



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ:

ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΗΓΝΕΝΩΝ  
ΑΚΡΥΛΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ**

---

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΑΡΟΥΣΩ ΜΑΡΙΑ ΚΑΡΕΛΙΩΤΗ**

Διπλωματούχος Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Ευαγγελία Παυλάτου

Αθήνα

Οκτώβριος 2019



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ:

ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΗΓΝΕΝΩΝ  
ΑΚΡΥΛΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ**

---

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΑΡΟΥΣΩ ΜΑΡΙΑ ΚΑΡΕΛΙΩΤΗ**

(Α.Μ.: 51117014)

Διπλωματούχος Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Ευαγγελία Παυλάτου

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Ευαγγελία Παυλάτου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Δημήτριος Μανωλάκος, Καθηγητής ΕΜΠ

Σταματίνα Βουγιούκα, Επίκ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα

Οκτώβριος 2019

# Περίληψη

---

Η νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη η οποία ασχολείται με την κατασκευή και την εφαρμογή υλικών με μέγεθος μέχρι 100nm. Τα τελευταία χρόνια τα νανοϋλικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε μια σειρά διαδικασιών που περιλαμβάνουν την επιστήμη υλικών, τη γεωργία, τη βιομηχανία τροφίμων, τα καλλυντικά, τις ιατρικές και διαγνωστικές εφαρμογές [1-3]. Ορισμένα από τα νανοϋλικά έχουν δείξει αξιοσημείωτη αντιβακτηριδιακή δράση σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση, υδροφοβία καθώς επίσης και αντοχή στη διάβρωση και την υπεριώδη ακτινοβολία [4].

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μετατροπή των χαμηλού κόστους εμπορικών λευκών ακρυλικών χρωμάτων σε ακρυλικά χρώματα με προηγμένες φυσικοχημικές ιδιότητες. Για το σκοπό αυτό παρήχθησαν νανοσωματίδια ZnO σε μορφή συστήματος διασποράς (πρόσθετο) προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα σε δέκα εμπορικά, χαμηλού κόστους, ακρυλικά χρώματα.

Τα παραγόμενα νανοσωματίδια ZnO χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD), τη δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) και την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Ακολούθησε ανάμιξη των νανοσωματιδίων με τα δέκα ακρυλικά χρώματα. Τα χρώματα αυτά με ή χωρίς ενσωματωμένα νανοσωματίδια χρησιμοποιήθηκαν για την επικάλυψη 204 δοκιμίων. Τα επικαλυμμένα δοκίμια υποβλήθηκαν σε μετρήσεις γωνίας επαφής επιφάνειας – σταγόνας, υδατοαπορρόφησης και αντοχής σε διαβρωτικό περιβάλλον. Βάσει των αποτελεσμάτων των μετρήσεων συμπεραίνεται ότι με την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων ZnO σε ακρυλικά χρώματα επικάλυψης τσιμεντένιων επιφανειών είναι δυνατή η επίτευξη μικρότερης υδατοαπορρόφησης κατά ~3.5% συγκριτικά με την υδατοαπορρόφηση που δίνουν αντίστοιχες επικαλύψεις ακρυλικών χρωμάτων που δεν φέρουν ενσωματωμένο πρόσθετο. Αντίστοιχα, ακρυλικά χρώματα με ενσωματωμένο πρόσθετο έδωσαν μικρότερη απορρόφηση νερού κατά ~5.5% συγκριτικά με την απορρόφηση τσιμεντένιου δοκιμίου χωρίς καμία επικάλυψη (blank).

Προτείνεται περαιτέρω έρευνα των επικαλύψεων ακρυλικών χρωμάτων που περιέχουν πρόσθετο νανοσωματιδίων ZnO όσον αφορά την αντοχή τους σε διαβρωτικό περιβάλλον, καθώς και η μελέτη της αντιμικροβιακής τους δράσης.

# Abstract

---

Nanotechnology is the science that deals with the construction and application of materials up to 100 nm in size. In recent years, nanomaterials have been widely used in a number of processes including materials science, agriculture, food industry, cosmetics, medical and diagnostic applications [1-3]. Some nanomaterials have shown remarkable antibacterial activity at very low concentration, hydrophobicity as well as resistance to corrosion and ultraviolet radiation [4].

This work's purpose is the conversion of low cost commercial acrylic paints into acrylic paints with advanced physicochemical properties. For this purpose, ZnO nanoparticles - in the form of suspension - were produced to be used as additives in ten commercial, low-cost, acrylic paints. The produced ZnO nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), dynamic light scattering (DLS) and scanning electron microscopy (SEM). The mixing of the nanoparticles with ten commercial dyes was followed. These dyes with or without embedded nanoparticles were used to coat 204 cement samples. The coated specimens were subjected to contact angle, water absorption and corrosion resistance measurements.

Based on the results of the measurements it is concluded that the incorporation of ZnO nanoparticles into acrylic cementitious coatings can achieve ~ 3.5% lower water absorption compared to the water absorption of corresponding acrylic coatings without incorporated ZnO nanoparticles. Correspondingly, these acrylic paints with embedded additive gave less water absorption up to ~ 5.5% compared to cementitious specimen without any coating (blank).

As a future study it is suggested further investigation of acrylic paint coatings containing additive ZnO nanoparticles on their resistance to corrosive environment, as well as study of their antimicrobial activity.

# Ευχαριστίες

---

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια του Τομέα Χημικών Επιστημών του ΕΜΠ, κα Ευαγγελία Παυλάτου ως επιβλέπουσα αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας, για την ευκαιρία αυτή που μου έδωσε ώστε να είναι δυνατή η συμμετοχή μου στην έρευνα που τελεί εν εξελίξει τα τελευταία χρόνια στον τομέα των νανοϋλικών.

Εν συνεχεία, ευχαριστώ ιδιαίτερος τον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτρη Τσούκληρη για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του καθ' όλη την εκπόνηση της πειραματικής διαδικασίας και συνολικά διεξαγωγής της εργασίας αυτής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλη την επιστημονική ομάδα της καθηγήτριας Ευαγγελίας Παυλάτου, για την πολύτιμη βοήθειά και καθοδήγηση τους κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων που πραγματοποίησα.

Ευχαριστώ θερμά την κα Ελένη Ευθυμιάδου, επίκουρη καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας στο ΕΚΠΑ, και ερευνήτρια του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για τη συμβολή της στις πειραματικές διαδικασίες της εν προκειμένω εργασίας.

# Περιεχόμενα

---

Περίληψη.....	2
Abstract .....	3
Ευχαριστίες.....	4
Εισαγωγή.....	1
Σκοπός.....	2
1 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Χρώματα.....	3
1.1 Εισαγωγή στα χρώματα.....	3
1.2 Σύνθεση χρωμάτων.....	4
1.3 Υδατοδιαλυτά χρώματα .....	5
2 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Νανοχρώματα & Νανοεπικαλύψεις .....	7
2.1 Εισαγωγή.....	7
2.2 Εφαρμογές.....	9
3 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO).....	12
3.1 Εισαγωγή.....	12
3.2 Εφαρμογές του ZnO.....	13
3.3 Νανοςωματίδια ZnO.....	14
3.3.1 Σύνθεση νανοςωματιδίων (NPs) ZnO .....	14
3.3.2 Εφαρμογές νανοςωματιδίων (NPs) ZnO .....	16
3.4 Κρυσταλλική δομή ZnO.....	19
4 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού .....	22
4.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD) .....	22
4.2 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS) .....	23
4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	24
5 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Πειραματική διαδικασία .....	26
5.1 Πορεία πειραματικής διαδικασίας .....	26
5.2 1 <sup>ο</sup> Πειραματικό Στάδιο: Σύνθεση και εφαρμογή νανοςωματιδίων ZnO περιεκτικότητας 2% w/w. ....	27
5.2.1 Σύνθεση νανοςωματιδίων 1 <sup>ου</sup> σταδίου .....	27
5.2.2 Επικάλυψη δοκιμών τσιμέντου 1 <sup>ου</sup> σταδίου.....	29

5.2.3	Μέτρηση υδατοαπορρόφησης 1 <sup>ου</sup> σταδίου .....	33
5.2.4	Μέτρηση γωνίας επαφής επιφάνειας – σταγόνας (Contact Angle) 1 <sup>ου</sup> σταδίου .....	49
5.2.5	Μέτρηση αντοχής των επικαλύψεων σε διαβρωτικό περιβάλλον .....	53
5.3	2 <sup>ο</sup> Πειραματικό Στάδιο – Σύνθεση και εφαρμογή νανοσωματιδίων ZnO περιεκτικότητας 12% w/w .....	57
5.3.1	Σύνθεση νανοσωματιδίων 2 <sup>ου</sup> σταδίου .....	57
5.3.2	Επικάλυψη δοκιμίων τσιμέντου 2 <sup>ου</sup> σταδίου.....	59
5.3.3	Μέτρηση υδατοαπορρόφησης 2 <sup>ου</sup> σταδίου .....	61
5.3.4	Σχολιασμός αποτελεσμάτων υδατοαπορρόφησης 2 <sup>ου</sup> σταδίου .....	63
5.3.5	Μέτρηση γωνίας επαφής επιφάνειας – σταγόνας (Contact Angle) 2 <sup>ου</sup> σταδίου .....	67
5.4	Σύγκριση αποτελεσμάτων 1 <sup>ου</sup> και 2 <sup>ου</sup> πειραματικού σταδίου .....	68
5.4.1	Αποτελέσματα υδατοαπορρόφησης.....	68
5.4.2	Αποτελέσματα μέτρησης γωνιών επαφής επιφάνειας - σταγόνας.....	74
6 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο:	Χαρακτηρισμός NPs ZnO.....	76
6.1	Περίθλαση ακτίνων –X (XRD) .....	76
6.1.1	Χαρακτηρισμός XRD 1 <sup>ου</sup> σταδίου.....	76
6.1.2	Χαρακτηρισμός XRD 2 <sup>ου</sup> σταδίου.....	78
6.2	Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS) .....	79
6.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) .....	81
7 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο:	Συμπεράσματα .....	83
8 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο:	Μελλοντικές προτάσεις .....	86
	Βιβλιογραφία .....	87

# Εισαγωγή

---

Τα νανοσωματίδια των ημιαγωγών έχουν κεντρίσει το επιστημονικό ενδιαφέρον τα πρόσφατα χρόνια εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους όπως είναι η μεγάλη ενεργή επιφάνεια, ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες. Η μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο δικαιολογεί τις μοναδικές ιδιότητες (ως καταλύτη) των νανοσωματιδίων (NPs) <sup>[5,8]</sup>. Τα νανοδομημένα οξειδία μετάλλων αποτελούν σημαντική κατηγορία ημιαγωγών. Μεταξύ των διαφόρων ημιαγώγιμων και φωτοκαταλυτικών οξειδίων, το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) έχει ένα εγγενές ενεργειακό διάκενο ευρείας ζώνης με ενεργειακό χάσμα 3.37eV και υψηλή ενέργεια δέσμησης εξιτονίου, 60 meV, σε θερμοκρασία δωματίου. Έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά για τις καταλυτικές, ηλεκτρικές, ηλεκτρονικές, οπτικές, δερματολογικές, αντιβακτηριακές και φωτοχημικές ιδιότητές του <sup>[6-7]</sup>. Τα νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου αποτελούν σημαντική πρώτη ύλη για πολλές εφαρμογές. Η εφαρμογή νανοσωματιδίων στις διαδικασίες παραγωγής εμπορικών προϊόντων έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια λόγω των μοναδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Με την αύξηση του όγκου των εμπορικών νανοσωματιδίων που απελευθερώνονται στη φύση, η εξέλιξή τους καθώς και οι επιπτώσεις τους στο οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία προκαλούν αυξανόμενη ανησυχία. Τα εμπορικά διαθέσιμα νανοσωματίδια, TiO<sub>2</sub>, ZnO, SiO<sub>2</sub>, σε μορφή σε υδατικών διαλυμάτων, συσσωματώνονται γρήγορα σε μικρο -σωματίδια, με αποτέλεσμα να μην αποτελούν απειλή για την ανθρώπινη υγεία<sup>[9]</sup>.



## Σκοπός

---

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μετατροπή των χαμηλού κόστους εμπορικών ακρυλικών χρωμάτων σε ακρυλικά χρώματα με προηγμένες φυσικοχημικές ιδιότητες. Για τον σκοπό αυτό παρήχθησαν νανοσωματίδια ZnO σε μορφή συστήματος διασποράς προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετο σε εμπορικά χαμηλού κόστους ακρυλικά χρώματα.

Τα παραγόμενα νανοσωματίδια ZnO χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD), τη δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) και την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Ακολούθησε ανάμιξη με τα εμπορικά χρώματα και βαφή τσιμεντένιων δοκιμίων. Τέλος, ακολούθησαν μετρήσεις γωνίας επαφής, και υδατοαπορρόφησης.

# 1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Χρώματα

---

## 1.1 Εισαγωγή στα χρώματα

Τα χρώματα και οι επικαλύψεις (coatings) συναντώνται υπό μορφή υγρού, πάστας ή σκόνης. Η εφαρμογή τους στις επιφάνειες επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους. Με το πέρας της εφαρμογής τους, δημιουργούν μία μεμβράνη (φιλμ) η οποία προσκολλάται στην επιφάνεια του εκάστοτε υποστρώματος και ο σχηματισμός της γίνεται είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο. Ο φυσικός σχηματισμός μεμβράνης από χρώματα υγρής μορφής (υγρές επικαλύψεις) είναι γνωστός ως ξήρανση, ενώ ο σχηματιζόμενες μεμβράνες από χρώμα υπό μορφή σκόνης, είναι αποτέλεσμα διαδικασίας τήξης. Η ξήρανση συνδέεται άμεσα με την εξάτμιση των οργανικών διαλυτών ή του νερού. Επομένως ο φυσικός σχηματισμός μεμβράνης συμβαίνει μόνο στην περίπτωση που τα συστατικά της επικάλυψης (ή του χρώματος) παραμένουν στο υπόστρωμα, είναι στερεά και μη κολλώδη. Στην περίπτωση που τα συστατικά της επικάλυψης είναι σε μορφή υγρή, tacky ή πάστας, τότε ο σχηματισμός της μεμβράνης είναι χημικός. Η μετατροπή του χρώματος σε σταθερή και μη κολλώδη μεμβράνη λαμβάνει χώρα μέσω της αντίδρασης των συστατικών μεταξύ τους. Τα αντιδρώντα συστατικά συνήθως αποτελούν συστατικά του χρώματος, και η αντίδραση μπορεί να ξεκινήσει με επιβολή θερμότητας ή ακτινοβολίας στην επιφάνεια που έχει ήδη επικαλυφθεί.

Ο φυσικός και ο χημικός σχηματισμός μεμβράνης συχνά συνδυάζονται, όπως παραδείγματος χάριν, σε βαφές φούρνου οι οποίες περιέχουν διαλύτη, αρχικά ο διαλύτης εξατμίζεται και στην συνέχεια η μεμβράνη σχηματίζεται στον φούρνο.

Η κατάλληλη επιλογή χρώματος, με βάση τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά σύνθεσής του, επιτρέπει σε ιδιότητες όπως το ιξώδες, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η συμπεριφορά ξήρανσης του χρώματος να ταιριάζουν με τις συνθήκες εφαρμογής του χρώματος στο υπόστρωμα. Επιπροσθέτως, οι ιδιότητες του χρώματος προσδιορίζουν τις ιδιότητες της σχηματιζόμενης μεμβράνης, όπως στιλπνότητα, ελαστικότητα, αντοχή σε γρατζουνιές, σκληρότητα, πρόσφυση και δομή επιφάνειας. Εξίσου σημαντική είναι και η κατάσταση στην οποία βρίσκεται η επιφάνεια του υποστρώματος. Δηλαδή, το υπόστρωμα πρέπει να αποτελεί μία επιφάνεια καθαρή και απαλλαγμένη από πάσης φύσεως σκόνη και βρωμιά.

Οι επικαλύψεις είναι σημαντικό να πληρούν αρκετές και σημαντικές προϋποθέσεις όπως είναι η προστασία του υποστρώματος από τη διάβρωση, τις καιρικές συνθήκες και τις μηχανικές βλάβες. Επίσης, να έχουν διακοσμητικές λειτουργίες (αυτοκόλλητα, οικιακές συσκευές, έπιπλα) καθώς και λειτουργίες παροχής πληροφοριών (σημάδια κυκλοφορίας, πινακίδες πληροφοριών, διαφήμιση) και πολλές ακόμη συγκεκριμένες ιδιότητες. Ο όρος «επίστρωση ή επικάλυψη» είναι ένας γενικός όρος ο οποίος δηλώνει ένα υλικό που εφαρμόζεται σε μια επιφάνεια <sup>[10]</sup>.

Ο όρος «χρώμα» αφορά ένα μίγμα πιγμέντου<sup>1</sup>, συνδετικού υλικού, διαλύτη και προσθέτων <sup>[10]</sup>, ενώ ο όρος «βερνίκι» αναφέρεται σε ένα διαυγές χρώμα χωρίς πιγμέντα. <sup>[11]</sup>.

## 1.2 Σύνθεση χρωμάτων

Τα χρώματα είναι κατασκευασμένα από πολλά διαφορετικά συστατικά ανάλογα με την μέθοδο εφαρμογής τους, τις επιθυμητές ιδιότητες, το υπόστρωμα στο οποίο πρόκειται να εφαρμοσθούν καθώς και τους εκάστοτε οικολογικούς και οικονομικούς περιορισμούς. Τα συστατικά αυτά διαχωρίζονται σε πτητικά και μη πτητικά. Τα πτητικά συστατικά των χρωμάτων περιλαμβάνουν οργανικούς διαλύτες, νερό και παράγοντες συγχώνευσης <sup>[10]</sup>. Οι παράγοντες συγχώνευσης παίζουν σημαντικό ρόλο στη βελτιστοποίηση του σχηματισμού φιλμ ώστε να εξασφαλιστεί ένα ομοιόμορφο και ομαλό φινίρισμα επιφάνειας <sup>[45]</sup>. Τα μη πτητικά συστατικά περιλαμβάνουν συνδετικές ουσίες, ρητίνες, πλαστικοποιητές, πρόσθετα χρωμάτων, βαφές, πιγμέντα, και παράγοντες επέκτασης. Σε ορισμένους τύπους συνδετικών ουσιών, η χημική σκλήρυνση μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα συμπίκνωσης, όπως είναι το νερό, οι αλκοόλες και οι αλδεϋδες ή οι ακετάλες τους, τα οποία απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ως πτητικά συστατικά. Όλα τα συστατικά των χρωμάτων πληρούν τις προϋποθέσεις για συγκεκριμένες λειτουργίες που αφορούν τόσο την υγρή όσο και για την στερεή μορφή (φιλμ) που σχηματίζουν κατά την επίστρωσή τους.

Οι διαλύτες, τα συνδετικά υλικά και τα πιγμέντα αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο μέρος του χρώματος, καθώς η αναλογία των προσθέτων είναι μικρή. Χαμηλές συγκεντρώσεις προσθέτων

---

<sup>1</sup> Τα πιγμέντα ή αλλιώς χρωστικές ουσίες, είναι ξηρές σκόνες αδιάλυτες στο συνδετικό υλικό, δεν επηρεάζονται φυσικά ή χημικά και διασπείρονται σε αυτό με μία τεχνική αλέσματος. Προέρχονται από φυσικά μεταλλεύματα ή οργανικές ενώσεις και συνήθετα από μεταλλικά οξειδία <sup>[11]</sup>.

έχουν δίνουν σημαντικά αποτελέσματα όπως είναι η βελτιωμένη συμπεριφορά ροής του χρώματος, καλύτερη διαβροχή του υποστρώματος καθώς και η καταλυτική επιτάχυνση της σκλήρυνσης. Οι διαλύτες και τα πιγμέντα δεν είναι απαραίτητο πάντα να υπάρχουν σε ένα σκεύασμα επικάλυψης. Χρώματα χωρίς διαλύτες και βερνίκια χωρίς χρωστικές ουσίες είναι επίσης διαθέσιμα.

Το πιο σημαντικό συστατικό ενός προϊόντος επικάλυψης/ βαφής (χρώμα) είναι το συνδεδετικό υλικό. Τα συνδεδετικά υλικά καθορίζουν ουσιαστικά τη μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί για την εφαρμογή του χρώματος, τη συμπεριφορά ξήρανσης και σκλήρυνσης της επίστρωσης, την προσκόλληση στο υπόστρωμα, τις μηχανικές ιδιότητες, τη χημική αντοχή καθώς και την αντοχή στις καιρικές συνθήκες <sup>[10]</sup>.

Τα χρώματα ως υλικά επικάλυψης αποτελούνται κατά κύριο λόγο από ένα φυσικό μείγμα συνδεδετικών υλικών, χρωστικών, επεκτατικών, προσθέτων και διαλυτών. Ανάλογα με τη μέθοδο εφαρμογής τους καθώς και την περιοχή χρήσης τους, η περιεκτικότητά τους σε στερεά μπορεί να φθάσει το 80% κατά βάρος, η αναλογία της χρωστικής ουσίας μπορεί να φθάσει το 60% της περιεκτικότητας σε στερεά. Ο εκτιμώμενος μέσος όρος της περιεκτικότητας σε στερεά των περισσότερων διαλυτών βαφών για βιομηχανική χρήση είναι περίπου 40-60% κατά βάρος. Το τεχνολογικά σημαντικότερο συστατικό είναι το συνδεδετικό υλικό (ή το μείγμα συνδεδετικού υλικού). Τα συνδεδετικά υλικά ταξινομούνται ως φυσικά ή χημικά υλικά ξήρανσης, ανάλογα με τον μηχανισμό σχηματισμού φιλμ <sup>[12]</sup>.

### 1.3 Υδατοδιαλυτά χρώματα

Οι υδατοδιαλυτές βαφές (χρώματα) αναπτύχθηκαν στη δεκαετία του 1950 με σκοπό να αντικαταστήσουν των κοινές βαφές των οργανικών διαλυτών. Τα πλεονεκτήματα της αντικατάστασης αυτής είναι προφανές καθότι τα υδατοδιαλυτά χρώματα είναι μη καύσιμα και μη τοξικά <sup>[18]</sup>. Σημειώνεται ότι τα υδατοδιαλυτά χρώματα παρείχαν την τεχνολογική βάση για τις βαφές ηλεκτροαπόθεσης όπου τα θετικά φορτισμένα σωματίδια του χρώματος (ανοδική ηλεκτροαπόθεση, βιομηχανική εισαγωγή στις αρχές της δεκαετίας του '60) ή τα θετικά φορτισμένα σωματίδια του χρώματος (καθοδική ηλεκτροαπόθεση, βιομηχανική εισαγωγή στα τέλη της δεκαετίας του '70) αποτίθενται από το υδατικό διάλυμα σε μεταλλικά υποστρώματα με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος και τάσης μεγαλύτερης των 200 V <sup>[12]</sup>.

Οι υδατοδιαλυτές βαφές αναπτύχθηκαν περαιτέρω κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '70 δεδομένης της έλλειψης πρώτων υλών (όπως το πετρέλαιο) και της παράλληλης εισαγωγής αυστηρότερης περιβαλλοντικής νομοθεσίας. Μεταξύ των υλικών επίστρωσης που ταξινομούνται ως φιλικά προς το περιβάλλον, τα υδατοδιαλυτά χρώματα παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες δυνατότητες, όσον αφορά τις εφαρμογές τους, τις μεθόδους ξήρανσης, τις πηγές πρώτων υλών <sup>[12]</sup> και τις βιομηχανικές χρήσεις <sup>[19]</sup>. Ενώ η αναλογία υδατοδιαλυτών γαλακτωμάτων και γύψου αντιστοιχούσαν σχεδόν στο 50%, η αναλογία των υδατοδιαλυτών χρωμάτων για βιομηχανική χρήση αυξήθηκε από περίπου 4% το 1989 σε 6% το 2007. Ωστόσο, τα βιομηχανικά υδατοδιαλυτά χρώματα έχουν πλέον ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών που βασίζεται στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών βαφής.

Οι προοπτικές για την αυξανόμενη χρήση βιομηχανικών υδατοδιαλυτών χρωμάτων έγκειται στην αυξανόμενη περιβαλλοντική νομοθεσία για τη μείωση των εκπομπών διαλυτών κυρίως για την αποφυγή υψηλών επιπέδων ατμοσφαιρικού όζοντος. Η εξοικονόμηση οργανικών διαλυτών ως αραιωτικών, η εξοικονόμηση ασφαλιστρών, η μικρότερη κατανάλωση ενέργειας στις καμπίνες ψεκασμού λόγω της μικρότερης ζήτησης αέρα, των ζωνών εξαερισμού και των φούρνων ξήρανσης συμβάλλουν στη συνολική οικονομία των υδάτινων υλικών επικάλυψης. Επίσης, η ανακύκλωση αποτελεί θετικό αποτέλεσμα των υδατοδιαλυτών χρωμάτων.

Τα υδατοδιαλυτά χρώματα μπορούν γενικά να ταξινομηθούν ως λιγότερο τοξικός επιβλαβή από τα αντίστοιχα χρώματα με βάση τους οργανικούς διαλύτες. Παρόλα αυτά, οι βαφές με βάση το νερό παρουσιάζουν κίνδυνο για την υγεία και πρέπει να λαμβάνονται κατάλληλα προστατευτικά μέτρα, όπως για παράδειγμα, χρήση αναπνευστικών συσκευών, διότι τα αερολύματα των βαφών είναι δυνατό να διεισδύσουν στον πνεύμονα ανάλογα με τη συγκέντρωση στο χώρο εργασίας και ανάλογα με τον την χημεία της επικάλυψης. Οι βαφές με βάση το νερό δεν υπόκεινται, ωστόσο, σε αυστηρούς κανονισμούς που αφορούν επικίνδυνες ουσίες όπως αντίστοιχα οι συμβατικές βαφές που έχουν ως βάση τους οργανικούς διαλύτες. Από την άλλη, τα υδατοδιαλυτά χρώματα με σχεδόν καθόλου τοξικές ενώσεις είναι επιρρεπή σε μικροβιολογικές επιθέσεις και πρέπει να παράγονται υπό καθαρές συνθήκες και μερικές φορές να παρασκευάζονται με νόμιμα συντηρητικά <sup>[12]</sup>.

## 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Νανοχρώματα & Νανοεπικαλύψεις

---

### 2.1 Εισαγωγή

Η νανοεπιστήμη και η νανοτεχνολογία ανοίγουν συνεχώς νέες ευκαιρίες για την ανάπτυξη νέων προϊόντων με εξαιρετικές ιδιότητες <sup>[13]</sup>.

Χρώματα τα οποία διαθέτουν έναν ειδικό τύπο αιωρούμενων σωματιδίων δίνοντας μοναδικές ιδιότητες στο υλικό (ή/και στο υπόστρωμα) πάνω στο οποίο εφαρμόζονται είναι γνωστά ως νανοχρώματα. Ένα συνεκτικό στρώμα που σχηματίζεται από απλή ή πολλαπλή εφαρμογή ενός υλικού επίστρωσης σε ένα υπόστρωμα είναι γνωστό ως επικάλυψη, από την άλλη, νανοκάλυμμα είναι ένα λεπτό στρώμα ή χημική δομή που έχει δημιουργηθεί σε μια επιφάνεια. Πιο αναλυτικά, πρόκειται για ένα λεπτό στρώμα ή μια χημική δομή, που είναι χτισμένη πάνω σε μια επιφάνεια, με ελάχιστο πάχος, της τάξεως του ενός μορίου, είναι γνωστή ως νανοεπικάλυψη ή νανοεπίστρωση (*nanocoating*). Αυτή η νανοεπικάλυψη περιλαμβάνει μια πολύ λεπτή - οπτικά διαφανή - μεμβράνη πολυμερούς που επικαλύπτει το αρχικό υπόστρωμα μαζί με την επιφάνεια του χρώματος που χαρακτηρίζεται από πάχος ατομικού μεγέθους. Η νανοεπικάλυψη είναι εντελώς αόρατη και σχεδόν μη ανιχνεύσιμη στην αφή, καθώς μετριέται σε νανομετρική κλίμακα.

Δομές των οποίων τα μόρια δρουν διεισδυτικά και ταυτόχρονα λειτουργικά, μπορούν να παράγουν νανοχρώματα και επικαλύψεις. Παραδείγματα τέτοιων δομών είναι τα nanocarbons, οι νανοσωλήνες, οι νανοϊνες και δομές όπως του γραφίτη, που είναι πυκνά στοιβαγμένες.

Η έρευνα και η ανάπτυξη των νανοχρωμάτων (nanopaints) είναι συνεχής και βρίσκεται σε κατάσταση συνεχούς εξέλιξης (βάσει του βιβλίου «Advanced Coatings & Materials», 2019). Η τροποποίηση των ιδιοτήτων μιας επιφάνειας ή μιας ουσίας μπορεί να επιτευχθεί επικαλύπτοντάς την με νανοχρώμα. Οι ιδιότητες αυτές διαμορφώνονται σύμφωνα με παραμέτρους καθορισμένες από το χρήστη. Ακριβώς όπως στην περίπτωση των συμβατικών χρωμάτων, τα νανοχρώματα συνήθως εφαρμόζονται ως υγρά, και στη συνέχεια στερεοποιούνται. Συνήθως, η υγρή βαφή περιέχει ένα εναιώρημα νανοσωματιδίων τα οποία έχουν την δυνατότητα να μεταβάλλουν τη συμπεριφορά τους όταν μεταβάλλονται οι εξωτερικές συνθήκες ή με βάση τις επιβληθείσες συνθήκες <sup>[14]</sup>.

Στην υπάρχουσα βιομηχανία χρωμάτων τα χρώματα αποτελούνται από τα φυσικά υλικά. Κατά κύριο λόγο εφαρμόζονται για διακοσμητικούς λόγους καθώς και για προστασία της ιδιωτικής ζωής. Δεν υπήρχε τεχνολογία που να χρησιμοποιείται στα έργα ζωγραφικής. Τα βιομηχανικά χρώματα αποτελούν ένα μείγμα πολλών συστατικών. Οι επικαλύψεις που δημιουργούν είναι χαμηλής καθαρότητας χωρίς να μπορούν να αλλάξουν το χρώμα τους, και δεν διαθέτουν ιδιότητες αντίστασης. Επίσης τα συμβατικά χρώματα χρησιμοποιούν πλαστικές ουσίες οι οποίες βλάπτουν το περιβάλλον. Κάποια χρώματα είναι επιρρεπή σε επιβλαβείς ακτινοβολίες.

Η χρήση των συμβατικών χρωμάτων θα εξαλειφθεί σύντομα διότι θα αρχίσουν να χρησιμοποιούνται νέες τεχνολογίες για την διαδικασία παραγωγής τους.

Από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων είναι ότι θα έχουν την πολύ υψηλή αναλογία όγκου/επιφάνεια, μειωμένο βάρος εν συγκρίσει με τα κανονικά σωματίδια καθώς και θερμική αντίσταση <sup>[15]</sup>.

Το προκύπτον νανοχρώμα και η αντίστοιχη επίστρωση έχουν εξαιρετικές ιδιότητες, όπως αυξημένη αντοχή στις γρατζουνιές, αυξημένη σκληρότητα, ανθεκτικότητα σε μούχλα και βακτήρια, αποδίδοντας έτσι ένα προϊόν επικάλυψης που είναι εξαιρετικά ανθεκτικό με χαρακτηριστικά υψηλής απόδοσης. Στους τελικούς χρήστες των νανοχρωμάτων και των αντίστοιχων επικαλύψεων, συμπεριλαμβάνονται οι χρήστες της ηλεκτρονικής, της οπτικής, των τροφίμων, του packaging, της αεροδιαστημική, των θαλάσσιων επικαλύψεων, της οικοδομικής, το αυτοκίνητο, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο και τα βιοϊατρικά πεδία.

Οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι εφαρμογής των νανοεπικαλύψεων περιλαμβάνουν: φυσική εναπόθεση ατμών (Physical Layer Deposition - PVD), εναπόθεση ατομικής στιβάδας (Atomic Layer Deposition - ALD), εναπόθεση χημικών ατμών (Chemical Layer Deposition - CVD), ηλεκτροψεκασμός και ηλεκτροσυσσωμάτωση καθώς και τη μέθοδο κολλοειδούς πήγματος (sol-gel method). Η επιλογή της μεθόδου γίνεται με βάση τις ανάγκες του χρήστη <sup>[14]</sup>.

## 2.2 Εφαρμογές

Παρόλο που τα νανοχρώματα αναπτύχθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 2010, βρίσκονται ακόμη σε αναπτυξιακή τροχιά. Λόγω του άριστης ποιότητας φινιρίσματος που αποδίδουν, χρησιμοποιούνται σε υψηλής ποιότητας έργα ζωγραφικής, καθώς και για την βαφή πολυτελών αυτοκινήτων. Εφαρμόζονται επίσης με σκοπό την επίλυση προβλημάτων και φθορών που προκαλούνται από φυσικά φαινόμενα και από ακραίες καιρικές συνθήκες.

Η σημαντική διαφορά μεταξύ των νανοχρωμάτων και των συμβατικών χρωμάτων έγκειται στο γεγονός ότι τα νανοχρώματα έχουν την ικανότητα να μεταβάλουν τις ιδιότητές τους ανάλογα με τις επικρατούσες ή τις επιβληθείσες συνθήκες. Επιπροσθέτως, προστατεύουν την επιφάνεια στην οποία έχουν εφαρμοσθεί παρεμποδίζοντας την άμεση επίδραση επιβλαβών τύπων ακτινοβολίας όπως η υπεριώδης (UV) και η υπέρυθη (IR) ακτινοβολία <sup>[14,17]</sup>.

Η ανάπτυξη του τομέα της σύνθεσης βαφής με βάση την νανοτεχνολογία δίνει υψηλό ποσοστό νανοσωματιδίων στην παραγωγή των χρωμάτων το οποίο τους προσδίδει την ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού (self-cleaning). Τα νανοϋλικά παρέχουν την δυνατότητα προστασίας από την υπεριώδη ακτινοβολία. Τα μεταλλικά οξειδία όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) προστατεύουν από την υπεριώδη ακτινοβολία με αποτέλεσμα το χρώμα που περιέχει ZnO να λειτουργεί προστατευτικά από τον ήλιο <sup>[15]</sup>.

Μια από τις πρώτες εμπορικές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στα χρώματα είναι η χρήση νανοσωλήνων άνθρακα, με την πρόιμη επιτυχία να είναι τα χρώματα «barnacle busting». Για παράδειγμα, για τον καθαρισμό των πλοίων διενεργείται απλά πλύσιμο διότι τα φύκια δεν μπορούν να προσκολληθούν στο νανοχρωματικό υλικό με το οποίο έχουν βαφεί τα πλοία. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα σημαντική εξοικονόμηση χρημάτων για καθαρισμό, τεράστια εξοικονόμηση καυσίμων και αντικατάσταση προηγούμενων επικαλύψεων που ήταν επικίνδυνες για τη θαλάσσια ζωή.

Συμπερασματικά, με την εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στα χρώματα είναι δυνατή η βελτίωση πολλών ιδιοτήτων τόσο των χρωμάτων όσο και των αντίστοιχων επικαλύψεων για τις οποίες χρησιμοποιούνται. Η βελτίωση αυτή συνεπάγεται μεγαλύτερη διάρκεια ζωής για την εκάστοτε εφαρμογή τους <sup>[14]</sup>.

Η εφαρμογή των νανοχρωμάτων εξοικονομεί τεράστιο ποσό χρημάτων που διαφορετικά θα αποτελούσε έξοδο για την αποκατάσταση ζημιών στις επιφάνειες που προκαλούνται από καιρικά



φαινόμενα και εξωτερικές συνθήκες. Η εφαρμογή των νανοχρωμάτων σε μία επιφάνεια μπορεί να μπλοκάρει ή να επιτρέπει την διέλευση κυμάτων ραδιοσυχνότητας (RF), ανάλογα με το μήκος κύματος που προσπίπτει στην επιφάνεια.

Η τεχνολογία των νανοσωματιδίων μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για εξοικονόμηση ενέργειας απορροφώντας τη θερμική ενέργεια από το ηλιακό φως. Βασικά, το νανοχρώμα αποτελεί μια επίστρωση που μπορεί να τροποποιήσει τις ιδιότητες μιας επιφάνειας ή ενός υποστρώματος (ουσίας) σύμφωνα με καθορισμένες από τον χρήστη παραμέτρους. Όπως και στο συμβατικό χρώμα, το νανοχρώμα εφαρμόζεται ως υγρό, το οποίο αργότερα στερεοποιείται. Συνήθως, το υγρό περιέχει ένα εναιώρημα νανοσωματιδίων τα οποία μεταβάλλουν τη συμπεριφορά τους όταν οι εξωτερικές συνθήκες αλλάζουν ή όταν δοθεί συγκεκριμένη εντολή <sup>[17]</sup>.

Συνήθως, η εφαρμογή των νανοεπικαλύψεων στο υπόστρωμα μπορεί να διαρκέσει για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα: στις ηλεκτρονικές συσκευές, μπορεί να διαρκέσει αρκετούς μήνες, ενώ ο ψεκάσμος και το κέρωμα των αυτοκινήτων μπορούν να διαρκέσουν για χρόνια. Η εφαρμογή επίστρωσης νανοχρώματος συνδυάζει χρώμα και επικάλυψη σε μία λεπτομερή εφαρμογή με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων του εν λόγω υποστρώματος, αυξάνοντας την σκληρότητα του υλικού, την αντοχή στην τριβή (scratch), την μούχλα και την αντιβακτηριδιακή αντοχή. Τέλος, καθιστά ευκολότερο τον καθαρισμό εκτός από την περίπτωση της μακροχρόνιας ύπαρξης ακαθαρσιών.

Οι νανοεπικαλύψεις στον τομέα της αεροπορίας και της αεροδιαστημικής έχουν την ικανότητα να προστατεύουν τις δομές και τις επιφάνειες του αεροσκάφους από σκληρά περιβάλλοντα. Οι αυστηρές απαιτήσεις αυτού του τομέα, όπως η διάβρωση, τα ακραία κλίματα, η αντίσταση στις ακραίες θερμοκρασίες, η τριβή και η φθορά των εξαρτημάτων του κινητήρα, έχουν καταστήσει αναγκαία μια σημαντική και αυξημένη ζήτηση για πιο αξιόπιστες και υψηλής απόδοσης επικαλύψεις.

Προφανώς, οι διαδικασίες επικάλυψης έχουν πολλές εφαρμογές στις βιομηχανίες αεροδιαστημικής και αμυντικής βιομηχανίας, καθώς υπάρχει η ανάγκη i) να βελτιωθεί η ανθεκτικότητα, η αξιοπιστία και η απόδοση διαφόρων συστατικών, ii) να αντισταθούν στη διάβρωση, (iii) για βελτίωση της ποιότητας της επιφάνειας και (iv) για παραγωγή ανθεκτικών στη διάβρωση επικαλύψεων για την καταπολέμηση: σκασίματος, ξεφλουδίσματος, οξείδωσης και θερμής διάβρωσης.

Οι πολυλειτουργικές νανοεπικαλύψεις για αεροδιαστημικές εφαρμογές μπορούν να παρέχουν (i) αντιδιαβρωτική προστασία με τη χρήση υλικών που είναι περιβαλλοντικά ασφαλή, (ii) αντίληψη ενδεχόμενης διάβρωσης και μηχανικής βλάβης στην επιφάνεια του αεροσκάφους, (iii) άμεση

ανταπόκριση σε αισθητές βλάβες είτε αυτές είναι χημικές είτε φυσικές), (iv) επίτευξη της βέλτιστης πρόσφυσης με τη χρήση περιβαλλοντικά συμβατών υλικών και (v) βελτίωση της αντοχής του χρώματος στην κόπωση, κατόπιν ζήτησης. Όσον αφορά στον κινητήρα του αεροσκάφους προτιμώνται νανοϋλικά υψηλής αντοχής, ελαφριά και θερμικά σταθερά.

Προς το παρόν, τα πιο σημαντικά νανοϋλικά για τη βιομηχανία βαφών είναι τα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου και διοξειδίου του τιτανίου, ενώ υπό εξέταση βρίσκονται ακόμη τα νανοσωματίδια από ασήμι, οξειδίου του ψευδαργύρου, οξειδίου του μαγνησίου, οξειδίου του αργιλίου, το διοξειδίου του δημητρίου και το οξειδίου του χαλκού <sup>[14]</sup>.

## 3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)

---

### 3.1 Εισαγωγή

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) είναι ένας ημιαγωγός γνωστός για παραπάνω από έναν αιώνα. Κέντρισε την προσοχή των ερευνητών εδώ και κάποιες δεκαετίες λόγω των εφαρμογών του σε ποικίλα επιστημονικά και βιομηχανικά πεδία. Οι πολυάριθμες εφαρμογές του βασίζονται στις σπάνιες ιδιότητές του. Μερικά από τα πεδία αυτά είναι οι πιεζοηλεκτρικοί μετατροπείς, οι οπτικοί κυματοδηγοί, τα οπτικοακουστικά μέσα, οι αισθητήρες αγωγίμου αερίου, τα διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια, στοιχεία υψηλής ισχύος (varistor), κτλ. <sup>[20]</sup>.

Κάποιες από τις σημαντικότερες ιδιότητες του είναι οι οπτικές, μαγνητικές, αντιβακτηριδιακές και ημιαγωγικές. Πρέπει να σημειωθεί ότι και οι νανοδομές του παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες: υψηλή καταλυτική απόδοση και ισχυρή ικανότητα απορρόφησης. Λόγω των ιδιοτήτων του αυτών χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές εφαρμογές, όπως καλλυντικά, χρώματα, κεραμικά και ηλεκτρονικά. <sup>[21]</sup>.

Η σκόνη του ZnO έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί ως πιγμέντο λευκού χρώματος, καθώς και ως χημικό βιομηχανικής επεξεργασίας για περισσότερα από 150 χρόνια. Στις αρχές του 1900 αυτή η λευκή αυτή πολυκρυσταλλική σκόνη γνώρισε εκτενή εφαρμογή στην ιατρική τεχνολογία και στην βιομηχανία καλλυντικών και φαρμακευτικών προϊόντων. Την δεκαετία του '30 πραγματοποιήθηκαν ορισμένες έρευνες για το ZnO, οι οποίες συμπεριλάμβαναν τις ιδιότητες της φωτοφωταύγειας και της ηλεκτροφωταύγειας του ZnO. Οι πρωταρχικές αυτές έρευνες αναθεωρήθηκαν και τεκμηριώθηκαν όπως αναφέρεται από τον Klingshirn <sup>[20, 22]</sup>.

Η εφεύρεση των ημιαγωγών τρανζίστορ πριν από το 1950 αποτέλεσε την έναρξη της εποχής των ημιαγωγών, τότε ξεκίνησαν επίσης συστηματικές μελέτες για το ZnO ως σύνθετο ημιαγωγό. Μετά την ανακάλυψη του ZnO και τις πιθανές εφαρμογές του στη δεκαετία του 1950, η επιστήμη και η βιομηχανία άρχισαν να συνειδητοποιούν ότι το οξείδιο του ψευδαργύρου είχε πολλές ενδιαφέρουσες καινοτόμες ιδιότητες, αξιόλογες για περαιτέρω έρευνα. Οι έρευνες για το ZnO εισήλθαν ως μια «σύγχρονη ανακάλυψη» μετά τα μέσα της δεκαετίας του 1950. Το 1957, η New Jersey Zinc Company δημοσίευσε ένα βιβλίο με τίτλο «Ανακαλύφθηκε ξανά το Οξείδιο του

Ψευδαργύρου», ώστε να προωθήσει τις ιδιότητες του ZnO σε εφαρμογές ημιαγωγών, φωτοεκπομπής, καταλυτικές, φερριτικές, φωτοαγωγίμες και φωτοχημικές <sup>[20]</sup>.

Το 1960 ανακαλύφθηκαν οι καλές πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες του ZnO, γεγονός που οδήγησε στην πρώτη ηλεκτρονική εφαρμογή του ZnO ως λεπτού στρώματος για συσκευές επιφανειακών ακουστικών κυμάτων. Καταβλήθηκαν προσπάθειες για την κατασκευή υποστρωμάτων μεγάλου μεγέθους ZnO άριστης δομής. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960, διεξήχθη μια σειρά μελετών σχετικά με τις θεμελιώδεις ιδιότητες του ZnO, όπως η ιδιότητα σκέδασης φωτός με χρήση τη φασματοσκοπίας Raman και υπερύθρου (IR), το ενεργειακό διάκενο, η κρυσταλλική δομή, οι ηλεκτρονιακές διεγέρσεις, και ηλεκτρικές ιδιότητες.

Μέχρι το 1970, είχε μελετηθεί το ντόπινγκ και οι προσμείξεις στο ZnO. Διαπιστώθηκε ότι η αγωγιμότητα n-τύπου μπορεί να ληφθεί εύκολα από το οξείδιο του ψευδαργύρου.

Τα πρόσφατα χρόνια, έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια για τη μελέτη του ZnO ως ενός πολλά υποσχόμενου φωτοκαταλύτη λόγω της ικανότητάς του για φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων ύδατος, της υψηλής δραστηριότητάς του, του χαμηλού του κόστους καθώς και του ότι είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Κάποια προβλήματα που παραμένουν άλυτα κατά την εφαρμογή του, είναι η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση υδατικού διαλύματος όταν σε αυτό εισάγεται οξύ ή βάση <sup>[21]</sup>.

## 3.2 Εφαρμογές του ZnO

Εκατοντάδες χιλιάδες τόνοι οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) χρησιμοποιούνται ανά έτος, για παράδειγμα ως πρόσθετο σε σκυρόδεμα ή σε καουτσούκ. Στον τομέα της οπτοηλεκτρονικής, το ZnO είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για μελλοντικές εφαρμογές <sup>[22]</sup>. Οι καινοτόμες ιδιότητές του, όπως ο υψηλός δείκτης διάθλασης, η ενέργεια δεσμού, η υψηλή θερμική αγωγιμότητα, η αντιβακτηριδιακή και η προστατευτική δράση του ZnO από την υπεριώδη ακτινοβολία, το καθιστούν κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί σε πολλά υλικά και προϊόντα. Στα προϊόντα αυτά συμπεριλαμβάνονται φάρμακα, καλλυντικά, καουτσούκ, φωτοβολταϊκά και τρόφιμα. Το οξείδιο του ψευδαργύρου έχει υψηλή βιοσυμβατότητα και ταχεία μετακίνηση ηλεκτρονίων, φαινόμενα που ενθαρρύνουν τη χρήση του υλικού αυτού ως βιομημητική μεμβράνη για την ακινητοποίηση και την τροποποίηση βιομορίων <sup>[23]</sup>.

Το ZnO αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους ημιαγωγούς, κατάλληλος για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών λόγω των μοναδικών του ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων. Χρησιμοποιείται σε οπτικούς και φωτονικούς κρυστάλλους, αισθητήρες, κολλοειδή λιθογραφία και υποστηρίγματα καταλυτών. Μία μεγάλη ποικιλία κολλοειδών χημικών μεθόδων και φυσικών τεχνικών χρησιμοποιείται για τη σύνθεση σωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου με ελεγχόμενο μέγεθος [21].

### 3.3 Νανοσωματίδια ZnO

Τα νανοσωματίδια ZnO που παράγονται τόσο σε μορφή διαλύματος όσο και σε αέρια φάση, καθώς και τα συσσωματώματά τους, αντιπροσωπεύουν ένα ολοένα και πιο δημοφιλές είδος νανυλικών για το οποίο διεξάγονται βασικές δομικές και εφαρμοσμένες φυσικοχημικές μελέτες σε παγκόσμιο επίπεδο. Την δεκαετία 1996-2006 διεξήχθησαν έρευνες για τα νάνο και μικρο-σωματίδια του ZnO από τις οποίες έχουν προκύψει τουλάχιστον 1000 δημοσιεύσεις με έναν εξίσου μεγάλο αριθμό διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας (πατέντες). Περισσότερες από 600 δημοσιεύσεις μαζί με περίπου 100 διπλώματα ευρεσιτεχνίας περιγράφουν μια νέες εφαρμογές των νανοσωματιδίων ZnO. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ένας αυξανόμενος αριθμός αναφορών που ασχολούνται με τη σύνθεση αέριας φάσης σωματιδίων διαφόρων μεγεθών οι οποίες δείχνουν ότι το ZnO προσφέρει πιθανώς την πλουσιότερη πηγή διαφορετικά διαμορφωμένων νανοδομών [24].

#### 3.3.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων (NPs) ZnO

Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι για την σύνθεση νανοσωματιδίων ZnO βασίζονται στην διάσταση αλάτων ψευδαργύρου σε υδατικά ή οργανικά μέσα [25].

Για την δημιουργία πολύ μικρών υλικών, όπως είναι τα νανοϋλικά, χρειάζεται μία τεχνική διαμόρφωσής τους η οποία να τους προσδίδει την επιθυμητή αρχιτεκτονική και μορφολογία. Οι παραδοσιακές μέθοδοι διαμόρφωσης υλικών σε συγκεκριμένα σχήματα και κατασκευές περιλαμβάνουν τις διαδικασίες κοπής, κτυπήματος, σφυρηλάτηση και άλλες διαδικασίες χύδην. Στην επιστήμη της νανοτεχνολογίας οι διαδικασίες είναι διαφορετικές [16].

Υπάρχει μία μεγάλη ποικιλία μεθόδων που αφορούν την σύνθεση των νανοϋλικών. Οι μέθοδοι αυτές ομαδοποιούνται σε δύο βασικές στρατηγικές προσέγγισης του στόχου. Η πρώτη ακολουθεί προσέγγιση από την βάση προς την κορυφή, και η δεύτερη από την κορυφή προς την βάση.

Η μεθοδολογία σύνθεσης νανοϋλικών που ξεκινάει από την κορυφή και καταλήγει στη βάση, συνεπάγεται την μείωση μεγέθους του υλικού στο σύνολο του. Αυτού του είδους διαδικασίες σύνθεσης περιλαμβάνουν την τριβή (φθορά) του αρχικού υλικού. Από την άλλη, η μεθοδολογία σύνθεσης νανοϋλικών που προσεγγίζει τον στόχο από τη βάση προς την κορυφή, δημιουργεί νανοϋλικά με τη συγκέντρωση ατόμων ή μορίων μέσω χημικής σύνθεσης. Πιο συγκεκριμένα, η διαδικασία σύνθεσης αρχίζει είτε με διάλυμα είτε με ατμό ατόμων, μορίων ή πρόδρομων ενώσεων οι οποίες αντιδρούν και οδηγούν στον σχηματισμό των νανοϋλικών.

Από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους σχηματισμού νανοσωματιδίων είναι η μέθοδος sol-gel. Όπως υποδηλώνει και το όνομά της η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τον σχηματισμό κολλοειδούς εναιωρήματος. Ακολουθεί η πήξη αυτού του κολλοειδούς εναιωρήματος ώστε να σχηματισθεί ένα ανόργανο δίκτυο συνεχούς υγρής φάσης, δηλαδή το πήκτωμα. Πρόκειται για μια υγρή-χημική τεχνική, στην οποία οι πρόδρομες ουσίες, συνήθως αλκοξειδία μετάλλων υποβάλλονται πρώτα σε υδρόλυση με σκοπό τον σχηματισμό συμπλεγμάτων οξειδίων μετάλλων. Ακολουθεί μια αντίδραση συμπύκνωσης, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την δραματική αύξηση του ιξώδους του εναιωρήματος. Ο έλεγχος του μεγέθους και της μορφολογίας των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων επιτυγχάνεται με ρύθμιση των συνθηκών αντίδρασης. Ατελής αντίδραση μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία οργανικών ομάδων στο νανοϋλικό. Η μέθοδος sol-gel έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να διεξαχθεί σε χαμηλή θερμοκρασία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή νανοσωματιδίων που είναι θερμοδυναμικά δυσμενή. Η μέθοδος αυτή συχνά χρησιμοποιείται για τη σύνθεση κολλοειδών εναιωρημάτων νανοσωματιδίων οξειδίων μετάλλων <sup>[16, 26]</sup>.

Σε φαρμακευτικά εναιωρήματα, όταν ένα στερεό δραστικό συστατικό διασκορπίζεται σε ένα υγρό, δημιουργούνται προβλήματα άμεσα συσχετιζόμενα με τα φαινόμενα της συσσωμάτωσης, της κροκίδωσης (αύξηση μεγέθους σωματιδίων) και της καθίζησης λόγω της μεγάλης επιφάνειας τους. Τα μικρο- και νανοσωματίδια σχηματίζουν συσσωματώματα λόγω δυνάμεων Van der Waals ή άλλων ελκτικών δυνάμεων <sup>[27]</sup>.

Τα νανοσωματίδια που βρίσκονται σε διασπορά εντός εναιωρήματος και έχουν ευρείες κατανομές μεγέθους σωματιδίων, μπορεί να αποτελέσουν πρόβλημα για πολλές τεχνικές μέτρησης. Αυτό

συμβαίνει διότι μεγάλα σωματίδια ή/και συσσωματώματα μικρότερων σωματιδίων, ενδεχομένως καλύπτουν την παρουσία των νανοσωματιδίων τα οποία αποτελούν το αντικείμενο μελέτης <sup>[28]</sup>.

Η σταθερότητα των εναιωρημάτων νανοσωματιδίων μπορεί να επηρεασθεί με διάφορους τρόπους. Έχει αναφερθεί ότι η επικάλυψη της επιφάνειας σωματιδίων είναι ένας από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους βελτίωσης της σταθερότητας και της συσσωμάτωσης <sup>[21]</sup>.

Μια ακόμη σημαντική παράμετρος για τον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων των κολλοειδών είναι το pH, διότι επηρεάζει τη σταθερότητα των επιφανειακών φορτίων καθώς και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων <sup>[9]</sup>.

Πρωτεύων σκοπός της προετοιμασίας ενός δείγματος είναι η διάσπαση των νιφάδων και η διασπορά των σωματιδίων το οποίο επιτυγχάνεται αυξάνοντας το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων. Οι μετρήσεις του δυναμικού zeta επιτρέπουν τη βελτιστοποίηση αυτής της διαδικασίας καθώς η τιμή του δυναμικού zeta υποδηλώνει πιθανή συμπεριφορά της διασποράς <sup>[21]</sup>.

### 3.3.2 Εφαρμογές νανοσωματιδίων (NPs) ZnO

Τα νανοσωματίδια ZnO, λόγω του μεγάλου λόγου επιφάνειας προς όγκο που διαθέτουν, παρουσιάζουν ποικίλες ιδιότητες στα διαφορετικά πεδία εφαρμογής τους. Είναι δυνατή η χρήση τους ως μέσο απορρόφησης της ακτινοβολίας UV τόσο σε καλλυντικά όσο και σε αντικά εντός επίστρωσης, καθώς παρουσιάζουν υψηλή απορρόφηση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές αισθητήρων αερίων, ως ενεργό υλικό πλήρωσης για καουτσούκ και πλαστικό, καθώς και ως καταλύτης. Πρόσφατα το ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στις οπτοηλεκτρονικές και ημιαγώγιμες ιδιότητες τους εξαιτίας της εφαρμογής τους σε φωτοβολταϊκά. Επιπροσθέτως, το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται σε καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα <sup>[29]</sup>.

Τα νανοσωματίδια ZnO απορροφούν ακτινοβολία μήκους κύματος 390 nm και εκπέμπουν στο ορατό φως σε πράσινο χρώμα στα 520 nm και πορτοκαλί στα 620 nm. Αυτές οι ορατές εκπομπές καθιστούν τα νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου ελκυστικά στις εφαρμογές όπου απαιτείται η δημιουργία εικόνων σε σκοτεινές επιφάνειες, μέσω της διέγερσης με υπεριώδη ακτινοβολία <sup>[34]</sup>.

Όσον αφορά τις κλωστοϋφαντουργικές εφαρμογές το οξείδιο του ψευδαργύρου όχι μόνο είναι βιολογικά συμβατό, αλλά οι νανοδομημένες επιφάνειές του είναι περισσότερο διαπερατές από τον

αέρα και αποτελεσματικότερες στην προστασία από την ακτινοβολία UV εν συγκρίσει με αντίστοιχα σωματίδια ZnO μεγαλύτερου μεγέθους <sup>[14]</sup>. Ως εκ τούτου, οι νανοδομές του ZnO είναι πολύ διαδεδομένες ως υφαντικές επικαλύψεις που παρέχουν UV προστασία. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι παραγωγής υφασμάτων που προστατεύουν από την υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιώντας νανοδομημένα σωματίδια ZnO.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε άλλους κλάδους της βιομηχανίας, όπως για παράδειγμα στην παραγωγή σκυροδέματος. Η προσθήκη οξειδίου του ψευδαργύρου βελτιώνει τον χρόνο επεξεργασίας και την αντοχή του σκυροδέματος στη δράση του νερού. Επίσης, η προσθήκη ZnO στο τσιμέντο Portland επιβραδύνει τη σκλήρυνση και τη σβέση (μειώνει τη βαθμιαία εξέλιξη της θερμότητας) και επίσης βελτιώνει την λευκότητα και την τελική αντοχή του τσιμέντου <sup>[30]</sup>.

Επίσης, έχουν αντιμυκητιασική δράση λόγω της μέγιστης εξάπλωσης σταγονιδίων νερού <sup>[44]</sup>. Τα αποτελέσματα έρευνας που διεξήχθη <sup>[13]</sup>, απέδειξαν τις αντιρρυπαντικές ιδιότητες του νανοχρώματος οξειδίου του ψευδαργύρου. Πιο αναλυτικά, οι αντιρρυπαντικές ιδιότητες της επικαλυμμένης επιφάνειας με νανοχρώμα ZnO μετρήθηκαν με εμβάπτιση των επικαλυμμένων επιφανειών σε μια λιμνοθάλασσα που συνδέεται με τη θάλασσα. Τόσο οι γυμνές όσο και οι επικαλυμμένες με νανοχρώμα ZnO επιφάνειες παρέμειναν βυθισμένες για διάστημα 30 ημερών και η ρύπανση του θαλάσσιου οργανισμού παρατηρήθηκε οπτικά, όπως φαίνεται στην Εικόνα I.





*Εικόνα 1 : In situ δοκιμές ρύπανσης μεταλλικής επιφάνειας βυθισμένης σε λιμνάζον νερό (που επικοινωνεί με θαλάσσιο) για 30 ημέρες <sup>[13]</sup>.*

Στα γυμνά υποστρώματα παρουσιάστηκε ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών, ενώ αντιστοίχως, η ανάπτυξη είναι σαφώς μικρότερη στις επικαλυμμένες επιφάνειες με νανοχρώμα ZnO. Αυτή η αναστολή ανάπτυξης οφείλεται στις αντιβακτηριδιακές ιδιότητες των νανοσωματιδίων ZnO. Από την *Εικόνα 1* είναι εμφανές ότι η επικαλυμμένη επιφάνεια αναστέλλει την ανάπτυξη οργανισμών με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αντιρρυπαντικό χρώμα.

Λαμβάνοντας υπόψη τον παγκόσμιο αντίκτυπο στις επιπτώσεις της θαλάσσιας βιολογικής ρύπανσης, τα βασικά ευρήματα αυτής της εργασίας υποδηλώνουν ότι το νανοχρώμα ZnO μπορεί να δημιουργήσει νέους ορίζοντες στις ναυτιλιακές βιομηχανίες και να βρει πιθανές εφαρμογές για την επικάλυψη ως βαφή πυθμένων, φραγμάτων, δεξαμενών και ανεμογεννητριών <sup>[13]</sup>.

Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές των νανοσωματιδίων γενικά, αλλά και του ZnO συγκεκριμένα, είναι στον τομέα της βιομηχανίας των επικαλύψεων. Ιδιότητες όπως αντοχή στη διάβρωση, ανθεκτικότητα στη φλόγα, αντοχή στην UV ακτινοβολία, διατήρηση της στιλπνότητας, καθώς και οι χημικές και μηχανικές ιδιότητες βελτιώνονται σημαντικά με τη χρήση νανοσωματιδίων. Μια υβριδική επικάλυψη πλεονεκτεί συγκριτικά με μια απλή επικάλυψη

προστατεύοντας την εκάστοτε επιφάνεια από τη διάβρωση χωρίς όμως να επηρεάζει τη στιλπνότητα και την εμφάνιση της. Τα νανοσωματίδια ZnO είναι μη τοξικά γεγονός που αποτελεί ένα ακόμη πλεονέκτημα για την εφαρμογή τους στην βιομηχανία των επικαλύψεων <sup>[44]</sup>. Δεδομένου ότι αυξάνουν την ελεύθερη επιφάνειά τους μπορούν να βελτιώσουν τη συμπεριφορά διαβροχής του υλικού ως προς το νερό και άλλους διαλύτες, και επηρεάζουν την τριχοειδή ροή στη μικροδομή <sup>[44]</sup>.

### 3.4 Κρυσταλλική δομή ZnO

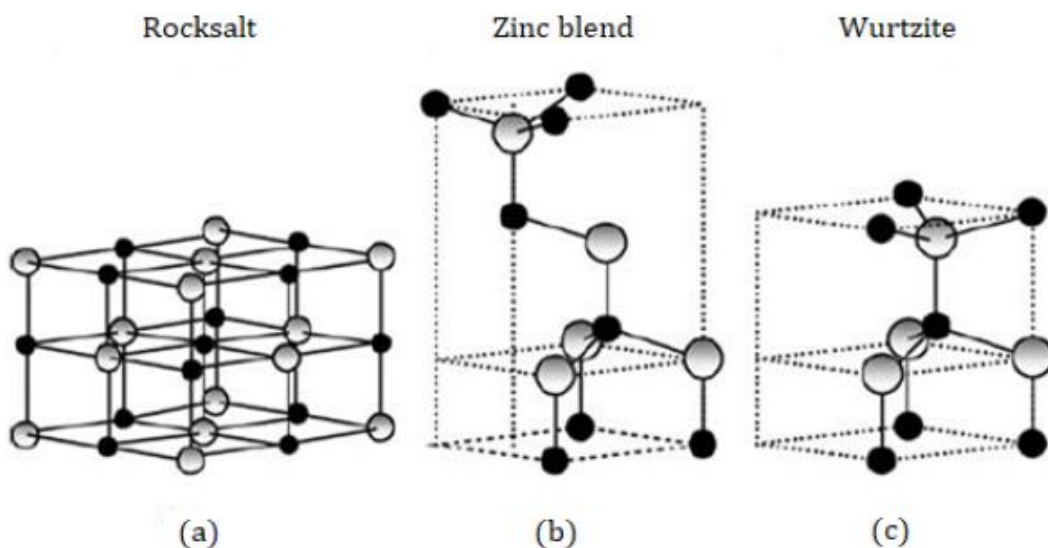
Οι πλεγματικές παράμετροι του οξειδίου του ψευδαργύρου αποτελούν ερευνητικό αντικείμενο των μελετητών από το 1935. Το 1966 μελετήθηκαν για πρώτη φορά οι μοριακές δονήσεις του μέσω της σκέδασης Raman. Οι οπτικές ιδιότητες διερευνήθηκαν το 1954, ενώ η ανάπτυξη του με μεταφορά χημικών ατμών επιτεύχθηκε το 1970 <sup>[31]</sup>.

Το ZnO κρυσταλλώνεται σε δομή βουρτσίτη. Είναι ένας ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος (band gap) 3.37 eV σε θερμοκρασία δωματίου, που αντιστοιχεί σε ακτινοβολία υπεριώδους (UV) φάσματος. Αντιστοιχεί σε ενέργεια δέσμευσης εξιτονίου 60 meV η οποία είναι 2.4 φορές μεγαλύτερη από την θερμική ενέργεια σε συνθήκες δωματίου, γεγονός που επιτρέπει την αποτελεσματική εκπομπή φωτός από εξιτόνιο σε θερμοκρασία δωματίου. Το ZnO μπορεί να αναπτυχθεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, κάτω των 500°C. Το ενεργειακό του χάσμα ρυθμίζεται μέσω δισθενούς υποκατάστασης στη θέση του κατιόντος ώστε να παραχθούν ετεροδομές. Για παράδειγμα, η υποκατάσταση Cd οδηγεί σε μείωση του ενεργειακού χάσματος περίπου στα 3.0 eV. Στην περίπτωση του ZnO με MgO είναι δυνατό να συντονιστεί το  $E_g$  από 3.37 eV (ενεργειακό χάσμα ZnO) σε 7.8 eV (ενεργειακό χάσμα MgO). Η υποκατάσταση του Mg στη θέση Zn σε επιταξιακές μεμβράνες μπορεί να αυξήσει το  $E_g$  περίπου στα 4.0 eV, συνεχίζοντας να διατηρεί τη δομή βουρτσίτη <sup>[20]</sup>. Το οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO ανήκει στην ομάδα II-VI, και όπως όλες οι ενώσεις της ομάδας αυτής, κρυσταλλώνεται σε κυβική δομή σφαλερίτη (Zinc blend<sup>2</sup>), σε κυβική δομή ορυκτού άλατος (rocksalt ή άλας Rochelle) και σε εξαγωνική δομή βουρτσίτη (Wurtzite).

---

<sup>2</sup> Ο όρος Zinc blend (μίγμα ψευδαργύρου) προέρχεται από ενώσεις όπως είναι ο σφαλερίτης (ZnS), ο οποίος κρυσταλλώνεται είτε σε κυβική είτε σε εξαγωνική δομή. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο όρος αυτός χρησιμοποιείται ευρέως για σύνθετους ημιαγωγούς με κυβική συμμετρία.

Η κυβική δομή σφαλερίτη είναι εφικτό να σχηματισθεί και να σταθεροποιηθεί μόνο με ανάπτυξη σε κυβικά υποστρώματα, ενώ ο σχηματισμός της δομής ορυκτού άλατος είναι δυνατό να ληφθεί μόνο υπό υψηλές πιέσεις. Η εξαγωνική δομή βουρτσίτη είναι η φυσική κρυσταλλική δομή του ZnO η οποία σχηματίζεται υπό συνθήκες περιβάλλοντος και αποτελεί μία θερμοδυναμικά σταθερή φάση. Στην Εικόνα II που ακολουθεί, αποτυπώνονται αυτές οι τρεις κρυσταλλικές δομές του οξειδίου του ψευδαργύρου.



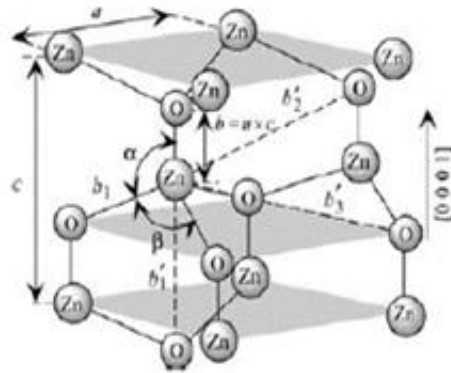
Εικόνα II: (a) δομή ορυκτού άλατος, (b) δομή σφαλερίτη, (c) δομή βουρτσίτη. Οι σκιασμένες γκριζες και μαύρες σφαίρες υποδηλώνουν τα άτομα Zn και O, αντίστοιχα.

Στην δομή βουρτσίτη κάθε ανιόν περιβάλλεται από τέσσερα κατιόντα στις γωνίες ενός τετραέδρου και αντίστροφα. Αυτός ο τετραεδρικός σχηματισμός είναι τύπου ομοιοπολικού δεσμού  $sp^3$ , ωστόσο παρουσιάζει και έναν ιονικό χαρακτήρα που φαίνεται να επηρεάζει το ενεργειακό χάσμα αυξάνοντάς το.

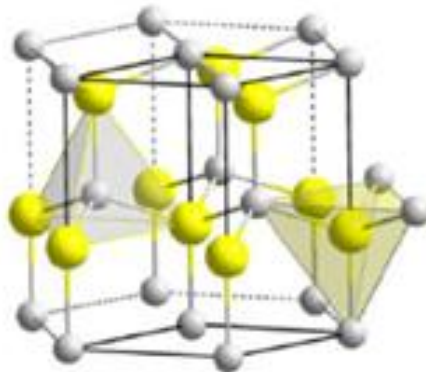
Η μοναδιαία κυψελίδα του βουρτσίτη περιέχει δύο μόρια ZnO. Η δομή του αποτελείται από δύο πεπλεγμένες εξαγωνικές δομές, όπου το ένα μόριο της μιας αντικαθίσταται από ένα μόριο της άλλης πάνω στον c άξονα, όπως φαίνεται στην Εικόνα III, και σε απόσταση u, η οποία αποτελεί το μήκος του δεσμού. Οι παράμετροι του πλέγματος είναι οι a και c με λόγο:

$$c/a = \sqrt{8/3} = 1.633 \quad (\text{ιδανική δομή βουρτσίτη})$$

Ιδανικά, η δομή βουρτσίτη διαφέρει από την δομή σφαλερίτη μόνο στην διάρθρωση των ατόμων στην διεύθυνση [111]. Ως παράμετρος  $u$  ορίζεται το μήκος του δεσμού (ανιόντος-κατιόντος ή απόσταση μεταξύ άμεσων γειτόνων) που είναι παράλληλος στον  $c$ -άξονα, διαιρεμένο με την παράμετρο  $c$ . Η βασική παράμετρος της επίπεδης διεύθυνσης του πλέγματος είναι η  $a$  (επίπεδο  $x-y$ ), ενώ η αξονική είναι η  $c$  και ο  $c$ -άξονας βρίσκεται στην διεύθυνση [0001] (παράλληλη στον  $z$  άξονα). Κάθε υποδομή περιλαμβάνει τέσσερα άτομα ανά κυψελίδα και κάθε άτομο του ενός στοιχείου (άτομα ομάδας II) περιβάλλεται από τέσσερα άτομα του άλλου στοιχείου (άτομα ομάδας IV) [31].



*Εικόνα III: Σχηματική αναπαράσταση της δομής βουρτσίτη ZnO. Στην εικόνα φαίνονται ο  $c$ -άξονας στην διεύθυνση του οποίου αναπτύσσεται το νανοήμα, ο κάθετος στον άξονα ανάπτυξης,  $a$ - άξονας και η παράμετρος  $u$  που εκφράζεται ως το μήκος του δεσμού  $b$  διαιρεμένο με την παράμετρο  $c$ . Οι γωνίες ανάμεσα στους δεσμούς,  $\alpha$  και  $\beta$  ( $109.47^\circ$  για ιδανικό κρύσταλλο) και τρεις δευτερεύουσες διευθύνσεις  $b_1$ ,  $b_2$ , και  $b_3$ .*



*Εικόνα IV: Μοναδιαία κυψελίδα βουρτσίτη [32].*

## 4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

---

### 4.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction ή XRD) αποτελεί μια μη καταστροφική μέθοδο για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών. Με τη χρήση της περίθλασης ακτίνων X μπορούν επίσης να προσδιοριστούν πολλές φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών, όπως η κρυσταλλογραφική δομή του υλικού, ο προσανατολισμός των κρυστάλλων, παραμένουσες τάσεις, μέγεθος κρυστάλλων και μικροτάσεις.

Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα περιθλώνται όταν διέρχονται μέσα από ένα άνοιγμα ή γύρω από μια ακίδα. Τα κύματα που φεύγουν από δύο ή περισσότερα σημεία περίθλασης κάποτε συναντώνται. Μερικές φορές αυτό συμβαίνει συγχρονισμένα και άλλες λίγο ή τελείως ασυντόνιστα. Τα συγχρονισμένα κύματα θα προστεθούν, ενώ τα εντελώς ασυντόνιστα θα αλληλοεξουδετερωθούν. Προσπίπτοντας σε κατάλληλη επιφάνεια, δημιουργούνται εναλλάξ σκοτεινοί και φωτεινοί κροσσοί, που αντιστοιχούν σε καταστρεπτική και ενισχυτική συμβολή. Ένα φράγμα περίθλασης αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό πολύ λεπτών παράλληλων σχισμών διατεταγμένων ανά διάστημα  $d$  ( $d$  η απόσταση δύο γειτονικών σχισμών) με  $d$  της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας. Οι ακτίνες X αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,1 - 10Å (1 Angstrom = 0.1 nm). Οι δομικές μονάδες σε ένα κρυσταλλικό στερεό είναι διατεταγμένες σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα (αλλιώς πλεγματικά επίπεδα), τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1Å και είναι ίσες μεταξύ τους <sup>[33]</sup>.

Τα δακτυλικά αποτύπωμα είναι επιδερμικά ανάγλυφα που βρίσκονται στις άκρες των δακτύλων μας, αποτελούν μοναδικό φυσικό χαρακτηριστικό που διακρίνει τους ανθρώπους και είναι μη επαναλαμβανόμενο. Αγγίζοντας μία επιφάνεια, οι θηλώδεις κορυφογραμμές της παλάμης, αφήνουν ένα μοναδικό αποτύπωμα το οποίο χρησιμεύει ως μέθοδος αναγνώρισης ενός ατόμου. Πολλές φορές τα ίχνη αυτά αφήνονται σε επιφάνειες όπου ώρες αργότερα φαίνεται ότι δεν έχουν τίποτα, γεγονός που καταδεικνύει την αναγκαία χρήση κατάλληλων τεχνικών ανίχνευσης τους. Επομένως η εύρεση των μηκών κύματος που ένα υλικό παρουσιάζει περίθλαση ακτίνων X, μας παρέχει το δακτυλικό του αποτύπωμα <sup>[34]</sup>.

## 4.2 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Η δυναμική σκέδαση φωτός μετράει την κίνηση Brownian την οποία συσχετίζει με το μέγεθος των σωματιδίων. Τα σωματίδια φωτίζονται με ακτίνες laser και αναλύεται η διακύμανση της έντασης του φωτός που έχει διασπαρεί.

Η σειρά εργαλείων της Malvern Zetasizer Nano είναι σχεδιασμένα να παρέχει την δυνατότητα μέτρησης τριών βασικών χαρακτηριστικών σωματιδίων ή μορίων όταν αυτά βρίσκονται σε υγρό μέσο. Οι τρεις αυτές θεμελιώδεις παράμετροι είναι το μέγεθος των σωματιδίων, το δυναμικό Zeta, και το μοριακό βάρος. Χρησιμοποιώντας τη μοναδική τεχνολογία του συστήματος Zetasizer, οι παράμετροι αυτές μπορούν να μετρηθούν σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων. Το σύστημα Zetasizer επιτρέπει επίσης τον προσδιορισμό του σημείου τήξης πρωτεϊνών καθώς και την δυνατότητα εκτέλεσης μετρήσεων τάσης.

Το μέγεθος σωματιδίων είναι η διάμετρος της σφαίρας που διαχέεται με την ίδια ταχύτητα με αυτή του υπό εξέταση σωματιδίου. Με το σύστημα Zetasizer καθορίζεται το μέγεθος των σωματιδίων εξετάζοντας πρώτα την κίνηση Brownian των σωματιδίων σε ένα δείγμα χρησιμοποιώντας τη δυναμική διάχυση φωτός (DLS). Η κίνηση Brownian ορίζεται ως η τυχαία μετακίνηση των σωματιδίων εντός υγρού μέσου εξαιτίας του βομβαρδισμού τους από τα περιβάλλοντα μόρια.

Τα σωματίδια σε ένα υγρό μέσο κινούνται τυχαία και η ταχύτητα της κίνησης τους αυτής χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μεγέθους τους. Είναι γνωστό ότι όσο πιο μικρά είναι τα σωματίδια μέσα σε ένα υγρό τόσο πιο γρήγορα κινούνται, αντίστοιχα όσο πιο μεγάλα είναι τόσο πιο αργή είναι η κίνηση. Η κίνηση αυτή λαμβάνει χώρα συνεχόμενα, επομένως με την λήψη δύο εικόνων του δείγματος των οποίων η λήψη διαφοροποιείται κατά ένα σύντομο χρονικό διάστημα, είναι δυνατό να διαπιστωθεί η μετακίνηση των σωματιδίων και κατ' επέκταση το πόσο μεγάλα είναι. Εάν η κίνηση είναι ελάχιστη και οι θέσεις των σωματιδίων είναι πολύ παρόμοιες, τότε τα σωματίδια στο δείγμα θα είναι μεγάλα. Αντιστοίχως, εάν η κίνηση είναι μεγάλη και οι θέσεις των σωματιδίων είναι τελείως διαφορετικές, τότε τα σωματίδια στο δείγμα είναι μικρά. Καταλήγοντας, το μέγεθος μπορεί να καθοριστεί με βάση τα παραπάνω σε συνδυασμό με τη σχέση μεταξύ της ταχύτητας διάχυσης και του μεγέθους <sup>[39]</sup>.

### 4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) σαρώνει μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων πάνω σε μια επιφάνεια για να δημιουργήσει μια εικόνα. Τα ηλεκτρόνια της δέσμης αλληλεπιδρούν με το δείγμα, παράγοντας διάφορα σήματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη λήψη πληροφοριών σχετικά με την τοπογραφία και τη σύνθεση της επιφάνειας <sup>[40]</sup>. Με άλλα λόγια, χρησιμοποιεί μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων για την συστηματική σάρωση της επιφάνειας του δείγματος, παράγοντας μεγάλο αριθμό σημάτων. Τα ηλεκτρονικά σήματα τελικά μετατρέπονται σε οπτικό σήμα που εμφανίζεται σε σωλήνα καθοδικής ακτινοβολίας Cathode Ray Tube (CRT) <sup>[41]</sup>. Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται είναι ο λόγος των διαστάσεων της οθόνης CRT προς τις πραγματικές διαστάσεις του κανάβου που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων στο δείγμα. Για παράδειγμα, εάν ο κανάβος στο δείγμα είναι 10x10μm και η οθόνη 10x10cm, τότε η μεγέθυνση είναι x1000 <sup>[43]</sup>.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα από τα πιο ευέλικτα διαθέσιμα όργανα για την εξέταση και ανάλυση των χαρακτηριστικών της μορφολογίας της μικροδομής και της χημικής σύνθεσης. Η γνώση των βασικών αρχών της οπτικής είναι απαραίτητη για την κατανόηση των βασικών αρχών της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. <sup>[41]</sup>.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αναπτύχθηκε αντικαθιστώντας την πηγή φωτός των οπτικών μικροσκοπίων με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ακτινοβολίας <sup>[41]</sup>. Η ανάπτυξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ξεκίνησε όταν το μήκος κύματος άρχισε να αποτελεί περιοριστικό παράγοντα στα οπτικά μικροσκόπια. Τα ηλεκτρόνια, έχοντας πολύ μικρότερα μήκη κύματος, επιτρέπουν καλύτερη ανάλυση <sup>[40]</sup>

Εν συγκρίσει με τα συμβατικά οπτικά μικροσκόπια, τα βασικά πλεονεκτήματα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι η υψηλή μεγέθυνση, το μεγάλο βάθος εστίασης και η μεγάλη ανάλυση και ευκολία στην προετοιμασία και την παρατήρηση του δείγματος. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια εισέρχονται στην επιφάνεια ενός δείγματος και παράγουν πολλά δευτερεύοντα ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας <sup>[42]</sup>.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια λόγω της χαμηλής αυτής τους ενέργειας απορροφώνται εύκολα, επομένως προέρχονται μόνο από ένα στρώμα πολύ κοντά στην επιφάνεια <sup>[43]</sup>. Με βάση την μέτρηση της έντασης των δευτερογενών ηλεκτρονίων συναρτήσει της θέσης της δέσμης των πρωτογενών ηλεκτρονίων σάρωσης προκύπτει μία εικόνα η οποία παρουσιάζει το ανάγλυφο της επιφάνειας του

δείγματος. Οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε προεξοχές ενώ οι σκοτεινές περιοχές σε εσοχές της επιφάνειας [42,43].

Επίσης, εκτός από την απεικόνιση των δευτερογενών ηλεκτρονίων, χρήσιμα εργαλεία που χρησιμοποιούνται ευρέως για χημική ανάλυση είναι η απεικόνιση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και η ανάλυση ακτίνων - X ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive X-ray, EDX [42].

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια λόγω της μεγαλύτερης ενέργειας τους, σε σύγκριση με τα δευτερογενή, προέρχονται από μεγαλύτερο όγκο, καθώς και οι ακτίνες - X λόγω της μικρής τους απορρόφησης προέρχονται από ακόμη μεγαλύτερο όγκο. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια εξαρτώνται από τον ατομικό αριθμό  $Z$  του υλικού και κατά συνέπεια η απεικόνισή τους δίνει πληροφορίες για την χημική σύστασή του. Τέλος, με την ανάλυση των ακτίνων- $X$  είναι δυνατός ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης και της κατανομής των στοιχείων από τα οποία αποτελείται [43].

Οι χαρακτηριστικές ακτίνες- $X$  αποτελούν μία ακόμη κατηγορία σημάτων που παράγεται από την αλληλεπίδραση της πρωτεύουσας δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα. Με την ανάλυση EDX (ανάλυση των χαρακτηριστικών ακτίνων  $X$ ) είναι δυνατός ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης και της κατανομής των στοιχείων από τα οποία αποτελείται. Πρέπει να σημειωθεί ότι είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μικροαναλυτική τεχνική στο SEM [41,43].



# 5<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Πειραματική διαδικασία

---

## 5.1 Πορεία πειραματικής διαδικασίας

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η πρακτική εφαρμογή του παραγόμενου προσθέτου νανοσωματιδίων ZnO σε οικονομικά, εμπορικά διαθέσιμα, οικονομικά, λευκά ακρυλικά χρώματα ώστε αυτά να καταστούν προηγμένης τεχνολογίας. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα εξής διαδοχικά στάδια:

### 1<sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο

- Παραγωγή νανοσωματιδίων ZnO σε μορφή συστήματος διασποράς (πρόσθετο) περιεκτικότητας σε ZnO 2% w/w.
- Χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων με την αναλυτική τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD).
- Παρασκευή 180 δοκιμίων τσιμέντου βάσει πρωτοκόλλου.
- Ανάμειξη του προσθέτου με 10 ακρυλικά χρώματα.
- Βαφή των δοκιμίων τσιμέντου.
- Διεξαγωγή μετρήσεων στα επικαλυμμένα δοκίμια: υδατοαπορρόφηση, υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα μέσω μέτρησης γωνιών επαφής επιφάνειας – σταγόνας (Contact Angle), αντοχή σε διαβρωτικό περιβάλλον.

### 2<sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο

- Παραγωγή νανοσωματιδίων ZnO σε μορφή συστήματος διασποράς περιεκτικότητας σε ZnO 12% w/w.
- Χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων με τις εξής αναλυτικές τεχνικές: περίθλαση ακτίνων X (XRD), δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).
- Παρασκευή 24 δοκιμίων τσιμέντου βάσει πρωτοκόλλου.
- Ανάμειξη του προσθέτου με τα 2 ακρυλικά χρώματα που κατά το 1<sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο έδωσαν τις μεγαλύτερες τιμές υδατοαπορρόφησης.
- Βαφή των δοκιμίων τσιμέντου.

- Διεξαγωγή μετρήσεων στα επικαλυμμένα δοκίμια: υδατοαπορρόφηση, υδροφιλικότητα/ υδροφοβικότητα μέσω μέτρησης γωνιών επαφής επιφάνειας – σταγόνας (Contact Angle).

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν απαραίτητη η παρασκευή δοκιμίων τσιμέντου ώστε να χρησιμοποιηθούν ως επιφάνειες εφαρμογής των ακρυλικών χρωμάτων. Παρασκευάστηκαν συνολικά 204 δοκίμια τσιμέντου (180 δοκίμια στο 1<sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο και 24 δοκίμια στο 2<sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο), με βάση πρωτόκολλο, διαστάσεων (4×4×1) cm. Ακολούθησε η λείανση όλων των επιφανειών των δοκιμίων με χρήση υαλόχαρτου. Εν συνεχεία, αφαιρέθηκε όλη η σκόνη από τις επιφάνειες του κάθε δοκιμίου ώστε να είναι έτοιμα για βαφή.

Με το πέρας της βαφής των δοκιμίων τσιμέντου, 6 δοκίμια από κάθε ένα από τα δέκα διαφορετικά χρώματα χρησιμοποιήθηκαν ώστε να αξιολογηθεί πειραματικά η ικανότητά τους σε πρόσληψη νερού, η υδροφιλικότητα της επιφάνειάς τους (μέτρηση γωνίας επαφής επιφάνειας - σταγόνας) καθώς και η αντοχή τους σε διαβρωτικό περιβάλλον (1 δοκίμιο για κάθε έναν τρόπο βαφής απ' τους παραπάνω/ 6 δοκίμια ανά εταιρεία/ 60 δοκίμια συνολικά για κάθε μέτρηση).

## **5.2 1<sup>ο</sup> Πειραματικό Στάδιο: Σύνθεση και εφαρμογή νανοσωματιδίων ZnO περιεκτικότητας 2% w/w.**

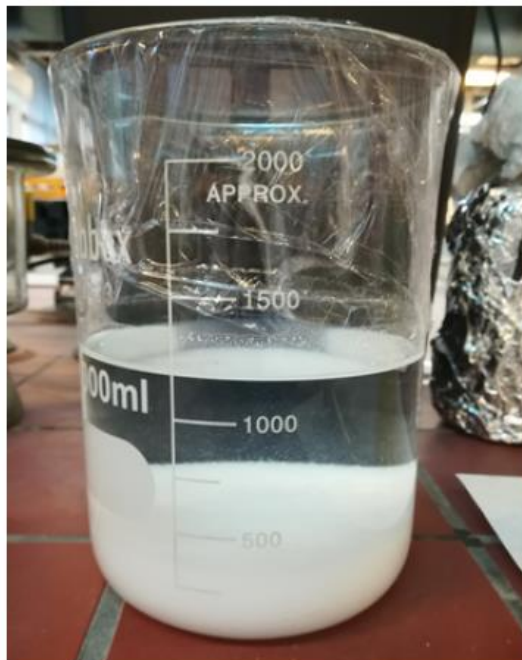
### **5.2.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων 1<sup>ου</sup> σταδίου**

Αρχικά για την σύνθεση των NPs ZnO χρησιμοποιήθηκαν ένυδρος χλωριούχος ψευδάργυρος ( $ZnCl_2$ ), καυστικό νάτριο (NaOH) και απιονισμένο νερό με βάση την ακόλουθη διαδικασία. Σε δοχείο ζέσεως (χωρητικότητας 2L) προστίθεται 1L απιονισμένο νερό μαζί με έναν μαγνήτη και τοποθετούνται σε μαγνητικό αναδευτήρα. Γίνεται προσθήκη NaOH έως ότου το pH να γίνει 12 και στη συνέχεια εισάγονται 7.5  $ZnCl_2$ . Το διάλυμα αναδεύεται για μία ώρα (Εικόνα V). Με το πέρας της ώρας αυτής η ανάδευση ολοκληρώνεται και το διάλυμα μένει σε ηρεμία για 24 ώρες ώστε να γίνει ο διαχωρισμός των δύο φάσεων του συστήματος NPs ZnO σε διασπορά που έχει προκύψει (Εικόνα VI). Στην συνέχεια αφαιρείται όσο το δυνατόν περισσότερο υπερκείμενο νερό με απόχυση και το υπόλοιπο εναιώρημα διαχωρίζεται περαιτέρω σε διαχωριστική χοάνη ώστε να προκύψει ωφέλιμο υλικό νανοσωματιδίων σε διασπορά της τάξεως των 200ml. Το εναιώρημα αυτό

αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα νανοσωματιδίων ZnO 2% w/w και αποτελεί το πρόσθετο που χρησιμοποιήθηκε στα λευκά ακρυλικά χρώματα.



*Εικόνα V: Το διάλυμα βρίσκεται υπό ανάδευση για 1 ώρα.*



*Εικόνα VI: Τα νανοσωματίδια έχουν καθιζήσει στον πυθμένα του δοχείου με το πέρας της ανάδευσης.*

## **5.2.2 Επικάλυψη δοκιμίων τσιμέντου 1<sup>ο</sup> σταδίου**

Τα παρασκευασθέντα νανοσωματίδια ZnO, σε μορφή συστήματος διασποράς με περιεκτικότητα 2% w/w, αποτέλεσαν το πρόσθετο για διαφορετικά λευκά ακρυλικά χρώματα 10 διαφορετικών εταιρειών χρωμάτων. Σκοπός ήταν η αξιολόγηση της επίδρασης του προσθέτου στις επικαλύψεις που δημιουργούν τα χρώματα αυτά σε τσιμεντένιες επιφάνειες.

Οι εταιρείες των χρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν δεν αναφέρονται στην παρούσα εργασία με τις πραγματικές τους ονομασίες. Αντί αυτών σε κάθε μία εταιρεία χρώματος αντιστοιχεί ένα από τα ακόλουθα γράμματα: A, B, C, D, E, F, G, H, I & J. Συνολικά βάφτηκαν 180 δοκίμια. Παρακάτω, αναλύεται η πειραματική προσέγγιση που ακολουθήθηκε για το σύνολο των δοκιμίων που μελετήθηκαν. Αρχικά, σημειώνονται οι τρόποι επικάλυψης των δοκιμίων (3 δοκίμια ανά τρόπο) για κάθε εταιρία που χρησιμοποιήθηκε και στη συνέχεια οι μετρήσεις που έλαβαν χώρα.

### **5.2.2.1 Ποσότητα πρόσθετου στο χρώμα**

Στην ποσότητα χρώματος που χρησιμοποιήθηκε για τις εκάστοτε επικαλύψεις ενσωματώθηκε ποσότητα προσθέτου σε ποσοστά 5% v/v και 10% v/v. Τα ποσοστά αυτά αντιστοιχούν στην ποσότητα του προσθέτου (σύστημα NPs ZnO σε διασπορά, 2 % w/w) που ενσωματώθηκε για κάθε επικάλυψη. Η εφαρμογή των νανοσωματιδίων ZnO σε δύο διαφορετικά ποσοστά στοχεύει στο να διαπιστωθεί αν ο διπλασιασμός της ποσότητάς τους θα έχει σημαντική διαφοροποίηση στα αποτελέσματα των μετρήσεων υδατοαπορρόφησης, γωνίας επαφής επιφάνειας – σταγόνας και αντοχής στη διάβρωση.

### **5.2.2.2 Τρόποι επικάλυψης**

Η επικάλυψη των δοκιμίων τσιμέντου πραγματοποιήθηκε με τους ακόλουθους 6 τρόπους:

- i. 3 δοκίμια ανά εταιρεία χρώματος μόνο με χρώμα,
- ii. 3 δοκίμια ανά εταιρεία χρώματος με 95% χρώμα + 5% NPs ZnO
- iii. 3 δοκίμια ανά εταιρεία χρώματος με 90% χρώμα + 10% NPs ZnO
- iv. 3 δοκίμια ανά εταιρεία χρώματος με νανοαστάρι + χρώμα,
- v. 3 δοκίμια ανά εταιρεία χρώματος με νανοαστάρι + 95% χρώμα + 5% NPs ZnO
- vi. 3 δοκίμια ανά εταιρεία χρώματος με νανοαστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO

Ο κάθε τρόπος επικάλυψης αξιολογήθηκε με τρεις διαφορετικές μετρήσεις οι οποίες είναι οι εξής:

- 1 δοκίμιο για μέτρηση υδατοαπορρόφησης,
- 1 δοκίμιο για μέτρηση γωνίας επαφής επιφάνειας - σταγόνας,
- 1 δοκίμιο για μέτρηση της αντοχής στη διάβρωση.

*Πίνακας 1: Παρουσίαση των τρόπων επικάλυψης που εφαρμόστηκαν κατά το 1<sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο.*

<b>Τρόποι Επικάλυψης – 1<sup>ο</sup> Πειραματικό Στάδιο</b>	<b>Αριθμός δοκιμίων για κάθε εταιρεία</b>	<b>Πειραματικές Μετρήσεις/ δοκίμιο/εταιρεία</b>
χρώμα	3	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Υδατοαπορρόφηση</li> <li>▪ Γωνία Επαφής</li> <li>▪ Αντοχή σε διαβρωτικό περιβάλλον</li> </ul>
95% χρώμα + 5% NPs ZnO	3	
90% χρώμα + 10% NPs ZnO	3	
νανοαστάρι + χρώμα	3	
νανοαστάρι + 95% χρώμα + 5% NPs ZnO	3	
νανοαστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO	3	



*Εικόνα VII : Δοκίμια τσιμέντου διαστάσεων (4x4x1) cm επικαλυμμένα με τους τρόπους βαφής που παρουσιάζονται στον Πίνακα I.*

Με χρήση πινέλου εφαρμόστηκε μία στρώση από νανοαστάρι (σε όσα δοκίμια πραγματοποιήθηκε εφαρμογή νανοασταριού) και στη συνέχεια εφαρμόστηκαν δύο στρώσεις χρώματος, με καθέναν από τους τρόπους βαφής που παρουσιάζονται στον Πίνακα I.

### 5.2.2.3 Ονοματολογία δοκιμών

Η ονοματολογία των δοκιμών σχετίζεται άμεσα με τον τρόπο βαφής που έχει εφαρμοσθεί στο καθένα. Πιο αναλυτικά, η ονομασία του κάθε δοκιμίου φανερώνει αν έχει εφαρμοσθεί αστάρι/νανοαστάρι στην επιφάνειά του ή όχι, καθώς και αν η επικάλυψη με ακρυλικό χρώμα περιέχει πρόσθετο και σε τι ποσοστό. Στον Πίνακα II που ακολουθεί παρατίθενται οι αντίστοιχες διευκρινίσεις της ονοματολογίας των δοκιμών και στη συνέχεια ακολουθούν παραδείγματα.

*Πίνακας II: Χαρακτηριστικά ονοματολογίας των δοκιμών και η αντίστοιχη επεξήγηση.*

Χαρακτηριστικά ονοματολογίας δοκιμών	Επεξήγηση
<b>a</b>	Δηλώνει ότι το δοκίμιο έχει επικαλυφθεί με νανοαστάρι (Aquashield Nanoprimer, NanoViis) πριν το βάψιμο του.
<b>5% ZnO &amp; 10% ZnO</b>	Δηλώνει το ποσοστό των νανοσωματιδίων ZnO (πρόσθετου) στην αντίστοιχη επικάλυψη.
<b>av</b>	Δηλώνει ότι το δοκίμιο έχει επικαλυφθεί με ένα συμβατικό αστάρι εμπορίου πριν το βάψιμο του. Το αστάρι αυτό χρησιμοποιήθηκε στο 2 <sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο.

Παραδείγματα:

- **1\_A:** το δοκίμιο είναι βαμμένο με χρώμα A.
- **28\_A\_5% ZnO:** το δοκίμιο είναι βαμμένο με χρώμα A το οποίο περιέχει νανοσωματίδια ZnO (πρόσθετο) σε ποσοστό 5 %v/v επί της χρησιμοποιούμενης για βαφή ποσότητας χρώματος.
- **22\_a\_A:** το δοκίμιο έχει επικαλυφθεί με νανοαστάρι (a) (Aquashield Nanoprimer, NanoViis) και στη συνέχεια με χρώμα A.
- **25\_a\_A\_5% ZnO:** το δοκίμιο έχει επικαλυφθεί με νανοαστάρι (a) και εν συνεχεία με χρώμα A το οποίο περιείχε πρόσθετο 5% v/v επί της χρησιμοποιούμενης για επικάλυψη ποσότητας χρώματος.

## 5.2.3 Μέτρηση υδατοαπορρόφησης 1<sup>ου</sup> σταδίου

### 5.2.3.1 Προετοιμασία δοκιμίων

Η μέτρηση της υδατοαπορρόφησης πραγματοποιήθηκε βάσει του πρωτοκόλλου BS EN 1062-3:2008. Δεδομένου ότι η διαπερατότητα μίας επικάλυψης σε νερό εξαρτάται από τα πτητικά ή/και τα υδατοδιαλυτά συστατικά της, κρίνεται απαραίτητη η γήρανση της επικάλυψης πριν την διεξαγωγή της μέτρησης υδατοαπορρόφησης. Για το λόγο αυτό τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε τρεις κύκλους γήρανσης των επικαλύψεών τους, κάθε κύκλος περιελάμβανε τις παρακάτω συνθήκες:

- παραμονή των δοκιμίων σε απιονισμένο νερό για 24 ώρες, και
- παραμονή των δοκιμίων στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 50°C για 24 ώρες.

Με την ολοκλήρωση των τριών κύκλων γήρανσης, και πριν την έναρξη της μέτρησης υδατοαπορρόφησης, τα δοκίμια εισήχθησαν για 24 ώρες στο πυριαντήριο (50°C), και στη συνέχεια, παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες – τουλάχιστον - πριν τη μέτρηση.

### 5.2.3.2 Διεξαγωγή μέτρησης

Τα δοκίμια βυθίστηκαν σε απιονισμένο νερό (βάσει του BS EN 1062-3:2008) και παρέμειναν βυθισμένα για 24 ώρες. Κάθε δοκίμιο ζυγίστηκε - σε ζυγαριά ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων – στα 10 πρώτα λεπτά παραμονής του στο νερό και στην συνέχεια στα 30 λεπτά, την 1<sup>η</sup> ώρα, την 2<sup>η</sup>, την 3<sup>η</sup>, την 6<sup>η</sup>, και την 24<sup>η</sup>. Βάσει των ζυγίσεων που πραγματοποιήθηκαν είναι εφικτή η αξιολόγηση του κάθε τρόπου βαφής όσον αφορά την ικανότητα απορρόφησης νερού των επικαλυμμένων τσιμεντένιων δοκιμίων, συνδυαστικά με το εκάστοτε χρώμα. Με την ολοκλήρωση της μέτρησης υπολογίστηκε το βάρος του νερού που απορροφήθηκε από το κάθε δοκίμιο.

Στον Πίνακα III που ακολουθεί, παρατίθενται τα αποτελέσματα αυτά σε ποσοστά απορροφώμενου νερού. Τα αποτελέσματα αυτά είναι χωρισμένα ανά χρησιμοποιούμενο χρώμα (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J). Για κάθε χρώμα παρουσιάζονται τα ποσοστά απορρόφησης όλων των επικαλύψεων στις οποίες χρησιμοποιήθηκε. Να σημειωθεί ότι το δοκίμιο blank είναι ένα δοκίμιο τσιμέντου χωρίς καμία επικάλυψη. Επίσης, πρέπει να διευκρινιστεί ότι στην τελευταία στήλη του Πίνακα III τα ποσοστά διαφοράς απορρόφησης νερού που παρατίθενται αποτελούν συγκριτικά αποτελέσματα μεταξύ της απορρόφησης των δοκιμίων που οι επικαλύψεις τους δεν περιείχαν πρόσθετο (2<sup>η</sup> στήλη: Δοκίμιο με επικάλυψη χωρίς πρόσθετο) με τις αντίστοιχες απορροφήσεις των δοκιμίων που οι επικαλύψεις του περιείχαν πρόσθετο 5%v/v και 10%v/v (4<sup>η</sup> στήλη: Δοκίμιο με επικάλυψη με



πρόσθετο). Για παράδειγμα, στο χρώμα Α, το δοκίμιο 1\_A απορρόφησε νερό σε ποσοστό 9.46% ενώ το δοκίμιο 28\_A\_5%ZnO απορρόφησε νερό κατά 7.39%, δηλαδή με την εφαρμογή του προσθέτου σε ποσοστό 5% επί της χρησιμοποιούμενης ποσότητας χρώματος, η απορρόφηση νερού μειώθηκε κατά 2.07%. Αντίστοιχα, το δοκίμιο 36\_A\_10%ZnO απορρόφησε 8.92% νερό, δηλαδή συγκριτικά με το δοκίμιο 1\_A που απορρόφησε 9.46% νερό, η απορρόφηση μειώθηκε κατά 0.54% με την εφαρμογή προσθέτου σε ποσοστό 10% επί της χρησιμοποιούμενης ποσότητας χρώματος.

*Πίνακας III: Αποτελέσματα υδατοαπορρόφησης.*

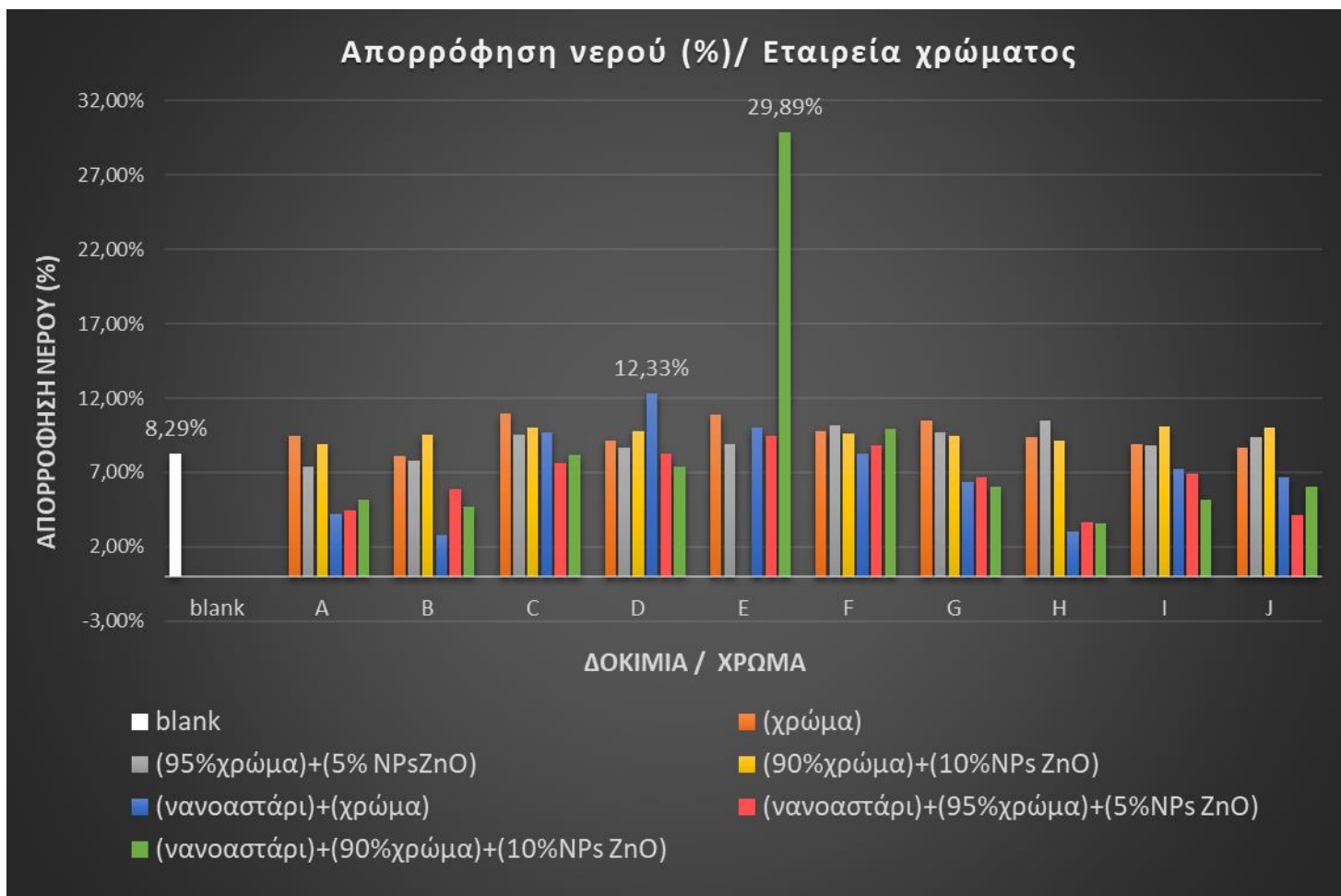
ΧΡΩΜΑ	ΔΟΚΙΜΙΟ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΘΕΤΟ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΝΕΡΟΥ (%)	ΔΟΚΙΜΙΟ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΝΕΡΟΥ (%)	ΔΙΑΦΟΡΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ %
<b>A</b>	1_A	9.46 %	28_A_5% ZnO	7.39 %	- 2.07 %
			36_A_10%ZnO	8.92 %	-0,54 %
	22_a_A	4.22 %	25_a_A_ 5% ZnO	4.42 %	+ 0.2 %
			33_a_A_10%ZnO	5.16 %	+ 0.94 %
<b>B</b>	4_B	8.12 %	42_B_5% ZnO	7.75 %	-0.37 %
			48_B_10% ZnO	9.52 %	+ 1.4 %
	13_a_B	2.78 %	39_a_B_5% ZnO	5.88 %	+ 3.1 %
			45_a_B_10% ZnO	4.71 %	+1.93 %
<b>C</b>	9_C	11 %	53_C_5% ZnO	9.50 %	-1.5 %
			58_C_10% ZnO	10.04 %	-0.96 %
	16_a_C	9.70 %	50_a_C_5% ZnO	7.63 %	-2.07 %
			55_a_C_10% ZnO	8.21 %	-1.49 %
<b>D</b>	10_D	9.17 %	64_D_5% ZnO	8.64 %	-0.53 %
			70_D_10% ZnO	9.76 %	+ 0.59 %
	19_a_D	12.33 %	61_a_D_5% ZnO	8.26 %	<b>-4.07 %</b>
			67_a_D_10% ZnO	7.42 %	<b>-4.91 %</b>

<b>E</b>	74_E	10.90 %	84_E_5% ZnO	8.91 %	-1.99 %
			79_a_E_5% ZnO	9.43 %	-0.6 %
	78_a_E	10.03 %	85_a_E_10% ZnO	29.89 %	+19.86 %
<b>F</b>	92_F	9.77 %	102_F_5% ZnO	10.16 %	+ 0.39 %
			106_F_10% ZnO	9.64 %	-0.13 %
	96_a_F	8.28 %	98_a_F_5% ZnO	8.78 %	+0.5 %
			105_a_F_10% ZnO	9.93 %	+ 1.65 %
<b>G</b>	109_G	10.52 %	119_G_5% ZnO	9.73 %	-0.79 %
			125_G_10% ZnO	9.42 %	-1.1 %
	114_a_G	6.32 %	117_a_G_5% ZnO	6.64 %	+ 0.32 %
			122_a_G_10% ZnO	6.02 %	-0.3 %
<b>H</b>	128_H	9.35 %	137_H_5% ZnO	10.48 %	+ 1.13 %
			143_H_10% ZnO	9.10 %	-0.25 %
	130_a_H	2.98 %	133_a_H_5% ZnO	3.66 %	+ 0.68 %
			140_a_H_10% ZnO	3.55 %	+ 0.57 %
<b>I</b>	147_I	8.87 %	155_I_5% ZnO	8.82 %	-0.05 %
			162_I_10% ZnO	10.09 %	+ 1.22 %
	150_a_I	7.26 %	151_a_I_5% ZnO	6.94 %	-0.32 %
			157_a_I_10% ZnO	5.16 %	-2.1 %

<b>J</b>	165_J	8.63 %	172_J_ 5% ZnO	9.35 %	+ 0.72 %
			180_J_10% ZnO	10.03 %	+ 1.4 %
			169_a_J_5% ZnO	4.12 %	-2.57 %
	167_a_J	6.69 %	176_a_J_10% ZnO	6.04 %	-0.65 %
<b>Blank</b>		8.29 %			

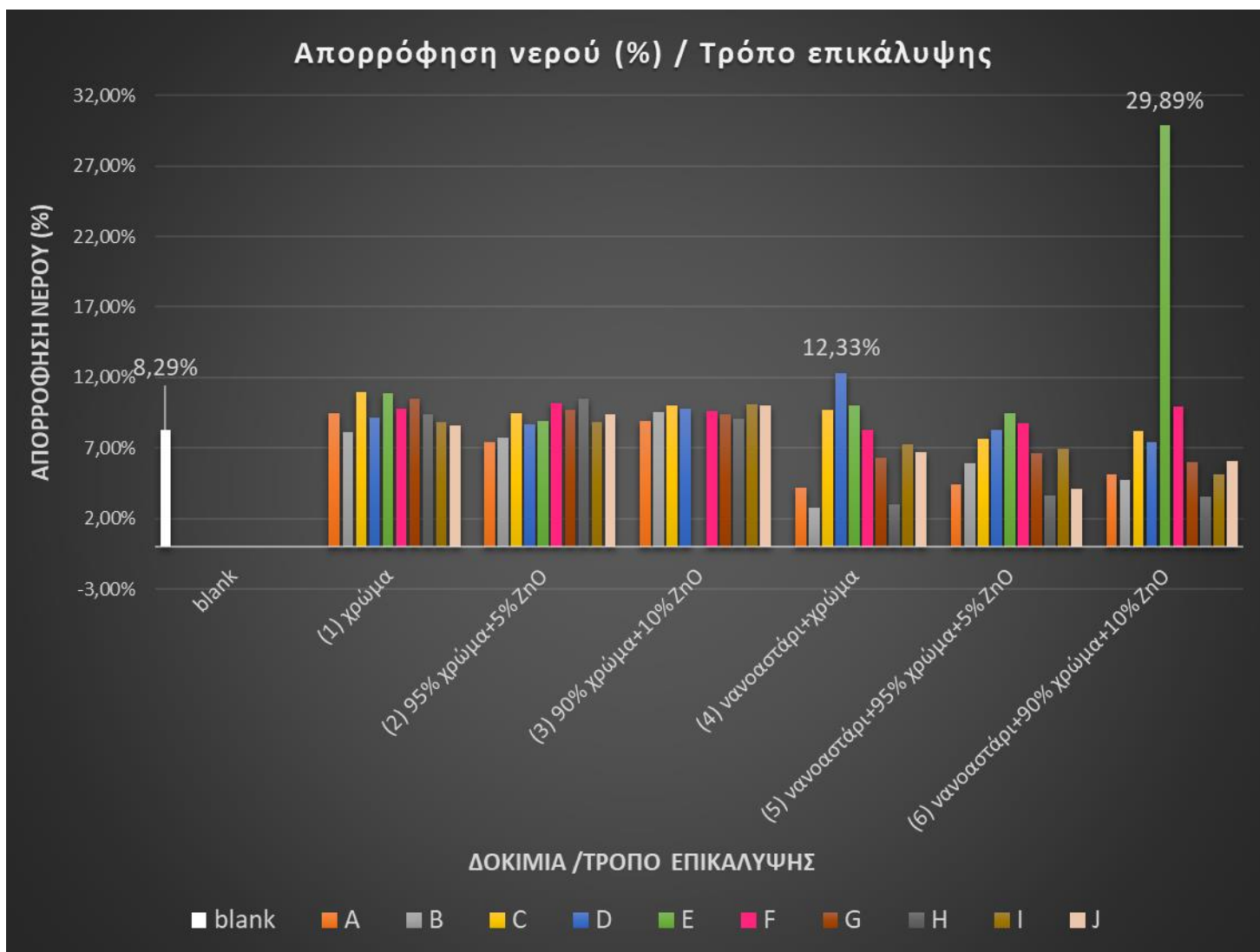
Τα αποτελέσματα της μέτρησης υδατοαπορρόφησης, που παρατέθηκαν στον Πίνακα III, παρουσιάζονται στα γραφήματα που ακολουθούν. Στο Γράφημα 1 τα εξετασθέντα δοκίμια είναι ομαδοποιημένα ανά εταιρεία χρώματος, ενώ στο Γράφημα 2 τα δοκίμια είναι ομαδοποιημένα σε 6 κατηγορίες που κάθε μία αντιστοιχεί σε έναν διαφορετικό τρόπο επικάλυψης. Και στα δύο γραφήματα παρουσιάζεται η απορρόφηση του δοκιμίου blank.

Η επιλογή της παρουσίασης των αποτελεσμάτων με δύο διαφορετικές προσεγγίσεις στοχεύει στην σύγκριση της ικανότητας πρόσληψης νερού τόσο μεταξύ των χρωμάτων όσο και μεταξύ των διαφορετικών τρόπων επικάλυψης.



Γράφημα 1: Αποτελέσματα 1<sup>ου</sup> σταδίου υδατοαπορρόφησης. Ομαδοποίηση των δοκιμών ανά εταιρεία χρώματος.

Στο Γράφημα 1 παρουσιάζονται τα ποσοστά απορρόφησης όλων των εξετασθέντων δοκιμών τσιμέντου ομαδοποιημένα σε κατηγορίες ανά εταιρεία χρώματος. Στην αρχή του γραφήματος παρατίθεται η απορρόφηση του δοκιμίου blank. Όπως φαίνεται και στο υπόμνημα το κάθε ένα διαφορετικό χρώμα ράβδου αντιστοιχεί σε έναν τρόπο επικάλυψης. Για παράδειγμα το πορτοκαλί χρώμα αντιστοιχεί στα δοκίμια τα οποία έχουν επικαλυφθεί μόνο με χρώμα. Επομένως όλα τα χρώματα ράβδων υπάρχουν σε κάθε εταιρεία χρώματος.



Γράφημα 2 : Αποτελέσματα 1<sup>ου</sup> Σταδίου Υδατοαπορρόφησης. Ομαδοποίηση δοκιμών ανά τρόπο επικάλυψης.

Στο Γράφημα 2 παρουσιάζονται τα ποσοστά απορρόφησης όλων των εξετασθέντων δοκιμών τσιμέντου ομαδοποιημένα σε κατηγορίες όπου κάθε μία κατηγορία (που φέρει αρίθμηση από 1 έως 6) αντιστοιχεί σε έναν τρόπο επικάλυψης. Πιο αναλυτικά, κάθε κατηγορία εμπεριέχει τα δοκίμια όλων των χρωμάτων (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J) τα οποία επικαλύφθηκαν με τον αντίστοιχο τρόπο επικάλυψης. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι τρεις πρώτοι τρόποι επικάλυψης δεν περιλαμβάνουν νανοαστάρι εν αντιθέσει με τους επόμενους τρεις που περιέχουν. Στην αρχή του γραφήματος παρατίθεται η απορρόφηση του δοκιμίου blank (δοκίμιο τσιμέντου χωρίς καμία επικάλυψη).

Ακολουθούν τα δοκίμια που επικαλύφθηκαν με σκέτο χρώμα (1<sup>η</sup> κατηγορία), τα δοκίμια που φέρουν επικάλυψη χρώματος με πρόσθετο NPs ZnO σε ποσοστό 5% v/v της επικάλυψης (δηλαδή 95% χρώμα και 5% πρόσθετο) (2<sup>η</sup> κατηγορία), και έπειτα εκείνα με επικάλυψη χρώματος με πρόσθετο NPs ZnO σε ποσοστό 10% v/v της επικάλυψης (δηλαδή 90% χρώμα και 10% πρόσθετο) (3<sup>η</sup> κατηγορία). Στη συνέχεια είναι τα δοκίμια με νανοαστάρι και χρώμα (4<sup>η</sup> κατηγορία), ακολουθούν εκείνα με επικάλυψη νανοαστάρι και χρώμα με πρόσθετο NPs ZnO σε ποσοστό 5% v/v της επικάλυψης (δηλαδή νανοαστάρι + 95% χρώμα και 5% πρόσθετο) (5<sup>η</sup> κατηγορία), και τέλος εκείνα που φέρουν επικάλυψη με νανοαστάρι και χρώμα με πρόσθετο NPs ZnO σε ποσοστό 10% v/v της επικάλυψης (δηλαδή νανοαστάρι + 90% χρώμα και 10% πρόσθετο) (6<sup>η</sup> κατηγορία).

Πρέπει να σημειωθεί ότι στο υπόμνημα του Γραφήματος 2, τα χρησιμοποιούμενα λευκά ακρυλικά χρώματα A, B, C, D, E, F, G, H, I, και J αντιστοιχούν σε ένα συγκεκριμένο χρώμα ράβδου το καθένα ώστε να ξεχωρίζουν.

### **5.2.3.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων υδατοαπορρόφησης πρώτου σταδίου**

Στα αποτελέσματα της υδατοαπορρόφησης που παρουσιάζονται τόσο στον Πίνακα III, όσο και στα Γραφήματα 1 και 2, παρατηρείται ότι το πρόσθετο περιεκτικότητας 2% w/w σε ZnO σε γενικές γραμμές μείωσε την απορροφητικότητα νερού των επικαλύψεων των δοκιμίων, όχι όμως στον επιθυμητό βαθμό.

#### ***Σύγκριση 1<sup>ης</sup> κατηγορίας επικάλυψης με την 2<sup>η</sup> και την 3<sup>η</sup>***

Συγκρίνοντας την 1<sup>η</sup> κατηγορία του γραφήματος (χρώμα) με την 2<sup>η</sup> (95% χρώμα + 5% NPs ZnO) και την 3<sup>η</sup> (90% χρώμα + 10% NPs ZnO) παρατηρούμε ότι με την εφαρμογή του προσθέτου η απορρόφηση νερού μειώνεται σε ποσοστά που κυμαίνονται από 0.05 % έως 2 %. Σε αρκετές περιπτώσεις επικαλύψεων, παρατηρείται αύξηση της απορρόφησης νερού με την εφαρμογή του προσθέτου.

#### ***Σύγκριση 4<sup>ης</sup> κατηγορίας επικάλυψης με την 5<sup>η</sup> και την 6<sup>η</sup>***

Αντίστοιχα αποτελέσματα με ποσοστά μείωσης απορροφώμενου νερού από 0.05% έως 2%, καθώς και αύξηση της απορρόφησης σε κάποιες περιπτώσεις, διαπιστώνουμε συγκρίνοντας την κατηγορία επικάλυψης 4 (νανοαστάρι + χρώμα) με τις 5 (νανοαστάρι + 95% χρώμα + 5% NPs ZnO) και 6

(νανοαστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO). Στην 6<sup>η</sup> κατηγορία επικαλύψεων (νανοαστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO) ανήκει το δοκίμιο 85 του χρώματος E που παρουσίασε την μεγαλύτερη απορρόφηση νερού με ποσοστό 29.89%. Εξαιτίας αυτής της μεγάλης απορρόφησης η περίπτωση των επικαλύψεων του χρώματος E εξετάζεται αναλυτικά στην παράγραφο 5.2.3.5 που ακολουθεί. Εν αντιθέσει με τα συνολικά πολύ μικρά ποσοστά μείωσης του απορροφώμενου νερού με την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στα περισσότερα χρώματα, εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση των επικαλύψεων του χρώματος D. Συγκρίνοντας την επικάλυψη του δοκιμίου 19\_a\_D (νανοαστάρι + χρώμα) με εκείνες των δοκιμίων 61\_a\_D\_5%NPs ZnO (νανοαστάρι + 95% χρώμα + 5% NPs ZnO) και 67\_a\_D\_10%NPs ZnO (νανοαστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO). παρατηρείται μείωση απορρόφησης νερού, με την εφαρμογή του προσθέτου, σε ποσοστά 4.07% και 4.91% αντίστοιχα.

#### ***Σύγκριση 1<sup>ης</sup> κατηγορίας επικάλυψης με την 4<sup>η</sup>.***

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι συγκρίνοντας τα αποτελέσματα, της 1<sup>ης</sup> κατηγορίας επικαλύψεων (χρώμα) με τα αποτελέσματα της 4<sup>ης</sup> κατηγορία (νανοαστάρι + χρώμα) παρατηρείται ότι η εφαρμογή νανοασταριού στις επιφάνειες των δοκιμίων πριν την εφαρμογή του χρώματος μειώνει σημαντικά την ικανότητα πρόσληψης νερού. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα IV που ακολουθεί, η εφαρμογή νανοασταριού, πριν την επικάλυψη των δοκιμίων με χρώμα, μειώνει το απορροφώμενο νερό σε ποσοστά από 0.87 % έως 6.37 %, με τις περισσότερες μειώσεις να κυμαίνονται κατά μέσον όρο σε ποσοστό ~3%. Εν αντιθέσει με τα παραπάνω, συγκρίνοντας τις απορροφήσεις των δοκιμίων 10\_D (χρώμα) και 19\_a\_D (νανοαστάρι + χρώμα) (βλ. Πίνακας IV) διαπιστώνεται ότι η απορρόφηση νερού αυξάνεται κατά 3.16% με την εφαρμογή νανοασταριού.

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δοκίμια στα οποία εφαρμόστηκε νανοαστάρι πριν την επικάλυψη τους με χρώμα παρουσίασαν μεγαλύτερη μείωση απορρόφησης νερού συγκριτικά με την αντίστοιχη μείωση λόγω της εφαρμογής του προσθέτου.

Εν κατακλείδι οι επικαλύψεις των χρωμάτων D και E επιλέχθηκαν για περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων της υδατοαπορρόφησης που παρουσίασαν.

Η περαιτέρω ανάλυση των επικαλύψεων του χρώματος J διεξάγεται στην παράγραφο 5.2.3.4 που ακολουθεί ως μία περίπτωση που η εφαρμογή προσθέτου είχε συνολικά καλά αποτελέσματα μείωσης απορροφώμενου νερού.

**Πίνακας IV: Σύγκριση απορρόφησης νερού των επικαλύψεων που αποτελούνται από σκέτο χρώμα με εκείνες που αποτελούνται από νανοαστάρι και χρώμα.**

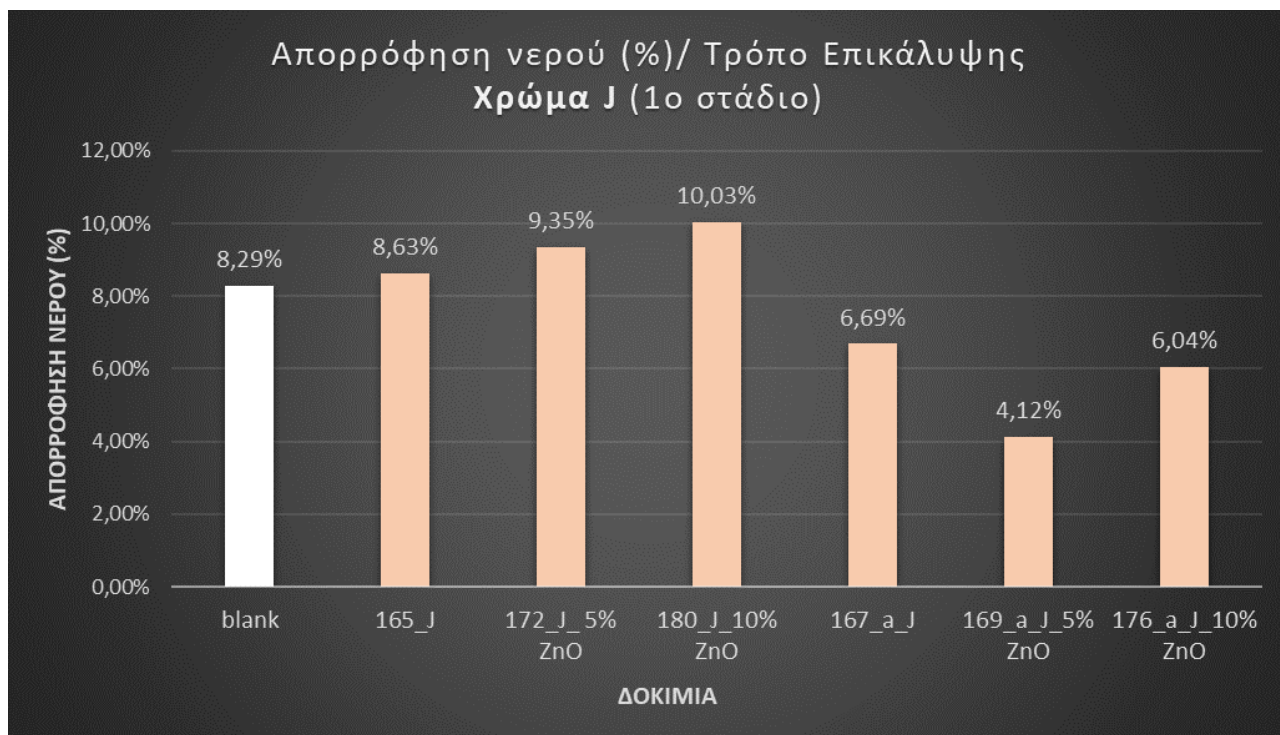
Δοκίμια με επικάλυψη: -χρώμα -νανοαστάρι + χρώμα	Απορρόφηση νερού (%)	Διαφορά απορρόφησης νερού (%)
<b>1_A</b>	9.46%	-5.24%
<b>22_a_A</b>	4.22%	
<b>4_B</b>	8.12%	-5.34%
<b>13_a_B</b>	2.78%	
<b>9_C</b>	11%	-1.30%
<b>16_a_C</b>	9.70%	
<b>10_D</b>	9.17%	<b>+3.16%</b>
<b>19_a_D</b>	12.33%	
<b>74_E</b>	10.90%	-0.87%
<b>78_a_E</b>	10.03%	
<b>92_F</b>	9.77%	-1.49%
<b>96_a_F</b>	8.28%	
<b>109_G</b>	10.52%	-4.20%
<b>114_a_G</b>	6.32%	
<b>128_H</b>	9.35%	-6.37%
<b>130_a_H</b>	2.98%	
<b>147_I</b>	8.87%	-1.61%
<b>150_a_I</b>	7.26%	
<b>165_J</b>	8.63%	-1.94%
<b>167_a_J</b>	6.69%	

#### **5.2.3.4 Επικαλύψεις του χρώματος J**

Τα δοκίμια της επικάλυψης του χρώματος J αποτελούν μια περίπτωση τρόπων επικάλυψης που η ενσωμάτωση των NPs ZnO στο χρώμα μείωσε τα ποσοστά απορροφώμενου νερού. Στο Γράφημα 3 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ποσοστά απορροφώμενου νερού των δοκιμίων στα οποία εφαρμόστηκαν επικαλύψεις χρώματος J με βάσει τις έξι κατηγορίες (τρόπους) επικάλυψης που



παρουσιάστηκαν και παραπάνω (βλ. Γράφημα 2). Στην αρχή του γραφήματος παρατίθενται και η απορρόφηση του δοκιμίου blank ώστε να είναι δυνατή η άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων.



*Γράφημα 3: Ποσοστά απορρόφησης των δοκιμίων της επικάλυψης J, πρόσθετο περιεκτικότητας 2% w/w, 1<sup>ο</sup> Στάδιο.*

Αρχικά παρατηρείται ότι το δοκίμιο 165, όπου η επικάλυψή του φέρει μόνο χρώμα J, παρουσιάζει απορρόφηση νερού, που αντιστοιχεί σε ποσοστό της τάξης του **8.63** %. Το δοκίμιο 167 (νανοαστάρι + χρώμα J) παρουσίασε απορρόφηση νερού, που αντιστοιχεί σε ποσοστό **6.69**%. Επομένως, συγκρίνοντας τα δοκίμια 165 και 167 παρατηρούμε ότι με την εφαρμογή νανοασταριού σε τσιμεντένια επιφάνεια (δοκίμιο 167), πριν την εφαρμογή του χρώματος, το απορροφώμενο νερό μπορεί να μειωθεί κατά 1.94%.

Το δοκίμιο 169 (νανοαστάρι + 95% χρώμα J + 5% NPs ZnO) απορρόφησε νερό σε ποσοστό **4.12** %, ενώ το δοκίμιο 176 (νανοαστάρι + 90% χρώμα J + 10% NPs ZnO) παρουσίασε υδατοαπορρόφηση ίση με **6.04** %. Από τα ποσοστά αυτά διαπιστώνεται ότι το δοκίμιο 176 που φέρει τη διπλάσια ποσότητα προσθέτου στην επικάλυψή του συγκριτικά με το δοκίμιο 169, έχει απορροφήσει κατά 1.92 % περισσότερο νερό

Στην περίπτωση των δοκιμίων 172 (95% χρώμα J + πρόσθετο 5% NPs) και 180 (90% χρώμα J + πρόσθετο 10% NPs), η απορρόφηση είναι **9.35 %** και **10.03 %** αντίστοιχα. Το δοκίμιο 180 που φέρει στην επικάλυψη του διπλάσια ποσότητα προσθέτου συγκριτικά με το δοκίμιο 172, παρουσιάζει και μεγαλύτερη απορρόφηση νερού κατά 0.68 %.

Εν συνεχεία, παρατηρείται περαιτέρω μείωση της απορρόφησης νερού όταν, συνδυαστικά με την εφαρμογή νανοασταριού, ενσωματώνονται νανοσωματίδια ZnO (πρόσθετο) σε ποσοστό της τάξης του 5% επί της χρησιμοποιούμενης για βαφή ποσότητας χρώματος. Έτσι, παρατηρούμε ότι το δοκίμιο 169 (νανοαστάρι + 95% χρώμα J + πρόσθετο 5% NPs ZnO) έχει κατά 4.5% μικρότερη απορρόφηση νερού συγκριτικά με το δοκίμιο 165 (χρώμα J), και κατά 2.57% μικρότερη απορρόφηση συγκριτικά με το δοκίμιο 167 (νανοαστάρι + χρώμα J).

Όσον αφορά την εφαρμογή προσθέτου της τάξεως του 10% επί της χρησιμοποιούμενης για βαφή ποσότητας χρώματος, τότε τα αποτελέσματα δεν είναι τα επιθυμητά. Το δοκίμιο 180 (90% χρώμα J + 10% NPs ZnO) παρουσίασε αύξηση του ποσοστού απορρόφησης νερού κατά 1.4% συγκριτικά με το δοκίμιο 165 που έφερε επικάλυψη με σκέτο χρώμα J.

Μια ακόμη σημαντική παρατήρηση είναι ότι συγκρίνοντας τα δοκίμια 169 (νανοαστάρι + 95% χρώμα J + πρόσθετο 5% NPs ZnO) και 176 (νανοαστάρι + 90% χρώμα J + 10% NPs ZnO) παρατηρείται αύξηση του απορροφώμενου νερού με την αύξηση του εφαρμοζόμενου προσθέτου, κατά 1.92 %. Συμπερασματικά, η αύξηση της περιεκτικότητας του προσθέτου, ενώ στόχευε στην περαιτέρω μείωση του απορροφώμενου νερού, και στην περίπτωση αυτή οδήγησε στην αύξηση της απορρόφησης.

Μία συνολική παρατήρηση, όπως φαίνεται και στο Γράφημα 3, αποτελεί το γεγονός ότι τα δοκίμια που έφεραν πρόσθετο στην επικάλυψή τους, συνδυαστικά με την προηγούμενη εφαρμογή νανοασταριού στην επιφάνειά τους, απορρόφησαν λιγότερο νερό συγκριτικά με το δοκίμιο blank. Το δοκίμιο 169 (νανοαστάρι + 95% χρώμα J + 5% NPs ZnO) παρουσίασε την μικρότερη απορρόφηση μεταξύ όλων των επικαλύψεων του χρώματος J η οποία αντιστοιχεί σε 4.17 % μικρότερη απορρόφηση εν συγκρίσει με το blank.

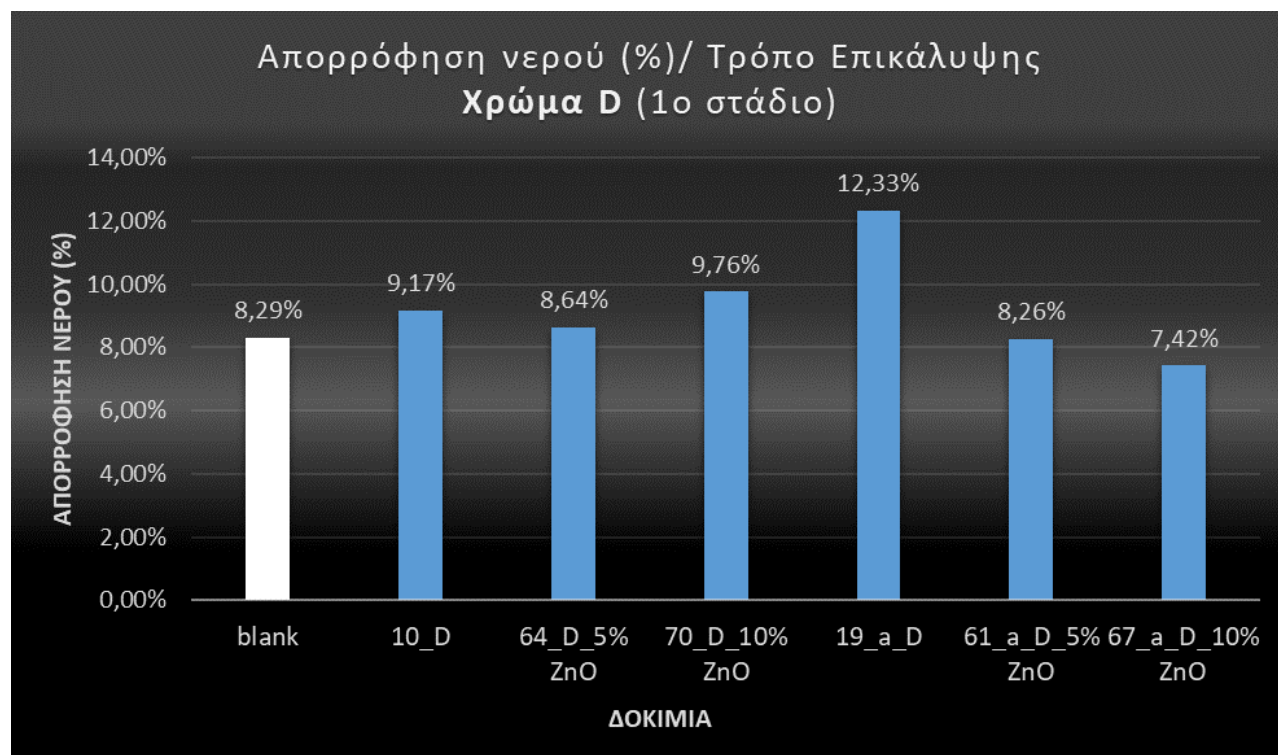
### ***5.2.3.5 Επικαλύψεις των χρωμάτων D και E***

Εξίσου σημαντικά παραδείγματα αποτελούν τα δοκίμια που επικαλύφθηκαν με τα χρώματα D και E. Στα Γραφήματα 4 και 5 που ακολουθούν, παρατίθενται οι απορροφήσεις δοκιμίων, στα οποία

χρησιμοποιήθηκαν οι επικαλύψεις των χρωμάτων D και E αντίστοιχα, με ή χωρίς νανοαστάρι και με ή χωρίς πρόσθετο.

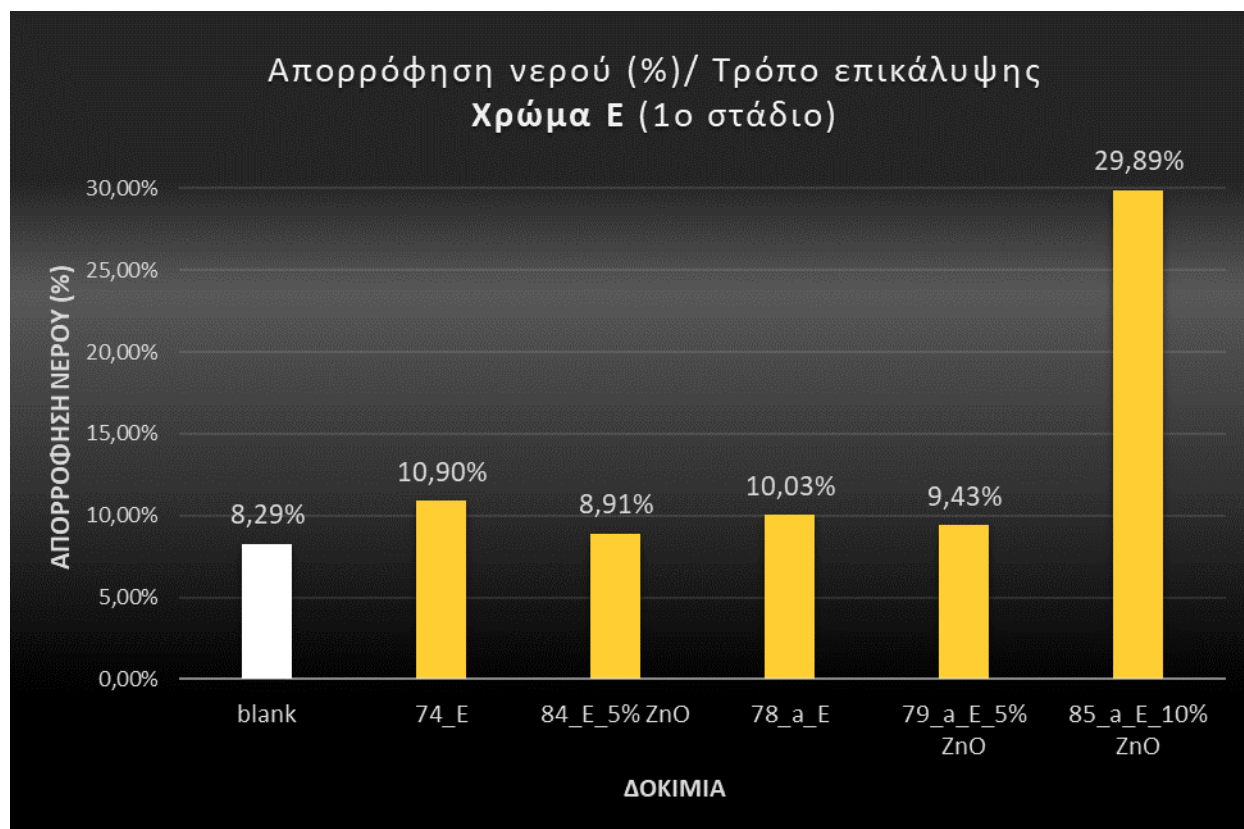
Τόσο από τα Γραφήματα 1 & 2 που εμπεριέχουν τα αποτελέσματα του συνόλου των εξετασθέντων δοκιμίων, όσο και από τα Γραφήματα 4 και 5, διαπιστώνεται ότι τα δοκίμια των επικαλύψεων D και E απορρόφησαν το περισσότερο νερό, συγκριτικά τόσο με το σύνολο των δοκιμίων όσο και με την απορρόφηση του δοκιμίου blank.

### Επικαλύψεις χρώματος D:



Γράφημα 4: Ποσοστά απορρόφησης της επικάλυψης D, 1<sup>ο</sup> Στάδιο, πρόσθετο περιεκτικότητας 2% w/w.

## Επικαλύψεις χρώματος E



Γράφημα 5: Ποσοστά απορρόφησης της επικάλυψης E, 1<sup>ο</sup> Στάδιο, πρόσθετο περιεκτικότητας 2% w/w.

### Σχολιασμός αποτελεσμάτων υδατοαπορρόφησης των επικαλύψεων των χρωμάτων D και E

Όσον αφορά τις επικαλύψεις του χρώματος D, η απορρόφηση τόσο του σκέτου χρώματος όσο και του χρώματος συνδυαστικά με νανοαστάρι, δοκίμια 10 (χρώμα D) και 19 (νανοαστάρι + χρώμα D), παρουσιάζουν ποσοστά απορρόφησης της τάξης του **9.17 %** και **12.33 %** αντίστοιχα. Αυτή η αύξηση της απορρόφησης στην περίπτωση του δοκιμίου 19 (νανοαστάρι + χρώμα D), είναι μη αναμενόμενη και οφείλεται στο έντονο πορώδες του δοκιμίου, το οποίο δεν κατάφερε να μειωθεί επαρκώς ούτε κατά την λείανσή του ούτε και κατά την βαφή του, με αποτέλεσμα την αυξημένη δυνατότητα πρόσληψης νερού. Η απορρόφηση του δοκιμίου 19 με ποσοστό 12.33 % αντιστοιχεί στο δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό απορροφώμενου νερού μεταξύ όλων των επικαλύψεων όλων των χρωμάτων.

Στα αντίστοιχα δοκίμια της επικάλυψης E, 74 (επικάλυψη με χρώμα E) και 78 (νανοαστάρι + χρώμα E), παρατηρούνται εξίσου μεγάλα ποσοστά απορρόφησης με ποσοστά 10.9 % και 10.03%

αντίστοιχα. Όμως, στην περίπτωση των επικαλύψεων αυτών, παρατηρείται μείωση της απορρόφησης κατά 0.87 % με την εφαρμογή νανοασταριού.

Συγκρίνοντας τις απορροφήσεις των δοκιμίων του χρώματος D, 10 (επικάλυψη με σκέτο χρώμα D) και 64 (95% χρώμα D + 5% NPs ZnO) παρατηρείται μείωση απορρόφησης κατά 0.53 % με το δοκίμιο 64 να παρουσιάζει μικρότερη απορρόφηση. Στις αντίστοιχες απορροφήσεις του χρώματος E, 74 (χρώμα E) και 84 (95% χρώμα E + 5% NPs ZnO), παρατηρείται μείωση του απορροφώμενου νερού κατά 1.99 % με το δοκίμιο 84 να έχει τη μικρότερη απορρόφηση μεταξύ των δύο. Αυτές οι μειώσεις των απορροφήσεων οφείλονται στην ενσωμάτωση των NPs ZnO στις επικαλύψεις των αντίστοιχων δοκιμίων.

Το δοκίμιο 70 (90% χρώμα D + 10% NPs ZnO) απορρόφησε νερό σε ποσοστό 9.76 %, ποσοστό αυξημένο κατά 0.59 % συγκριτικά με την απορρόφηση του δοκιμίου 10 (χρώμα D) και κατά 1.12 % συγκριτικά με την απορρόφηση του δοκιμίου 64 (χρώμα D + 5% NPs ZnO).

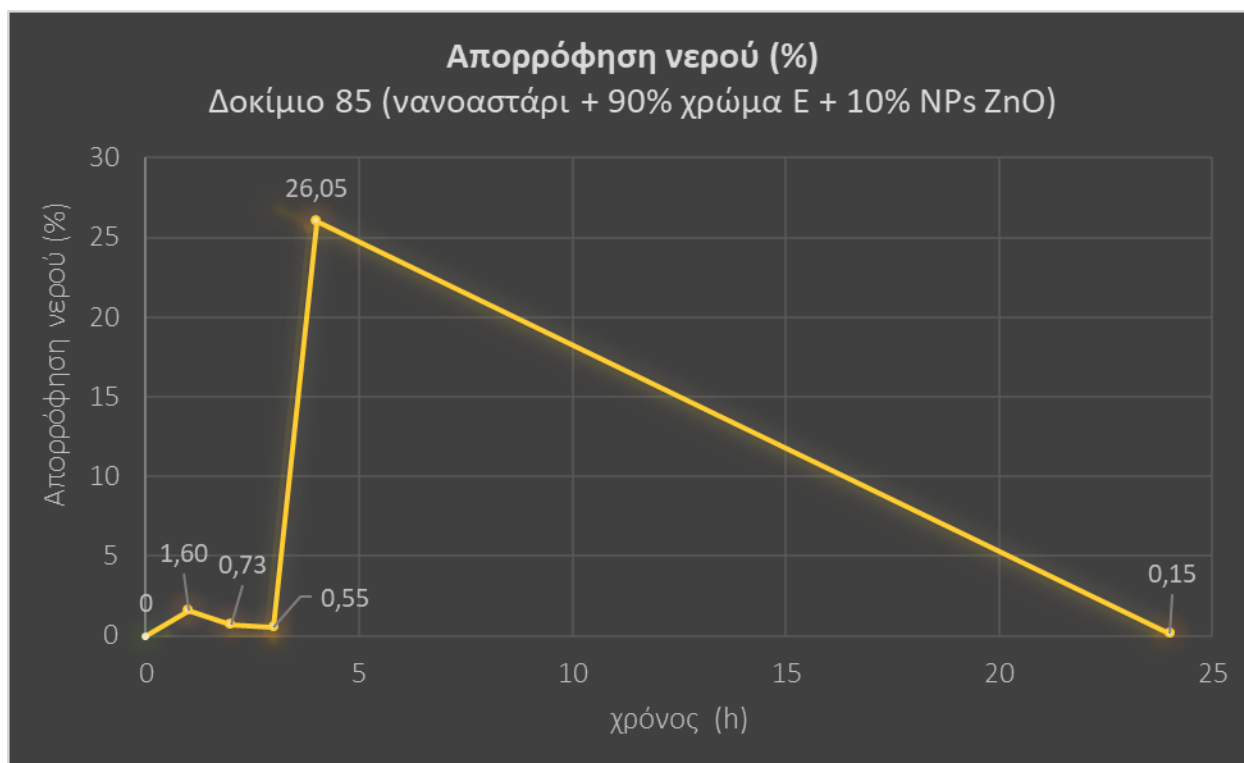
Εν συνεχεία, τα δοκίμια στην επιφάνεια των οποίων είχε προηγηθεί επικάλυψη με νανοαστάρι, συγκριτικά με εκείνα που είχαν νανοαστάρι και ενσωματωμένο πρόσθετο στο χρώμα της επικάλυψής τους σε ποσοστό 5%, παρουσίασαν μείωση του απορροφώμενου νερού. Πιο αναλυτικά:

- δοκίμιο 19 (νανοαστάρι + χρώμα D), απορρόφηση: 12.33%, και δοκίμιο 61 (νανοαστάρι + 95% χρώμα D+5% NPs ZnO), απορρόφηση: 8.26%. Μικρότερη απορρόφηση κατά 1.12% για το δοκίμιο 61.
- δοκίμιο 78 (νανοαστάρι + χρώμα E), απορρόφηση: 10.03%, δοκίμιο 79 (νανοαστάρι + 95% χρώμα E + 5% NPs ZnO), απορρόφηση: 9.43%. Μικρότερη απορρόφηση κατά 1.06% για το δοκίμιο 79.

Όσον αφορά τις επικαλύψεις του χρώματος D, στην περίπτωση του δοκιμίου 67 (νανοαστάρι + 90% χρώμα D + 10% NPs ZnO), που περιέχει πρόσθετο στην επικάλυψή του, παρατηρείται η μεγαλύτερη μείωση απορρόφησης, σε ποσοστό 4.91 %, συγκριτικά με το δοκίμιο 19 (νανοαστάρι + χρώμα D), που δεν περιέχει πρόσθετο. Συγκρίνοντας την απορρόφηση του δοκιμίου 67 (νανοαστάρι + 90% χρώμα D + 10% NPs ZnO) με την απορρόφηση του δοκιμίου 61 (νανοαστάρι + 95% χρώμα D + 5% NPs ZnO) που είναι 7.42 % και 8.26% αντίστοιχα, διαπιστώνεται ότι η επικάλυψη που φέρει 10% πρόσθετο απορροφά λιγότερο νερό από την αντίστοιχη επικάλυψη που φέρει 5% πρόσθετο. Η διαφορά αυτή αντιστοιχεί σε ποσοστό 0.84 %.

Όσον αφορά τις επικαλύψεις του χρώματος E, η απορρόφηση του δοκιμίου 85 (νανοαστάρι + 90% χρώμα E + 10% NPs ZnO) αυξήθηκε κατακόρυφα συγκριτικά με τις απορροφήσεις των υπόλοιπων δοκιμίων του χρώματος E, και αντιστοιχεί σε ποσοστό 29.89 %. Επομένως, με την προσθήκη προσθέτου σε ποσοστό 10 % επί της χρησιμοποιηθείσας ποσότητας χρώματος, η απορρόφηση αυξήθηκε κατά 19.86 % συγκριτικά με την απορρόφηση του δοκιμίου 78 (νανοαστάρι+ χρώμα E) που η επικάλυψή του δεν περιείχε καθόλου πρόσθετο.

Εξαιτίας αυτής της μεγάλης απορρόφησης του δοκιμίου 85 (νανοαστάρι + 90% χρώμα E + 10% NPs ZnO), κρίθηκε απαραίτητη η παρουσίαση διαγράμματος απορρόφησης νερού του δοκιμίου όπως προέκυψε από την μέτρηση υδατοαπορρόφησης. Στο Διάγραμμα 1 που ακολουθεί, παρατίθεται αναλυτικά η απορρόφηση νερού του δοκιμίου σε ποσοστά απορρόφησης νερού συναρτήσει του χρόνου παραμονής του στο νερό.



*Διάγραμμα 1: Αναλυτική πορεία της απορρόφησης νερού του δοκιμίου 85 (νανοαστάρι + χρώμα E + 10% NPs ZnO) κατά τη διάρκεια της μέτρησης.*

Παρατηρούμε ότι τα ποσοστά του απορροφώμενου νερού, έως και την τρίτη ώρα παραμονής του δοκιμίου στο νερό, κυμαίνονται σε τιμές από 1.6 % έως 0.55 %. Όμως, στο διάστημα μεταξύ της 3<sup>ης</sup> και της 6<sup>ης</sup> ώρας παραμονής στο νερό, η απορρόφηση αυξάνεται κατακόρυφα φτάνοντας σε ποσοστό 26.05 %. Βάσει των παρατηρήσεων αυτών καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η αυξημένη απορρόφηση οφείλεται στην εν λόγω επικάλυψη και όχι σε κατασκευαστικό ελάττωμα του τσιμεντένιου δοκιμίου (έντονο πορώδες), διότι στην περίπτωση αυτή η απορρόφηση θα είχε εξαρχής μεγαλύτερες τιμές.

Συμπερασματικά, το σύστημα NPs ZnO σε διασπορά με περιεκτικότητα σε ZnO 2% w/w έχει την ικανότητα να μειώσει κατά 1.36% (κατά μέσο όρο) το ποσοστό απορροφώμενου νερού μιας επικάλυψης ακρυλικού χρώματος. Η μεγαλύτερη μείωση απορρόφησης παρατηρείται στην περίπτωση της επικάλυψης D στο δοκίμιο 67 (νανοαστάρι + 90% χρώμα D + 10% NPs ZnO, όπου η μείωση του απορροφώμενου νερού φτάνει σε ποσοστό 4.91 % συγκριτικά με την αντίστοιχη επικάλυψη χωρίς πρόσθετο και σε ποσοστό 0.87 % συγκριτικά με την απορρόφηση του δοκιμίου blank. Ταυτόχρονα όμως, τόσο το χρώμα D όσο και το E, παρουσιάζουν τα υψηλότερα ποσοστά απορροφώμενου νερού συγκριτικά με το σύνολο των εξετασθέντων επικαλύψεων όλων των χρωμάτων. Επίσης, όλες οι επικαλύψεις των χρωμάτων D και E απορρόφησαν περισσότερο νερό εν συγκρίσει με το δοκίμιο blank. Εξαιρέση αποτελούν τα δοκίμια του χρώματος D 61 (νανοαστάρι + 95% χρώμα D+5%NPs ZnO) και 67 (νανοαστάρι + 90% χρώμα D + 10% NPs ZnO) που απορρόφησαν λιγότερο νερό από το blank κατά 0.03 % και 0.87 % αντίστοιχα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι την μικρότερη απορρόφηση νερού φέρει η επικάλυψη του 13 (νανοαστάρι + χρώμα B) του χρώματος B με ποσοστό απορροφώμενου νερού 2.78 %. Δηλαδή κατά 5.51 % λιγότερο νερό εν συγκρίσει με το blank (βλ. *Γραφήματα 4 & 5*).

Εν κατακλείδι, βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, προέκυψε ότι οι επικαλύψεις που απορρόφησαν τα μεγαλύτερα ποσοστά νερού (τόσο με όσο και χωρίς το πρόσθετο) είναι αυτές που αντιστοιχούν στις επικαλύψεις των χρωμάτων D και E. Για τον λόγο αυτόν, τα δύο αυτά χρώματα επιλέχθηκαν για περαιτέρω εξέταση στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της πειραματικής διαδικασίας με εφαρμογή προσθέτου περιεκτικότητας σε ZnO 12% w/w, όπου η διαδικασία της σύνθεσης επαναλήφθηκε.

## 5.2.4 Μέτρηση γωνίας επαφής επιφάνειας – σταγόνας (Contact Angle)

### 1<sup>ο</sup> στάδιου

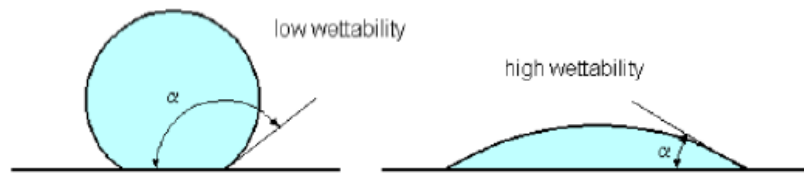
Η γωνία επαφής αποτελεί μια μέτρηση, η οποία φανερώνει την υδροφιλική / υδροφοβική τάση ενός υλικού. Εν προκειμένω, η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση αυτή είναι αντίστοιχα δοκίμια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην μέτρηση υδατοαπορρόφησης.

Ο έλεγχος της υδροφιλικότητας - υδροφοβικότητας μιας επιφάνειας, εξετάζεται με την μέτρηση των στατικών γωνιών επαφής, που σχηματίζονται μεταξύ των σταγόνων του νερού και της επιφάνειας του δομικού υλικού. Στην υπό εξέταση επιφάνεια έγινε εναπόθεση από χαμηλό ύψος (ώστε να μην υπάρχει επίδραση από την κινητική ενέργεια) σταγόνας νερού 5  $\mu\text{L}$ . Η σταγόνα που σχηματίστηκε, φωτογραφήθηκε με την χρήση συγκεκριμένης διάταξης και με ειδικό λογισμικό υπολογίστηκε η γωνία της επαπτόμενης ευθείας στον δίσκο της σταγόνας και της επιφάνειας του δοκιμίου (Contact Angle). Η φωτογράφιση πραγματοποιήθηκε τη στιγμή εναπόθεσης της σταγόνας, δηλαδή στα 0 sec και στα 20 sec.



Εικόνα VIII: :Διάταξη Φωτογράφισης της γωνίας επαφής.



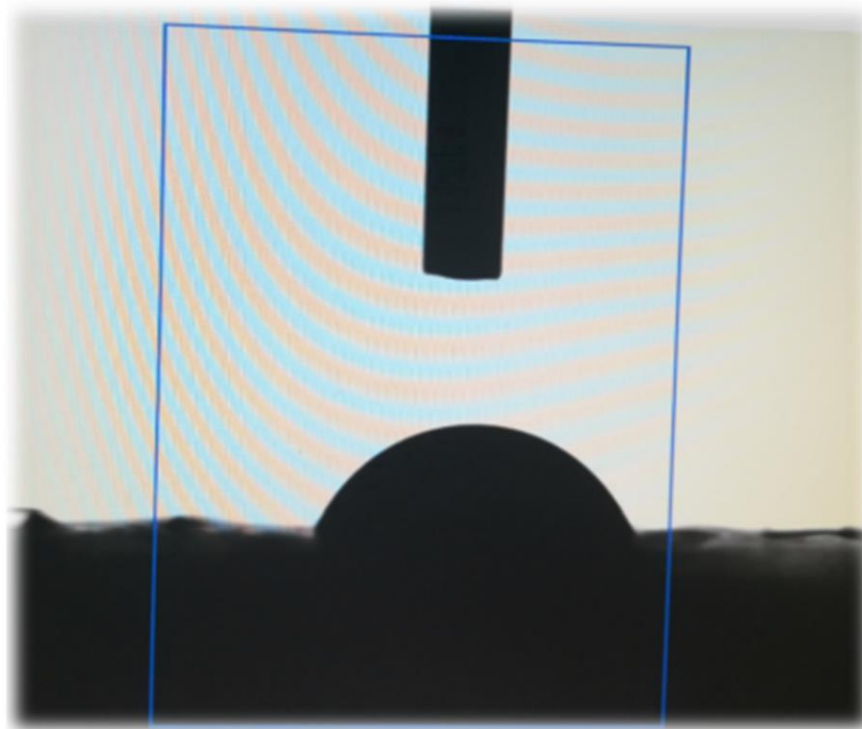


*Εικόνα IX:: Υπολογισμός υδροφιλικότητας – υδροφοβικότητας μέσω της γωνίας επαφής [36].*

Μια επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλη όταν η σχηματιζόμενη γωνία επαφής είναι μικρότερη από  $90^\circ$ , ως υδρόφοβη όταν η γωνία είναι μεγαλύτερη από  $90^\circ$  και ως υπέρ-υδρόφοβη όταν είναι μεγαλύτερη από  $150^\circ$ [36].

#### **5.2.4.1 Γωνίες επαφής 1<sup>ου</sup> σταδίου**

Στην Εικόνα X που ακολουθεί αποτυπώνεται μία σταγόνα νερού τη στιγμή που έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του τσιμεντένιου δοκιμίου.



*Εικόνα X: Αποτύπωση μέτρησης γωνίας επαφής.*

Στους Πίνακες IV και V παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης γωνίας επαφής επιφάνειας-σταγόνας, που πραγματοποιήθηκε για δοκίμια βαμμένα με τους προαναφερθέντες τρόπους βαφής (βλ. Πίνακας I).

Παρατηρούμε ότι μόνο 8 από τις συνολικά 60 επικαλύψεις στις οποίες μετρήθηκε η γωνία επαφής επιφάνειας – σταγόνας έδωσαν, συγκριτικά με τις υπόλοιπες, τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Πιο συγκεκριμένα, στους Πίνακες IV και V παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- στα δοκίμια που σημειώνονται με κίτρινο χρώμα, των οποίων οι επικαλύψεις αποτελούνται μόνο από το εκάστοτε χρώμα, μετρήθηκαν οι μεγαλύτερες γωνίες επαφής με τιμές μεταξύ των  $90^\circ$  και των  $102^\circ$ ,
- στα δοκίμια που σημειώνονται με ροζ χρώμα, των οποίων οι επικαλύψεις αποτελούνται είτε από 95% χρώμα + 5 % πρόσθετο (για παράδειγμα το δοκίμιο 29\_A\_5%ZnO), είτε από νανοαστάρι + χρώμα (για παράδειγμα το δοκίμιο 14\_a\_B), μετρήθηκαν γωνίες επαφής μεταξύ των  $90^\circ$  και  $96^\circ$ .

Μόνο σε αυτές τις δύο κατηγορίες δοκιμίων μετρήθηκαν γωνίες επαφής με τιμές μεγαλύτερες των  $90^\circ$ , με αποτέλεσμα οι επιφάνειες των εν λόγω δοκιμίων να χαρακτηρίζονται ως υδρόφοβες.

Σημαντική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι μόνο οι επικαλύψεις που αποτελούνταν από σκέτο χρώμα έδωσαν τις μεγαλύτερες γωνίες επαφής.

Γενική παρατήρηση, που αφορά όλα τα χρώματα - πλην των επικαλύψεων της εταιρείας I - είναι ότι με την εφαρμογή νανοασταριού, η γωνία επαφής μειώνεται. Σε κάποιες περιπτώσεις χρωμάτων, η εφαρμογή προσθέτου αυξάνει την μετρούμενη γωνία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν επικαλύψεις του χρώματος G όπου τα δοκίμια 112 (νανοαστάρι + χρώμα G) και 115 (νανοαστάρι + 95% χρώμα G + 5% NPs ZnO) αντιστοιχούν σε γωνίες επαφής  $52^\circ$  και  $56^\circ$  αντίστοιχα.

Εν συνεχεία, η μετρούμενη γωνία επαφής επιφάνειας-σταγόνας στα χρώματα των εταιρειών B, C, D, E, F, G, J παρουσιάζει φθίνουσα πορεία κατά την εφαρμογή είτε νανοασταριού, είτε προσθέτου συνδυαστικά με το χρώμα, είτε και των δύο μαζί. Αντίστοιχα, στα χρώματα αυτά η επικάλυψη που αποτελείται μόνο από το εκάστοτε χρώμα, φέρει και τις μεγαλύτερες τιμές. Από την άλλη, στα χρώματα των εταιρειών A, H και I, η γωνίας επαφής αυξάνεται με την εφαρμογή προσθέτου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα ακόλουθα:

- δοκίμιο 2\_A : γωνία επαφής  $71.6^\circ$  και δοκίμιο 34\_A\_10%ZnO: γωνία επαφής  $90^\circ$
- δοκίμιο 129\_H: γωνία επαφής  $91^\circ$  και δοκίμιο 136\_H\_5%ZnO: γωνία επαφής  $96^\circ$

Πίνακας IV: Γωνίες επαφής, A, B, C, D, E

δοκίμιο	Γωνία επαφής
<b>2_A</b>	<b>71.6°</b>
24_a_A	71.6°
27_a_A_5%ZnO	71.6°
29_A_5%ZnO	90°
31_a_A_10%ZnO	85°
34_A_10%ZnO	90°
<b>6_B</b>	<b>102°</b>
14_a_B	90°
38_a_B_5%ZnO	71°
41_B_5%ZnO	97°
43_a_B_10%ZnO	61°
47_B_10%ZnO	91°
<b>7_C</b>	<b>96.3°</b>
18_a_C	90°
49_a_C_5%ZnO	78°
52_C_5%ZnO	84°
56_a_C_10%ZnO	77.5°
59_C_10%ZnO	90°
12_D	78°
20_a_D	56°
63_a_D_5%ZnO	52°
66_D_5%ZnO	61°
68_a_D_10%ZnO	57°
71_D_10%ZnO	61°
75_E	56°
77_a_E	52°
81_a_E_5%ZnO	45°
83_E_5%ZnO	42°

Πίνακας V: Γωνίες επαφής, F, G, H, I, J

δοκίμιο	Γωνία επαφής
<b>91_F</b>	<b>102°</b>
94_a_F	47°
97_a_F_5%ZnO	40°
101_F_5%ZnO	56°
104_a_F_10%ZnO	48°
107_F_10%ZnO	52°
<b>110_G</b>	<b>90°</b>
112_a_G	52°
115_a_G_5%ZnO	56°
120_G_5%ZnO	52°
121_a_G_10%ZnO	56°
124_G_10%ZnO	83°
<b>129_H</b>	<b>91°</b>
132_a_H	87°
134_a_H_5%ZnO	72°
136_H_5%ZnO	96°
141_a_H_10%ZnO	77°
142_H_10%ZnO	93°
146_I	61°
148_a_I	63°
153_a_I_5%ZnO	66°
154_I_5%ZnO	77°
158_a_I_10%ZnO	66°
160_I_10%ZnO	71°
163_J	84°
166_a_J	72°
170_a_J_5%ZnO	71°
173_J_5%ZnO	77°

87_a_E_10%ZnO	45°
89_E_10%ZnO	59°

175_a_dulux_10%ZnO	66°
178_dulux_10%ZnO	80°

Βάσει των αποτελεσμάτων της μέτρησης αυτής καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη των νανοσωματιδίων ZnO περιεκτικότητας 2% w/w δεν έκανε υδρόφοβες τις επιφάνειες των δοκιμίων, παρά μόνο σε κάποιες περιπτώσεις που με την εφαρμογή τους επήλθε αύξηση των γωνιών επαφής. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν κατά το 1<sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο (όπως περιγράφεται σε επόμενο κεφάλαιο) δεν αποτελούσαν καθαρά νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου, αλλά περιείχαν προσμίξεις (βλ. κεφάλαιο 6). Επιπλέον, οφείλεται και στην μικρή περιεκτικότητα του συστήματος νανοσωματιδίων ZnO σε διασπορά που συντέθηκαν.

### 5.2.5 Μέτρηση αντοχής των επικαλύψεων σε διαβρωτικό περιβάλλον

Με σκοπό την αξιολόγηση της αντοχής των επικαλύψεων σε διαβρωτικό περιβάλλον, ή αλλιώς το μέγεθος της διάβρωσης των επιφανειών, ακολουθήθηκε συγκεκριμένο πρωτόκολλο το οποίο περιγράφεται στη συνέχεια. Εξήντα βαμμένα δοκίμια τσιμέντου, ένα δοκίμιο για κάθε έναν τρόπο επικάλυψης, για κάθε μία από τις δέκα εταιρείες χρωμάτων, βυθίστηκαν για 14 ημέρες σε διάλυμα θειικού νατρίου. Βάσει των αποτελεσμάτων που συλλέχθηκαν (όψη των επικαλύψεων) διαπιστώνεται ότι οι διαφορές στο μέγεθος της διάβρωσης μεταξύ των επικαλύψεων που περιείχαν *νανοαστάρι + χρώμα* με εκείνες που περιείχαν *νανοαστάρι + χρώμα + πρόσθετο* δεν είναι πολύ σημαντικές. Από την άλλη, παρατηρείται εντονότερη διάβρωση των επικαλύψεων που αποτελούνταν από *σκέτο χρώμα* εν συγκρίσει με τους τρόπους επικάλυψης που περιείχαν *νανοαστάρι + χρώμα* και *νανοαστάρι + 90% χρώμα + 10% πρόσθετο*.

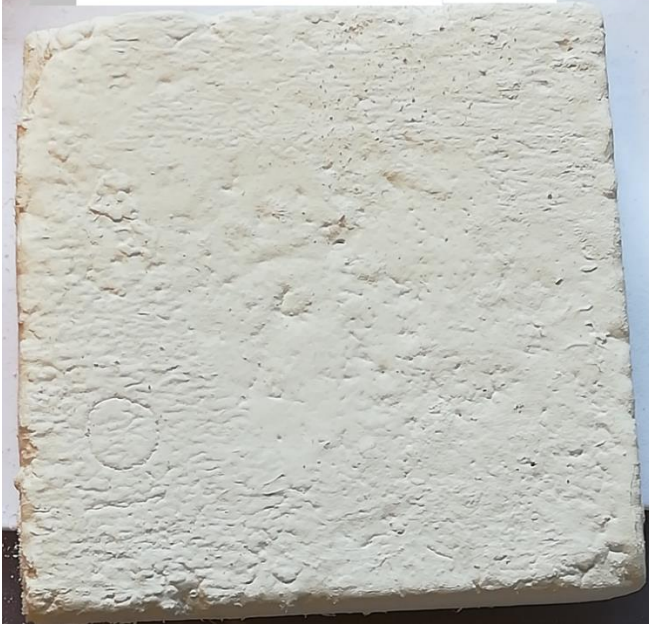
Στις Εικόνες XI, XII και XIII παρατίθενται φωτογραφίες διαβρωμένων επιφανειών, ενδεικτικά από δοκίμια τριών εξεταζόμενων χρωμάτων. Σε κάθε μία εικόνα παρουσιάζονται οι προαναφερθέντες τρόποι επικάλυψης για τα δοκίμια στα οποία εφαρμόστηκαν τα χρώματα J, D και E. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αναλυτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων υδατοαπορρόφησης, που έλαβε χώρα στις παραγράφους 5.2.3.4 και 5.2.3.5, αφορά δοκίμια στα οποία εφαρμόστηκαν τα εν προκειμένω χρώματα. Στις εικόνες που ακολουθούν πάνω αριστερά βρίσκεται το δοκίμιο που έχει επικαλυφθεί

μόνο με χρώμα, πάνω δεξιά το δοκίμιο που φέρει επικάλυψη με νανοαστάρι + χρώμα και κάτω το δοκίμιο που είναι επικαλυμμένο με νανοαστάρι + 90% χρώμα + 10% πρόσθετο.

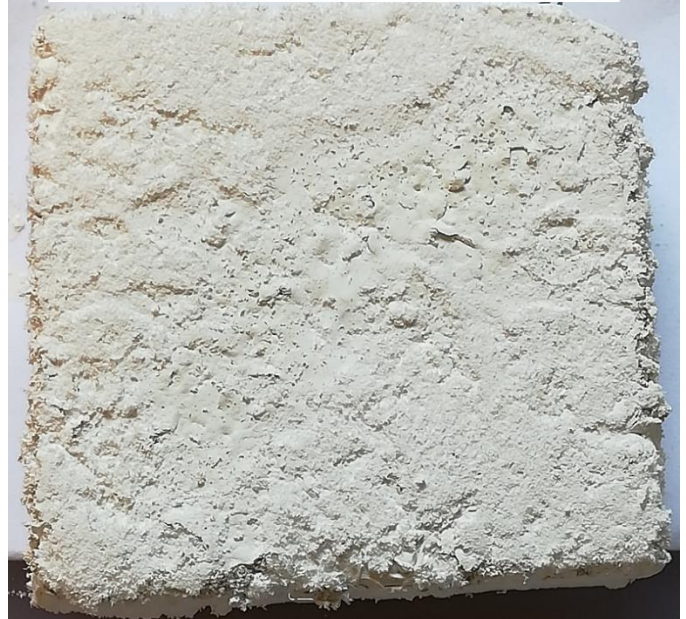


*Εικόνα XI: Διαβρωμένες επιφάνειες δοκίμιων του χρώματος J.*

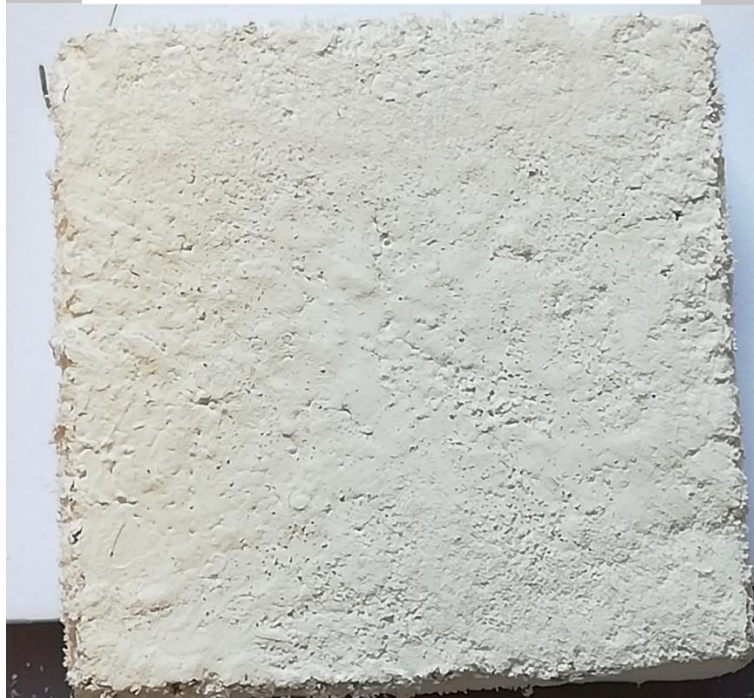
10 (χρώμα D)



19 (νανοαστάρι + χρώμα D)



67 (νανοαστάρι +90% χρώμα D + 10% NPs)

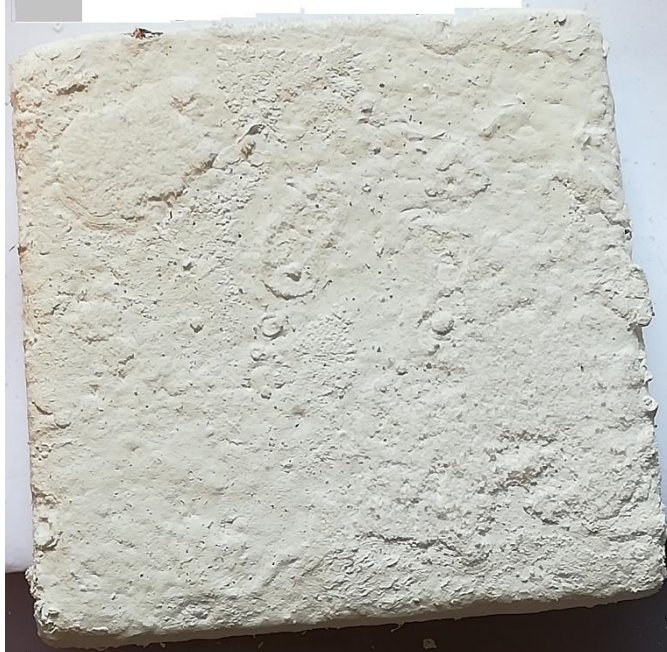


*Εικόνα XII: Διαβρωμένες επιφάνειες δοκιμίων του χρώματος D.*

74 (χρώμα E)



78 (νανοασταρι + χρώμα E)



85 (νανοαστάρι + 90% χρώμα E + 10% NPs ZnO)



*Εικόνα XIII: Διαβρωμένες επιφάνειες δοκιμίων του χρώματος E.*

## 5.3 2<sup>ο</sup> Πειραματικό Στάδιο – Σύνθεση και εφαρμογή νανοσωματιδίων ZnO περιεκτικότητας 12% w/w

Με γνώμονα τα αποτελέσματα της υδατοαπορρόφησης, που προέκυψαν κατά το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, αλλά και των αποτελεσμάτων του χαρακτηρισμού του υλικού με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων-X, κρίθηκε σκόπιμη η επανάληψη της σύνθεσης των νανοσωματιδίων. Στο στάδιο αυτό, η διαδικασία σύνθεσης νανοσωματιδίων ZnO πραγματοποιήθηκε με κάποιες διαφοροποιήσεις, επί των αρχικών συνθηκών σύνθεσης που περιεγράφηκαν στο προηγούμενο στάδιο.

### 5.3.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων 2<sup>ο</sup> σταδίου

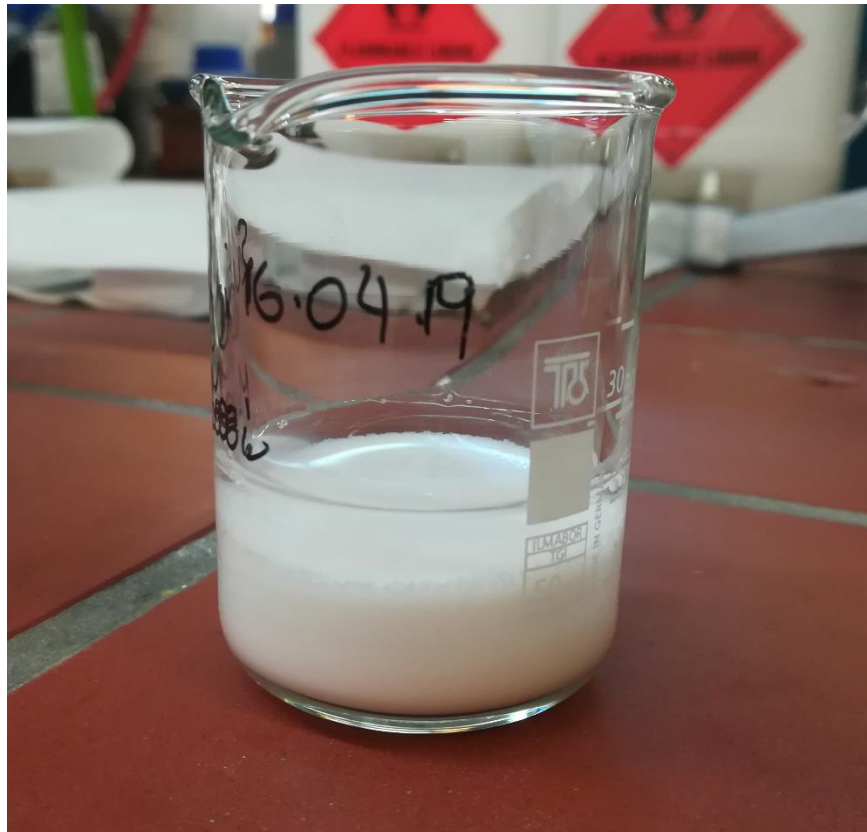
Για την παραγωγή των νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε άνυδρος χλωριούχος ψευδάργυρος ( $ZnCl_2$ ), καυστικό νάτριο (NaOH) και απιονισμένο νερό.

Σε δοχείο ζέσεως (χωρητικότητας 2L) προστίθεται 1L απιονισμένο νερό μαζί με έναν μαγνήτη. Το δοχείο τοποθετείται σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα, με σκοπό την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού στους 40°C. Στη θερμοκρασία αυτή προστίθεται στάγδην μικρή ποσότητα διαλύματος NaOH (c=5M), ώστε το pH του διαλύματος να γίνει ίσο με 12. Μετά την προσθήκη αυτή ακολουθεί αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος στους 70°C. Στη θερμοκρασία αυτή προστίθενται 7.5g ένυδρου  $ZnCl_2$  και το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για 1 ώρα. Με το πέρας της ανάδευσης, αφαιρείται ο μαγνήτης και το διάλυμα παρέμεινε σε ηρεμία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για τουλάχιστον 24 ώρες.

Με το πέρας των 24 ωρών, τα σχηματιζόμενα νανοσωματίδια έχουν καθιζήσει πλήρως στον πυθμένα του δοχείου ζέσεως. Ως εκ τούτου, η μεγαλύτερη ποσότητα υπερκείμενου νερού μπορεί να αφαιρεθεί με απόχυση. Μετά την απόχυση του υπερκείμενου νερού, ο όγκος του διαλύματος είναι περίπου 40-50 ml. Στη συνέχεια, προστέθηκε μαγνήτης στο διάλυμα και τοποθετήθηκε στον μαγνητικό αναδευτήρα, ώστε τα νανοσωματίδια να ξεκολλήσουν από τον πυθμένα του δοχείου. Με τον τρόπο αυτό, καθίσταται εφικτή η συλλογή του διαλύματος (χωρίς απώλειες) για την μεταφορά του στην διαχωριστική χοάνη. Το διάλυμα παραμένει στη διαχωριστική χοάνη, έως ότου οι δύο



φάσεις του (νερό-νανοσωματίδια) να είναι πλήρως διακριτές. Χρόνος παραμονής στη διαχωριστική χοάνη: 24 ώρες (οι φάσεις, ωστόσο, ενδέχεται να είναι πλήρως διακριτές και σε λιγότερο από 24 ώρες). Με το πέρας των 24 ωρών, συλλέγονται τα νανοσωματίδια από την διαχωριστική χοάνη, με τον όγκο του ανακτώμενου διαλύματος να είναι περίπου 30 ml, στα οποία εντός των επόμενων 30 λεπτών, παρατηρείται επιπλέον διαχωρισμός των δύο φάσεων. Το υπερκείμενο νερό αφαιρείται με σιφόνιο. Στο τέλος της διαδικασίας, προκύπτει σύστημα νανοσωματιδίων ZnO σε διασπορά (εναιώρημα). Ο τελικός όγκος του συστήματος αυτού είναι 10 ml, με περιεκτικότητα σε ZnO 12 % w/w (Εικόνα XIV).



*Εικόνα XIV: Τελικό προϊόν, εναιώρημα νανοσωματιδίων ZnO περιεκτικότητας 12% w/w και όγκου 10ml.*

### **5.3.2 Επικάλυψη δοκιμίων τσιμέντου 2<sup>ο</sup> σταδίου**

Τα NPs ZnO, σε περιεκτικότητα 12% w/w, αποτέλεσαν το πρόσθετο για τις εταιρείες χρωμάτων D και E που στο προηγούμενο στάδιο έδωσαν τις μεγαλύτερες απορροφήσεις νερού, καθώς και από τις μικρότερες γωνίες επαφής επιφάνειας – σταγόνας. Στόχος ήταν την αξιολόγηση της επίδρασης, στις επικαλύψεις των χρωμάτων αυτών, ενός προσθέτου καλύτερων προδιαγραφών και μεγαλύτερης περιεκτικότητας Αξίζει να σημειωθεί ότι οι επικαλύψεις των χρωμάτων αυτών, κατά το 1<sup>ο</sup> στάδιο, παρουσίασαν τα μεγαλύτερα ποσοστά απορρόφησης νερού τόσο στις επικαλύψεις που δεν περιείχαν πρόσθετο, όσο και σε αυτές που περιείχαν.

Παρασκευάστηκαν και βάφτηκαν 24 δοκίμια. Παρακάτω, αναλύεται η πειραματική προσέγγιση που ακολουθήθηκε για όλο των αριθμό των δοκιμίων που μελετήθηκαν. Αρχικά, σημειώνονται οι τρόποι επικάλυψης των δοκιμίων (2 δοκίμια ανά τρόπο) για τις εταιρείες χρωμάτων D και E και στη συνέχεια οι μετρήσεις που έλαβαν χώρα για το κάθε δοκίμιο ξεχωριστά.

#### **5.3.2.1 Ποσότητα προσθέτου στο χρώμα**

Στην ποσότητα χρώματος που χρησιμοποιήθηκε για τις επικαλύψεις των εταιρειών χρωμάτων D και E, ενσωματώθηκε ποσότητα προσθέτου σε ποσοστά 10% v/v. Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί στην ποσότητα του προσθέτου (σύστημα NPs ZnO σε διασπορά, 12% w/w) που ενσωματώθηκε για κάθε επικάλυψη.

#### **5.3.2.2 Τρόποι επικάλυψης**

Η επικάλυψη των 12 δοκιμίων τσιμέντου για κάθε εταιρεία, έλαβε χώρα με τους ακόλουθους 6 τρόπους:

- i. 2 δοκίμια ανά εταιρεία χρώματος μόνο με χρώμα
- ii. 2 δοκίμια ανά εταιρεία χρώματος με 90% χρώμα + 10% NPs ZnO
- iii. 2 δοκίμια ανά εταιρεία χρώματος με νανοαστάρι + χρώμα
- iv. 2 δοκίμια ανά εταιρεία χρώματος με νανοαστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO
- v. 2 δοκίμια ανά εταιρεία χρώματος με αστάρι + χρώμα

vi. 2 δοκίμια ανά εταιρεία χρώματος με αστάρι + 90% χρώμα+ 10% NPs ZnO

Ο κάθε τρόπος επικάλυψης αξιολογήθηκε με δύο διαφορετικές μετρήσεις οι οποίες είναι οι εξής:

- 1 δοκίμιο → μέτρηση υδατοαπορρόφησης
- 1 δοκίμιο → μέτρηση γωνίας επαφής επιφάνειας - σταγόνας

Σε αυτό το πειραματικό στάδιο εφαρμόστηκε πρόσθετο σε ποσοστό 10% επί της χρησιμοποιούμενης για βαφή ποσότητας, καθώς επίσης και αστάρι εμπορίου πέραν του νανοασταριού.

<b>Τρόποι Επικάλυψης – 2<sup>ο</sup> Πειραματικό Στάδιο</b>	<b>Αριθμός δοκιμίων για κάθε εταιρεία</b>	<b>Πειραματικές Μετρήσεις/ δοκίμιο/εταιρεία</b>
χρώμα	2	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Υδατοαπορρόφηση</li><li>▪ Γωνία Επαφής</li></ul>
90% χρώμα + 10% NPs ZnO	2	
νανοαστάρι + χρώμα	2	
νανοαστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO	2	
αστάρι + χρώμα	2	
αστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO	2	

Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε και ένα συμβατικό αστάρι εμπορίου πέραν του νανοασταριού ήταν η ανάγκη για ακόμη πιο ολοκληρωμένα και αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα της ερευνητικής διαδικασίας.

Επομένως, με περιεκτικότητα προσθέτου κατά 10% μεγαλύτερη από την προηγούμενη είναι εφικτά τα εξής:

- μια περισσότερο ολοκληρωμένη έρευνα, λόγω της εφαρμογής δύο ακραίων τιμών περιεκτικότητας NPs ZnO (περιεκτικότητα 12% w/w: άνω ακραία τιμή και περιεκτικότητα 2% w/w κάτω ακραία τιμή).
- μία οικονομικά συμφέρουσα πρόταση όσον αφορά την παραγωγή των NPs ZnO σε επίπεδο βιομηχανικής παραγωγής.

### 5.3.3 Μέτρηση υδατοαπορρόφησης 2<sup>ου</sup> σταδίου

Στα δοκίμια αυτά ακολουθήθηκε ίδια διαδικασία τόσο για την προετοιμασία όσο και για την διεξαγωγή της μέτρησης υδατοαπορρόφησης με αυτή του 1<sup>ου</sup> πειραματικού σταδίου (βλ. 5.2.3.1. & 5.2.3.2 ), και τα αποτελέσματά της παρατίθενται στον Πίνακα VI που ακολουθεί. Σημειώνεται ότι στην τελευταία στήλη του Πίνακα VI τα ποσοστά διαφοράς απορρόφησης νερού που παρατίθενται αποτελούν συγκριτικά αποτελέσματα μεταξύ της απορρόφησης των δοκιμίων που οι επικαλύψεις τους δεν περιείχαν πρόσθετο (2<sup>η</sup> στήλη: Δοκίμιο με επικάλυψη χωρίς πρόσθετο) με τις αντίστοιχες απορροφήσεις των δοκιμίων που οι επικαλύψεις τους περιείχαν πρόσθετο 10% v/v (4<sup>η</sup> στήλη: Δοκίμιο με επικάλυψη με πρόσθετο). Για παράδειγμα, στις επικαλύψεις του χρώματος D, το δοκίμιο 211\_D (χρώμα D) απορρόφησε νερό σε ποσοστό 7.71% ενώ το 212\_D\_10%ZnO (90% χρώμα D + 10% NPs ZnO) απορρόφησε 8.23% νερό, δηλαδή με την εφαρμογή του προσθέτου σε ποσοστό 10% επί της χρησιμοποιούμενης ποσότητας χρώματος, η απορρόφηση νερού αυξήθηκε κατά 0.52%. Αντίστοιχα το δοκίμιο 213\_a\_D (νανοαστάρι + χρώμα D) απορρόφησε 7.92% νερό ενώ το δοκίμιο 214\_a\_D\_10%ZnO (νανοαστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO) απορρόφησε 7.21% νερό. Επομένως, παρατηρείται ότι με την εφαρμογή του προσθέτου σε ποσοστό 10% επί της χρησιμοποιούμενης ποσότητας χρώματος, η απορρόφηση νερού μειώνεται κατά 0.71%.

*Πίνακας VI : Αποτελέσματα υδατοαπορρόφησης, 2<sup>ο</sup> Στάδιο.*

ΧΡΩΜΑ	ΔΟΚΙΜΙΟ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΘΕΤΟ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΝΕΡΟΥ %	ΔΟΚΙΜΙΟ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ 10% v/v	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΝΕΡΟΥ (%)	ΔΙΑΦΟΡΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (%)
<b>D</b>	211_D	7.71%	212_D_10%ZnO	8.23%	+0.52
	213_a_D	7.92%	214_a_D_10%ZnO	7.21%	-0.71%
	201_av_D	9.61%	203_av_D_10%ZnO	5.08%	-2.64%
<b>E</b>	205_E	8.43%	206_E_10%ZnO	6.95%	-1.48 %
	185_a_E	6.29%	187_a_E_10%ZnO	2.81%	-3.48 %
	209_av_E	7.79%	191_av_E_10%ZnO	4.77%	-3.02 %

### 5.3.4 Σχολιασμός αποτελεσμάτων υδατοαπορρόφησης 2<sup>ου</sup> σταδίου

Η μέτρηση της υδατοαπορρόφησης του δεύτερου σταδίου έδειξε ότι με την εφαρμογή του προσθέτου περιεκτικότητας σε ZnO 12% w/w επετεύχθη μείωση του απορροφώμενου νερού σε ποσοστό 2.4% κατά μέσο όρο. Βάσει των αποτελεσμάτων της μέτρησης υδατοαπορρόφησης που παρουσιάζονται τόσο στον Πίνακα VI όσο και στο Γράφημα 6, ακολουθεί αναλυτικός σχολιασμός.

#### 5.3.4.1 Επικαλύψεις χρώματος D

Το δοκίμιο 213 (νανοαστάρι + χρώμα D) απορρόφησε νερό σε ποσοστό 7.92 %, ενώ η απορρόφηση νερού του δοκιμίου 214 (νανοαστάρι + 90% χρώμα D + 10% NPs ZnO) αντιστοιχεί σε ποσοστό 7.21 %. Συγκρίνοντας τις δύο αυτές απορροφήσεις παρατηρείται ότι το δοκίμιο 214 που φέρει νανοσωματίδια ZnO στην επικάλυψή του απορρόφησε κατά 0.2% λιγότερο νερό.

Εν συνεχεία, στην περίπτωση του δοκιμίου 201 (αστάρι + χρώμα D), η απορρόφηση αντιστοιχεί σε ποσοστό 9.61 %, ενώ στο δοκίμιο 203 (αστάρι + 90% χρώμα D + 10% NPs ZnO), η απορρόφηση αντιστοιχεί σε ποσοστό ίσο με 5.08 %. Επομένως, με την εφαρμογή των νανοσωματιδίων ZnO στην επικάλυψη του δοκιμίου 203 το απορροφώμενο νερό μειώθηκε κατά 4.53 %.

Στην περίπτωση των τρόπων επικάλυψης που δεν εφαρμόσθηκε νανοαστάρι ή αστάρι στην επιφάνεια των δοκιμίων, παρατηρείται απορρόφηση μεγαλύτερη κατά 0.52% στα δοκίμια που οι επικαλύψεις τους φέρουν νανοσωματίδια ZnO. Πιο συγκεκριμένα, το δοκίμιο 211 (χρώμα D) απορρόφησε νερό σε ποσοστό 7.71%, ενώ το δοκίμιο με αντίστοιχη επικάλυψη που όμως περιελάμβανε πρόσθετο, δοκίμιο 212 (90% χρώμα D + 10% NPs ZnO), απορρόφησε νερό σε ποσοστό 8.23%.

Εν κατακλείδι, για τις επικαλύψεις του χρώματος D, συμπεραίνουμε ότι με την εφαρμογή νανοσωματιδίων ZnO, σε ποσοστό 10% επί του όγκου της επικάλυψης, είναι δυνατή η μείωση του απορροφώμενου νερού όταν στις επιφάνειες πραγματοποιείται και εφαρμογή νανοασταριού ή ασταριού.

Η μικρότερη απορρόφηση, με ποσοστό πρόσληψης νερού 5.08%, αντιστοιχεί στο δοκίμιο 203 που συνδυάζει στην επικάλυψή του αστάρι + 90% χρώμα D + 10% NPs ZnO. Η απορρόφηση αυτή αντιστοιχεί σε 4.53 % λιγότερο απορροφώμενο νερό συγκριτικά με την αντίστοιχη επικάλυψη χωρίς πρόσθετο, δηλαδή με αυτή του δοκιμίου 201 (αστάρι + χρώμα D) που αντιστοιχεί σε 9.61%.

Συγκριτικά με το δοκίμιο blank (απορρόφηση νερού 8.29%), ο τρόπος επικάλυψης του χρώματος D που έδωσε την μεγαλύτερη μείωση απορροφώμενου νερού αντιστοιχεί στο δοκίμιο 203 (αστάρι + 90% χρώμα D + 10% NPs ZnO) το οποίο απορρόφησε 3.21 % λιγότερο νερό.

#### **5.3.4.2 Επικαλύψεις χρώματος E**

Το δοκίμιο 205 (χρώμα E) αντιστοιχεί σε ποσοστό απορρόφησης νερού 8.43 %, ενώ το δοκίμιο 206 (90% χρώμα E + 10% NPs ZnO) παρουσιάζει απορρόφηση νερού 6.95 %. Επομένως, το απορροφώμενο νερό μειώθηκε κατά 1.48% με την εφαρμογή του προσθέτου στην περίπτωση του δοκιμίου 206.

Στην περίπτωση του δοκιμίου 185 (νανοαστάρι + χρώμα E), η απορρόφηση αντιστοιχεί σε ποσοστό 6.29 %, ενώ το απορροφώμενο νερό του δοκιμίου 187 (νανοαστάρι + 90% χρώμα D + 10% NPs ZnO) αντιστοιχεί σε ποσοστό 2.81 %. Από τη σύγκριση των απορροφήσεων των δύο αυτών δοκιμίων προκύπτει ότι η ύπαρξη των νανοσωματιδίων ZnO στην επικάλυψη του δοκιμίου 187 μειώνει το απορροφώμενο νερό κατά 3.48%.

Όσον αφορά στα δοκίμια που έφεραν στην επικάλυψη τους συμβατικό αστάρι, δηλαδή το 209 (αστάρι + χρώμα E) και το 191 (αστάρι + 90% χρώμα E + 10% NPs ZnO), παρατηρούμε μείωση του απορροφώμενου νερού με την προσθήκη των NPs ZnO κατά 3.02 % στην περίπτωση του δοκιμίου 191.

Εν κατακλείδι, συγκριτικά με το δοκίμιο blank (απορρόφηση νερού 8.29%), ο τρόπος επικάλυψης που για το χρώμα E έδωσε την μεγαλύτερη μείωση απορροφώμενου νερού αντιστοιχεί στο δοκίμιο 187 (νανοαστάρι + 90% χρώμα D + 10% NPs ZnO) το οποίο απορρόφησε 5.81 % λιγότερο νερό.

Συνοψίζοντας, από την μέτρηση υδατοαπορρόφησης του δεύτερου σταδίου, με εφαρμογή προσθέτου περιεκτικότητας σε ZnO 12 % w/w παρατηρούνται τα εξής:

- Η μικρότερη τιμή απορροφώμενου νερού αντιστοιχεί σε ποσοστό ίσο με 2.81 % και στο δοκίμιο 187, το οποίο φέρει επικάλυψη με νανοαστάρι + 90% χρώμα E + 10% NPs ZnO. Και είναι κατά 5.48 % μικρότερη από την απορρόφηση του blank.
- Την μεγαλύτερη απορρόφηση νερού έδωσε η επικάλυψη του δοκιμίου 205, με ποσοστό 8.43%, η οποία αποτελούνταν μόνο από το χρώμα E η οποία είναι μόνο κατά 0.14 % μεγαλύτερη από την απορρόφηση του blank.

- Η μεγαλύτερη μείωση απορροφώμενου νερού μεταξύ των βαμμένων δοκιμίων (χάρη στην εφαρμογή προσθέτου στην επικάλυψη) αντιστοιχεί σε ποσοστό 4.53% και παρατηρείται μεταξύ των δοκιμίων 201 (αστάρι + χρώμα D) με απορρόφηση νερού 9.61% και 203 (αστάρι + 90% χρώμα D + 10% NPs ZnO) με απορρόφηση 5.08 %.
- Η μικρότερη μείωση απορροφώμενου νερού μεταξύ των επικαλυμμένων δοκιμίων αντιστοιχεί σε ποσοστό 0.71% και παρατηρείται μεταξύ των επικαλύψεων των δοκιμίων 213 (νανοαστάρι + χρώμα D) με απορρόφηση 7.92% και 214 (νανοαστάρι + 90% χρώμα D + 10% NPs ZnO) με απορρόφηση 7.21%.
- Κατά μέσο όρο, η απορροφητικότητα των επικαλύψεων σε νερό αντιστοιχεί σε ποσοστό ίσο με 2.4 %.
- Την μεγαλύτερη απορροφητικότητα παρουσίασε η επικάλυψη του δοκιμίου 205, η οποία ήταν χρώμα E.

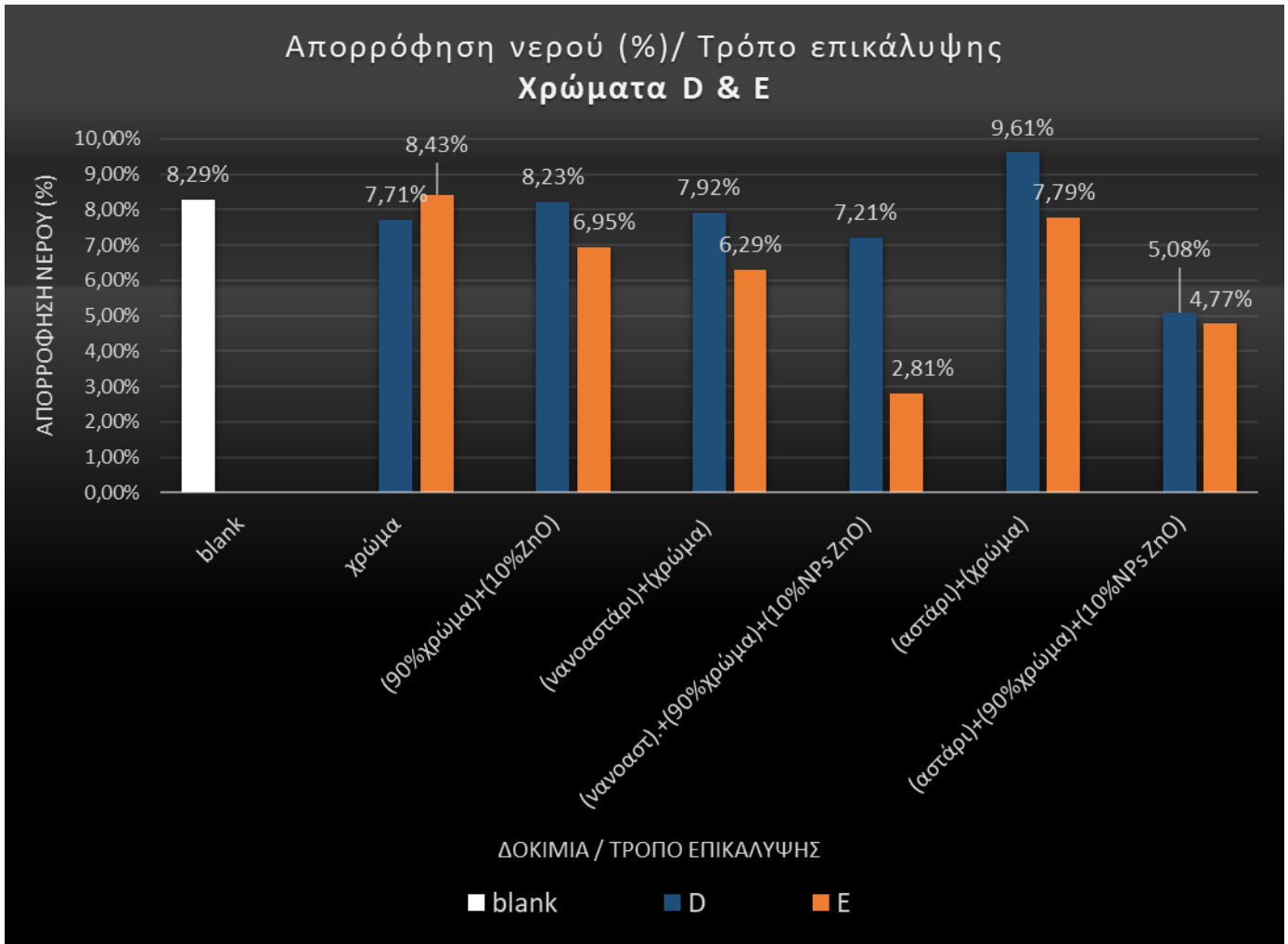
#### ***5.3.4.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων υδατοαπορρόφησης επικαλύψεων D & E***

Στο Γράφημα 6 που ακολουθεί παρατίθενται τα ποσοστά απορροφώμενου νερού των επικαλύψεων των χρωμάτων D και E καθώς και η απορρόφηση του δοκίμιου blank. Κάθε ράβδος αντιστοιχεί σε ένα δοκίμιο, και οι ράβδοι είναι κατηγοριοποιημένες ανά τρόπο επικάλυψης.

Παρατηρούμε ότι τα δοκίμια που αντιστοιχούν στις επικαλύψεις του χρώματος E (πορτοκαλί ράβδοι στο Γράφημα 6) απορρόφησαν λιγότερο νερό συγκριτικά με τα δοκίμια των αντίστοιχων επικαλύψεων του χρώματος D (μπλε ράβδοι στο Γράφημα 6). Εξαίρεση αποτελεί ο πρώτος τρόπος επικάλυψης όπου τα δοκίμια επικαλύφθηκαν με σκέτο χρώμα D & E αντίστοιχα. Στην περίπτωση αυτή το δοκίμιο της επικάλυψης του χρώματος E απορρόφησε κατά 0.72% περισσότερο νερό.

Τέλος, από το Γράφημα 6 είναι εμφανές ότι οι επικαλύψεις του χρώματος E οι οποίες εμπεριέχουν νανοσωματίδια ZnO (90%χρώμα+10%NPs ZnO, νανοαστάρι+90%χρώμα+10%NPs ZnO και αστάρι+90%χρώμαE+10%NPs ZnO), απορρόφησαν λιγότερο νερό συγκριτικά με τις αντίστοιχες επικαλύψεις του χρώματος D.





Γράφημα 6: παρουσίαση των ποσοστών απορρόφησης των επικαλύψεων D & E κατά το 2<sup>ο</sup> στάδιο, πρόσθετο περιεκτικότητας σε ZnO 12% v/v.

### 5.3.5 Μέτρηση γωνίας επαφής επιφάνειας – σταγόνας (Contact Angle) 2<sup>ο</sup> σταδίου

Από την διαδικασία μέτρησης της γωνίας επαφής των δοκιμίων του δεύτερου σταδίου, προέκυψαν οι γωνίες που παρατίθενται στον Πίνακα VII.

*Πίνακας VII: Γωνίες επαφής των επικαλύψεων των χρωμάτων D και E.*

Τρόπος επικάλυψης	δοκίμιο	Γωνία επαφής
(χρώμα D)	<b>194_D</b>	36°
(νανοαστάρι + χρώμα D)	<b>198_a_D</b>	56°
(αστάρι + χρώμα D)	<b>202_av_D</b>	45°
(χρώμα D + 10% NPs ZnO)	<b>196_D_10%ZnO</b>	18°
(νανοαστάρι + χρώμα D + 10% NPs ZnO)	<b>200_a_D_10%ZnO</b>	61°
(αστάρι + χρώμα D+ 10% NPs ZnO)	<b>204_av_D_10%ZnO</b>	56°
(χρώμα E)	<b>182_E</b>	49°
(νανοαστάρι + χρώμα E)	<b>186_a_E</b>	27°
(αστάρι + χρώμα E)	<b>190_av_E</b>	50°
(χρώμα E + 10% NPs ZnO)	<b>184_E_10%ZnO</b>	44°
(νανοαστάρι + χρώμα E + 10% NPs ZnO)	<b>188_a_E_10%ZnO</b>	49°
(αστάρι + χρώμα E+ 10% NPs ZnO)	<b>192_av_E_10%ZnO</b>	48°

Παρατηρείται ότι οι μετρούμενες γωνίες επαφής επιφάνειας – σταγόνας που μετρήθηκαν δεν καθιστούν τις επικαλύψεις των δοκιμίων τσιμέντου υδρόφοβες, όπως αναμενόταν, αλλά υδρόφιλες καθότι είναι όλες μικρότερες των 90°.

Η μεγαλύτερη μετρούμενη γωνία επαφής αντιστοιχεί σε 61° και ανήκει στο δοκίμιο 200 της επικάλυψης του χρώματος D η οποία αποτελούνταν από νανοαστάρι + 90% χρώμα D + 10%NPs ZnO.

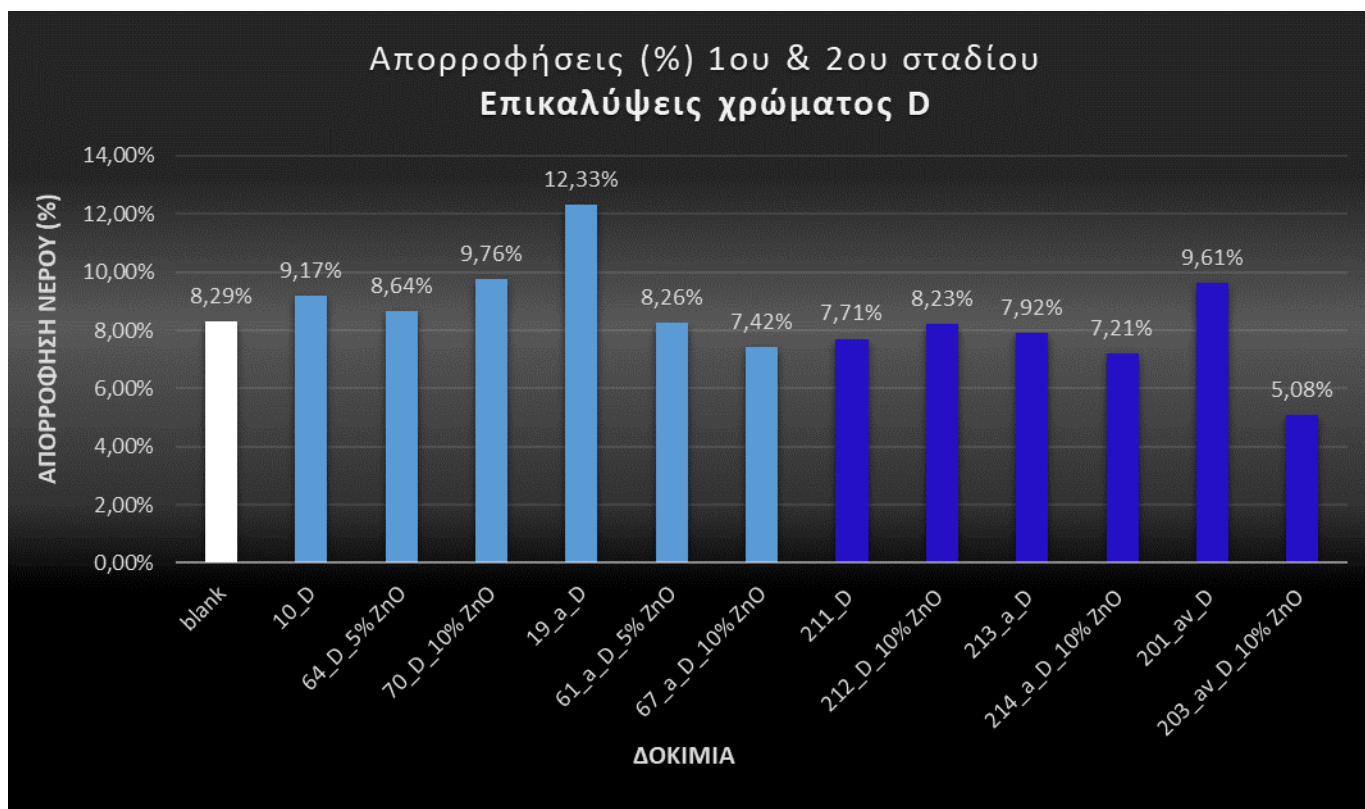
## 5.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων 1<sup>ου</sup> και 2<sup>ου</sup> πειραματικού σταδίου

### 5.4.1 Αποτελέσματα υδατοαπορρόφησης

Στα ακόλουθα γραφήματα παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα απορρόφησης νερού για τις επικαλύψεις των χρωμάτων D και E κατά το πρώτο και το δεύτερο πειραματικό στάδιο.

#### Επικαλύψεις χρώματος D – 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> στάδιο

Στο Γράφημα 7 και στους Πίνακες VIII και IX παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα απορρόφησης νερού των επικαλύψεων του χρώματος D για το 1<sup>ο</sup> και το 2<sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο. Με γαλάζιο χρώμα παρουσιάζονται οι ράβδοι των δοκιμών που εξετάστηκαν κατά το 1<sup>ο</sup> στάδιο, και με μπλε χρώμα οι ράβδοι των δοκιμών που εξετάστηκαν κατά το 2<sup>ο</sup> στάδιο. Στην αρχή του γραφήματος παρουσιάζεται η απορρόφηση του δοκιμίου blank.



Γράφημα 7: Απορροφήσεις νερού των δοκιμών των επικαλύψεων του χρώματος D κατά το 1<sup>ο</sup> (γαλάζιες ράβδοι) και κατά το 2<sup>ο</sup> (μπλε ράβδοι) πειραματικό στάδιο.

*Πίνακας VIII: Αποτελέσματα υδατοαπορρόφησης επικαλύψεων χρώματος D πρώτου σταδίου.*

<b>Επικαλύψεις χρώματος D - 1<sup>ο</sup> στάδιο</b> (πρόσθετο περιεκτικότητας σε ZnO 2% w/w)		
<b>Τρόπος επικάλυψης</b>	<b>Δοκίμιο</b>	<b>Ποσοστό απορρόφησης νερού</b>
<b>χρώμα D</b>	10	9.17%
<b>95% χρώμα D + 5% NPs ZnO</b>	64	8.64%
<b>90% χρώμα D + 10% NPs ZnO</b>	70	9.76%
<b>νανοαστάρι + χρώμα D</b>	19	12.33%
<b>νανοαστάρι + 95% χρώμα D + 5% NPs ZnO</b>	61	8.26%
<b>νανοαστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO</b>	67	7.42%

*Πίνακας IX: Αποτελέσματα υδατοαπορρόφησης επικαλύψεων χρώματος D πρώτου σταδίου.*

<b>Επικαλύψεις χρώματος D - 2<sup>ο</sup> στάδιο</b> (πρόσθετο περιεκτικότητας σε ZnO 12% w/w)		
<b>Τρόπος επικάλυψης</b>	<b>Δοκίμιο</b>	<b>Ποσοστό απορρόφησης νερού</b>
<b>χρώμα D</b>	211	7.71%
<b>90% χρώμα D + 10% NPs ZnO</b>	212	8.23%
<b>νανοαστάρι + χρώμα D</b>	213	7.92%
<b>νανοαστάρι + 90% χρώμα D + 10% ZnO</b>	199	7.21%
<b>αστάρι + χρώμα D</b>	201	9.61%
<b>αστάρι + 90% χρώμα D + 10% ZnO</b>	203	5.08%

Παρατηρήσεις:

- Η μέγιστη μείωση απορρόφησης νερού μεταξύ των τρόπων επικάλυψης του χρώματος D, των δοκιμίων του δεύτερου πειραματικού σταδίου έφτασε σε ποσοστό 4.5 %. Πρόκειται για την περίπτωση του δοκιμίου 201 (αστάρι + χρώμα D) με απορρόφηση νερού 9.61 % συγκριτικά με την απορρόφηση δοκιμίου αντίστοιχης επικάλυψης αλλά με πρόσθετο, δοκίμιο 203 (αστάρι + 90 % χρώμα + 10% NPs ZnO) που αντιστοιχεί σε απορρόφηση 5.08 %. Επομένως με την εφαρμογή προσθέτου παρατηρείται μείωση του απορροφώμενου νερού κατά 4.5% στην περίπτωση του δοκιμίου 203.
- Όπως παρατηρείται τόσο στο Γράφημα 7, όσο και στους Πίνακες VIII και IX, υπάρχει μείωση του απορροφώμενου νερού κατά το δεύτερο στάδιο συγκριτικά με το πρώτο. Η μείωση αυτή λαμβάνει χώρα μεταξύ των αντίστοιχων τρόπων επικάλυψης των δύο πειραματικών σταδίων.
- Τέλος, οι τρόποι επικάλυψης, για το χρώμα D, που έδωσαν τα μικρότερα ποσοστά απορροφώμενου νερού είναι και αυτοί που αντιστοιχούν στην μεγαλύτερη μείωση απορρόφησης συγκριτικά με το δοκίμιο blank. Πιο αναλυτικά, η επικάλυψη του δοκιμίου 199 (νανοαστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO) απορρόφησε νερό κατά 7.21%, δηλαδή κατά 1.08% λιγότερο συγκριτικά με την απορρόφηση του blank, και η επικάλυψη του δοκιμίου 203 (αστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO) απορρόφησε 5.08% νερό δηλαδή κατά 3.21% λιγότερο συγκριτικά με το blank.

### **Επικαλύψεις χρώματος E – 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> στάδιο**

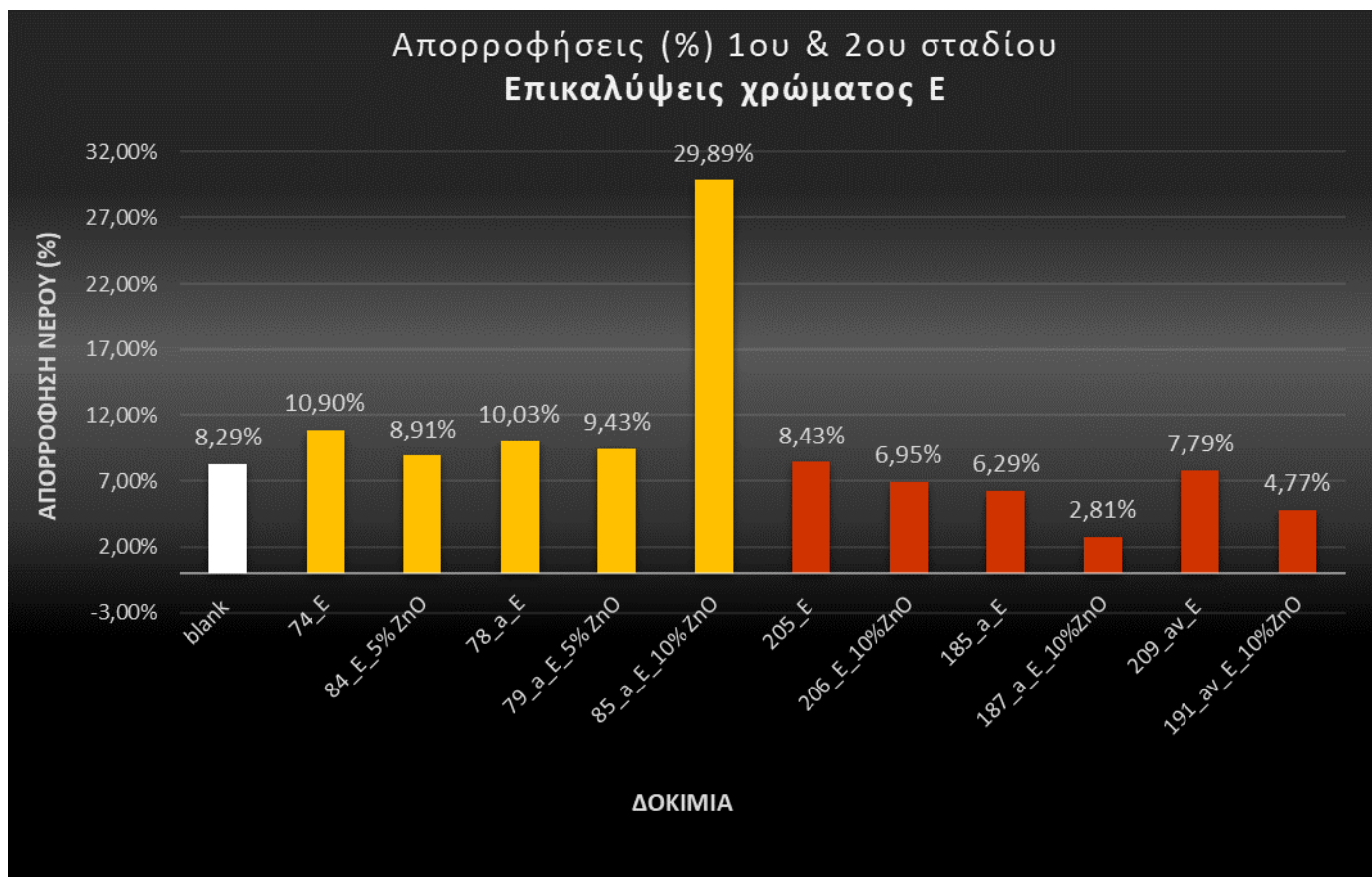
Στο Γράφημα 8 και στους Πίνακες X και XI παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα απορρόφησης νερού του 1<sup>ου</sup> και το 2<sup>ου</sup> πειραματικού σταδίου, των επικαλύψεων των δοκιμίων στα οποία χρησιμοποιήθηκε χρώμα E .

Με κίτρινο χρώμα παρουσιάζονται οι ράβδοι των δοκιμίων που εξετάστηκαν κατά το 1<sup>ο</sup> στάδιο, και με πορτοκαλί χρώμα οι ράβδοι των δοκιμίων που εξετάστηκαν κατά το 2<sup>ο</sup> στάδιο.

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την μέτρηση της υδατοαπορρόφησης του πρώτου σταδίου, το χρώμα E όταν εφαρμόστηκε συνδυαστικά με νανοαστάρι και πρόσθετο, έδωσε απορρόφηση νερού 29.89 %, δηλαδή την μεγαλύτερη απορρόφηση μεταξύ των δέκα εξετασθέντων εταιρειών χρωμάτων.

Όπως παρατηρείται τόσο στο Γράφημα 8, όσο και στους αντίστοιχους Πίνακες X και XI, η απορρόφηση της επικάλυψης αυτής μειώθηκε κατακόρυφα, όταν κατά το 2<sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο,

όπου το πρόσθετο αντικαταστάθηκε με το πρόσθετο της νέας σύνθεσης, που η κρυσταλλική δομή του αντιστοιχεί σε δομή βουρτσιτή (βλ. κεφάλαιο 6), και η περιεκτικότητα του σε ZnO είναι 12 % w/w.



Γράφημα 8: Επικαλύψεις χρώματος E, σύγκριση αποτελεσμάτων απορρόφησης νερού (%) 1<sup>ου</sup> & 2<sup>ου</sup> πειραματικού σταδίου. 1<sup>ο</sup> στάδιο, ανοιχτόχρωμες ράβδοι, 2<sup>ο</sup> στάδιο: σκουρόχρωμες ράβδοι

*Πίνακας X: Αποτελέσματα υδατοαπορρόφησης επικαλύψεων χρώματος E πρώτου σταδίου.*

<b>Επικαλύψεις χρώματος E - 1<sup>ο</sup> στάδιο</b> (πρόσθετο περιεκτικότητας σε ZnO 2% w/w)		
<b>Τρόπος επικάλυψης</b>	<b>Δοκίμιο</b>	<b>Ποσοστό απορρόφησης νερού</b>
<b>χρώμα E</b>	74	10.90%
<b>95% χρώμα E+5% NPs ZnO</b>	84	8.91%
<b>νανοαστάρι + χρώμα E</b>	78	10.03%
<b>νανοαστάρι + 95% χρώμα E+ 5% NPs ZnO</b>	79	9.43%
<b>νανοαστάρι + 90% χρώμα E +10% NPs ZnO</b>	85	29.89%

*Πίνακας XI: Αποτελέσματα υδατοαπορρόφησης επικαλύψεων χρώματος E δευτέρου σταδίου.*

<b>Επικαλύψεις χρώματος E - 2<sup>ο</sup> στάδιο</b> (πρόσθετο περιεκτικότητας σε ZnO 12% w/w)		
<b>Τρόπος επικάλυψης</b>	<b>Δοκίμιο</b>	<b>Ποσοστό απορρόφησης νερού</b>
<b>χρώμα E</b>	205	8.43%
<b>90% χρώμα E+10% NPs ZnO</b>	206	6.95%
<b>νανοαστάρι + χρώμα E</b>	185	6.29%
<b>νανοαστάρι + 90% χρώμα E+10%ZnO</b>	187	2.81%
<b>αστάρι + χρώμα E</b>	209	7.79%
<b>αστάρι + 90% χρώμα E+10%ZnO</b>	191	4.77%

#### Παρατηρήσεις:

- Η μέγιστη μείωση απορροφώμενου νερού παρατηρείται, τόσο από το Γράφημα 8 όσο και από τους Πίνακες X και XI, συγκρίνοντας τις απορροφήσεις μεταξύ των επικαλύψεων των δύο πειραματικών σταδίων. Πιο συγκεκριμένα, το δοκίμιο 187 (νανοαστάρι + 90% χρώμα E+ 10% ZnO) απορρόφησε νερό κατά 2.81 %. Το δοκίμιο αυτό απορρόφησε κατά 26 % λιγότερο νερό συγκριτικά με την απορρόφηση της αντίστοιχης επικάλυψης του 1<sup>ου</sup> σταδίου, δοκίμιο 85 (νανοαστάρι + 90% χρώμα E +10% NPs ZnO).
- Στο δεύτερο στάδιο, στην περίπτωση της επικάλυψης με σκέτο χρώμα (δοκίμιο 205), συγκριτικά με εκείνη που περιελάμβανε 90% χρώμα + 10% NPs ZnO (δοκίμιο 206), παρατηρείται μείωση της απορρόφησης με την εφαρμογή προσθέτου κατά 1.48 %.
- Η μικρότερη απορρόφηση και των δύο πειραματικών σταδίων και συγκρίνοντας τις απορροφήσεις νερού όλων των επικαλύψεων, αντιστοιχεί στο δοκίμιο 187 του δευτέρου σταδίου, που φέρει επικάλυψη από νανοαστάρι + 90% χρώμα E + 10% NPs ZnO. Έδωσε απορρόφηση νερού 2.81% η οποία είναι κατά 5.48 % μικρότερη από την απορρόφηση του blank..
- Τέλος, οι τρόποι επικάλυψης, για το χρώμα E, που έδωσαν τα μικρότερα ποσοστά απορροφώμενου νερού είναι και αυτοί που μείωσαν στο μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό την απορρόφηση του δοκιμίου blank. Πιο συγκεκριμένα το δοκίμιο 191 (αστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO) απορρόφησε κατά 4.77%, δηλαδή κατά 3.52% λιγότερο νερό συγκριτικά με την απορρόφηση του blank, και το δοκίμιο 187 (νανοαστάρι + 90% χρώμα + 10% NPs ZnO) απορρόφησε 2.81% δηλαδή κατά 5.48% λιγότερο νερό συγκριτικά με το blank.

Συνεπώς, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ενσωμάτωση του προσθέτου στις επικαλύψεις των χρωμάτων D και E είχε σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερα ποσοστά μείωσης απορροφώμενου νερού κατά το δεύτερο πειραματικό στάδιο, τόσο μεταξύ των επικαλύψεων που δεν περιείχαν πρόσθετο και εκείνων που περιείχαν, όσο και συγκριτικά με το blank. Επομένως, τα νανοσωματίδια με περιεκτικότητα 12 % w/w εμπόδισαν σημαντικά την απορρόφηση του νερού από τα δοκίμια τσιμέντου.



## 5.4.2 Αποτελέσματα μέτρησης γωνιών επαφής επιφάνειας - σταγόνας

Στον Πίνακα XII παρατίθενται οι γωνίες επαφής επιφάνειας – σταγόνας, που μετρήθηκαν κατά το 1<sup>ο</sup> και το 2<sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο. Στο πρώτο στάδιο, χρησιμοποιήθηκε πρόσθετο περιεκτικότητας σε ZnO 2 % w/w, το οποίο όμως ήταν ZnO με προσμίξεις όπως προέκυψε από τον χαρακτηρισμό περίθλασης ακτίνων X, (παράγραφοι 6.1.1 και 6.1.2). Κατά το δεύτερο στάδιο, το πρόσθετο που εφαρμόστηκε ήταν περιεκτικότητας σε ZnO 12 % w/w, χωρίς προσμίξεις.

*Πίνακας XII: Αποτελέσματα μέτρησης γωνιών επαφής επιφάνειας – σταγόνας..*

1 <sup>ο</sup> Στάδιο (πρόσθετο 2% w/w)		2 <sup>ο</sup> Στάδιο (πρόσθετο 12% w/w)	
δοκίμιο	Γωνία επαφής	δοκίμιο	Γωνία επαφής
12_D	78°	194_D	36°
66_D_5%ZnO	61°	196_D_10%ZnO	18°
71_D_10%ZnO	61°	198_a_D	56°
20_a_D	56°	200_a_D_10%ZnO	61°
63_a_D_5%ZnO	52°	202_av_D	45°
68_a_D_10%ZnO	57°	204_av_D_10%ZnO	56°
75_E	56°	182_E	49°
83_E_5%ZnO	42°	184_E_10%ZnO	44°
89_E_10%ZnO	59°	186_a_E	27°
77_a_E	52°	188_a_E_10%ZnO	49°
81_a_E_5%ZnO	45°	190_av_E	50°
87_a_E_10%ZnO	45°	192_av_E_10%ZnO	48°

Παρατηρήσεις:

Κατά το 2<sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα XII, οι μετρούμενες γωνίες επαφής επιφάνειας – σταγόνας των επικαλύψεων όλων των δοκιμίων είναι μειωμένες συγκριτικά με τις γωνίες των αντίστοιχων επικαλύψεων του 1<sup>ου</sup> πειραματικού σταδίου. Ένα παράδειγμα αποτελούν οι μετρούμενες γωνίες των δοκιμίων 12\_D (1<sup>ο</sup> στάδιο) και 194\_D (2<sup>ο</sup> στάδιο). Οι επικαλύψεις των δοκιμίων αυτών αποτελούνται από σκέτο χρώμα D, παρ' όλα αυτά το 194\_D παρουσιάζει μικρότερη γωνία επαφής κατά 46° συγκριτικά με το 12\_D. Η μείωση στην περίπτωση αυτή πιθανώς οφείλεται στο έντονο επιφανειακό πορώδες του τιμμεντένιου δοκιμίου που δεν εξαλείφθηκε ούτε κατά την λείανσή του ούτε κατά την επικάλυψή του με χρώμα.

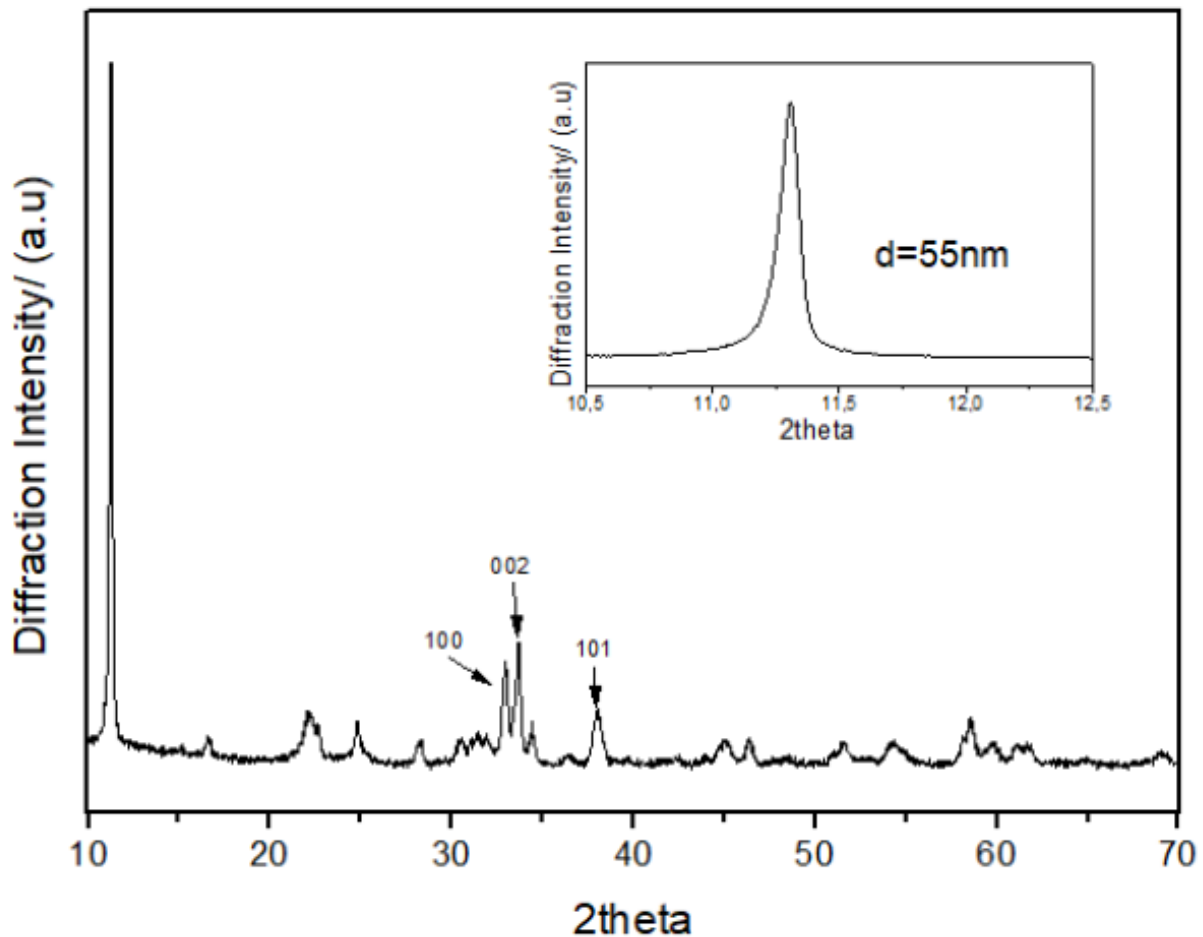
Τέλος, την μεγαλύτερη γωνία μεταξύ όλων των γωνιών του 2<sup>ου</sup> σταδίου παρουσίασε το δοκίμιο 200 (νανοαστάρι + χρώμα D + 10%NPs ZnO) με γωνία επαφής 61°. Η γωνία αυτή αντιστοιχεί σε επιφάνεια που περιείχε πρόσθετο στην επικάλυψή της. Είναι μεγαλύτερη από την γωνία των 56° του δοκιμίου 198 (νανοαστάρι + χρώμα D) και από την γωνία των 46° του δοκιμίου 202 (αστάρι + χρώμα D).

# 6<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Χαρακτηρισμός NPs ZnO

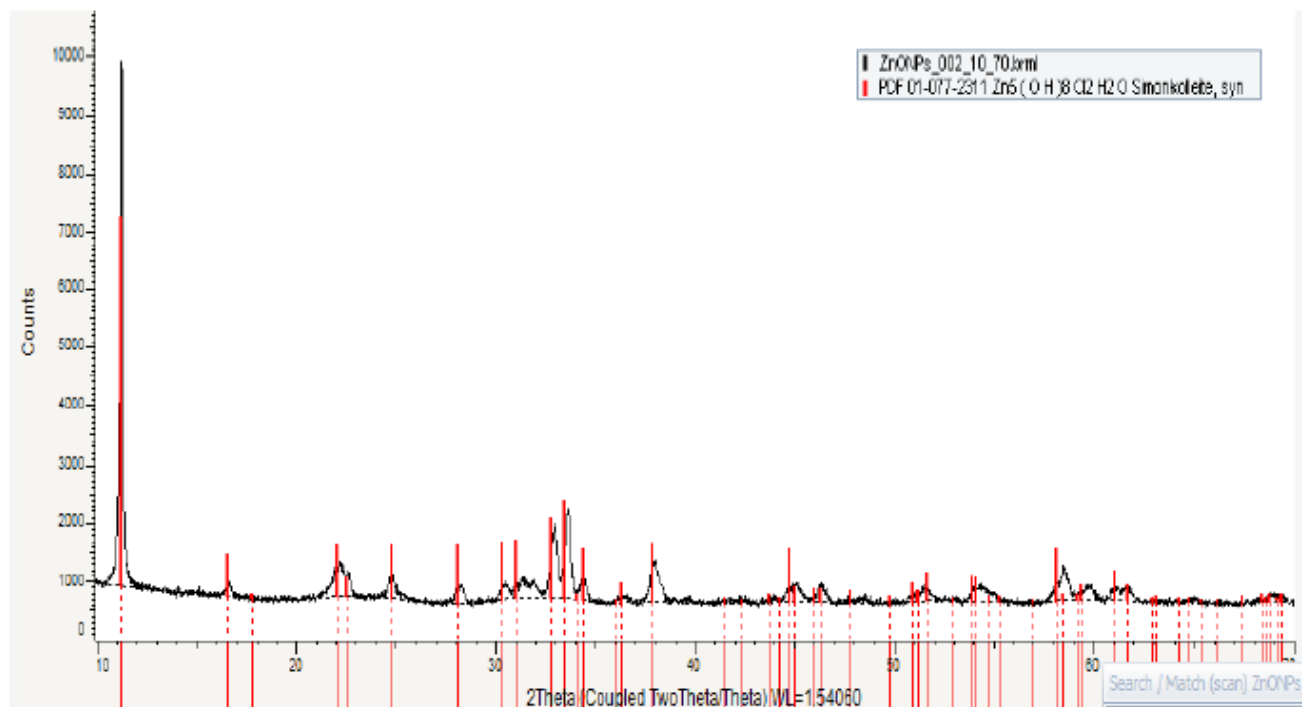
## 6.1 Περίθλαση ακτίνων –X (XRD)

### 6.1.1 Χαρακτηρισμός XRD 1<sup>ο</sup> σταδίου

Κατά το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, το υλικό που παρασκευάστηκε χαρακτηρίστηκε με την αναλυτική μέθοδο περίθλασης ακτίνων X. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού αυτού παρουσιάζονται στις εικόνες που ακολουθούν.



Εικόνα XV: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, 1<sup>ο</sup> στάδιο



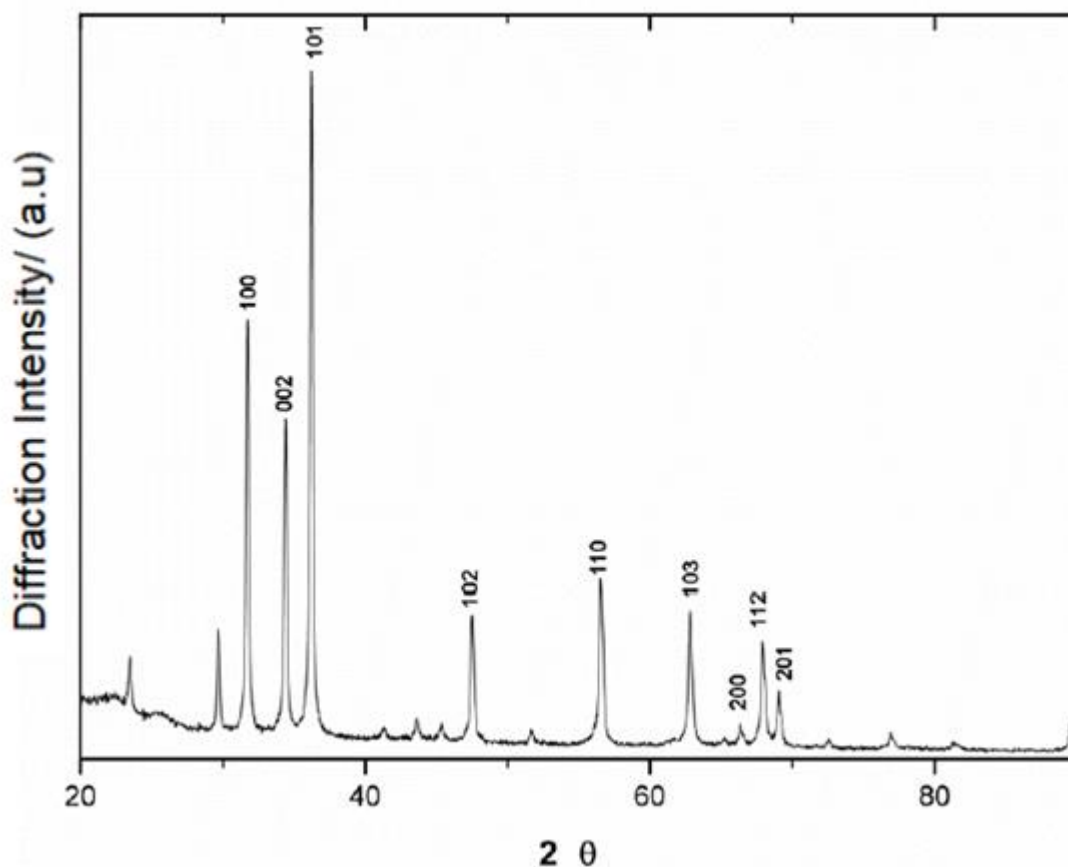
*Εικόνα XVI: Εύρεση των χημικών στοιχείων των κορυφών του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X.*

Όπως παρατηρείται στις Εικόνες XV και XVI τα νανοσωματίδια δεν αποτελούνταν από καθαρό οξείδιο του ψευδαργύρου, αλλά περιείχαν προσμίξεις. Στην Εικόνα XV παρατηρούμε ότι οι κορυφές που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (100), (002), (101) είναι πολύ μικρής έντασης. Το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη μετρήθηκε στα 55 nm.

Στην Εικόνα XVI παρατηρείται ότι οι κορυφές του διαγράμματος περίθλασης (μαύρο χρώμα) βρίσκονται σε πολύ κοντινές τιμές με τις αντίστοιχες τιμές του ορυκτού σιμονκολεΐτης (κόκκινο χρώμα). Ο χημικός τύπος του ορυκτού αυτού περιέχει χημικά συστατικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά την σύνθεση των νανοσωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα περιλαμβάνει ψευδάργυρο (Zn), χλώριο (Cl), νερό (H<sub>2</sub>O) και υδροξύλια (OH).

## 6.1.2 Χαρακτηρισμός XRD 2<sup>ο</sup> σταδίου

Κατά το 2<sup>ο</sup> στάδιο τα νανοσωματίδια που συντέθηκαν αναλύθηκαν με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X και προέκυψε το διάγραμμα της Εικόνας XVII.



Εικόνα XVII: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων – X.

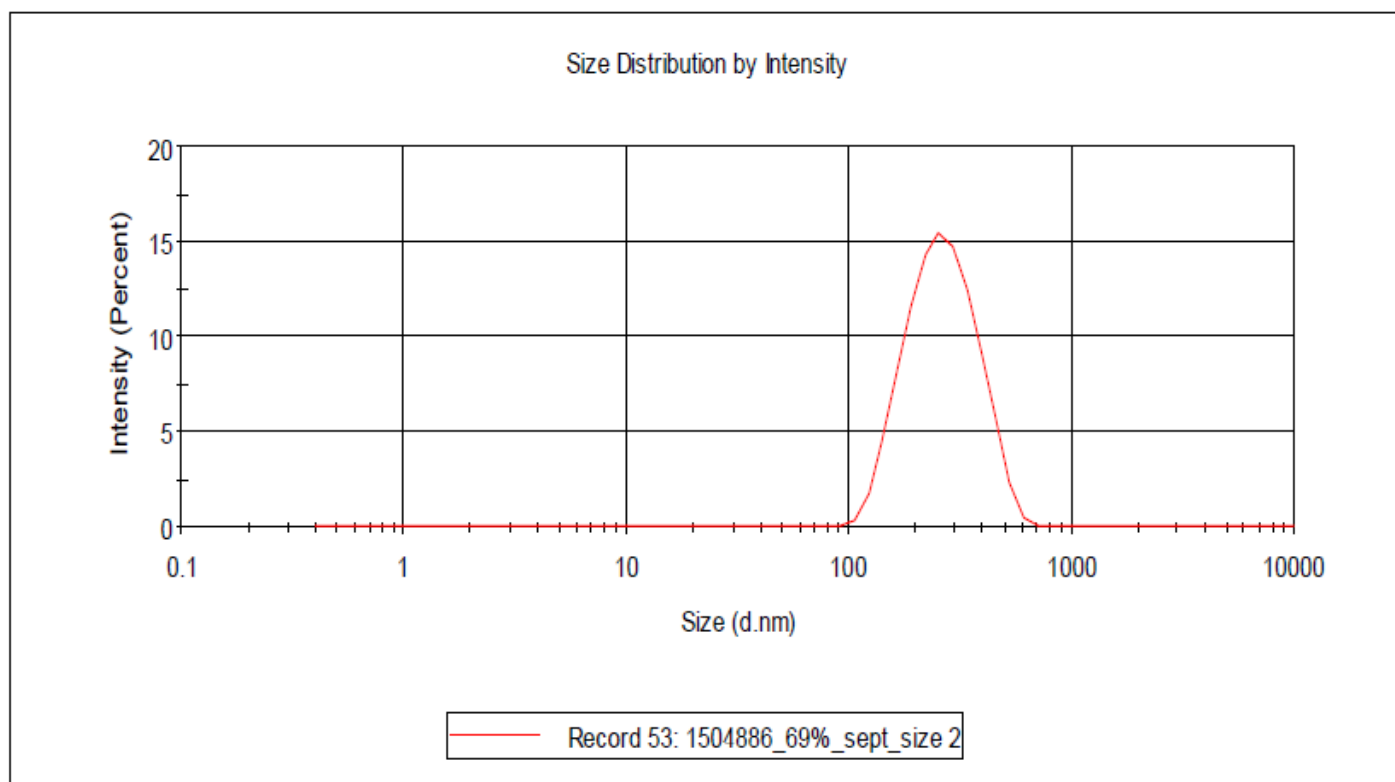
Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούνται οι κορυφές που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) και (201) και είναι χαρακτηριστικές για την εξαγωνική δομή βουρτσίτη ZnO.

Από βιβλιογραφική μελέτη διαπιστώνεται ότι πολλές ερευνητικές εργασίες αντίστοιχου χαρακτηρισμού νανοσωματιδίων ZnO, επιβεβαιώνονται τόσο οι κορυφές των επιπέδων που αναφέρονται παραπάνω όσο και η εξαγωνική δομή βουρτσίτη [34, 13, 9, 35, 29, 37, 38].

## 6.2 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

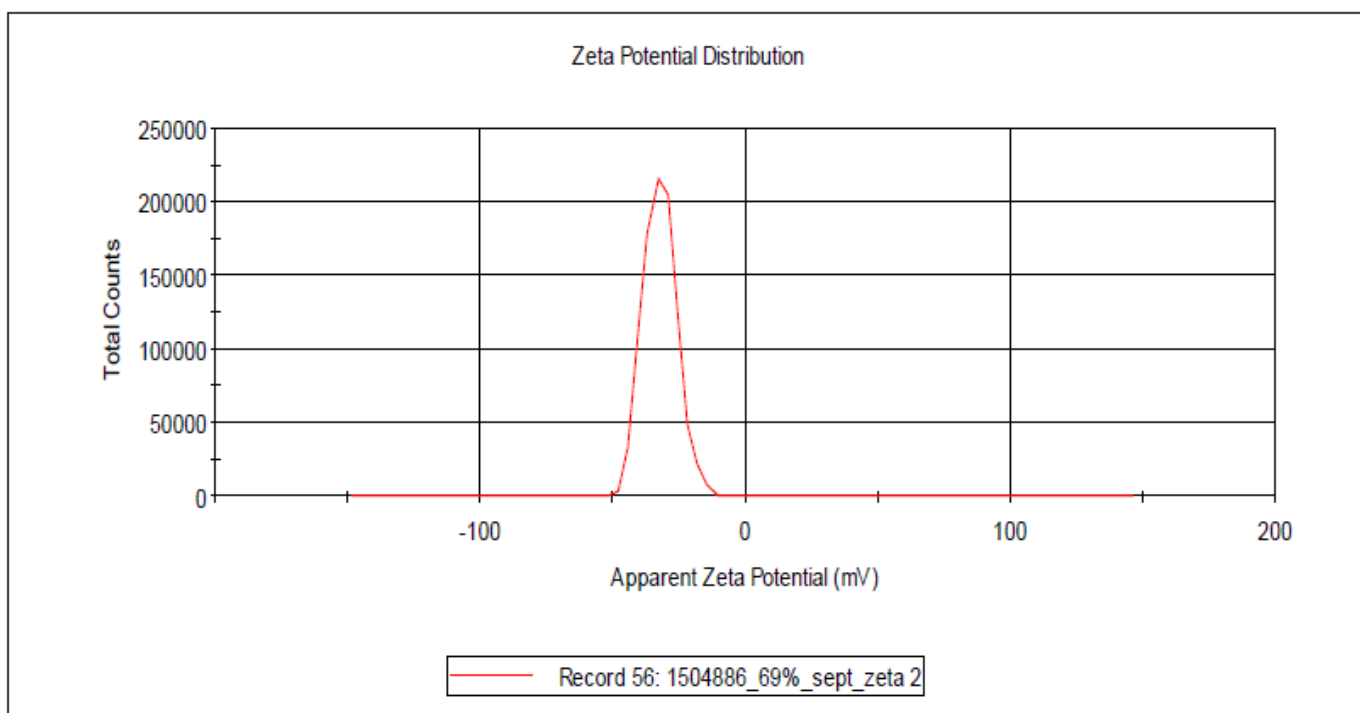
Η ανάλυση των παρασκευασθέντων νανοσωματιδίων ZnO με δυναμική σκέδαση φωτός πραγματοποιήθηκε κατά το 2<sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο και ενώ είχε ήδη επιβεβαιωθεί μέσω της ανάλυσης XRD ότι επρόκειτο για οξείδιο του ψευδαργύρου χωρίς προσμίξεις.

Στην Εικόνα XVIII απεικονίζεται το διάγραμμα κατανομής μεγέθους των νανοσωματιδίων ZnO. Παρατηρείται ευρεία κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων από ~100 nm έως ~800 nm με το μέσο μέγεθός τους να είναι ~300 nm.



Εικόνα XVIII: Κατανομή μεγέθους νανοσωματιδίων ZnO.

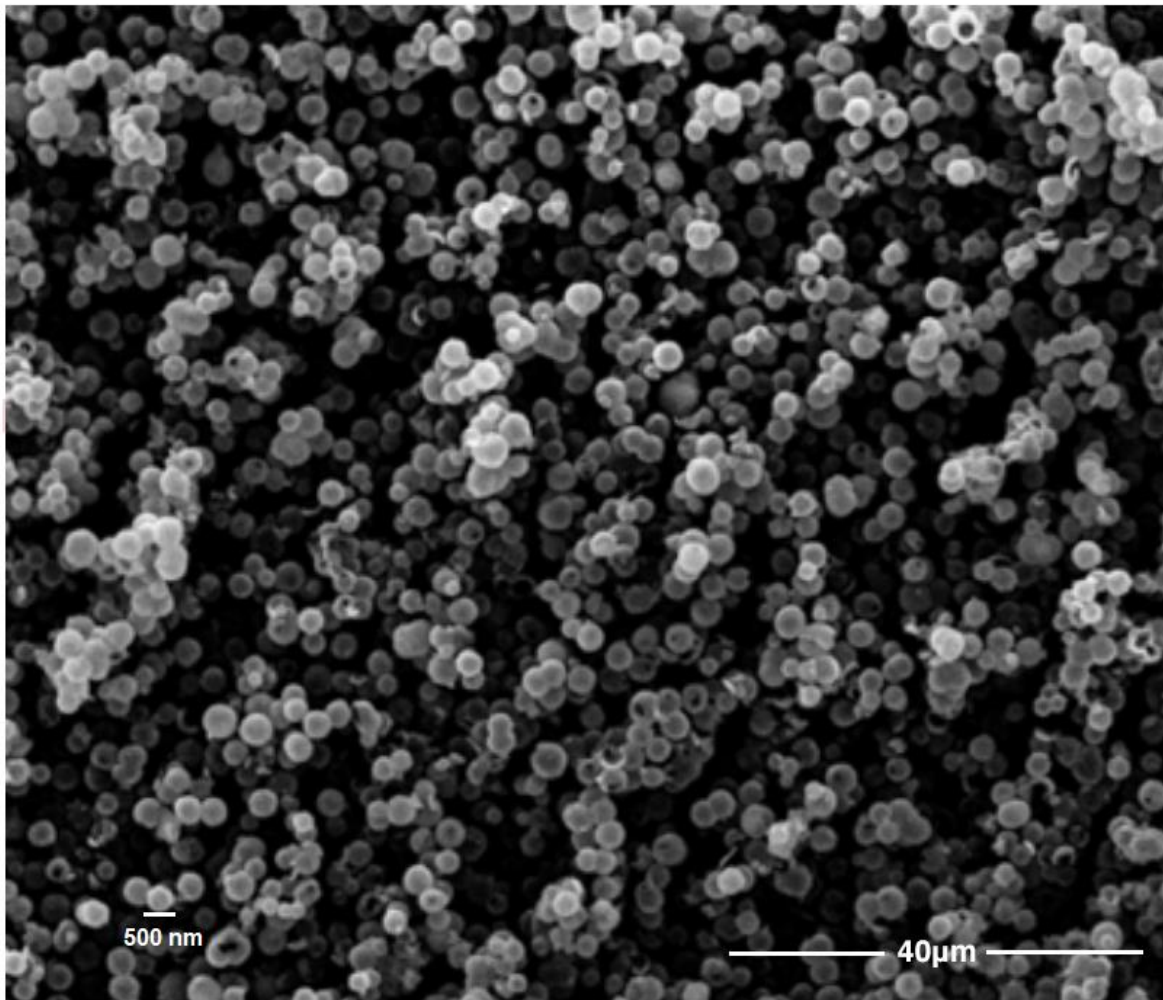
Στην Εικόνα XIX απεικονίζεται το διάγραμμα κατανομής του δυναμικού ζ των νανοσωματιδίων ZnO. Υπολογίζεται στα ~ -35mV. Η τιμή αυτή φανερώνει μία σχετικά σταθερή κατάσταση του συστήματος διασποράς των νανοσωματιδίων. Με άλλα λόγια πρόκειται για ένα κolloειδές σύστημα του οποίου τα νανοσωματίδια μπορούν να παραμένουν σε διασπορά σε υδατικό περιβάλλον για ικανοποιητικό χρονικό διάστημα.



*Εικόνα XIX: Κατανομή Zeta Potential των NPs ZnO.*

### 6.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Από την ανάλυση των νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου που πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) προέκυψε η Εικόνα XX που ακολουθεί. Στην εικόνα αυτή απεικονίζονται τα νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου όπως φαίνονται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με μέσο μέγεθος νανοσωματιδίων περίπου 500 nm.

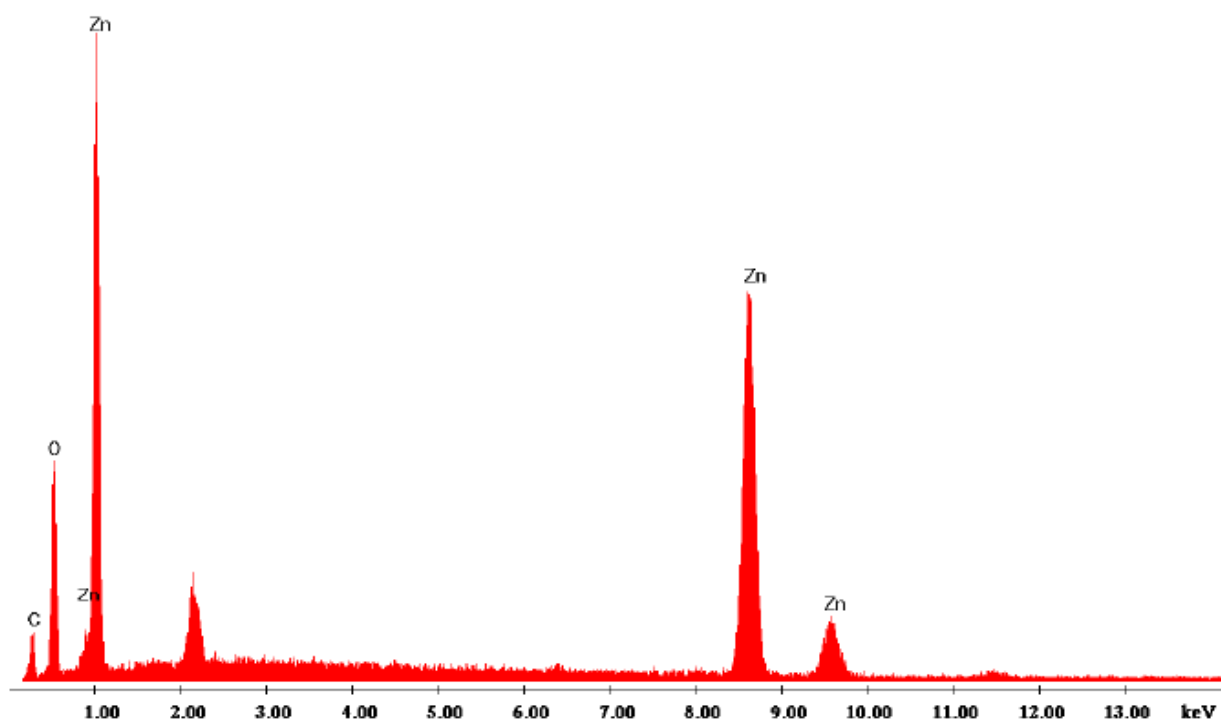


*Εικόνα XX: Νανοσωματίδια ZnO μέσω μικροσκοπίας SEM.*



Στην Εικόνα XXI παρουσιάζεται το διάγραμμα της ανάλυσης EDAX των στοιχείων. Διαπιστώθηκαν οι κορυφές που αντιστοιχούν στον ψευδάργυρο (Zn) και το οξυγόνο (O). Σημειώνεται η ύπαρξη κορυφής που αντιστοιχεί στο στοιχείο του άνθρακα (C) η οποία αφορά την σύσταση του υποστρώματος πάνω στο οποίο τοποθετήθηκε το προς εξέταση δείγμα.

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Εικόνα XXI: Ανάλυση EDAX των στοιχείων.

## 7<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Συμπεράσματα

---

### *Υδατοαπορρόφηση*

Από τις μετρήσεις της υδατοαπορρόφησης, που πραγματοποιήθηκαν τόσο στο πρώτο όσο και στο δεύτερο πειραματικό στάδιο καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

Η εφαρμογή νανοασταριού σε τσιμεντένιες επιφάνειες, μειώνει σημαντικά την απορρόφηση νερού των δοκιμίων, συγκριτικά με τις αντίστοιχες επιφάνειες στις οποίες το χρώμα εφαρμόζεται απευθείας. Αντίστοιχα, το απλό αστάρι που χρησιμοποιήθηκε μειώνει επίσης την απορροφητικότητα των τσιμεντένιων δοκιμίων σε νερό.

Συγκρίνοντας την απορρόφηση νερού μεταξύ των δοκιμίων που φέρουν στην επιφάνειά τους νανοαστάρι και εκείνων που φέρουν απλό/συμβατικό αστάρι, διαπιστώνεται ότι με την εφαρμογή του πρώτου επιτυγχάνονται μικρότερα ποσοστά απορρόφησης νερού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα δοκίμια 213 και 201, στα οποία εφαρμόστηκε νανοαστάρι και απλό αστάρι αντίστοιχα:

- 213 (νανοαστάρι + χρώμα D) → απορρόφηση νερού ίση με 7.92 %
- 201 (αστάρι + χρώμα D) → απορρόφηση νερού ίση με 9.61 %

Εν συνεχεία, το εναιώρημα των νανοσωματιδίων ZnO περιεκτικότητας 12% w/w, που παρασκευάστηκε κατά το 2<sup>ο</sup> πειραματικό στάδιο, είναι αυτό που ως πρόσθετο έδωσε σημαντική μείωση του απορροφώμενου νερού με την εφαρμογή του στα χρώματα επικάλυψης των δοκιμίων τσιμέντου.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι απορροφήσεις των δοκιμίων 85 και 187 που εξετάστηκαν κατά το πρώτο και δεύτερο πειραματικό στάδιο αντίστοιχα. Πιο αναλυτικά, το δοκίμιο 85 που εξετάστηκε κατά το 1<sup>ο</sup> στάδιο, έφερε στην επιφάνεια του νανοασταρι, 90% χρώμα E και 10% πρόσθετο (πρόσθετο σε ποσοστό 10% v/v της επικάλυψης με περιεκτικότητα σε ZnO 2% w/w), απορρόφησε νερό κατά 29.89 %. Το ποσοστό αυτό αποτέλεσε το μεγαλύτερο ποσοστό μεταξύ όλων των απορροφήσεων το οποίο ήταν κατά 21.6% μεγαλύτερο από το απορροφώμενο νερό του δοκιμίου blank. Από την άλλη, το δοκίμιο 187 που εξετάστηκε κατά το 2<sup>ο</sup> στάδιο των πειραμάτων έφερε επικάλυψη αντίστοιχη με αυτή του δοκιμίου 85, δηλαδή νανοαστάρι, 90% χρώμα E και 10% πρόσθετο, με τη διαφορά ότι το ενσωματωμένο πρόσθετο σε ποσοστό 10% v/v

της επικάλυψης είχε περιεκτικότητα σε ZnO 12% w/w. Το δοκίμιο 187 απορρόφησε νερό σε ποσοστό 2.81%, δηλαδή ποσοστό μικρότερο κατά 27.08% από την αντίστοιχη απορρόφηση του δοκιμίου 85. Τέλος, η απορρόφηση αυτή της τάξεως 2.81% είναι κατά 5.48% μικρότερη από την απορρόφηση του δοκιμίου blank. Αυτή η μείωση της τάξεως του 5.48% αποτελεί την μέγιστη μείωση απορρόφησης που επετεύχθη κατά την εκπόνηση της πειραματικής διαδικασίας της εργασίας αυτής.

Τα δοκίμια 187 (νανοαστάρι + 90% χρώμα E + 10% NPs ZnO) και 191 (αστάρι + 90% χρώμα E + 10% NPs ZnO), με ενσωματωμένο πρόσθετο περιεκτικότητας σε ZnO 12% w/w, απορρόφησαν νερό κατά 2.81% και 4.77% αντίστοιχα. Οι απορροφήσεις αυτές αποτελούν τα μικρότερα ποσοστά απορροφώμενου νερού που προέκυψαν κατά τις μετρήσεις υδατοαπορρόφησης. Το δοκίμιο 187 (νανοαστάρι + 90% χρώμα E + 10% NPs ZnO) απορρόφησε κατά 3.48% λιγότερο νερό από το δοκίμιο 185 (νανοαστάρι + χρώμα E) το οποίο έφερε αντίστοιχη επικάλυψη χωρίς ενσωματωμένο πρόσθετο. Αντίστοιχα, το δοκίμιο 191 (αστάρι + 90% χρώμα E + 10% NPs ZnO) απορρόφησε κατά 3.02% λιγότερο νερό από το δοκίμιο 209 (αστάρι + χρώμα E) που έφερε αντίστοιχη επικάλυψη χωρίς ενσωματωμένο πρόσθετο. Τέλος, συγκριτικά με την απορρόφηση του δοκιμίου blank (8.29%), το δοκίμιο 187 (νανοαστάρι + 90% χρώμα E + 10% NPs ZnO) απορρόφησε κατά 5.48 % λιγότερο νερό, και το δοκίμιο 191 (αστάρι + 90% χρώμα E + 10% NPs ZnO) απορρόφησε κατά 3.52% λιγότερο νερό.

Καταλήγοντας, συμπεραίνουμε ότι λευκά ακρυλικά χρώματα, που εφαρμόζονται σε τιμεντένιες επιφάνειες, όταν περιέχουν ενσωματωμένο πρόσθετο περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια ZnO 12% w/w είναι δυνατό να δώσουν μικρότερη υδατοαπορρόφηση έως 3.48% συγκριτικά με αντίστοιχες επικαλύψεις χρωμάτων που δεν φέρουν ενσωματωμένο πρόσθετο, και έως 5.48% συγκριτικά με τιμεντένια επιφάνεια χωρίς καμία επικάλυψη

### ***Γωνία επαφής***

Βάσει των γωνιών επαφής επιφάνειας - σταγόνας που μετρήθηκαν, τόσο κατά το πρώτο όσο και κατά το δεύτερο πειραματικό στάδιο, παρατηρήθηκε ότι η ενσωμάτωση του προσθέτου στις επικαλύψεις των ακρυλικών χρωμάτων δεν κατέστησε τις επιφάνειες υδρόφοβες. Αντιθέτως η γωνία επαφής επιφάνειας – σταγόνας των δοκιμίων που περιελάμβαναν πρόσθετο στις

περισσότερες περιπτώσεις είναι σημαντικά μειωμένη συγκριτικά με τις γωνίες των αντίστοιχων επικαλύψεων χωρίς πρόσθετο. Επομένως παρατηρείται μετατροπή των επιφανειών από οριακά υδρόφοβες σε υδρόφιλες.

Οι υδρόφοβες επιφάνειες προκαλούν τη συσσώρευση νερού σε σταγόνες όταν αυτό έρχεται σε επαφή μαζί τους, με αποτέλεσμα να μετρούνται γωνίες επαφής επιφάνειας - σταγόνας μεγαλύτερες των  $90^\circ$ . Αντιθέτως μια υδρόφιλη επιφάνεια επιτρέπει την εξάπλωση μιας σταγόνας νερού όταν αυτή έρθει σε επαφή μαζί της, με γωνία επαφής μικρότερη των  $90^\circ$ . Εν προκειμένω, οι γωνίες επαφής που μετρήθηκαν για τις επιφάνειες των δοκιμίων που είχαν ενσωματωμένο πρόσθετο στις επικαλύψεις τους ήταν μικρότερες των  $90^\circ$ . Όμως το γεγονός αυτό δεν αποδεικνύει ότι η σταγόνα απορροφήθηκε στη συνέχεια από το εκάστοτε δοκίμιο. Πιο συγκεκριμένα κατά την διεξαγωγή της μέτρησης των γωνιών επαφής του 2<sup>ου</sup> πειραματικού σταδίου, παρατηρήθηκε ότι η σταγόνα εξαπλωνόταν στην επιφάνεια δίνοντας γωνία επαφής μικρότερη από  $90^\circ$  για τα δοκίμια που περιείχαν πρόσθετο, αλλά παρέμενε σταθερά στις μοίρες αυτές χωρίς στη συνέχεια να απορροφάται από την επιφάνεια.

### ***Αντοχή σε διαβρωτικό περιβάλλον***

Οι επικαλυμμένες επιφάνειες με νανοαστάρι + χρώμα + πρόσθετο περιεκτικότητας σε ZnO 2% w/w παρουσίασαν ίδια αντοχή στο διαβρωτικό περιβάλλον με την αντοχή που παρουσίασαν οι αντίστοιχες επικαλύψεις που περιείχαν μόνο νανοαστάρι + χρώμα. Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι οι επιφάνειες των δοκιμίων που ήταν επικαλυμμένα με σκέτο χρώμα διαβρώθηκαν εμφανώς περισσότερο από τις προαναφερθείσες επιφάνειες που είχαν είτε νανοαστάρι + χρώμα, είτε νανοαστάρι + χρώμα + πρόσθετο.

## 8<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Μελλοντικές προτάσεις

---

Οι επικαλύψεις με λευκά ακρυλικά (οικονομικά) χρώματα που περιέχουν πρόσθετο νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου αξίζει να μελετηθούν για την συμπεριφορά του ως προς επιβλαβείς ακτινοβολίες. Έχει ήδη αποδειχθεί η αντοχή των νανοσωματιδίων ZnO τόσο στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV), όσο και στην υπέρυθη (IR). Τα NPs ZnO προστατεύουν την επιφάνεια στην οποία έχουν εφαρμοσθεί παρεμποδίζοντας την άμεση επίδραση επιβλαβών τύπων ακτινοβολίας όπως η υπεριώδης (UV) και η υπέρυθη (IR ) ακτινοβολία <sup>[14,17]</sup>.

Εν συνεχεία, βάσει των αποτελεσμάτων της αξιολόγησης της αντοχής των επικαλύψεων των δοκιμών τσιμέντου σε διαβρωτικό περιβάλλον, οι επικαλύψεις με λευκά ακρυλικά (οικονομικά) χρώματα που περιέχουν πρόσθετο νανοσωματιδίων ZnO αξίζει να μελετηθούν περαιτέρω όσον αφορά την αντοχή τους στο εν λόγω περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα προτείνεται η ενσωμάτωση προσθέτου μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε NPs ZnO από την περιεκτικότητα του 2% w/w στην οποία εξετάστηκαν. Συνίσταται η εφαρμογή προσθέτου περιεκτικότητας 12%w.w σε NPs ZnO.

Τέλος, δεδομένων των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων του εν προκειμένω μεταλλικού οξειδίου, προτείνεται η μελέτη της αντιμικροβιακής δράσης των επικαλύψεων ακρυλικών χρωμάτων με ενσωματωμένο πρόσθετο νανοσωματιδίων ZnO. Όπως παρουσιάστηκε και στο θεωρητικό μέρος της εργασίας αυτής, η αντιμικροβιακή δράση των νανοσωματιδίων ZnO έχει ερευνηθεί και διαπιστωθεί.

## Βιβλιογραφία

---

1. Husen A, Siddiqi KS. Phytosynthesis of nanoparticles: concept, controversy and application. *Nano Res Lett.* 2014; 9:229.
2. Husen A, Siddiqi KS. Plants and microbes assisted selenium nanoparticles: characterization and application. *J Nanobiotechnol.* 2014; 12:28.
3. Siddiqi KS, Husen A. Fabrication of metal nanoparticles from fungi and metal salts: scope and application. *Nano Res Lett.* 2016;11:98.
4. Rai M, Yadav A, Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnol Adv.* 2009;27: 76–83
5. Reza Layeghi, Maryam Farbodi, Niloufar Ghalebsaz-Jeddi, Preparation of Polyaniline-Polystyrene-ZnO Nanocomposite and Characterization of Its Anti-Corrosive Performance, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 12, No. 3, Sept. 2016, pp. 167-174
6. N. Rajeswari Yogamalar, R. Srinivasan, A. Chandra Bose, Multi-capping agents in size confinement of ZnO nanostructured particles, *Optical Materials* 31 (2009) 1570–1574
7. Sukanta Pal, Sourav Mondal, Jayanta Maity, Ratul Mukherjee, Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles using *Moringa Oleifera* Leaf Extract: Investigation of Photocatalytic and Antibacterial Activity, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 14, No. 2, June. 2018, pp. 111-119
8. [Baskaran Divya, Chinnappan Karthikeyan and Manivasagam Rajasimman Chemical Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Its Application of Dye Decolourization, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 14, No. 4, Dec. 2018, pp. 267-275]
9. [Chih-ping Tso, Cheng-min Zhung, Yang-hsin Shih, Young-Ming Tseng, Shian-chee Wu, Ruey-an Doong, Stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions, IWA Publishing, (2010) *Water Science & Technology—WST*]
10. [Dieter Stoye, Birgit Marwald, Wolfgang Plehn, (2000) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Paints and Coatings* 1. Introduction]
11. [Ελένη Ντάφλου, Διδακτορική διατριβή: Ανθεκτικότητα οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης, (2012), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα]
12. [Dieter Stoye, Birgit Marwald, Wolfgang Plehn, (2000) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Paints and Coatings* 3. Paint System]

13. [Hong Eui Yong, Karthikeyan Krishnamoorthy, Kim Tae Hyun, Sang Jae Kim, Preparation of ZnO nanopaint for marine antifouling applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29 (2015), 39–42]
14. [Liang Li and Qing Yang, *Advanced Coating Materials: Part II Coating Material Nanotechnology: Nanotechnology in Paints and Coatings (175–233)* © 2019 Scrivener Publishing LLC]
15. [Dr.V.Nalathambi, G.Suresh, Contribution of Nanotechnology in the Paints and Coatings, *SSRG International Journal of Chemical Engineering Research (SSRG-IJCER)*, (2014), vol. 1, Issue 1]
16. [Fritz Allhoff, Patrick Lin, Daniel Moore, (2010) *What is Nanotechnology and why does it Matter?: From Science to Ethics*, Chapter 3: Nanotechnology]
17. <https://whatis.techtarget.com/definition/nanopaint>
18. [Hans-Joachim Streitberger, Karl-Friedrich Dossel, (2008), *Automotive Paints and Coatings, Completely Revised and Extended Edition*,] → 42 στο paints 3
19. [Mayuko Takasu, Haruma Kawaguchi, Preparation of colored latex with polyuria shell by mini emulsion polymerization, *Colloid Polym Sci* (2005) 283: 805–811] → 45 στο paints 3
20. [Zhe Chuan Feng, (2013), *Handbook of zinc oxide and related materials Volume One: Materials*, , CRC Press, Taylor & Francis Group]
21. [Roman Marsalek , Particle size and Zeta Potential of ZnO, *APCBEE Procedia* 9 (2014) 13 -17]
22. [C. Klingshirn, Review Article: ZnO from basics towards applications, *phys. stat. sol. (b)* 244, No. 9, 3027– 3073 (2007)]
23. [Riyadh M. Alwan, Quraish A. Kadhim, Kassim M. Sahan, Rawaa A. Ali, Roaa J. Mahdi, Noor A. Kassim, Alwan N. Jassim, Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles via Sol – Gel, Route and Their Characterization,, *Nanoscience and Nanotechnology* 2015, 5(1): 1-6]
24. [Lubomir Spanhel, Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey, *J Sol-Gel Sci Techn* (2006) 39:7–24]
25. [Zhe Chuan Feng, (2012), *Handbook of Zinc Oxide and Related Materials Volume Two: Devices and Nano-Engineering*, CRC Press Taylor & Francis Group]
26. [Ratna Tantra, (2016), *Nanomaterial Characterization: An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey]

27. [Malika Chabni , Hadda Bougherra , Hakim Lounici , Toudert Ahmed-Zaïd , Jean-Paul Canselier & Joël Bertrand, Evaluation of the Physical Stability of Zinc Oxide Suspensions Containing Sodium Poly-(acrylate) and Sodium Dodecylsulfate, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 32:1786–1798, (2011)]
28. [A.S. Dukhin, P.J. Goetz, Xiaohua Fang, P. Somasundaran, Monitoring nanoparticles in the presence of larger particles in liquids using acoustics and electron microscopy, *Journal of Colloid and Interface Science* 342 (2010) 18–25]
29. [Salar Karim Fatah, Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanopowders Prepared by Precipitation Method, (2018), *Diyala Journal for Pure Science*, Vol: 14 No: 3]
30. [Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska, Teofil Jesionowski, Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review, *Materials* (2014), 7, 2833-2881]
31. [Hadis Morkoç and Ümit Özgür, (2009), *Zinc Oxide: Fundamentals Materials and Device Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim]
32. [T. Jesper Jacobsson, Synthesis and characterisation of ZnO nanoparticles: An experimental investigation of some of their size dependent quantum effects, Degree Project, Chemistry Natural Science Program Chemistry, Uppsala university, 2009]
33. [Χρηστος Τζουβελεκης, Διπλωματική εργασία: Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων ZnO και Zn(Al)O, (2017), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα]
34. [Maribel Guzman, B. Flores, L. Malet, S. Godet, Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles for Application in the Detection of Fingerprints, (2018), *Materials Science Forum*, Vol. 916, pp 232-236 ]
35. [Ananthu C Mohana, Renjanadevi Bb, Preparation of Zinc Oxide Nanoparticles and its Characterization Using Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD), *Procedia Technology* 24, (2016), 761 – 766]
36. [Δημητριάδου Πιπινα, Μεταπτυχιακή εργασία: Έξυπνα υλικά νανοτεχνολογίας για την προστασία πωρόλιθων, μαρμάρων, κονιαμάτων και τοιχογραφιών, (2018), Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά]
37. [Tobias U. Schüllli, Steven J. Leake , X-ray nanobeam diffraction imaging of materials, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 22 (2018) 188–201]
38. [P.Bindu, Sabu Thomas, Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis, *J Theor Appl Phys* (2014) 8:123–134]



39. [Zetasizer Nano Series, Malvern Instruments Ltd. 2003, 2004]
40. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>
41. [Weilie ZhouZhong, Lin Wang , (2007), *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*, Springer-Verlag New York]
42. <http://sml.hkbu.edu.hk/feSEM.html>
43. [Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας]  
[http://www.physics.ntua.gr/~micronano/ERG%20TEXNIKES/Simeioseis\\_TEM.pdf](http://www.physics.ntua.gr/~micronano/ERG%20TEXNIKES/Simeioseis_TEM.pdf)
44. [A.S. Khanna, **Nanotechnology in High Performance Paint Coatings**, Asian J. Exp. Sci., Vol. 21, No. 2, 2008; 25-32]
45. Coalescing Agents in Coatings.  
<https://coatings.specialchem.com/selection-guide/coalescing-agents-in-coatings>