

ΣΥΜΠΟΣΙΟ
ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΣΤΗΝ ΥΠΗΡΕΣΙΑ
ΤΗΣ ΑΡΧΑΙΟΓΝΩΣΤΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

SYMPOSIUM
NEW TECHNOLOGIES IN SERVICE
TO OUR KNOWLEDGE OF ANTIQUITY

Προηγμένα νανοδομημένα υδατο-απωθητικά υμένια
για την προστασία και συντήρηση μνημείων
Advanced nanostructured water-repellent films
for monument protection and conservation

ΙΩΑΝΝΗΣ ΚΑΡΑΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής του Προγράμματος Διαχείρισεως
Εκκλησιαστικών Κειμηλίων, της Ανωτάτης Εκκλησιαστικής Ακαδημίας της Θεσσαλονίκης. Ελλάδα
IOANNIS KARAPANAGIOTIS, Assistant Professor, Department of Management and Conservation
of Ecclesiastical Cultural Heritage Objects, University Ecclesiastical Academy of Thessaloniki.
Hellas.

Email: y.karapanagiotis@aeath.gr

ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ - ΤΗΛΕΜΑΧΟΣ ΣΤΑΜΚΟΠΟΥΛΟΣ, Πρωτοπρεσβύτερος, Αναπληρωτής Καθηγητής
της Ανωτάτης Εκκλησιαστικής Ακαδημίας της Θεσσαλονίκης. Ελλάδα

Rev. GRIGORIOS - TILEMACHOS STAMKOPOULOS, Associate Professor, Chairman of Board of
University Ecclesiastical Academy of Thessaloniki. Hellas

Email: telem@aeath.gr

Προηγμένα νανοδομημένα υδατο-απωθητικά υμένια για την προστασία και συντήρηση μνημείων Advanced nanostructured water-repellent films for monument protection and conservation

ΙΩΑΝΝΗΣ ΚΑΡΑΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ
π. ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ - ΤΗΛΕΜΑΧΟΣ ΣΤΑΜΚΟΠΟΥΛΟΣ
IOANNIS KARAPANAGIOTIS
Rev. GRIGORIOS - TILEMACHOS STAMKOPOULOS

Εισαγωγή

Το νερό είναι ο κατεξοχήν παράγοντας φθοράς των μνημείων και των υπαίθριων αντικειμένων πολιτισμού. Η καταστρεπτική δράση του νερού λαμβάνει χώρα μέσω διαφόρων μηχανισμών. Για παράδειγμα οι κύκλοι ψύξης-απόψυξης του νερού που βρίσκεται εγκλωβισμένο στους πόρους ενός μνημείου οδηγούν στη δημιουργία ρωγμών. Επίσης, το νερό παρασύρει ρυπογόνα συστατικά της ατμοσφαιράς, όπως είναι οξείδια του θείου SO_x και οξείδια του αζώτου NO_x και τα εναποθέτει επάνω στην επιφάνεια των μνημείων ή, ακόμη χειρότερα, στο εσωτερικό των πόρων. Οι ρύποι αλλοιώνουν τη χημική σύσταση του λίθου μέσω διαφόρων αντιδράσεων.

Η αντιμετώπιση του προβλήματος μπορεί να επιτευχθεί εάν η επιφάνεια του μνημείου υποστεί μία κατάλληλη επεξεργασία ώστε αυτή να απωθεί το νερό της βροχής και της υγρασίας. Για αυτό ακριβώς το λόγο στο παρελθόν προτάθηκε η χρήση υδρόφοβων υλικών ως προστατευτικές επιστρώσεις στις επιφάνειες των μνημείων [1-5]. Οι επιστρώσεις αυτές λειτουργούν ως «ομπρέλα» προστασίας έναντι του νερού της βροχής και της υγρασίας. Στην παρούσα εργασία περιγράφεται μία μέθοδος μέσω της οποίας είναι δυνατή η παραγωγή και εναπόθεση υπερυδρόφοβων, υδατοαπωθητικών επιστρώσεων σε λίθινα υποστρώματα. Τα προηγμένα αυτά υλικά παρέχουν σαφώς μεγαλύτερη προστασία συγκριτικά με τις παραδοσιακές υδρόφοβες επιστρώσεις, καθώς επαυξάνουν την άπωση του νερού που αποτελεί την κύρια αιτία διάβρωσης των μνημείων και γενικότερα των υπαίθριων αντικειμένων πολιτισμού.

Υπερυδρόφοβικότητα και υδατοαπωθητικότητα

Υπερυδρόφοβη ορίζεται η επιφάνεια στην οποία μία επικαθήμενη σταγόνα νερού έχει σχήμα σχεδόν σφαιρικό, δηλαδή η στατική γωνία επαφής (θ_s) της σταγόνας με την επιφάνεια είναι $\theta_s > 150^\circ$. Παραδείγματα υπερυδρόφοβων επιφανειών παρουσιάζονται στο σχήμα 1.

Είναι όμως η στατική γωνία ένα μέγεθος αρκετό για να περιγράψει την αλληλεπίδραση της σταγόνας του νερού με το στερεό υπόστρωμα; Για να απαντήσουμε στο ερώτημα, ας θεωρήσουμε το σενάριο του σχήματος 2 που περιγράφει την αλληλεπίδραση του νερού με δύο επιφάνειες Α και Β. Σύμφωνα με την εικόνα που παρουσιάζουν οι επικαθήμενες σταγόνες πρέπει να ισχυριστούμε πως

η επιφάνεια A είναι πιο υδρόφοβη από ό,τι η B, καθώς η στατική γωνία του νερού με την επιφάνεια A είναι σαφώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη γωνία της B. Έστω τώρα ότι φέρνουμε τις δύο επιφάνειες σε κλίση και παρατηρούμε τα ακόλουθα. Η σταγόνα στην επιφάνεια A δεν μετακινείται αλλά παραμένει προσκολλημένη στο υπόστρωμα παρά τη μεγάλη κλίση αυτού. Αντίθετα η σταγόνα στην επιφάνεια B μετακινείται πολύ εύκολα με μία μικρή κλίση του υποστρώματος. Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να ισχυριστούμε ότι η έλξη του νερού από την επιφάνεια A είναι πιο μεγάλη από ό,τι η αντίστοιχη αλληλεπίδραση του νερού με την επιφάνεια B, διαπίστωση που έρχεται σε αντίθεση με το συμπέρασμα που προκύπτει από τις επικαθήμενες σταγόνες. Καθίσταται λοιπόν φανερό από το σενάριο του σχήματος 2 ότι η στατική γωνία επαφής είναι ένα μέγεθος το οποίο δεν είναι αρκετό για να περιγράψει πλήρως την αλληλεπίδραση της σταγόνας του νερού με ένα στερεό υπόστρωμα.

Για αυτό ακριβώς το λόγο, στις σχετικές μελέτες θα πρέπει να περιλαμβάνονται μετρήσεις και άλλων γωνιών επαφής όπως είναι η γωνία κλίσης (θ_i) καθώς επίσης και η υστέρηση της γωνίας της σταγόνας που ορίζεται ως η διαφορά ανάμεσα στην προελαύνουσα (θ_A) και οπισθοχωρούσα γωνία (θ_R) [6-12]. Οι γωνίες αυτές ορίζονται στο σχήμα 3 και καθορίζουν την ελάχιστη δύναμη F που απαιτείται να εφαρμοστεί, προκειμένου να μετακινηθεί η σταγόνα του νερού πάνω στο υπόστρωμα:

$$F = \gamma_{lv} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) = mg \sin \theta_i$$

όπου γ_{lv} είναι η επιφανειακή τάση του νερού και m η μάζα της σταγόνας του νερού.

Για να χαρακτηριστεί μία επιφάνεια ως υδατοαπωθητική θα πρέπει η δύναμη F να λαμβάνει μία εξαιρετικά μικρή τιμή. Για να συμβεί όμως αυτό θα πρέπει η γωνία κλίσης (θ_i) ή αλλιώς η υστέρηση $\theta_A - \theta_R$ να αντιστοιχούν σε μικρές τιμές, τυπικά $< 10^\circ$.

Συμπερασματικά, προκειμένου μία επιφάνεια να έχει την ιδιότητα να απωθεί πλήρως το νερό θα πρέπει να ικανοποιούνται δύο συνθήκες: $\theta_s > 150^\circ$, γεγονός που καθιστά την επιφάνεια υπερυδρόφοβη και επιπλέον $\theta_i < 10^\circ$ ή $\theta_A - \theta_R < 10^\circ$ γεγονός που καθιστά των επιφάνεια υδατοαπωθητική.

Μέθοδος παρασκευής υπερυδρόφοβων, υδατοαπωθητικών υμενίων για την προστασία μνημείων

Η υπερυδροφοβικότητα και υδατοαπωθητικότητα αποκαλύφθηκαν για πρώτη φορά σε επιστημονικά τεκμηριωμένη βάση από τους βοτανολόγους Barthlott και Neinhuis οι οποίοι απέδειξαν ότι βιολογικές επιφάνειες που εμφανίζουν αυτά τα χαρακτηριστικά υδροφοβοποίησης, έχουν μία ιεραρχική δομή στη μικρο- και νανο-κλίμακα [13]. Τέτοιες επιφάνειες υπάρχουν πάμπολλες στη φύση και ιδιαίτερα στα φύλλα των φυτών αλλά και σε ζωικούς οργανισμούς [13-21], όπως φαίνεται για παράδειγμα στο σχήμα 4, όπου αποτυπώνεται σχηματικά η ιεραρχική δομή αυτών των επιφανειών η οποία εμφανίζει επαυξημένη τραχύτητα σε δύο κλίμακες μεγέθους: τη μικρο- και τη νανο-κλίμακα. Αυτή η ιδιαίτερη μορφολογία των επιφανειών έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συνάφειας ανάμεσα στο νερό και την επιφάνεια-υπόστρωμα (σχήμα 4) γεγονός που οδηγεί σε μεγάλη θ_s όπως περιγράφεται από το μοντέλο των Cassie και Baxter [22] και επιπλέον σε μικρή $\theta_A - \theta_R$ ή θ_i .

Στη πρόσφατη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί εκατοντάδες μέθοδοι παρασκευής υπερυδρόφοβων, υδατοαπωθητικών υμενίων π.χ. [23-30]. Το ζωνηρό ενδιαφέρον απορρέει από τις πάμπολλες πιθανές εφαρμογές που μπορούν να βρουν αυτά τα υλικά, όπως είναι για παράδειγμα η προστασία κτιρίων και μνημείων από τη διαβρωτική δράση του νερού. Όλες οι μέθοδοι που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία έχουν ένα κοινό στοιχείο που έχει να κάνει με το σχεδιασμό τους. Αυτός βασίζεται

στην προσπάθεια παρασκευής υμενίων, η επιφανειακή μορφολογία των οποίων προσομοιάζει τα χαρακτηριστικά που εμφανίζουν οι βιολογικές επιφάνειες. Κατά συνέπεια γίνεται μία προσπάθεια μίμησης της φύσης και ως εκ τούτου τα προηγμένα υμένια που παρασκευάζονται χαρακτηρίζονται ως βιομιμητικά υλικά.

Στα πλαίσια αυτά, η ερευνητική μας ομάδα έχει αναπτύξει διάφορες στρατηγικές παρασκευής υπερυδροφικών-υδατοαπωθητικών επιφανειών. Στο σχήμα 5 παριστάνεται μία από αυτές, η οποία θα μπορούσε πιθανόν να χρησιμοποιηθεί για την προστασία μνημείων, καθώς εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως θα περιγραφεί παρακάτω. Η μέθοδος που παρουσιάζεται στο σχήμα 5 έχει ως εξής [31,32]: σε διάλυμα πολυμερούς διασπείρονται ανόργανα νανοσωματίδια (οξειδία) σε κατάλληλη συγκέντρωση. Στη συνέχεια, η διασπορά εφαρμόζεται με πινέλο, ή εναλλακτικά με ψεκασμό, επάνω στην επιφάνεια/υπόστρωμα που θέλουμε να επιτύχουμε υπερυδροφοβικότητα. Η δομή του παραγόμενου υμενίου (πολυμερούς με νανοσωματίδια) εμφανίζει επαυξημένη τραχύτητα στη μικρο- και τη νανο-κλίμακα, όπως αποκαλύπτεται στη σχετική εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του σχήματος 5. Στην εικόνα SEM φαίνονται επιφανειακά εξογκώματα (μικροκλίμακα) επάνω στα οποία υπάρχουν επιπλέον νανο-δομές. Το κλειδί για την επίτευξη της επιθυμητής επιφανειακής μορφολογίας είναι η χρήση των νανοσωματιδίων σε κατάλληλη συγκέντρωση, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Έχει παρατηρηθεί ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων που διασπείρονται στο πολυμερικό διάλυμα, τόσο μεγαλύτερη πρέπει να είναι η συγκέντρωσή τους. Για παράδειγμα για σωματίδια οξειδίου του αργιλίου με μεγέθη 25, 35 και 150nm οι ελάχιστες συγκεντρώσεις που απαιτούνται για την επίτευξη υπερυδροφοβικότητας, δηλαδή για $\theta_s > 150^\circ$, είναι 1,5, 5,5 και 7,4 % w/v αντιστοίχως [33].

Ενώ η συγκέντρωση και το μέγεθος των σωματιδίων αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για την υδροφοβοποίηση των παραγόμενων επιφανειών, το είδος των σωματιδίων δεν έχει καμία επίδραση στο επιδιωκόμενο αποτέλεσμα. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται τα υλικά τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την ανάπτυξη και εφαρμογή της μεθόδου του σχήματος 5 [31-37]. Συγκεκριμένα περιγράφονται τα νανοσωματίδια και τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή σύνθετων υμενίων με υπερυδροφικές ($\theta_s > 150^\circ$) και υδατοαπωθητικές ιδιότητες ($\theta_i < 10^\circ$ ή $\theta_A - \theta_R < 10^\circ$). Επιπλέον, περιλαμβάνονται τα υποστρώματα πάνω στα οποία εναποτέθηκαν με επιτυχία τα σύνθετα προστατευτικά υμένια. Ο πίνακας 1 αναδεικνύει ένα μεγάλο πλεονέκτημα που έχει η προτεινόμενη μέθοδος και το οποίο έχει να κάνει με τους πολλαπλούς βαθμούς ελευθερίας που προσφέρει για το σχεδιασμό κατάλληλων προστατευτικών υλικών, καθώς υπερυδροφοβικότητα και υδατοαπωθητικότητα μπορούν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας πλήθος διαφορετικών νανοσωματιδίων αλλά και πολυμερών. Είναι επίσης σημαντικό να τονιστεί το γεγονός ότι κάποια από τα πολυμερή που περιλαμβάνονται στον πίνακα 1 χρησιμοποιούνται ήδη από τους συντηρητές του λίθου, όμως σε καθαρή μορφή. Τέτοια είναι τα πολυσιλοξάνια Rhodorsil 224, PorosilVV plus και Silres BS 290 που περιλαμβάνονται στον πίνακα. Μικρή τροποποίηση αυτών των προϊόντων συντήρησης με προσθήκη νανοσωματιδίων επαυξάνει δραματικά την προστασία που παρέχουν έναντι του νερού. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το Silres BS 4004 είναι ένα μίγμα σιλανίων και σιλοξανίων (τα οποία βέβαια πολυμερίζονται προς πολυσιλοξάνια) διαλυμένα σε νερό. Αυτό σημαίνει ότι η εφαρμογή του δεν περιλαμβάνει τη χρήση οργανικών διαλυτών που συνήθως είναι υλικά επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία.

Ένα άλλο μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί για την επεξεργασία μεγάλων επιφανειών όπως είναι τα κτίρια και βέβαια τα μνημεία. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5 η εναπόθεση της διασποράς γίνεται εξαιρετικά εύκολα είτε με πινέλο-βούρτσα (brush) είτε με ψεκασμό (spray). Αυτή είναι μία σημαντική διαφορά της προτεινόμενης μεθόδου έναντι άλλων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία και οι οποίες, λόγω των τεχνικών που χρησιμοποιούν, μπορούν να εφαρμοσθούν μόνο σε επιφάνειες μικρής κλίμακας.

Τέλος, ένα ακόμη σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου του σχήματος 5 που την καθιστά ιδιαίτερα ελκυστική, είναι το χαμηλό κόστος της καθώς δεν περιλαμβάνει τη χρήση πολύπλοκων διατάξεων ή ακριβών υλικών. Επιπλέον, η εφαρμογή της είναι εξαιρετικά απλή (πινέλο ή ψεκασμός) και συνεπώς δεν απαιτεί την απασχόληση εξειδικευμένου προσωπικού.

Άλλες δοκιμές αξιολόγησης των υπερυδρόφοβων επιστρώσεων για την προστασία του λίθου

Ο βαθμός υδροφοβικότητας μιας επίστρωσης δεν μπορεί να αποτελεί το μοναδικό κριτήριο αξιολόγησης όταν αυτή πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για την προστασία μνημείων. Η επίστρωση πρέπει να πληροί και άλλα κριτήρια. Συγκεκριμένα μία καλή επίστρωση που προορίζεται για την προστασία μνημείων πρέπει να [5]:

- απωθεί το νερό που μπορεί να απορροφηθεί με τριχοειδή αναρρίχηση, από το λίθο-υπόστρωμα,
- μην αποτρέπει την είσοδο και έξοδο υδρατμών προς και από το λίθο-υπόστρωμα δηλαδή να μην επηρεάζει σημαντικά την «αναπνοή» του λίθου,
- επιφέρει την ελάχιστη δυνατή αλλοίωση στη χρωματική απόχρωση του λίθου.

Στον πίνακα 2 συνοψίζονται ποιοτικά τα αποτελέσματα της αξιολόγησης της επίδρασης των νανοσωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στις προαναφερθείσες ιδιότητες προστατευτικών επιστρώσεων οι οποίες είχαν ως βάση τους πολυσιλοξάνια που ήδη χρησιμοποιούνται στη συντήρηση του λίθου. Οι επιστρώσεις εναποτέθηκαν σε τρία λευκά μάρμαρα και τρεις πορόλιθους, που είναι σημαντικά υλικά για την πολιτισμική κληρονομιά της Ελλάδας και της Τσεχίας, αντίστοιχα [34,36]. Προφανώς η χρήση των νανοσωματιδίων είχε θετική επίδραση στις μετρήσεις γωνιών επαφής, καθώς κατέστησε τις επιστρώσεις από υδρόφοβες (καθαρά πολυσιλοξάνια χωρίς νανοσωματίδια) σε υπερυδρόφοβες (πολυσιλοξάνια με νανοσωματίδια). Η χρήση των νανοσωματιδίων είχε θετική (μάρμαρα) ή καμία ουσιαστική (πορόλιθοι) επίδραση στην τριχοειδή υδαταπορρόφηση. Επηρέασε δε αρνητικά την αναπνοή των μαρμάρων και επέφερε αξιοσημείωτη αλλοίωση στο χρώμα των πορόλιθων. Καθώς τα νανοσωματίδια οξειδίου του πυριτίου είναι λευκά, η επίδρασή τους στη χρωματική απόχρωση των λευκών μαρμάρων ήταν ανεπαίσθητη (καμία επίδραση). Αντίθετα τα νανοσωματίδια αλλοίωσαν το χρώμα των σκουρόχρωμων πορόλιθων, όπως σημειώνεται στα αποτελέσματα του πίνακα 2.

Τα αποτελέσματα του πίνακα 2 υπογραμμίζουν το γεγονός ότι η χρήση των νανοσωματιδίων για την αύξηση της υδροφοβικότητας μιας προστατευτικής επίστρωσης δεν θα πρέπει να γίνεται αβασάνιστα, αλλά θα πρέπει να συνυπολογίζονται όλες οι πιθανές επιπτώσεις, ιεραρχώντας κατά περίπτωση τις προτεραιότητες που καλείται να ικανοποιεί μία στρατηγική συντήρησης ενός μνημείου.

Επίσης πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη το είδος του προς συντήρηση λίθου.

Υδατοαπωθητικότητα και αυτοκαθαρισμός

Μία πολλή σημαντική ιδιότητα που έχουν οι υδατοαπωθητικές επιφάνειες είναι αυτή του αυτοκαθαρισμού. Καθώς η συνάφεια του νερού με μία τέτοια επιφάνεια είναι ελάχιστη, όταν μία σταγόνα αφηθεί από ένα ύψος και προσπέσει επάνω στην επιφάνεια, δεν προσκολλάται σε αυτή αλλά ταλαντώνεται σαν μία μικρή μπάλα, και απομακρύνεται αυθόρμητα. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα εντυπωσιακό στα φύλλα του λωτού και για αυτό το λόγο είναι γνωστό διεθνώς ως φαινόμενο του λωτού (lotus effect) [13]. Παρόμοια, η σταγόνα απομακρύνεται εύκολα από την υδατοαπωθητική

επιφάνεια, εφόσον αυτή βρίσκεται υπό μία μικρή κλίση (σχήμα 2). Κατά την απομάκρυνσή της, η σταγόνα μπορεί να συμπαρασύρει ρύπους που βρίσκονται επάνω στην επιφάνεια, η οποία πλέον καθίσταται αυτοκαθαριζόμενη. Και αυτό διότι ο καθαρισμός της επιφάνειας επιτελείται αυθόρμητα με το νερό της βροχής και δεν απαιτείται κάποια ανθρώπινη παρέμβαση. Η ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού αξιοποιείται από τα φύλλα των φυτών τα οποία διατηρούνται καθαρά, υποβοηθώντας έτσι τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Προφανώς η ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού πολλαπλασιάζει τις πιθανές εφαρμογές και την αξία των υδατοαπωθητικών επιστρώσεων. Για παράδειγμα, με την εφαρμογή τέτοιων επιστρώσεων οι επιφάνειες των μνημείων μπορούν να διατηρούνται καθαρές, ελαχιστοποιώντας τις αλλοιώσεις που σχετίζονται με τους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Το σενάριο του αυτοκαθαρισμού περιγράφεται στο σχήμα 6 για την περίπτωση λευκού μαρμάρου στο οποίο έχει τοποθετηθεί μία υδατοαπωθητική επίστρωση πολυσιλοξανίου-νανοσωματιδίων [37].

Συμπεράσματα-σύνοψη

Τα τελευταία χρόνια, τα υπερυδροφοβα-υδατοαπωθητικά υμένα έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης πολλών επιστημονικών κλάδων. Η επιστήμη της συντήρησης οφείλει να εκμεταλλευτεί τη σχετική τεχνογνωσία που έχει αναπτυχθεί, λαμβάνοντας όμως υπόψη τις ιδιαιτερότητες των αντικειμένων πολιτισμού. Υπό το πρίσμα αυτό, αναπτύχθηκε μία μέθοδος παρασκευής υπερυδροφοβων και υδατοαπωθητικών επιστρώσεων, η οποία έχει αρκετά πλεονεκτήματα όσον αφορά την πιθανή χρήση της για την προστασία μνημείων. Οι επιστρώσεις αυτές είναι σύνθετα υλικά και αποτελούνται κυρίως από πολυμερή (πχ. πολυσιλοξάνια κ.ά.) εμπλουτισμένα με νανοσωματίδια (οξειδία). Οι επιφάνειές τους εμφανίζουν μία ιεραρχική δομή και αντιστοιχούν σε μεγάλη στατική γωνία ($> 150^\circ$) και μικρή γωνία υστέρησης ή αλλιώς μικρή γωνία κλίσης ($< 10^\circ$).

Αναφορές

- [1] Allesandrini, G., Aglietto, M., Castelvetro, V., Ciardelli, F., Peruzzi, R., Toniolo, L., 2000. Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellent coating materials for stone. *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 962-977.
- [2] Chiantore, O., Lazzari, M., 2001. Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers. *Polymer*, 42, 17-27.
- [3] Toniolo, L., Poli, T., Castelvetro, V., Manariti, A., Chiantore, O., Lazzari, M., 2002. Tailoring new fluorinated acrylic copolymers as protective coatings for marble. *J. Cult. Herit.*, 3, 309-316.
- [4] Borgia, G. C., Piace, F., Camaiti, M., Cerri, F., Fantazzini, P., 2003. Hydrophobic treatments for stone conservation: influence of the application method on penetration, distribution and efficiency. *Stud. Cons.*, 48, 217-226.
- [5] Tsakalof, A., Manoudis, P., Karapanagiotis, I., Chryssoulakis, I., Panayiotou, C., 2007. Assessment of synthetic polymeric coatings for the protection and preservation of stone monuments. *J. Cult. Herit.*, 8, 69-72.
- [6] Good, R.J., 1952. A Thermodynamic Derivation of Wenzel's Modification of Young's Equation for Contact Angles: Together with a Theory of Hysteresis. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5041-5042.
- [7] Rulon, E., Johnson, Jr., Dettre, R. H., 1964. Contact Angle Hysteresis. Iii. Study of An Idealized Heterogeneous Surface. *J. Phys. Chem.*, 68, 1744-1750.
- [8] Eick, J.D., Good, R. J., Neumann, A. W., 1975. Thermodynamics of Contact Angles. II. Rough Solid Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 53, 235-238.
- [9] Schwartz, L.W., Garoff, S., 1985. Contact angle hysteresis on heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 1, 219-230.
- [10] Chen, W., Fadeev, A.Y., Hsieh, M.C., Oner, D., Youngblood, J., McCarthy, T.J., 1999. *Langmuir*, 15, 3395-3399.
- [11] Oner D., McCarthy T.J., 2000. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on topography. *Langmuir*, 16, 7777-7782.
- [12] Quere D., Rough ideas on wetting, 2002. *Physica A*, 313, 32-46.
- [13] Barthlott, W., Neinhuis, C., 1997. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202, 1-8.
- [14] Herminghaus, S., 2000. Roughness-induced non-wetting. *Europhys. Lett.*, 52, 165-170.
- [15] Wagner, P., Furstner, R., Barthlott, W., Neinhuis, C., 2003. Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces. *J. of Experim. Bot.*, 54, 1295-1303.
- [16] Sun, T., Feng, L., Gao, X., Jiang, L., 2005. Bioinspired surfaces with special wettability. *Acc. Chem. Res.*, 38, 644-652.
- [17] Wagner, T., Neinhuis, C., Barthlott, W., 1996. Wettability and Contaminability of Insect Wings as a Function of Their Surface Sculptures. *Ac. Zool. (Stockholm)*, 77, 213-225.
- [18] Watson, G.S., Watson, J.A., 2004. Natural nano-structures on insects—possible functions of ordered arrays characterized by atomic force microscopy. *Appl. Surf. Sc.*, 235, 139-144.
- [19] Lee, W., Jin, M.-K., Yoo, W.-C., Lee, J.-K., 2004. Nanostructuring of a polymeric substrate with well-defined nanometer-scale topography and tailored surface wettability. *Langmuir*, 20, 7665-7669.
- [20] Bormashenko, E. Bormashenko, Y. Stein, T. Whyman, G. 2007. Why do pigeon feathers repel water? Hydrophobicity of pennaes, Cassie- Baxter wetting hypothesis and Cassie-Wenzel capillarity-induced wetting transition. *J. Colloid Interface Sci.*, 311, 212-216.
- [21] Liu, Y.Y., Chen, X. Q., Xin, J. H., 2008. Hydrophobic duck feathers and their simulation on textile substrates for water repellent treatment. *Bioinspir. Biomim.*, 3, art. Number 046007.

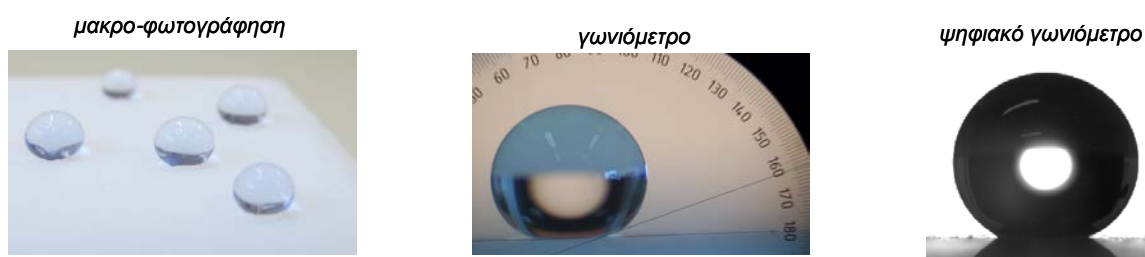
- [22] Cassie, A.B.D., Baxter, S., 1944. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 40, 546–551.
- [23] Callies, M., Quere, D., 2005. On water repellency. *Soft Matter*, 1, 55–61.
- [24] Roach, P., Shirtcliffe, N.J., Newton, M.I., 2008. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*, 4, 224–240.
- [25] Xue, C.-H., Jia, S.-T., Zhang, J., Ma, J.-T., 2010. Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: An overview. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 11, 033002.
- [26] Guo, Z., Liu, W., Su, B.-L., 2011. Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional. *J. Colloid Interface Sci.*, 353, 335-355.
- [27] Liu, K., Jiang, L., 2011. Bio-inspired design of multiscale structures for function integration. *Nano Today*, 6, 155-175.
- [28] Lai, Y.-K., Chen, Z., Lin C.-L., 2011. Recent Progress on the Superhydrophobic Surfaces with Special Adhesion: From Natural to Biomimetic to Functional. *J. Nanoeng. Nanomanuf.*, 1, 18–34.
- [29] Eadie, L., Ghosh, T. K., Biomimicry in textiles: past, present and potential. An overview. 2011. *J. R. Soc. Interface*, 8, 761–775.
- [30] Latthe, S.S., Gurav, A.B., Maruti, C.S., Vhatkar, R.S. 2012. Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review. *J. Surf. Engin. Mat. Adv. Techn.*, 2, 76-94.
- [31] Manoudis, P., Papadopoulou, S., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., Panayiotou, C., 2007. Polymer-Silica nanoparticles composite films as protective coatings for stone-based monuments. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 61, 1361-1365.
- [32] Manoudis, P.N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., Panayiotou, C., 2008. Superhydrophobic composite films produced on various substrates, *Langmuir*, 24, 11225-11232.
- [33] Karapanagiotis, I., Manoudis, P.N., Savva A., Panayiotou, C., 2012. Superhydrophobic Polymer-particle composite films produced using various particle sizes. *Surf. Interf. Anal.*, 44, 870–875.
- [34] Manoudis, P.N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., Kolinkeová, B., Panayiotou, C., 2009. Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets, *Appl. Phys. A*, 97, 351-360.
- [35] Manoudis, P.N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., Kolinkeová, B., Panayiotou, C., 2009. Surface properties of superhydrophobic coatings for stone protection. *J. Nano Res.*, 8, 23-33.
- [36] Manoudis, P.N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., Panayiotou, C., 2009. Fabrication of super-hydrophobic surfaces for enhanced stone protection. *Surf. Coat. Techn.*, 203, 1322-1328.
- [37] Chatzigrigoriou, A., Manoudis, P.N., Karapanagiotis, I., 2013. Fabrication of water repellent coatings using waterborne resins for the protection of the cultural heritage. *Macromolecular Symposia*, 331-332, 158-165.

Πίνακας 1. Νανοδομημένα και πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή σύνθετων υμενίων με υπερυδροφώβες ($\theta_s > 150^\circ$) και υδατοαπωθητικές ($\theta_t < 10^\circ$ ή $\theta_A - \theta_R < 10^\circ$) ιδιότητες, ακολουθώντας τη μέθοδο του σχήματος 5 [31-37]. Οι επιστρώσεις εναποτέθηκαν σε διάφορα υποστρώματα που περιλαμβάνονται σε ξεχωριστή στήλη του πίνακα. Τα μεγέθη των νανοδομημάτων που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφονται εντός παρενθέσεων.

ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΜΕΝΙΑ		ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	ΠΟΛΥΜΕΡΗ	
<ul style="list-style-type: none"> • Οξείδιο του πυριτίου, SiO₂ (7 και 14 nm) • Οξειδίου του αργιλίου, Al₂O₃ (25, 35 και 150nm) • Οξείδιο του ψευδαργύρου, ZnO (70nm) • Οξείδιο του κασσιτέρου, SnO₂ (32,5nm) 	<ul style="list-style-type: none"> • Rhodorsil 224 (πολυσιλοξάνιο) • PorosilVV plus (πολυσιλοξάνιο) • Silres BS 290 (πολυσιλοξάνιο) • Silres BS 4004 (πολυσιλοξάνιο, υδατοδιαλυτό) • Akeogard P (φθοριωμένος πολυαιθέρας) • Πολυστυρένιο, PS • Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, PMMA 	<ul style="list-style-type: none"> • Μάρμαρο Πεντέλης • Μάρμαρο Νάξου • Μάρμαρο Θάσου • Πορόλιθος Opuka • Πορόλιθος Božanovský • Πορόλιθος Hořický • Ψαμμίτης • Ανθρακικό ασβέστιο (δισκίο) • Γυαλί • Πυρίτιο (δισκίο) • Σίδηρος • Αλουμίνιο • Τσιμέντο • Ξύλο • Κονίαμα • Κεραμικό • Μετάξι • Βαμβάκι

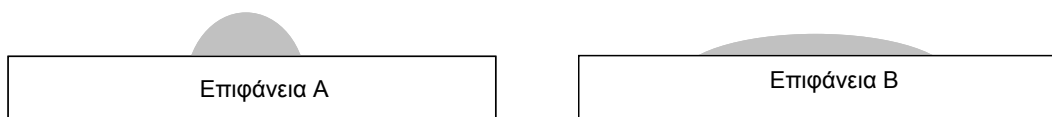
Πίνακας 2. Ποιοτική αξιολόγηση της επίδρασης νανοσωματιδίων οξειδίου του πυριτίου (7 nm) στις ιδιότητες προστατευτικών επιστρώσεων οι οποίες είχαν ως βάση τους πολυσιλοξάνια (Rhodorsil 224 και Porosil VV plus) που ήδη χρησιμοποιούνται στη συντήρηση του λίθου. Οι επιστρώσεις εναποτέθηκαν σε τρία λευκά μάρμαρα της Ελλάδας (Πεντέλης, Νάξου και Θάσου) και σε τρεις πορόλιθους της Τσεχίας (Opuka, Božanovský and Hořický).

ΔΟΚΙΜΗ	ΛΕΥΚΟ ΜΑΡΜΑΡΟ	ΠΟΡΟΛΙΘΟΙ ΤΣΕΧΙΑΣ
Γωνία Επαφής	ΘΕΤΙΚΗ	ΘΕΤΙΚΗ
Τριχοειδή υδαταπορρόφηση	ΘΕΤΙΚΗ	ΚΑΜΙΑ ΕΠΙΔΡΑΣΗ
Διαπερατότητα υδρατμών	ΑΡΝΗΤΙΚΗ	ΚΑΜΙΑ ΕΠΙΔΡΑΣΗ
Αλλαγή χρώματος	ΚΑΜΙΑ ΕΠΙΔΡΑΣΗ	ΑΡΝΗΤΙΚΗ

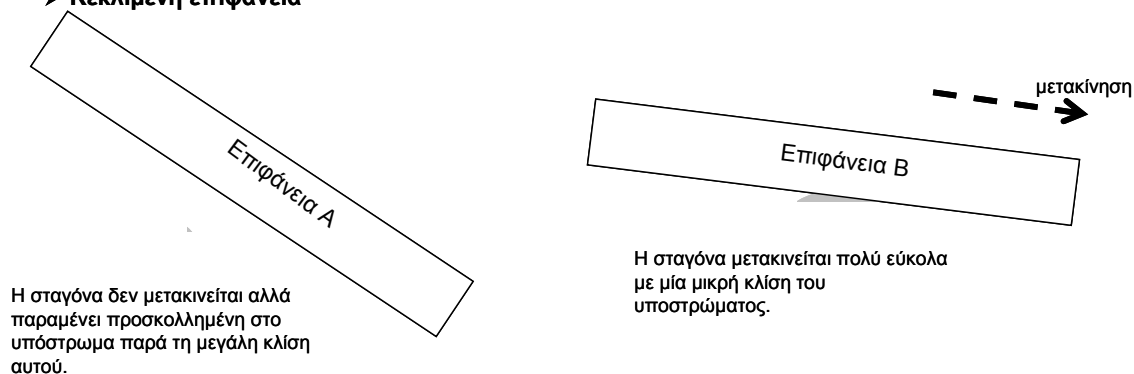


Σχήμα 1. Επικαθήμενες σταγόνες νερού επάνω σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Οι σταγόνες έχουν σχήμα σχεδόν σφαιρικό και συνεπώς αντιστοιχούν σε μεγάλες στατικές γωνίες επαφής, δηλαδή $\theta_s > 150^\circ$.

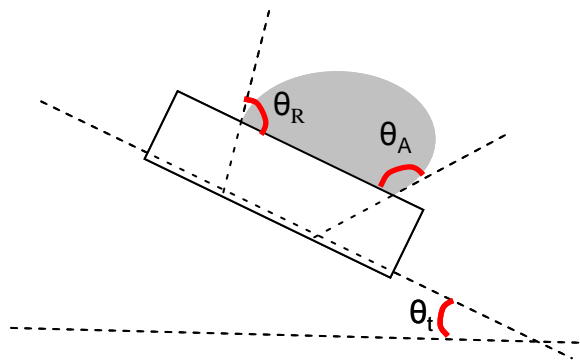
► Στατική επικαθήμενη σταγόνα



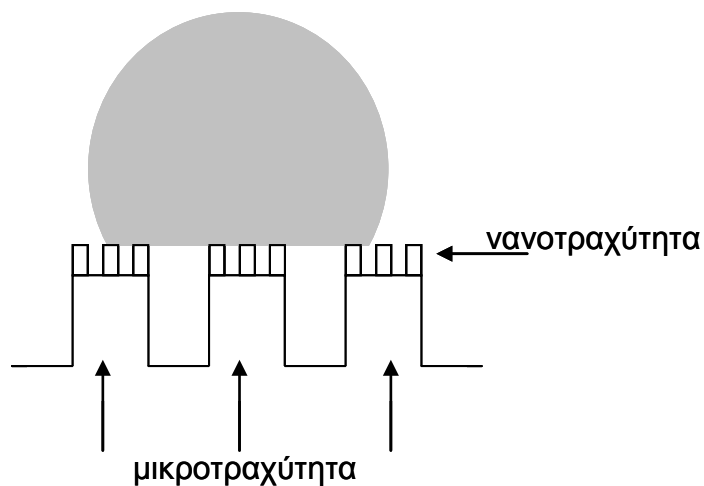
► Κεκλιμένη επιφάνεια



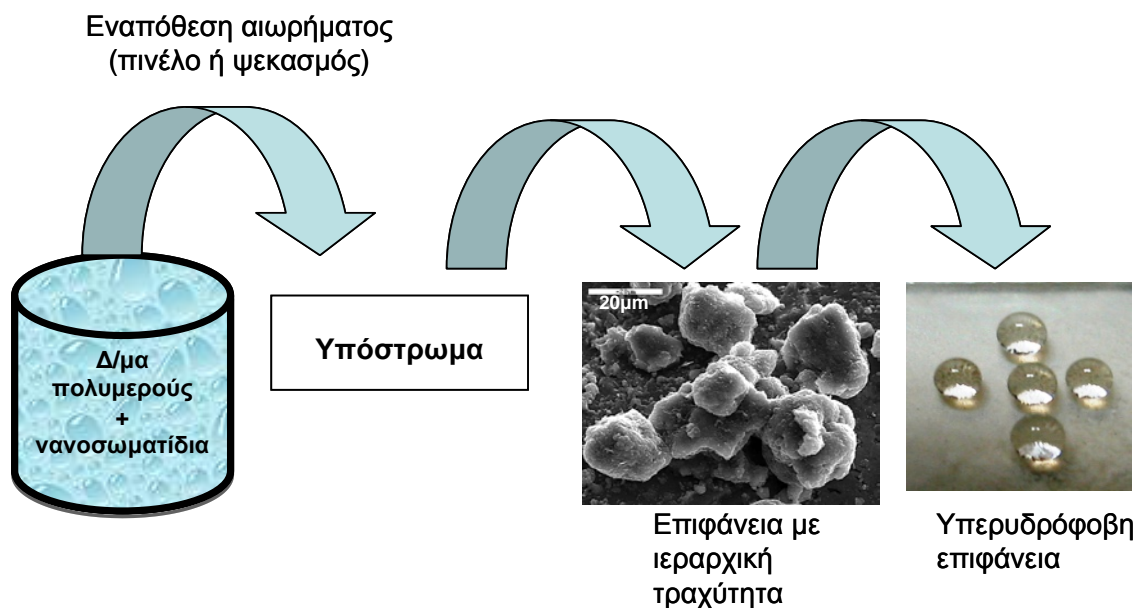
Σχήμα 2. Ποια επιφάνεια είναι πραγματικά πιο υδρόφοβη από την άλλη;



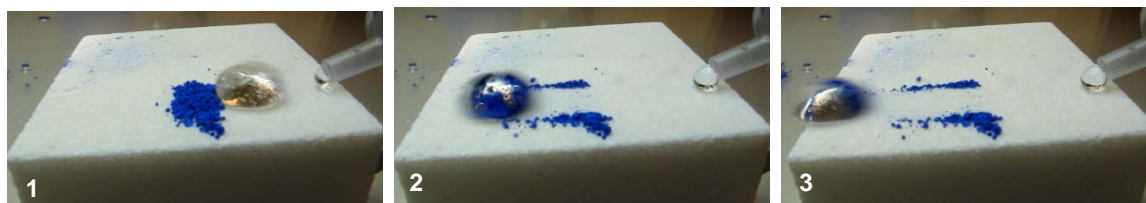
Σχήμα 3. Ορισμοί γωνίας κλίσης (θ_t), προελαύνουσας (θ_A) και οπισθοχωρούσας γωνίας (θ_R). Η διαφορά $\theta_A - \theta_R$ είναι η υστέρηση της γωνίας.



Σχήμα 4. Φυτό που συλλέχθηκε από το Λιτόχωρο Πιερίας. Τα φύλλα του εμφανίζουν υπερυδροφοβικότητα η οποία οφείλεται στην ιεραρχική δομή της επιφάνειάς τους. Αυτή παριστάνεται στο διάγραμμα όπου φαίνονται οι μικρο-δομές καθώς επίσης και οι νανο-δομές.



Σχήμα 5. Μέθοδος παρασκευής και εναπόθεσης υπερυδρόφοβων υμενίων με χρήση διασποράς νανοσωματιδίων σε διάλυμα πολυμερούς. Με την εικόνα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) αποκαλύπτεται η ιεραρχική δομή των παραγόμενων υμενίων η οποία προσδίδει υπερυδρόφοβες ιδιότητες, όπως φαίνεται στη φωτογραφία, από το σχεδόν σφαιρικό σχήμα επικαθήμενων σταγόνων.



Σχήμα 6. Η διαδικασία του αυτοκαθαρισμού επιδεικνύεται σε αυτά τα διαδοχικά στιγμιότυπα (1-3). Στο κομμάτι λευκού μαρμάρου έχει εναποτεθεί υμένιο Silres BS 4004 (υδατοδιαλυτό πολυσιλοξάνιο) εμπλουτισμένο με σωματίδια οξειδίου του πυριτίου (7 nm). Επιπλέον έχει τοποθετηθεί εσκεμμένα σκόνη μπλε του κοβαλτίου που παίζει το ρόλο του ρύπου. Σταγόνες νερού αφήνονται να κυλίσουν επάνω στο δοκίμιο το οποίο βρίσκεται υπό μία μικρή κλίση. Κατά την κίνησή τους οι σταγόνες συμπαρασύρουν τη μπλε σκόνη, καθαρίζοντας με αυτό τον τρόπο την επιφάνεια του δοκιμίου [37].

