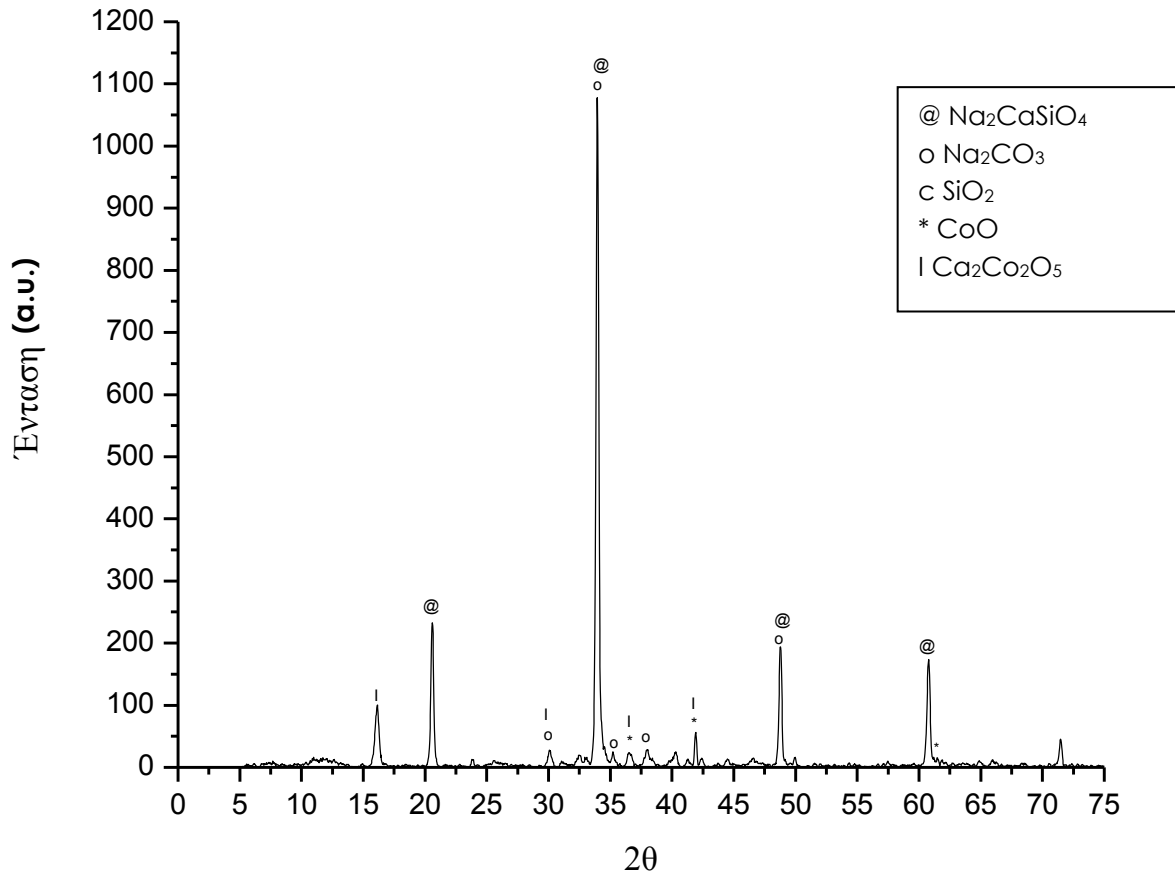
Στο διάγραμμα 4.6 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης των χρωστικών, με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και χρόνο έψησης 30 min, τόσο μειώνεται η τιμή του pH τους. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται με τη βοήθεια των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X των συγκεκριμένων χρωστικών που παρατίθενται στη συνέχεια.

Χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , 800°C, 30 min



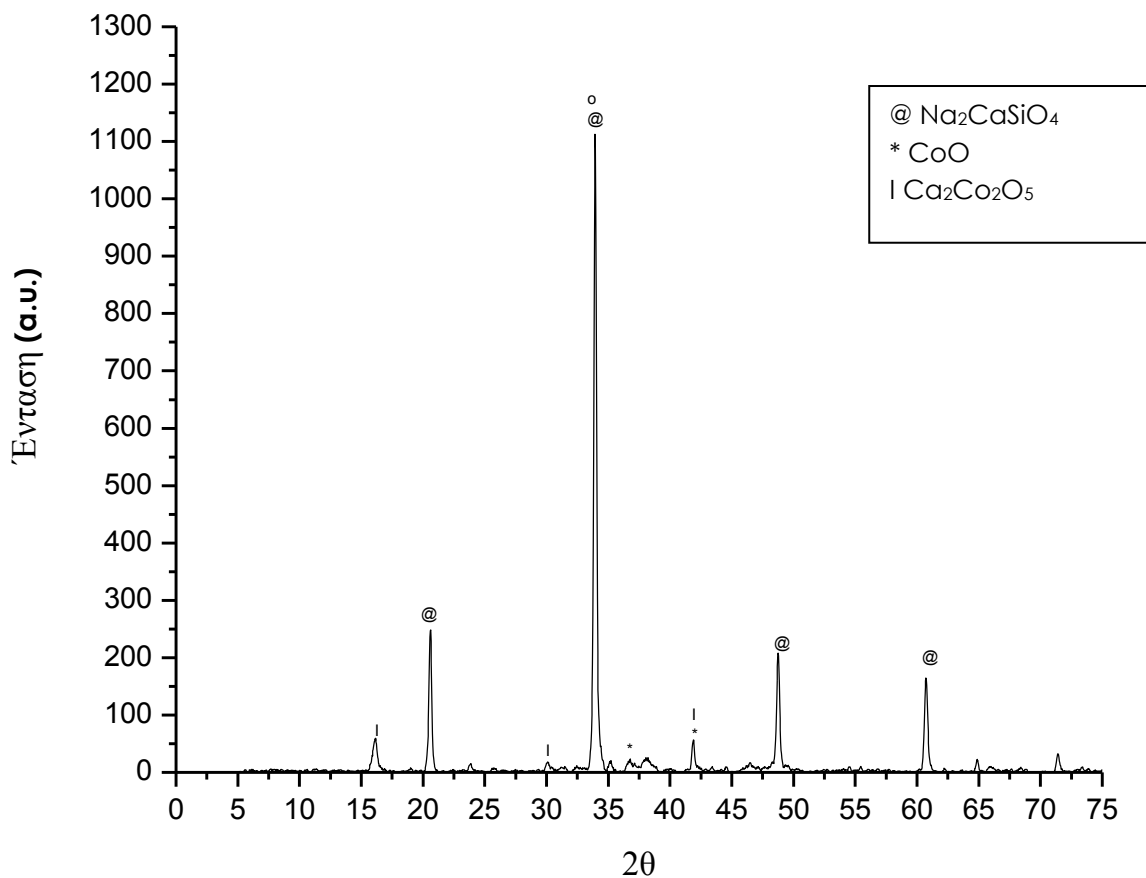
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.17: Φάσμα περίθλασης ακτινών X (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 800°C.

Χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , 900°C, 30 min



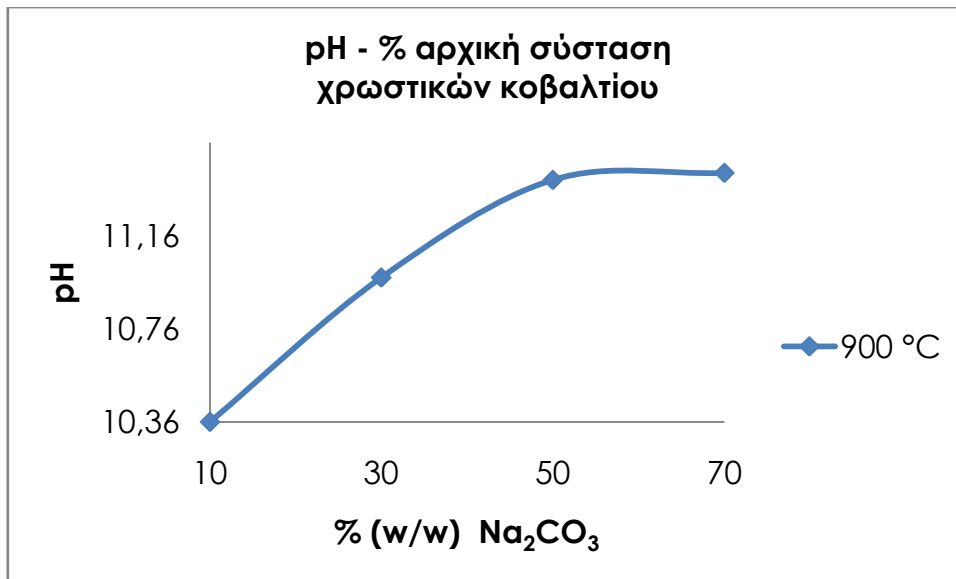
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.18: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 900°C.

Χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , 1000°C, 30 min



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.19: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 1000°C.

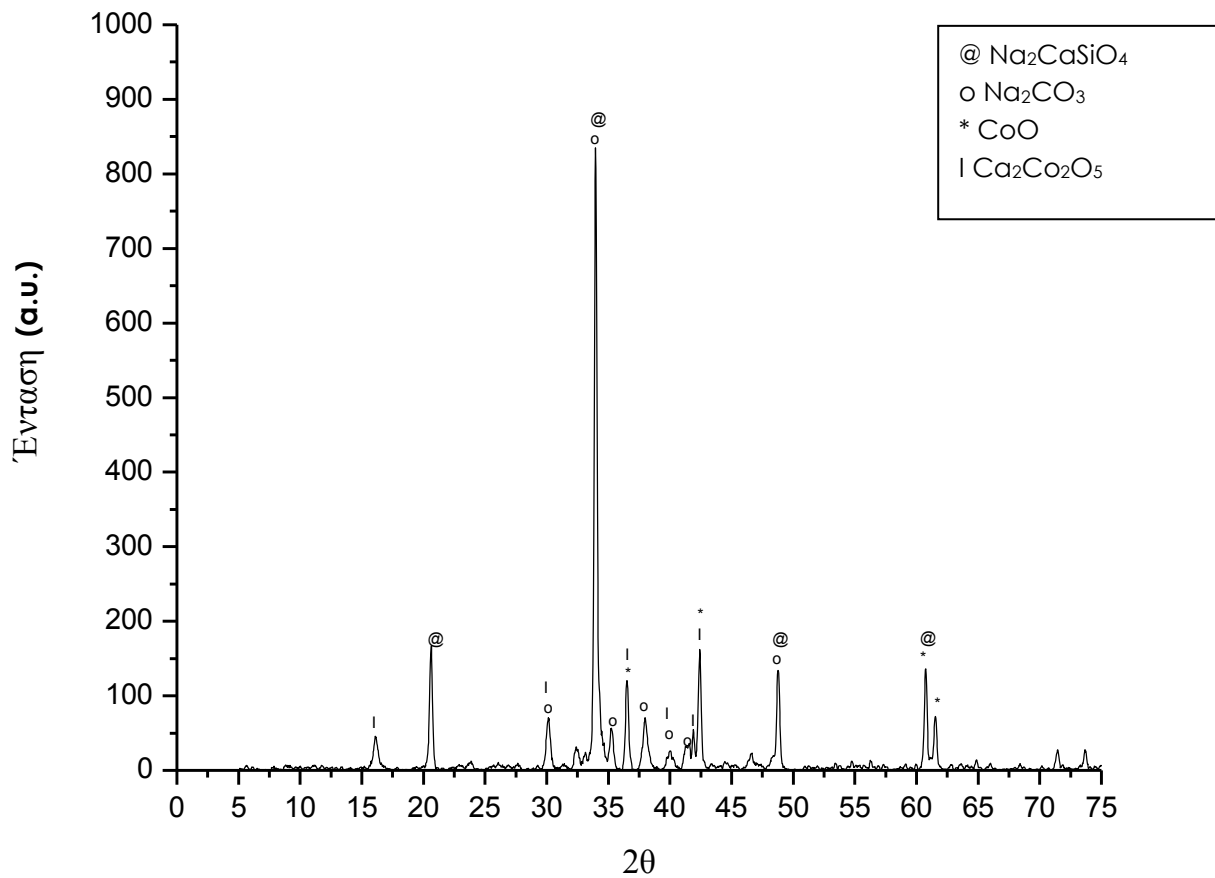
Από την ανάλυση των φασμάτων περίθλασης ακτινών Χ (Διαγράμματα 4.17-4.19) παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης τόσο μειώνεται η ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση των χρωστικών. Επομένως συμπεραίνεται πως όσο λιγότερη ποσότητα Na_2CO_3 υπάρχει στη τελική σύσταση των συγκεκριμένων χρωστικών τόσο μικρότερη η τιμή του pH τους.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.20: Επίδραση της % αρχικής σύστασης ανθρακικής σόδας / βολλαστονίτη στο pH των χρωστικών κοβαλτίου, σε θερμοκρασία έψησης 900 °C και χρόνο έψησης 30 min.

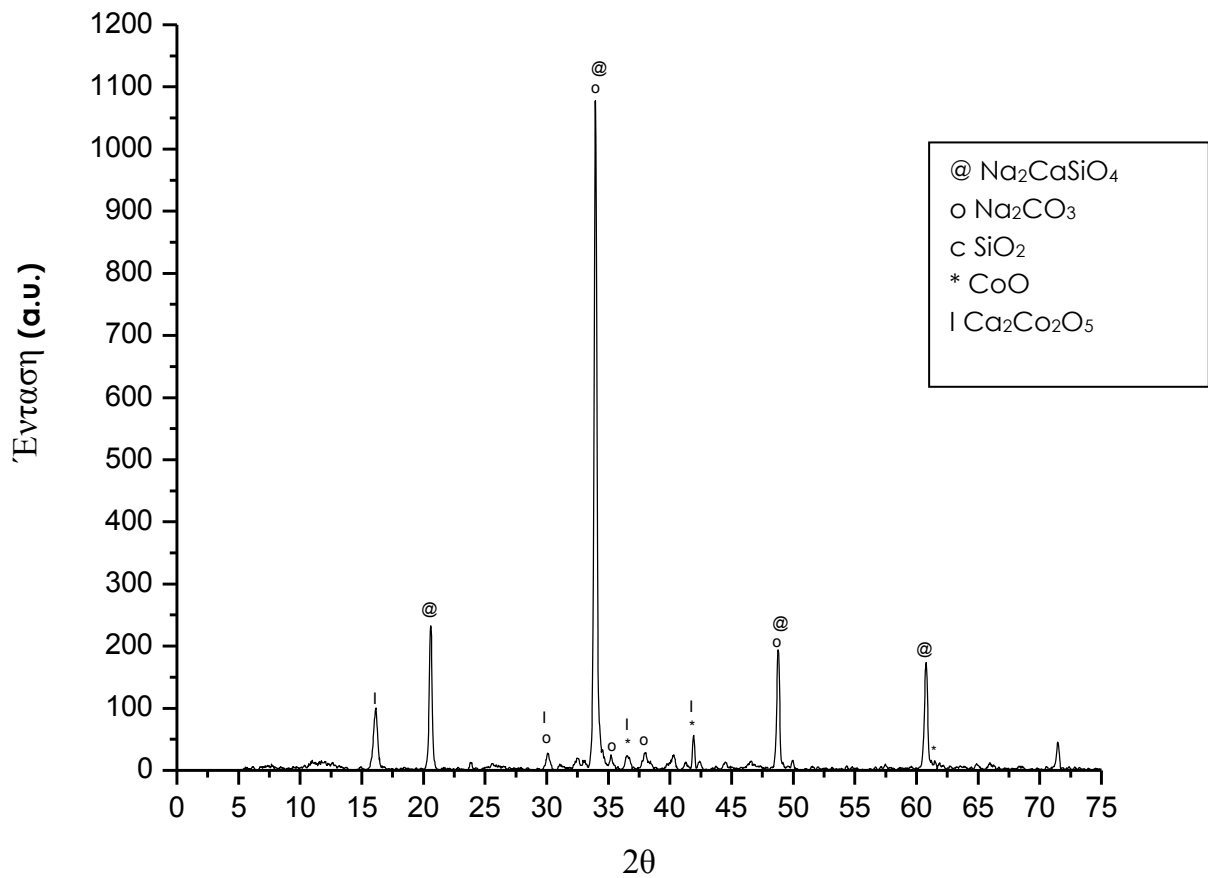
Στο διάγραμμα 4.20 παρατηρείται ότι σε θερμοκρασία έψησης των χρωστικών κοβαλτίου στους 900 °C και χρόνο έψησης 30 λεπτών, όσο αυξάνεται η ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στην αρχική σύσταση των χρωστικών τόσο μεγαλώνει η τιμή του pH.

Χρωστική αρχικής σύστασης 30% CaSiO_3 +70% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , 900°C, 30 min



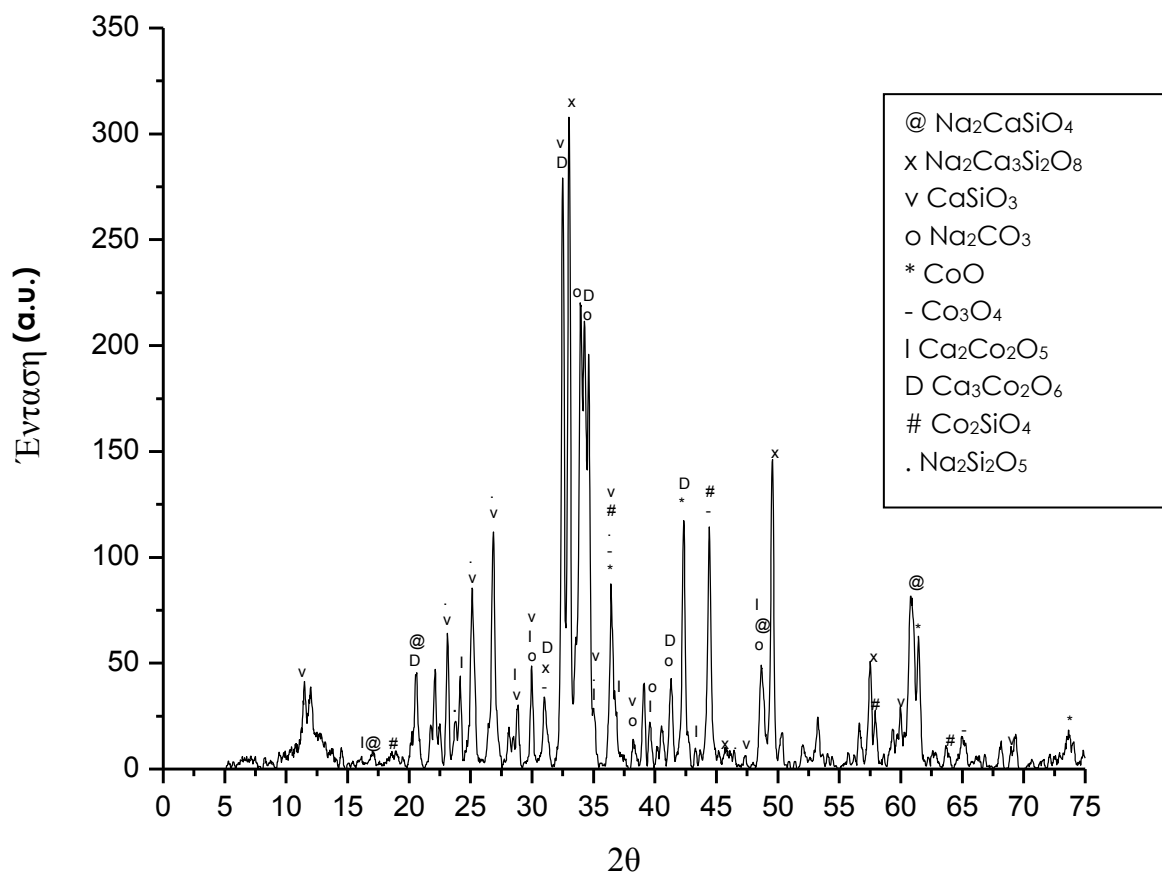
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.21: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 30% CaSiO_3 +70% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 900°C.

Χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , 900°C, 30 min



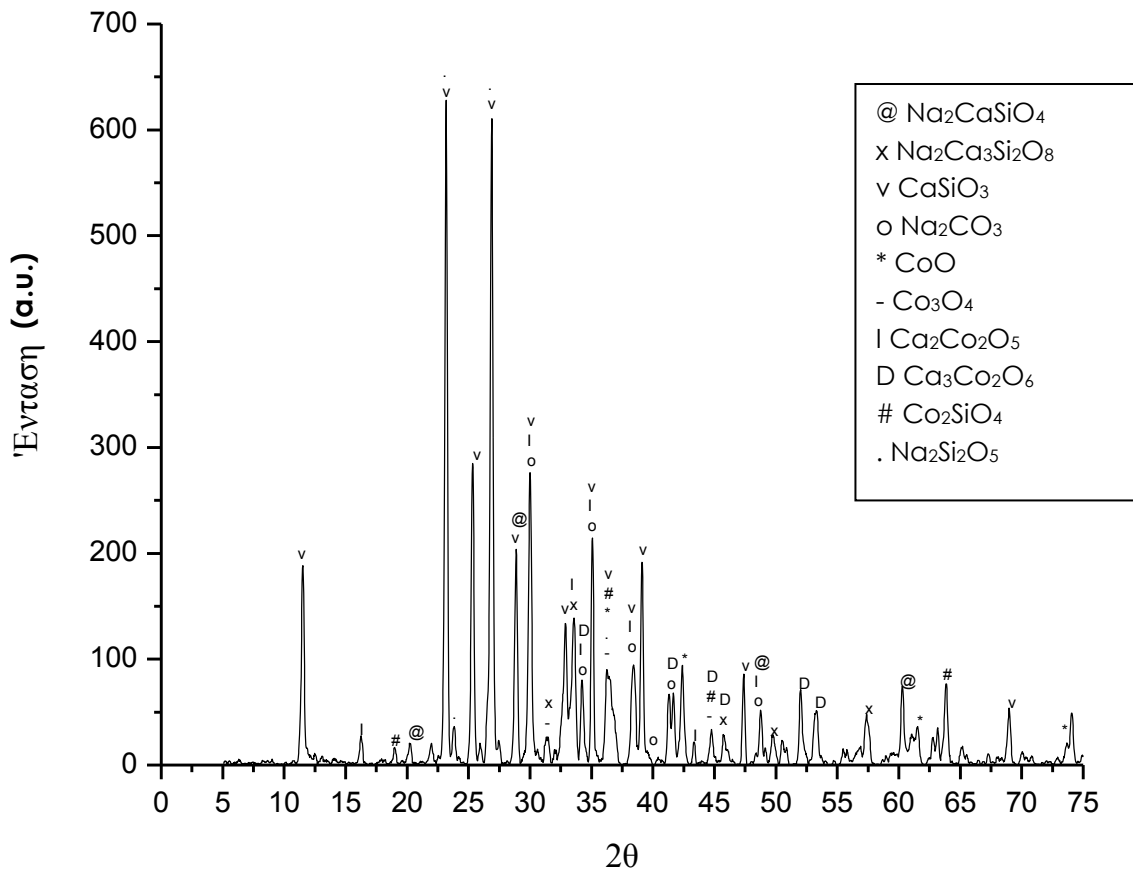
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.22: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 900°C.

Χρωστική αρχικής σύστασης 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , 900°C, 30 min



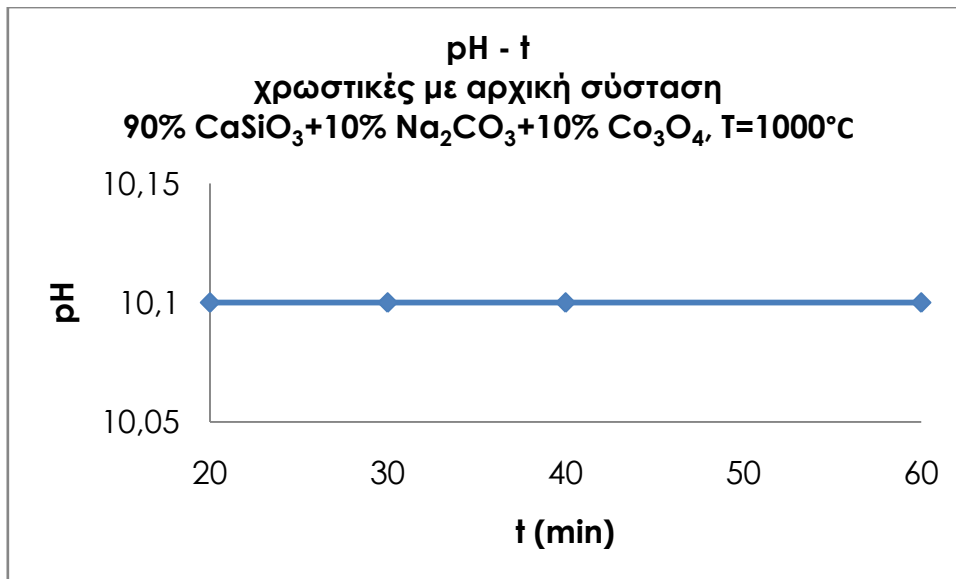
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.23: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 900°C.

Χρωστική αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , 900°C, 30 min



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.24: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 900°C.

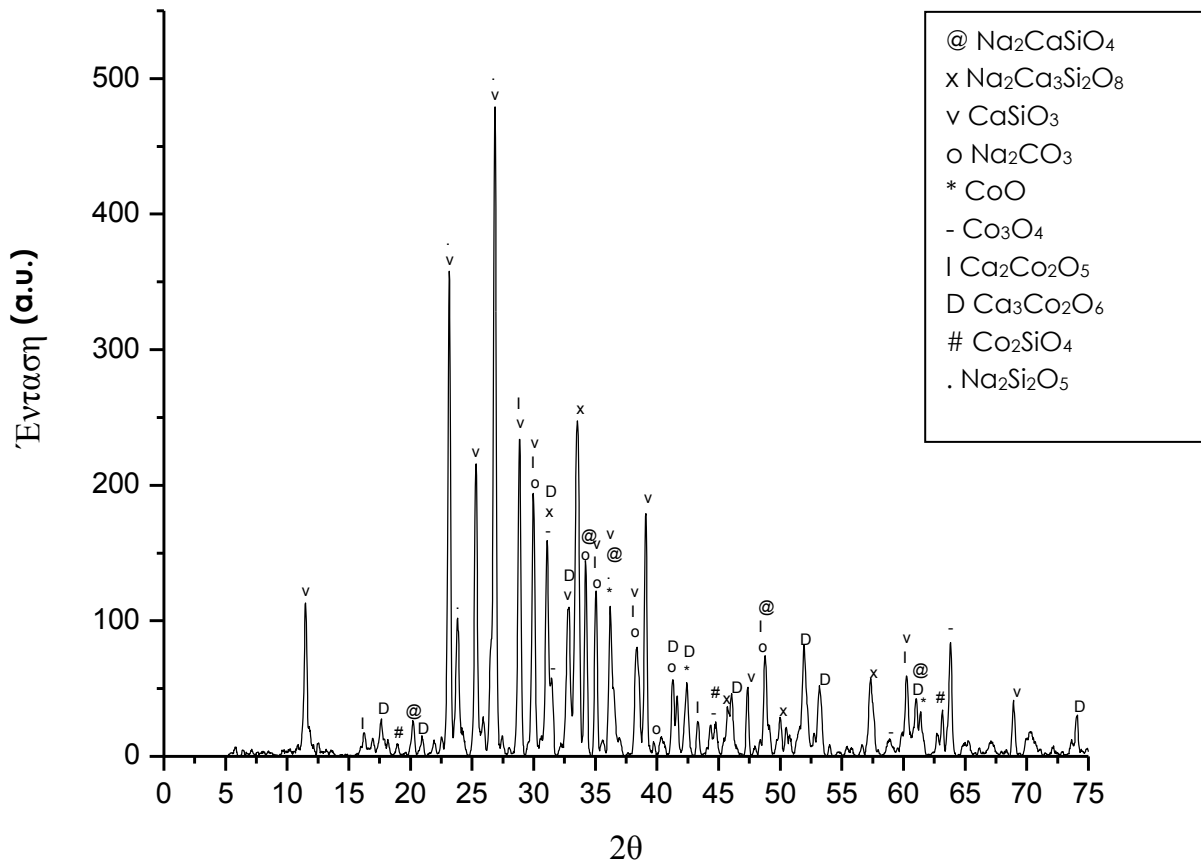
Ανατρέχοντας στα φάσματα XRD (Διαγράμματα 4.21-4.24)των προς ανάλυση χρωστικών κοβαλτίου για τις συγκεκριμένες συνθήκες (900°C) παρατηρείται ότι όσο μεγαλύτερο το ποσό του Na_2CO_3 στην αρχική τους σύσταση, τόσο μεγαλύτερη η ποσότητα που περιέχουν στην τελική σύσταση τους και άρα γι αυτό το λόγο αυξάνεται και η τιμή του pH τους.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.25: Επίδραση του χρόνου έψησης στο pH των χρωστικών σύστασης 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και σε θερμοκρασία έψησης 1000 °C.

Σε θερμοκρασία έψησης 1000°C το pH (Διάγραμμα 4.25) των χρωστικών με αρχική σύσταση 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ δεν αλλάζει με την αύξηση του χρόνου παραμονής τους στο φούρνο.

Χρωστική αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , 1000°C, 20-30-40-60 min




ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.26: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και θερμοκρασία έψησης 1000°C. Το φάσμα αυτό αντιπροσωπεύει όλους τους χρόνους έψησης (20,30,40,60 min) καθώς δεν υπήρχε καμία διαφορά ανάμεσα στα φάσματα τους.

Η εξήγηση, μέσω της ανάλυσης των φασμάτων XRD (Διάγραμμα 4.26), είναι ότι η ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση των πιγμέντων κοβαλτίου που παρασκευάστηκαν με θερμοκρασία έψησης 1000°C, αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και στους διαφορετικούς χρόνους έψησης είναι ίδια και άρα η τιμή του pH σταθερή.

4.2.3. ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΜΕ Mn

Στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.9) παρουσιάζονται οι συνθήκες και το αποτέλεσμα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για την παρασκευή χρωστικής με βολλαστονίτη και KMnO_4 . Στο συγκεκριμένο πίνακα ο βολλαστονίτης συμβολίζεται με W και η ανθρακική σόδα με S.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.9: Χρώμα, αρχική σύσταση και συνθήκες έψησης της χρωστικής μαγγανίου.

10% $KMnO_4$ T=900°C, t _{έψησης} : 30 min	
50% $CaSiO_3$ – 50% Na_2CO_3	

5. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΧΡΩΜΑΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Ορισμένες από τις χρωστικές που παράχθηκαν χρησιμοποιήθηκαν προς χρωματισμό επικαλυπτικών χρωμάτων (πλαστικό χρώμα νερού και βερνικόχρωμα), καθώς επίσης μελετήθηκε η ικανότητα απορρόφησης λινελαίου και η επικαλυπτική ικανότητα των χρωστικών αυτών και μελετήθηκε εάν είναι κατάλληλες για την εφαρμογή τους στα χρώματα.

5.1. ΧΡΩΜΑΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Cr

5.1.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Σε λευκό πλαστικό χρώμα νερού, προστέθηκε διαφορετικό ποσοστό χρωστικής κάθε φορά, αναδεύοντας. Παρατηρήθηκε το χρώμα που αποκτά και υπολογίστηκε πόσα γραμμάρια χρωστικής χρειάστηκαν να προστεθούν για να χρωματιστεί το πλαστικό χρώμα.

Χρησιμοποιήθηκαν δύο χρωστικές εκ των οποίων η πρώτη είχε αρχική σύσταση 50% $CaSiO_3$ +50% Na_2CO_3 +10% $K_2Cr_2O_7$, θερμοκρασία έψησης 1000°C και χρόνο έψησης 30 min, ενώ η δεύτερη είχε αρχική σύσταση 90% $CaSiO_3$ +10% Na_2CO_3 +10% $K_2Cr_2O_7$, θερμοκρασία έψησης 800°C και χρόνο έψησης 30 min. Για κάθε δείγμα ακολουθήθηκε η ακόλουθη διαδικασία: Σε 3 δείγματα από πλαστικό χρώμα, βάρους 3 g το καθένα, προστέθηκε 15%, 60% και 80% χρωστικής αντίστοιχα. Η σύσταση των δειγμάτων που παρήχθησαν παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1:

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1: Παρουσίαση της αρχικής σύστασης των δειγμάτων που χρωματίστηκαν.

Λευκό πλαστικό χρώμα νερού (g)	Ποσοστό χρωστικής (x ποσότητα χρώματος) (%)	Ποσότητα χρωστικής (g)
3	15	0,45
3	60	1,8
3	80	2,4


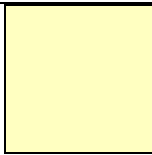
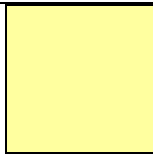
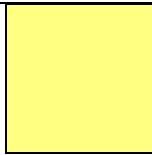

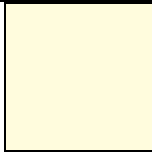
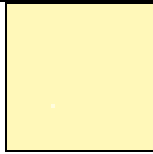
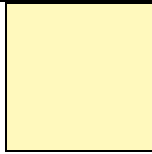
Η ίδια ακριβώς προαναφερθείσα πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε για το χρωματισμό λευκού βερνικοχρώματος, με ποσοστά προσθήκης χρωστικής στο χρώμα 15% και 80%.

5.1.2. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1.2.1. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΝΕΡΟΥ

Τα δείγματα πλαστικού χρώματος νερού που χρωματίστηκαν, αφού αραιώθηκαν με μερικές σταγόνες νερού, χρησιμοποιήθηκαν για να επικαλύψουν μια λευκή επιφάνεια. Παρακάτω παρατίθενται οι φωτογραφίες των επιφανειών που χρωματίστηκαν με τα χρώματα που παρήχθησαν. Στο πίνακα 5.2 παρατίθενται τα δοκίμια χρώματος στα οποία προστέθηκε η χρωστική με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασία έψησης 1000 °C και χρόνο έψησης 30 min, και τα χρώματα στα οποία προστέθηκε η χρωστική με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασία έψησης 800 °C και χρόνο έψησης 30 min.


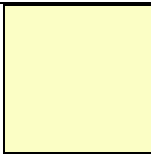
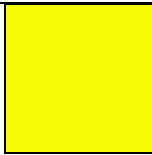

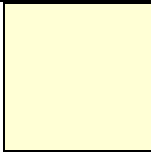
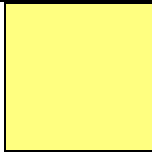
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2: Δείγματα χρωματισμένου πλαστικού χρώματος με διάφορα ποσοστά προσθήκης χρωστικών χρωμίου.

<ul style="list-style-type: none"> ▪ Αρχική σύσταση χρωστικής: 50% CaSiO_3+50% Na_2CO_3+10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  <p>Τέψησης: 1000 °C, $t_{\text{έψησης}}$: 30 min</p>		
Πλαστικό χρώμα νερού		
		
15% χρωστικής	60% χρωστικής	80% χρωστικής
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Αρχική σύσταση χρωστικής: 90% CaSiO_3+10% Na_2CO_3+10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  <p>Τέψησης: 800 °C, $t_{\text{έψησης}}$: 30 min</p>		
Πλαστικό χρώμα νερού		
		
15% χρωστικής	60% χρωστικής	80% χρωστικής

5.1.2.2. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΒΕΡΝΙΚΟΧΡΩΜΑΤΟΣ

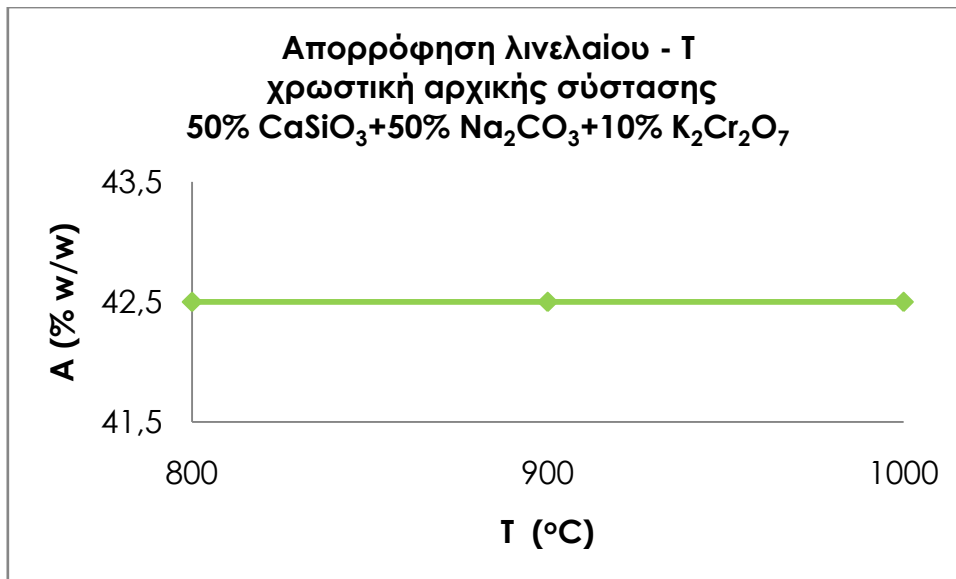
Τα δείγματα βερνικοχρώματος που χρωματίστηκαν, αφού αραιώθηκαν με 3%κ.ό. νέφτι, χρησιμοποιήθηκαν για να επικαλύψουν μια λευκή επιφάνεια. Παρακάτω παρατίθενται οι φωτογραφίες των επιφανειών που χρωματίστηκαν με τα χρώματα που παρήχθησαν. Στο Πίνακα 5.3 παρατίθενται τα χρώματα στα οποία προστέθηκε η χρωστική με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασία έψησης 1000 °C και χρόνο έψησης 30 min, και τα χρώματα στα οποία προστέθηκε η χρωστική με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασία έψησης 800 °C και χρόνο έψησης 30 min.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3: Δείγματα χρωματισμένου βερνικοχρώματος με διάφορα ποσοστά προσθήκης χρωστικών χρωμίου.

<p>▪ Χρωστική αρχικής σύστασης: $50\% \text{CaSiO}_3 + 50\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$</p>  <p>Τέψησης: $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{έψησης}}$: 30 min</p>	
<p>Βερνικόχρωμα (αίσθηση γυαλάδας)</p>	
	
15% χρωστικής	80% χρωστικής
<p>▪ Χρωστική αρχικής σύστασης: $90\% \text{CaSiO}_3 + 10\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$</p>  <p>Τέψησης: $800\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{έψησης}}$: 30 min</p>	
<p>Βερνικόχρωμα (αίσθηση γυαλάδας)</p>	
	
15% χρωστικής	80% χρωστικής

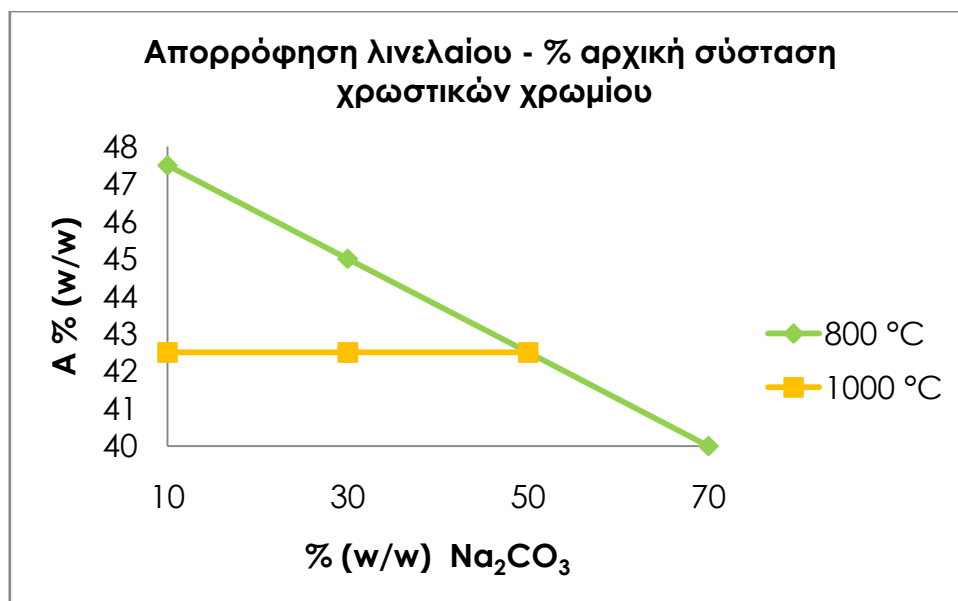
5.1.2.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Cr ΣΤΗΝ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΛΙΝΕΛΑΙΟΥ

Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και της αρχικής σύστασης των χρωστικών χρωμίου στην ικανότητα απορρόφησης λινελαίου, δίνονται τα Διαγράμματα 5.1 και 5.2, που παρουσιάζουν το % ποσοστό λινελαίου που απορροφήθηκε συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης της κάθε χρωστικής και συναρτήσει της % αναλογίας της αρχικής σύστασης της κάθε χρωστικής σε ανθρακική σόδα, αντίστοιχα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.1: Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης των χρωστικών με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇ και χρόνο έψησης 30 min, στην ικανότητα απορρόφησης λινελαίου.

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η ικανότητα απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇ και χρόνο έψησης 30 min, δεν επηρεάζεται από τη διαφορετική θερμοκρασία έψησης. Ενδεχομένως η διαφορά της ποσότητας ανθρακικού νατρίου που περιέχεται στη τελική σύσταση των χρωστικών αυτών, όπως φαίνεται στα διαγράμματα XRD (Διαγράμματα 4.4-4.6, σελ. 67), δεν είναι αρκετή για να επηρεάσει την ικανότητα τους σε απορρόφηση λινελαίου.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.2: Επίδραση της % αρχικής σύστασης στην απορρόφηση λινελαίου των χρωστικών χρωμίου, σε θερμοκρασία έψησης 800°C και 1000°C και χρόνο έψησης 30 min.

Στο διάγραμμα παρατηρείται ότι σε θερμοκρασία έψησης των χρωστικών χρωμίου στους 800 °C και χρόνο έψησης 30 λεπτών, όσο αυξάνεται η ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στην αρχική σύσταση των χρωστικών τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό απορρόφησης λινελαίου. Ανατρέχοντας στα φάσματα XRD (Διαγράμματα 4.8-4.11, σελ. 71) των προς ανάλυση χρωστικών χρωμίου για τις συγκεκριμένες συνθήκες (800°C) παρατηρείται ότι όσο μεγαλύτερο το ποσό του Na₂CO₃ στην αρχική τους σύσταση, τόσο μεγαλύτερη η ποσότητα που περιέχουν στην τελική σύσταση τους και μάλλον γι αυτό το λόγο μειώνεται το ποσοστό απορρόφησης λινελαίου. Η διαφορά της ποσότητας ανθρακικού νατρίου που περιέχεται στη τελική σύσταση των συγκεκριμένων χρωστικών για θερμοκρασία έψησης στους 800°C είναι ενδεχομένως αρκετή ώστε να επηρεάσει την ικανότητα τους σε απορρόφηση λινελαίου.

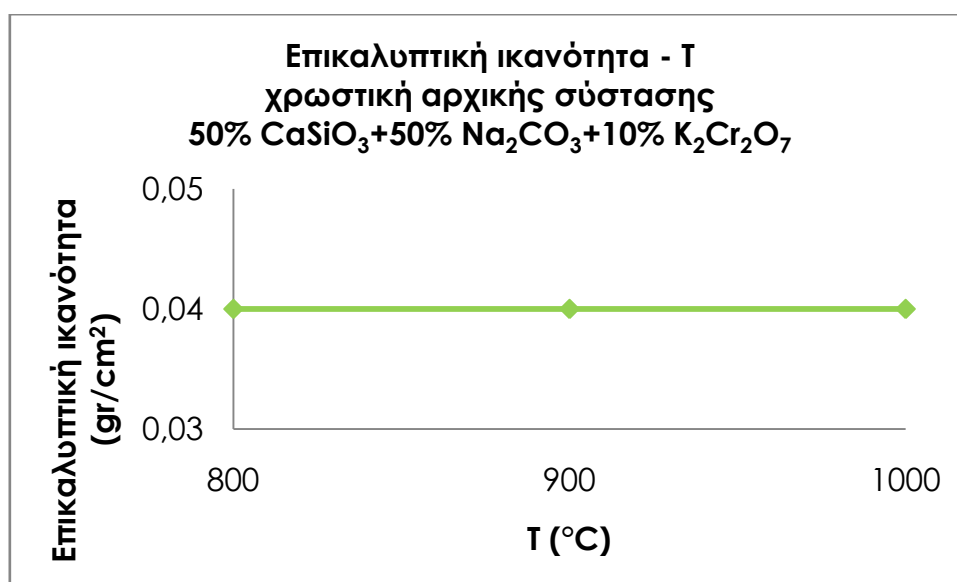
Σε θερμοκρασία έψησης, όμως, 1000°C το ποσοστό απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών δεν αλλάζει με την αύξηση του ποσοστού προσθήκης ανθρακικού νατρίου στην αρχική τους σύσταση. Η εξήγηση, μέσω της ανάλυσης των φασμάτων XRD (Διαγράμματα 4.12-4.14, σελ. 75), μπορεί να είναι ότι η ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση των πιγμέντων χρωμίου που παρασκευάστηκαν με θερμοκρασία έψησης 1000°C είναι ίδια και άρα η τιμή του ποσοστού απορρόφησης λινελαίου σταθερή.

Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι όσο χαμηλότερη η τιμή του ποσοστού απορρόφησης λινελαίου μιας χρωστικής τόσο ιδανικότερη

είναι η χρωστική αυτή για εφαρμογή της σε επικαλυπτικά χρώματα. Οι τιμές των συγκεκριμένων χρωστικών κυμάνθηκαν από 40% μέχρι 47.5% κ.β. λινέλαιο που τις καθιστούν ιδανικές για την εφαρμογή τους σε επικαλυπτικά χρώματα εφόσον το κατώτερο όριο βιβλιογραφικά είναι 40% κ.β. λινέλαιο.

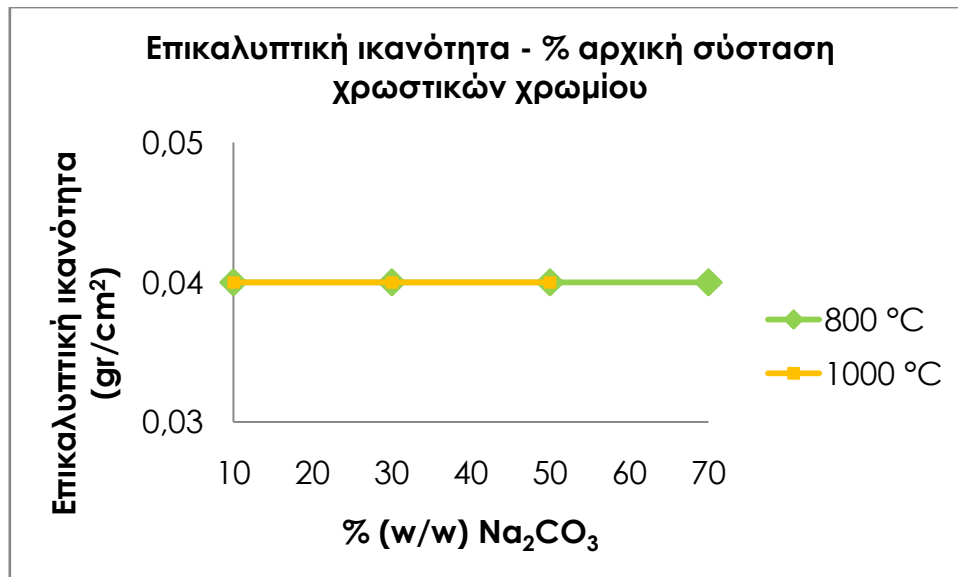
5.1.2.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΞΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Cr ΣΤΗΝ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΗ ΤΟΥΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και της αρχικής σύστασης των χρωστικών χρωμίου στην επικαλυπτική τους ικανότητα, δίνονται τα Διαγράμματα 5.3 και 5.4, που παρουσιάζουν πόσα γραμμάρια χρωστικής χρειάστηκαν για να επικαλύψουν ένα τετραγωνικό εκατοστό επιφάνειας.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.3: Επίδραση της θερμοκρασίας ξΨσης των χρωστικών με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇ και χρόνο ξΨσης 30 min, στην επικαλυπτική της ικανότητα.

Από το διάγραμμα 5.3 παρατηρείται ότι η επικαλυπτική ικανότητα των χρωστικών με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇ και χρόνο ξΨσης 30 min, δεν επηρεάζεται από τη διαφορετική θερμοκρασία ξΨσης.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.4: Επίδραση της % αρχικής σύστασης στην επικαλυπτική ικανότητα των χρωστικών χρωμίου, σε θερμοκρασία έψησης 800°C και 1000°C και χρόνο έψησης 30 min.

Από το διάγραμμα 5.4 παρατηρείται ότι η επικαλυπτική ικανότητα των χρωστικών χρωμίου με χρόνο έψησης 30 λεπτών και θερμοκρασία έψησης είτε 800°C, είτε 1000°C δεν επηρεάζεται από την διαφορετική ποσότητα ανθρακικού νατρίου στην αρχική τους σύσταση.

Η επικαλυπτική ικανότητα των χρωστικών εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων της κάθε χρωστικής. Από το διάγραμμα κοκκομετρίας (Διαγράμματα 4.2, σελ. 65) φαίνεται ότι η κατανομή των μεγεθών των κόκκων των χρωστικών είναι περίπου η ίδια και για αυτό το λόγο έχουν όλες οι χρωστικές την ίδια επικαλυπτική ικανότητα.

5.2. ΧΡΩΜΑΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Co

5.2.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Σε λευκό πλαστικό χρώμα νερού (emulsion paint) προστέθηκε διαφορετικό ποσοστό χρωστικής κάθε φορά, αναδεύοντας. Παρατηρήθηκε το χρώμα που απέκτησαν και υπολογίστηκαν πόσα γραμμάρια χρωστικής χρειάστηκαν να προστεθούν για να χρωματιστεί.

Χρησιμοποιήθηκαν δύο χρωστικές εκ των οποίων η πρώτη είχε αρχική σύσταση 30% CaSiO₃+70% Na₂CO₃+10% Co₃O₄, θερμοκρασία έψησης 900 °C και χρόνο έψησης 30 min, ενώ η δεύτερη είχε αρχική σύσταση 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄, θερμοκρασία έψησης 1000 °C και χρόνο έψησης 30 min. Για κάθε δείγμα ακολουθήθηκε η ακόλουθη διαδικασία: Σε 2 δείγματα λευκού πλαστικού χρώματος νερού,

βάρους 3 g το καθένα, προστέθηκε 15% και 80% χρωστικής αντίστοιχα. Η σύσταση των δειγμάτων που παρήχθησαν παρουσιάζονται στον πίνακα 5.4:

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4: Παρουσίαση της σύστασης των δειγμάτων που χρωματίστηκαν.

Λευκό πλαστικό χρώμα νερού (g)	Ποσοστό χρωστικής (x ποσότητα χρώματος) (%)	Ποσότητα χρωστικής (g)
3	15	0,45
3	80	2,4


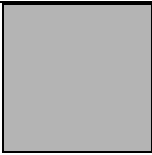
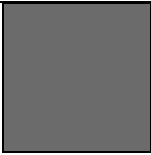

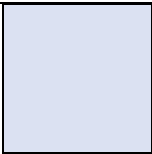
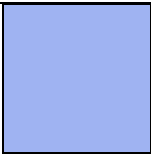
Η ίδια ακριβώς προαναφερθείσα πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε για το χρωματισμό λευκού βερνικοχρώματος.

5.2.2. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.2.2.1. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΝΕΡΟΥ

Τα δείγματα πλαστικού χρώματος νερού που χρωματίστηκαν, αφού αραιώθηκαν με μερικές σταγόνες νερού, χρησιμοποιήθηκαν για να επικαλύψουν μια λευκή. Παρακάτω παρατίθενται οι φωτογραφίες των επιφανειών που επικαλύφθηκαν με τα χρώματα που παρήχθησαν. Στο Πίνακα 5.5 παρατίθενται τα χρώματα στα οποία προστέθηκε η χρωστική με αρχική σύσταση 30% CaSiO_3 +70% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασία έψησης 900 °C και χρόνο έψησης 30 min, και τα χρώματα στα οποία προστέθηκε η χρωστική με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασία έψησης 1000 °C και χρόνο έψησης 30 min.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5: Δείγματα χρωματισμένου πλαστικού χρώματος με διάφορα ποσοστά προσθήκης χρωστικών κοβαλτίου.

<p>▪ Χρωστική αρχικής σύστασης 30% CaSiO_3+70% Na_2CO_3+10% Co_3O_4</p>  <p>Τέψησης: 900 °C, $t_{\text{έψησης}}$: 30min</p>	
<p>Πλαστικό χρώμα Νερού</p>	
	
15% χρωστικής	80% χρωστικής
<p>▪ Χρωστική αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3+10% Na_2CO_3+10% Co_3O_4</p>  <p>Τέψησης: 1000 °C, $t_{\text{έψησης}}$: 30min</p>	
<p>Πλαστικό χρώμα νερού</p>	
	
15% χρωστικής	80% χρωστικής


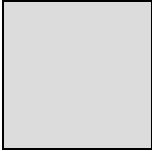
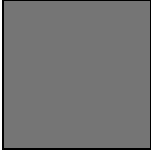

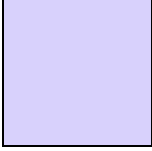
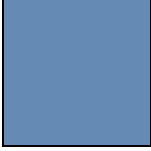
5.2.2.2. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΒΕΡΝΙΚΟΧΡΩΜΑΤΟΣ

Τα δείγματα βερνικοχρώματος που χρωματίστηκαν, αφού αραιώθηκαν με 3%κ.ό. νέφτι, χρησιμοποιήθηκαν για να επικαλύψουν μια λευκή επιφάνεια.

Παρακάτω παρατίθενται οι φωτογραφίες των επιφανειών που χρωματίστηκαν με τα χρώματα που παρήχθησαν. Στο πίνακα 5.6 παρατίθενται τα χρώματα στα οποία προστέθηκε η χρωστική με αρχική σύσταση 30% CaSiO_3 +70% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασία έψησης 900 °C και χρόνο έψησης 30 min, και τα χρώματα στα οποία προστέθηκε η χρωστική με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10%

$\text{Na}_2\text{CO}_3+10\% \text{Co}_3\text{O}_4$, θερμοκρασία έψησης 1000 °C και χρόνο έψησης 30 min.

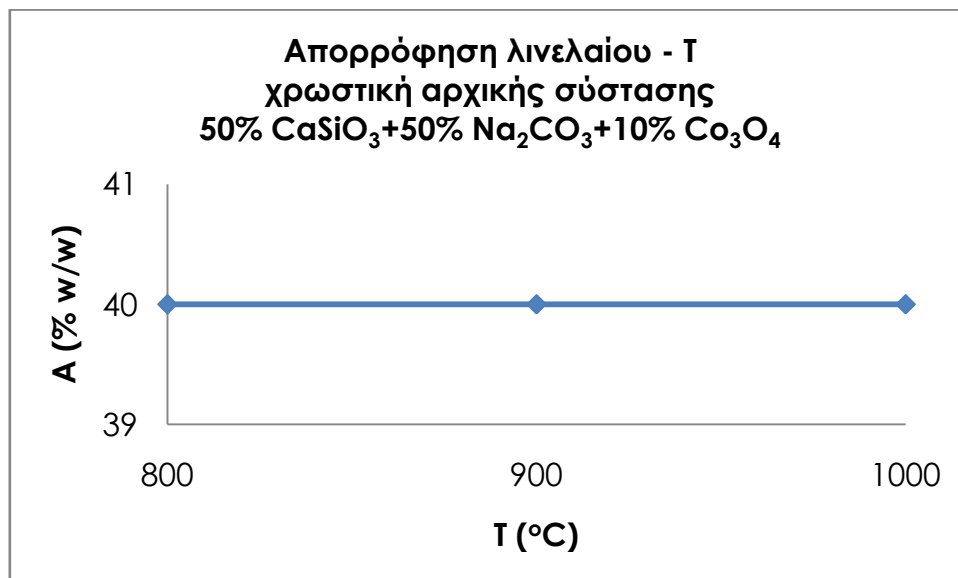
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.6: Δείγματα χρωματισμένου βερνικοχρώματος με διάφορα ποσοστά προσθήκης χρωστικών κοβαλτίου.

<p>▪ Χρωστική αρχικής σύστασης 30% $\text{CaSiO}_3+70\% \text{Na}_2\text{CO}_3+10\% \text{Co}_3\text{O}_4$</p>  <p>Τέψησης: 900 °C, $t_{\text{έψησης}}$: 30 min</p>	
<p>Βερνικόχρωμα (αίσθηση γυαλάδας)</p>	
	
15% χρωστικής	80% χρωστικής
<p>▪ Χρωστική αρχικής σύστασης 90% $\text{CaSiO}_3+10\% \text{Na}_2\text{CO}_3+10\% \text{Co}_3\text{O}_4$</p>  <p>Τέψησης: 1000 °C, $t_{\text{έψησης}}$: 30 min</p>	
<p>Βερνικόχρωμα (αίσθηση γυαλάδας)</p>	
	
15% χρωστικής	80% χρωστικής

5.2.2.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ, ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Co ΣΤΗΝ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΛΙΝΕΛΑΙΟΥ

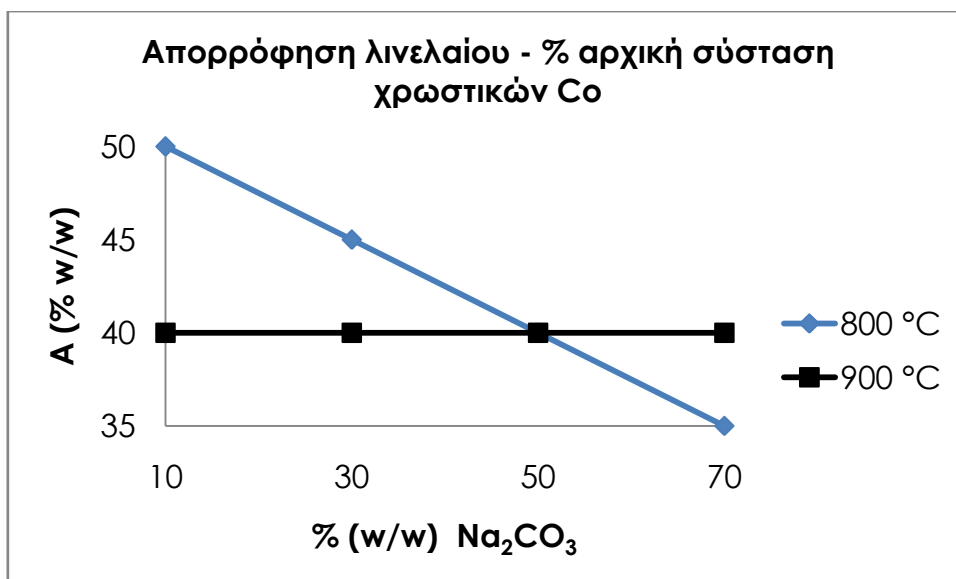
Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, της αρχικής σύστασης των χρωστικών κοβαλτίου και του χρόνου έψησης τους στην ικανότητα απορρόφησης λινελαίου, δίνονται τα Διαγράμματα 5.5, 5.6 και 5.7, που παρουσιάζουν την %w/w ποσότητα λινελαίου που απορροφήθηκε συναρτήσεως της θερμοκρασίας έψησης της κάθε χρωστικής, συναρτήσεως της % αναλογίας της αρχικής σύστασης της

κάθε χρωστικής σε ανθρακική σόδα και συναρτήσει του χρόνου έψησης της χρωστικής, αντίστοιχα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.5: Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης στην ικανότητα απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και χρόνο έψησης 30 min.,.

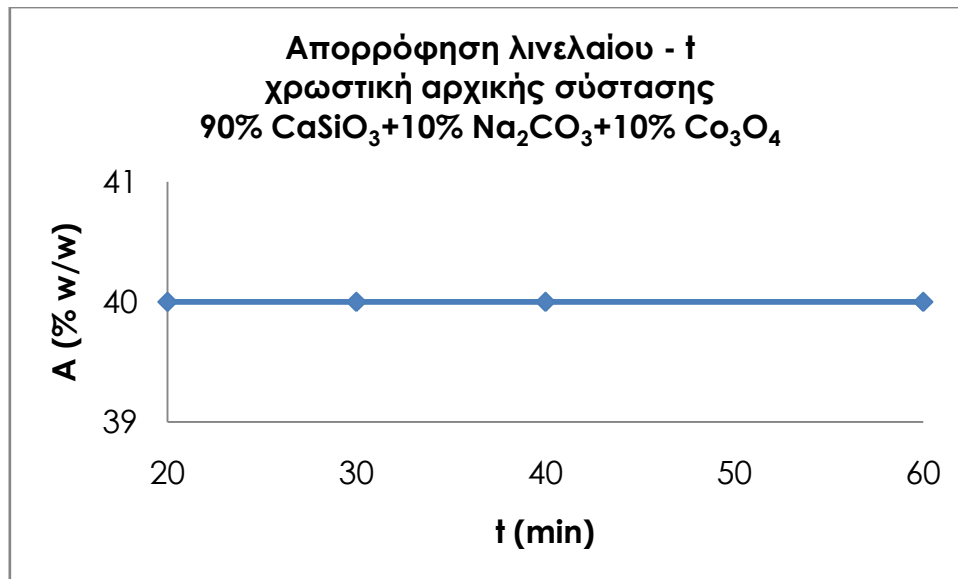
Από το διάγραμμα 5.5 παρατηρείται ότι η ικανότητα απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και χρόνο έψησης 30 min, δεν επηρεάζεται από τη διαφορετική θερμοκρασία έψησης. Ενδεχομένως η διαφορά της ποσότητας ανθρακικού νατρίου που περιέχεται στη τελική σύσταση των χρωστικών αυτών, όπως φαίνεται στα διαγράμματα XRD (Διαγράμματα 4.17-4.19, σελ. 82), δεν είναι αρκετή για να επηρεάσει την ικανότητα τους σε απορρόφηση λινελαίου.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.6: Επίδραση της % αρχικής σύστασης ανθρακικής σόδας / βολλαστονίτη στην απορρόφηση λινελαίου των χρωστικών κοβαλτίου σε θερμοκρασία έψησης 800 και 900 °C και χρόνο έψησης 30 min.

Στο διάγραμμα 5.6 παρατηρείται ότι σε θερμοκρασία έψησης των χρωστικών κοβαλτίου στους 800 °C και χρόνο έψησης 30 λεπτών, όσο αυξάνεται η ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στην αρχική σύσταση των χρωστικών τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό απορρόφησης λινελαίου. Η διαφορά της ποσότητας ανθρακικού νατρίου που περιέχεται στη τελική σύσταση των συγκεκριμένων χρωστικών για θερμοκρασία έψησης στους 800°C είναι αρκετή ώστε να επηρεάσει την ικανότητα τους σε απορρόφηση λινελαίου.

Σε θερμοκρασία έψησης, όμως, 900°C το ποσοστό απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών δεν αλλάζει με την αύξηση, στην αρχική τους σύσταση, του ποσοστού προσθήκης ανθρακικού νατρίου. Η εξήγηση, μέσω της ανάλυσης των φασμάτων XRD (Διαγράμματα 4.21-4.24, σελ. 86), μπορεί να είναι ότι η ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση των πιγμένων κοβαλτίου που παρασκευάστηκαν με θερμοκρασία έψησης 900°C είναι ίδια και άρα η τιμή του ποσοστού απορρόφησης λινελαίου σταθερή.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.7: Επίδραση του χρόνου έψησης στην απορρόφηση λινελαίου των χρωστικών αρχικής σύστασης 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και σε θερμοκρασία έψησης 1000 °C.

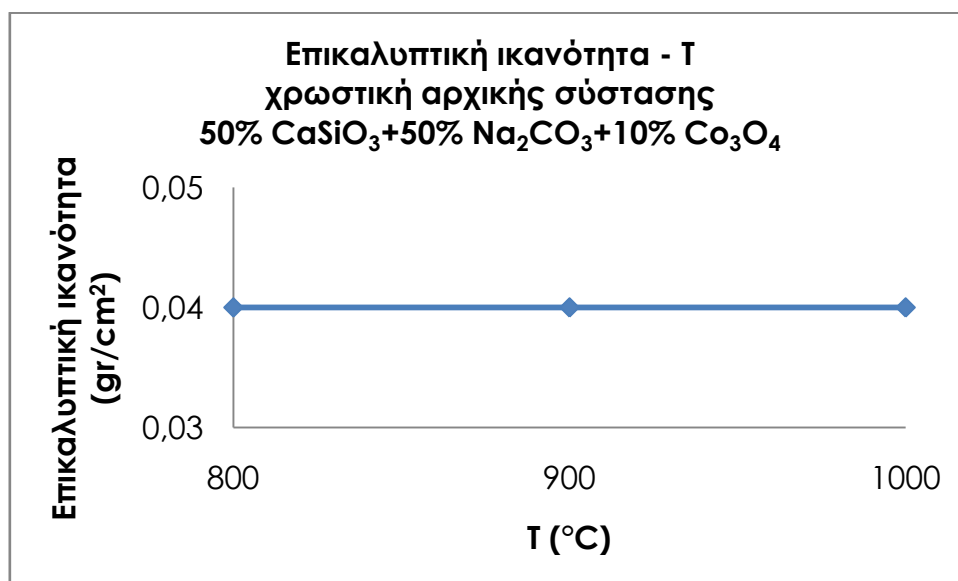
Από το διάγραμμα 5.7 παρατηρείται ότι η ικανότητα απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών με αρχική σύσταση 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και σε θερμοκρασία έψησης 1000 °C, δεν επηρεάζεται από το διαφορετικό χρόνο έψησης. Η εξήγηση, μέσω της ανάλυσης των φασμάτων XRD (Διάγραμμα 4.26, σελ. 91), μπορεί να είναι ότι η ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση των πιγμέντων κοβαλτίου που παρασκευάστηκαν με θερμοκρασία έψησης 1000°C, αρχική σύσταση 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και στους διαφορετικούς χρόνους έψησης είναι ίδια και επομένως και η τιμή του ποσοστού απορρόφησης λινελαίου σταθερή.

Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι όσο χαμηλότερη η τιμή του ποσοστού απορρόφησης λινελαίου μιας χρωστικής τόσο ιδανικότερη είναι η χρωστική αυτή για εφαρμογή της σε επικαλυπτικά χρώματα. Οι τιμές των συγκεκριμένων χρωστικών κυμάνθηκαν από 35% μέχρι 45% κ.β. λινέλαιο που τις καθιστούν ιδανικές για την εφαρμογή τους σε επικαλυπτικά χρώματα εφόσον το κατώτερο όριο βιβλιογραφικά είναι 40% κ.β. λινέλαιο.

5.2.2.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ, ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ Co ΣΤΗΝ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΗ ΤΟΥΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

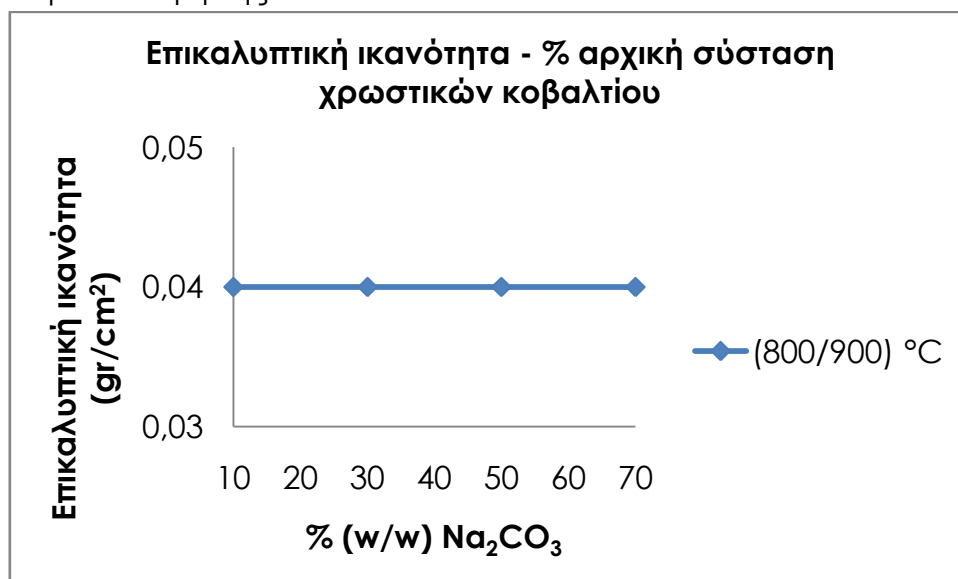
Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, του χρόνου έψησης και της αρχικής σύστασης των χρωστικών κοβαλτίου στην

επικαλυπτική τους ικανότητα, δίνονται τα Διαγράμματα 5.8, 5.9 και 5.10, που παρουσιάζουν πόσα γραμμάρια χρωστικής χρειάστηκαν για να επικαλύψουν ένα τετραγωνικό εκατοστό επιφάνειας.



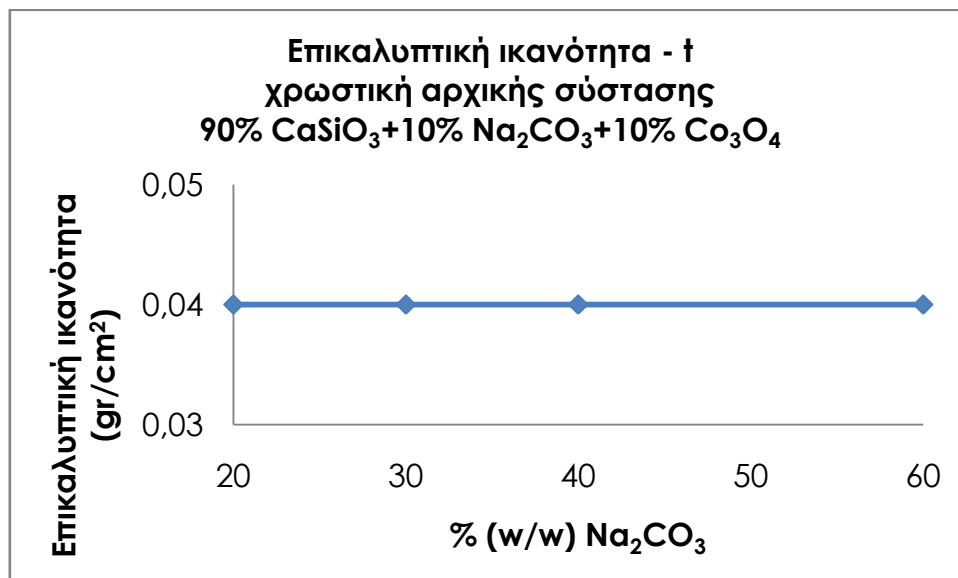
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.8: Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και χρόνο έψησης 30 min, στην επικαλυπτική της ικανότητα.

Από το διάγραμμα 5.8 παρατηρείται ότι η επικαλυπτική ικανότητα των χρωστικών με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και χρόνο έψησης 30 min, δεν επηρεάζεται από τη διαφορετική θερμοκρασία έψησης.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.9: Επίδραση της % αρχικής σύστασης ανθρακικής σόδας / βολλαστονίτη στην επικαλυπτική ικανότητα των χρωστικών χρωμίου σε θερμοκρασία έψησης 800°C και 900 °C και χρόνο έψησης 30 min.

Από το διάγραμμα 5.9 παρατηρείται ότι η επικαλυπτική ικανότητα των χρωστικών χρωμίου με χρόνο έψησης 30 λεπτών και θερμοκρασία έψησης είτε 800°C, είτε 900°C δεν επηρεάζεται από την διαφορετική ποσότητα ανθρακικού νατρίου στην αρχική τους σύσταση.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.10: Επίδραση του χρόνου έψησης στην επικαλυπτική ικανότητα των χρωστικών κοβαλτίου, αρχικής σύστασης 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και σε θερμοκρασία έψησης 1000 °C.

Από το διάγραμμα 5.10 παρατηρείται ότι η επικαλυπτική ικανότητα των χρωστικών με αρχική σύσταση 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και σε θερμοκρασία έψησης 1000 °C, δεν επηρεάζεται από το διαφορετικό χρόνο έψησης.

Η επικαλυπτική ικανότητα των χρωστικών εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων της κάθε χρωστικής. Από το διάγραμμα κοκκομετρίας (Διάγραμμα 4.15, σελ. 80) φαίνεται ότι η κατανομή των μεγεθών των κόκκων των χρωστικών είναι περίπου η ίδια και για αυτό το λόγο έχουν όλες οι χρωστικές κοβαλτίου την ίδια επικαλυπτική ικανότητα.

6. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΓΥΑΛΙ


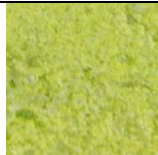




6.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ

Για να παραχθεί χρωματισμένο γυαλί πραγματοποιήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία: Σε ποσότητα 4 g γυαλιού, που είχε τη μορφή τρίμματος, προστέθηκε, σε διάφορα ποσοστά, χρωστική σε μορφή κόνεως, αρχικής σύστασης 30% CaSiO₃+70% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min. Έπειτα το

κάθε δείγμα αναμιχθηκε, έτσι ώστε να κατανεμηθεί ομοιόμορφα η χρωστική στο γυαλί, και τοποθετήθηκε σε καλούπι κυκλικού σχήματος.

Ακολούθησε έψηση σε διάφορες θερμοκρασίες, σε προθερμασμένο φούρνο και χρόνο έψησης 15 min, προς εύρεση των ιδανικότερων συνθηκών παραγωγής χρωματισμένου γυαλιού. Μετά την έψηση τα δείγματα χρωματισμένου γυαλιού αφήθηκαν να ψηχθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Στον πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι διάφορες αναλογίες και θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν.

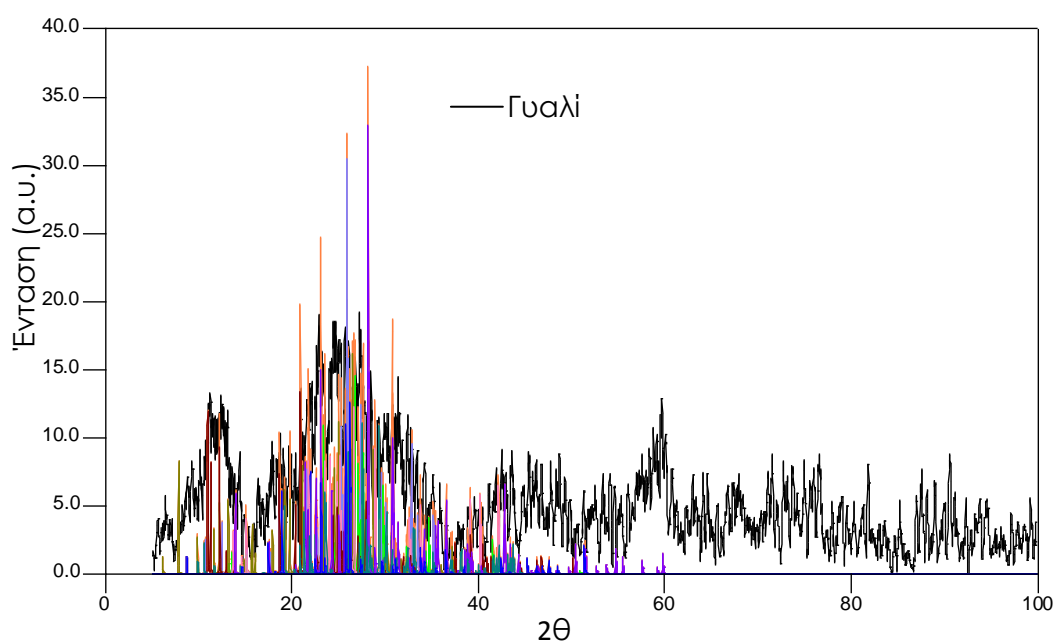
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1: Ποσοστά χρωστικής και Θερμοκρασίες που δοκιμάστηκαν για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών παραγωγής χρωματισμένου γυαλιού.

Χρωστική που χρησιμοποιήθηκε: αρχικής σύστασης 30% CaSiO_3 +70% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,				
				
Θερμοκρασία έψησης 800 °C και χρόνο έψησης 30 min				
A/A	Ποσοστό χρωστικής (x το βάρος γυαλιού) (%)	Ποσότητα χρωστικής (g)	Τέψησης γυαλιού (°C)	Φωτογραφίες χρωματισμένων δοκιμίων γυαλιού
α	10	0,4	950	
β	20	0,8	950	
γ	10	0,4	980	
δ	10	0,4	1000	
ε	20	0,8	1000	

Αρχικά, βρέθηκε ποιο είναι το ποσοστό προσθήκης χρωστικής που χρωματίζει καλύτερα το γυαλί. Παρατηρείται από τον Πίνακα ότι τα δείγματα γυαλιού με θερμοκρασία έψησης 950°C και προσθήκη χρωστικής 10% και 20% έχουν το ίδιο χρώμα, που σημαίνει ότι με ποσοστό προσθήκης χρωστικής 10% έχει επέλθει κορεσμός του γυαλιού σε χρωστική, και άρα το ποσοστό αυτό είναι και το βέλτιστο.

Αφού βρέθηκε το βέλτιστο ποσοστό προσθήκης χρωστικής (10%) στο γυαλί, πραγματοποιήθηκε προσπάθεια εύρεσης της βέλτιστης θερμοκρασίας έψησης του γυαλιού που περιέχει χρωστική. Παρατηρείται ότι καθώς αυξάνει η θερμοκρασία έψησης από 950°C στους 980°C και από 980°C στους 1000°C αλλάζει το χρώμα των δοκιμίων του γυαλιού, λόγω αντίδρασης που λαμβάνει χώρα μεταξύ γυαλιού και χρωστικής.

Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (Διάγραμμα 6.1) που προέκυψε από την ανάλυση του δείγματος γυαλιού χωρίς χρωστική.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.1: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ του γυαλιού, στο οποίο δεν έχει πραγματοποιηθεί προσθήκη χρωστικής και δεν έχει υποστεί έψηση.

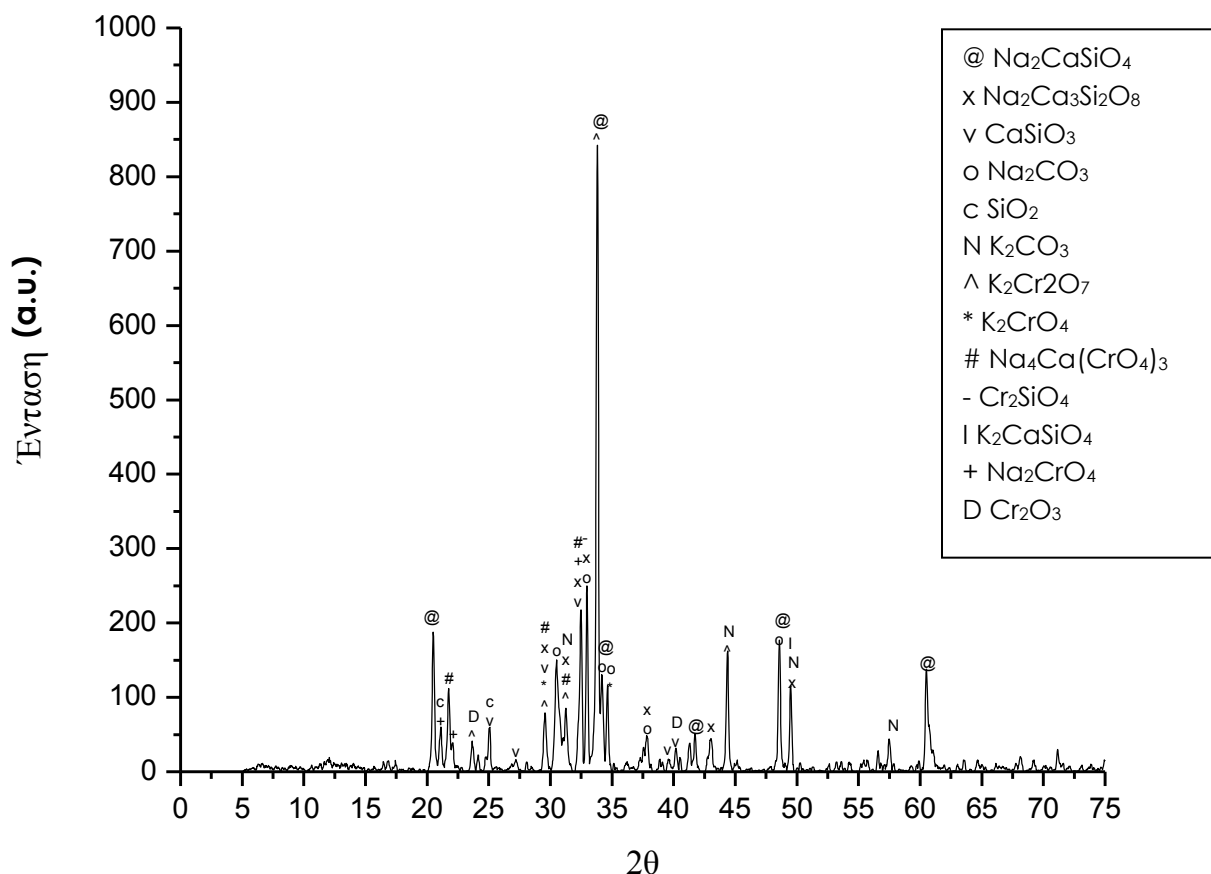
Από την ανάλυση του φάσματος βρέθηκε ότι το γυαλί προς χρωματισμό, που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την εργασία και το οποίο αποτελεί προϊόν εργαστηρίου, αποτελείται από ορυκτολογικές μορφές με την παρακάτω αναλογία ατόμων:

- SiO_2
- $\text{KZnSi}_4\text{O}_{10}$

- KAlSi_3O_8
- $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}$
- KB_3O_5 , Al_2O_3
- KBSi_3O_8
- $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$
- $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$

Για χάριν σύγκρισης παρατίθεται το φάσμα ανάλυσης ακτινών Χ (Διάγραμμα 6.2) της χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης χρωστικής 1000 °C και χρόνου έψησης 30 min.

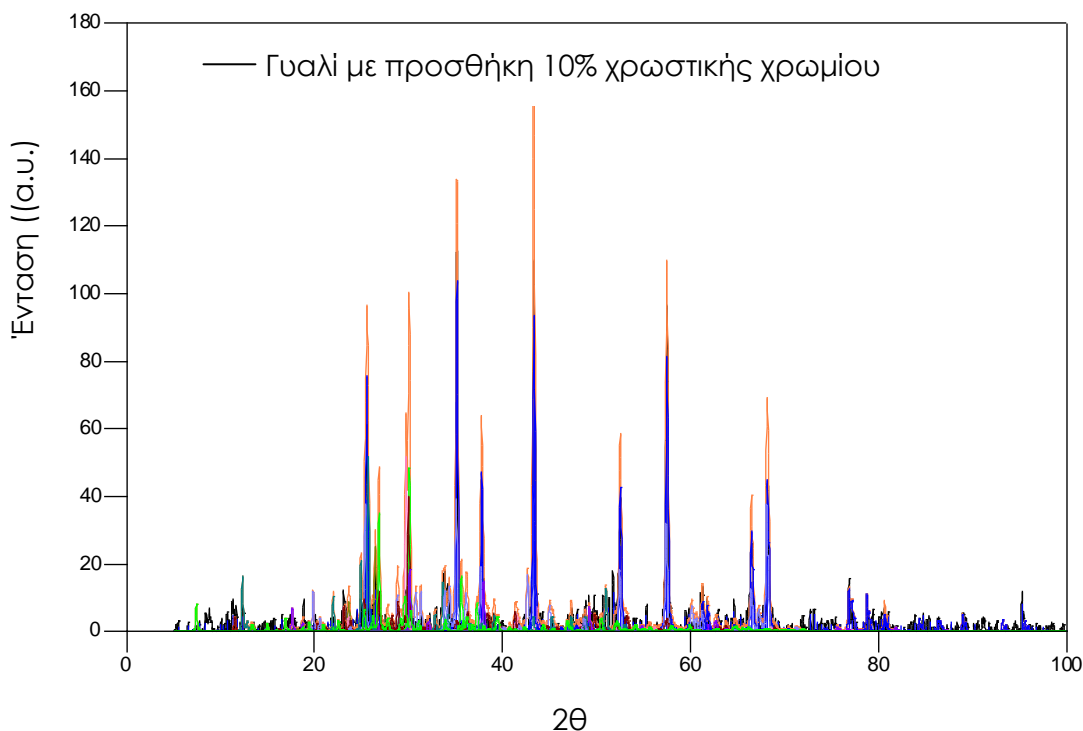
Χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1000°C, 30 min



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.2: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 1000°C.

Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (Διάγραμμα 6.3) που προέκυψε από την ανάλυση του δείγματος γυαλιού με προσθήκη 10% χρωστικής αρχικής σύστασης 50%

CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇, θερμοκρασίας έψησης 1000 °C και χρόνου έψησης 30 min.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.3: Φάσμα περίθλασης ακτινών X δείγματος γυαλιού με θερμοκρασία έψησης 1000°C, χρόνο έψησης 15 λεπτά και με προσθήκη 10% χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇, θερμοκρασίας έψησης χρωστικής 1000 °C και χρόνου έψησης 30 min.

Από την ανάλυση του φάσματος παρατηρήθηκε ότι το δείγμα του χρωματισμένου γυαλιού με τη συγκεκριμένη χρωστική χρωμίου αποτελείται από ορυκτολογικές μορφές με την παρακάτω αναλογία ατόμων:

- Al₂O₃
- CaAl₃BO₇
- CaAl₂O₄
- K₂Cr₂O₇
- SiO₂
- CaSiO₃
- K₃CrO₈
- CaB₂O₄
- AlCr₂
- Na₂CaSiO₄
- K₂Zn₂(Si₈O₁₉)

Από την ανάλυση των φασμάτων του δείγματος γυαλιού χωρίς χρωστική, γυαλιού με προσθήκη 10% χρωστικής και της χρωστικής (Διαγράμματα 6.1-6.3), που λήφθηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτινών Χ, αποδεικνύεται ότι το γυαλί αντιδρά με τη χρωστική, σε θερμοκρασία έψησης γυαλιού 1000°C, και σχηματίζεται η χημική ένωση K_3CrO_8 , η οποία έχει κίτρινο χρώμα και για αυτό το λόγο παρατηρείται αλλαγή του χρώματος από πράσινο σε λαδί. Σε θερμοκρασία έψησης 950°C το χρώμα που αποκτά το γυαλί είναι ίδιο με το χρώμα της χρωστικής που προστέθηκε άρα τα δύο υλικά δεν έχουν αντιδράσει μεταξύ τους.

Επομένως ως βέλτιστη θερμοκρασία έψησης του χρωματισμένου δοκιμίου γυαλιού επιλέγεται αυτή των 1000°C για τους παραπάνω λόγους, αλλά και για τον λόγο ότι στη θερμοκρασία αυτή το δείγμα αποκτά τη χαρακτηριστική ομοιογένεια και σπιλπνότητα που έχουν οι ύαλοι.

Η επιλογή του ποσοστού 10% προσθήκης χρωστικής ως βέλτιστου, επιβεβαιώθηκε και για τα δείγματα γυαλιού με θερμοκρασία έψησης 1000°C, εφόσον το δείγμα με 20% προσθήκη χρωστικής επέστρεψε στο πράσινο χρώμα λόγω περίσσειας της ποσότητας της χρωστικής.

Για την παραγωγή χρωματιστών δοκιμίων γυαλιού χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη χρωστικών, χρωστικές με χρώμιο και χρωστικές με κοβάλτιο, των οποίων οι αρχική σύσταση και συνθήκες παραγωγής παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 6.2 και Πίνακας 6.3):

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2: Αρχική σύσταση και συνθήκες παραγωγής χρωστικών χρωμίου που χρησιμοποιήθηκαν για το χρωματισμό εποξειδικής ρητίνης.

Κωδικός Χρωστικής	% $K_2Cr_2O_7$ (κ.β.)	% $CaSiO_3$ (κ.β.)	% Na_2CO_3 (κ.β.)	$t_{\text{έψησης}}$ (min)	$T_{\text{έψησης}}$ (°C)
Cr3738	10	30	70	30	800
Cr5538	10	50	50	30	800
Cr7338	10	70	30	30	800
Cr9138	10	90	10	30	800
Cr5539	10	50	50	30	900
Cr5531	10	50	50	30	1000
Cr7331	10	70	30	30	1000
Cr9131	10	90	10	30	1000
Cr91	10	90	10	Χωρίς έψηση	

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3: Αρχική σύσταση και συνθήκες παραγωγής χρωστικών κοβαλτίου που χρησιμοποιήθηκαν για το χρωματισμό εποξειδικής ρητίνης.

Κωδικός Χρωστικής	% Co_3O_4 (κ.β.)	% CaSiO_3 (κ.β.)	% Na_2CO_3 (κ.β.)	$t_{\text{έψησης}}$ (min)	$T_{\text{έψησης}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
Co5538	10	50	50	30	800
Co3739	10	30	70	30	900
Co5539	10	50	50	30	900
Co7339	10	70	30	30	900
Co9139	10	90	10	30	900
Co5531	10	50	50	30	1000
Co9121	10	90	10	20	1000
Co9131	10	90	10	30	1000
Co9141	10	90	10	40	1000
Co9161	10	90	10	60	1000

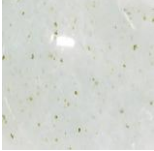



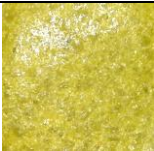














Εφόσον παράχθηκαν τα δοκίμια χρωματιστού γυαλιού ακολούθησε χαρακτηρισμός τους μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και Instron.

6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.2.1. ΔΟΚΙΜΙΑ ΓΥΑΛΙΟΥ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΑ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ Cr

Στον Πίνακα 6.4 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων χρωματισμένου γυαλιού που παρήχθησαν, καθώς και ενός δοκιμίου γυαλιού χωρίς χρωστική. Όλα τα δοκίμια αποτελούνται από γυαλί με 10% προσθήκη χρωστικής χρωμίου, έχουν θερμοκρασία έψησης 1000 $^{\circ}\text{C}$ και χρόνο έψησης 15 min.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.4: Φωτογραφίες δοκιμών γυαλιού με προσθήκη χρωστικών χρωμίου

	10 % προσθήκη χρωστικής	Δείγμα χρωστικής	Δείγμα χρωματισμένου γυαλιού
(α)	Χωρίς χρωστική	-	
(β)	Cr3738		
(γ)	Cr5538		
(δ)	Cr7338		
(ε)	Cr9138		
(ζ)	Cr5539		
(η)	Cr5531		
(θ)	Cr7331		
(ι)	Cr9131		
(κ)	Cr91		

Τα έντονα ομοιόμορφα χρώματα που απέκτησαν τα δοκίμια χρωματισμένου γυαλιού οφείλονται στην καλή διασπορά και ανάμιξη της χρωστικής στο γυαλί κατά την θέρμανσή του γυαλιού.

Παρατηρείται ότι τα δείγματα γυαλιού (β) με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 30% CaSiO_3 +70% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $T_{\text{έψησης}}$ 800 °C, $t_{\text{έψησης}}$ 30 min, (γ) με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $T_{\text{έψησης}}$ 800 °C, $t_{\text{έψησης}}$ 30 min, (ζ) με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $T_{\text{έψησης}}$ 900 °C, $t_{\text{έψησης}}$ 30 min, (η) με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $T_{\text{έψησης}}$ 1000 °C, $t_{\text{έψησης}}$ 30 min και (θ) με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $T_{\text{έψησης}}$ 1000 °C, $t_{\text{έψησης}}$ 30 min έχουν λαδί χρώμα (πρασινοκίτρινο).

Από την ανάλυση των χρωστικών αυτών με XRD (Διαγράμματα 4.5-4.9, 4.13, σελ. 68-74) παρατηρείται ότι διαθέτουν στην τελική τους σύσταση ανθρακικό νάτριο. Το κατίον Na^+ διευκολύνει την αντίδραση μεταξύ γυαλιού και χρωστικής. Σε θερμοκρασία 1000°C και επειδή στις συγκεκριμένες χρωστικές υπάρχει επαρκή ποσότητα ανθρακικού νατρίου, οι χρωστικές εισβάλλουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του γυαλιού και αντιδρούν με αυτό προς σχηματισμό K_3CrO_8 (βλ. Διαγράμματα XRD 6.1-6.3). Σε αυτή τη χημική ένωση οφείλουν το λαδί τους χρώμα τα προαναφερθέντα χρωματισμένα δοκίμια γυαλιού.

Το δοκίμιο γυαλιού (δ) με χρωστική αρχικής σύστασης 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $T_{\text{έψησης}}$ 800 °C, $t_{\text{έψησης}}$ 30 min είναι πιο πράσινο από το δοκίμιο (γ) με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $T_{\text{έψησης}}$ 800 °C, $t_{\text{έψησης}}$ 30 min, επειδή η χρωστική του δοκιμίου (δ) περιέχει στη τελική της σύσταση, όπως φαίνεται από το φάσμα XRD (Διαγράμματα 4.9-4.10, σελ. 72-73), μεγαλύτερη ποσότητα οξειδίου του χρωμίου, Cr_2O_3 , από ότι η χρωστική του δοκιμίου (γ). Σημειώνεται ότι η παρουσία ποσότητας έστω και 0,01% Cr_2O_3 στη τελική σύσταση ενός υλικού είναι αρκετή για να του προσδώσει πράσινο χρώμα.

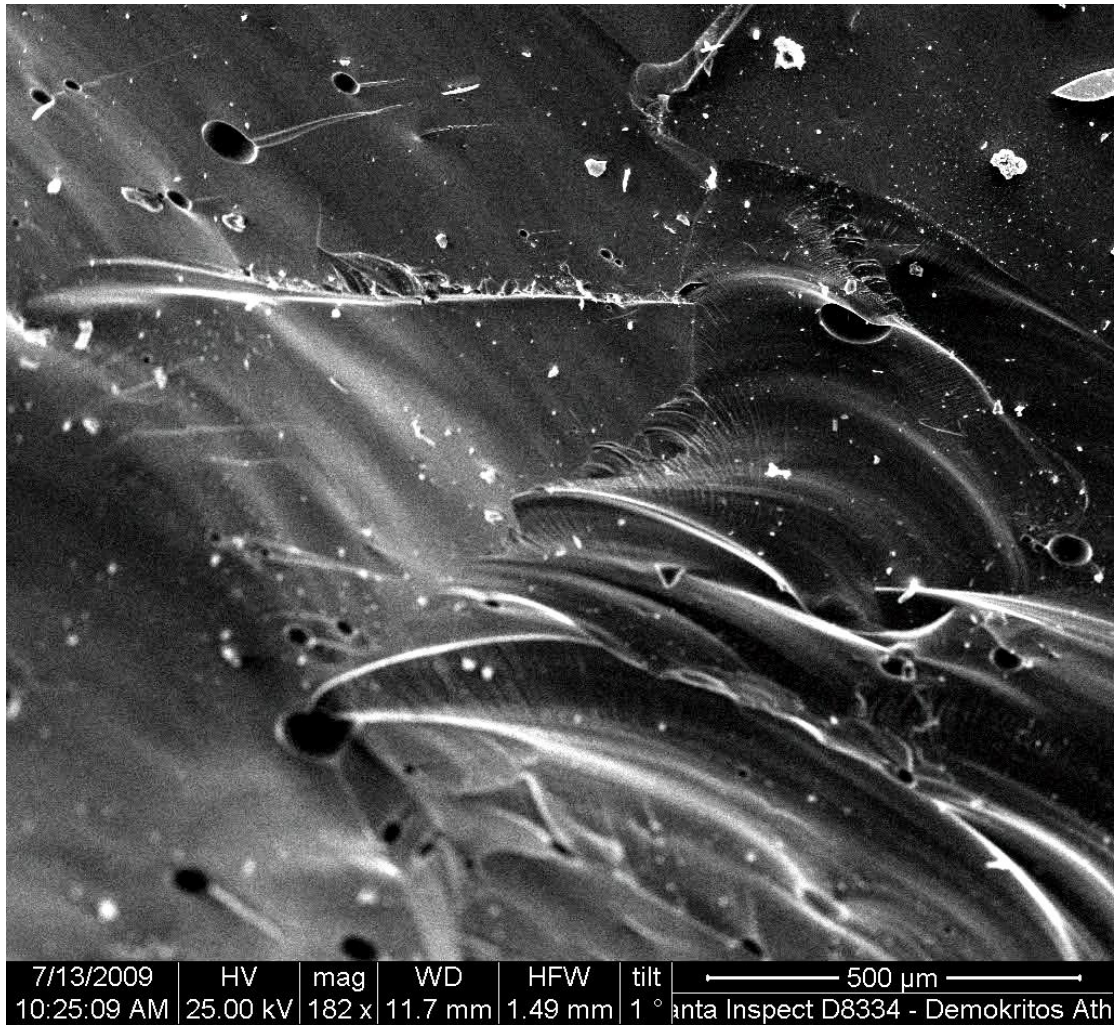
Το δοκίμιο γυαλιού (θ) με χρωστική αρχικής σύστασης 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $T_{\text{έψησης}}$ 1000 °C, $t_{\text{έψησης}}$ 30 min είναι πιο κίτρινο από το δοκίμιο (δ) με χρωστική αρχικής σύστασης 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $T_{\text{έψησης}}$ 800 °C, γιατί η χρωστική με αρχική σύσταση 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ με θερμοκρασία έψησης 1000 °C περιέχει στη τελική της σύσταση, όπως παρατηρείται από το φάσμα XRD (Διαγράμματα 4.10 και 4.13, σελ. 73 και 76), μικρότερη ποσότητα Cr_2O_3 από τη χρωστική με ίδια αρχική σύσταση αλλά με θερμοκρασία έψησης 800 °C.

Τα δοκίμια γυαλιού (ε) και (ι) με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, τήψης 30 min και Τήψης 800°C και 1000°C, αντίστοιχα, έχουν έντονο πράσινο χρώμα. Σημειώνεται ότι το ιόν Na^+ διευκολύνει την αντίδραση των χρωστικών με το γυαλί. Στις χρωστικές με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, από τα φάσματα XRD (Διαγράμματα 4.11 και 4.14, σελ. 74 και 77) παρατηρείται ότι δεν υπάρχει αρκετή ποσότητα ανθρακικού νατρίου ώστε να διευκολυνθεί η είσοδος τους στο κρυσταλλικό πλέγμα του γυαλιού, δηλαδή δεν αντιδρούν ολοκληρωτικά με το γυαλί και για αυτό το λόγο έχουν έντονο πράσινο χρώμα.

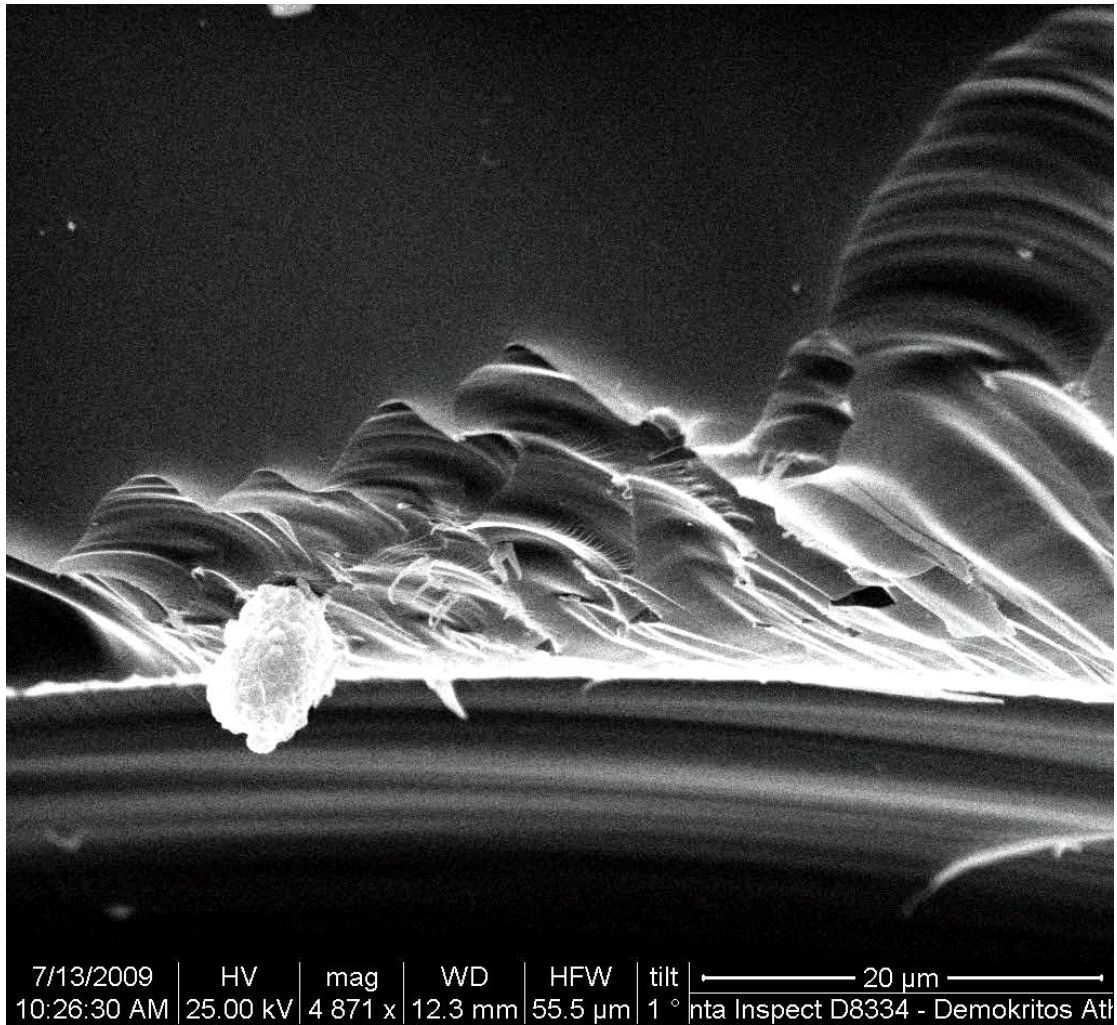
6.2.1.1. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Η μορφολογική μελέτη έγινε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, με δείγματα τα οποία επιχρυσώθηκαν σε συσκευή επιχρύσωσης. Με την επιχρύσωση τα δείγματα καθίστανται ηλεκτρικώς αγωγίμα και κατάλληλα για παρατηρήσεις στο μικροσκόπιο.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι εικόνες 6.1-6.6 των δοκιμίων γυαλιού χωρίς χρωστική, χρωματισμένου γυαλιού με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min και χρωματισμένου γυαλιού με χρωστική αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, η οποία όμως δεν έχει υποστεί έψηση, αντίστοιχα.

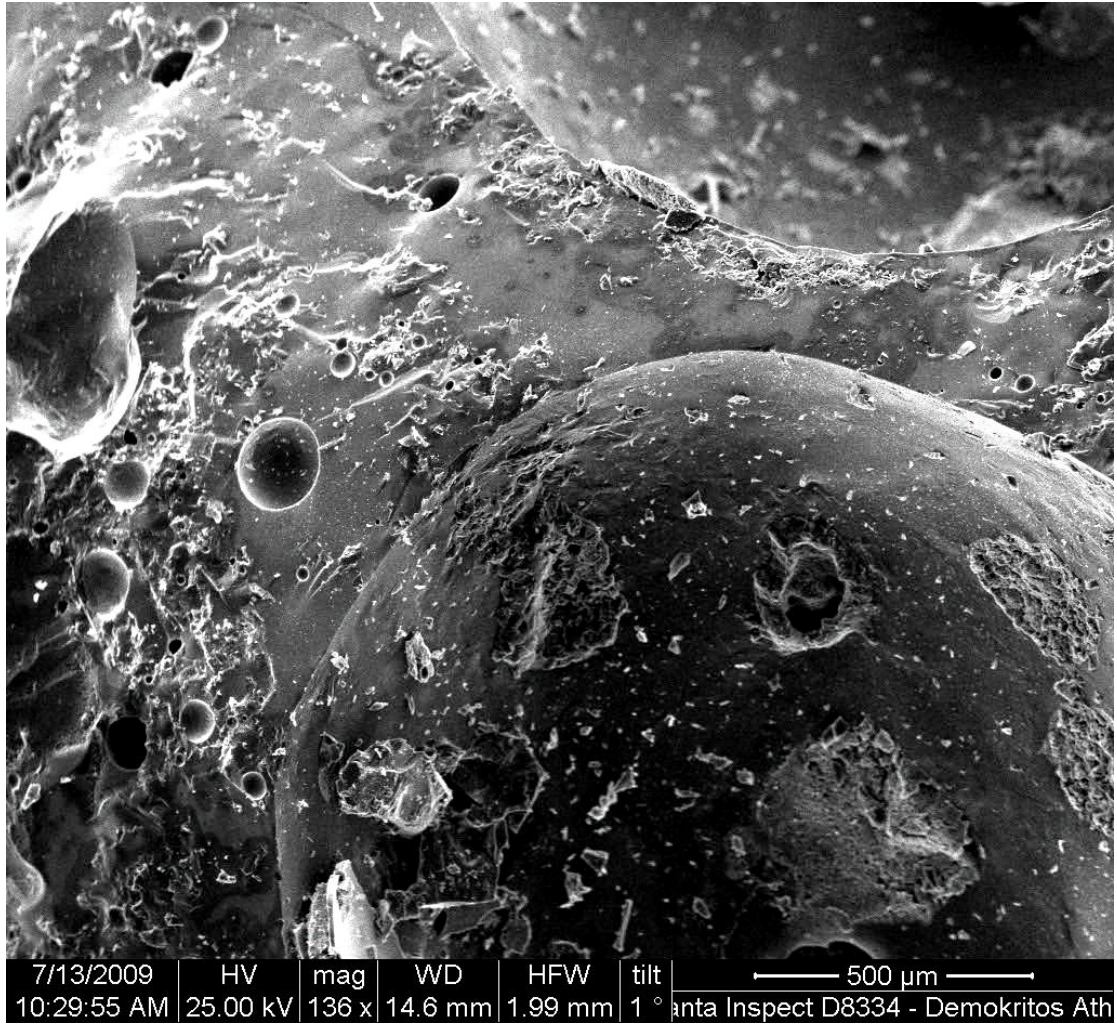


ΕΙΚΟΝΑ 6.1: Εικόνα του εσωτερικού του δείγματος γυαλιού χωρίς χρωστική, σε μεγέθυνση 182x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.

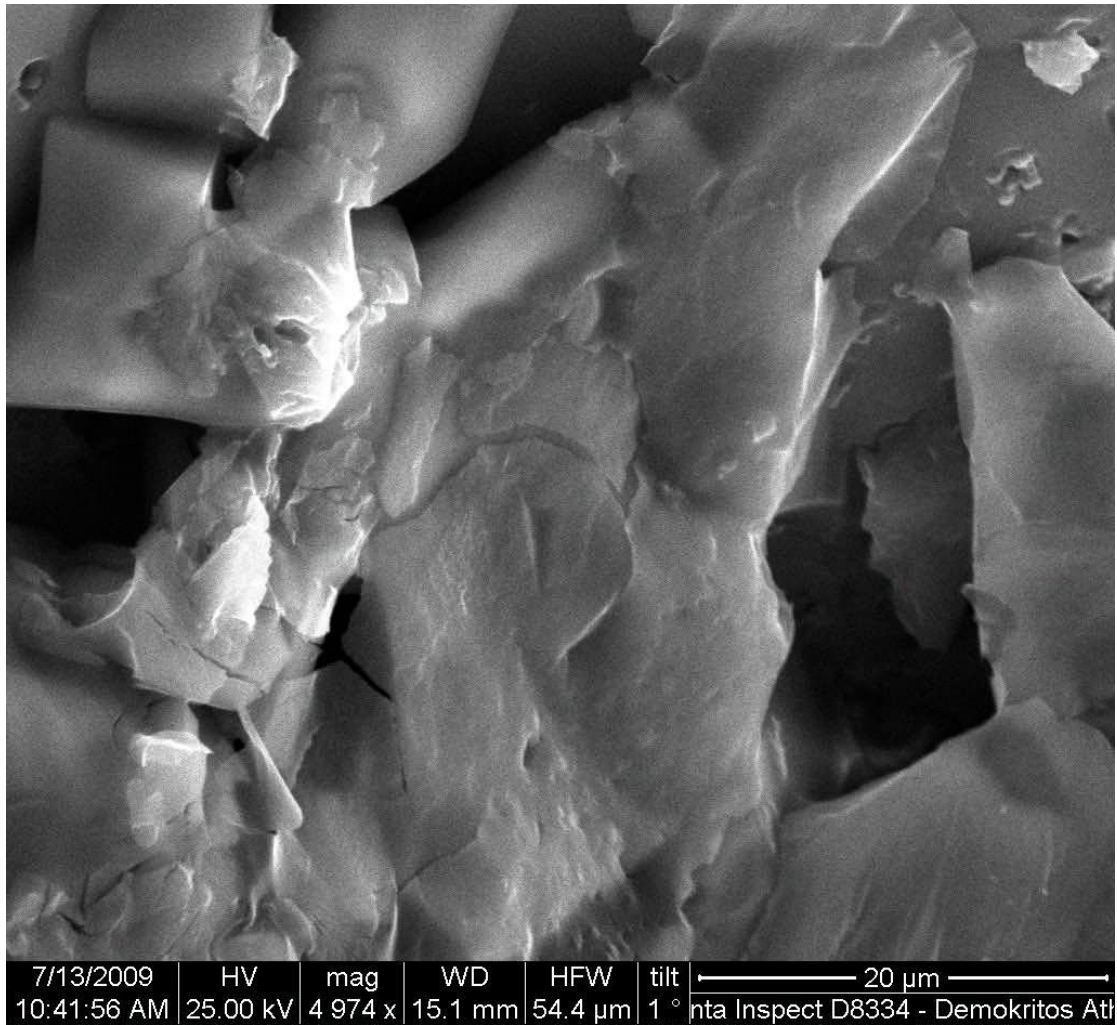


ΕΙΚΟΝΑ 6.2: Εικόνα του εσωτερικού του δείγματος γυαλιού χωρίς χρωστική, σε μεγέθυνση 4871x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.

Από την εικόνα SEM παρατηρείται ότι η επιφάνεια του εσωτερικού του δείγματος γυαλιού, χωρίς προσθήκη χρωστικής, είναι ομοιόμορφη και λεία.

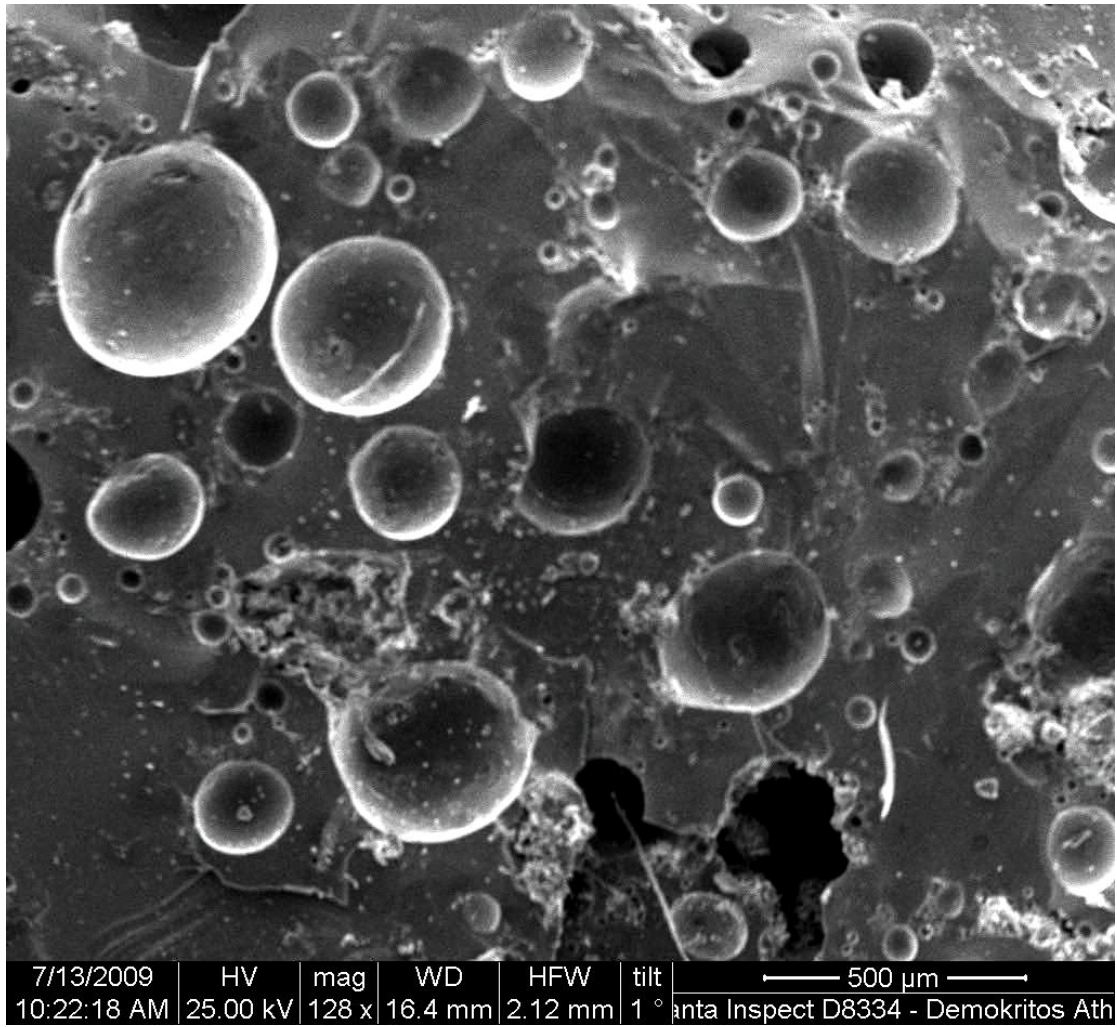


ΕΙΚΟΝΑ 6.3: Εικόνα του εσωτερικού του δείγματος γυαλιού με χρωστική αρχικής σύστασης $90\% \text{CaSiO}_3 + 10\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ η οποία δεν έχει υποστεί έψηση, σε μεγέθυνση 136x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.

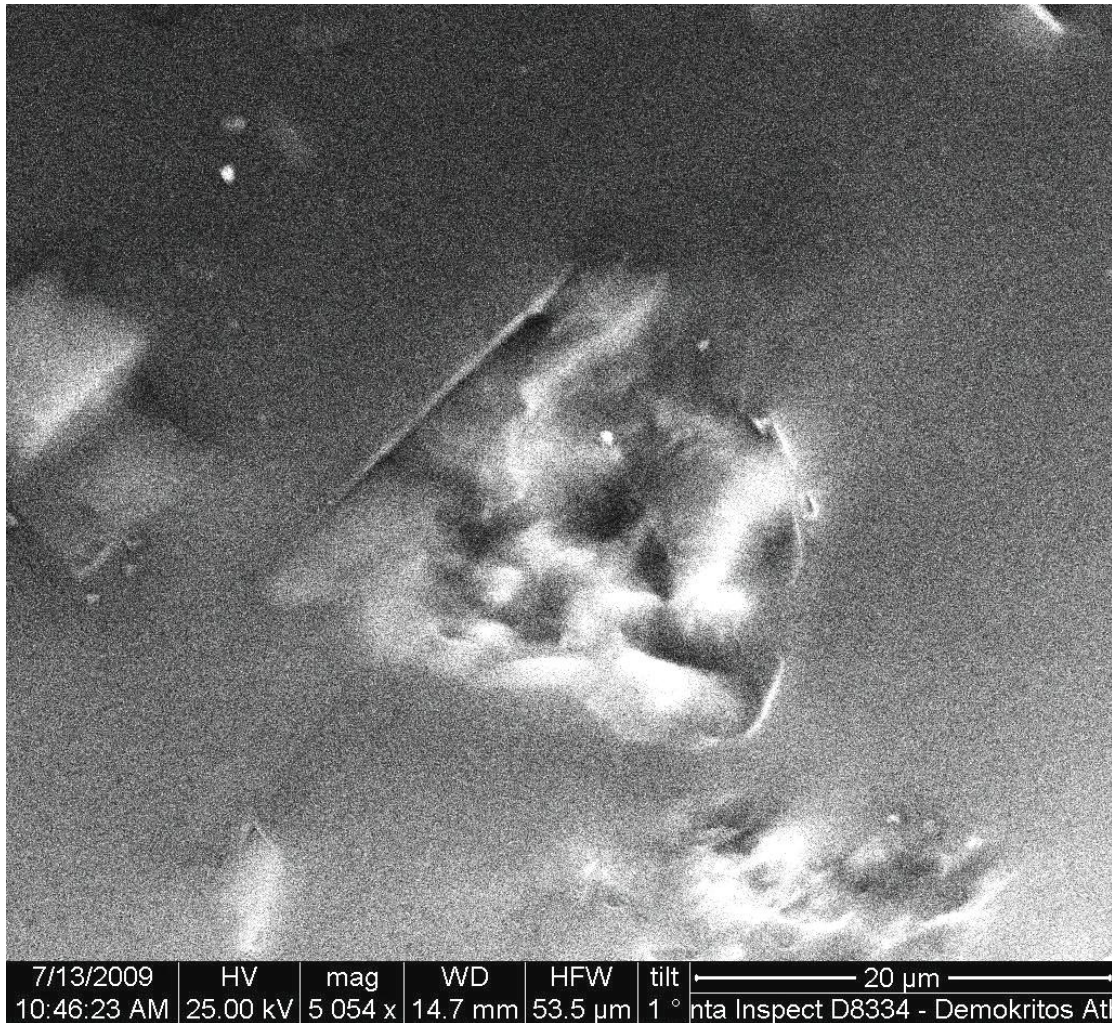


ΕΙΚΟΝΑ 6.4: Εικόνα του εσωτερικού του δείγματος γυαλιού με χρωστική αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ η οποία δεν έχει υποστεί έψηση, σε μεγέθυνση 4974x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.

Από τις εικόνες SEM παρατηρείται ότι η επιφάνεια του εσωτερικού του δείγματος γυαλιού με προσθήκη χρωστικής που δεν έχει υποστεί έψηση, αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, είναι ανομοιογενής και έχει πόρους.



ΕΙΚΟΝΑ 6.5: Εικόνα του εσωτερικού του δείγματος γυαλιού με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min, σε μεγέθυνση 128x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.



EIKONA 6.6: Εικόνα του εσωτερικού του δείγματος γυαλιού με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min, σε μεγέθυνση 5054x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.

Από τις εικόνες SEM παρατηρείται ότι η επιφάνεια του εσωτερικού του δείγματος γυαλιού με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min, είναι ανομοιογενής και έχει πόρους.

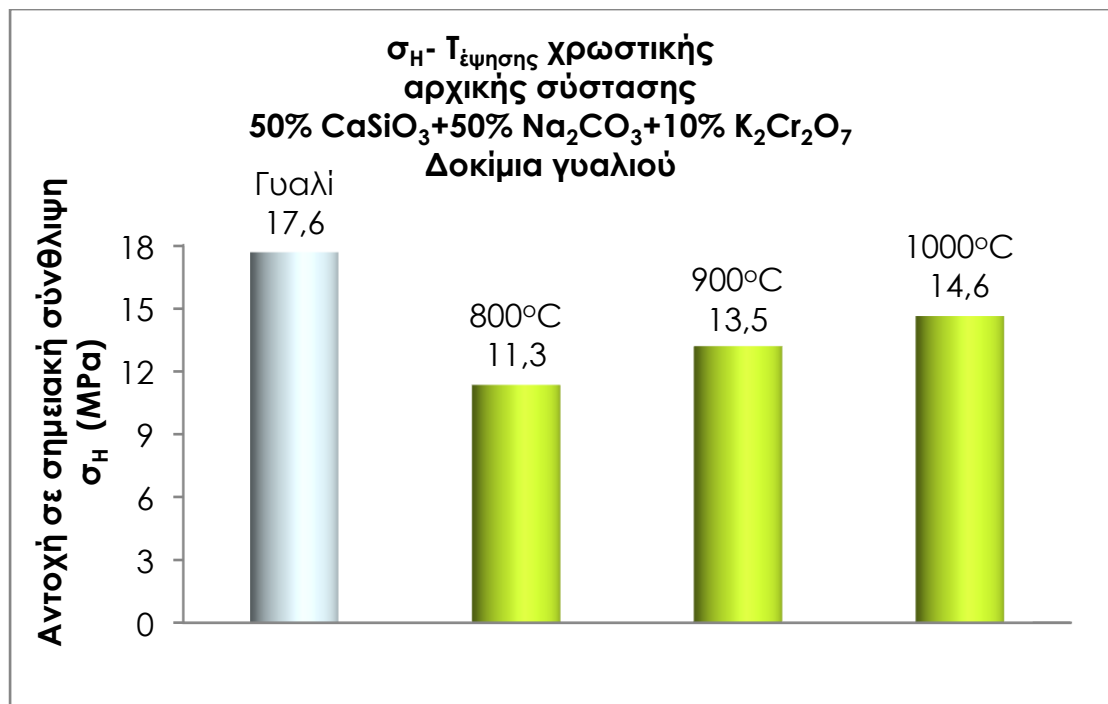
Συγκρίνοντας τις εικόνες SEM του δοκιμίου γυαλιού χωρίς χρωστική με εκείνες του δοκιμίου με προσθήκη χρωστικής χωρίς έψηση αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και του δοκιμίου γυαλιού χωρίς χρωστική με εκείνες του δοκιμίου με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800°C και χρόνου έψησης 30 min, παρατηρούνται οι ίδιες διαφορές. Το δοκίμιο γυαλιού απέκτησε λεία και ομοιόμορφη επιφάνεια μετά την έψησή του, ενώ στα άλλα δύο δοκίμια που εξετάστηκαν παρατηρήθηκε η δημιουργία πόρων. Η δημιουργία

πόρων οφείλεται στην παρουσία ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση των χρωστικών.

Από τα φάσματα περίθλασης ακτινών Χ των χρωστικών (Διαγράμματα 4.4-4.14, σελ. 67-77) παρατηρείται ότι περιέχουν ποσότητα ανθρακικού νατρίου στην τελική τους σύσταση και η ποσότητα αυτή αυξάνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό προσθήκης ανθρακικού νατρίου στην αρχική τους σύσταση. Παραδείγματος χάριν ακόμα και οι χρωστικές αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, που περιέχουν μικρή ποσότητα ανθρακικού νατρίου στην αρχική τους σύσταση, μετά την έψησή τους περιέχουν ποσότητα ανθρακικού νατρίου στην τελική τους σύσταση. Όταν οι χρωστικές προστίθενται σε γυαλί και υπόκεινται και στη θερμοκρασία έψησης του γυαλιού (1000°C), η ποσότητα ανθρακικού νατρίου που έχει απομείνει αποσυντίθεται λόγω της θέρμανσης και ψάχνει διέξοδο στην επιφάνεια του γυαλιού και για αυτό το λόγο εμφανίζονται οι πόροι.

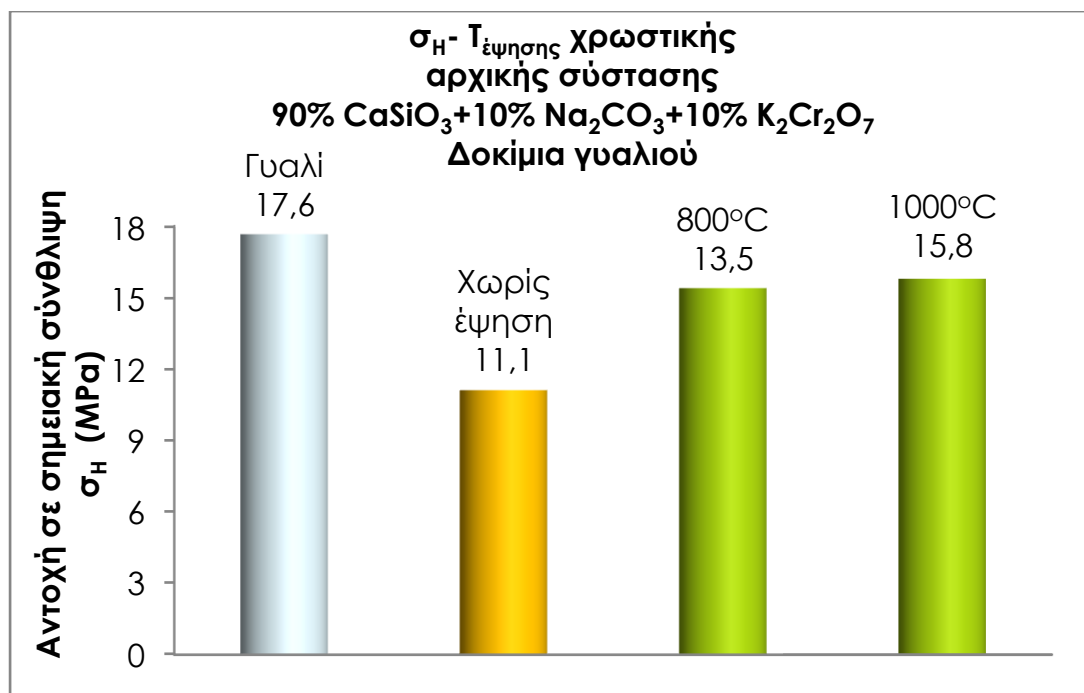
6.2.1.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΨΗΣΗΣ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΣΥΝΘΛΙΨΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΓΥΑΛΙΟΥ

Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας έψησης των χρωστικών χρωμίου, που χρησιμοποιήθηκαν για το χρωματισμό δειγμάτων γυαλιού, στην αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη, δίνονται τα Διαγράμματα 6.4 και 6.5, που παρουσιάζουν τη μέτρηση της αντοχής σε σημειακή σύνθλιψη, σ_H , των δοκιμίων γυαλιού με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, χρόνου έψησης 30 min και αυτών που περιέχουν χρωστική σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, χρόνου έψησης 30 min, συναρτήσει της διαφορετικής θερμοκρασίας έψησης της κάθε χρωστικής.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.4: Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και χρόνου έψησης 30 min, που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δοκιμίων γυαλιού, στην αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των τελευταίων.

Από το διάγραμμα 6.4 και σε συνδυασμό με τα φάσματα XRD των χρωστικών (Διαγράμματα 4.4-4.6, σελ. 67-69) παρατηρείται ότι επειδή όλες οι χρωστικές περιέχουν ανθρακικό νάτριο στη τελική τους σύσταση, η προσθήκη τους στο γυαλί δε βελτιώνει την αντοχή του σε σημειακή σύνθλιψη. Όσο αυξάνεται το ποσό του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση των χρωστικών, τόσο αυξάνεται και η δημιουργία κρατήρων στα δείγματα χρωματισμένου γυαλιού που τα κάνουν πιο εύθραυστα και έτσι μειώνεται η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη. Επίσης, από τα φάσματα XRD παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και χρόνο έψησης 30 min, τόσο μικρότερη η ποσότητα ανθρακικού νατρίου στη τελική της σύσταση και άρα τόσο μεγαλύτερη η αντοχή σε σημειακή θλίψη του γυαλιού στο οποίο προστέθηκε.



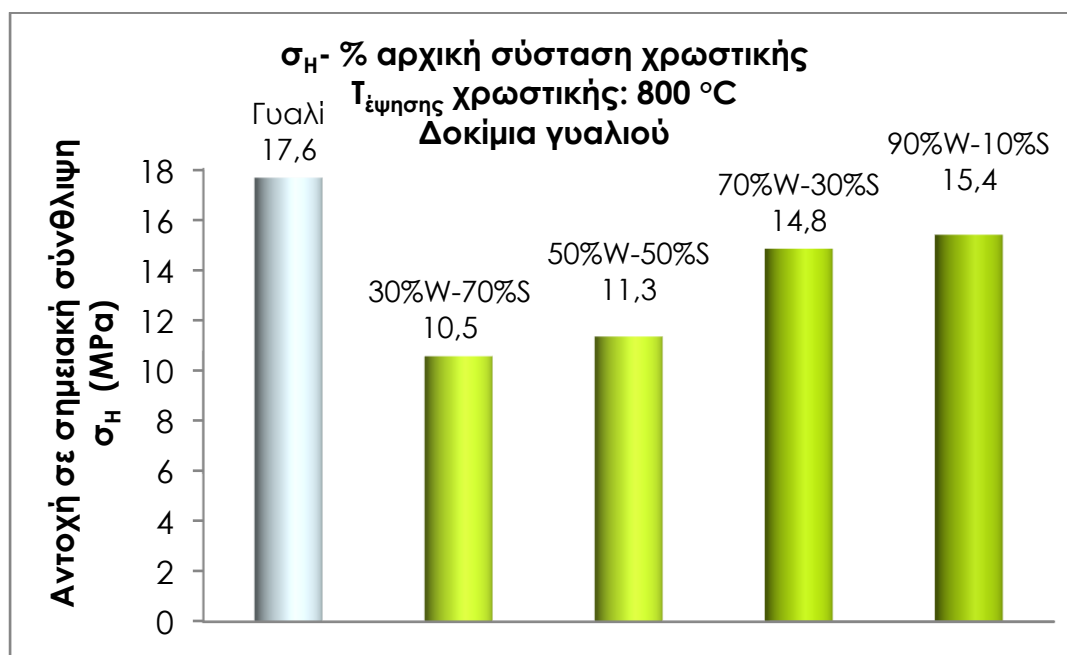
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.5: Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης της χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και χρόνου έψησης 30 min, που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δοκιμίων γυαλιού, στην αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των τελευταίων.

Από το διάγραμμα 6.5 και σε συνδυασμό με τα φάσματα XRD των χρωστικών (Διαγράμματα 4.11 και 4.14, σελ. 74 και 77) παρατηρείται ότι επειδή όλες οι χρωστικές με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και χρόνο έψησης 30 min, ανεξαρτήτου θερμοκρασίας έψησης της χρωστικής, περιέχουν ανθρακικό νάτριο στη τελική τους σύσταση, η προσθήκη τους στο γυαλί δε βελτίωσε την αντοχή του σε σημειακή σύνθλιψη. Όμως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής, τόσο μειώνεται η ποσότητα ανθρακικού νατρίου στη τελική της σύσταση, έτσι προκαλείται μικρότερη δημιουργία πόρων όταν εφαρμόζονται σε γυαλί και άρα μικρότερη ευθραυστότητα και επομένως μεγαλύτερη αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη.

6.2.1.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΣΥΝΘΛΙΨΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΓΥΑΛΙΟΥ

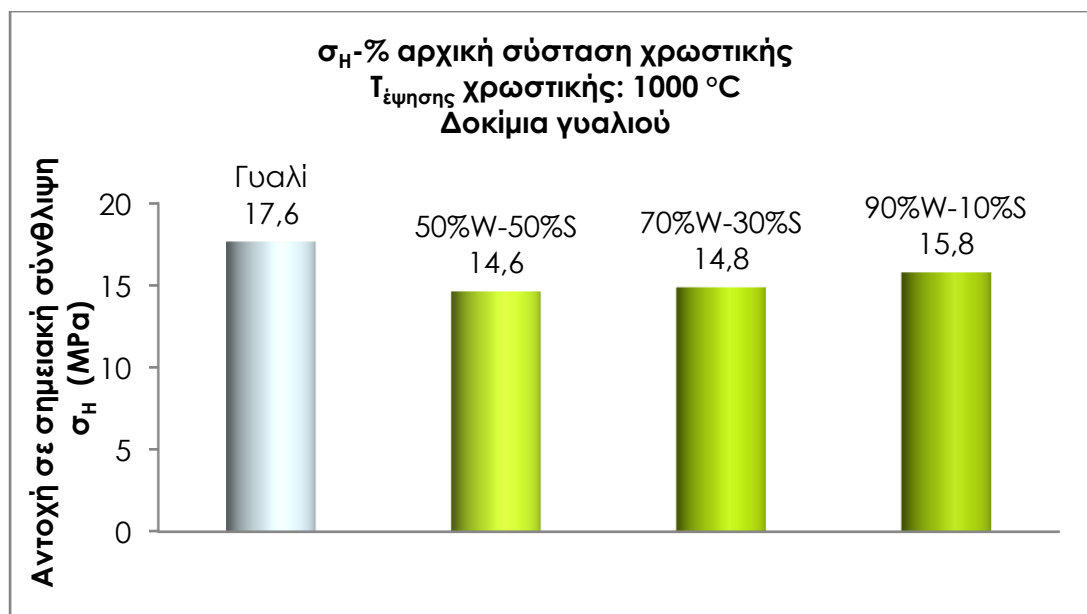
Για τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής σύστασης των χρωστικών χρωμίου, που χρησιμοποιήθηκαν για το χρωματισμό δειγμάτων γυαλιού, στην αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη, δίνονται τα Διαγράμματα 6.6 και 6.7, που παρουσιάζουν τη μέτρηση της αντοχής σε

σημειακή σύνθλιψη, σ_H , των δοκιμίων γυαλιού, που είναι χρωματισμένα με χρωστικές χρωμίου που έχουν θερμοκρασία έψησης 800 και 1000 °C, συναρτήσει της διαφορετικής αρχικής σύστασης της κάθε χρωστικής.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.6: Επίδραση της διαφορετικής αναλογίας βολλαστονίτη – ανθρακικής σόδας της αρχικής σύστασης των χρωστικών με 10% $K_2Cr_2O_7$, θερμοκρασία έψησης στους 800 °C και χρόνο έψησης τα 30 min, στην αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των δοκιμίων γυαλιών που χρωματίζουν. Όπου W: βολλαστονίτης και S: ανθρακική σόδα

Από το Διάγραμμα 6.6, παρατηρείται ότι όσο μειώνεται το ποσοστό προσθήκης σε ανθρακική σόδα στην αρχική σύσταση των χρωστικών χρωμίου με θερμοκρασία έψησης 800 °C και χρόνο έψησης τα 30 min, τόσο αυξάνεται η αντοχή του χρωματισμένου γυαλιού σε σημειακή σύνθλιψη μάλλον επειδή μειώθηκε η ποσότητα ανθρακικού νατρίου που περιέχουν οι χρωστικές στην τελική τους σύσταση όπως αποδεικνύεται συγκρίνοντας τα φάσματα XRD των χρωστικών (Διαγράμματα 4.8-4.11, σελ. 71-74).



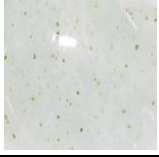

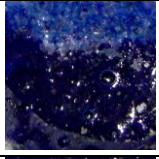

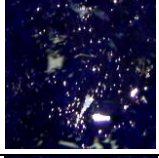



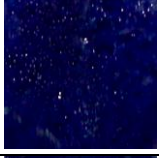



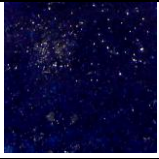

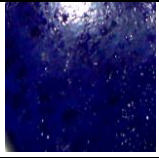



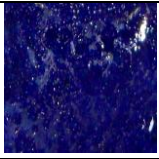
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.7: Επίδραση της διαφορετικής αναλογίας βολλαστονίτη – ανθρακικής σόδας της αρχικής σύστασης των χρωστικών με 10% $K_2Cr_2O_7$, θερμοκρασία έψησης στους 1000 °C και χρόνο έψησης τα 30 min, στην αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των δοκιμίων γυαλιών που χρωματίζουν. Όπου W: βολλαστονίτης και S: ανθρακική σόδα

Οι χρωστικές χρωμίου που παράχθηκαν με θερμοκρασία έψησης στους 1000 °C και χρόνο έψησης τα 30 min, έχουν πολύ μικρή διαφορά στη ποσότητα ανθρακικού νατρίου που περιέχουν στη τελική τους σύσταση (Διαγράμματα XRD 4.12-4.14, σελ. 75-77) και μάλλον γι αυτό το λόγο, όπως παρατηρείται στο Διάγραμμα 6.7, όταν προστέθηκαν σε γυαλί δεν υπήρχε ουσιαστική διαφορά ανάμεσα στην αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των γυαλιών που χρωματίζουν. Η ποσότητα όμως αυτή του ανθρακικού νατρίου στη τελική ποσότητα των χρωστικών ήταν επαρκής ώστε να σχηματιστούν πόροι στο γυαλί και έτσι να επηρεαστεί η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη του γυαλιού.

6.2.2. ΔΟΚΙΜΙΑ ΓΥΑΛΙΟΥ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΑ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ Co

Στον Πίνακα 6.5 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων χρωματισμένου γυαλιού που παρήχθησαν. Όλα τα δοκίμια αποτελούνται από γυαλί με προσθήκη 10% χρωστικής κοβαλτίου, έχουν θερμοκρασία έψησης 1000 °C και χρόνο έψησης 15 min.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5: Φωτογραφίες δοκιμών γυαλιού με προσθήκη χρωστικών κοβαλτίου

10 % προσθήκη χρωστικής	Δείγμα χρωστικής	Δείγμα χρωματισμένου γυαλιού
Χωρίς χρωστική	-	
Co5538		
Co3739		
Co5539		
Co7339		
Co9139		
Co5531		
Co9121		
Co9131		
Co9141		

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5 (Συνέχεια): Φωτογραφίες δοκιμίων γυαλιού με προσθήκη χρωστικών κοβαλτίου

10 % προσθήκη χρωστικής	Δείγμα χρωστικής	Δείγμα χρωματισμένου γυαλιού
Co9161		

Από το πίνακα 6.5 παρατηρείται ότι τα δοκίμια γυαλιού που παρήχθησαν με προσθήκη (10%) χρωστικών κοβαλτίου απέκτησαν μπλε χρώμα. Το έντονο ομοιόμορφο χρώμα των δοκιμίων χρωματισμένου γυαλιού οφείλεται στην καλή διασπορά και ανάμιξη της χρωστικής στο γυαλί κατά την θέρμανσή του γυαλιού.

Επίσης παρατηρείται από τα διαγράμματα XRD των χρωστικών κοβαλτίου (Διαγράμματα 4.17-4.26, σελ. 82-91) σε συνδυασμό με τον πίνακα 6.5 ότι όσο μειώνεται η ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στην τελική σύσταση των χρωστικών τόσο καλύτερης στιλπνότητας και πιο ομοιόμορφη είναι η επιφάνεια του χρωματισμένου γυαλιού.

Επίσης παρατηρείται για τα δείγματα γυαλιού με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και χρόνου έψησης 30 λεπτών, ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής τόσο στιλπνότερη και ομοιόμορφη η επιφάνεια του χρωματισμένου γυαλιού και αυτό γιατί μειώνεται η περιεκτικότητα του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση των χρωστικών, όπως φαίνεται στα φάσματα XRD (Διαγράμματα 4.17-4.19, σελ. 82-84).

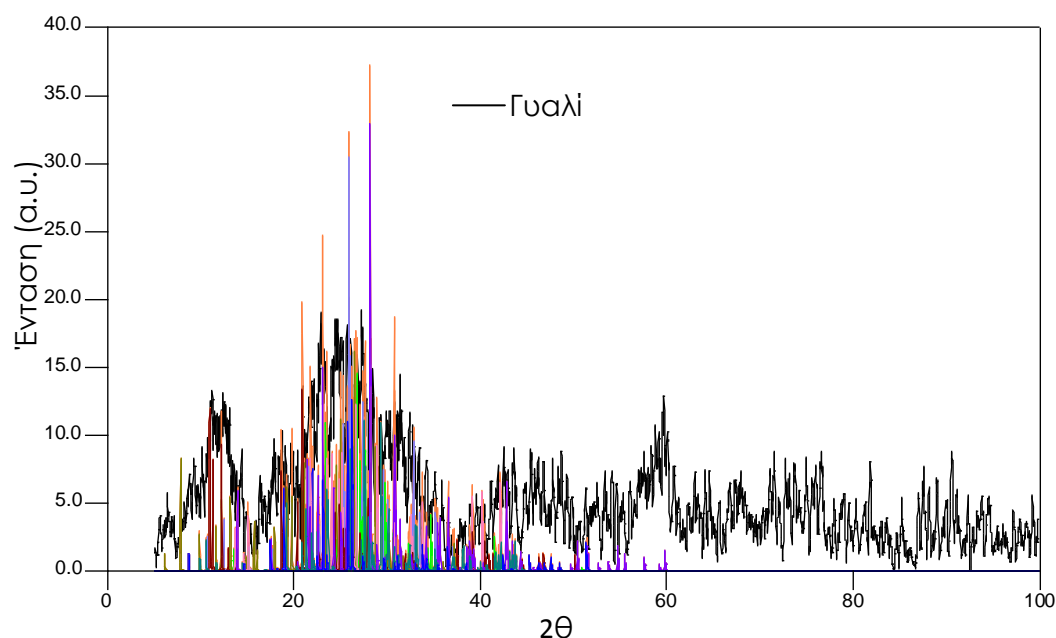
Παρατηρείται ακόμα από τον πίνακα 6.5 ότι ο χρόνος έψησης των χρωστικών αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 δεν επηρεάζει την τελική ποιότητα των χρωματισμένων γυαλιών, και αυτό λόγω του ότι δεν υπάρχει καμία διαφορά ανάμεσα στην περιεκτικότητα σε ανθρακικό νάτριο της τελικής σύστασης των συγκεκριμένων χρωστικών, όπως φαίνεται από τα φάσματα XRD (Διάγραμμα 4.26, σελ. 91).

Σημειώνεται ότι όλα τα δείγματα χρωματισμένου γυαλιού που παρήχθησαν με χρωστικές κοβαλτίου απέκτησαν το ίδιο χρώμα. Προφανώς έχει επέλθει κορεσμός του χρώματος επειδή το ποσοστό προσθήκης χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε ήταν αρκετά μεγάλο.

6.2.2.1. ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Με τη χρήση της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτινών Χ πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση του δοκιμίου γυαλιού που χρωματίστηκε με τη χρήση χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, ώστε να παρατηρηθεί η ύπαρξη χημικής αντίδρασης ανάμεσα στο γυαλί και τη χρωστική. Για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση, το δοκίμιο υπέστη λειοτρίβηση για να αποκτήσει μορφή κόνεως.

Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα περίθλασης ακτινών Χ που προέκυψε από την ανάλυση του δείγματος γυαλιού χωρίς χρωστική.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.9: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ του γυαλιού, στο οποίο δεν έχει πραγματοποιηθεί προσθήκη χρωστικής και δεν έχει υποστεί έψηση.

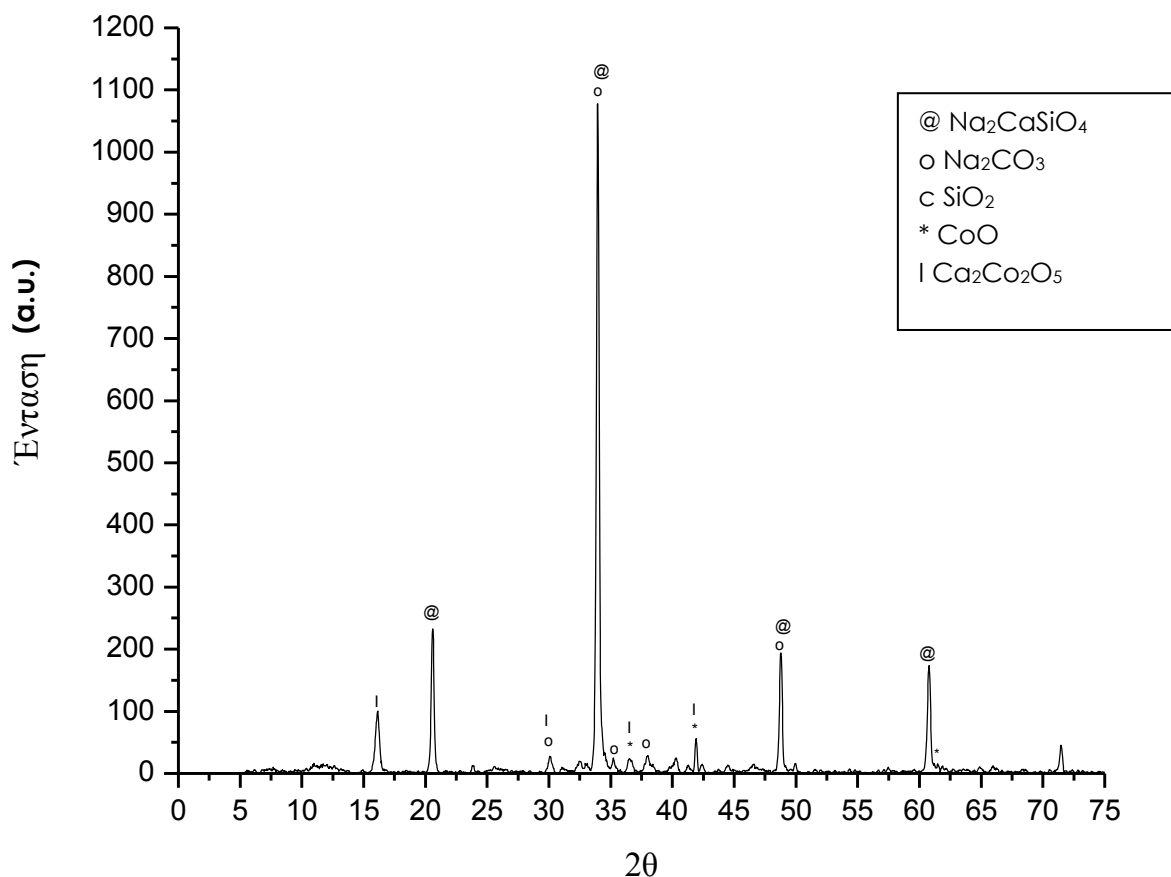
Από την ανάλυση του φάσματος (Διάγραμμα 6.9) βρέθηκε ότι το γυαλί προς χρωματισμό, που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την εργασία και το οποίο αποτελεί προϊόν εργαστηρίου, αποτελείται από ορυκτολογικές μορφές με τη παρακάτω αναλογία ατόμων:

- SiO_2
- $\text{KZnSi}_4\text{O}_{10}$
- KAlSi_3O_8
- $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}$
- KB_3O_5 , Al_2O_3

- KBSi_3O_8
- $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$
- $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$

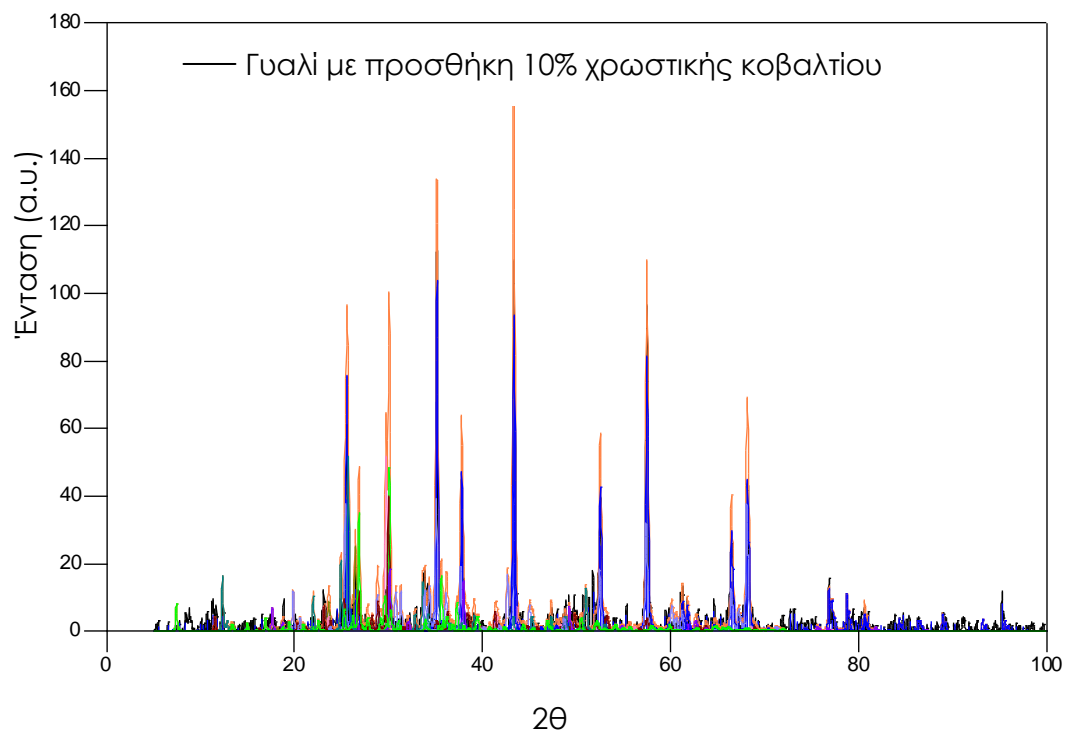
Για χάριν σύγκρισης παρατίθεται το φάσμα ανάλυσης ακτινών Χ (Διάγραμμα 6.10) της χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης χρωστικής 900 °C και χρόνου έψησης 30 min.

Χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , 900°C, 30 min



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.10: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 900°C.

Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα περίθλασης ακτινών Χ που προέκυψε από την ανάλυση του δείγματος γυαλιού με χρωστική σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.11: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ δείγματος γυαλιού με προσθήκη 10% χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min.

Από την ανάλυση του φάσματος (Διάγραμμα 6.11) παρατηρήθηκε ότι το δείγμα του χρωματισμένου γυαλιού με τη συγκεκριμένη χρωστική κοβαλτίου αποτελείται από ορυκτολογικές μορφές με την παρακάτω αναλογία ατόμων:

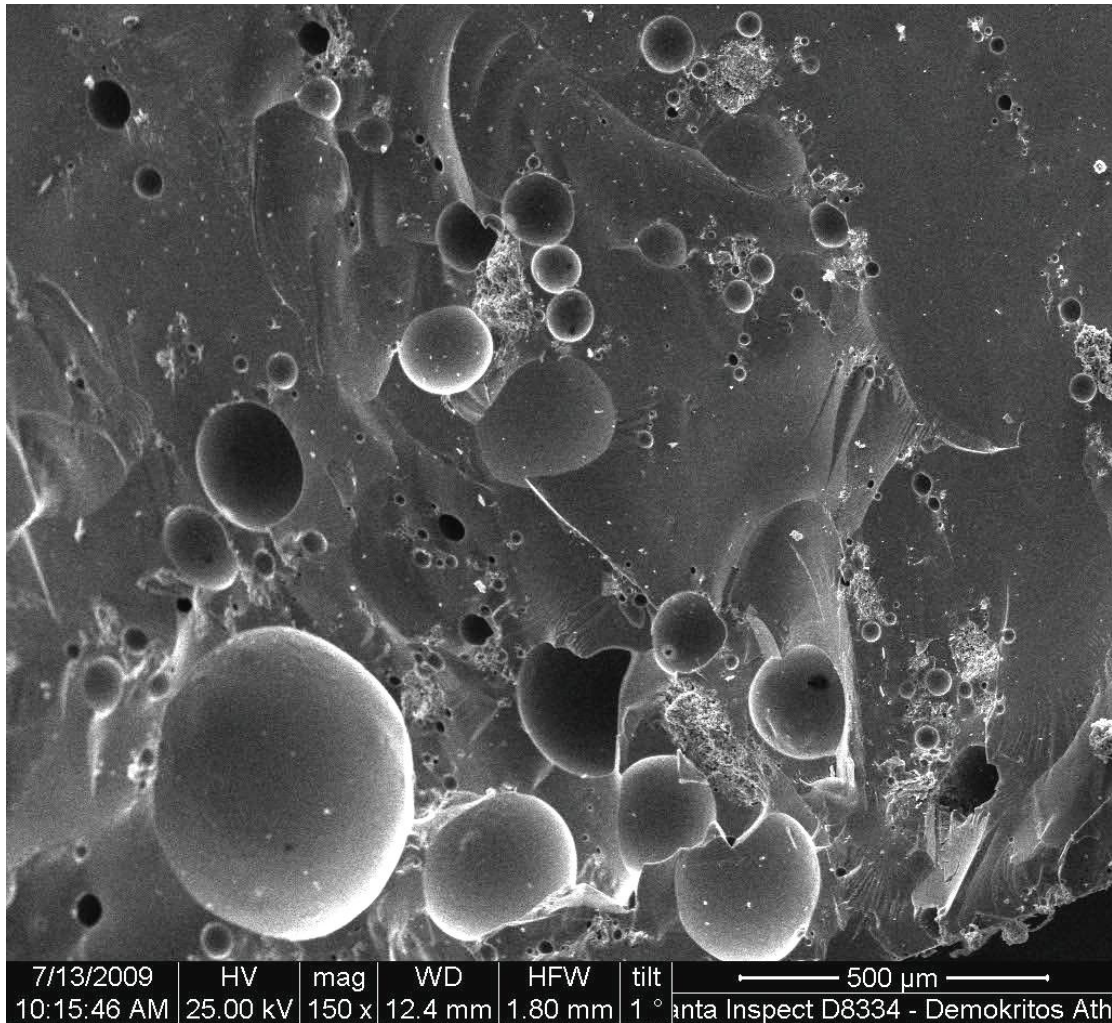
- Al_2O_3
- CaAl_3BO_7
- $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$
- CaAl_2O_4
- $\text{K}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$
- Al_2SiO_5
- $\text{AlSi}_2\text{O}_{13}$
- $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$
- CaB_2O_4
- CoO
- CaSiO_3
- $\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$
- SiO_2
- $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$

Από την ανάλυση των φασμάτων του δείγματος γυαλιού χωρίς χρωστική, γυαλιού με προσθήκη 10% χρωστικής και της χρωστικής, που λήφθηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτινών Χ (Διαγράμματα 6.9-6.11), αποδεικνύεται ότι το γυαλί αντιδρά με τη χρωστική, σε θερμοκρασία έψησης γυαλιού 1000°C, και το χρωματισμένο γυαλί περιέχει τις ενώσεις CoO και K₁₀Co₄O₉, στις οποίες οφείλει το μπλε χρώμα.

6.2.2.2. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

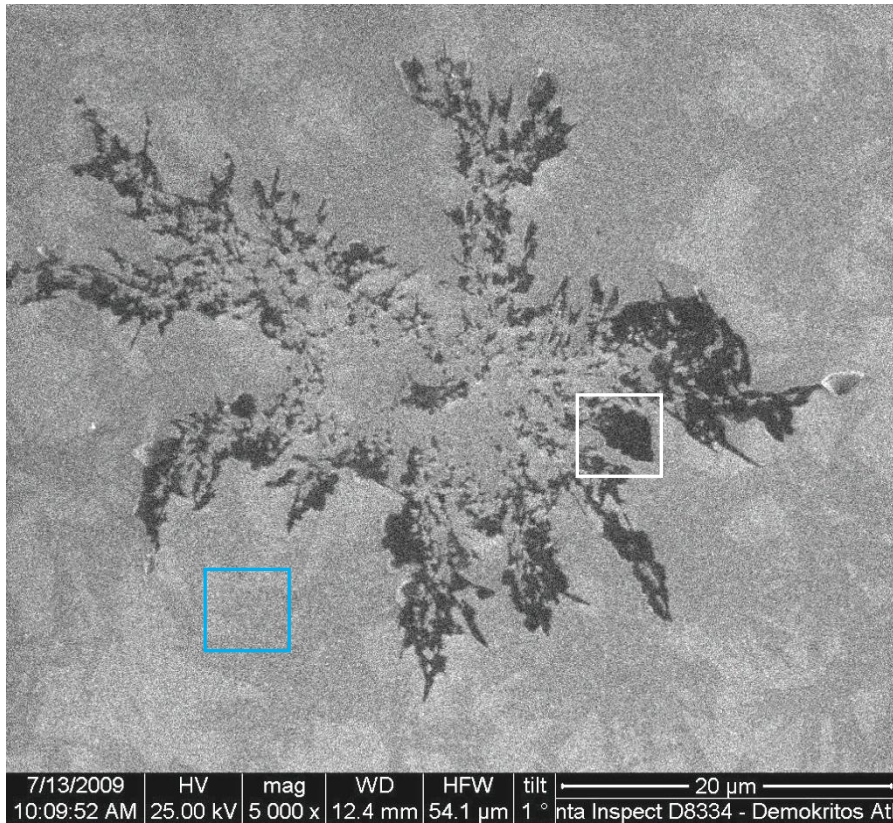
Η μορφολογική μελέτη και χημική ανάλυση έγινε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, με δείγματα τα οποία επιχρυσώθηκαν σε συσκευή επιχρύσωσης. Με την επιχρύσωση τα δείγματα καθίστανται ηλεκτρικώς αγώγιμα και κατάλληλα για παρατηρήσεις στο μικροσκόπιο.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται οι εικόνες 6.7 και 6.8 του δοκιμίου χρωματισμένου γυαλιού με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% Co₃O₄, θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min και τα διαγράμματα 6.12 και 6.13 του ίδιου δοκιμίου που προέκυψαν από την χημική ανάλυση με EDAX.

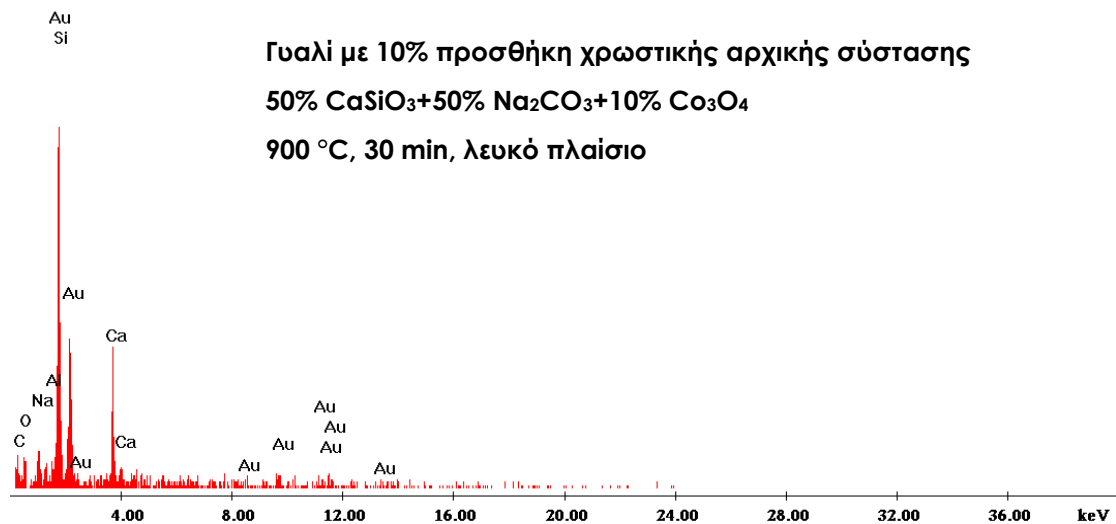


ΕΙΚΟΝΑ 6.7: Εικόνα του εσωτερικού του δείγματος γυαλιού με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, σε μεγέθυνση 150x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.

Από την εικόνα 6.7 παρατηρείται ότι η επιφάνεια του εσωτερικού του χρωματισμένου γυαλιού με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min είναι ανομοιογενής και περιέχει πόρους. Οι πόροι οφείλονται στην ποσότητα ανθρακικού νατρίου που περιέχεται στην τελική σύσταση της χρωστικής και που με την επιβολή της θέρμανσης για τη παραγωγή χρωματισμένου γυαλιού στους 1000°C, η ποσότητα αυτή του ανθρακικού νατρίου εξαχνώνεται και βρίσκει διέξοδο στην επιφάνεια του γυαλιού.



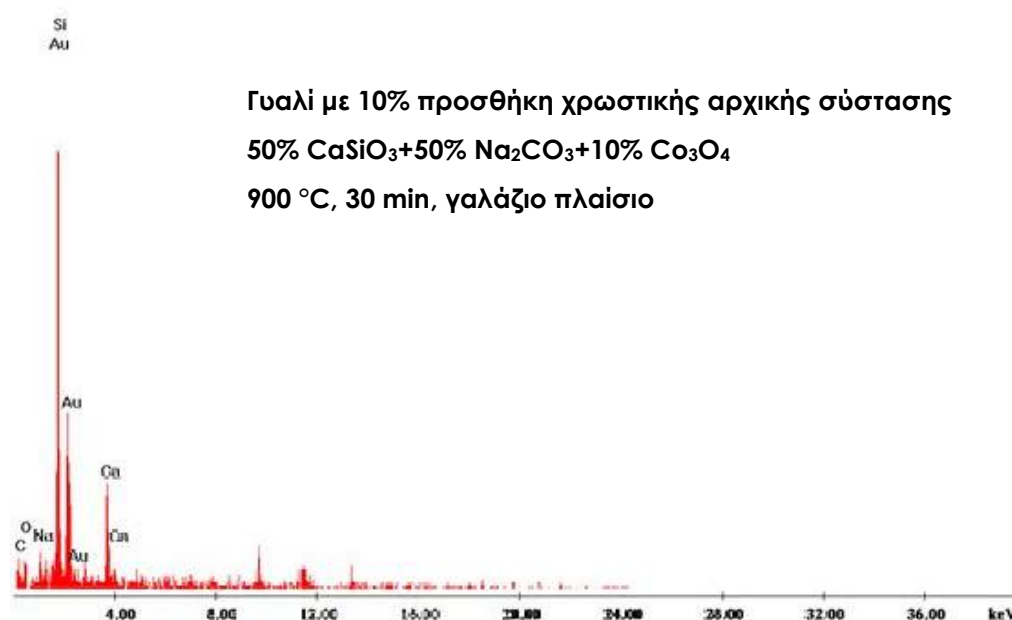
ΕΙΚΟΝΑ 6.8: Εικόνα του εσωτερικού του δείγματος γυαλιού με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, σε μεγέθυνση 5000x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.12: Προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που απαρτίζουν το σημείο στο λευκό πλαίσιο (βλ. Εικόνα 6.8) του δοκιμίου γυαλιού με 10% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, με ανάλυση EDAX.

Από τη χημική ανάλυση του σημείου, που περικλείεται από το λευκό πλαίσιο στην εικόνα του SEM (Εικόνα 6.8), του δοκιμίου γυαλιού με 10% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, παρατηρείται ότι η παρουσία του χρυσού (Au) οφείλεται στην επιχρύσωση του δοκιμίου και η παρουσία των στοιχείων ασβεστίου (Ca), νατρίου (Na), αλουμινίου (Al), πυριτίου (Si) και οξυγόνου (O) οφείλονται στη χημική σύσταση του χρωματισμένου γυαλιού.

Από την ανάλυση του διαγράμματος 6.12 και σε συνδυασμό με την ανάλυση XRD του χρωματισμένου γυαλιού (Διάγραμμα 6.11) συμπεραίνεται ότι το σημείο στο λευκό πλαίσιο οφείλεται στη παρουσία της ένωσης $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.13: Προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που απαρτίζουν το σημείο στο γαλάζιο πλαίσιο (βλ. Εικόνα 7.8) του δοκιμίου γυαλιού με 10% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, με ανάλυση EDAX.

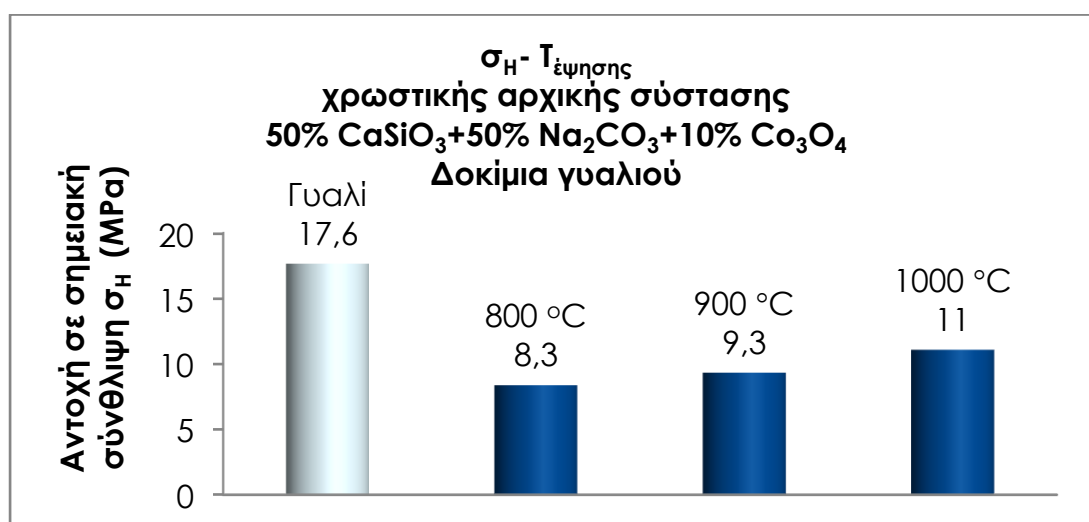
Από τη χημική ανάλυση του σημείου, που περικλείεται από το γαλάζιο πλαίσιο στην εικόνα του SEM (Εικόνα 6.8), του δοκιμίου γυαλιού με 10% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, παρατηρείται ότι η παρουσία του χρυσού (Au) οφείλεται στην επιχρύσωση του δοκιμίου και η παρουσία των στοιχείων ασβεστίου (Ca), νατρίου (Na), πυριτίου (Si) και οξυγόνου (O) οφείλονται στη χημική σύσταση του χρωματισμένου γυαλιού.

Από την ανάλυση του διαγράμματος 6.13 και σε συνδυασμό με την ανάλυση XRD (Διάγραμμα 6.11) του χρωματισμένου γυαλιού συμπεραίνεται ότι το σημείο στο γαλάζιο πλαίσιο οφείλεται στη παρουσία της ένωσης $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$.

6.2.2.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΨΗΣΗΣ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΣΥΝΘΛΙΨΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΓΥΑΛΙΟΥ

Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας έψησης των χρωστικών κοβαλτίου, που χρησιμοποιήθηκαν για το χρωματισμό δειγμάτων γυαλιού, στην αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη, δίνεται το Διάγραμμα 6.14, που παρουσιάζει τη μέτρηση της αντοχής σε σημειακή σύνθλιψη, σ_H , των δοκιμίων γυαλιού με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , χρόνου έψησης 30 min, συναρτήσει της διαφορετικής θερμοκρασίας έψησης της χρωστικής.

Γενικά, σε όλα τα διαγράμματα αντοχής σε σημειακή σύνθλιψη των δειγμάτων χρωματισμένου γυαλιού με χρωστικές κοβαλτίου παρατηρείται μείωση της αντοχής σε σημειακή σύνθλιψη των δοκιμίων γυαλιού με προσθήκη χρωστικών κοβαλτίου, μάλλον λόγω της περίσσειας χρωστικής, δηλαδή λόγω του μεγάλου ποσοστού προσθήκης χρωστικής στο γυαλί που σημαίνει ότι δεν αντέδρασε όλη η ποσότητα χρωστικής με το γυαλί, όπως φαίνεται και από το φάσμα XRD (Διάγραμμα 6.11).

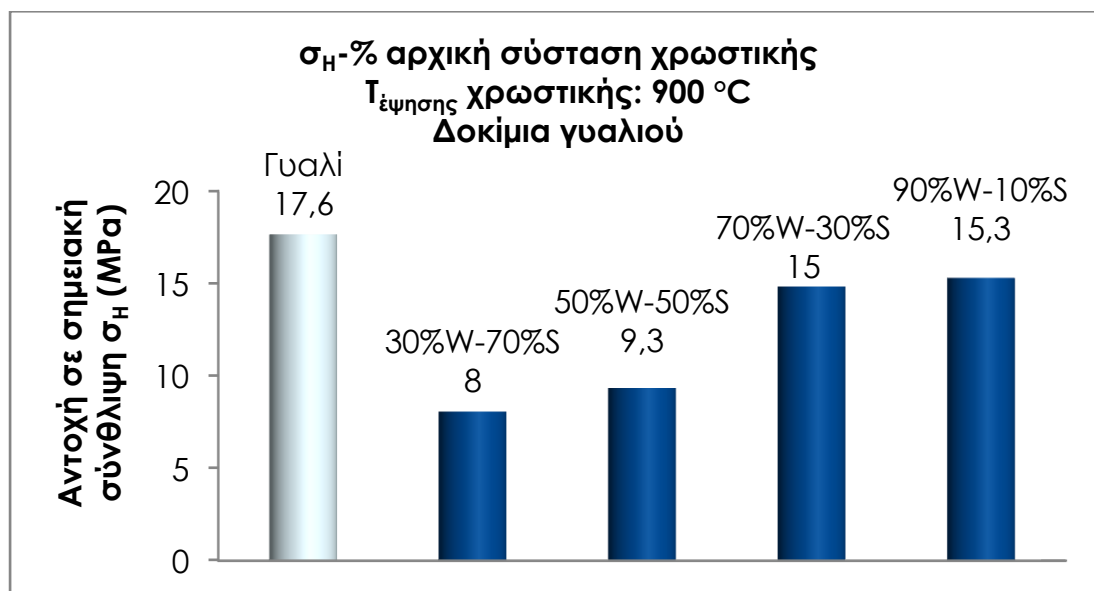


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.14: Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και χρόνου έψησης 30 min, που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δοκιμίων γυαλιού, στην αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των τελευταίων.

Από το διάγραμμα 6.14 και σε συνδυασμό με τα φάσματα XRD των χρωστικών (Διαγράμματα 4.17-4.18, σελ. 82-84) παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσό του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση των χρωστικών, τόσο αυξάνεται και η δημιουργία πόρων στα δείγματα χρωματισμένου γυαλιού που τα κάνουν πιο εύθραυστα και έτσι μειώνεται η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη. Επίσης, από τα ίδια φάσματα XRD παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και χρόνου έψησης 30 min, τόσο μικρότερη η ποσότητα ανθρακικού νατρίου στη τελική της σύσταση και άρα τόσο μεγαλύτερη η αντοχή σε σημειακή θλίψη του γυαλιού στο οποίο προστέθηκε.

6.2.2.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΣΥΝΘΛΙΨΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΓΥΑΛΙΟΥ

Για τη μελέτη της επίδρασης της σύστασης των χρωστικών κοβαλτίου, που χρησιμοποιήθηκαν για το χρωματισμό δειγμάτων γυαλιού, στην αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη, δίνεται το Διάγραμμα 6.15, που παρουσιάζει τη μέτρηση της αντοχής σε σημειακή σύνθλιψη, σ_H , των δοκιμίων γυαλιού, που είναι χρωματισμένα με χρωστικές κοβαλτίου που έχουν θερμοκρασία έψησης 900 °C, συναρτήσει της διαφορετικής αρχικής σύστασης της κάθε χρωστικής.

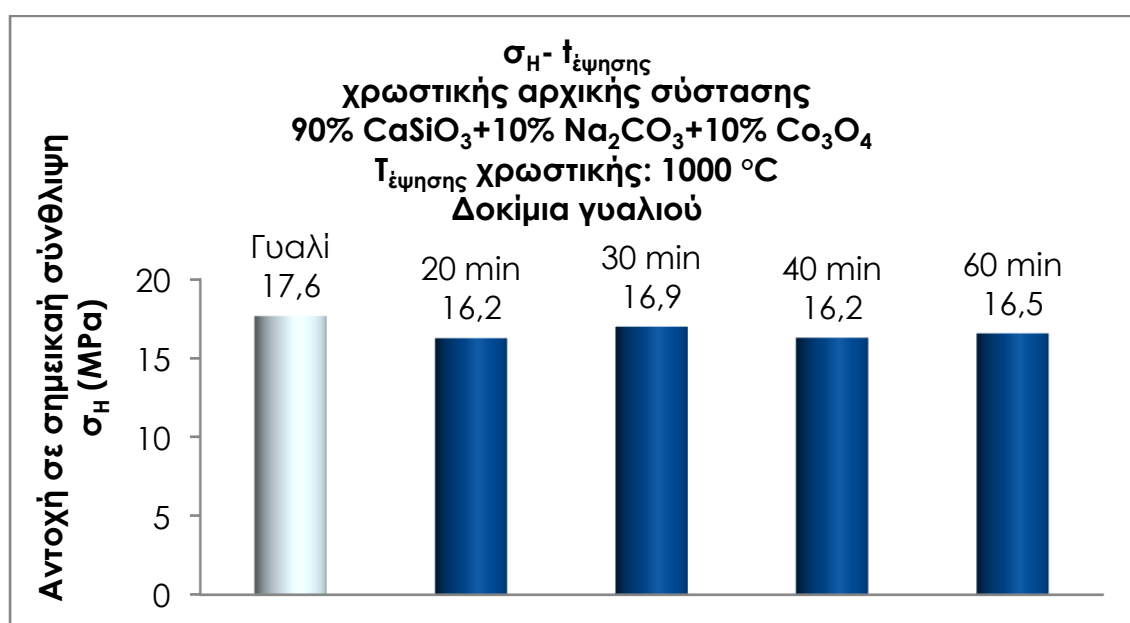


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.15: Επίδραση της διαφορετικής αναλογίας βολλαστονίτη – ανθρακικής σόδας της αρχικής σύστασης των χρωστικών με 10% Co_3O_4 , θερμοκρασία έψησης στους 900 °C και χρόνο έψησης τα 30 min, στην αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των δοκιμίων γυαλιών που χρωματίζουν. Όπου W: βολλαστονίτης και S: ανθρακική σόδα

Από το Διάγραμμα 6.15, παρατηρείται ότι όσο μειώνεται το ποσοστό προσθήκης σε ανθρακική σόδα στην αρχική σύσταση των χρωστικών κοβαλτίου με θερμοκρασία έψησης 900 °C και χρόνο έψησης τα 30 min, τόσο αυξάνεται η αντοχή του χρωματισμένου γυαλιού σε σημειακή σύνθλιψη ενδεχομένως επειδή μειώθηκε η ποσότητα ανθρακικού νατρίου που περιέχουν οι χρωστικές στην τελική τους σύσταση, όπως αποδεικνύεται συγκρίνοντας τα φάσματα XRD των χρωστικών (Διαγράμματα 4.21-4.24, σελ. 86-89).

6.2.2.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΨΗΣΗΣ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΣΗΜΕΙΑΚΗ ΣΥΝΘΛΙΨΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΓΥΑΛΙΟΥ

Για τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου έψησης των χρωστικών κοβαλτίου, που χρησιμοποιήθηκαν για το χρωματισμό δειγμάτων γυαλιού, στην αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη, δίνεται το Διάγραμμα 6.16, που παρουσιάζει τη μέτρηση της αντοχής σε σημειακή σύνθλιψη, σε των δοκιμίων γυαλιού, που είναι χρωματισμένα με χρωστική αρχικής σύστασης 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και θερμοκρασία έψησης 1000 °C, συναρτήσει του χρόνου έψησης της.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.16: Επίδραση του χρόνου έψησης των χρωστικών με αρχική σύσταση 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄ και θερμοκρασία έψησης 1000 °C, στην αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των δοκιμίων γυαλιών που χρωματίζουν.

Από το Διάγραμμα 6.16, παρατηρείται ότι η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των δοκιμίων χρωματισμένου γυαλιού με προσθήκη

χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και θερμοκρασία έψησης 1000 °C δεν επηρεάζεται ουσιαστικά από το χρόνο έψησης της χρωστικής και αυτό μάλλον οφείλεται στο ότι η τελική σύσταση των χρωστικών αυτών δεν αλλάζει με την αλλαγή στο χρόνο έψησης τους και άρα έχουν την ίδια ποσότητα ανθρακικού νατρίου, όπως φαίνεται από το φάσμα XRD (Διάγραμμα 4.26, σελ. 91).

Επίσης παρατηρείται ότι η αντοχή των συγκεκριμένων δοκιμίων γυαλιών μειώνεται ελάχιστα σε σχέση με την αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη του δοκιμίου γυαλιού χωρίς χρωστική. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στο γεγονός ότι η ποσότητα ανθρακικού νατρίου που περιέχουν στην τελική τους σύσταση οι συγκεκριμένες χρωστικές δεν επαρκεί για να επηρεάσει την αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη του γυαλιού. Το μοναδικό γεγονός που φαίνεται να την επηρεάζει είναι το αυξημένο ποσοστό προσθήκης χρωστικής στο γυαλί της τάξης των 10%, επειδή υπάρχει περίσσεια χρωστικής και άρα αυξάνεται και το συνολικό ποσό ανθρακικής σόδας στο γυαλί και άρα ευνοείται η δημιουργία πόρων που μειώνουν την αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη.

7. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΣΜΑΛΤΟ

7.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΜΑΛΤΟΥ

Για τη δημιουργία δοκιμίων χρωματισμένου σμάλτου πραγματοποιήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία:

Αρχικά δημιουργήθηκε ομοιόμορφο μίγμα που αποτελείτο από σμάλτο σε μορφή κόνεως και 20% χρωστικής επί του τελικού συνολικού βάρους του μίγματος. Ύστερα με τη προσθήκη μερικών σταγόνων νερού, το μίγμα ρευστοποιήθηκε ελαφρώς και εφαρμόστηκε ένα παχύ στρώμα επάνω σε κεραμική επιφάνεια. Το κεραμικό δοκίμιο αφήθηκε μία μέρα να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Τέλος, το τελικό κεραμικό δοκίμιο τοποθετήθηκε στο φούρνο όπου και ακολούθησε έψηση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρόνου, το δοκίμιο αφήθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου.

Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη σμάλτου, ένα διαφανές και ένα γαλακτερό. Η θερμοκρασία έψησης των δοκιμίων με διαφανές σμάλτο ήταν 900 °C, ενώ των δοκιμίων με γαλακτερό σμάλτο ήταν 1100 °C. Ο χρόνος ήταν 15 min έψησης και για τα δύο είδη σμάλτου. Η αρχική σύσταση καθώς και οι συνθήκες παραγωγής των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν για το χρωματισμό και των δύο σμάλτων είναι οι εξής:

- 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇, T=1000°C, t=30min
- 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄, T=1000°C, t=30min
- 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% KMnO₄, T=900°C, t=30min

Η χρωστική με αρχική σύσταση 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇, θερμοκρασία 1000°C και χρόνο έψησης 30min, χρησιμοποιήθηκε για να χρωματίσει το διαφανές σμάλτο και σε ποσοστό 35% επί του τελικού συνολικού βάρους του μίγματος.

Το διαφανές σμάλτο αποτελείται από: 40%Na₂B₄O₇+50%SiO₂+10%PbO. Για την εύρεση της σύστασης του γαλακτερού σμάλτου πραγματοποιήθηκε στο δείγμα ανάλυση με τη χρήση περίθλασης ακτινών X (XRD).


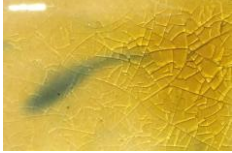

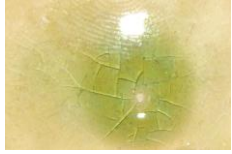



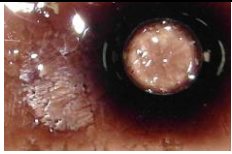

Εφόσον παράχθηκαν τα διάφορα δοκίμια χρωματιστών σμάλτων μελετήθηκε η αντοχή τους σε σημειακή σύνθλιψη, σ_H, με τη χρήση Instron.

7.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.2.1. ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΔΙΑΦΑΝΟΥΣ ΣΜΑΛΤΟΥ

Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 7.1) παρατίθενται οι φωτογραφίες των δοκιμίων με διαφανές σμάλτο που χρωματίστηκαν για τη συγκεκριμένη εργασία. Το ποσοστό προσθήκης της χρωστικής στο σμάλτο είναι κατά κύριο λόγο 20% επί του συνολικού βάρους, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1: Φωτογραφίες δοκιμών διαφανούς σμάλτου που υπέστησαν χρωματισμό.

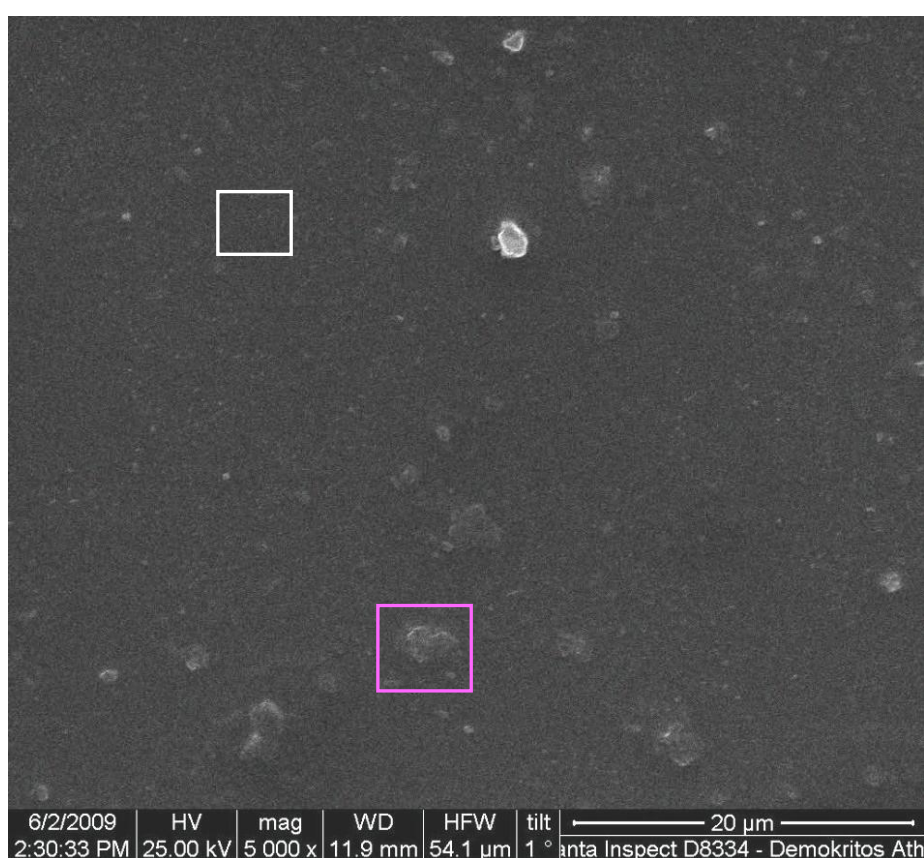
	Είδος χρωστικής	Φωτογραφίες χρωματισμένου διαφανούς σμάλτου
(α)	50% CaSiO ₃ +50% Na ₂ CO ₃ +10% K ₂ Cr ₂ O ₇ T=1000°C, t=30min (35% στο σμάλτο) 	
(β)	50% CaSiO ₃ +50% Na ₂ CO ₃ +10% K ₂ Cr ₂ O ₇ T=1000°C, t=30min 	
(γ)	90% CaSiO ₃ +10% Na ₂ CO ₃ +10% Co ₃ O ₄ T=1000°C, t=30min 	
(δ)	50% CaSiO ₃ +50% Na ₂ CO ₃ +10% KMnO ₄ T=900°C, t=30min  (Μετά τη κονιορτοποίησή του απέκτησε καφέ χρώμα)	
(ε)	Κεραμικό δοκίμιο χωρίς επικάλυψη σμάλτου	

Από τον πίνακα και συγκεκριμένα από τα δοκίμια (α) και (β) παρατηρείται ότι με αύξηση του ποσοστού προσθήκης χρωστικής, βάσει βολλαστονίτη και χρωμίου, στο σμάλτο από 20% σε 35%, το χρώμα που αποκτά γίνεται πιο έντονο και πιο σκούρο, εφόσον αυξάνεται η περιεκτικότητα του χρωμοφόρου ιόντος Cr⁺.

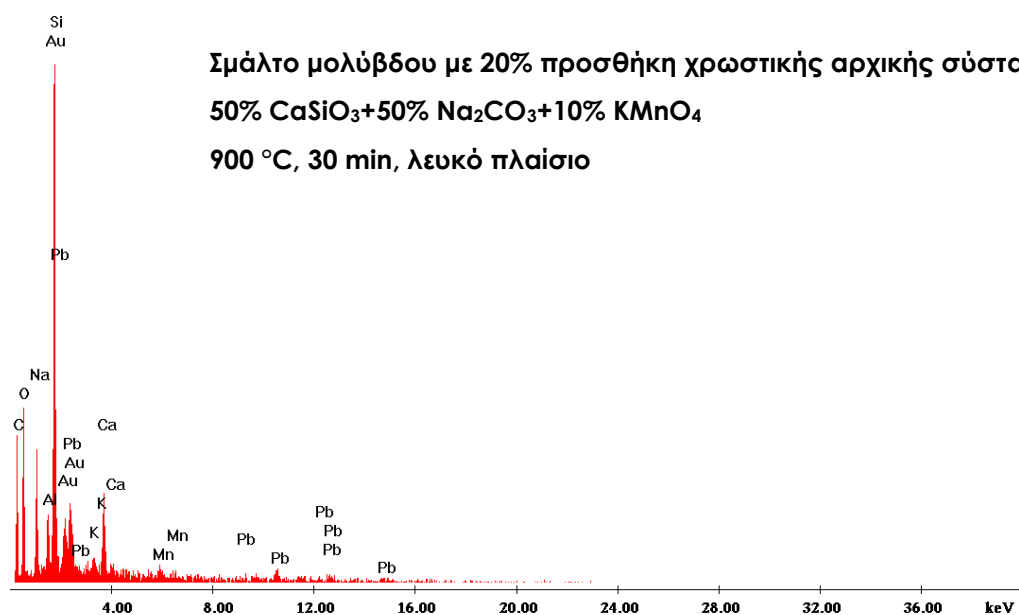
Επίσης παρατηρείται ότι οι χρωστικές που παρήχθησαν στην συγκεκριμένη εργασία προσδίδουν στο συγκεκριμένο σμάλτο διάφορα χρώματα όπως μπλε, πράσινο και το χρώμα του σάπιου μήλου, ανάλογα με το χρωμοφόρο ιόν.

Ακολουθεί η μορφολογική ανάλυση του χρωματισμένου σμάλτου μολύβδου (Εικόνα 7.1) με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50%

$\text{Na}_2\text{CO}_3+10\% \text{KMnO}_4$, θερμοκρασίας έψησης $900\text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνου έψησης 30 min που έγινε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και τα διαγράμματα 7.1 και 7.3 του ίδιου δοκιμίου που προέκυψε από την ανάλυση με EDAX. Επίσης, ακολουθεί η μορφολογική ανάλυση του δοκιμίου σμάλτου μολύβδου με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης $90\% \text{CaSiO}_3+10\% \text{Na}_2\text{CO}_3+10\% \text{Co}_3\text{O}_4$, θερμοκρασίας έψησης $1000\text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνου έψησης 30 min που έγινε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (Εικόνα 7.2) και το διάγραμμα 7.4 του ίδιου δοκιμίου που προέκυψε από την ανάλυση με EDAX. Τα δείγματα αρχικά επιχρυσώθηκαν σε συσκευή επιχρύσωσης ώστε να γίνουν ηλεκτρικώς αγωγίμο και κατάλληλα για παρατήρηση στο μικροσκόπιο.



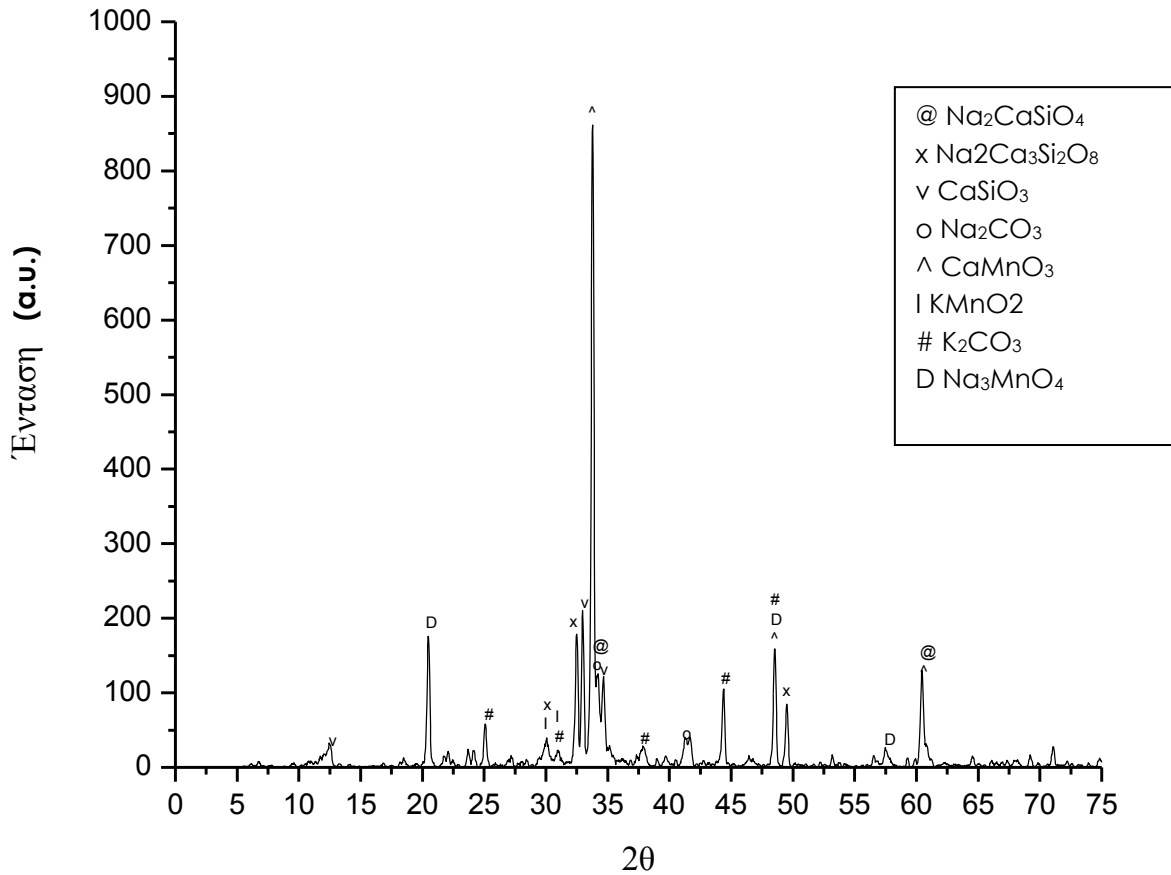
ΕΙΚΟΝΑ 7.1: Εικόνα της επιφάνειας του δείγματος σμάλτου μολύβδου με χρωστική αρχικής σύστασης $50\% \text{CaSiO}_3+50\% \text{Na}_2\text{CO}_3+10\% \text{KMnO}_4$, θερμοκρασίας έψησης $900\text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνου έψησης 30 min , σε μεγέθυνση $5000\times$, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1: Προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που απαρτίζουν το σημείο στο λευκό πλαίσιο (βλ. Εικόνα 7.1) του δοκιμίου σμάλτου μολύβδου με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% KMnO_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, με ανάλυση EDAX.

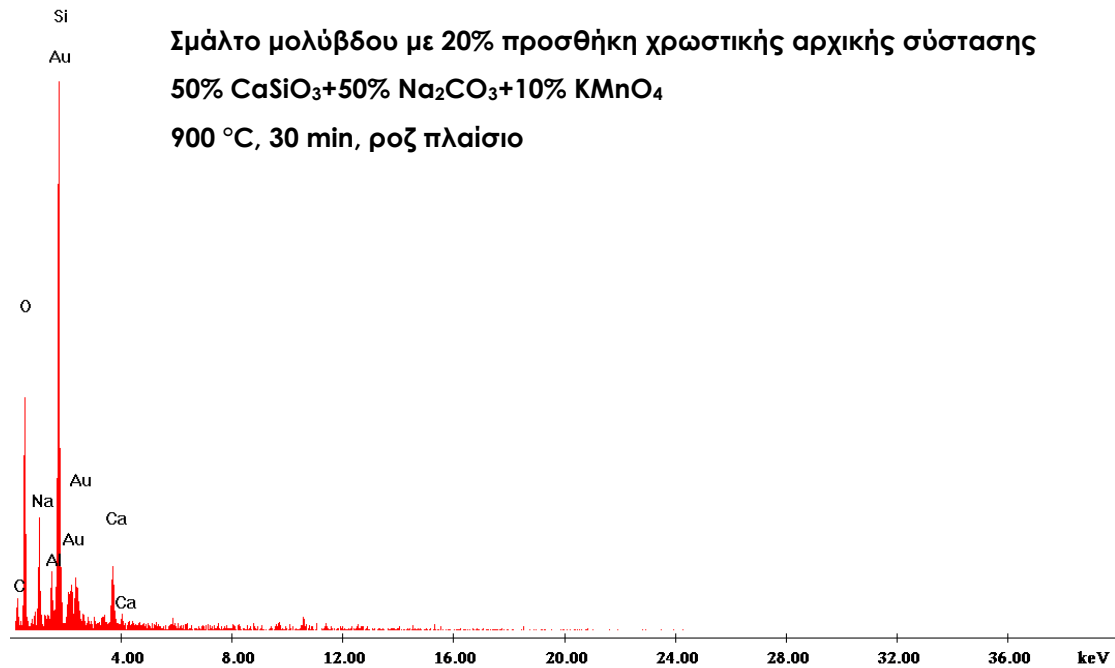
Από τη χημική ανάλυση του σημείου (Διάγραμμα 7.1), που περικλείεται από το λευκό πλαίσιο στην εικόνα του SEM (Εικόνα 7.1), του δοκιμίου σμάλτου μολύβδου με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% KMnO_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, παρατηρείται η παρουσία του χρυσού (Au) που οφείλεται στην επιχρύσωση του δοκιμίου και η παρουσία των στοιχείων ασβεστίου (Ca), νατρίου (Na), μολύβδου (Pb), πυριτίου (Si), άνθρακα (C), καλίου (K), μαγγανίου (Mn) και οξυγόνου (O).

Χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% KMnO_4 , 900 °C, 30 min



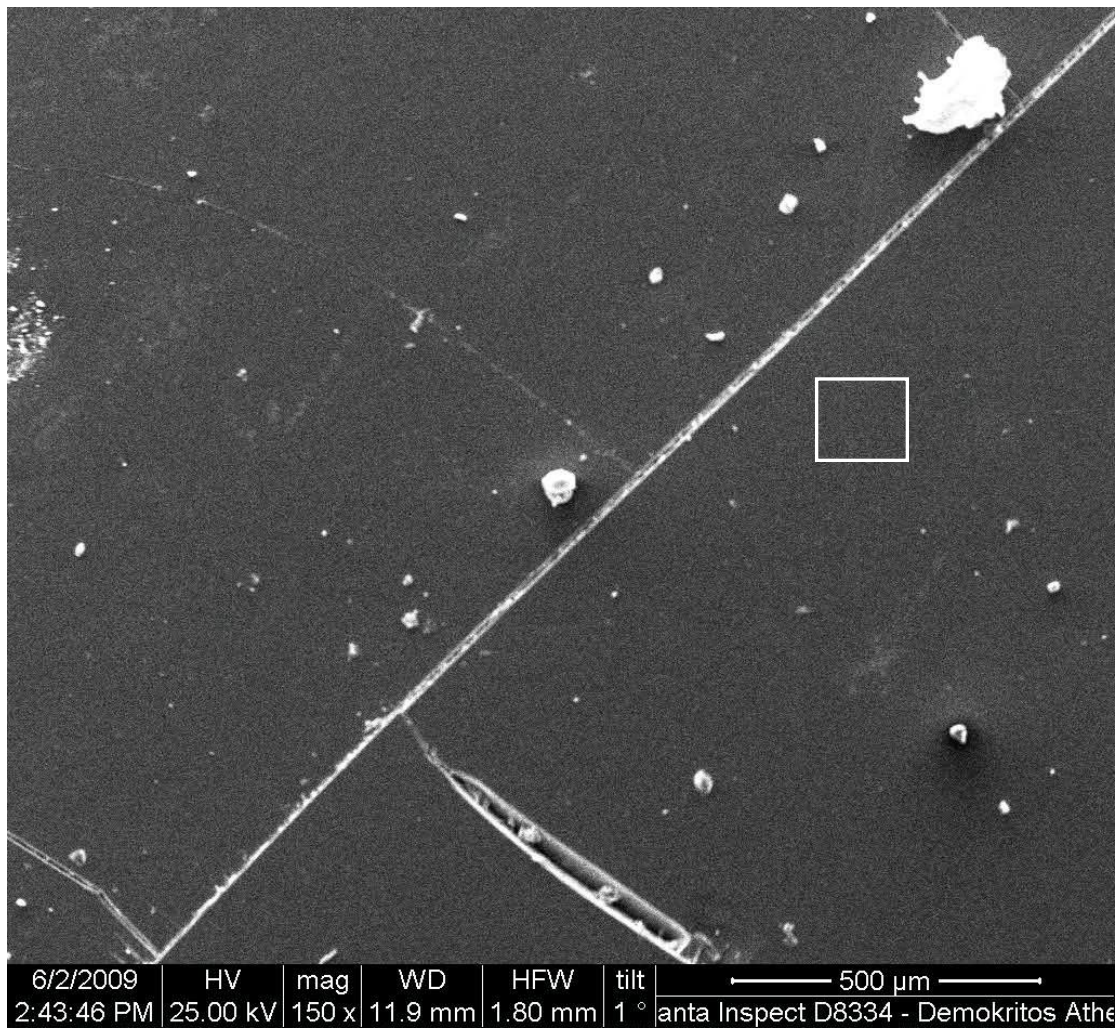
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.2: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ (XRD) της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% KMnO_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min.

Από την παραπάνω ανάλυση του διαγράμματος 7.1 και σε συνδυασμό με την ανάλυση XRD της χρωστικής (Διάγραμμα 7.2) συμπεραίνεται ότι η χρωστική έχει εισέλθει στο κρυσταλλικό πλέγμα του σμάλτου.

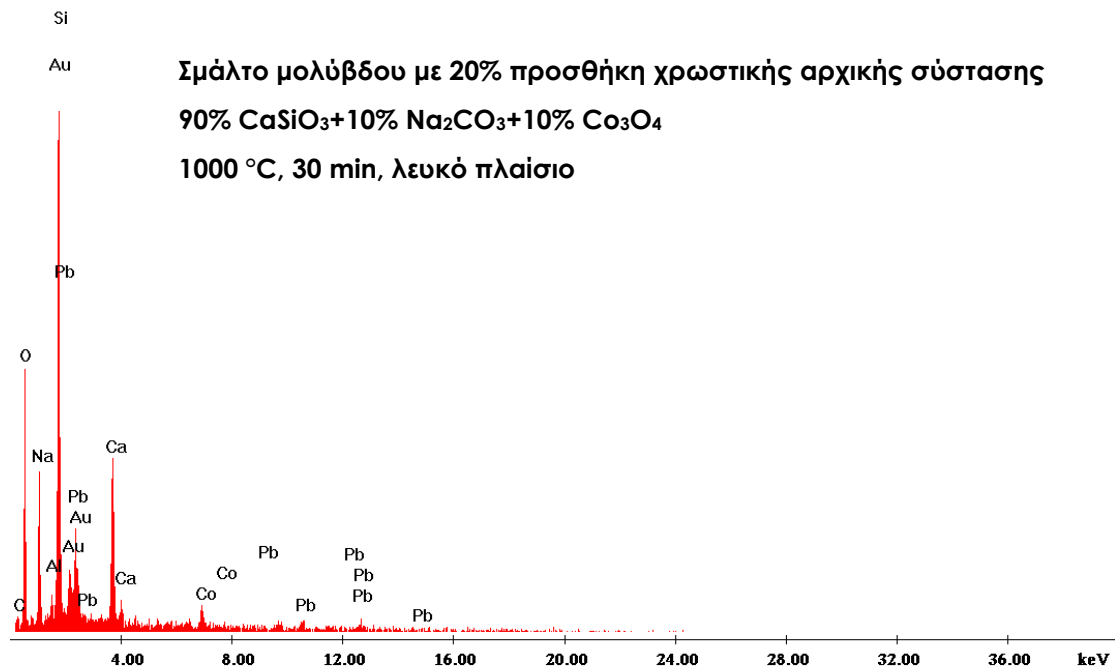


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.3: Προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που απαρτίζουν το σημείο στο ροζ πλαίσιο (βλ. Εικόνα 7.1) του δοκιμίου σμάλτου μολύβδου με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% KMnO₄, θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, με ανάλυση EDAX.

Από τη χημική ανάλυση του σημείου (Διάγραμμα 7.3), που περικλείεται από το ροζ πλαίσιο στην εικόνα του SEM (Εικόνα 7.1), του δοκιμίου σμάλτου μολύβδου με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% KMnO₄, θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, παρατηρείται η παρουσία του χρυσού (Au) που οφείλεται στην επιχρύσωση του δοκιμίου και η παρουσία των στοιχείων ασβεστίου (Ca), νατρίου (Na), πυριτίου (Si), άνθρακα (C) και οξυγόνου (O).



ΕΙΚΟΝΑ 7.2: Εικόνα της επιφάνειας του δείγματος σμάλτου μολύβδου με χρωστική αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης 1000 °C και χρόνου έψησης 30 min, σε μεγέθυνση 150x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.

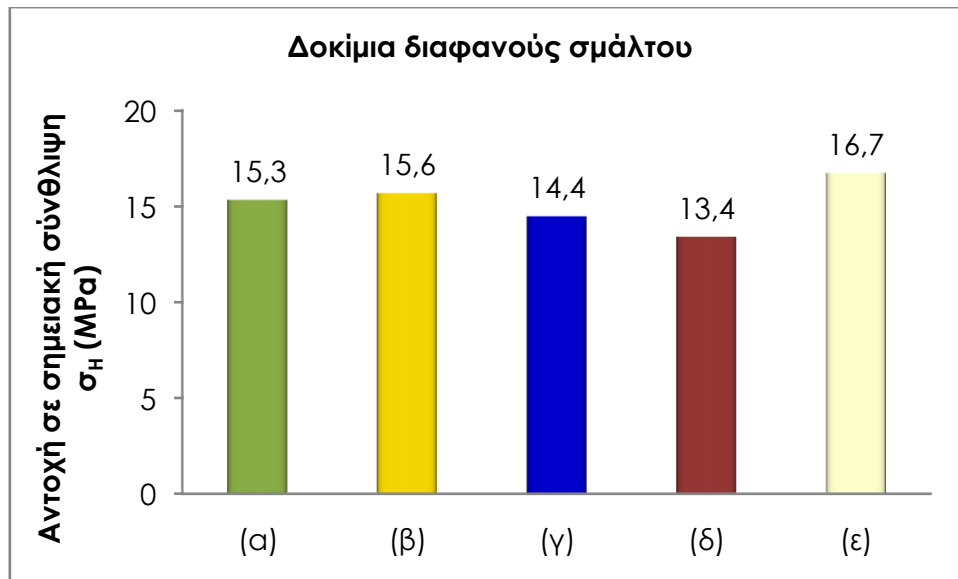


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.4: Προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που απαρτίζουν το σημείο στο λευκό πλαίσιο (βλ. Εικόνα 7.2) του δοκιμίου σμάλτου μολύβδου με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄, θερμοκρασίας έψησης 1000 °C και χρόνου έψησης 30 min, με ανάλυση EDAX.

Από τη χημική ανάλυση του σημείου, που περικλείεται από το λευκό πλαίσιο στην εικόνα του SEM (Εικόνα 7.2), του δοκιμίου σμάλτου μολύβδου με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄, θερμοκρασίας έψησης 1000 °C και χρόνου έψησης 30 min, παρατηρείται η παρουσία του χρυσού (Au) που οφείλεται στην επιχρύσωση του δοκιμίου και η παρουσία των στοιχείων ασβεστίου (Ca), νατρίου (Na), κοβαλτίου Co, πυριτίου (Si), άνθρακα (C), μολύβδου (Pb) και οξυγόνου (O).

Από την παραπάνω ανάλυση του διαγράμματος 7.2 και σε συνδυασμό με την ανάλυση XRD της χρωστικής (Διάγραμμα 4.26, σελ. 91) συμπεραίνεται ότι η χρωστική έχει εισέλθει στο κρυσταλλικό πλέγμα του σμάλτου.

Στη συνέχεια παρατίθεται το Διάγραμμα 7.5 που παρουσιάζει την αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη, σ_η, για κάθε δοκίμιο χρωματισμένου σμάλτου, που μετρήθηκε με τη χρήση Instron.



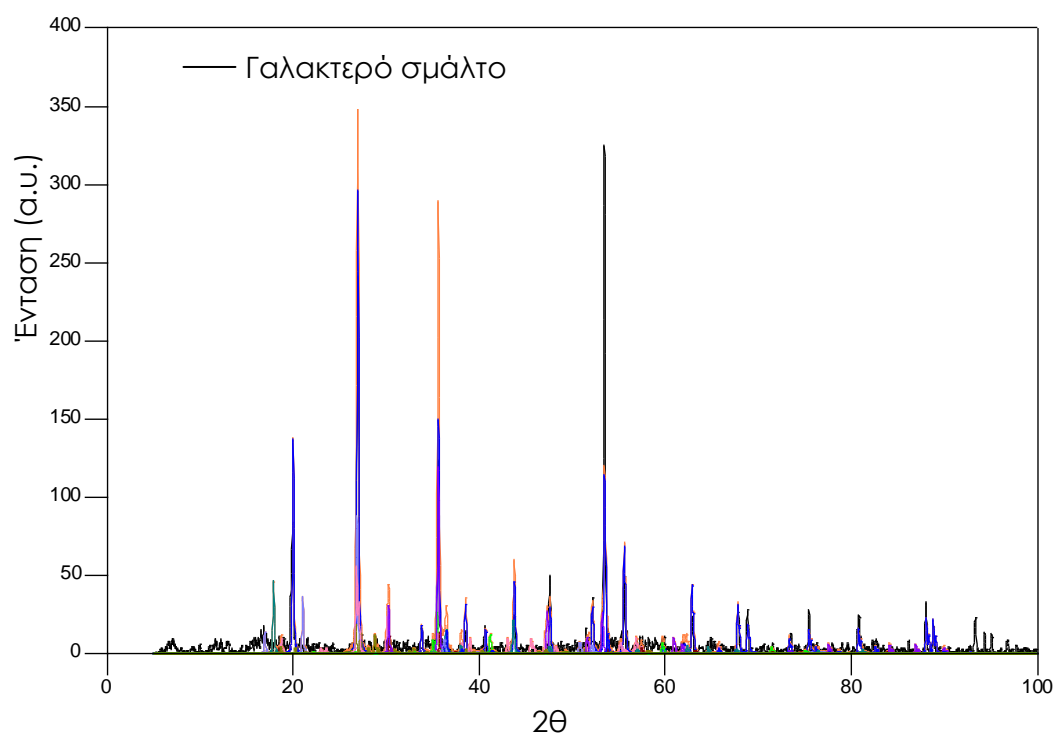
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.5: Παρουσίαση της αντοχής σε σημειακή σύνθλιψη των δοκιμίων διαφανούς σμάλτου μολύβδου που χρωματίστηκαν με ποσοστό 20% των παρακάτω χρωστικών αρχικής σύστασης:
 (α) 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $T=1000^\circ\text{C}$, $t=30\text{min}$
 (β) (35% ποσοστό προσθήκης)
 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $T=1000^\circ\text{C}$, $t=30\text{min}$
 (γ) 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 $T=1000^\circ\text{C}$, $t=30\text{min}$
 (δ) 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% KMnO_4 $T=900^\circ\text{C}$, $t=30\text{min}$
 (ε) σμάλτο χωρίς χρωστική

Από το Διάγραμμα 7.5 παρατηρείται ότι η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των δοκιμίων χρωματισμένου σμάλτου δεν εξαρτάται από το χρωμοφόρο ιόν της κάθε χρωστικής αλλά ενδεχομένως από την ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση της κάθε χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε. Γι αυτό και το σμάλτο με προσθήκη χρωστικής μαγγανίου έχει μικρότερη αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη από τα υπόλοιπα επειδή έχει περισσότερη ποσότητα ανθρακικού νατρίου στη τελική της σύσταση, όπως φαίνεται από τη σύγκριση των διαγραμμάτων XRD (Διαγράμματα 4.6, 4.26, 7.2, σελ. 69, 91, 143, αντίστοιχα).

Επίσης από την σύγκριση των τιμών της αντοχής των δοκιμίων σμάλτου με προσθήκη 20% χρωστικής χρωμίου και 35%, παρατηρείται ότι για μικρότερο ποσοστό προσθήκης χρωστικής αυξάνει η αντοχή του χρωματισμένου σμάλτου σε σημειακή σύνθλιψη, μάλλον επειδή μειώνεται η ποσότητα ανθρακικού νατρίου. Μικρότερο ποσοστό προσθήκης χρωστικής μπορεί να επιτευχθεί με μικρότερο μέγεθος κόκκων των χρωστικών αφού έτσι επιτυγχάνεται καλύτερη διασπορά της χρωστικής στο σμάλτο.

7.2.2. ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΓΑΛΑΚΤΕΡΟΥ ΣΜΑΛΤΟΥ

Με τη χρήση της μεθόδου περίθλασης ακτινών Χ πραγματοποιήθηκε ποιοτική χημική ανάλυση στην σκόνη του γαλακτερού σμάλτου, του οποίου η σύσταση ήταν άγνωστη εφόσον ήταν εργαστηριακό προϊόν. Ακολουθεί το φάσμα (Διάγραμμα 7.6) που προέκυψε από την προαναφερθείσα ανάλυση.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.6: Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ δείγματος γυαλιού με προσθήκη 10% χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min.







Από την ανάλυση του φάσματος παρατηρήθηκε ότι το δείγμα γαλακτερού σμάλτου που χρησιμοποιήθηκε προς χρωματισμό αποτελείται από ορυκτολογικές μορφές με την παρακάτω αναλογία:

- ZrSiO_4
- SiO_2
- AlZr_3
- $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$
- $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
- Al_2Sr
- CaO_2
- Li_2MoO_3

- MoO_2
- Mg_2SiO_4
- LiZnBO_3
- CaMoO_4

Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 7.2) παρατίθενται οι φωτογραφίες των δοκιμίων με γαλακτερό σμάλτο, που χρωματίστηκαν για τη συγκεκριμένη εργασία. Το ποσοστό της χρωστικής είναι 20% επί του συνολικού βάρους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2: Φωτογραφίες δοκιμίων γαλακτερού σμάλτου που υπέστησαν χρωματισμό.

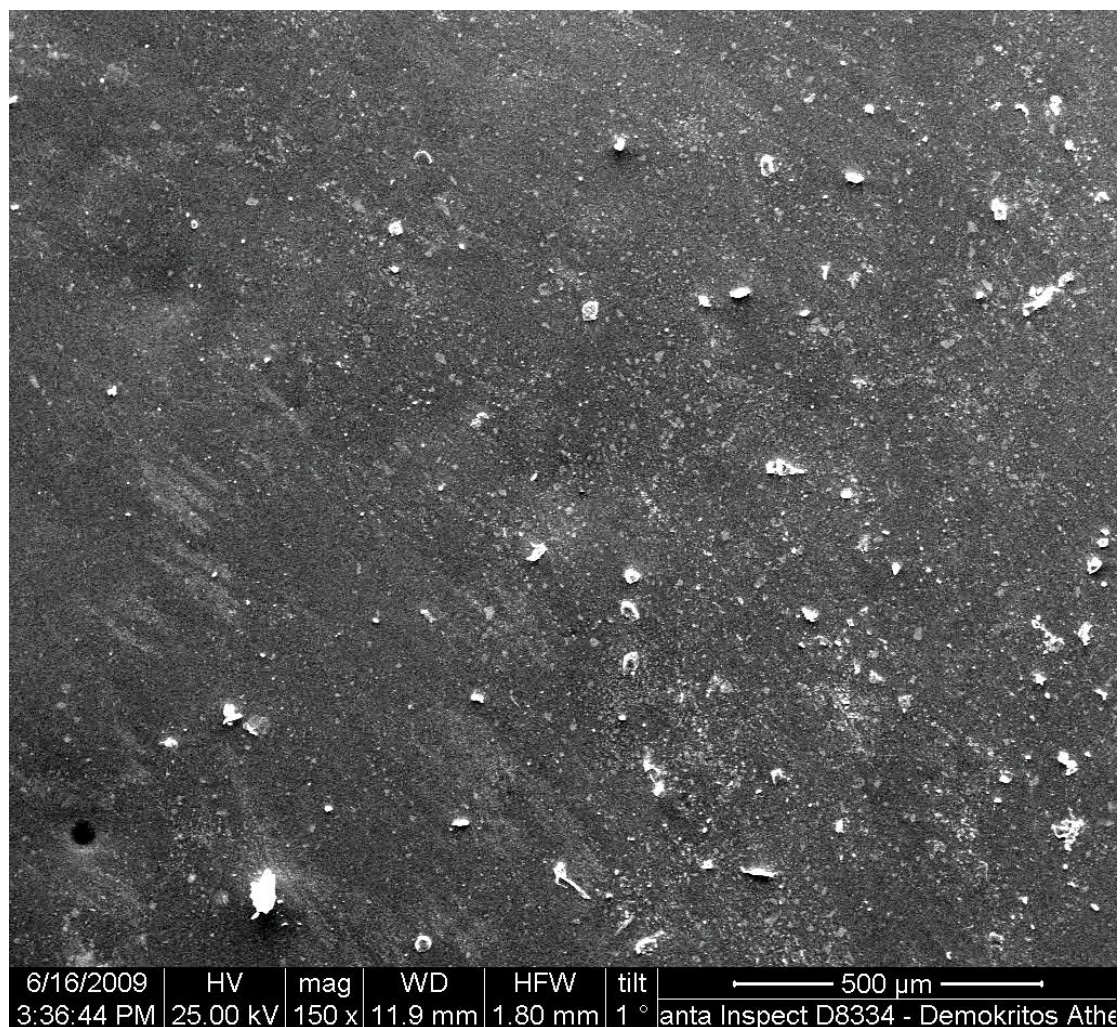
Είδος χρωστικής	Φωτογραφίες χρωματισμένου γαλακτερού σμάλτου
50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $T=1000^\circ\text{C}$, $t=30\text{min}$ 	
90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 $T=1000^\circ\text{C}$, $t=30\text{min}$ 	
50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% KMnO_4 $T=900^\circ\text{C}$, $t=30\text{min}$  (Μετά τη κονιορτοποίησή του απέκτησε καφέ χρώμα)	

Από το Πίνακα 7.2 παρατηρείται ότι οι χρωστικές που παρήχθησαν στην συγκεκριμένη εργασία είναι ικανές να προσδώσουν στο συγκεκριμένο σμάλτο διάφορα χρώματα όπως μπλε, πράσινο και ροζ. Λόγω της ύπαρξης οξειδίου του μολυβδαινίου και οξειδίου του ψευδαργύρου, που είναι και τα δύο λευκά, στη σύσταση του σμάλτου, τα χρώματα των χρωματισμένων σμάλτων είναι απαλά και γαλακτερά.

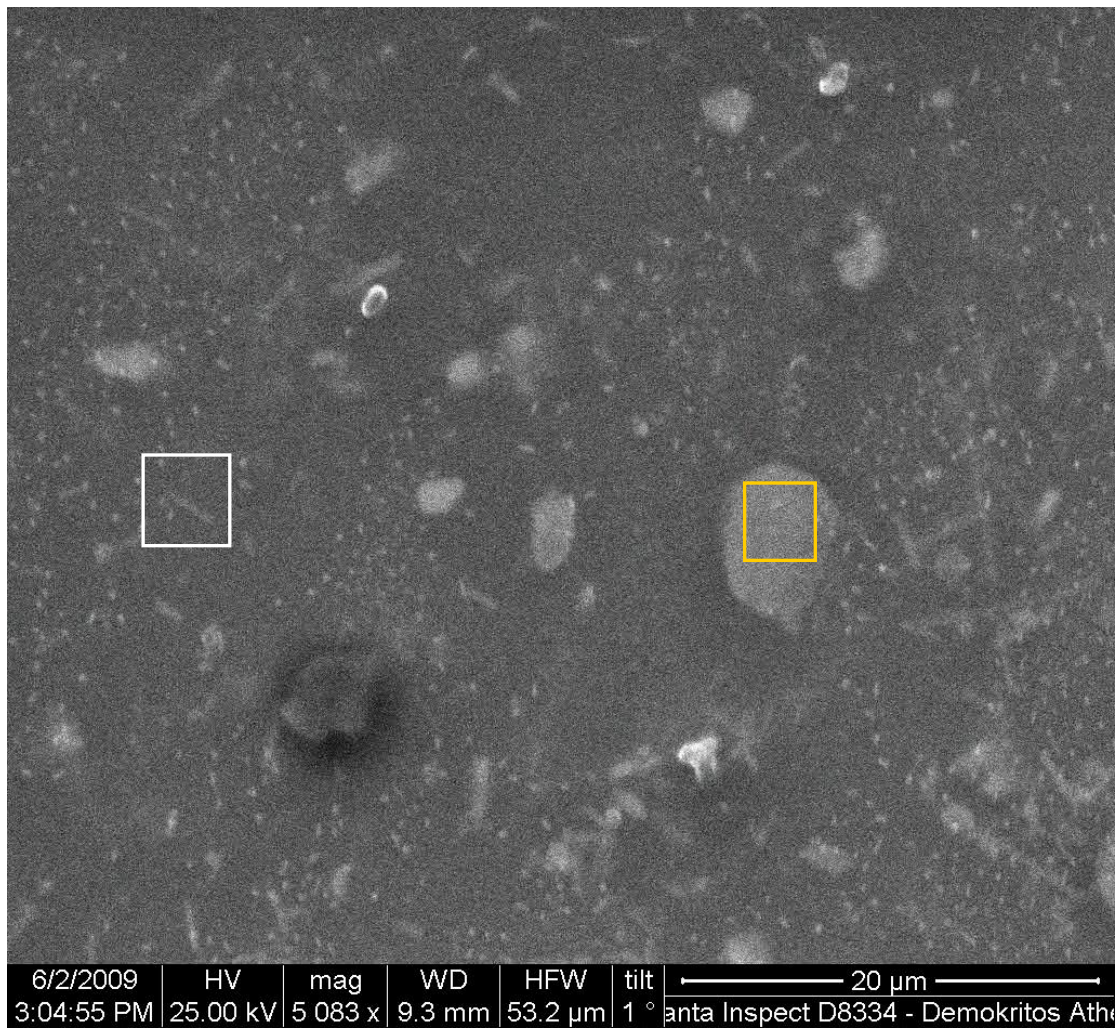
Η ανάλυση που ακολουθεί, έγινε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), με δείγματα τα οποία επιχρυσώθηκαν σε συσκευή

επιχρύσωσης. Με την επιχρύσωση τα δείγματα καθίστανται ηλεκτρικώς αγώγιμα και κατάλληλα για παρατηρήσεις στο οπτικό μικροσκόπιο.

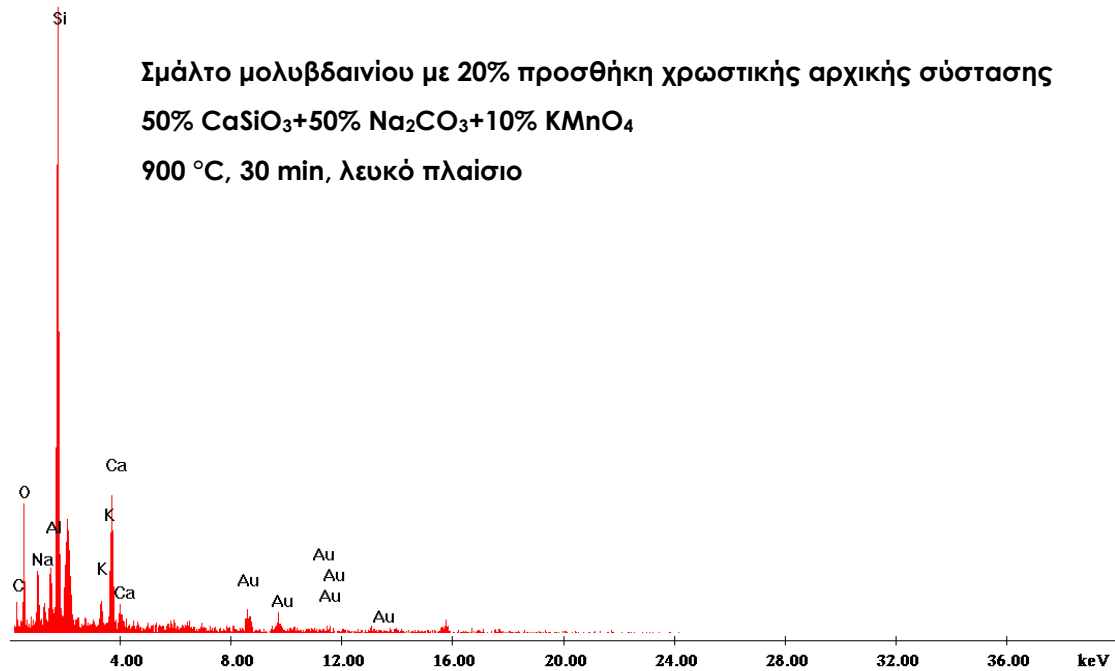
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι εικόνες 7.3 και 7.4 του δοκιμίου χρωματισμένου γαλακτερού σμάλτου με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% KMnO_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min και τα διαγράμματα 7.7 και 7.8 του ίδιου δοκιμίου που προέκυψε από την ανάλυση με EDAX.



ΕΙΚΟΝΑ 7.3: Εικόνα της επιφάνειας του δείγματος γαλακτερού σμάλτου με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% KMnO_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, σε μεγέθυνση 150x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.

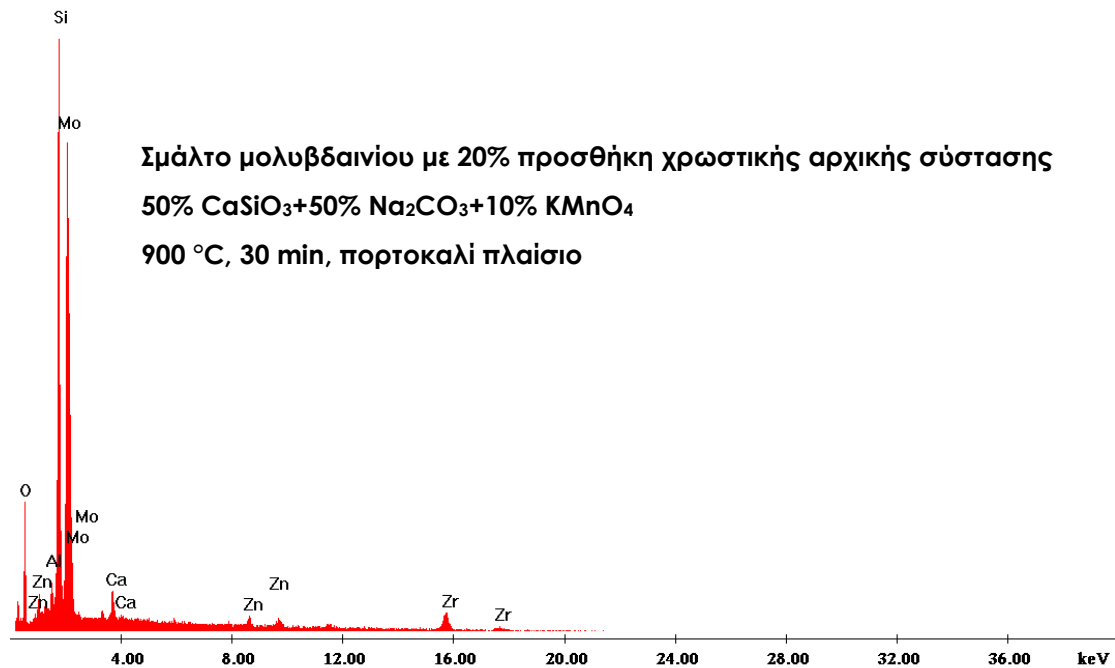


ΕΙΚΟΝΑ 7.4: Εικόνα της επιφάνειας του δείγματος γαλακτερού σμάλτου με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% KMnO_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, σε μεγέθυνση 5083x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.7: Προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που απαρτίζουν το σημείο στο πορτοκαλί πλαίσιο (βλ. Εικόνα 7.4) του δοκιμίου σμάλτου μολυβδαινίου με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% KMnO_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, με ανάλυση EDAX.

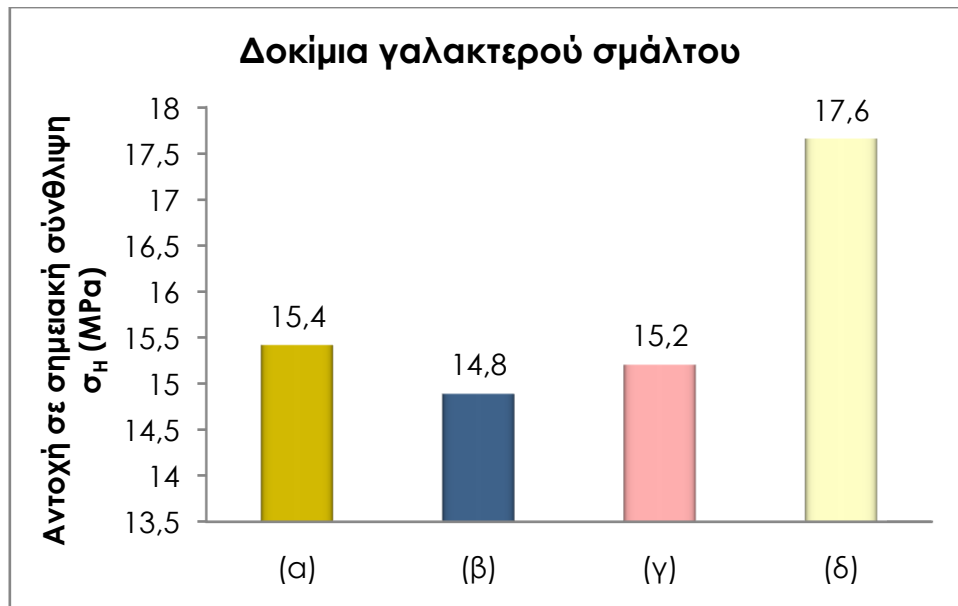
Από τη χημική ανάλυση του σημείου, που περικλείεται από το λευκό πλαίσιο στην εικόνα του SEM (Εικόνα 7.4), του δοκιμίου σμάλτου μολυβδαινίου με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% KMnO_4 , θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, παρατηρείται η παρουσία του χρυσού (Au) που οφείλεται στην επιχρύσωση του δοκιμίου και η παρουσία των στοιχείων ασβεστίου (Ca), νατρίου (Na), καλίου (K), αλουμινίου (Al), πυριτίου (Si) και οξυγόνου (O), που οφείλονται στη σύσταση του σμάλτου.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.8: Προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που απαρτίζουν το σημείο στο πορτοκαλί πλαίσιο (βλ. Εικόνα 7.4) του δοκιμίου σμάλτου μολυβδαινίου με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% KMnO₄, θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, με ανάλυση EDAX.

Από τη χημική ανάλυση του σημείου, που περικλείεται από το πορτοκαλί πλαίσιο στην εικόνα του SEM (Εικόνα 7.4), του δοκιμίου σμάλτου μολυβδαινίου με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% KMnO₄, θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30 min, παρατηρείται η παρουσία του χρυσού (Au) που οφείλεται στην επιχρύσωση του δοκιμίου και η παρουσία των στοιχείων ασβεστίου (Ca), μολυβδαινίου (Mo), ζirkονίου (Zr), αλουμινίου (Al), πυριτίου (Si), ψευδαργύρου (Zn) και οξυγόνου (O), που οφείλονται στη σύσταση του σμάλτου.

Στη συνέχεια παρατίθεται το Διάγραμμα 7.9 που παρουσιάζει την αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη, σ_Η, για κάθε δοκίμιο χρωματισμένου σμάλτου μολυβδαινίου, που μετρήθηκε με τη χρήση Instron.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.9: Παρουσίαση της αντοχής σε σημειακή σύνθλιψη των δοκιμίων γαλακτερού σμάλτου που χρωματίστηκαν με ποσοστό 20% των παρακάτω χρωστικών αρχικής σύστασης:

(α) 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $T=1000^\circ\text{C}$, $t=30\text{min}$

(β) 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 $T=1000^\circ\text{C}$, $t=30\text{min}$

(γ) 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% KMnO_4 $T=900^\circ\text{C}$, $t=30\text{min}$

(δ) σμάλτο χωρίς χρωστική

Από το Διάγραμμα 7.9 παρατηρείται ότι η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των δοκιμίων χρωματισμένου σμάλτου μολυβδαινίου δεν εξαρτάται από το χρωμοφόρο ιόν της κάθε χρωστικής αλλά ενδεχομένως από την ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση της κάθε χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε, και η οποία μειώνει την αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη του σμάλτου (Διαγράμματα 4.6, 4.26, 7.2, σελ. 69, 91, 143, αντίστοιχα).

8. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ


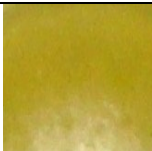


8.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ

Για την παρασκευή δοκιμίων χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης πραγματοποιήθηκε η παρακάτω πειραματική διαδικασία. Πρώτα, τοποθετήθηκε η κατάλληλη αναλογία ποσότητας εποξειδικής ρητίνης και σκληρυντή (από εδώ και πέρα το μίγμα αυτό θα αναφέρεται ως εποξειδική ρητίνη) σε κυκλική μήτρα και αμέσως προστέθηκε, αναδεύοντας συγχρόνως, το επιθυμητό ποσοστό χρωστικής, που είναι λεπτόκοκκη, ώστε να επιτευχθεί ομοιομορφία στο χρωματισμό. Τα

δοκίμια αφέθηκαν να σκληρυνθούν σε θερμοκρασία δωματίου για μία ημέρα.

Για την εύρεση του ιδανικού ποσοστού προσθήκης της χρωστικής στην εποξειδική ρητίνη έτσι ώστε να χρωματιστεί ομοιόμορφα και να αποκτήσει έντονο χρώμα, έγιναν διάφορες δοκιμές. Συγκεκριμένα, προστέθηκαν σε 3 δοκίμια εποξειδικής ρητίνης 5%, 10% και 20% (ποσοστό επί του συνολικού βάρους εποξειδικής ρητίνης και σκληρυντή) αντίστοιχα, χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 8.1) παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των δοκιμών εποξειδικής ρητίνης που παρασκευαστήκαν κατά τις προαναφερθείσες δοκιμές.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1: Παρουσίαση φωτογραφιών των δοκιμών εποξειδικής ρητίνης που παρασκευαστήκαν κατά τις δοκιμές εύρεσης του βέλτιστου ποσοστού προσθήκης χρωστικής σε αυτά.

A/A	Ποσοστό προσθήκης χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ T=800 °C, t=30 min 	Φωτογραφίες δοκιμών χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης
α	5	
β	10	
γ	20	

Από τις φωτογραφίες των χρωματισμένων δειγμάτων εποξειδικής ρητίνης παρατηρείται κορεσμός του χρώματος για ποσοστό προσθήκης χρωστικής 10%, αφού η αύξηση του ποσοστού προσθήκης χρωστικής σε 20% δεν εμφάνισε καμία αλλαγή στο χρώμα. Άρα, με γνώμονα τα παραπάνω, επιλέχθηκε ως βέλτιστο ποσοστό προσθήκης χρωστικής το 10%.

Για την παραγωγή χρωματιστών δοκιμών εποξειδικής ρητίνης χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη χρωστικών, χρωστικές με χρώμιο και χρωστικές με κοβάλτιο, των οποίων οι αρχικές συστάσεις και συνθήκες παραγωγής παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 8.2 και Πίνακας 8.3).

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2: Αρχική σύσταση και συνθήκες παραγωγής χρωστικών χρωμίου που χρησιμοποιήθηκαν για το χρωματισμό εποξειδικής ρητίνης.

Κωδικός Χρωστικής	K ₂ Cr ₂ O ₇ (%)	CaSiO ₃ (%)	Na ₂ CO ₃ (%)	t _{έψησης} (min)	T _{έψησης} (°C)
Cr3738	10	30	70	30	800
Cr5538	10	50	50	30	800
Cr7338	10	70	30	30	800
Cr9138	10	90	10	30	800
Cr5539	10	50	50	30	900
Cr5531	10	50	50	30	1000
Cr7331	10	70	30	30	1000
Cr9131	10	90	10	30	1000
Cr91	10	90	10	Χωρίς έψηση	

Συγκεκριμένα το ποσοστό προσθήκης χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό των δοκιμών εποξειδικής ρητίνης με χρωστικές κοβαλτίου ήταν το 10%. Έπειτα όμως από παρατήρηση της εμφάνισης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν, κρίθηκε αναγκαίο η παρασκευή δύο δοκιμών εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 1% και 5% χρωστικής αντίστοιχα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3: Αρχική σύσταση και συνθήκες παραγωγής χρωστικών κοβαλτίου που χρησιμοποιήθηκαν για το χρωματισμό εποξειδικής ρητίνης.

Κωδικός Χρωστικής	% Co ₃ O ₄	% CaSiO ₃	% Na ₂ CO ₃	t _{έψησης} (min)	T _{έψησης} (°C)
Co5538	10	50	50	30	800
Co3739	10	30	70	30	900
Co5539	10	50	50	30	900
Co7339	10	70	30	30	900
Co9139	10	90	10	30	900
Co55395	10	50	50	30	950
Co5531	10	50	50	30	1000
Co9121	10	90	10	20	1000

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3 (Συνέχεια): Αρχική σύσταση και συνθήκες παραγωγής χρωστικών κοβαλτίου που χρησιμοποιήθηκαν για το χρωματισμό εποξειδικής ρητίνης.

Κωδικός Χρωστικής	% Co_3O_4	% CaSiO_3	% Na_2CO_3	$t_{\text{έψησης}}$ (min)	$T_{\text{έψησης}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
Co9131	10	90	10	30	1000
Co9141	10	90	10	40	1000
Co9161	10	90	10	60	1000

Εφόσον παράχθηκαν τα δοκίμια χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης ακολούθησε χαρακτηρισμός τους με τη χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και μετρήθηκε η φαινομενική τους σκληρότητα με τη χρήση συσκευής Instron.

8.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ


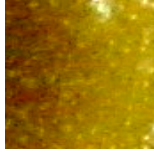







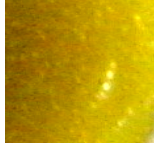



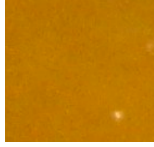
8.2.1. ΔΟΚΙΜΙΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΑ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ Cr

Στον Πίνακα 8.4 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης που παρασκευάστηκαν. Όλα τα δοκίμια αποτελούνται από εποξειδική ρητίνη και προσθήκη 10% χρωστικής βάσεως $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4: Φωτογραφίες δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη χρωστικών χρωμίου

10 % προσθήκη χρωστικής	Δείγμα χρωστικής	Δείγμα χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης
Χωρίς χρωστική	-	
Cr3738		
Cr5538		

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4 (Συνέχεια): Φωτογραφίες δοκιμών εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη χρωστικών χρωμίου

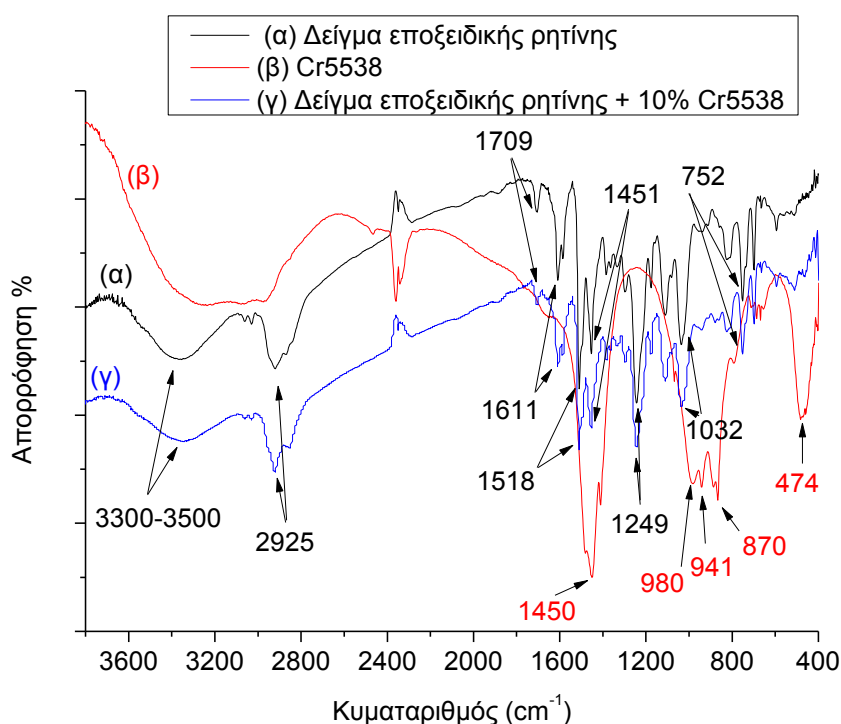
10 % προσθήκη χρωστικής	Δείγμα χρωστικής	Δείγμα χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης
Cr7338		
Cr9138		
Cr5539		
Cr5531		
Cr7331		
Cr9131		
Cr91		

Παρατηρείται από τις φωτογραφίες ότι οι χρωστικές δεν εισβάλλουν στο πλέγμα της εποξειδικής ρητίνης που χρωματίζουν. Επομένως κάθε δοκίμιο εποξειδικής ρητίνης απέκτησε το χρώμα της χρωστικής που του προστέθηκε. Η διαφορά χρώματος ανάμεσα στο δοκίμιο εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 900°C και χρόνο 30 λεπτών, και τη χρωστική μάλλον οφείλεται στην κακή διασπορά των κόκκων της χρωστικής στην εποξειδική ρητίνη.

8.2.1.1. ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)

Με τη χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier πραγματοποιήθηκε ανάλυση δείγματος εποξειδικής ρητίνης χωρίς χρωστική, δείγματος χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασία έψησης 800 °C, χρόνο έψησης 30 min και δείγματος εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 10% της προαναφερθείσας χρωστικής.

Ο κύριος σκοπός της πραγματοποίησης της συγκεκριμένης ανάλυσης ήταν να μελετηθεί αν επηρεάζεται η χημική δομή της εποξειδικής ρητίνης από τη σύσταση της χρωστικής που προστίθεται, δηλαδή εξετάζεται αν λαμβάνει χώρα κάποια χημική αντίδραση. Τα φάσματα που προέκυψαν από την ανάλυση με FTIR (Διάγραμμα 8.1) καθώς και οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των φασμάτων (Πίνακας 8.5) παρατίθενται στη συνέχεια:



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1: Φάσματα υπέρυθρου των δειγμάτων (α) εποξειδικής ρητίνης, (β) χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασία έψησης 800 °C, χρόνο έψησης 30 min και (γ) εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 10% χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασία έψησης 800 °C, χρόνο έψησης 30 min.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.5: Χαρακτηριστικές απορροφήσεις των ενώσεων των δειγμάτων στη περιοχή της Υπερύθρου ακτινοβολίας.

Δείγματα Κυματαρ. (cm⁻¹)	Cr5538	Εποξειδική ρητίνη	Χρωματισμένη εποξειδική ρητίνη με 10% Cr5538
474 / Cr ₂ O ₃	+		
706/C-H των δακτυλίων C ₆ H ₅ / δόνηση παραμόρφωσης		+	+
752/O-H/δόνηση παραμόρφωσης		+	+
870/941/980/Si-O/ δόνηση τάσης	+		
820/1032/1120/C-H/ δόνηση παραμόρφωσης στο επίπεδο		+	+
1177/1249/C-O/ δόνηση τάσης		+	+
1450/K ₂ CO ₃	+		
1451/C-H των CH ₃ / δόνηση παραμόρφωσης		+	+
1518/O-H / δόνηση παραμόρφωσης		+	+
1611/C=H των δακτυλίων C ₆ H ₅ / δόνηση τάσης σκελετού		+	+
1709/C-O-C ₆ H ₅ / δόνηση τάσης		+	+
2250-2300/ υγρασία	+	+	+
2925/C-H των CH ₂ / ασύμμετρη δόνηση τάσης		+	+
3300-3500/N-H των NH ₂ /δόνηση τάσης		+	+

Από τα φάσματα υπερύθρου (α) και (γ) του Διαγράμματος 8.1, που αντιστοιχούν στα φάσματα υπερύθρου του δείγματος εποξειδικής ρητίνης και του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 10% χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇, θερμοκρασία έψησης 800 °C, χρόνο έψησης 30 min, παρατηρείται η

χαρακτηριστική κορυφή περίπου στα 706 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού C-H των δακτυλίων C_6H_5 και η χαρακτηριστική κορυφή στα 752 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση παραμόρφωσης των ομάδων O-H. Οι κορυφές στα 820 , 1032 και 1120 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση παραμόρφωσης στο επίπεδο του δεσμού C-H και οι κορυφές στα 1177 και 1249 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση τάσης των δεσμών C-O. Η κορυφή στα 1451 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού C-H των ομάδων CH_3 και στα 1518 cm^{-1} στη δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού O-H. Η χαρακτηριστική κορυφή στα 1611 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης σκελετού C=H των δακτυλίων C_6H_5 , εκείνη στα 1709 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών C-O- C_6H_5 και η κορυφή στα 2925 cm^{-1} αντιστοιχεί σε ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού C-H των ομάδων CH_2 . Οι κορυφές στην περιοχή $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης του δεσμού N-H των ομάδων NH_2 του σκληρυντή.

Από το φάσμα υπερέθρου (β) του Διαγράμματος 8.1, που αντιστοιχεί στο φάσμα της χρωστικής με αρχική σύσταση $50\% \text{CaSiO}_3 + 50\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασία έψησης $800\text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνο έψησης 30 min , παρατηρείται ότι η κορυφή στα 474 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική για το Cr_2O_3 , ενώ η τριπλή κορυφή στα 870 , 941 και 980 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O. Η κορυφή που παρουσιάζεται στα 1450 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική της ένωσης K_2CO_3 .

Οι κορυφές που παρουσιάζονται στη περιοχή $2250\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$, στα φάσματα και των τριών δειγμάτων, οφείλονται στην υγρασία που έχουν απορροφήσει τα δείγματα.

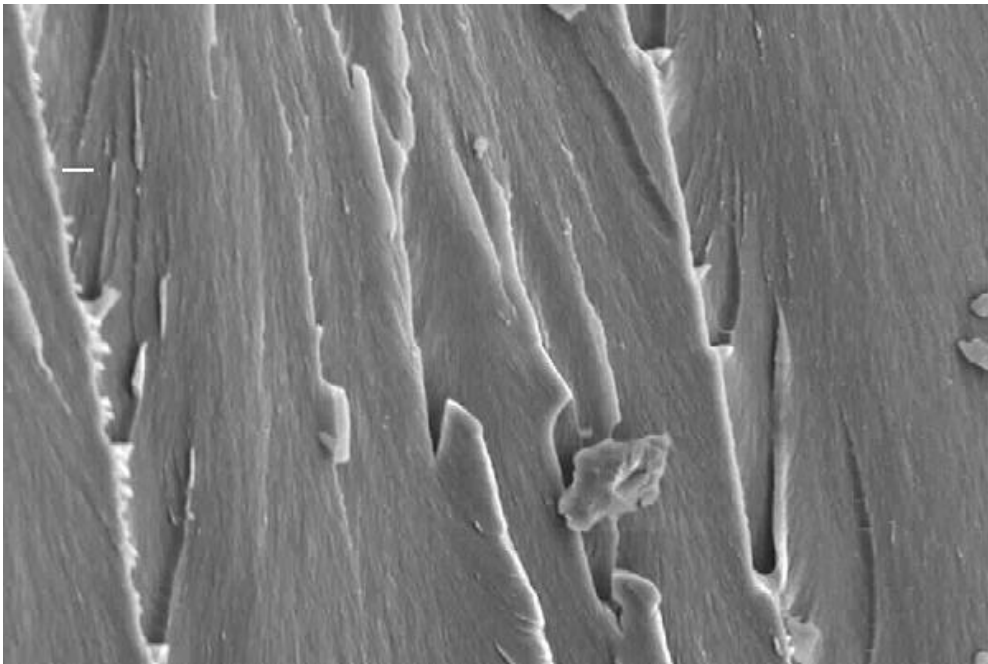
Από τη σύγκριση μεταξύ των φασμάτων των τριών δειγμάτων παρατηρείται ότι η προσθήκη 10% χρωστικής στην εποξειδική ρητίνη δεν επηρεάζει καθόλου τη χημική δομή της τελευταίας.

8.2.1.2. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

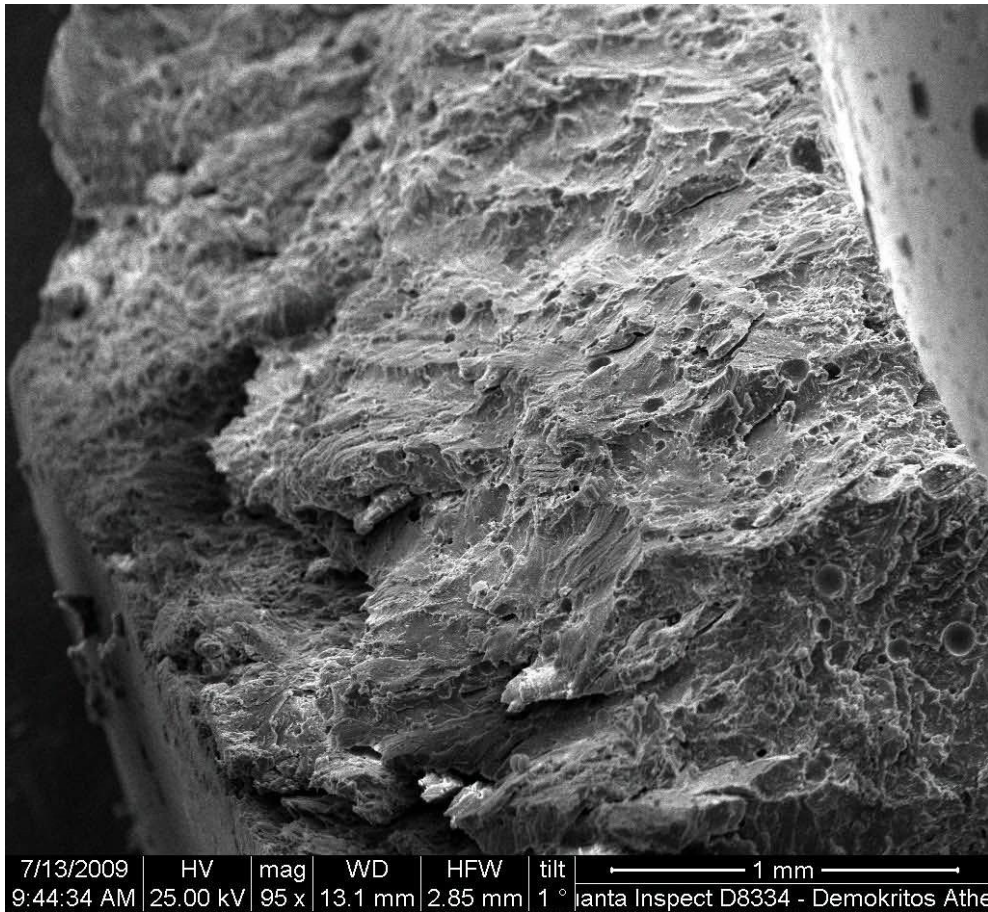
Η μορφολογική μελέτη έγινε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, με δείγματα τα οποία επιχρυσώθηκαν σε συσκευή επιχρύσωσης. Με την επιχρύσωση τα δείγματα καθίστανται ηλεκτρικώς αγώγιμα και κατάλληλα για παρατηρήσεις στο οπτικό μικροσκόπιο.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι εικόνες που λήφθηκαν με SEM (Εικόνες 8.1-8.6) των δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης, εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 20% χρωστικής αρχικής σύστασης $50\% \text{CaSiO}_3 + 50\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης $800\text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνου έψησης 30 min , εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 10% χρωστικής

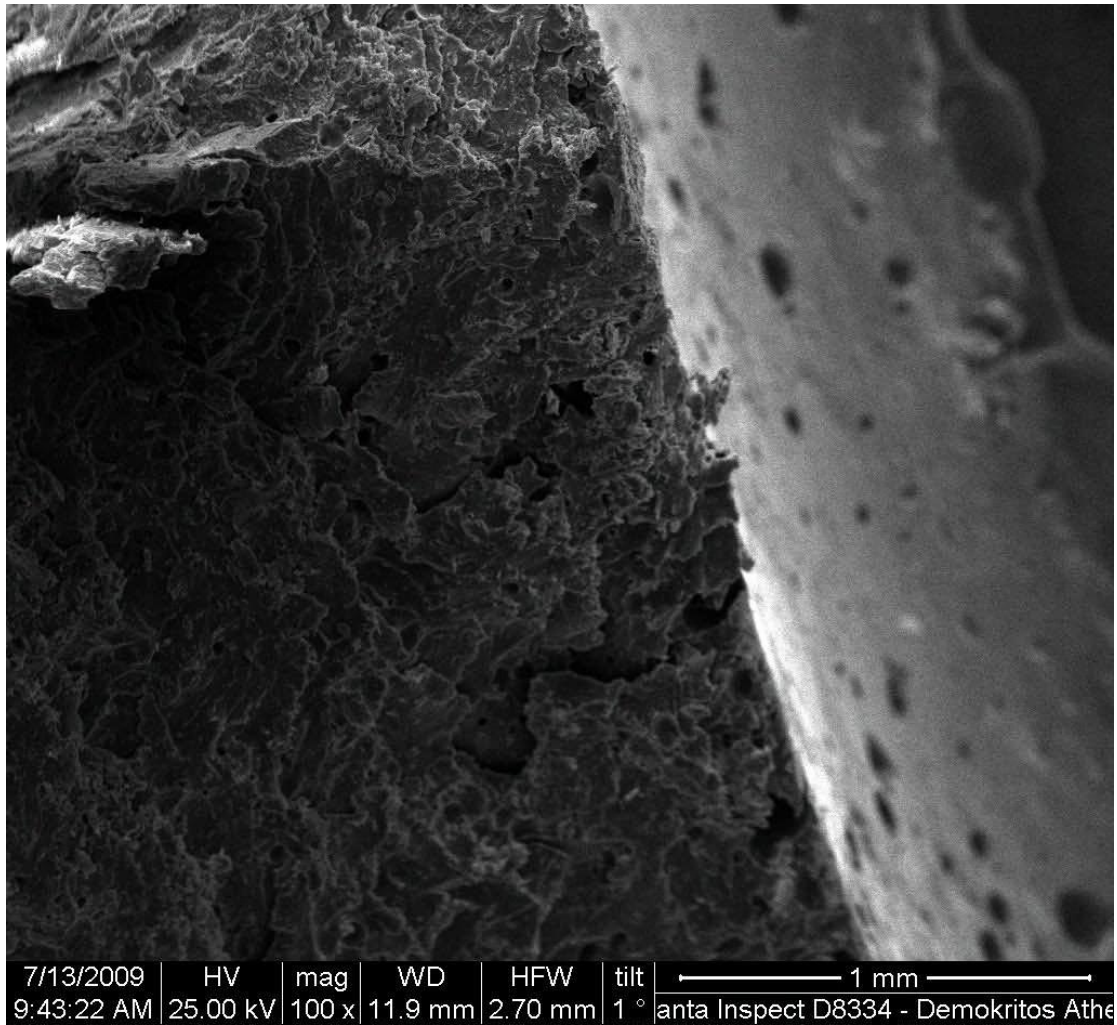
αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 1000 °C και χρόνου έψησης 30 min και τα διαγράμματα χημικής ανάλυσης με EDAX (Διαγράμματα 8.2-8.4) του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 20% χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min και του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 10% χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 1000 °C και χρόνου έψησης 30 min.



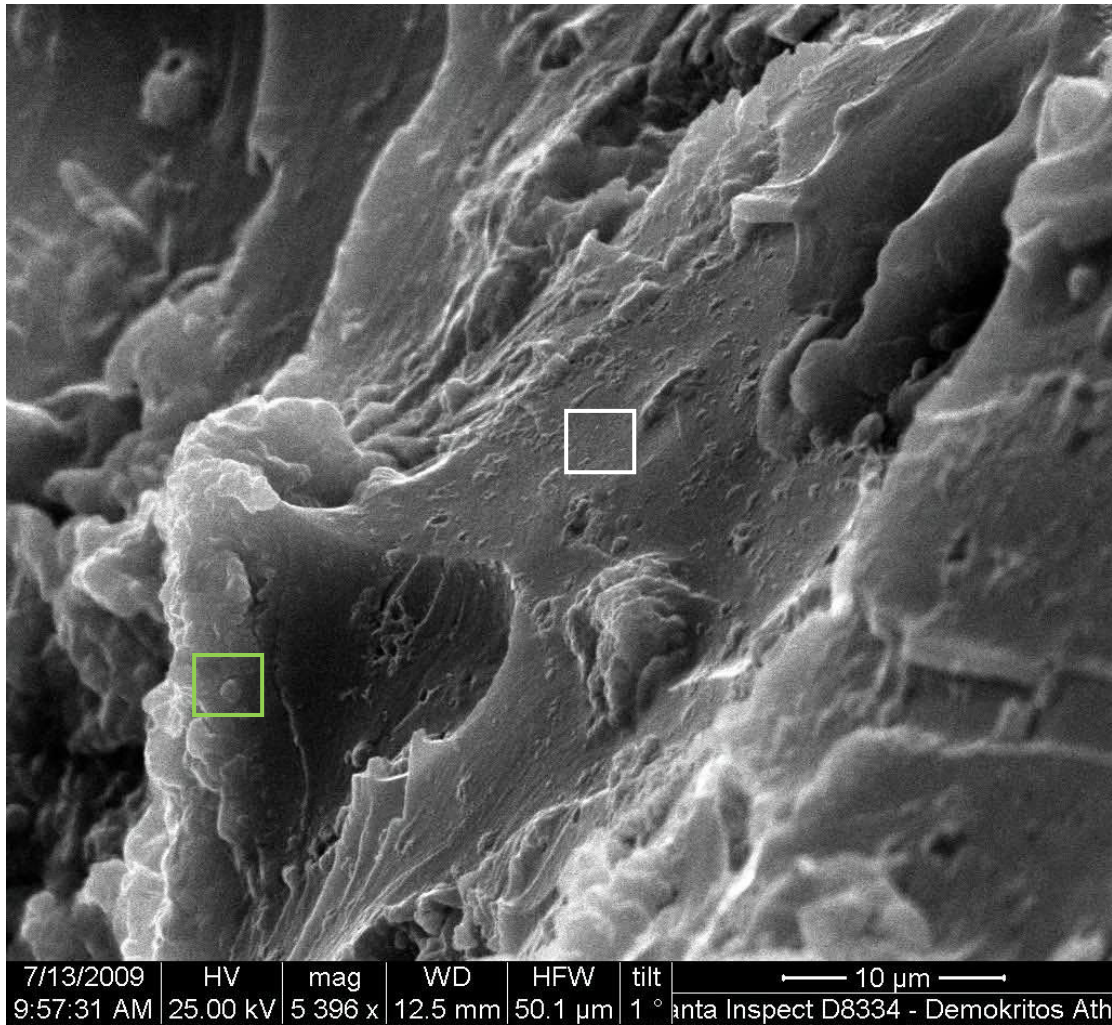
ΕΙΚΟΝΑ 8.1: Εικόνα του εσωτερικού του δείγματος εποξειδικής ρητίνης σε μεγέθυνση 150x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.



ΕΙΚΟΝΑ 8.2: Εικόνα του εσωτερικού του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min, σε μεγέθυνση 95x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.

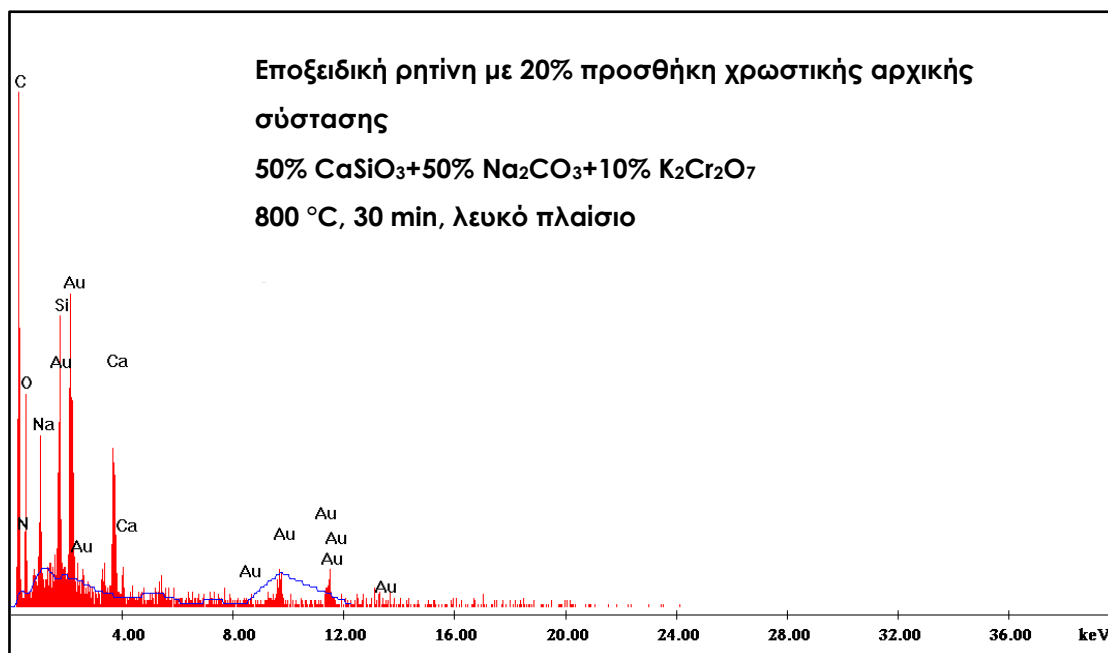


ΕΙΚΟΝΑ 8.3: Εικόνα της επιφάνειας και του εσωτερικού του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min, σε μεγέθυνση 100x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.



ΕΙΚΟΝΑ 8.4: Εικόνα του εσωτερικού του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min, σε μεγέθυνση 5396x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.

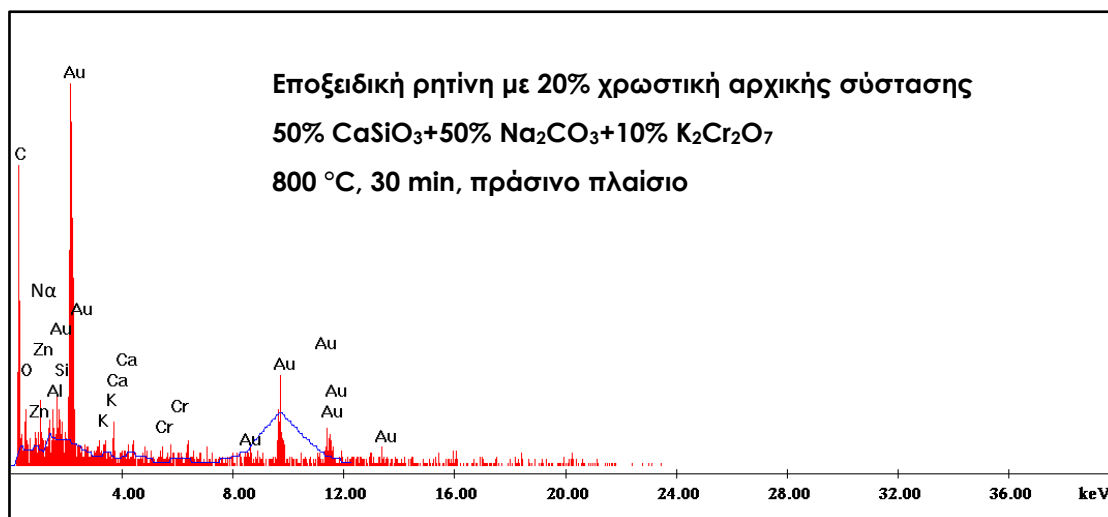
Από την σύγκριση των εικόνων SEM του δείγματος εποξειδικής ρητίνης (Εικόνα 8.1) και του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min (Εικόνες 8.2-8.3), παρατηρείται ότι το εσωτερικό της εποξειδικής ρητίνης είναι κατά πολύ πιο λείο από ότι της επιφάνειας του εσωτερικού του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με χρωστική.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.2: Προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που απαρτίζουν το σημείο στο λευκό πλαίσιο (βλ. Εικόνα 8.4) του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min, με ανάλυση EDAX.

Από τη χημική ανάλυση του σημείου (Διάγραμμα 8.2), που περικλείεται από το λευκό πλαίσιο στην εικόνα του SEM (Εικόνα 8.4), του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min, παρατηρείται ότι η παρουσία του χρυσού (Au) οφείλεται στην επιχρύσωση του δοκιμίου, η παρουσία των στοιχείων ασβεστίου (Ca), νατρίου (Na) και πυριτίου (Si) οφείλονται στη χημική σύσταση της χρωστικής, όπως δείχνουν και τα αποτελέσματα με περίθλαση ακτινών X και τα στοιχεία άνθρακας (C), άζωτο (N) και οξυγόνο (O) οφείλονται στη χημική σύσταση της εποξειδικής ρητίνης.

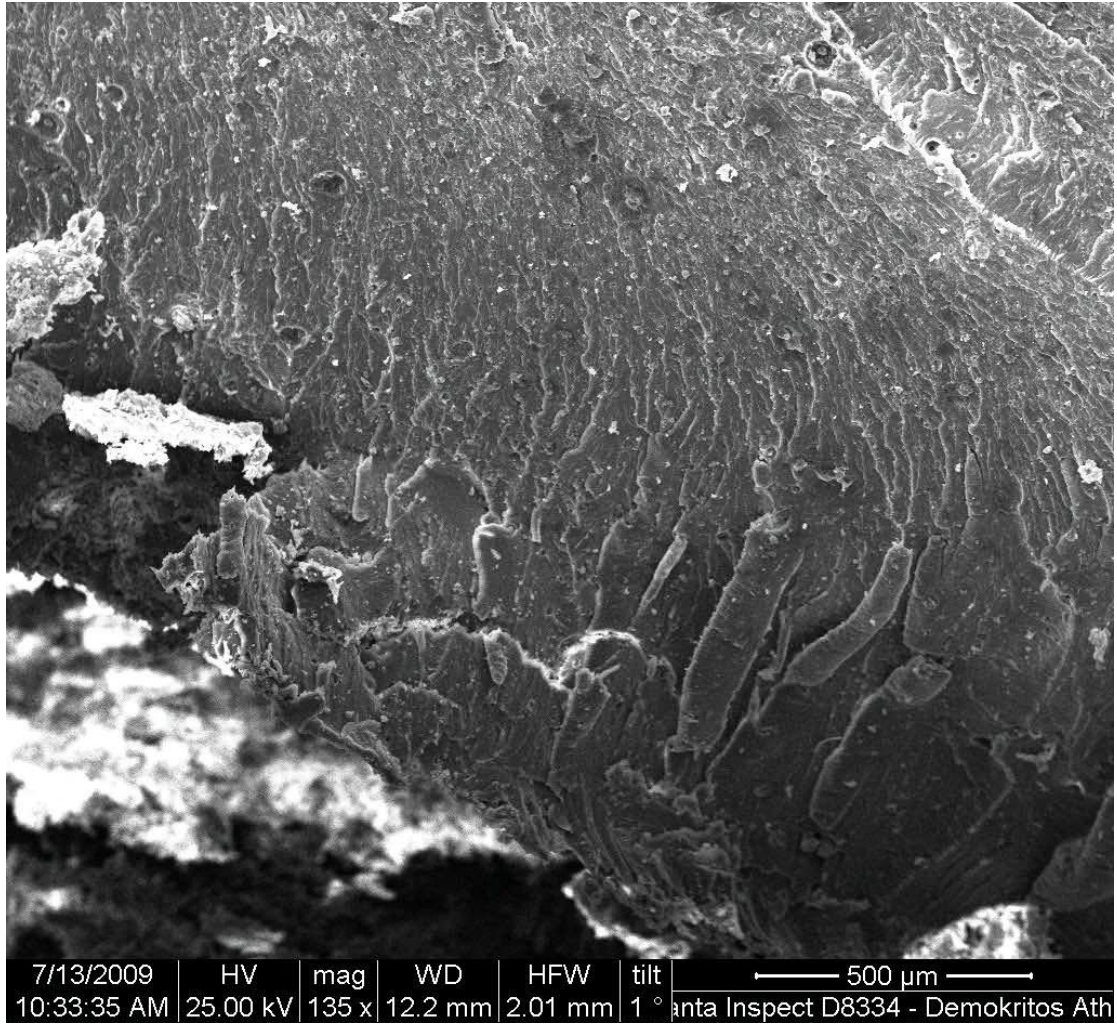
Από την παραπάνω ανάλυση του διαγράμματος 8.2 και σε συνδυασμό με την ανάλυση XRD της χρωστικής (Διάγραμμα 4.4, σελ. 67) συμπεραίνεται ότι το χρωματισμένο δείγμα εποξειδικής ρητίνης μπορεί να περιέχει $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$, CaSiO_3 , Na_2CO_3 , SiO_2 .



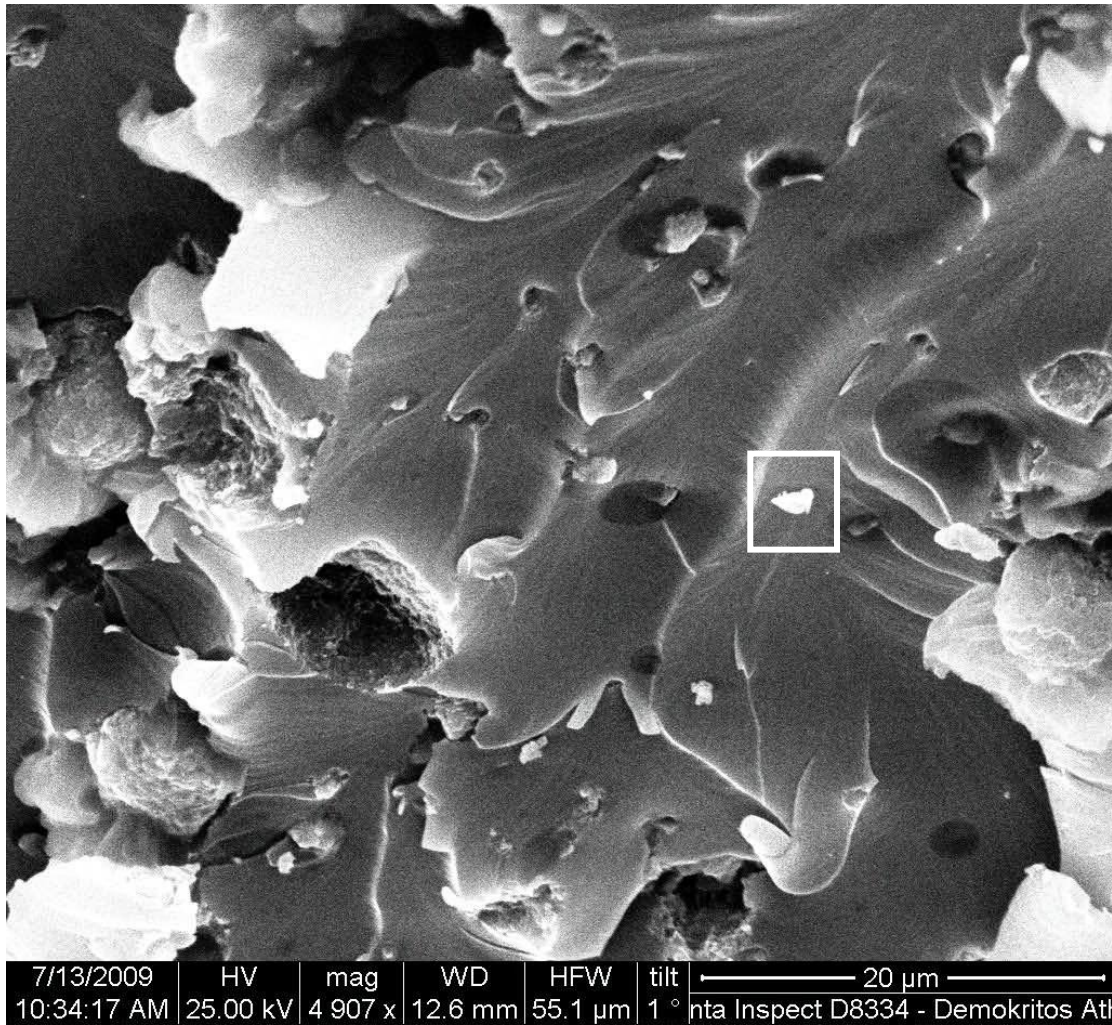
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.3: Προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που απαρτίζουν το σημείο στο πράσινο πλαίσιο (βλ. Εικόνα 8.4) του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min, με ανάλυση EDAX.

Από τη χημική ανάλυση του σημείου (Διάγραμμα 8.3), που περικλείεται από το πράσινο πλαίσιο στην εικόνα του SEM (Εικόνα 8.4), του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης με 20% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800 °C και χρόνου έψησης 30 min, παρατηρείται ότι η παρουσία του χρυσού (Au) οφείλεται στην επιχρύσωση του δοκιμίου, η παρουσία των στοιχείων καλίου (K), ασβεστίου (Ca), πυριτίου (Si), νατρίου (Na) και χρωμίου (Cr) οφείλονται στη χημική σύσταση της χρωστικής, όπως δείχνουν και τα αποτελέσματα με περίθλαση ακτινών X και τα στοιχεία άνθρακας (C), άζωτο (N) και οξυγόνο (O) οφείλονται στη χημική σύσταση της εποξειδικής ρητίνης.

Από την παραπάνω ανάλυση του διαγράμματος 8.3 και σε συνδυασμό με την ανάλυση XRD της χρωστικής (Διάγραμμα 4.4, σελ. 67) συμπεραίνεται ότι το σημείο στο πράσινο πλαίσιο μπορεί να περιέχει $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$, CaSiO_3 , Na_2CO_3 , SiO_2 , Cr_2SiO_4 , K_2CaSiO_4 , Na_2CrO_4 , Cr_2O_3 , δηλαδή τη σύσταση της χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε για να χρωματιστεί η εποξειδική ρητίνη.

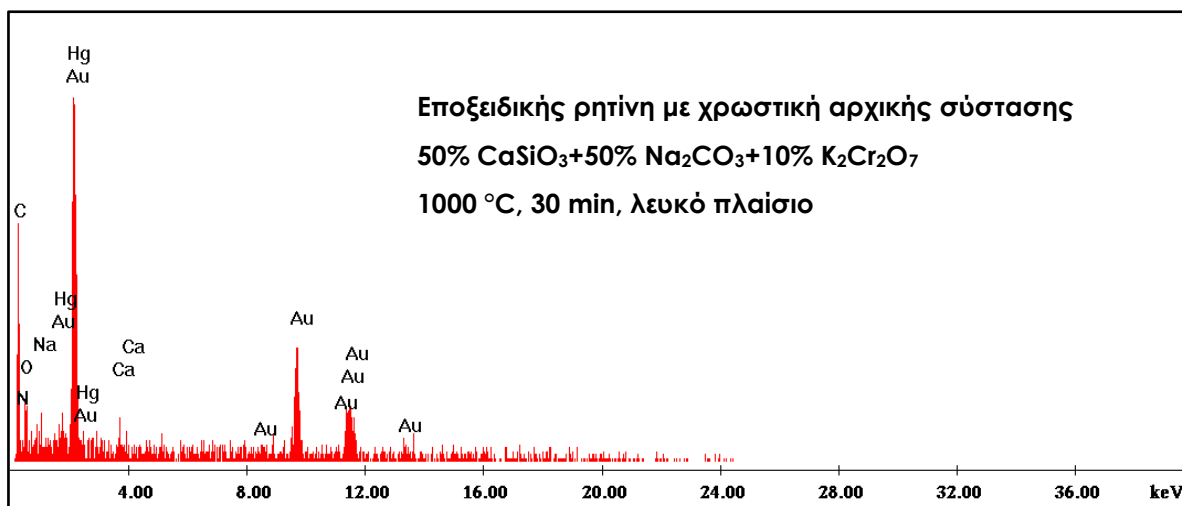


ΕΙΚΟΝΑ 8.5: Εικόνα του εσωτερικού του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με 10% χρωστική αρχικής σύστασης $50\% \text{CaSiO}_3 + 50\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 1000°C και χρόνου έψησης 30 min, σε μεγέθυνση 135x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.



ΕΙΚΟΝΑ 8.6: Εικόνα του εσωτερικού του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με 10% χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 1000 °C και χρόνου έψησης 30 min, σε μεγέθυνση 4907x, η οποία λήφθηκε με χρήση SEM.

Από την σύγκριση των εικόνων SEM του δείγματος εποξειδικής ρητίνης (Εικόνα 8.1) και του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με 10% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 1000 °C και χρόνου έψησης 30 min (Εικόνα 8.5), παρατηρείται ότι το εσωτερικό της εποξειδικής ρητίνης είναι πιο λείο από ότι της επιφάνειας του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με 10% χρωστική.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.4: Προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που απαρτίζουν το σημείο στο λευκό πλαίσιο (βλ. Εικόνα 8.6) του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇, θερμοκρασίας έψησης 1000 °C και χρόνου έψησης 30 min, με ανάλυση EDAX.

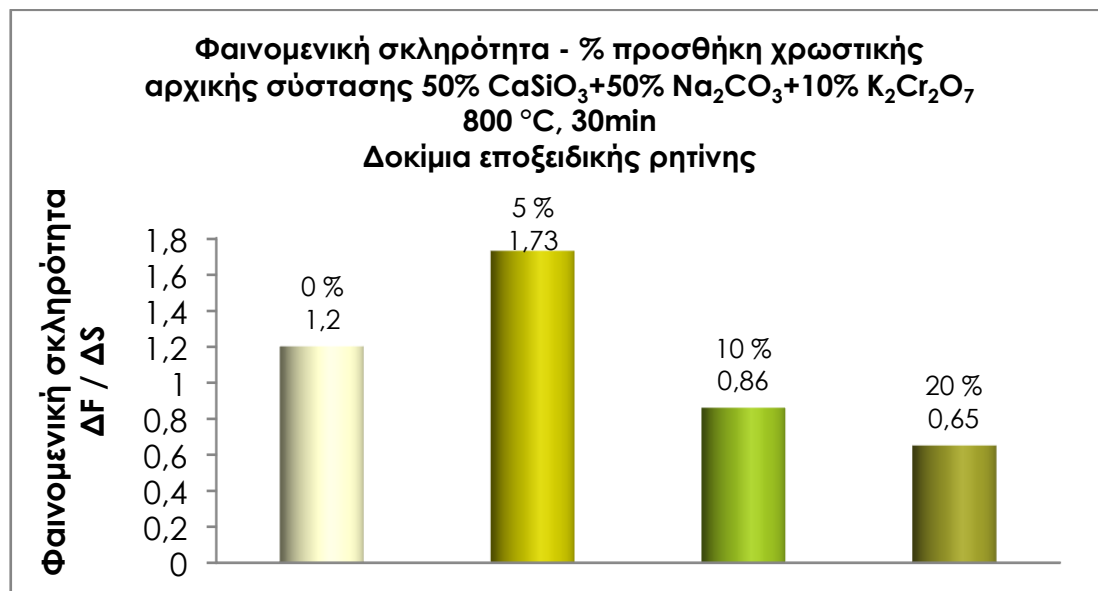
Από τη χημική ανάλυση του σημείου (Διάγραμμα 8.4), που περικλείεται από το λευκό πλαίσιο στην εικόνα του SEM (Εικόνα 8.6), του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης με 10% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇, θερμοκρασίας έψησης 1000 °C και χρόνου έψησης 30 min, παρατηρείται ότι η παρουσία του χρυσού (Au) οφείλεται στην επιχρύσωση του δοκιμίου, η παρουσία των στοιχείων ασβεστίου (Ca), άνθρακα (C) και νατρίου (Na) οφείλονται στη χημική σύσταση της χρωστικής, όπως δείχνουν και τα αποτελέσματα με περίθλαση ακτίνων X και τα στοιχεία άνθρακα (C), άζωτο (N) και οξυγόνο (O) οφείλονται στη χημική σύσταση της εποξειδικής ρητίνης.

Από την παραπάνω ανάλυση του διαγράμματος 8.4 και σε συνδυασμό με την ανάλυση XRD της χρωστικής (Διάγραμμα 4.6, σελ. 69) συμπεραίνεται ότι η λευκή κουκίδα, στην οποία έγινε χημική ανάλυση με EDAX, περιέχει Na₂CO₃.

8.2.1.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ

Για τη μελέτη της επίδρασης του ποσοστού προσθήκης της χρωστικής χρωμίου, που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δείγματος εποξειδικής ρητίνης, στην φαινομενική σκληρότητα, δίνεται το διάγραμμα 8.5, που παρουσιάζει τη μέτρηση της φαινομενικής σκληρότητας των

δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800°C και χρόνου έψησης 30 min, συναρτήσε του διαφορετικού ποσοστού προσθήκης της χρωστικής στην εποξειδική ρητίνη.

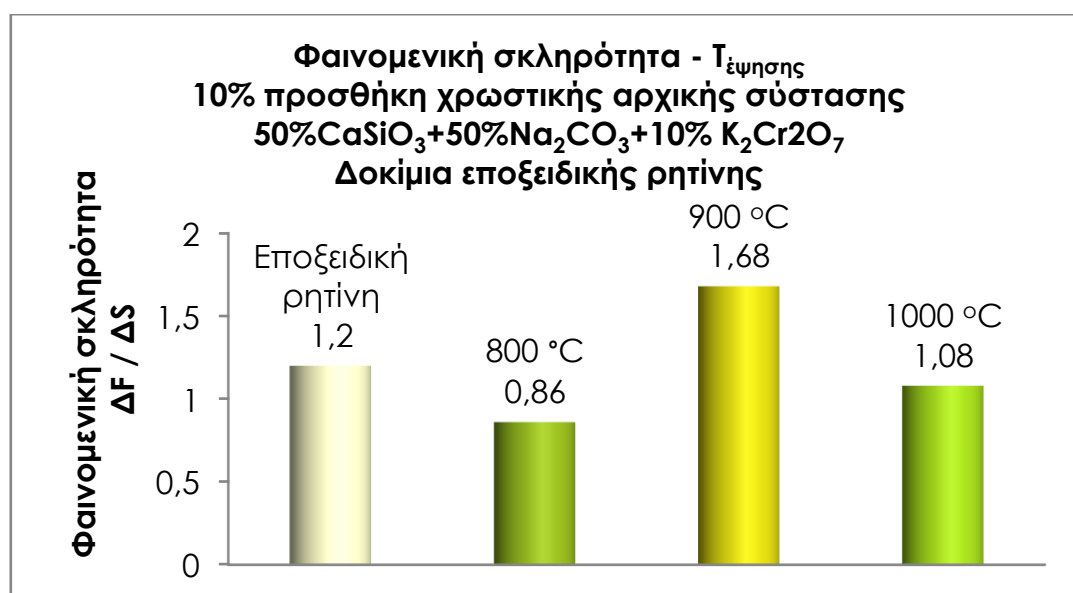


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.5: Επίδραση του ποσοστού προσθήκης χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800°C και χρόνου έψησης 30 min, που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης, στην φαινομενική σκληρότητα των τελευταίων.

Από το διάγραμμα 8.5 παρατηρείται ότι η προσθήκη 5% χρωστικής, αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800°C και χρόνου έψησης 30 min αύξησε τη φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης κατά 44,17%, η προσθήκη 10% της ίδιας χρωστικής μείωσε τη φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης κατά 28,3% και η προσθήκη 20% χρωστικής τη μείωσε κατά 45,8%. Είναι γνωστό ότι ο βολλαστονίτης, λόγω του βελονοειδούς σχήματος των κρυστάλλων του, ενισχύει την αντοχή των πολυμερών στα οποία εφαρμόζεται. Όμως όταν προστεθεί σε μεγάλο ποσοστό, λόγω του ότι δεν αντιδρά με την εποξειδική ρητίνη και σε συνδυασμό με τα σωματίδια των χρωστικών, δημιουργείται ένα ετερογενές μίγμα το οποίο μειώνει την φαινομενική σκληρότητα της ρητίνης. Επομένως η προσθήκη 5% χρωστικής στην εποξειδική ρητίνη αποτελεί το μέγιστο ποσοστό προσθήκης που επιδρά ευνοϊκά στη φαινομενική της σκληρότητα.

8.2.1.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ

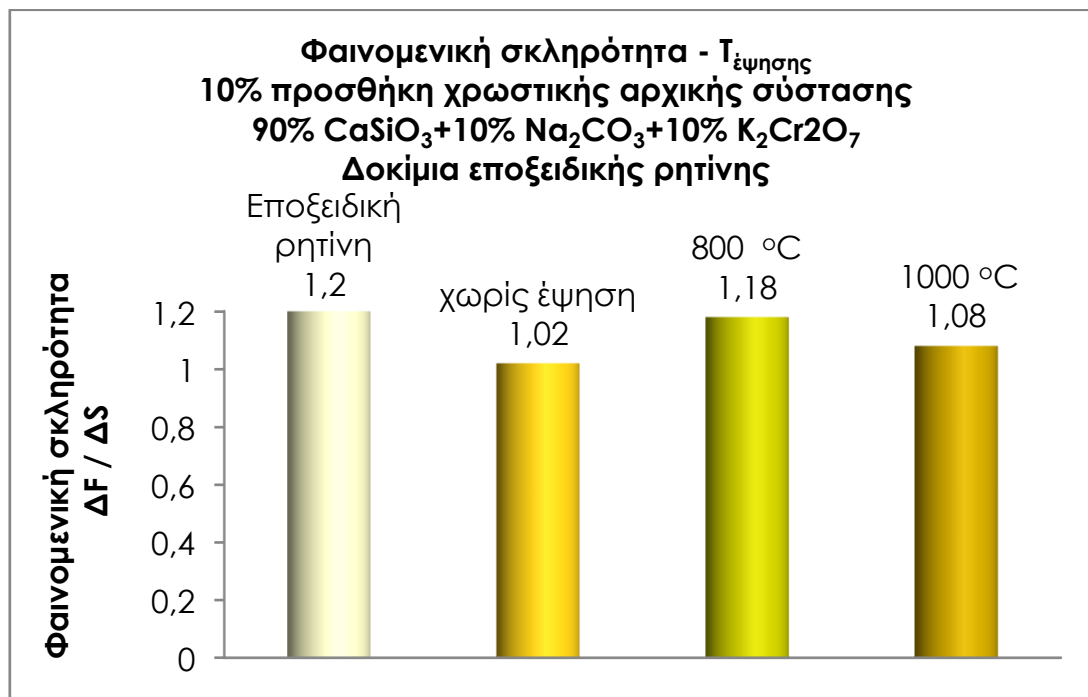
Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας έψησης της χρωστικής, βάσεως $K_2Cr_2O_7$, που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δείγματος εποξειδικής ρητίνης, στη φαινομενική σκληρότητα, δίνονται τα Διαγράμματα 8.6 και 8.7, που παρουσιάζουν τη μέτρηση της φαινομενικής σκληρότητας των δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης με 10% χρωστική αρχικής σύστασης $50\% CaSiO_3+50\% Na_2CO_3+10\% K_2Cr_2O_7$, χρόνου έψησης 30 min και αυτών που περιέχουν 10% χρωστική αρχικής σύστασης $90\% CaSiO_3+10\% Na_2CO_3+10\% K_2Cr_2O_7$, χρόνου έψησης 30 min, συναρτήσει της διαφορετικής θερμοκρασίας έψησης της κάθε χρωστικής.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.6: Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης της χρωστικής με αρχική σύσταση $50\% CaSiO_3+50\% Na_2CO_3+10\% K_2Cr_2O_7$ και χρόνου έψησης 30 min, που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης, στην φαινομενική σκληρότητα των τελευταίων.

Από το διάγραμμα 8.6 παρατηρείται ότι η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής με αρχική σύσταση $50\% CaSiO_3+50\% Na_2CO_3+10\% K_2Cr_2O_7$ και χρόνου έψησης 30 min, στους $900^{\circ}C$ αύξησε τη φαινομενική σκληρότητα κατά 40% της εποξειδικής ρητίνης, στην οποία προστέθηκε με ποσοστό προσθήκης 10%, η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής στους $800^{\circ}C$ μείωσε τη φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης κατά 28.3%, ενώ η θερμοκρασία έψησης στους $1000^{\circ}C$ τη μείωσε κατά 10%. Η φαινομενική σκληρότητα της χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης

εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος και την διασπορά των σωματιδίων της χρωστικής σε αυτήν. Επομένως η φαινομενική σκληρότητα του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη της χρωστικής θέρμανσης 900°C, αυξάνεται λόγω καλής διασποράς της χρωστικής.

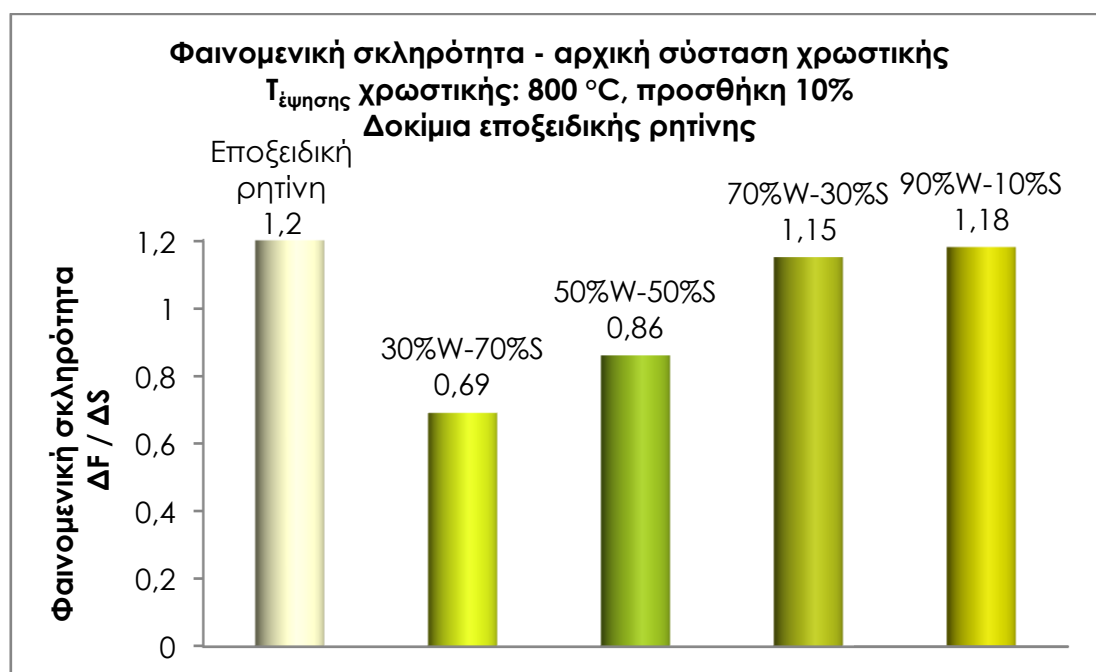


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.7: Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης της χρωστικής με σταθερή σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και χρόνου έψησης 30 min, που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης, στην Effective Hardness των τελευταίων.

Από το διάγραμμα 8.7 παρατηρείται ότι η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και χρόνου έψησης 30 min, στους 800°C ουσιαστικά δεν επηρέασε (μείωση 2%) τη φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης, στην οποία προστέθηκε με ποσοστό προσθήκης 10%, η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής στους 1000°C μείωσε τη φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης κατά 10%, ενώ η προσθήκη της χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ που δεν έχει υποστεί έψηση μείωσε τη φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης κατά 15%. Η φαινομενική σκληρότητα της χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος και την διασπορά των σωματιδίων της χρωστικής σε αυτήν και επομένως η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής δεν επιδρά ουσιαστικά στη φαινομενική σκληρότητα.

8.2.1.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ

Για τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής σύστασης της χρωστικής χρωμίου, που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δείγματος εποξειδικής ρητίνης, στη φαινομενική σκληρότητα, δίνονται τα Διαγράμματα 8.8 και 8.9, που παρουσιάζουν τη μέτρηση της φαινομενικής σκληρότητας των δοκιμίων που είναι χρωματισμένα με προσθήκη 10% χρωστικών που έχουν θερμοκρασία έψησης 800 και 1000 °C και χρόνο έψησης 30 min, συναρτήσει της διαφορετικής αρχικής σύστασης της κάθε χρωστικής.

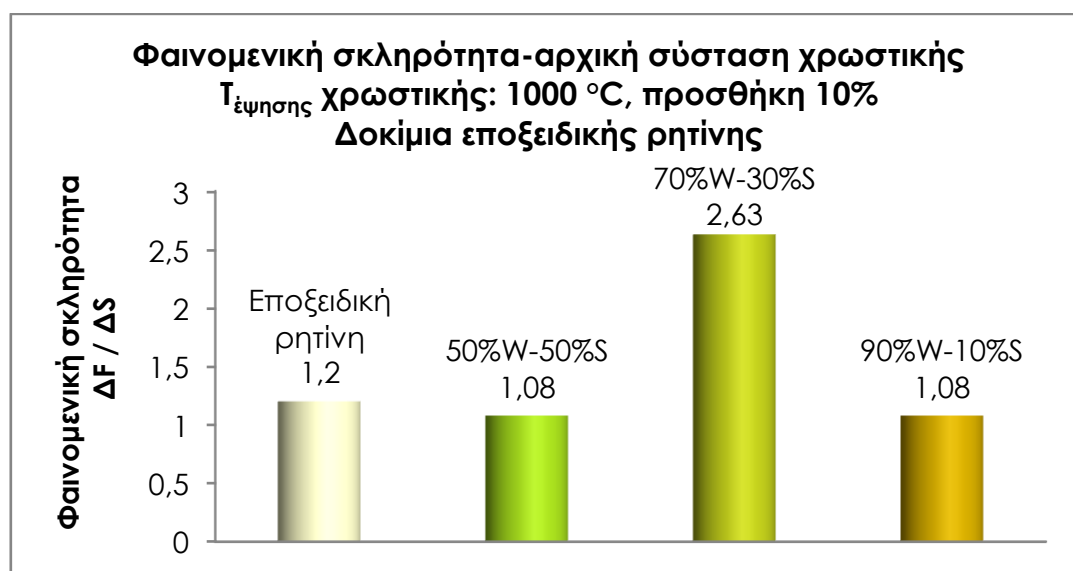


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.8: Επίδραση της διαφορετικής αναλογίας βολλαστονίτη – ανθρακικής σόδας της αρχικής σύστασης των χρωστικών με 10% $K_2Cr_2O_7$, θερμοκρασία έψησης στους 800°C και χρόνο έψησης τα 30 min, στην φαινομενική σκληρότητα των δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 10% χρωστικής. Όπου W: βολλαστονίτης και S: ανθρακικό νάτριο

Όλες οι χρωστικές που αναφέρονται στην παρακάτω ανάλυση έχουν στην αρχική τους σύσταση 10% $K_2Cr_2O_7$, χρόνο έψησης 30 min, θερμοκρασία έψησης 800°C και ποσοστό προσθήκης στην εποξειδική ρητίνη 10%. Η προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 70% $CaSiO_3$ +30% Na_2CO_3 και 90% $CaSiO_3$ +10% Na_2CO_3 δεν επηρέασε ουσιαστικά την φαινομενική πυκνότητα της εποξειδικής ρητίνης (μείωση

4% και 2% αντίστοιχα). Η χρωστική με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 μείωσε τη φαινομενική σκληρότητα κατά 28.3%, ενώ εκείνη με αρχική σύσταση αρχική σύσταση 30% CaSiO_3 +70% Na_2CO_3 τη μείωσε κατά 42.5%.

Συνδυάζοντας την παραπάνω ανάλυση με τα αποτελέσματα του XRD των χρωστικών (Διαγράμματα 4.8-4.11, σελ. 71-74), παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η ποσότητα του βολλαστονίτη στη τελική σύσταση των χρωστικών, αυξάνεται η ποσότητα των κρυσταλλών με βελονοειδή μορφή και επομένως μειώνεται το μέγεθος των κόκκων της χρωστικής και άρα το μίγμα εποξειδικής ρητίνης και χρωστικής αποκτά ομοιομορφία και επομένως είναι καλύτερες οι τιμές της φαινομενικής σκληρότητας.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.9: Επίδραση της διαφορετικής αναλογίας βολλαστονίτη – ανθρακικής σόδας της σύστασης των χρωστικών με 10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασία έψησης στους 1000 °C και χρόνο έψησης τα 30 min, στη φαινομενική σκληρότητα των δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης που χρωματίζουν, με προσθήκη χρωστικής 10%. Όπου W: βολλαστονίτης και S: ανθρακική σόδα

Όλες οι χρωστικές που αναφέρονται στη παρακάτω ανάλυση έχουν στην αρχική τους σύσταση 10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, χρόνο έψησης 30 min, θερμοκρασία έψησης 1000°C και ποσοστό προσθήκης στην εποξειδική ρητίνη 10%. Η προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 αύξησε τη φαινομενική σκληρότητα κατά 119.2%. Οι χρωστικές με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 και 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 μείωσαν τη φαινομενική σκληρότητα των δειγμάτων εποξειδικής ρητίνης στα οποία προστέθηκαν κατά 10%.




Από το διάγραμμα 8.9 και σε συνδυασμό με τα φάσματα περίθλασης ακτινών Χ των χρωστικών (Διαγράμματα 4.12-4.14, σελ. 75-77), αποδεικνύεται ότι περιέχονται ίχνη ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση των χρωστικών χρωμίου με θερμοκρασία έψησης 1000°C και για αυτό το λόγο δεν επηρεάζεται ουσιαστικά η φαινομενική σκληρότητα της ρητίνης όταν χρωματίζεται. Επίσης παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η ποσότητα του βολλαστονίτη στη τελική σύσταση των χρωστικών, αυξάνεται η ποσότητα των κρυστάλλων με βελονοειδή μορφή και επομένως μειώνεται το μέγεθος των κόκκων της χρωστικής και άρα το μίγμα εποξειδικής ρητίνης και χρωστικής αποκτά ομοιομορφία και επομένως παρουσιάζονται καλές τιμές φαινομενικής σκληρότητας.

Οι παραπάνω λόγοι σε συνδυασμό με το φαινόμενο της καλής διασποράς της χρωστικής στην εποξειδική ρητίνη εξηγούν την αύξηση της φαινομενικής σκληρότητας της εποξειδικής ρητίνης του δοκιμίου με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 , θερμοκρασία έψησης στους 1000 °C και χρόνο έψησης τα 30 min.








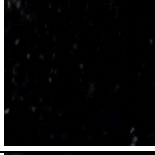







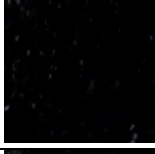



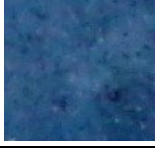
8.2.2. ΔΟΚΙΜΙΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΑ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ Co

Στον πίνακα 8.6 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης που παρήχθησαν. Όλα τα δοκίμια αποτελούνται από εποξειδική ρητίνη και προσθήκη 10% χρωστικής κοβαλτίου, εκτός εάν αναφέρεται διαφορετικά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.6: Φωτογραφίες δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη χρωστικών κοβαλτίου

10 % προσθήκη χρωστικής	Δείγμα χρωστικής	Δείγμα χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης
Χωρίς χρωστική	-	
Co5538		
Co3739		

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.6 (Συνέχεια): Φωτογραφίες δοκιμών εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη χρωστικών κοβαλτίου

10 % προσθήκη χρωστικής	Δείγμα χρωστικής	Δείγμα χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης
Co5539		
Co7339		
Co9139		
Co55395		
Co5531		
Co9121		
Co9131		
Co9141		
Co9161		
1% προσθήκη χρωστικής Co9131		

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.6 (Συνέχεια): Φωτογραφίες δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη χρωστικών κοβαλτίου

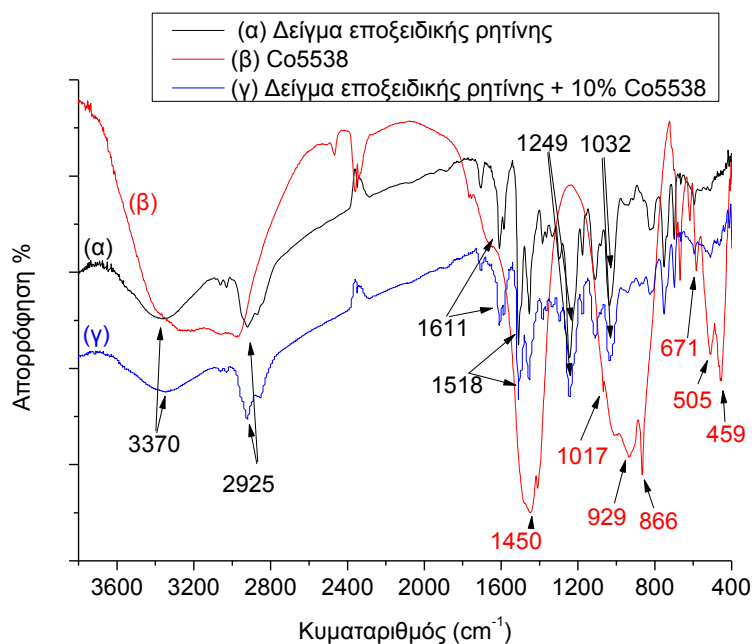
5% προσθήκη χρωστικής	Δείγμα χρωστικής	Δείγμα χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης
Co9131		

Παρατηρώντας τον πίνακα 8.6 συμπεραίνουμε ότι το ποσοστό 10% προσθήκης χρωστικής είναι πάρα πολύ υψηλό με αποτέλεσμα όλα τα δείγματα να αποκτήσουν μαύρο χρώμα, ενώ όταν μειώθηκε το ποσοστό σε 5% και 1% διακρίνεται το χαρακτηριστικό χρώμα της χρωστικής που προστέθηκε, που δεν είναι άλλο από το μπλε του κοβαλτίου.

8.2.2.1. ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)

Με τη χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier πραγματοποιήθηκε ανάλυση δείγματος εποξειδικής ρητίνης χωρίς χρωστική, δείγματος χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασία έψησης 800 °C, χρόνο έψησης 30 min και δείγματος εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 10% της προαναφερθείσας χρωστικής.

Ο κύριος σκοπός της πραγματοποίησης της συγκεκριμένης ανάλυσης ήταν να μελετηθεί αν επηρεάζεται η χημική δομή της εποξειδικής ρητίνης από τη σύσταση της χρωστικής που προστίθεται, δηλαδή εξετάζεται αν λαμβάνει χώρα κάποια χημική αντίδραση. Τα φάσματα που προέκυψαν από την ανάλυση με FTIR (Διάγραμμα 8.10) και οι χαρακτηριστικές τους απορροφήσεις (Πίνακας 8.7) παρατίθενται στη συνέχεια.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.10: Φάσματα υπέρυθρου των δειγμάτων (α) εποξειδικής ρητίνης, (β) χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασία έψησης 800 °C, χρόνο έψησης 30 min και (γ) εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 10% χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασία έψησης 800 °C, χρόνο έψησης 30 min.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.7: Χαρακτηριστικές απορροφήσεις των ενώσεων των δειγμάτων στη περιοχή της Υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Δείγματα Κυματάρ. (cm^{-1})	Co5538	Εποξειδική ρητίνη	Χρωματισμένη εποξειδική ρητίνη με 10% Cr5538
459/505/ Si-O-Si/ δόνηση κάμψης	+		
583/618/671/ Si-O-Si/ συμμετρική δόνηση τάσης	+		
706/C-H των δακτυλίων C_6H_5 / δόνηση παραμόρφωσης		+	+
752/O-H/δόνηση παραμόρφωσης		+	+
866/929/1017/Si-O/ δόνηση τάσης	+		

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.7 (Συνέχεια): Χαρακτηριστικές απορροφήσεις των ενώσεων των δειγμάτων στη περιοχή της Υπερύθρου ακτινοβολίας.

Δείγματα Κυματαρ. (cm⁻¹)	Co5538	Εποξειδική ρητίνη	Χρωματισμένη εποξειδική ρητίνη με 10% Cr5538
820/1032/1120/C-H/ δόνηση παραμόρφωσης στο επίπεδο		+	+
1177/1249/C-O/ δόνηση τάσης		+	+
1450/CoCO ₃	+		
1451/C-H των CH ₃ / δόνηση παραμόρφωσης		+	+
1518/O-H / δόνηση παραμόρφωσης		+	+
1611/C=H των δακτυλίων C ₆ H ₅ /δόνηση τάσης σκελετού		+	+
1709/C-O-C ₆ H ₅ / δόνηση τάσης		+	+
2250-2300/ υγρασία	+	+	+
2925/C-H των CH ₂ / ασύμμετρη δόνηση τάσης		+	+
3300-3500/N-H των NH ₂ /δόνηση τάσης		+	+

Από τα φάσματα υπερύθρου (α) και (γ) (Διάγραμμα 8.10), που αντιστοιχούν στα φάσματα υπερύθρου του δείγματος εποξειδικής ρητίνης και του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 10% χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% Co₃O₄, θερμοκρασία έψησης 800 °C, χρόνο έψησης 30 min, παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή περίπου στα 706 cm⁻¹ που οφείλεται στη δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού C-H των δακτυλίων C₆H₅ και η χαρακτηριστική κορυφή στα 752 cm⁻¹ που οφείλεται στη δόνηση παραμόρφωσης των ομάδων O-H. Οι κορυφές στα 820, 1032 και 1120 cm⁻¹ οφείλονται στη δόνηση παραμόρφωσης στο επίπεδο του δεσμού C-H και οι κορυφές στα 1177 και 1249 cm⁻¹ οφείλονται στη δόνηση τάσης των δεσμών C-O. Η κορυφή στα 1451 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού C-H των ομάδων CH₃ και στα 1518 cm⁻¹

στη δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού O-H. Η χαρακτηριστική κορυφή στα 1611 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης σκελετού C=H των δακτυλίων C_6H_5 , εκείνη στα 1709 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών C-O- C_6H_5 και η κορυφή στα 2925 cm^{-1} αντιστοιχεί σε ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού C-H των ομάδων CH_2 . Οι κορυφές στην περιοχή $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης του δεσμού N-H των ομάδων NH_2 του σκληρυντή.

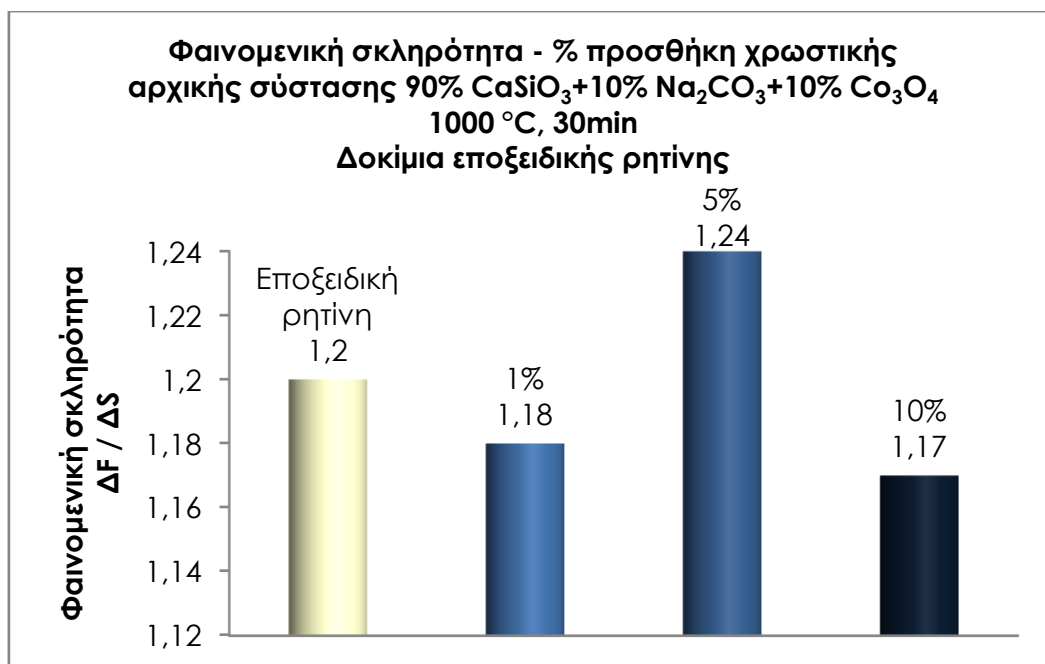
Από το φάσμα υπερύθρου (β) (Διάγραμμα 8.10), που αντιστοιχεί στο φάσμα της χρωστικής με αρχική σύσταση $50\% \text{CaSiO}_3 + 50\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\% \text{Co}_3\text{O}_4$, θερμοκρασία έψησης $800\text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνο έψησης 30 min , παρατηρείται ότι κορυφές στα 459 και 505 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση κάμψης των δεσμών Si-O-Si, ενώ στα 583 , 618 και 671 cm^{-1} οφείλονται στη συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών Si-O-Si. Η τριπλή κορυφή στα 866 , 929 και 1017 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και η κορυφή που παρουσιάζεται στα 1450 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική της ένωσης CoCO_3 .

Οι κορυφές που παρουσιάζονται στη περιοχή $2250\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$, στα φάσματα και των τριών δειγμάτων, οφείλονται στην υγρασία που έχουν απορροφήσει τα δείγματα.

Από τη σύγκριση μεταξύ των φασμάτων των τριών δειγμάτων παρατηρείται ότι η προσθήκη 10% χρωστικής αρχικής σύστασης $50\% \text{CaSiO}_3 + 50\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\% \text{Co}_3\text{O}_4$, θερμοκρασία έψησης $800\text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνο έψησης 30 min στην εποξειδική ρητίνη δεν επηρεάζει καθόλου τη χημική δομή της τελευταίας.

8.2.2.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ

Για τη μελέτη της επίδρασης του ποσοστού προσθήκης της χρωστικής, βάσεως Co_3O_4 , που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δείγματος εποξειδικής ρητίνης, στη φαινομενική σκληρότητα, δίνεται το διάγραμμα 8.11, που παρουσιάζει τη μέτρηση της φαινομενικής σκληρότητας των δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης με χρωστική αρχικής σύστασης $90\% \text{CaSiO}_3 + 10\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\% \text{Co}_3\text{O}_4$, θερμοκρασίας έψησης $1000\text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνου έψησης 30 min , συναρτήσεως του διαφορετικού ποσοστού προσθήκης της χρωστικής στην εποξειδική ρητίνη.



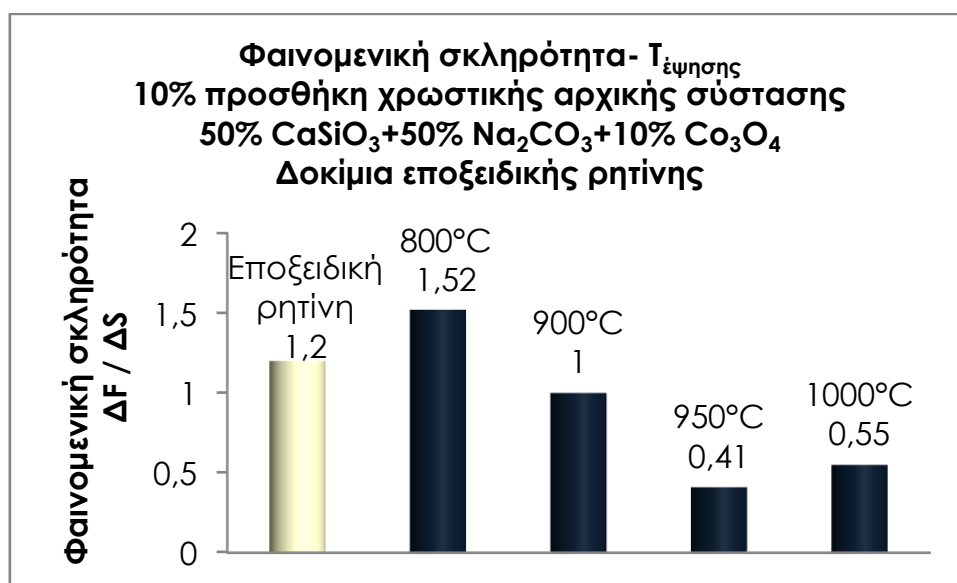
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.11: Επίδραση του ποσοστού προσθήκης χρωστικής αρχικής σύστασης 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄, θερμοκρασίας έψησης 1000°C και χρόνου έψησης 30 min, που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης, στη φαινομενική σκληρότητα των τελευταίων.

Από το διάγραμμα 8.11 παρατηρείται ότι η προσθήκη 5% χρωστικής, αρχικής σύστασης 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% Co₃O₄, θερμοκρασίας έψησης 1000°C και χρόνου έψησης 30 min αύξησε τη φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης κατά 3,3%, ενώ η προσθήκη 1% και 10% της ίδιας χρωστικής μείωσαν τη φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης κατά 1,7% και 2,5%.

Είναι γνωστό ότι ο βολλαστονίτης, λόγω του βελονοειδούς σχήματος των κρυστάλλων του, ενισχύει την αντοχή των πολυμερών στα οποία εφαρμόζεται. Όμως όταν προστεθεί σε μεγάλο ποσοστό, λόγω του ότι δεν αντιδρά με την εποξειδική ρητίνη και σε συνδυασμό με τα σωματίδια των χρωστικών, δημιουργείται ένα ετερογενές μίγμα το οποίο μειώνει την φαινομενική σκληρότητα της ρητίνης. Επομένως η προσθήκη 5% χρωστικής στην εποξειδική ρητίνη αποτελεί το μέγιστο ποσοστό προσθήκης που επιδρά ευνοϊκά στη φαινομενική της σκληρότητα. Επομένως συμπεραίνεται ότι η προσθήκη 5% χρωστικής στην εποξειδική ρητίνη αποτελεί το μέγιστο ποσοστό προσθήκης που επιδρά ευνοϊκά στη φαινομενική της σκληρότητα.

8.2.2.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ

Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας έψησης της χρωστικής, βάσεως Co_3O_4 , που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δείγματος εποξειδικής ρητίνης, στη φαινομενική σκληρότητα, δίνεται το Διάγραμμα 8.12, που παρουσιάζει τη μέτρηση της φαινομενικής σκληρότητας των δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , χρόνου έψησης 30 min, συναρτήσει της διαφορετικής θερμοκρασίας έψησης της χρωστικής.



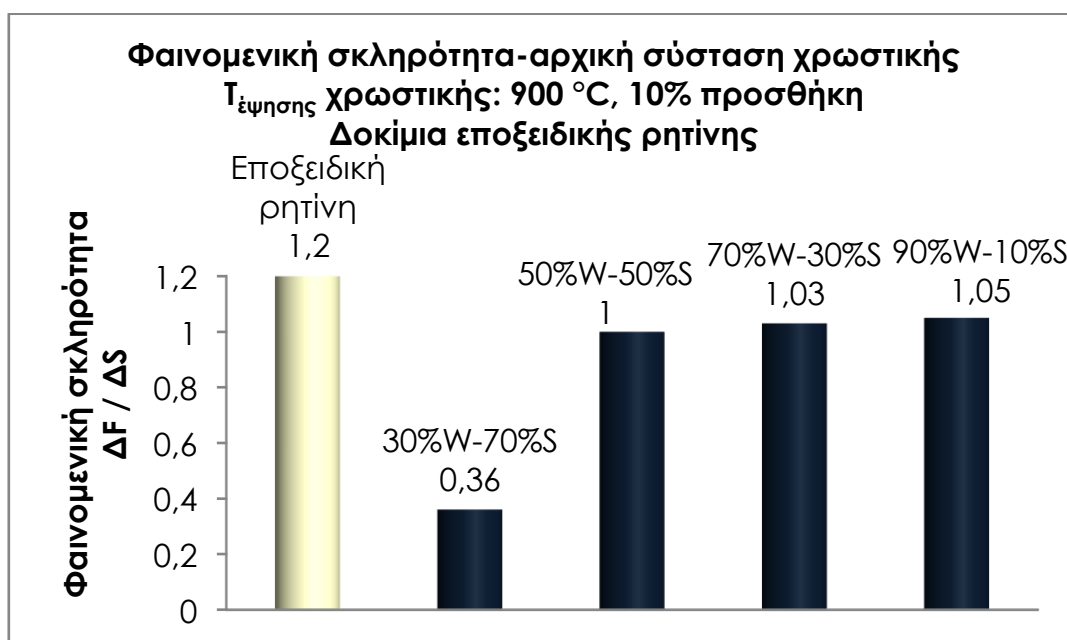
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.12: Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και χρόνου έψησης 30 min, που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης, στη φαινομενική σκληρότητα των τελευταίων.

Από το διάγραμμα 8.12 παρατηρείται ότι η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και χρόνου έψησης 30 min, στους 800°C αύξησε τη φαινομενική σκληρότητα κατά 26.7% της εποξειδικής ρητίνης, στην οποία προστέθηκε με ποσοστό προσθήκης 10%, λόγω καλής διασποράς της χρωστικής. Η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής στους 900°C μείωσε τη φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης κατά 16.7%, η θερμοκρασία έψησης στους 950°C τη μείωσε κατά 65.8% και στους 1000°C κατά 54%. Η φαινομενική σκληρότητα της χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος και την διασπορά

των σωματιδίων της χρωστικής σε αυτήν. Επομένως η φαινομενική σκληρότητα του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασία έψησης 800°C και χρόνο έψησης 30 min, αυξάνεται λόγω καλής διασποράς της χρωστικής.

8.2.2.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ

Για τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής σύστασης της χρωστικής, βάσεως Co_3O_4 , που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δείγματος εποξειδικής ρητίνης, στη φαινομενική σκληρότητα, δίνεται το Διάγραμμα 8.13, που παρουσιάζει τη μέτρηση της φαινομενικής σκληρότητας των δοκιμίων, που είναι χρωματισμένα με προσθήκη 10% χρωστικής που έχει θερμοκρασία έψησης 900 °C και χρόνο έψησης 30min, συναρτήσε της διαφορετικής αρχικής σύστασης της κάθε χρωστικής.



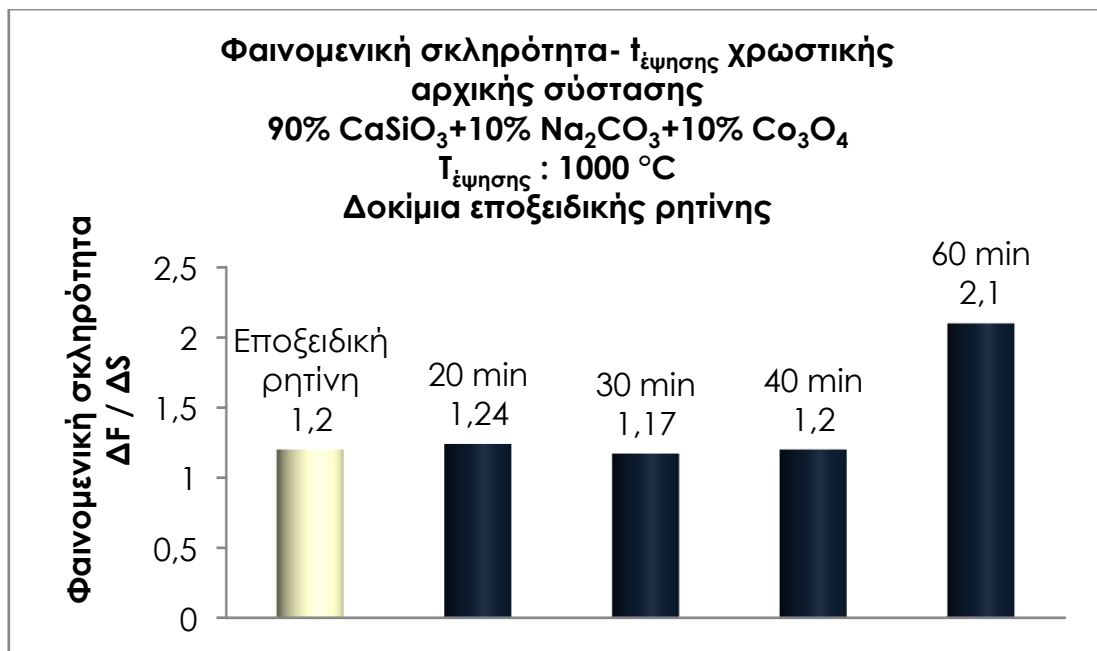
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.13: Επίδραση της διαφορετικής αναλογίας βολλαστονίτη – ανθρακικής σόδας της αρχικής σύστασης των χρωστικών με 10% Co_3O_4 , θερμοκρασία έψησης στους 900 °C και χρόνο έψησης τα 30 min, στη φαινομενική σκληρότητα των δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης που χρωματίζουν. Όπου W: βολλαστονίτης και S: ανθρακική σόδα

Όλες οι χρωστικές που αναφέρονται στη παρακάτω ανάλυση έχουν στην αρχική τους σύσταση 10% Co_3O_4 , χρόνο έψησης 30 min,

θερμοκρασία έψησης 900°C και ποσοστό προσθήκης στην εποξειδική ρητίνη 10%. Η προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 μείωσε τη φαινομενική σκληρότητα κατά 14.2%. Οι χρωστικές με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 και 30% CaSiO_3 +70% Na_2CO_3 μείωσαν τη φαινομενική σκληρότητα των δειγμάτων εποξειδικής ρητίνης στα οποία προστέθηκαν κατά 70%, η χρωστική με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 τη μείωσε κατά 16.7%. Η μείωση της τιμής της φαινομενικής σκληρότητας των δοκιμίων χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης σε σχέση με την τιμή της εποξειδική ρητίνης χωρίς χρωστική, οφείλεται στην κοκκομετρία των χρωστικών που προστέθηκαν και στην κακή διασπορά των κόκκων των χρωστικών στην εποξειδική ρητίνη.

8.2.2.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΤΗΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ

Για τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου έψησης της χρωστικής, βάσεως Co_2O_3 , που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δείγματος εποξειδικής ρητίνης, στην φαινομενική σκληρότητα, δίνεται το Διάγραμμα 8.14, που παρουσιάζει τη μέτρηση της φαινομενικής σκληρότητας των δοκιμίων, που είναι χρωματισμένα με 10% προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και θερμοκρασία έψησης 1000 °C, συναρτήσει του χρόνου έψησης της κάθε χρωστικής.



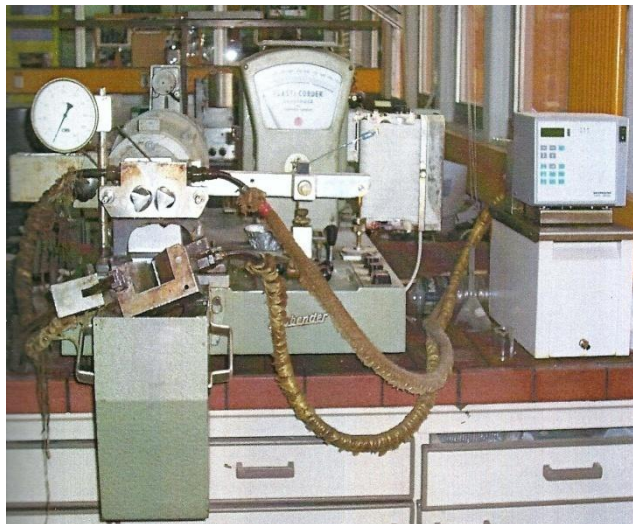
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.14: Επίδραση του χρόνου έψησης των χρωστικών με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και θερμοκρασία έψησης 1000 °C, στην φαινομενική σκληρότητα των δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης που χρωματίζουν με 10% προσθήκη.

Όλες οι χρωστικές που αναφέρονται στη παρακάτω ανάλυση έχουν αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασία έψησης 900°C και ποσοστό προσθήκης στην εποξειδική ρητίνη 10%. Η προσθήκη χρωστικής με χρόνο έψησης 60 λεπτά αύξησε τη φαινομενική σκληρότητα του δείγματος εποξειδικής στο οποίο προστέθηκε κατά 158%, ενώ εκείνης με 20 λεπτά έψησης κατά 3,3%. Η χρωστική με χρόνο έψησης 30 μείωσε τη φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης κατά 2,5%, ενώ η χρωστική με χρόνο έψησης 40 λεπτών δεν επηρέασε καθόλου τη φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης. Η φαινομενική σκληρότητα της χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος και την διασπορά των σωματιδίων της χρωστικής σε αυτήν. Επομένως η φαινομενική σκληρότητα του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη της χρωστικής με χρόνο έψησης 60 λεπτών, αυξάνεται λόγω καλής διασποράς της χρωστικής.

9. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ (PE)

9.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

Ο χρωματισμός του πολυαιθυλενίου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση εσωτερικού αναμικτήρα (πλαστογράφου) τύπου BRABENDER (Εικόνα 9.1). Η μήτρα του πλαστογράφου, που ήταν κυλινδρικός αναμικτήρας τύπου 50 και όγκου 60 cm³, ήταν συνδεδεμένη με κυκλοφορητή θερμαινόμενου λαδιού, για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν ανακυκλωμένο πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας σε μορφή μικρών κόκκων και κάθε φορά διαφορετικό πρόσθετο.



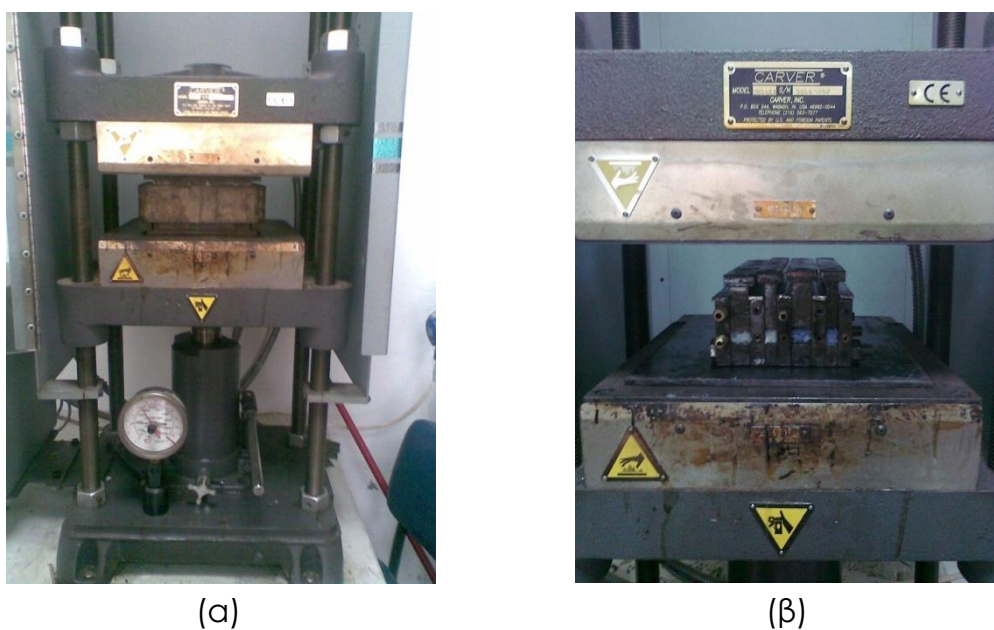
ΕΙΚΟΝΑ 9.1: Εσωτερικός αναμικτήρας τύπου BRABENDER

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Μίγμα που αποτελείτο από 80%κ.β. πολυαιθυλένιο και 20%κ.β. πρόσθετο αναμείχθηκε ώστε να υπάρχει ικανοποιητική διασπορά του πρόσθετου που βρίσκεται σε μικρότερη αναλογία. Κατόπιν έγινε ανάμιξη του μίγματος σε πλαστογράφο σε θερμοκρασία 190 °C και σε 30 rpm για 20 λεπτά. Ο χρόνος κρίθηκε ικανοποιητικός για την καλή ανάμιξη του μίγματος με βάση τη σταθεροποίηση της ροπής. Μετά το πέρας του χρόνου, το μίγμα απομακρύνθηκε από το πλαστογράφο και όσο ήταν ακόμα σχετικά ρευστό, πριν στερεοποιηθεί και σκληρύνει, διαμελίστηκε σε μικρά κομμάτια με ψαλίδι.

Στη συνέχεια, τα κομμάτια του ομογενούς πια μίγματος μεταφέρθηκαν σε κατάλληλα καλούπια, από ανοξείδωτο χάλυβα, για την κατασκευή δοκιμίων, κατάλληλων για δοκιμές μηχανικών αντοχών (αντοχή σε διάτμηση και αντοχή σε κάμψη). Το πλάτος των καλουπιών,

άρα και οι διαστάσεις των αντίστοιχων δοκιμίων που προκύπτουν, διαφέρει ανάλογα με τη δοκιμή για την οποία προορίζονται τα δοκίμια, ενώ το πάχος τους είναι σταθερό, 3 mm, όπως ορίζεται για τα δοκίμια, κατά τα διεθνή πρότυπα ποιότητας. Τα στενά δοκίμια προορίζονται για δοκιμή αντοχής σε κάμψη, ενώ τα φαρδύτερα για δοκιμή αντοχής σε διάτμηση. Το καλούπι είναι ανοιχτό στο πλάι, προκειμένου να φεύγει η περίσσεια υλικού και να διατηρείται σταθερό το πάχος του.

Για περισσότερη ακρίβεια στο πάχος του δοκιμίου, το αρνητικό του καλουπιού στερεώνεται πάνω σε λαμάκια αλουμινίου, πάχους 3 mm, παρεμβαλλόμενα μεταξύ των δύο τεμαχίων του καλουπιού, ώστε να διοχετεύεται ομαλά η πίεση κατά το πρεσσάρισμα του καλουπιού. Πριν από τη τοποθέτηση του υλικού τα καλούπια ψεκάστηκαν με αντικολλητικό σπρέι TEFLON.



ΕΙΚΟΝΑ 9.2: (α) Θερμοπρέσσα τύπου Carver, (β) καλούπι

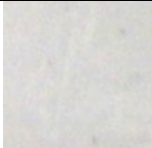






Το καλούπι τοποθετήθηκε στην προθερμασμένη θερμοπρέσσα (Εικόνα 9.2), σε θερμοκρασία 200°C, αρχικά χωρίς πίεση για 10 λεπτά και ύστερα με επιβολή πίεσης 9 μετρικών τόνων για επιπλέον 15 λεπτά. Μετά το πέρας του χρόνου το καλούπι αφέθηκε να ψυχθεί υπό πίεση στη θερμοπρέσσα, σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να μην υποστούν ερπυσμό τα δοκίμια.

Είναι γνωστό ότι το σημείο τήξεως του πολυαιθυλενίου είναι 180°C. Στη συγκεκριμένη όμως εργασία για τη πλαστικοποίηση και τη μορφοποίηση του πολυαιθυλενίου, με τη προσθήκη των χρωστικών, χρειάστηκε θερμοκρασία 200°C. Δε συνέβη το ίδιο με την προσθήκη βολλαστονίτη. Επομένως η προσθήκη των συγκεκριμένων χρωστικών

αυξάνουν το σημείο τήξεως του πολυμερούς. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για τη περίπτωση του πολυπροπυλενίου, που έχει σημείο τήξης στους 170°C, αλλά χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασία 190°C.

Τα δοκίμια χρωματισμένου πολυαιθυλενίου που παράχθηκαν παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 9.1).

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.1: Δοκίμια βάσης πολυαιθυλενίου

Σύσταση (80%κ.β. PE+20%κ.β. πρόσθετου)	Φωτογραφίες παραγόμενων δειγμάτων	Φωτογραφίες πρόσθετων
PE		-
PE+βολλαστονίτης		
PE+χρωστική Cr (αρχικής σύστασης 50%CaSiO ₃ +50%Na ₂ CO ₃ +10%K ₂ Cr ₂ O ₇ 900 °C, 30min)		
PE+χρωστική Co (αρχικής σύστασης 90%CaSiO ₃ +10% Na ₂ CO ₃ +10%Co ₃ O ₄ 1000 °C, 30min)		

Κατόπιν παρατήρησης των παραγόμενων χρωματισμένων δειγμάτων πολυαιθυλενίου σημειώθηκε ότι οι χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν αναμιγνύονται εύκολα με το πολυαιθυλένιο και έχουν καλή ανθεκτικότητα χρώματος, που σημαίνει ότι τα δείγματα χρωματισμένου πολυαιθυλενίου δεν ξεβάφουν.

Τα παραγόμενα δοκίμια πολυαιθυλενίου εξετάστηκαν ως προς την χρωματικότητα c, την γωνία απόχρωσης H και το συνολικό χρώμα E με τη βοήθεια χρωματομέτρου, καθώς και υπεβλήθησαν σε δοκιμή αντοχής σε κάμψη τριών σημείων και δοκιμή αντοχής σε διάτμησης έτσι ώστε να προσδιοριστούν οι τιμές της αντοχής σε κάμψη και της αντοχής σε διάτμηση.

9.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (c), ΓΩΝΙΑΣ ΑΠΟΧΡΩΣΗΣ (H) ΚΑΙ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ (E) ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

Στον Πίνακα 9.2 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων του χρώματος του δοκιμίου καθαρού πολυαιθυλενίου, του δοκιμίου πολυαιθυλενίου με προσθήκη 20% βολλαστονίτη και των δοκιμίων πολυαιθυλενίου με 20% προσθήκη χρωστικής χρωμίου και 20% χρωστικής κοβαλτίου αντίστοιχα.

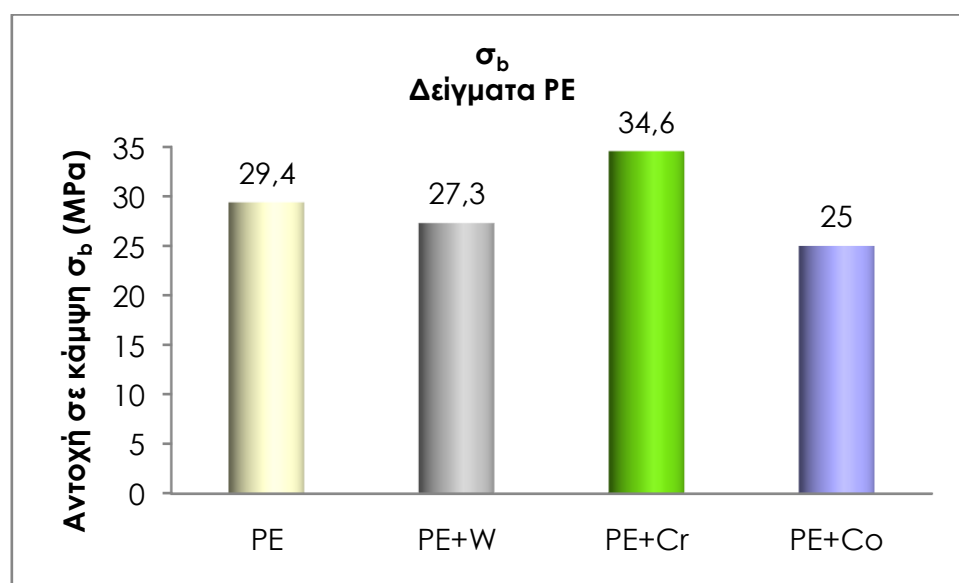
ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2: Τιμές των παραμέτρων L, a, b, c, H, E των παραγόμενων δοκιμίων πολυαιθυλενίου

Σύσταση δοκιμίου	Μετρούμενα μεγέθη			Υπολογιζόμενα μεγέθη		
	L	a	b	c	H	E
PE	65,08	-1,18	-6,55	6,65	-1,16	65,41
PE+20%W	55,29	-1,17	-1,11	1,61	0,71	55,31
PE+20%Cr	51,54	-5,51	16,85	17,73	12,22	54,50
PE+20%Co	39,48	3,01	-16,27	16,54	0,82	42,81

PE: Δοκίμιο καθαρού πολυαιθυλενίου
PE+W: Δοκίμιο πολυαιθυλενίου με 20% προσθήκη βολλαστονίτη
PE+Cr: Δοκίμιο πολυαιθυλενίου με 20% προσθήκη χρωστικής χρωμίου
PE+Co: Δοκίμιο πολυαιθυλενίου με 20% προσθήκη χρωστικής κοβαλτίου

9.3. ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΚΑΜΨΗ

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 9.1) παρουσιάζονται οι τιμές της αντοχής σε κάμψη των παραγόμενων δοκιμίων βάσειως πολυαιθυλενίου μετά από δοκιμή αντοχής σε κάμψη τριών σημείων.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.1: Αντοχή σε κάμψη (σ_b) του πολυαιθυλενίου και

παραγόμενων δειγμάτων πολυαιθυλενίου με 20% προσθήκης διαφορετικού πρόσθετου κάθε φορά.

PE: Δοκίμιο καθαρού πολυαιθυλενίου

PE+W: Δοκίμιο πολυαιθυλενίου με 20% προσθήκη βολλαστονίτη

PE+Cr: Δοκίμιο πολυαιθυλενίου με 20% προσθήκη χρωστικής χρωμίου

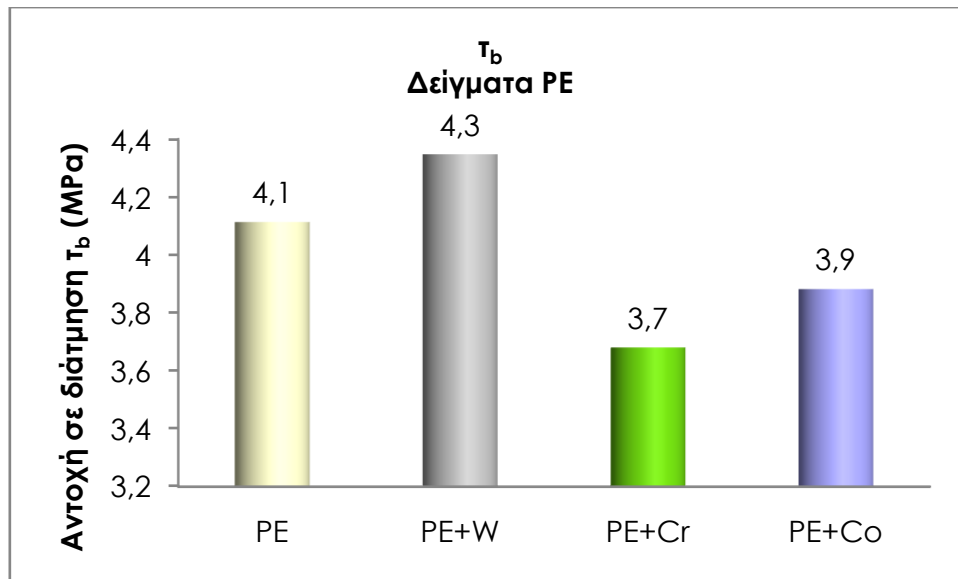
PE+Co: Δοκίμιο πολυαιθυλενίου με 20% προσθήκη χρωστικής κοβαλτίου

Από το διάγραμμα 9.1 παρατηρείται ότι η αντοχή σε κάμψη του πολυαιθυλενίου αυξάνεται κατά 17,7% όταν προστίθεται σε αυτό 20% χρωστική αρχικής σύστασης $50\%CaSiO_3+50\% Na_2CO_3+10\%K_2Cr_2O_7$ θερμοκρασίας έψησης 900 °C και χρόνου έψησης 30min, ενώ όταν προστίθεται 20% βολλαστονίτη η αντοχή του σε κάμψη μειώνεται κατά 7%. Η προσθήκη 20% χρωστικής αρχικής σύστασης $90\%CaSiO_3+10\% Na_2CO_3+10\%Co_3O_4$, θερμοκρασίας έψησης 1000 °C και χρόνου έψησης 30min μειώνει την αντοχή σε κάμψη του πολυαιθυλενίου κατά 15%.

Είναι γνωστό ότι ο βολλαστονίτης, λόγω του βελονοειδούς σχήματος των κρυστάλλων του, ενισχύει την αντοχή των πολυμερών στα οποία εφαρμόζεται. Όμως όταν προστεθεί σε μεγάλο ποσοστό, λόγω του ότι δεν αντιδρά με αυτά, δημιουργείται ένα ετερογενές μίγμα το οποίο μειώνει την αντοχή τους σε κάμψη, επειδή επηρεάζει τη δομή τους. Επίσης, όταν προστίθενται στο πολυαιθυλένιο οι χρωστικές βάσεις βολλαστονίτη σε μεγάλο ποσοστό, αυξάνεται ναί μεν η περιεκτικότητα σε βολλαστονίτη αλλά και η περιεκτικότητα στα υπόλοιπα πρόσθετα τα οποία έχουν κοκκώδη μορφή και έτσι το πολυαιθυλένιο χάνει τη δομή του, και άρα μειώνεται η αντοχή του σε κάμψη.

9.4. ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΤΜΗΣΗ

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 9.2) παρουσιάζονται οι τιμές της αντοχής σε διάτμηση των παραγόμενων δοκιμίων βάσεως πολυαιθυλενίου μετά από δοκιμή αντοχής σε διάτμηση τριών σημείων.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.2: Αντοχή σε διάτμηση (T_b) του πολυαιθυλενίου και παραγόμενων δειγμάτων πολυαιθυλενίου με 20% προσθήκης διαφορετικού πρόσθετου κάθε φορά.

PE: Δοκίμιο καθαρού πολυαιθυλενίου

PE+W: Δοκίμιο πολυαιθυλενίου με 20% προσθήκη βολλαστονίτη

PE+Cr: Δοκίμιο πολυαιθυλενίου με 20% προσθήκη χρωστικής χρωμίου

PE+Co: Δοκίμιο πολυαιθυλενίου με 20% προσθήκη χρωστικής κοβαλτίου

Από το διάγραμμα 9.2 παρατηρείται ότι η αντοχή σε διάτμηση του πολυαιθυλενίου αυξάνεται κατά 71% όταν προστίθεται σε αυτό 20% βολλαστονίτη, ενώ μειώνεται κατά 10% και 5% όταν προστίθεται 20% χρωστική αρχικής σύστασης $50\%CaSiO_3+50\% Na_2CO_3+10\%K_2Cr_2O_7$ θερμοκρασίας έψησης $900^\circ C$, χρόνου έψησης 30min ή 20% χρωστικής αρχικής σύστασης $90\%CaSiO_3+10\% Na_2CO_3+10\%Co_3O_4$, θερμοκρασίας έψησης $1000^\circ C$ και χρόνου έψησης 30min, αντίστοιχα.

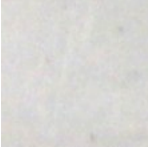
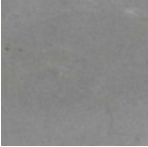





Είναι γνωστό ότι ο βολλαστονίτης, λόγω του βελονοειδούς σχήματος των κρυστάλλων του, ενισχύει την αντοχή των πολυμερών στα οποία εφαρμόζεται. Όταν προστίθενται στο πολυαιθυλένιο οι χρωστικές βάσεως βολλαστονίτη σε μεγάλο ποσοστό, αυξάνεται να μεν η περιεκτικότητα σε βολλαστονίτη, αλλά αυξάνει και η περιεκτικότητα στα υπόλοιπα πρόσθετα τα οποία έχουν κοκκώδη μορφή και έτσι το πολυαιθυλένιο χάνει τη δομή του, και άρα μειώνεται η αντοχή του σε διάτμηση.

10. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ (PP)

10.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

Ο χρωματισμός του πολυπροπυλενίου πραγματοποιήθηκε με την ίδια ακριβώς πειραματική διαδικασία χρωματισμού του πολυαιθυλενίου. Η μόνη διαφορά είναι ότι για την πλαστικοποίηση των μιγμάτων βάσεως πολυπροπυλενίου απαιτήθηκε θερμοκρασία 200 °C, ενώ η θερμοκρασία της θερμοπρέσσας ρυθμίστηκε στους 220 °C. Τα δοκίμια που παράχθηκαν παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 10.1).

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.1: Δοκίμια βάσης πολυπροπυλενίου

Σύσταση (80%κ.β. PP+20%κ.β.πρόσθετου)	Φωτογραφίες παραγόμενων δειγμάτων	Φωτογραφίες πρόσθετων
PP		-
PP+βολλαστονίτης		
PP+χρωστική Cr (αρχικής σύστασης 50%CaSiO ₃ +50%Na ₂ CO ₃ +10%K ₂ Cr ₂ O ₇ 900 °C, 30min)		
PP+χρωστική Co (αρχικής σύστασης 90%CaSiO ₃ +10% Na ₂ CO ₃ +10%Co ₃ O ₄ 1000 °C, 30min)		

Κατόπιν παρατήρησης των παραγόμενων χρωματισμένων δειγμάτων πολυπροπυλενίου σημειώθηκε ότι οι χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν αναμιγνύονται εύκολα με το πολυπροπυλένιο και έχουν καλή ανθεκτικότητα χρώματος, που σημαίνει ότι τα δείγματα χρωματισμένου πολυπροπυλενίου δεν ξεβάφουν.

Τα δοκίμια πολυπροπυλενίου που παρασκευάστηκαν, εξετάστηκαν ως προς την χρωματικότητα c, την γωνία απόχρωσης H και το συνολικό χρώμα E με τη βοήθεια χρωματομέτρου, καθώς και υπεβλήθησαν σε δοκιμή αντοχής σε κάμψη τριών σημείων και δοκιμή αντοχής σε διάτμησης έτσι ώστε να προσδιοριστούν οι τιμές της αντοχής σε κάμψη και της αντοχής σε διάτμηση.

10.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (c), ΓΩΝΙΑΣ ΑΠΟΧΡΩΣΗΣ (H) ΚΑΙ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ (E) ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

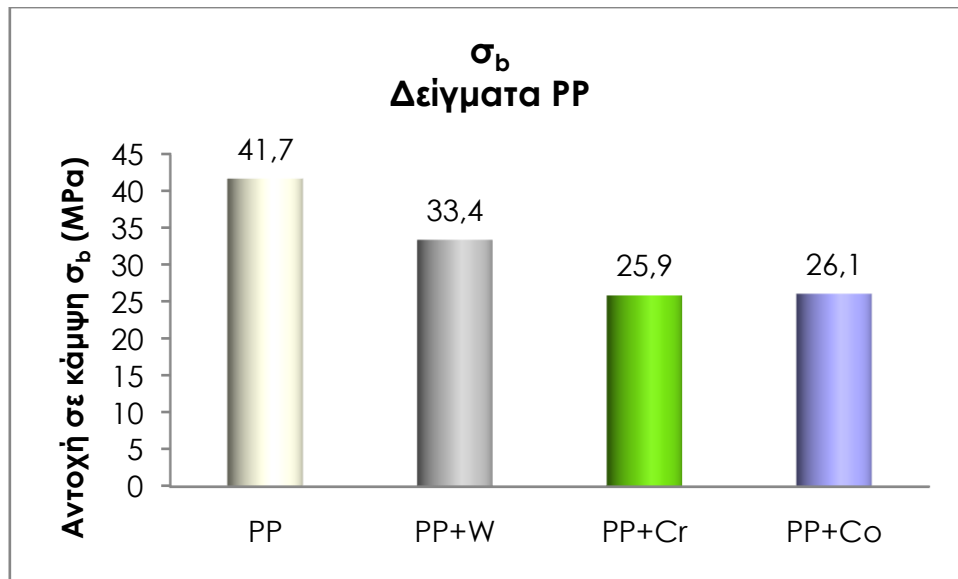
Στον Πίνακα 10.2 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων του χρώματος του δοκιμίου καθαρού πολυπροπυλενίου, του δοκιμίου πολυπροπυλενίου με 20% βολλαστονίτη και των δοκιμίων πολυπροπυλενίου με 20% προσθήκη χρωστικής Cr και χρωστικής Co.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.2: Τιμές των παραμέτρων L, a, b, c, H, E των παραγόμενων δοκιμίων πολυπροπυλενίου

Σύσταση δοκιμίου	Μετρούμενα μεγέθη			Υπολογιζόμενα μεγέθη		
	L	a	b	c	H	E
PP	49,17	2,43	12,28	12,52	-0,37	50,74
PP+W	49,09	-0,52	1,61	1,69	15,35	49,12
PP+Cr	53,38	-7,57	22,73	23,95	7,17	58,51
PP+Co	34,52	2,11	-10,29	10,51	0,17	36,08
PP: Δοκίμιο καθαρού πολυπροπυλενίου PP+W: Δοκίμιο πολυπροπυλενίου και 20% βολλαστονίτη PP+Cr: Δοκίμιο πολυπροπυλενίου και 20% χρωστικής χρωμίου PP+Co: Δοκίμιο πολυπροπυλενίου και 20% χρωστικής κοβαλτίου						

10.3. ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΚΑΜΨΗ

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές της αντοχής σε κάμψη των παραγόμενων δοκιμίων βάσειως πολυπροπυλενίου μετά από δοκιμή αντοχής σε κάμψη τριών σημείων.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.1: Αντοχή σε κάμψη (σ_b) πολυπροπυλενίου και παραγόμενων δειγμάτων πολυπροπυλενίου με 20% προσθήκης διαφορετικού πρόσθετου κάθε φορά.

PP: Δοκίμιο καθαρού πολυπροπυλενίου

PP+W: Δοκίμιο πολυπροπυλενίου με 20% προσθήκη βολλαστονίτη

PP+Cr: Δοκίμιο πολυπροπυλενίου με 20% προσθήκη χρωστικής χρωμίου

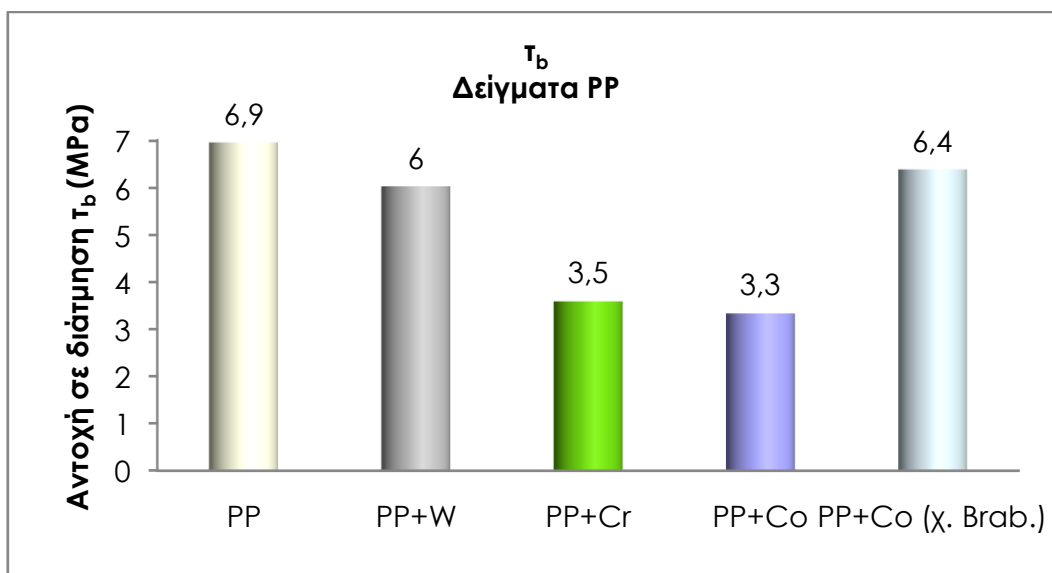
PP+Co: Δοκίμιο πολυπροπυλενίου με 20% προσθήκη χρωστικής κοβαλτίου

Από το διάγραμμα 10.1 παρατηρείται ότι η αντοχή σε κάμψη του πολυπροπυλενίου μειώνεται κατά 20% όταν προστίθεται σε αυτό 20% βολλαστονίτης, κατά 38% όταν προστίθεται σε αυτό 20% χρωστική αρχικής σύστασης $50\%CaSiO_3+50\% Na_2CO_3+10\%K_2Cr_2O_7$ θερμοκρασίας έψησης $900\text{ }^\circ C$ και χρόνου έψησης 30min, ενώ όταν προστίθεται 20% χρωστικής αρχικής σύστασης $90\%CaSiO_3+10\% Na_2CO_3+10\%Co_3O_4$, θερμοκρασίας έψησης $1000\text{ }^\circ C$ και χρόνου έψησης 30min μειώνεται κατά 37%.

Είναι γνωστό ότι ο βολλαστονίτης, λόγω του βελονοειδούς σχήματος των κρυστάλλων του, ενισχύει την αντοχή των πολυμερών στα οποία εφαρμόζεται. Όμως όταν προστεθεί σε μεγάλο ποσοστό, λόγω του ότι δεν αντιδρά με αυτά, δημιουργείται ένα ετερογενές μίγμα το οποίο μειώνει την αντοχή τους σε κάμψη, επειδή επηρεάζει τη δομή τους. Επίσης, όταν προστίθενται στο πολυπροπυλένιο οι χρωστικές βάσεως βολλαστονίτη σε μεγάλο ποσοστό, αυξάνεται ναι μεν η περιεκτικότητα σε βολλαστονίτη αλλά δε αυξάνει και η περιεκτικότητα στα υπόλοιπα πρόσθετα τα οποία έχουν κοκκώδη μορφή και έτσι το πολυπροπυλένιο χάνει τη δομή του, και άρα μειώνεται η αντοχή του σε κάμψη.

10.4. ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΤΜΗΣΗ

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές της αντοχής σε διάτμηση των παραγόμενων δοκιμίων βάσει πολυπροπυλενίου μετά από δοκιμή αντοχής σε διάτμηση τριών σημείων.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.2: Αντοχή σε διάτμηση (τ_b) πολυπροπυλενίου και παραγόμενων δειγμάτων πολυπροπυλενίου με 20% προσθήκης διαφορετικού πρόσθετου κάθε φορά.

PP: Δοκίμιο καθαρού πολυπροπυλενίου

PP+W: Δοκίμιο πολυπροπυλενίου με 20% προσθήκη βολλαστονίτη

PP+Cr: Δοκίμιο πολυπροπυλενίου με 20% προσθήκη χρωστικής χρωμίου

PP+Co: Δοκίμιο πολυπροπυλενίου με 20% προσθήκη χρωστικής κοβαλτίου

PP+Co (χ. Brab.): Δοκίμιο πολυπροπυλενίου και ελάχιστης ποσότητας χρωστικής κοβαλτίου (<5%), το οποίο δεν έχει επεξεργαστεί σε πλαστικοποιητή.

Από το διάγραμμα 10.2 παρατηρείται ότι η αντοχή σε διάτμηση του πολυπροπυλενίου ουσιαστικά παραμένει η ίδια για προσθήκη (<5%) ελάχιστης ποσότητας χρωστικής αρχικής σύστασης $90\%CaSiO_3+10\%Na_2CO_3+10\%Co_3O_4$, θερμοκρασίας έψησης $1000\text{ }^\circ C$, ενώ μειώνεται κατά 52% όταν προστίθεται σε αυτό 20% της ίδιας χρωστικής. Όταν προστίθεται σε δείγμα πολυπροπυλενίου 20% βολλαστονίτη, τότε η αντοχή του σε διάτμηση μειώνεται κατά 13% και όταν προστίθεται 20% χρωστική αρχικής σύστασης $50\%CaSiO_3+50\%Na_2CO_3+10\%K_2Cr_2O_7$ θερμοκρασίας έψησης $900^\circ C$ και χρόνου έψησης 30min, τότε η αντοχή σε διάτμηση του πολυπροπυλενίου μειώνεται κατά 49%.

Είναι γνωστό ότι ο βολλαστονίτης, λόγω του βελονοειδούς σχήματος των κρυστάλλων του, ενισχύει την αντοχή των πολυμερών στα οποία εφαρμόζεται. Όμως όταν προστεθεί σε μεγάλο ποσοστό, λόγω του ότι δεν αντιδρά με αυτά, δημιουργείται ένα ετερογενές μίγμα το οποίο μειώνει την αντοχή τους σε διάτμηση, επειδή επηρεάζει τη δομή τους. Επίσης, όταν προστίθενται στο πολυπροπυλένιο οι χρωστικές βάσεως βολλαστονίτη σε μεγάλο ποσοστό, αυξάνεται ναί μεν η περιεκτικότητα σε βολλαστονίτη αλλά δε αυξάνει και η περιεκτικότητα στα υπόλοιπα πρόσθετα τα οποία έχουν κοκκώδη μορφή και έτσι το πολυπροπυλένιο χάνει τη δομή του, και άρα μειώνεται η αντοχή του σε διάτμηση.

11. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

11.1. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ ΧΡΩΜΙΟΥ ΒΑΣΕΩΣ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ ΣΕ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ, ΓΥΑΛΙ ΚΑΙ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων και τη συζήτηση των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι:

- Η αρχική σύσταση και οι συνθήκες παραγωγής των χρωστικών χρωμίου δεν επηρεάζουν το μέγεθος των κόκκων τους, αλλά μόνο ο τρόπος με τον οποίο κονιορτοποιήθηκαν.
- Το pH της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και χρόνο έψησης 30 min μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης της, επειδή μειώνεται η ποσότητα Na_2CO_3 στη τελική της σύσταση.
- Το pH των χρωστικών χρωμίου με χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 800°C αυξάνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό προσθήκης Na_2CO_3 στην αρχική τους σύσταση, επειδή αυξάνεται η ποσότητα Na_2CO_3 στη τελική τους σύσταση.
- Το pH των χρωστικών χρωμίου με χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 1000°C παραμένει σταθερό καθώς αυξάνεται το ποσοστό προσθήκης Na_2CO_3 στην αρχική τους σύσταση, επειδή περιέχουν την ίδια ποσότητα Na_2CO_3 στη τελική τους σύσταση.
- Η ικανότητα απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και χρόνο έψησης 30 min, δεν επηρεάζεται από τη διαφορετική θερμοκρασία έψησης, μάλλον επειδή η διαφορά της ποσότητας ανθρακικού νατρίου που περιέχεται στη τελική σύσταση των χρωστικών αυτών δεν είναι αρκετή για να επηρεάσει την ικανότητα τους σε απορρόφηση λινελαίου.
- Η ικανότητα απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών χρωμίου με χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 800°C μειώνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό προσθήκης Na_2CO_3 στην αρχική τους σύσταση, ενδεχομένως επειδή αυξάνεται η ποσότητα Na_2CO_3 στη τελική τους σύσταση.
- Η ικανότητα απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών χρωμίου με χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 1000°C παραμένει σταθερή καθώς αυξάνεται το ποσοστό προσθήκης Na_2CO_3 στην αρχική τους σύσταση, μάλλον επειδή περιέχουν την ίδια ποσότητα Na_2CO_3 στη τελική τους σύσταση.

- Οι τιμές απορρόφησης λινελαιίου των χρωστικών χρωμίου κυμάνθηκαν από 40% μέχρι 47.5% κ.β. λινέλαιο, οι οποίες τις καθιστούν ιδανικές για την εφαρμογή τους σε επικαλυπτικά χρώματα εφόσον το κατώτερο όριο βιβλιογραφικά για τέτοιου είδους χρωστικές είναι 40% κ.β. λινέλαιο.
- Η επικαλυπτική ικανότητα των χρωστικών χρωμίου δεν επηρεάζεται από την διαφορετική ποσότητα ανθρακικού νατρίου στην αρχική τους σύσταση, ούτε από τη διαφορετική θερμοκρασία έψησης μάλλον επειδή έχουν την ίδια κοκκομετρία.
- Η τιμή 0,04 gr/cm² της επικαλυπτικής ικανότητας των χρωστικών χρωμίου που βρέθηκε στη παρούσα μελέτη, τις καθιστούν ιδανικές για την εφαρμογή τους σε επικαλυπτικά χρώματα εφόσον είναι κοντά και στο κατώτερο όριο βιβλιογραφικά.
- Οι βέλτιστες συνθήκες παραγωγής χρωματισμένου γυαλιού είναι η προσθήκη 5% χρωστικής χρωμίου και η θερμοκρασία έψησης γυαλιού των 1000°C.
- Η αρχική σύσταση των χρωστικών χρωμίου και η θερμοκρασία έψησης τους επηρεάζει το χρώμα των γυαλιών που χρωματίζουν.
- Το λαδί χρώμα των χρωματισμένων δοκιμίων γυαλιού με χρωστικές χρωμίου οφείλεται στην παρουσία της χημικής ένωσης K₃CrO₈ και το έντονο πράσινο χρώμα στη παρουσία της χημικής ένωσης Cr₂O₃.
- Η προσθήκη χρωστικής χρωμίου στο γυαλί επηρεάζει την εσωτερική επιφάνεια του γυαλιού που από λεία και στιλπνή γίνεται ανομοιογενής και παρουσιάζονται πόροι, λόγω της παρουσίας ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση της χρωστικής.
- Η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη του δοκιμίου γυαλιού με προσθήκη είτε χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO₃+50% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇ και χρόνου έψησης 30 min, είτε χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO₃+10% Na₂CO₃+10% K₂Cr₂O₇ και χρόνου έψησης 30 min, αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής, ενδεχομένως επειδή μειώνεται η ποσότητα Na₂CO₃ στη τελική της σύσταση και έτσι μειώνεται και η παρουσία πόρων στο γυαλί.
- Η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη του δοκιμίου γυαλιού με προσθήκη χρωστικής χρωμίου με χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης είτε 800°C, είτε 1000°C, αυξάνεται καθώς μειώνεται το ποσοστό προσθήκης ανθρακικού νατρίου στην αρχική σύσταση της χρωστικής, μάλλον επειδή μειώνεται η ποσότητα Na₂CO₃ στη τελική της σύσταση και έτσι μειώνεται και η παρουσία πόρων στο γυαλί.

- Με γνώμονα το αποκτηθέν χρώμα, το φαινομενικά βέλτιστο ποσοστό προσθήκης χρωστικής χρωμίου για χρωματισμό εποξειδικής ρητίνης είναι περίπου 10%.
- Κάθε δοκίμιο εποξειδικής ρητίνης που χρωματίστηκε απέκτησε το χρώμα της χρωστικής χρωμίου που προστέθηκε σε αυτήν.
- Στο φάσμα που λήφθηκε με τη μέθοδο FTIR για το δείγμα εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 10% χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασία έψησης 800 °C, χρόνο έψησης 30 min, οι κορυφές που εμφανίζονται είναι ακριβώς ίδιες με τις κορυφές του φάσματος για το δείγμα εποξειδικής ρητίνης χωρίς χρωστική. Οι κορυφές του φάσματος για το δείγμα της χρωστικής δεν εμφανίζονται στο φάσμα του δείγματος εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη χρωστικής. Από τη σύγκριση μεταξύ των φασμάτων των τριών δειγμάτων παρατηρείται ότι η προσθήκη 10% χρωστικής χρωμίου στην εποξειδική ρητίνη δεν επηρεάζει καθόλου τη χημική δομή της τελευταίας.
- Η προσθήκη χρωστικής χρωμίου στην εποξειδική ρητίνη επηρεάζει την εσωτερική επιφάνεια της αφού της προσδίδει ανομοιογένεια.
- Η προσθήκη 5% χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασίας έψησης 800°C και χρόνου έψησης 30 min στην εποξειδική ρητίνη αύξησε τη φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης κατά 44,17% και αποτελεί το μέγιστο ποσοστό προσθήκης της συγκεκριμένης χρωστικής που επιδρά ευνοϊκά στη φαινομενική της σκληρότητα.
- Η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και χρόνου έψησης 30 min, στους 900°C αύξησε τη φαινομενική σκληρότητα κατά 40% της εποξειδικής ρητίνης, στην οποία προστέθηκε με ποσοστό προσθήκης 10% μάλλον λόγω καλής διασποράς της χρωστικής.
- Η φαινομενική σκληρότητα της χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης με χρωστική αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και χρόνου έψησης 30 min φαίνεται ότι δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία έψησης της χρωστικής αλλά μάλλον από το μέγεθος και την διασπορά των κόκκων της χρωστικής σε αυτήν.
- Η αρχική σύσταση των χρωστικών με 10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, θερμοκρασία έψησης στους 800°C και χρόνο έψησης 30 min επηρεάζουν την φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης που χρωματίζουν με τον εξής τρόπο: καθώς αυξάνεται η ποσότητα του βολλαστονίτη στη τελική σύσταση των χρωστικών αυξάνεται η

ποσότητα των κρυστάλλων με βελονοειδή μορφή και επομένως μειώνεται το μέγεθος των κόκκων της χρωστικής και άρα το μίγμα εποξειδικής ρητίνης και χρωστικής αποκτά ομοιομορφία και επομένως είναι καλύτερες οι τιμές της φαινομενικής σκληρότητας.

- Η προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 70% CaSiO_3 +30% Na_2CO_3 , θερμοκρασία έψησης στους 1000 °C και χρόνο έψησης τα 30 min σε δείγμα εποξειδικής ρητίνης αύξησε τη φαινομενική της σκληρότητα κατά 119.2% ενδεχομένως λόγω καλής διασποράς της χρωστικής, ανεπαρκούς ποσότητας ανθρακικού νατρίου και επαρκούς ποσότητας βολλαστονίτη στη τελική σύσταση της χρωστικής.

Σύμφωνα με τα παραπάνω συμπεράσματα και λόγω του αισθητικού αποτελέσματος των χρωματισμένων δειγμάτων, τα πιγμένα βάσεως βολλαστονίτη και προσθήκης 10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ κρίνονται κατάλληλα για την εφαρμογή τους σε επικαλυπτικά χρώματα, γυαλί και εποξειδική ρητίνη.

11.2. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΒΑΣΕΩΣ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ ΣΕ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ, ΓΥΑΛΙ ΚΑΙ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων και τη συζήτηση των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι:

- Η αρχική σύσταση των χρωστικών κοβαλτίου δεν επηρεάζει το μέγεθος των κόκκων τους, αλλά μόνο ο τρόπος με τον οποίο κονιορτοποιήθηκαν.
- Το pH της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και χρόνο έψησης 30 min μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης της, επειδή μειώνεται η ποσότητα Na_2CO_3 στη τελική της σύσταση.
- Το pH των χρωστικών κοβαλτίου, σε θερμοκρασία έψησης 900 °C και χρόνο έψησης 30 min αυξάνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό προσθήκης Na_2CO_3 στην αρχική τους σύσταση, επειδή αυξάνεται η ποσότητα Na_2CO_3 στη τελική τους σύσταση.
- Το pH των χρωστικών με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και σε θερμοκρασία έψησης 1000 °C παραμένει σταθερό καθώς αυξάνεται ο χρόνος έψησης, επειδή περιέχουν την ίδια ποσότητα Na_2CO_3 στη τελική τους σύσταση.
- Η ικανότητα απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και χρόνο έψησης 30 min, δεν επηρεάζεται από τη διαφορετική θερμοκρασία

έψησης, μάλλον επειδή η διαφορά της ποσότητας ανθρακικού νατρίου που περιέχεται στη τελική σύσταση των χρωστικών αυτών δεν είναι αρκετή για να επηρεάσει την ικανότητα τους σε απορρόφηση λινελαίου.

- Η ικανότητα απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών κοβαλτίου με χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 800°C μειώνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό προσθήκης Na_2CO_3 στην αρχική τους σύσταση, ενδεχομένως επειδή αυξάνεται η ποσότητα Na_2CO_3 στη τελική τους σύσταση.
- Η ικανότητα απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών κοβαλτίου με χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 900°C παραμένει σταθερή καθώς αυξάνεται το ποσοστό προσθήκης Na_2CO_3 στην αρχική τους σύσταση, μάλλον επειδή περιέχουν την ίδια ποσότητα Na_2CO_3 στη τελική τους σύσταση.
- Η ικανότητα απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και σε θερμοκρασία έψησης 1000 °C παραμένει σταθερή καθώς αυξάνεται ο χρόνος έψησης τους, ενδεχομένως επειδή περιέχουν την ίδια ποσότητα Na_2CO_3 στη τελική τους σύσταση.
- Οι τιμές απορρόφησης λινελαίου των χρωστικών κοβαλτίου κυμάνθηκαν από 35% μέχρι 45% κ.β. λινέλαιο, οι οποίες τις καθιστούν ιδανικές για την εφαρμογή τους σε επικαλυπτικά χρώματα εφόσον το κατώτερο όριο βιβλιογραφικά για τέτοιου είδους χρωστικές είναι 40% κ.β. λινέλαιο.
- Η επικαλυπτική ικανότητα των χρωστικών κοβαλτίου δεν επηρεάζεται από την διαφορετική ποσότητα ανθρακικού νατρίου στην αρχική τους σύσταση, ούτε από τη θερμοκρασία και το χρόνο έψησης τους, μάλλον επειδή έχουν την ίδια κοκκομετρία.
- Η τιμή 0,04 gr/cm² της επικαλυπτικής ικανότητας των χρωστικών κοβαλτίου που βρέθηκε στην παρούσα μελέτη τις καθιστούν ιδανικές για την εφαρμογή τους σε επικαλυπτικά χρώματα εφόσον είναι κοντά και στο κατώτερο όριο βιβλιογραφικά.
- Τα δοκίμια γυαλιού που παρήχθησαν με προσθήκη (10%) χρωστικών κοβαλτίου απέκτησαν μπλε χρώμα. Το έντονο ομοιόμορφο χρώμα των δοκιμίων χρωματισμένου γυαλιού οφείλεται στην καλή διασπορά και ανάμιξη της χρωστικής στο γυαλί κατά την θέρμανσή του γυαλιού.
- Η μείωση της ποσότητας του ανθρακικού νατρίου στην τελική σύσταση των χρωστικών κοβαλτίου βελτιώνει τη σπλιπνότητα και την ομοιομορφία της επιφάνειας των δοκιμίων γυαλιού που χρωματίζουν.

- Για τα δείγματα γυαλιού με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και χρόνου έψησης 30 λεπτών, η αύξηση στη θερμοκρασία έψησης της χρωστικής βελτιώνει τη στιλπνότητα και την ομοιομορφία της επιφάνειας τους, επειδή μειώνεται η περιεκτικότητα του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση των χρωστικών.
- Το μπλε χρώμα των γυαλιών που χρωματίστηκαν με χρωστικές κοβαλτίου οφείλεται στη παρουσία των χημικών ενώσεων CoO και $\text{K}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$.
- Η προσθήκη χρωστικής κοβαλτίου στο γυαλί επηρεάζει την εσωτερική επιφάνεια του γυαλιού που από λεία και στιλπνή γίνεται ανομοιογενείς και παρουσιάζονται πόροι, λόγω της παρουσίας ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση της χρωστικής.
- Η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη του δοκιμίου γυαλιού με προσθήκη χρωστικής αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και χρόνου έψησης 30 min αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης της χρωστικής, μάλλον επειδή μειώνεται η ποσότητα Na_2CO_3 στη τελική της σύσταση και έτσι μειώνεται και η παρουσία πόρων στο γυαλί.
- Η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη του δοκιμίου γυαλιού με προσθήκη χρωστικής κοβαλτίου με χρόνο έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης 900°C, αυξάνεται καθώς μειώνεται το ποσοστό προσθήκης ανθρακικού νατρίου στην αρχική σύσταση της χρωστικής, ενδεχομένως επειδή μειώνεται η ποσότητα Na_2CO_3 στη τελική της σύσταση και έτσι μειώνεται και η παρουσία πόρων στο γυαλί.
- Η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των δοκιμίων χρωματισμένου γυαλιού με προσθήκη χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και θερμοκρασία έψησης 1000 °C δεν επηρεάζεται ουσιαστικά από το χρόνο έψησης της χρωστικής, μάλλον επειδή δεν υπάρχει διαφορά στη τελική σύσταση των χρωστικών αυτών. Η αντοχή των συγκεκριμένων δοκιμίων γυαλιών μειώνεται ελάχιστα σε σχέση με την αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη του δοκιμίου γυαλιού χωρίς χρωστική, ενδεχομένως επειδή η ποσότητα ανθρακικού νατρίου που περιέχουν στην τελική τους σύσταση δεν επαρκεί για να την επηρεάσει.
- Το ποσοστό 10% προσθήκης χρωστικής κοβαλτίου σε εποξειδική ρητίνη είναι πάρα πολύ υψηλό με αποτέλεσμα όλα τα δείγματα να έχουν μαύρο χρώμα, ενώ με μείωση του ποσοστού σε 5% και 1%

διακρίνεται το χαρακτηριστικό χρώμα της χρωστικής που προστέθηκε.

- Η προσθήκη 5% χρωστικής αρχικής σύστασης 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασίας έψησης 1000°C και χρόνου έψησης 30 min στην εποξειδική ρητίνη αύξησε τη φαινομενική σκληρότητα της εποξειδικής ρητίνης κατά 3,3% και αποτελεί το μέγιστο ποσοστό προσθήκης της συγκεκριμένης χρωστικής που επιδρά ευνοϊκά στη φαινομενική της σκληρότητα.
- Η προσθήκη της χρωστικής με αρχική σύσταση 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και χρόνου έψησης 30 min και θερμοκρασία έψησης στους 800°C αύξησε τη φαινομενική σκληρότητα κατά 26.7% της εποξειδικής ρητίνης, στην οποία προστέθηκε με ποσοστό προσθήκης 10%, μάλλον λόγω καλής διασποράς της χρωστικής.
- Η φαινομενική σκληρότητα της χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης με χρωστική αρχικής σύστασης 50% CaSiO_3 +50% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 και χρόνου έψησης 30 min δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία έψησης της χρωστικής αλλά ενδεχομένως από το μέγεθος και την διασπορά των κόκκων της χρωστικής σε αυτήν.
- Η φαινομενική σκληρότητα της χρωματισμένης εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη χρωστικής με 10% Co_3O_4 , θερμοκρασία έψησης στους 900 °C και χρόνο έψησης τα 30 min δεν εξαρτάται από την αρχική σύσταση της χρωστικής αλλά μάλλον από το μέγεθος και την διασπορά των κόκκων της χρωστικής στο δείγμα της εποξειδικής ρητίνης.
- Η προσθήκη 10% χρωστικής με αρχική σύσταση 90% CaSiO_3 +10% Na_2CO_3 +10% Co_3O_4 , θερμοκρασία έψησης με χρόνο έψησης 60 λεπτά αύξησε τη φαινομενική σκληρότητα του δείγματος εποξειδικής στο οποίο προστέθηκε κατά 158%, μάλλον λόγω καλής διασποράς της χρωστικής.

Σύμφωνα με τα παραπάνω συμπεράσματα και λόγω του αισθητικού αποτελέσματος των χρωματισμένων δειγμάτων, τα πιγμένα βάσεως βολλαστονίτη και προσθήκης 10% Co_3O_4 , κρίνονται κατάλληλα για την εφαρμογή τους σε επικαλυπτικά χρώματα, γυαλί και εποξειδική ρητίνη.

11.3. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΒΑΣΕΩΣ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ ΣΕ ΔΙΑΦΑΝΕΣ ΣΜΑΛΤΟ, ΓΑΛΑΚΤΕΡΟ ΣΜΑΛΤΟ, ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΚΑΙ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων για το χρωματισμό του διαφανούς σμάλτου και τη συζήτηση των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι:

- Με αύξηση του ποσοστού προσθήκης χρωστικής, βάσεως βολλαστονίτη και χρωμίου, στο σμάλτο από 20% σε 35%, το χρώμα που αποκτά το σμάλτο γίνεται πιο έντονο και πιο σκούρο, εφόσον αυξάνεται το ποσοστό του χρωμοφόρου ιόντος Cr⁺.
- Οι χρωστικές που παρήχθησαν στην συγκεκριμένη εργασία είναι ικανές να προσδώσουν στο συγκεκριμένο σμάλτο διάφορα χρώματα όπως μπλε, πράσινο και το χρώμα του σάπιου μήλου.
- Η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των δοκιμίων χρωματισμένου σμάλτου μολύβδου (διαφανούς) δεν εξαρτάται από το χρωμοφόρο ιόν της κάθε χρωστικής αλλά από την ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση της κάθε χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε.
- Για μικρότερο ποσοστό προσθήκης χρωστικής η αντοχή του χρωματισμένου σμάλτου μολύβδου σε σημειακή σύνθλιψη αυξάνει μάλλον λόγω της μείωσης της ποσότητας ανθρακικού νατρίου.

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων για το χρωματισμό του γαλακτερού σμάλτου και τη συζήτηση των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι:

- Οι χρωστικές που παρήχθησαν στην συγκεκριμένη εργασία είναι ικανές να προσδώσουν στο γαλακτερό σμάλτο διάφορα χρώματα όπως μπλε, πράσινο και ροζ.
- Λόγω της ύπαρξης στη σύσταση του σμάλτου οξειδίου του μολυβδαινίου και οξειδίου του ψευδαργύρου, που είναι και τα δύο λευκά, τα χρώματα των χρωματισμένων σμάλτων είναι απαλά και γαλακτερά.
- Η αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη των δοκιμίων χρωματισμένου σμάλτου μολυβδαινίου (γαλακτερό) δεν εξαρτάται από το χρωμοφόρο ιόν της κάθε χρωστικής αλλά από την ποσότητα του ανθρακικού νατρίου στη τελική σύσταση της κάθε χρωστικής, και η οποία μειώνει την αντοχή σε σημειακή σύνθλιψη του σμάλτου.

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων για το χρωματισμό του πολυαιθυλενίου και του πολυπροπυλενίου και τη συζήτηση των

αποτελεσμάτων προκύπτει ότι οι χρωστικές βάσεως βολλαστονίτη που παρήχθησαν στη συγκεκριμένη εργασία είναι ικανές να χρωματίσουν τα πολυμερή και επίσης ότι η προσθήκη βολλαστονίτη δεν επηρεάζει ουσιαστικά την αντοχή των πολυμερών σε κάμψη και την αντοχή τους σε διάτμηση, όμως η προσθήκη 20% w/w χρωστικής μειώνει την αντοχή τους ενδεχομένως λόγω επίδρασης στη δομή τους.

12. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Στη συνέχεια αναφέρονται ορισμένες προτάσεις που θα μπορούσαν να αποτελέσουν αφετηρία για περαιτέρω έρευνα:

- Να μελετηθεί η επίδραση διάφορων ποσοστών προσθήκης, μεγαλύτερων ή μικρότερων, των χρωστικών που παρασκευάστηκαν, στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του γυαλιού, των σμάλτων, της εποξειδικής ρητίνης και των πολυμερών.
- Να μελετηθεί πιο εκτεταμένα η επίδραση της προσθήκης των χρωστικών στα σμάλτα και στα πολυμερή.
- Να πραγματοποιηθεί η προσθήκη των χρωστικών σε χαρτί.
- Να γίνει εφαρμογή της νέας μεθόδου παραγωγής ανόργανων χρωστικών άλλων χρωμάτων, π.χ. οξειδίων εκτός Cr,Co και Mn, να πραγματοποιηθεί η προσθήκη των χρωστικών αυτών σε γυαλί, σμάλτο, πολυμερή και να μελετηθεί η επίδραση τους στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των υλικών.
- Να μεταφερθούν τα δεδομένα της παρούσας έρευνας σε βιομηχανική κλίμακα και να μελετηθούν τυχόν προβλήματα που θα προκύψουν από αυτή την αναγωγή.
- Να ερευνηθεί το περιβαλλοντικό και οικονομικό όφελος από τη μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας, από τη χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών και από τη χρήση φυσικών πόρων της Ελλάδος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου: <http://leeuniversal.blogspot.com/2007/05/red-pigment-red-ochre-red-earths.html>
- [2] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου: <http://astrophil.us/projects/IT130/review2.html>
- [3] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου: <http://justglobes.blogspot.com/2011/02/gemstone-globe-materials.html>
- [4] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.medusa-art.com/an-egyptian-ushabti-for-nes-mut-nebet-isheru.html>
- [5] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.exceptionalminerals.com/halloffame4.htm>
- [6] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου: <http://wirednewyork.com/landmarks/liberty/>
- [7] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.autosblogusa.com/page/283/>
- [8] Gunter Buxbaum, Gerhard Pfaff, "Industrial Inorganic Pigments", Wiley-VCH, Germany, 2005, p. 7-8.
- [9] Gallina G. Xanthopoulou, "Inorganic Pigments", The American Ceramic Society Bulletin, July 1998, από την σελίδα του Διαδικτύου: www.ceramicbulletin.org
- [10] S.G.Tumanov, "Synthesis of ceramics paints, Moscow", 1956, p. 200
- [11] "Μεταλλειολογικά Μεταλλουργικά Χρονικά", Πανελλήνιος Σύλλογος Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Τόμος 7, Τεύχος 1, Ιαν-Δεκ 1997.
- [12] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/recipe/egyptblue.html>
- [13] H. Jaksch, W. Seipel, K. L. Weiner, A. El Goresy, Naturwissenschaften, "Egyptian Blue-Cuprorivaite: A window to Ancient Egyptian Technology", Springer-Verlag, 1983, p. 525.
- [14] G. A. Mazzocchin, D. Rudello, C. Bragato, F. Agnoli, "A short note on Egyptian Blue", Journal of Cultural Heritage, 2004, p. 129.
- [15] G. A. Mazzocchin, D. Rudello, C. Bragato, F. Agnoli, "A short note on Egyptian Blue", Journal of Cultural Heritage, 2004, p. 526
- [16] Tite, M.S., Bimson, M. & Cowell, M.R. (1987). "The technology of Egyptian blue". In M. Bimson & I.C. Freestone. Early Vitreous

- materials. British Museum occasional paper 56. London: British Museum. [ISBN 0-86159-056-2](#)
- [17] G. A. Mazzocchin, D. Rudello, C. Bragato, F. Agnoli, "A short note on Egyptian Blue", Journal of Cultural Heritage, 2004, p. 129-134
- [18] SpecialChem S.A., "Weather Stability", Color Handbook, Coatings & Inks Formulation, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=weatherstab>
- [19] SpecialChem S.A., "Heat Resistance", Color Handbook, Coatings & Inks Formulation, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=heatresist>
- [20] SpecialChem S.A., "Light Fastness", Color Handbook, Coatings & Inks Formulation, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.handprint.com/HP/WCL/pigmt3.html#lightfastness>
- [21] SpecialChem S.A., "Transparency", Color Handbook, Coatings & Inks Formulation, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=transparency>
- [22] SpecialChem S.A., "Color Strength", Color Handbook, Coatings & Inks Formulation, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=colorstrength>
- [23] Paulette Rossi, "The Hiding Power of Quality Paint", in Northwest Renovation Magazine, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://nwrenovation.com/painting-articles/the-hiding-power-of-quality-paint/>
- [24] SpecialChem S.A., "Opacity", Color Handbook, Coatings & Inks Formulation, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=opacity>
- [25] SpecialChem S.A., "Dispercisty", Color Handbook, Coatings & Inks Formulation, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color/index.aspx?id=dispersion>
- [26] N. Matsukawa, "What is pigments", Copyright(C)1999-2002 Norihiro Matsukawa, από την σελίδα του Διαδικτύου: http://www.cad-red.com/mt/b_pig.html
- [27] Pera Innovation Network, "Testing Paints Before Application", 2011, από την σελίδα του Διαδικτύου: http://www.pra-world.com/technical_services/laboratory/testing/in_can

- [28] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου:
<http://yourtechttopics.webs.com/apps/photos/photo?photoid=97656059>
- [29] R. Zallen, "The Physics of Amorphous Solids", JOHN WILEY & SONS, INC., Virginia, 1998, p. 3
- [30] Γ. Ράπτης, "Η άμορφη κατάσταση της ύλης", Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2010, σελ. 15
- [31] Χ.Π.Φτικός, "ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ", Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2003, σελ. 130-132.
- [32] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου:
<http://freefreightpotterysupply.com/glazes/glaze%20index.htm>
- [33] F. Singer, S.S. Singer, "INDUSTRIAL CERAMICS", Chapman and Hall, London, 1987, p. 201,525,532.
- [34] R.A. Eppler, "Colorants for Ceramics", in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John-Wiley & Sons, Inc., 2004, vol. 7,p. 342-345
- [35] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", Wiley Interscience, 2nd Edition, Canada, 1976, p. 364]
- [36] F. Singer, S.S. Singer, "INDUSTRIAL CERAMICS", Chapman and Hall, London, 1987, p. 560, 606, 798-799.
- [37] Ι. Σιμιτζής, "Υλικά-Μέρος Γ:Πολυμερή Υλικά", Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2005, σελ.1, 21.
- [38] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Epoxy>
- [39] Ι. Σιμιτζής, "Υλικά-Μέρος Γ:Πολυμερή Υλικά", Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2005, σελ.151-154.
- [40] The Plastic Web, "Epoxy Uses", από τη σελίδα του Διαδικτύου:
<http://www.ides.com/info/generics/13/220/Epoxy-Epoxy-Uses>
- [41] Ι. Σιμιτζής, "Υλικά-Μέρος Γ:Πολυμερή Υλικά", Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2005, σελ. 21.
- [42] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου:
http://www.tootoo.com/buy-hdpe_pellets_granulated/
- [43] Ι. Σιμιτζής, "Υλικά-Μέρος Γ:Πολυμερή Υλικά", Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2005, σελ. 124-128.
- [44] A. Malicka, L. Domka, "Structural study of Polyethylene/Montmorillonite Systems", Poland, από τη σελίδα του Διαδικτύου:
<http://www.matbase.com/material/polymers/commodity/hdpe/properties>
- [45] The Plastic Web, "Polyethylene Uses", από τη σελίδα του Διαδικτύου:

<http://www.ides.com/info/generics/27/220/Polyethylene-PE-Uses/PG/6>

- [46] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου:
<http://www.asia.ru/en/ProductInfo/483865.html>
- [47] Maier, Clive, and Teresa Calafut, "Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook", William Andrew, Inc, 1998
- [48] Karian, Harutun G., "Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites", CRC Press, 2003.
- [49] E. P. Moore, "Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications", Hanser Publishers, New York, 1996.
- [50] R.A. Charvat, "Coloring of Plastics, Fundamentals", John-Wiley and Sons, Inc, 2nd edition, Canada, 2004, p. 127-128
- [51] A. muller, "Coloring of Plastics: Fundamentals-Colorants-Preparations", Hanser Gardner Publications, Inc, Canada, 2003, p. 61-66.
- [52] R.O. Ebevele, "Polymer Science and Technology", CRC Press, 2000, p. 227-247.
- [53] J.A. Brydson, "PLASTICS METERIALS", BUTTERWORTH-HEINEMANN, 7TH Edition, 2000, p. 125, 229,261.
- [54] Rose A. Rynth, "Pigments, Paints, Polymer Coatings, Lacquers and Printing Inks"- "Volume 2. Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, Paints, Polymer Coatings, Lacquers, and Printing Inks", Edited by: Kent, James A., Springer – Verlag, New York, 2007, p. 1305-1307.
- [55] J.A. Brydson, "PLASTICS METERIALS", BUTTERWORTH-HEINEMANN, 7TH Edition, 2000, p. 149-150
- [56] I.G. Herbulot, P.C.U. Kuhlmann, "Today Mass Coloration in the Industrial Environment", LENZIGER BERICHTE, Februar 1982, 86-90.
- [57] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου:
<http://www.diytrade.com/china/4/products/4570397/Wollastonite.html>
- [58] Deer, Howie and Zussman, "Rock Forming Minerals: Single Chain Silicates", The geological society, 2nd Edition, Vol. 2A, London, 1997.
- [59] Clive H. Hare, "The Evolution of Calcium Metasilicate in Paints and Coatings", NYCO Minerals, Inc., 1997, p. 1-8
- [60] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Wollastonite>
- [61] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Wollastonite>

- [62] Buerger, M. J. (1961). "The crystal structures of wollastonite and pectolite". Proceedings of the National Academy of Sciences 47 (12): 1884–1888. [doi:10.1073/pnas.47.12.1884](https://doi.org/10.1073/pnas.47.12.1884). [JSTOR 71064](https://www.jstor.org/stable/71064).
- [63] E.S. Dana, "Dana's System of Mineralogy", 6th Edition, 1982, p. 371-373
- [64] The European Specialty Minerals Association, "Industrial Minerals – Your World is made of them-Wollastonite, από τη σελίδα του Διαδικτύου:
http://www.ima-eu.org/fileadmin/downloads/minerals/Wollastonite_fact_sheet.pdf
- [65] V.M. Pogrebenkov, M.B. Sedelnikova, "CERAMIC PIGMENTS BASED ON NATURAL MINERALS", Picnum Publishing Corporation, Vol. 59, Nos. 11-12, 2002, p. 396-399.
- [66] V.M. Pogrebenkov, M.B. Sedelnikova, V.I. Vereshchagin, "CERAMIC PIGMENTS WITH DIOPSIDE AND ANORTHITE STRUCTURES BASED ON WOLLASTONITE", Kluwer Academic/Plenum Publishers, Vol. 56, Nos, 1-2, 1999, p. 55-57.
- [67] M.B. Sedelnikova, V.M. Pogrebenkov, V.M. Nevolin, "PRODUCTION OF CERAMIC PIGMENTS BASED ON NATURAL WOLLASTONITE USING THE GEL METHOD", Springer Science+Business Media, Inc., Vol. 62, Nos. 1-2, 2005, p. 27-29.
- [68] M.B. Sedelnikova, V.M. Pogrebenkov, "PRODUCTION OF CERAMIC PIGMENTS WITH WOLLASTONITE AND DIOPSIDE STRUCTURES USING NEPHELINE SLUDGE", Springer Science+Business Media, Inc., Vol. 64, Nos. 9-10, 2007, p. 363-365.
- [69] Robert L. Virta, "Wollastonite", U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2011.
- [70] Nikos A. Arvanitidis, "Northern Greece's industrial minerals: production and environmental technology developments", Journal of Geochemical Exploration, 62, 1998, p. 217-227.
- [71] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου:
http://www.learntobrew.com/store/item/2ojhw/-_Testing/pH_Meter_-_Hanna_Checker_1.html
- [72] M. Azam, "Oil Absorption of Pigments", Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1942, 14 (7), p. 545–546.
- [73] J.V. Koleske, "Paint and Coating testing manual", Gardner-Sward Handbook, 14th Edition, 1995, chap. 28, p. 252-258.
- [74] W. Ostwald, "Foundation of a Scientific Theory of Pigments. I. The Fundamental Properties of Pigments and the Size of the Particles", Kolloid Zeitsch., 1915, 16, p. 1-4.

- [75] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου:
<http://www.uq.edu.au/nanoworld/images/equip/XRD.jpg>
- [76] Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2006, σελ. 269-273.
- [77] Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Εργαστηριακές Ασκήσεις, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2003, σελ. 21-26.
- [78] Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2006, σελ. 43-46, 89-94.
- [79] Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2006, σελ. 334.
- [80] Θ.Π. Χατζηγιάννου, Μ.Α. Κουππάρη, “Ενόργανη Ανάλυση”, Αθήνα, 2000, σελ. 229-245.
- [81] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου:
http://images.google.com/imgres?imgurl=http://www.unm.edu/~cmem/pics/research/facilities/facility_pics/SEM-5200.png&imgrefurl=http://www.unm.edu/~cmem/research/facilities/sem.htm&h=316&w=300&sz=190&hl=en&start=27&sig2=UfNo4n5vT3GouGxeOg8bXg&tbnid=RFpQs UEVoS2aM:&tbnh=117&tbnw=111&ei=scQ6SJHxNlO10gSS2ZjBDg&prev=/images%3Fq%3DSEm%26start%3D20%26gbv%3D2%26ndsp%3D20%26hl%3Den%26sa%3DN
- [82] Scoog-Holler-Nieman, Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκης, 2002.
- [83] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου:
<http://sunjsc.vn/home/home.asp?iCat=379>
- [84] Εικόνα από τη σελίδα του Διαδικτύου:
http://www.gardco.com/pages/color/spectro_color.html
- [85] J. Simitzis, L. Zoumpoulakis, S. Soulis, “Effect of composition and polyesterification catalysts on the optical properties of cured polyesters”, Polymer International, 2002, 51, p. 297-307.
- [86] G. Vekinis, V. Kilikoglou, “Mechanical Performance of Quartz-Tempered Ceramics: Part II, Hertzian Strength, Wear Resistance and Applications to Ancient Ceramics”, Archaeometry, 1998, 40, 2, p. 281-292.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α:

- ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ
 - ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Αθανασάκου Νιόβη-Σταυρούλα

Προσωπικές πληροφορίες

Κινητό: 6945597475
Ηλεκτρονικό ταχυδρομείο niovista@yahoo.gr
Υπηκοότητα Ελληνική

Επαγγελματική πείρα

Ιούλιο 2006 - Αύγουστο 2006 Βοηθός Υπεύθυνου του Χημείου (Στα πλαίσια πρακτικής άσκησης)
Έρευνα και Ανάπτυξη στην εφαρμογή νέων χρωστικών στους πλαστικούς σωλήνες
Έλεγχος ποιότητας και αντοχής πλαστικών σωλήνων
Συγγραφή εγχειριδίου ελέγχων του χημείου
Α. Γ. Πετζετάκης Α.Ε. Ελληνική Βιομηχανία Πλαστικών και Ελαστικού
Χημείο Εργοστασίου Πλαστικών και Ελαστικών

Εκπαίδευση και κατάρτιση

2009 - 2011 Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών στην «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών»
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

2002 - 2009 Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου
Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας: «Ανάπτυξη χρωστικών ουσιών χαμηλού κόστους για βιομηχανίες πολυμερών, κεραμικών, χρωμάτων και υάλων»

2002 Αποφοίτηση Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσης - Εκπαιδευτήρια Δούκα

Δημοσίευση

2010 Niovi-Stavroula Athanasakou, Galina Xanthopoulou, George Vekinis and Loukas Zoumpoulakis:
"Wollastonite Pigments", 26th Panhellenic Conference on Solid State Physics & Materials Science,
Ioannina, Greece, September 2010.

2011 Niovi-Stavroula Athanasakou, Galina Xanthopoulou, George Vekinis and Loukas Zoumpoulakis:
"Pigments on the base of Cr-Ca-Si-O and Co-Ca-Si-O systems for different applications", XI
International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, Anavyssos, Attica,
Greece, September 2011.

Βράβευση

2004 - 2005 Βραβείο Επιμέλειας και Ήθους για τη μελέτη με τίτλο «Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας» από το Κέντρο
Πρώθησης των Ηθικών και Ανθρωπιστικών Αξιών «Δημ. Ν. Κάρλος»

Επιμόρφωση

Ιούλιος 2009 Θερινό Σχολείο Προσανατολισμού και Ενημέρωσης στις τελευταίες εξελίξεις στην Έρευνα και την
Τεχνολογία. Οργανώθηκε από το Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος»

Οκτώβριος 2006 - Φεβρουάριος 2007 «Υγεία και Προληπτική Ιατρική» και
Οκτώβριος 2008 - Φεβρουάριος 2009 «Περιβαλλοντική Αγωγή και Προστασία Περιβάλλοντος»,
Ανοικτό Λαϊκό Πανεπιστήμιο του Δήμου Χολαργού

Μάρτιος 2004 30ή Επιστημονική Συνάντηση Βρυξελλών
Οργανώθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση στις Βρυξέλλες

Ατομικές δεξιότητες και ικανότητες

Μητρική γλώσσα **Ελληνική**

Άλλες γλώσσες

Αγγλικά CERTIFICATE OF PROFICIENCY IN ENGLISH

Γαλλικά DELF I, DELF II

Ισπανικά NIVEL INTERMEDIO

Γνώσεις πληροφορικής

- Microsoft Windows & Office
- Internet - Multimedia
- Χρήση προγραμμάτων MathCAD, ChemDraw, Origin, Grapher7, Crystallographica

Γνώσεις ενόργανης ανάλυσης XRD, FTIR, SEM – EDAX (με επιχρύσωση), TG - DTA, DSC, Χρωματόμετρο, Οπτικό Μικροσκόπιο, "INSTRON"-Χαρακτηρισμός Μηχανικών Ιδιοτήτων, Θερμική Κατεργασία και Εγκιβωτισμός υλικών, Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS), Κατεργασία υλικών με εργαλεία αποτελούμενα από διαμάντι

Οργανωτικές δεξιότητες και ικανότητες Συγγραφή θεατρικού έργου κατά των ναρκωτικών, οργάνωση της θεατρικής παράστασης, της θεατρικής ομάδας και των σκηνικών

Δεξιότητες και ικανότητες

- Φωνητική, Παραδοσιακός Χορός
- Snowboard, Βόλεϊ, Ιππασία, Μπάσκετ
- Ανάγνωση βιβλίων και επιστημονικών περιοδικών, Κινηματογράφος

Άδεια οδήγησης Κατηγορία Β

Συστατικές Επιστολές Διαθέσιμες εφόσον ζητηθούν

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΗ Νο1:

**Panhellenic Conference on
Solid State Physics & Materials Science**
Ioannina 26 - 29 September 2010
University of Ioannina Conference Center 'Carolos Papoulias'

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΟΑΝΝΙΝΩΝ • ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
1970 • ΣΤΑΣΙΣ

Πανεπιστήμιο

Ιοαννίνων

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΟΑΝΝΙΝΩΝ

ANTISEL
Α. ΣΕΛΕΣΙΣ ΡΟΚΑΣ S.A.

ΑΣΤΕΡΙΑΔΗΣ

ANALYTICAL SERVICES S.A.

OPTRONICS
TECHNOLOGIES S.A.

Interlab

ANELIS
ANALYTICAL SERVICES

ΚΛΟΘΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ
S.P.A.

SPECS™

ηρόκορ

ITC

ΕΘΝΙΚΗ ΤΡΑΠΕΖΑ

Poster Session 2

*Ceramics, composites,
minerals, metallic and novel
materials*



Wollastonite pigments

TUE-5
POS60

Niovi-Stavroula Athanasakou^{1*}, Galina Xanthopoulou², George Vekinis² and Loukas Zoumpoulakis¹

¹ Department of Materials Science and Engineering, School of Chemical Engineering,
National Technical University of Athens,
9 Heroon Polytechniou Str., Zografos, Athens, 157 80, Greece

² Institute of Materials Science, NCSR "Demokritos", Ag. Paraskevi, Athens, 153 10, Greece

*niovista@gmail.com

Coloured articles have always been important to humans, for aesthetic, social and practical reasons. Throughout history, dyes and pigments have been major articles of commerce between peoples. Generally, pigments are finely ground solids dispersed in a liquid for application as coatings, such as paints and inks, or for blending with other materials, such as ceramics, glazes, cosmetics and plastics, or for colouring paper, leather, textiles, cosmetics and other materials [1].

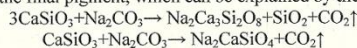
The main methods of producing pigments is calcination of mixtures of various minerals at elevated temperatures. One example of such synthesis of pigment is the Egyptian Blue. Egyptian Blue is a multi-component synthetic blue pigment that has been recorded since the Fourth Dynasty of the Old Kingdom (2600-2480 B.C.). There have been made different attempts to produce Egyptian Blue. In one of them the pigment consisting of cuprorivaite (CaCuSiO₄) with variable amounts of wollastonite (CaSiO₃), Cu-rich glass and cuprite (Cu₂O) or tenorite (CuO) was prepared by heating the copper-rich ingredient with lime and desert sand. Low melting temperatures (below 742 °C) were achieved by addition of a flux (soda, natron or plant ash). Many other attempts have been reported to produce Egyptian Blue [2,3].

In 1995 a group of scientists [4] filed a patent for the synthesis of blue inorganic pigments by mixing and heating wollastonite (CaSiO₃), sodium carbonate (Na₂CO₃) and metallic oxides, a method similar to the production of Egyptian Blue by the ancient Egyptians.

In this study we studied the production of pigments using four recipes based of wollastonite, sodium carbonate and four kinds of oxides and salts (K₂Cr₂O₇, Co₃O₄, KMnO₄ and Fe₂O₃) one for each recipe. Each of the salts or oxides gave a different colour to the sintered product. For each colour, five samples were produced containing different proportion of wollastonite and sodium carbonate as well as 10% of the oxide or salt. The samples that were produced from each sample were heated at four different temperatures (800, 900, 950, 1000) °C for 20, 30, 40 and 60 minutes. XRD, SEM, TGA and Chromatometer were used to analyse the influence of the composition and the conditions of synthesis of the pigments on their chemical and physical properties, such as weight loss, wavelength, colour intensity and resulting chemical structure. In addition, the influence of the pigments produced was examined regarding colouring capability in various paints and on the hardness of pigmented glass, epoxy resin and ceramic glaze.

XRD analysis of the products of each of the recipes above allowed the determination of the cascade of chemical reactions that take place during calcination of each mixture. The cascade is specific in each recipe and the kinetics of each of the reactions in the cascade determine many of the characteristics of the final product, especially colour intensity and stability.

Furthermore, it was found that increasing the quantity of Na₂CO₃ in the mixtures calcined resulted in decreasing of the total waste of the final pigment, which can be explained by the following reactions:



but the completeness of the reaction depends on the heating temperature during the sintering as demonstrated in Fig. 1. This finding is significant for the eventual industrial utilisation of these pigments.

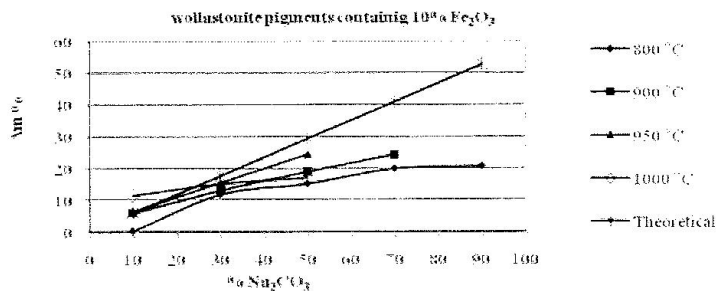


Fig. 1: Influence of temperature and Na₂CO₃ content of the pigments with 10% Fe₂O₃ in the initial batch on their weight loss during calcination.

The chromium containing wollastonite pigments and cobalt containing wollastonite pigments were mixed with epoxy resin and the influence of the pigments composition to the hardness of the epoxy resin was measured. It was found that the pigment immediately increases the hardness of the epoxy resin. The highest hardness was found for the resin that contained the pigment which consisted of 50% wollastonite and 50% sodium carbonate.

The present study has found a number of useful compositions and conditions for the synthesis of various colours of wollastonite pigments. Wollastonite pigments when added in opaque and transparent ceramic glazes, in epoxy resin, in glass, water-based paints and titanium-based paints were found to improve the properties of these materials substantially. The addition in many other polymers as well as in paper is also expected to offer similar improvements. Wollastonite pigments can therefore be recommended for industrial application with significant added value.

References:

- [1] Xanthopoulou G., Self-Propagating SHS of Inorganic Pigments, *The American Ceramic Society Bulletin*, 87 (1998).
- [2] Jaksch H., Seipel W., Weiner K.L., El Goresy A., Egyptian Blue-Cuprorivaite: A window to Ancient Egyptian Technology, *Naturwissenschaften* 70, Springer-Verlag, 525 (1983).
- [3] G. A. Mazzocchin, D. Rudello, C. Bragato, F. Agnoli, A short note on Egyptian Blue, *Journal of Cultural Heritage* 5, 129 (2004).
- [4] Baydeldinova, Chernoglazova T., Gladoun-Xanthopoulou G., Ksandopulo G.I., Patent 2245, Kazakhstan, Patent of Russia 95103880.

Wollastonite pigments

Niivi-Stavroula Athanasiadou¹, Galina Xanthopoulos², George Vekinis² and Loukas Zoumpoulakis¹

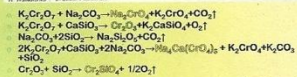
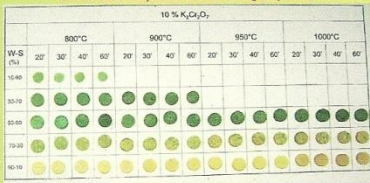
¹ Department of Materials Science and Engineering, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, 9 Heron Polytechniou Str., Zografos, Athens, 157 80, Greece

² Institute of Materials Science, NCSR "Demokritos", Ag. Paraskevi, Athens, 153 10, Greece

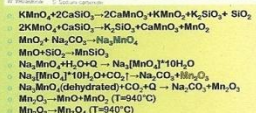
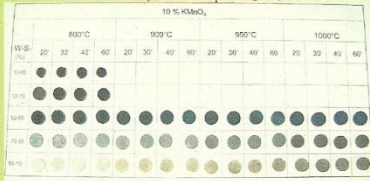
*niivist@gmail.com



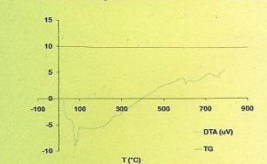
Dependence of the colour of chromium based wollastonite pigments from the initial composition and the heating temperature



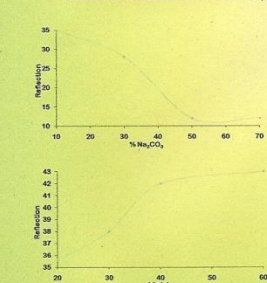
Dependence of the colour of manganese based wollastonite pigments from the initial composition and the heating temperature



TG-DTA of manganese based wollastonite pigment



Influence of the concentration of Na2CO3 and the heating duration on the reflection of the cobalt based wollastonite pigments



Conclusions

- * Influence of the composition of chromium and cobalt based wollastonite pigments on the Hertzian strength of the epoxy resin was measured. It was found that the pigment immediately increases the Hertzian strength of the epoxy resin. The highest Hertzian strength was found for the resin that contained the pigment which consisted of 50% wollastonite and 50% sodium carbonate.
- * In the present research was studied the influence of different parameters on colour formation of the wollastonite pigments.
- * The wollastonite pigments when added in opaque and transparent ceramic glazes, in epoxy resin, in glass, water-based paints and titanium-based paints were found to improve the properties of these materials substantially. The addition in many other polymers as well as in paper is also expected to offer similar improvements.
- * Wollastonite pigments can therefore be recommended for industrial application with significant added value.

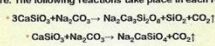
* Coloured articles have always been important to humans, for aesthetic, social and practical reasons. Throughout history, dyes and pigments have been major articles of commerce between peoples. Generally, pigments are finely ground solids dispersed in a liquid for application as coatings, such as paints and inks, or for blending with other materials, such as ceramics, glazes, cosmetics and plastics, or for colouring paper, leather, textiles, cosmetics and other materials [1].

* The main methods of producing pigments is calcination of mixtures of various minerals at elevated temperatures. One example of such synthesis of pigment is the Egyptian Blue. Egyptian Blue is a multi-component synthetic blue pigment that has been recorded since the Fourth Dynasty of the Old Kingdom (2600-2400 B.C.). There have been made different attempts to produce Egyptian Blue. In one of them the pigment consisting of cuprorivaite (CaCuSiO₄) with variable amounts of wollastonite (CaSiO₃), Cu-rich glass and cuprite (Cu₂O) or tenorite (CuO) was prepared by heating the copper-rich ingredient with lime and desert sand. Low melting temperatures (below 742 °C) were achieved by addition of a flux (soda, natron or plant ash). Many other attempts have been reported to produce Egyptian Blue [2,3].

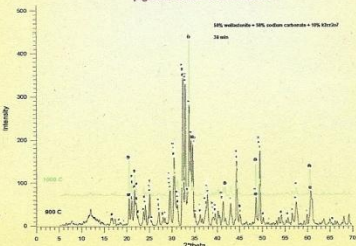
* In 1995 a group of scientists [4] filed a patent for the synthesis of blue inorganic pigments by mixing and heating wollastonite (CaSiO₃), sodium carbonate (Na₂CO₃) and metallic oxides, a method similar to the production of Egyptian Blue by the ancient Egyptians.

* In this study we studied the production of pigments using four recipes based of wollastonite, sodium carbonate and four kinds of oxides and salts (K₂Cr₂O₇, Cu₂O, KMnO₄ and Fe₂O₃) one for each recipe. Each of the salts or oxides gave a different colour to the sintered product. For each colour, five samples were produced containing different proportion of wollastonite and sodium carbonate as well as 10% of the oxide or salt. The samples that were produced from each sample were heated at four different temperatures (800, 900, 950, 1000) °C for 20, 30, 40 and 60 minutes. XRD, SEM, TGA and Chromatometer were used to analyse the influence of the composition and the conditions of synthesis of the pigments on their chemical and physical properties, such as weight loss, wavelength, reflection and resulting chemical structure.

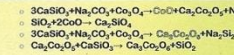
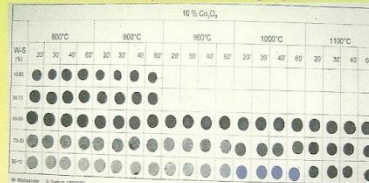
XRD analysis of the products of each of the recipes allowed the determination of the cascade of chemical reactions that take place during calcination of each mixture. The following reactions take place in each recipe:



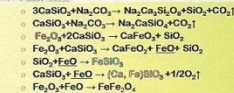
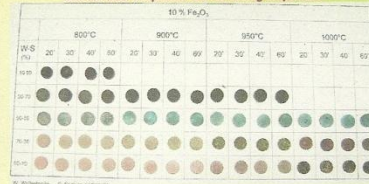
X-ray diffraction spectrum of the Chromium containing wollastonite pigment at 800 °C and 1000 °C



Dependence of the colour of iron based wollastonite pigments from the initial composition and the heating temperature



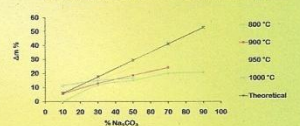
Dependence of the colour of chromium based wollastonite pigments from the initial composition and the heating temperature



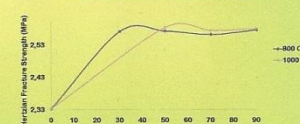
Microstructure of the iron based wollastonite pigment by SEM analysis



Influence of the concentration of Na2CO3 in the initial batch on the weight loss of iron based wollastonite pigments



Hertzian fracture strength of the samples of epoxy resin with chromium containing wollastonite pigments



References

- [1] Xanthopoulos G., Self-Propagating SHS of Inorganic Pigments, The American Ceramic Society Bulletin, 87 (1998).
- [2] Jabich H., Siegel W., Weimer K.L., El Goresy A., Egyptian Blue-Cuprorivaite: A window to Ancient Egyptian Technology, Naturwissenschaften 70, Springer-Verlag, 325 (1983).
- [3] G. A. Masrrouch, D. Rubčić, D. Bragato, F. Agnoli, A short note on Egyptian Blue, Journal of Cultural Heritage 5, 129 (2004).
- [4] Egyptolovna, Chernogolova T., Gladkov-Xanthopoulos G., Kazandziska G.I., Patent 2245 Kazakhstan, Patent of Russia 95103880.

Wollastonite pigments applied to:



XI International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis

SHS 2011



DEMOKRITOS
National Centre for
Scientific Research
GREECE

5 - 9 September 2011
Anavyssos, Attica, Greece
EDEN BEACH Resort Hotel
shs2011@ims.demokritos.gr



ISMAN
Institute of Structural
Macrokinetics and
Materials Science
RUSSIA

web.ims.demokritos.gr/SHS2011

Pigments on the base of Cr-Ca-Si-O and Co-Ca-Si-O systems for different applications

N.-S. Athanasakou¹, G. Xanthopoulou^{2*}, G. Vekinis² and L. Zoumpoulakis¹

¹ Department of Materials Science and Engineering, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, 9 Heroon Polytechniou Str., Zografos, Athens, 157 80, Greece

² Institute of Materials Science, NCSR "Demokritos", Ag. Paraskevi, Athens, 153 10, Greece

* gxantho@ims.demokritos.gr

The traditional production of pigments is a time-consuming and often energy consuming process. In many cases, especially when bright, stable colors are needed for use in ceramic glazes or porcelain, processing can take place over many hours, even days at high temperatures that, in the case of cobalt blues, can approach 1450-1500°C. This results in the gradual reaction between the compounds through atomic diffusion. There are usually multiple production stages: mixing of the components extended milling (300 h wet milling is not unusual) and fine milling to obtain the necessary grain size and distribution. These conditions are decisive in determining the final cost of pigments, which thus, can vary by almost an order of magnitude. [1]

The use of non-traditional material and non-traditional method for the synthesis of pigments would make it possible to substantially reduce their production cost. There are new methods including self-propagating high-temperature synthesis used to produce ceramic pigments from chemically pure raw materials. Pigments based on wollastonite CaSiO_3 , in which Ca^{2+} is the effective cation have been found effective. These pigments are low-melting but sufficiently resistant to the dissolving effect of glazes and can be used to obtain overglaze paints and colored glazes. [2, 3]

The production of inorganic pigments using low-cost line production and low-cost raw materials, which can be found in Northern Greece [4] and the influence of the initial batch, firing time and temperature of the pigments on the mechanical properties of the plastic and ceramic materials, in which they were added, were studied in this work.

Using non-traditional raw materials, which reduced the firing temperature and firing time of the production of inorganic pigments, three recipes based of wollastonite, sodium carbonate and three kinds of oxides and salts ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Co_3O_4 and KMnO_4) one for each recipe, were produced. Each of the salts or oxides gave a different colour

to the sintered product. For each colour, pill-shaped samples were produced containing different proportion of wollastonite and sodium carbonate as well as 10% of the oxide or salt. The samples that were produced from the sample that contained Cr were heated at three different temperatures [(800, 900, 1000) °C] for 30 minutes and those containing Co were heated at four different temperatures (800, 900, 950, 1000) °C for 30 minutes and specific those at 1000 °C for 20, 30, 40 and 60 minutes. The sample containing manganese was sintered at 900 °C for 30 minutes. XRD and SEM were used to analyse the influence of the initial composition and the conditions of synthesis of the pigments on their chemical and physical properties, such as grain size and resulting chemical structure. Cover power and oil absorption were also examined. In addition, the influence of the pigments produced was examined regarding colouring capability in various paints, on the Hertzian Fracture Strength of pigmented glass and ceramic glaze, on the effective hardness of pigmented epoxy resin and on bending strength and shear strength of pigmented polyethylene and polypropylene.

By oil absorption analysis of the pigments above, it was found that increasing the quantity of Na_2CO_3 in the mixtures calcined, resulted in decreasing the capacity of absorbing oil of the final pigment as demonstrated in Fig.1. Furthermore it was found that the covering power of the pigments produced was stable and did not depend on the sintering temperature, time or composition of the pigments.

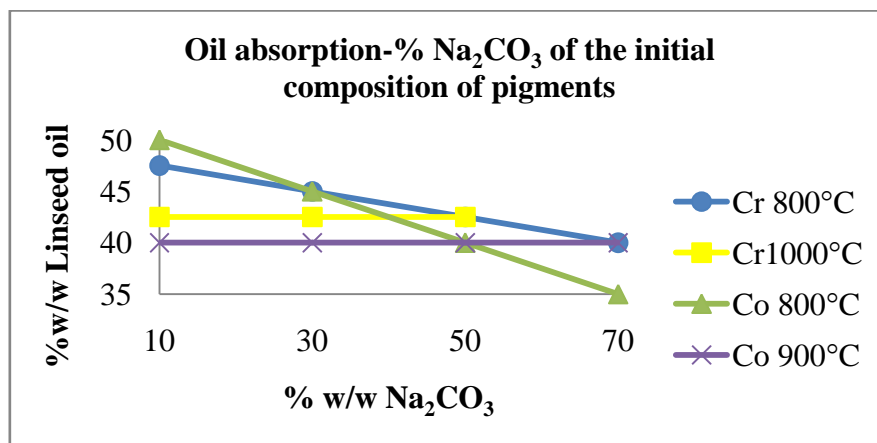


Fig. 1: Influence of temperature and Na_2CO_3 content of the pigments in the initial batch on their oil absorption.

Using the SHS method, pigments were synthesized on the base of wollastonite with the addition of Co^+ , Cr^{r+} , Mn^+ , Fe^+ containing oxide and salts. Coloring ions were added to different lattices structure of spinel and mixed oxides: Ca-Si-O, Al-Ca-O,

Ca-Mg-O, Ca-Ti-O, Al-Mg-O and Mg-Ca-O. SHS pigments were added in polypropylene and epoxy resin and the effective hardness was studied and compared to the other pigments produced, as demonstrated in Fig.2.

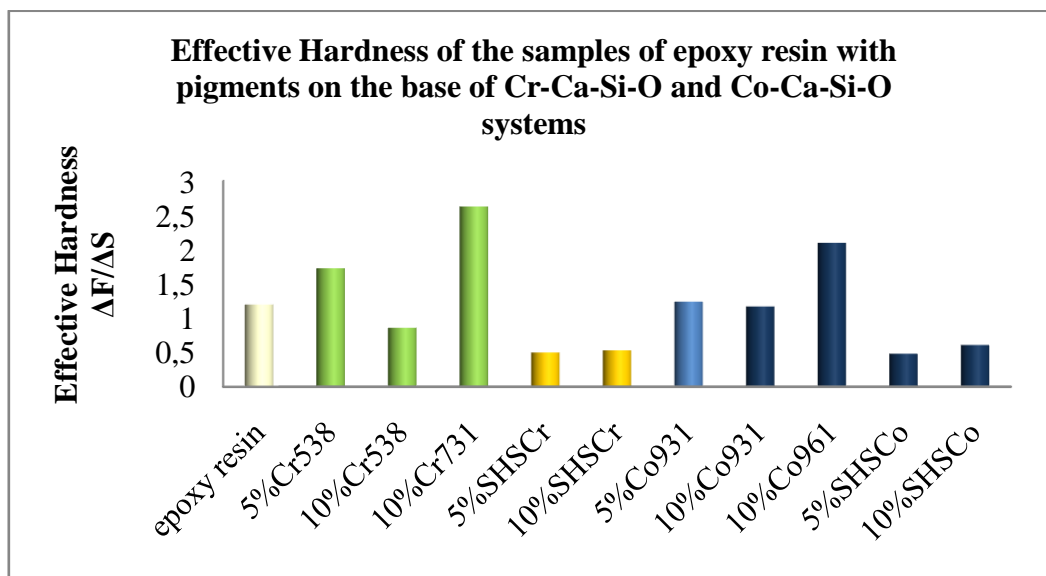


Fig.2: Influence of type of pigments and content of pigments on the effective hardness of pigmented epoxy resin samples.

Wollastonite pigments were found suitable for industrial application in glass, in opaque and transparent ceramic glazes, in epoxy resin, in PP and PE and in water-based paints and oil-based paints.

REFERENCES

- [1] Xanthopoulou G., Self-Propagating SHS of Inorganic Pigments, The American Ceramic Society Bulletin, 87 (1998).
- [2] Pogrebenkov V.M. and Sede'lnikova M.B., Ceramic Pigments Based on Natural Minerals, Picnum Publishing Corporation, Glass and Ceramics, 59, Nos. 11-12, 396 (2002).
- [3] Sede'lnikova M.B., Pogrebenkov V.M. and Nevolin V.M., Production of Ceramic Pigments Based on Natural Wollastonite Using the Gel Method, Springer Science + Business Media, Inc., Glass and Ceramics, 62, Nos. 1-2, 27 (2005).
- [4] Arvanitidis N., Northern Greece's Industrial Minerals: Production and Environmental Technology Developments, Elsevier Science B.V., Journal of Geochemical Exploration, 62, 217 (1998).