

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη της αντιρρυπαντικής δράσης υφαλοχρωμάτων
σε θαλάσσιο περιβάλλον



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

Σχολή Μηχανικών

Τμήμα Ναυπηγών Μηχανικών

Συγγραφέας: Μυριτζής Α. Ανδρέας

Αριθμός Μητρώου: 51115065

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Δρ. Σταματίνα Θεοχάρη

Αθήνα, 2022





ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική εργασία

Τίτλος: Μελέτη της αντιρρυπαντικής δράσης υφαλοχρωμάτων σε θαλάσσιο περιβάλλον

Συγγραφέας

Μυριτζής Α. Ανδρέας

ΑΜ: 51115065

Επιβλέπουσα

Σταματίνα Θεοχάρη,

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΠΑ.Δ.Α.

Ημερομηνία εξέτασης

5/7/2022

Εξεταστική Επιτροπή

Δρ. Σταματίνα Θεοχάρη,
Αν. Καθηγήτρια ΠΑ.Δ.Α.

Δρ. Ισίδωρος Ιακωβίδης
Λέκτορας ΠΑ.Δ.Α.

Δρ. Σταύρος Χιονόπουλος
Ακαδ. Υπότροφος ΠΑ.Δ.Α.

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος Ανδρέας Μυριτζής του Απόστολου, με αριθμό μητρώου 51115065 φοιτητής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Μηχανικών του Τμήματος Ναυπηγών Μηχανικών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Ο Δηλών
A. Μυριτζής
(Υπογραφή)
ΜΥΡΙΤΖΗΣ ΑΝΔΡΕΑΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της Διπλωματικής αυτής εργασίας έγινε με την συμβολή και την καθοδήγηση της Δρ. Σταματίνας Θεοχάρη την οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω για την ανάθεση του θέματος, την ανεκτίμητη βοήθεια, τις συμβουλές και την καθοδήγηση της κατά την συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ τον Δρ. Ισίδωρο Ιακωβίδη για την υποστήριξη και τις υποδείξεις του κατά την πραγματοποίηση της εργασίας. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Τσινιάρη για την έμπρακτη υποστήριξη του κατά την παροχή σύγχρονων τεχνικών αναφορών και την συζήτηση σχετικά με την οργάνωση της ύλης της εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	11
Λέξεις-κλειδιά	11
Abstract	12
Key words:	12
Κεφάλαιο 1 ^ο . Το φαινόμενο της βιοσυσσώρευσης και η αντιμετώπιση του	13
1.1 Εισαγωγή	13
1.2 Ο ορισμός της βιοσυσσώρευσης	14
1.3 Ο μηχανισμός της βιοσυσσώρευσης	15
1.4 Επιπτώσεις της βιοσυσσώρευσης στην τραχύτητα των υφάλων και την ενεργειακή αποδοτικότητα των πλοίων	17
1.5 Εφαρμοζόμενες τεχνολογίες για την αντιμετώπιση του φαινομένου της βιοσυσσώρευσης	18
Κεφάλαιο 2 ^ο . Επιστρώσεις μεταλλικών επιφανειών και υφαλοχρώματα	20
2.1 Επιστρώσεις χρώματα: ορισμοί	20
2.2 Σύσταση επιστρώσεων και χρωμάτων	20
Α. Συνδετικά μέσα	20
Β. Πιγμέντα	21
Γ. Διαλύτες	21
Δ. Πρόσθετα	22
2.3 Κατάταξη επιστρώσεων σύμφωνα με το συνδετικό υλικό τους	25
Α. Επιστρώσεις που έχουν ως βάση ξηραινόμενα έλαια	25
Β. Ασφαλτικά επιστρώματα	25
Γ. Αλκυδική ρητίνη	25
Δ. Χλωριωμένο ελαστικό	26
Ε. Βινυλικές επικαλύψεις	26
ΣΤ. Εποξειδικές επικαλύψεις	26
Ζ. Εποξειδικές επικαλύψεις με πίσσα	26
Η. Επικαλύψεις πολυουρεθάνης	27
Θ. Επικαλύψεις πίσσας-πολυουρεθάνης	27
Ι. Επικαλύψεις ακόρεστων πολυεστερικών ρητινών	27

K. Επικαλύψεις πυριτικού ψευδαργύρου.....	27
Λ. Επικαλύψεις πυριτικών ρητινών	27
2.4 Υφαλοχρώματα και αντιρρυπαντικές επιστρώσεις	28
A. Υφαλοχρώματα που περιέχουν βιοκτόνα	28
B. Υφαλοχρώματα αδιάλυτης μήτρας (Insoluble matrix paints).....	29
Γ. Υφαλοχρώματα διάλυτης μήτρας (Soluble matrix paints).....	30
Δ. Αυτολειαιόμενα συμπολυμερικά χρώματα (Self Polishing Copolymers)	31
E. Μη τοξικές επικαλύψεις.....	34
ΣΤ. Επικαλύψεις διαμόρφωσης μικροτοπογραφίας (Engineered Microtopographical Surfaces).....	34
H. Επικαλύψεις απελευθέρωσης ρύπων.....	35
Κεφάλαιο 3 ^ο . Ιδιότητες και τρόποι ποιοτικού ελέγχου χρωμάτων- υφαλοχρωμάτων	37
3.1 Ιδιότητες χρωμάτων σε υγρή φάση	37
3.2 Ιδιότητες ξηρού χρώματος.....	39
3.3 Μεθοδολογία για την αξιολόγηση και τον ποιοτικό έλεγχο δοκιμίων που επιστρώθηκαν με υφαλοχρώματα και εκτέθηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον σε στατικές συνθήκες.....	44
Κεφάλαιο 4 ^ο . Προετοιμασία μεταλλικών επιφανειών, τρόποι εφαρμογής και αστοχίες κατά την εφαρμογή επιστρώσεων και υφαλοχρωμάτων.....	46
4.1 Γενικά.....	46
4.2 Προετοιμασία και διαμόρφωση της κατάλληλης τραχύτητας της μεταλλικής επιφάνειας πριν τη βαφή.....	46
4.3 Μέθοδοι εφαρμογής επιστρώσεων και υφαλοχρωμάτων	48
4.4 Συνθήκες εφαρμογής επιστρώσεων και υφαλοχρωμάτων	52
4.5 Αστοχίες - Ελαττώματα επιστρώσεων και υφαλοχρωμάτων	54
Κεφάλαιο 5 ^ο . Σύγχρονες ερευνητικές μελέτες αξιολόγησης υφαλοχρωμάτων	61
Μελέτη περίπτωσης 1.....	61
Μελέτη περίπτωσης 2.....	73
Μελέτη περίπτωσης 3.....	88
Μελέτη περίπτωσης 4.....	109
Μελέτη περίπτωσης 5.....	138
Συμπεράσματα	147

Πηγές Εικόνων	148
Βιβλιογραφία	149

Περίληψη

Το φαινόμενο της βιορύπανσης ή βιοσυσσώρευσης συμβαίνει εξαιτίας της ανεπιθύμητης προσκόλλησης και ανάπτυξης μικρο- και μακρο-οργανισμών πάνω σε τεχνητές επιφάνειες βυθισμένες στο θαλασσινό νερό. Το αποτέλεσμα της βιοσυσσώρευσης είναι η μείωση της απόδοσης και της λειτουργικότητας των πλοίων και άλλων θαλάσσιων κατασκευών, αλλά και η πρόκληση σημαντικών οικονομικών και περιβαλλοντικών προβλημάτων. Ως αντιβιορρυπαντικά συστήματα εφαρμόζονται μίγματα πολυμερών με βιοκτόνες ουσίες και άλλες σύγχρονες τεχνολογίες, ώστε να αποτρέπεται η προσκόλληση, η εγκατάσταση και η ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Επιπλέον, η αυξανόμενη ευαισθητοποίηση των πολιτών και η θέσπιση αυστηρότερης νομοθεσίας από τους κρατικούς και διεθνείς οργανισμούς συμβάλλουν στην αναζήτηση και εφαρμογή νέων υλικών και μηχανισμών αντιρυπαντικής δράσης που δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον. Στην εργασία αυτή αναφέρονται οι μέθοδοι προετοιμασίας της χαλύβδινης επιφάνειας και στη συνέχεια οι κατηγορίες των υφαλοχρωμάτων και οι τρόποι εφαρμογής τους. Ακολουθεί μια πλήρης καταγραφή των μεθόδων ελέγχου, των δοκιμών των ιδιοτήτων και της απόδοσης των επικαλύψεων, καθώς και των σύγχρονων μεθόδων αξιολόγησης των υφαλοχρωμάτων, τόσο πριν, όσο και μετά την έκθεσή τους σε βυθισμένες επιφάνειες σε στατικές και δυναμικές συνθήκες στο θαλασσινό νερό σε φυσικό περιβάλλον ή σε συνθήκες εργαστηρίου. Η εργασία αποτελεί μια προσπάθεια δημιουργίας ενός σύγχρονου πρακτικού οδηγού των τρόπων εφαρμογής, αλλά και της αξιολόγησης των ιδιοτήτων και της απόδοσης των υφαλοχρωμάτων στα πλοία και τις θαλάσσιες κατασκευές.

Λέξεις-κλειδιά: βιοσυσσώρευση, υφαλοχρώματα, προετοιμασία μεταλλικής επιφάνειας, τρόποι εφαρμογής υφαλοχρωμάτων, μέθοδοι αξιολόγησης υφαλοχρωμάτων

Abstract

The phenomenon of biofouling occurs due to the attachment and growth of micro- and macro-organisms on artificial surfaces submerged in seawater. The result of biofouling is the reduction of efficiency and functionality of ships and other marine structures. It also causes significant economic and environmental problems.

Mixtures of polymers with biocidal substances and other modern technologies are used as anti-biofouling systems, in order to prevent the attachment, installation and growth of microorganisms. In addition, the growing awareness of people and the adoption of stricter legislation by state and international organizations contribute to the research and implementation of new materials and mechanisms of anti-fouling action that do not burden the environment.

This study describes the methods of preparation of the steel surface, the categories of paints and the ways of their application. The following is a complete presentation of control methods, tests of properties and performance of coatings, as well as modern methods of evaluation of anti-fouling paints, both before and after exposure to submerged surfaces in static and dynamic conditions in seawater in natural environment or in laboratory conditions.

The work is an attempt to create a modern practical guide of the ways of application, and also of the evaluation of the properties and the performance of anti-fouling paints for the ships and the marine constructions.

Key words: biofouling, anti-fouling paints, metal surface preparation, application methods, evaluation methods of anti-fouling paints

Κεφάλαιο 1°. Το φαινόμενο της βιοσυσσώρευσης και η αντιμετώπιση του

1.1 Εισαγωγή

Οποιαδήποτε επιφάνεια βυθίζεται ή βρίσκεται σε επαφή με το νερό (υδάτινο περιβάλλον) υφίσταται ακαριαία μια φυσική διεργασία γνωστή ως βιορούπανση ή βιοσυσσώρευση (biofouling).

Αποτελεί αδιαμφισβήτητα μια ανεπιθύμητη φυσική και αυτόματη διαδικασία συσσώρευσης μικροοργανισμών που επιβιώνουν στο θαλάσσιο περιβάλλον και η οποία έχει δυσάρεστες συνέπειες, καθώς διαβρώνει τις επιφάνειες αυτές αυξάνοντας την τραχύτητα τους, την κατανάλωση ενέργειας και κατ' επέκταση το κόστος λειτουργίας του βιομηχανικού και ναυτιλιακού εξοπλισμού με την γενικότερη έννοια.

Ο ναυτιλιακός τομέας αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες ανάπτυξης του παγκόσμιου εμπορίου οδηγώντας έτσι στην ανάπτυξη της οικονομίας, η οποία πλήττεται άμεσα και σε σημαντικό βαθμό από το φαινόμενο της βιοσυσσώρευσης. Η ανάπτυξη της βιοσυσσώρευσης στα ύφαλα των πλοίων επιφέρει εμπόδια στην κίνηση τους αυξάνοντας την τριβή και την κατανάλωση καυσίμου, το οποίο με τη σειρά του επιφέρει επιπλέον εκπομπές ρύπων στο περιβάλλον. Επιπρόσθετα ο παραγωγικός χρόνος ζωής του εξοπλισμού ελαττώνεται ενώ μεγαλώνει το κόστος συντήρησης του.

Παράλληλα, η πρόσφυση μικροοργανισμών στα πλοία εμπορικού τύπου επιφέρει ακούσια μεταφορά της θαλάσσιας χλωρίδας και πανίδας μεταξύ των ποικίλων υδάτινων οικοσυστημάτων μεταβάλλοντας την σύνθεση των ωκεανών και των θαλασσών γενικότερα (Yeber, 2004; Almeida 2007; Braithwaite, 2005).

1.2 Ο ορισμός της βιοσυσσώρευσης

Με τον όρο βιοσυσσώρευση ή αποικισμό νοείται οποιαδήποτε διαδικασία διασποράς ενός οργανισμού σε ένα νέο περιβάλλον (έδαφος, επιφάνεια) (Almeida, 2007; Yebra, 2009). Για τις τραχιές επιφάνειες που παραμένουν βυθισμένες σε υδατικό μέσο οι λέξεις αποικισμός, βιοσυσσώρευση ή βιορύπανση αποτελούν συνώνυμα. Ο διεθνής όρος που έχει καθιερωθεί είναι η λέξη βιοσυσσώρευση (biofouling).

Η ορολογία αυτή αποτελείται από το συνθετικό “βιο” με την οποία νοείται μια βιολογική (διαδικασία ή διεργασία) ζωντανών οργανισμών με σκοπό να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός από διάφορες επικαλύψεις. Με τη λέξη βιοσυσσώρευση (biofouling) νοείται μια διενέργεια πρόσφυσης, ανάπτυξης και συλλογής στοιχείων θαλάσσιας χλωρίδας και πανίδας σε όλες τις φυσικές ή τεχνητές επιφάνειες. Η ανάπτυξη αυτή μικροοργανισμών και μακροοργανισμών σε τμήματα του πλοίου, όπως η γάστρα αποτελούν ένα σοβαρό περιβαλλοντικό και οικονομικό πρόβλημα για τον χώρο της ναυτιλίας. Παρακάτω απεικονίζονται οι συνέπειες της βιοσυσσώρευσης στα ύφαλα των πλοίων (Evans, 2000; Omae, 2003a; Omae, 2003b; Yebra, 2004).



Εικόνα 1. Παράδειγμα του φαινομένου της βιοσυσσώρευσης

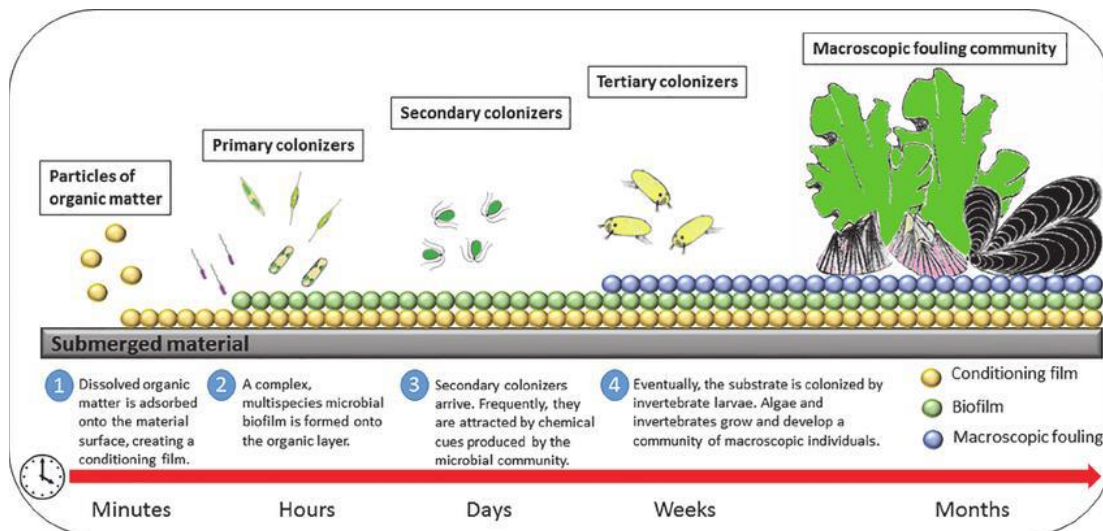


Εικόνα 2. Χαρακτηριστικό παράδειγμα του φαινομένου της βιοσυσσώρευσης σε πλοίο μεταφοράς ξηρού φορτίου

1.3 Ο μηχανισμός της βιοσυσσώρευσης

Οποιοδήποτε κινούμενο ή στατικό στερεό σώμα εμβαπτίζεται σε θαλάσσιο περιβάλλον, υφίσταται το φαινόμενο της βιοσυσσώρευσης από θαλάσσιους οργανισμούς. Μπορεί το υλικό να αποτελείται από λίθους, μέταλλο, ξύλο ή πλαστικό και να προορίζεται για κατασκευές όπως για ύφαλα των πλοίων, εξέδρες πετρελαιαγωγών, αγωγούς ψύξης θερμοηλεκτρικών εργοστασίων και λιμενικών έργων.

Η καταπολέμηση αυτού του φαινομένου απαιτεί σε αρχικό επίπεδο την εμπέδωση και την εξέταση των μηχανισμών που το διέπουν, καθώς χαρακτηρίζεται ως μια δυναμική διαδικασία επιφανειακού αποικισμού από χιλιάδες μικροοργανισμούς. Ωστόσο, ως φυσικό φαινόμενο η βιοσυσσώρευση δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως, διότι οι μικροοργανισμοί οι οποίοι συμμετέχουν στο φαινόμενο αυτό υπερβαίνουν τους 4000 και κατ'επέκταση είναι σχεδόν αδύνατο να πραγματοποιηθεί μεμονωμένη μελέτη για τον καθένα τους.



Εικόνα 3. Μηχανισμός Βιοσυσώρευσης-Ανάπτυξη μικροοργανισμών

Ο μηχανισμός της βιοσυσώρευσης απαρτίζεται από τέσσερα βασικά στάδια, όπως απεικονίζεται παραπάνω στην Εικόνα 3, που περιγράφονται ως εξής:

- 1) Κατά την στιγμή της εμβάπτισης τους στο νερό, προσκολλώνται στα ύφαλα οργανική ύλη και μόρια που προϋπάρχουν στο νερό, όπως είναι οι πρωτεΐνες και οι πολυσακχαρίτες αποτελώντας το πρώτο στάδιο του αποικισμού, το οποίο αρχίζει μερικά δευτερόλεπτα μετά την εμβάπτιση. Ακολουθεί η σταθεροποίηση εντός μερικών ωρών και πραγματοποιείται η προετοιμασία της επιφάνειας για τα μετέπειτα στάδια.
- 2) Στο δεύτερο στάδιο, μικροοργανισμοί, όπως είναι τα μικροφύκη (διάτομα) και τα βακτήρια, δημιουργούν αποικίες πάνω στην επιφάνεια, εκκρίνοντας πολυσακχαρίτες και δημιουργώντας μια επικάλυψη γνωστή ως βιομεμβράνη (βιοφίλμ) (Allison, 2003).
- 3) Η προσκόλληση οργανισμών, όπως μύκητες και πρωτόζωα επιτυγχάνεται μέσω της κολλώδους υφής της βιομεμβράνης (βιοφίλμ) και της τραχύτητας της επιφάνειας που προκύπτει λόγω της ύπαρξης μικροβιακής κοινότητας. Το τρίτο στάδιο του αποικισμού αποτελεί την μετάβαση από το βιοφίλμ σε μια αρκετά πιο περίπλοκη βιοκοινότητα που εμπεριέχει πρωτογενείς παραγωγούς, όπως είναι οι φυτικοί οργανισμοί, οι καταναλωτές, οι θηρευτές και οι αποικοδομητές.

4) Στο τέταρτο στάδιο συμβαίνει η πρόσφυση πολυκύτταρων οργανισμών, όπως είναι τα οστρακοειδή και τα μακροφύκη. Οστρακοειδή χαρακτηρίζονται τα μύδια και οι πολύχαιτοι ενώ αντίστοιχα στα μακροφύκη ανήκουν τα διάφορα είδη χλωροφυκών όπως τα “Enteromorpha” και τα φαιοφύκη “Ectocarpus”. Έχει υπολογιστεί ότι περίπου 5000 ζωικά και φυτικά είδη συμμετέχουν σε αυτές τις διαδικασίες. Οι συνήθεις όροι που χρησιμοποιούνται για την βιολογική ρύπανση των υφάλων (fouling) από θαλάσσιους οργανισμούς είναι στρειδώνα, γλίτσα (κολλώδης μεμβράνη - slime) και φυκιάδα. Θεωρείται ότι ένα πλοίο που δεν διαθέτει προστασία από τη βιολογική ρύπανση μπορεί να συγκεντρώσει 150 kg/m² οργανισμών όταν βρίσκεται στην θάλασσα για λιγότερους από έξι μήνες (International Maritime Organization- IMO, 1999) και καθορίζει τον βαθμό στον οποίο μπορεί να επηρεάσει την κίνηση των πλοίων. Ωστόσο, ο χρόνος ακινησίας του πλοίου δεν αποτελεί τον μοναδικό παράγοντα που καθορίζει το εύρος της βιοσυσσώρευσης σε αυτά. Ένας από τους κυριότερους παράγοντες αποτελεί το είδος των υδάτων με τα οποία βρίσκεται σε επαφή το πλοίο, και το οποίο προκύπτει ως συνάρτηση των ιδιαίτερων τοπικών γεωγραφικών παραμέτρων (Candries, 2000; Yebra, 2004; Chambers, 2006).

1.4 Επιπτώσεις της βιοσυσσώρευσης στην τραχύτητα των υφάλων και την ενεργειακή αποδοτικότητα των πλοίων

Κάθε σώμα το οποίο κινείται μέσα σε ένα ομοιογενές ρευστό, όπως είναι ο αέρας ή το νερό, έρχεται σε επαφή με δυνάμεις που αντιτίθεται στην κίνηση του. Η τριβή των υφάλων με το νερό, ειδικά η αντίσταση από τις δίνες που δημιουργούνται στην πρύμνη του πλοίου και οι κυματισμοί που προκαλεί το πλοίο, αποτελούν τις κύριες συνιστώσες της αντίστασης στην κίνηση του.

Ένα πετρελαιοφόρο, που κινείται με την μέγιστη ταχύτητα για την οποία έχει σχεδιαστεί, χρησιμοποιεί σημαντικό ποσοστό του καυσίμου του για να υπερνικήσει την αντίσταση τριβής. Για τα ταχύπλοα σκάφη, η αντίσταση κυματισμού είναι μεγαλύτερης σημασίας.

Γενικά, στα πλοία υπερτερεί η αντίσταση τριβής, η οποία καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την τραχύτητα της επιφάνειας, η οποία βρίσκεται σε επαφή με την ροή του νερού. Η τραχύτητα των υφάλων κατά τον δεξαμενισμό ενός πλοίου μπορεί να είναι ακόμα και τα 250 μm ενώ κατά την παράδοση του είναι μόλις 75 μm. Έχει υπολογιστεί ότι ακόμα και με μια αξιόλογη συντήρηση, η τραχύτητα αυξάνει συνήθως με ρυθμό 10-20 μm και η αντίσταση τριβής κατά 0,5 % για ταχύπλοα σκάφη σε μεγάλες ταχύτητες (Κοτρίλα, 2015).

1.5 Εφαρμοζόμενες τεχνολογίες για την αντιμετώπιση του φαινομένου της βιοσυσσώρευσης

Οι σύγχρονες τεχνολογίες που εφαρμόζονται στη γάστρα του πλοίου περιλαμβάνουν τη χρήση υφαλοχρωμάτων με αντιβιοεπιστρωτική δράση. Αρχικά πραγματοποιείται επίστρωση (αστάρι ή primer) που παρέχει αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στη μεταλλική βάση του πλοίου ενώ για να επιτευχθεί καλή πρόσφυση χρησιμοποιείται μια ενδιάμεση επίστρωση (tiecoat) μεταξύ του αντιδιαβρωτικού ασταριού (primer) και της εξωτερικής επικάλυψης (topcoat).

Οι επικαλύψεις με αντιβιοεπιστρωτική δράση αλλά και άλλες μέθοδοι, που εφαρμόζονται για να παρεμποδίσουν ή να καθυστερήσουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών, χαρακτηρίζονται με βάση τον μηχανισμό δράσης τους. Η εμπέδωση και η αφομοίωση όλων αυτών των ποικίλων τύπων τεχνολογιών είναι απαραίτητες για την δημιουργία νέων και αποτελεσματικών μεθόδων, που θα είναι συμβατές με τα πρότυπα της διεθνούς νομοθεσίας, όπου υπάγεται ο χώρος της ναυτιλίας.

Από την έναρξη της ενασχόλησης του ανθρώπου με την ναυπήγηση πλοίων ως και σήμερα έχουν ανακαλυφθεί πολυάριθμοι τρόποι για την καταπολέμηση της ανάπτυξης μικροοργανισμών στα ύφαλα των πλοίων, ωστόσο σήμερα εφαρμόζονται δύο μεγάλες κατηγορίες:

- 1) Οι βιοκτόνες επικαλύψεις που δεν επιτρέπουν ή δυσχεραίνουν του πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών στα ύφαλα του πλοίου.
- 2) Επικαλύψεις χωρίς τοξική δράση, οι οποίες αποτρέπουν την ανάπτυξη και την απελευθέρωση των προσκολλημένων οργανισμών χωρίς να περιλαμβάνουν κάποια χημική αντίδραση (Chambers, 2006).

Κεφάλαιο 2°. Επιστρώσεις μεταλλικών επιφανειών και υφαλοχρώματα

2.1 Επιστρώσεις χρώματα: ορισμοί

Επικαλύψεις ή επιστρώσεις αποκαλούνται λεπτές μεμβράνες που εφαρμόζονται κατάλληλα σε μια επιφάνεια. Χρώμα, με βάση το πρότυπο ΕΛΟΤ 547-Ι, ονομάζεται το προϊόν που είτε σε στερεή είτε σε υγρή μορφή (σκόνη) περιέχει πιγμέντα (χρωστικές). Όταν το προϊόν αυτό εφαρμοστεί επάνω σε επιφάνειες, δημιουργεί αδιαφανείς υμένες για την αισθητική αναβάθμιση της επιφάνειας ή/και για την προστασία της (Ελληνικό Ινστιτούτο Υγιεινής και Ασφαλείας της Εργασίας, 2007; Ντάφλου, 2012; Σιμιτζής, 2012; Τρομπέτα, 2013).

Ως χρώμα ονομάζεται, παραδοσιακά, η διασπορά σωματιδίων πιγμέντου (pigment particles) σε ένα φορέα (vehicle), ο οποίος απαρτίζεται από το συνδετικό μέσο (binder), ένα έλαιο (λάδι) ή μία ρητίνη, καθώς και ένα υλικό αραιώσης (αραιωτικό ή thinner), που χαρακτηρίζεται ως διαλύτης (νερό, οργανικοί διαλύτες). Ακόμη στα προαναφερθέντα εντάσσονται τα γεμιστικά ή πληρωτικά υλικά (filler, extender) αλλά και πρόσθετα ή βελτιωτικά (additives). Αυτού του είδους τα χρώματα τις περισσότερες φορές απαρτίζονται από 30% διαλύτες και 70% στερεά. Το πιγμέντο και το πληρωτικό υλικό περιέχονται συνήθως στη μορφή λεπτών σωματιδίων ή σκόνης. Το μη πτητικό τμήμα του φορέα αποτελεί το συνδετικό μέσο, που αφού στεγνώσει σχηματίζει τον υμένα (film) και διατηρεί συνδεδεμένα τα πιγμέντα (Σιμιτζής, 2012).

2.2 Σύσταση επιστρώσεων και χρωμάτων

A. Συνδετικά μέσα

Το συνδετικό μέσο αποτελεί το τμήμα του φορέα του χρώματος που παράγει τον υμένα (film) ύστερα από την εφαρμογή του χρώματος στην επιφάνεια. Για την επίτευξη του σκοπού αυτού μπορεί να περιέχουν λινέλαιο (ελαιοχρώματα), αλκυδικές ρητίνες, γομαλάκα, ρητίνες φορμαλδεΐδης-ουρίας, εποξειδικά, ακρυλικά, πισσάσφαλο, βινυλικά, πολυεστέρες, πολυορεθάνες και παράγωγα καουτσούκ (International Labour, 1998).

Τα συνδετικά μέσα είναι πολυμερή ή προπολυμερή και χαρακτηρίζονται ως θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή. Στα στερεά ανήκουν μέρος των συνδετικών μέσων και των πιγμέντων, ενώ ο «φορέας» ονομάζεται το σύνολο που αποτελείται από το διαλύτη και το συνδετικό μέσο (Σιμιτζής, 2012).

B. Πιγμέντα

Η χρωστική ύλη που αποδίδει το χρώμα στο τελικό προϊόν είναι τα πιγμέντα. Τα πιγμέντα είναι αδιάλυτα σε πολυμερή και διαλύτες και έχουν ως κύρια αποστολή τους τη χρώση των υλικών, καθώς διαθέτουν μεγάλη σταθερότητα στο φως. Προστίθενται σε αναλογία 0,001-5% κατά το στάδιο της επεξεργασίας του πολυμερούς. Το είδος του πιγμέντου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την χρήση του υλικού για το οποίο προορίζεται (International Labour, 1998; Αποστολάκης, 2001).

Γ. Διαλύτες

Για την δημιουργία επικαλύψεων ένα από τα σπουδαιότερα τμήματα των πρώτων υλών είναι οι διαλύτες (solvents). Συμβάλλουν στην ομογενοποίηση όλων των ετερογενών υλικών, τα οποία λαμβάνουν μέρος στην παραγωγή χρωμάτων και επιχρισμάτων και με την εξάτμιση τους διευκολύνουν τη δημιουργία του ξηρού υμένα (film) (Λυκίδης, 2001).

Η δημιουργία σημαντικής σειράς διαλυτών πραγματοποιείται μέσω της κλασματικής απόσταξης του πετρελαίου και την χημική επεξεργασία των κλασμάτων με υδρογόνωση, οξειδωση, εξουδετέρωση και ενυδάτωση. Ο διαλύτης διαφέρει με βάση το χρησιμοποιούμενο συνδετικό μέσο και την επιδιωκόμενη τελική εφαρμογή. Η παραγωγή επικαλυπτικού με χαμηλό ιξώδες αποτελεί κριτήριο καλού διαλύτη. Στις μέρες μας καταβάλλονται μεγάλες προσπάθειες για τον περιορισμό των αρωματικών ή χλωριωμένων υδρογονανθράκων σύμφωνα με τη νομοθεσία και τους σύγχρονους κανονισμούς. Παραδείγματα διαλυτών αποτελούν οι υδρογονάνθρακες, οι αλκοόλες, οι εστέρες, οι κετόνες, οι γλυκόλες, οι γλυκολαιθέρες, οι γλυκοεστέρες (Σιμιτζής, 2012).

Πίνακας 1. Πιγμέντα και αποχρώσεις αυτών
(Ελληνικό Ινστιτούτο Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας, 2007).

Απόχρωση	Πιγμέντο
Λευκό	Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO), λιθοπόνιο ($ZnS + BaSO_4$), οξειδίο του αντιμονίου
Κόκκινο	Οξειδίο του σιδήρου, σεληνιούχο κάδμιο ($CdSe$), κόκκινου του μολύβδου
Κίτρινο	Θειούχο κάδμιο (CdS), ώχρα, χρωμικός Pb/Zn
Πράσινο	Οξειδία του χρωμίου (Cr_2O_3)
Μπλε	Σιδηροκυανιούχος σίδηρος $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
Καφέ	Σιένα
Πορτοκαλί	Άλατα μολύβδου, καδμίου, μολυβδενίου
Μεταλλικά	Αλουμινίου (Al), ψευδάργυρος (Zn), μπρούτζος
Διαφανές	Ανθρακικό ασβέστιο, πυριτικό μαγνήσιο, θειικό βάριο
Μαύρο	Carbon black, lamp black (αιθάλη)

Δ. Πρόσθετα

Τα πρόσθετα χρησιμοποιούνται κατά το στάδιο της παραγωγής χρώματος και διακρίνονται με βάση την παραγωγική διεργασία στην οποία χρησιμοποιούνται (Μπελεγράτης, 2001).

Για παράδειγμα, τα στεγνωτικά εφαρμόζονται στις αλκυδικές ρητίνες και στα οξειδωτικά ξηραίνόμενα έλαια για την μείωση του χρόνου στεγνώματος μέσω της καταλυτικής τους δράσης. Επιπλέον για την αποτροπή δημιουργίας μεμβράνης κατά την αποθήκευση του χρώματος, χρησιμοποιούνται τα αντιπετσωτικά.

Ειδικότερα, τα χρώματα τα οποία έρχονται σε επαφή με το θαλασσινό νερό αποτελούν τα προϊόντα antifouling, που η χρήση τους στη βαφή σκαφών έχει ως σκοπό την αποφυγή ανάπτυξης μυκήτων και οστράκων μέσω των τοξικών ενώσεων τους.

Επίσης, στις περιπτώσεις των επιχρισμάτων ξύλου και των πλαστικών χρωμάτων χρησιμοποιούνται τα μυκητοκτόνα και βακτηριδιοκτόνα προκειμένου να αποφευχθεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών.

Για να επιτευχθεί η σταθεροποίηση της διασποράς πραγματοποιείται η προσθήκη υδατικών επιχρισμάτων γαλακτωμάτων που ονομάζονται γαλακτωματοποιητές. Για την αποτροπή της παραγωγής αφρού, χρησιμοποιούνται τα αντιαφριστικά.

Η προστασία του χρώματος από την αποσύνθεση λόγω της υπεριώδους ακτινοβολίας εξασφαλίζεται με τη χρήση κατάλληλων ουσιών που απορροφούν την UV ακτινοβολία κι εμποδίζουν την οξειδωτική αποσύνθεση του φορέα.

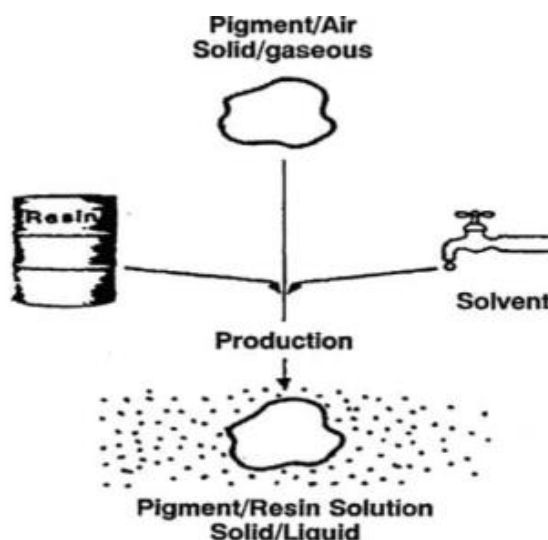
Προκειμένου να υπάρξει ενίσχυση στην εφαρμογή του χρώματος σε υγρή επιφάνεια και παράλληλα να παρεμποδίζεται η διάβρωση, συχνά χρησιμοποιούνται ειδικά υλικά πρόσφυσης και αναστολείς της διάβρωσης σε συνθήκες υγρασίας.

Για την αποφυγή της καθίζησης των σωματιδίων των πιγμέντων στο έτοιμο χρώμα, φαινόμενο που είναι ιδιαίτερα δυσάρεστο, προστίθενται κατάλληλοι διασπορείς και οι διαβρέκτες. Το φαινόμενο της καθίζησης μπορεί επίσης να αποτραπεί μέσω της αύξησης του ιξώδους του συστήματος, καθώς είναι γνωστό ότι το ιξώδες, το ειδικό βάρος των πιγμέντων και η διάμετρος κόκκων των χρωστικών υλών επηρεάζει την ταχύτητα καθίζησης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ουσίες, που σταθεροποιούν τη διασπορά (διασπορείς) και διαβρέχουν τα πιγμέντα (διαβρέκτες). Αποτελούνται από ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο τμήμα, και ανάλογα με τη φύση του υδρόφοβου τμήματος διακρίνονται σε κατιονικούς, ηλεκτροουδέτερους, ανιονικούς, μη ιονικούς και αμφοτερικούς (Τρομπέτα, 2013).

Πίνακας 2. Πρόσθετα σε επιστρώσεις και χρώματα

(Ελληνικό Ινστιτούτο Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας, 2007).

Στεγνωτικά	Άλατα (σάπωνες) του Co, Pb, Ca, Mn, Zr, Zn, Sr, Ba, Ce, με λιγνιτικό, αβιετικό, ναφθενικό και οκταϊκό οξύ.
Αντιπετσωτικά	Κετοξίμες, αλδοξίμες, αμίνες, αμινοφαινόλες, άλατα αμινών, αινόλη και παράγωγα, υδραζίνη και παράγωγα.
Προσθετικά antifouling	CuO, οργανικές ενώσεις Hg, ενώσεις τραλκυλικού Sn, ενώσεις Su και As
Μυκητοκτόνα-Βακτηριοκτόνα	ZnO, φαινολοξικός Hg, φαινυλελαϊκός Hg, ενώσεις αλκυλοκασιτέρου, χλωριωμένες φαινόλες.
Γαλακτωματοποιητές	Άλατα ρητινικών, ναφθενικών οξέων, παράγωγα θειικών, σουλφονικών οξέων με αμμωνία, αμίνες, παράγωγα αιθυλενοξειδίου με λιπαρά οξέα, αλκοόλες, αλκυλοφαινόλες.
Αντιαφριστικά	Ορυκτέλαια, παραφινέλαια με γαλακτωματοποιητές ή σιλικόνες, μείγματα διαλυτών και πολυσιλικονούχα παρασκευάσματα με υψηλό μοριακό βάρος
Απορροφητές ακτινοβολίας UV	Σαλικυλικό οξύ, κινναμωμικό οξύ, παράγωγα βενζολίου, βενζυλίου
Ανασχετικά διάβρωσης και υγρασίας	Βενζοϊκό νάτριο, τριθειόνη, τεταρτοταγή άλατα αμμωνίας, νιτρώδη άλατα.



Εικόνα 4. Βασικά συστατικά επιστρώσεων/χρωμάτων

2.3 Κατάταξη επιστρώσεων σύμφωνα με το συνδετικό υλικό τους

Το συνδετικό υλικό το οποίο εμπεριέχεται σε μία επικάλυψη συνιστά τη βάση του, καθορίζει την οριστική μορφή της επίστρωσης έπειτα από την ξήρανση της και ελέγχει την κατάλληλη πρόσφυση της πάνω στην επιφάνεια. Ιδιότητες όπως η ελαστικότητα, η αντοχή σε νερό, η σκληρότητα, η στυλπνότητα, η αντίσταση στις χημικές ουσίες και το φυσικό περιβάλλον προσδιορίζονται από τον τύπο του συνδετικού υλικού. Οι παρακάτω κατηγορίες επικαλύψεων χωρίζονται με βάση το είδος του συνδετικού υλικού και αξιοποιούνται προκειμένου να προστατευτεί η μεταλλική κατασκευή του πλοίου (Καρύδης, 2002).

A. Επιστρώσεις που έχουν ως βάση ξηραίνόμενα έλαια

Το εύρος της χρήσης τους στα πλοία είναι μεγάλο. Οι χαμηλές μηχανικές ιδιότητες και η χαμηλή αντίσταση στο νερό, η αργή ξήρανση και η χαμηλή αντοχή σε διαλύτες και άλλες χημικές ουσίες αποτελούν τα κύρια μειονεκτήματά τους. Για βυθιζόμενες επιφάνειες επιλέγονται χρώματα τα οποία βασίζονται σε ελαιοφαινολικές ρητίνες, οι οποίες εφαρμόζονται τις περισσότερες φορές σε ξύλινες θαλαμηγούς και ανήκουν στις επικαλύψεις οξειδωτικής ξηράνσεως, που αντέχουν στο νερό.

B. Ασφαλτικά επιστρώματα

Αποτελούν επιστρώματα φυσικής ξήρανσης που έχουν ως βάση ασφαλικό ή ανθρακόπισσα. Τα επιστρώματα αυτά δεν είναι διαπερατά από το νερό και δεν είναι ανθεκτικά σε διαλύτες, φυτικά έλαια και υδρογονάνθρακες.

Γ. Αλκυδική ρητίνη

Αποτελούν επικαλύψεις οξειδωτικής ξήρανσης και συχνά εμπεριέχουν λιπαρά οξέα ελαίων λιναρόσπορου, σογιέλαιου και αφυδατωμένου ρετσινόλαδου. Ανάλογα με την ποσότητα και το είδος των λιπαρών οξέων που περιλαμβάνουν, επηρεάζονται οι ιδιότητες αυτών, όπως η ελαστικότητα, η διάρκεια παραμονής τους στο φυσικό περιβάλλον, η τάση κιτρινίσματος και ο χρόνος που απαιτείται για την ξήρανση τους.

Δ. Χλωριωμένο ελαστικό

Τα επιστρώματα αυτά υπάγονται στην κατηγορία των επικαλύψεων φυσικής ξήρανσης και εμπεριέχουν μη σαπυνοποιήσιμα πλαστικά και χλωριωμένο ελαστικό. Έχουν αντοχή στα όξινα και αλκαλικά διαλύματα και στο νερό. Αποτελούν επιστρώματα υψηλών προδιαγραφών και υψηλής χημικής αντίστασης. Επιπρόσθετα χαρακτηρίζονται από υψηλή μηχανική αντοχή, η οποία ωστόσο είναι μικρότερη συγκριτικά με τα εποξειδικά και πολυουρεθανικά επιστρώματα, και επιβάλλεται αρκετά επιμελής καθαρισμός της επιφάνειας πριν την εφαρμογή τους. Στην περίπτωση που θα πραγματοποιηθεί εφαρμογή σε παραπάνω από μία επιστρώσεις, απαιτείται η χρήση ρολού ή ψεκασμού αντί βούρτσας (πινέλου).

Ε. Βινυλικές επικαλύψεις

Οι πολυβινυλικές επικαλύψεις αποτελούν χρώματα φυσικής ξήρανσης και υψηλών προδιαγραφών. Διαθέτουν αντίσταση σε αλκαλικό και όξινο περιβάλλον αλλά και στην επιρροή ελαίων και αλειφατικών υδρογονανθράκων, αλλά δεν αντέχουν στους ισχυρούς διαλύτες. Οι σύνθετες βινυλικές επικαλύψεις (από χλωριούχο βινύλιο και ακρυλικές ρητίνες) έχουν περιορισμένες εφαρμογές.

ΣΤ. Εποξειδικές επικαλύψεις

Αξιοποιούνται συστηματικά για τις εργασίες σε πλοία. Διαθέτουν χημική αντίσταση και ξηραίνονται διαμέσου αυτής μεταξύ των συνθετικών τους και ενός ενδεδειγμένου σκληρυντικού, που συχνά αποτελούν οι αμινο/πολυαμινικές ρητίνες ή οι πολυαμίνες. Οι επικαλύψεις αυτές διαθέτουν σημαντική πρόσφυση, μεγάλη σκληρότητα, ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, ικανοποιητική χημική αντίσταση και αντίσταση στο νερό, καθώς και αντοχή σε πολλούς διαλύτες. Ωστόσο η ικανοποιητική χημική αντίσταση που καθορίζεται από τους τύπους των χρωστικών που θα πραγματοποιηθούν σε αυτά.

Ζ. Εποξειδικές επικαλύψεις με πίσσα

Οι επικαλύψεις αυτές προέρχονται από την σύνθεση της ανθρακόπισσας και των εποξειδικών ρητινών και ξηραίνονται έπειτα από την χημική αντίδραση μεταξύ των εποξειδικών ρητινών και ενός σκληρυντή (πολυαμίνης ή συνδυασμού αμινών και

πολυαμινών). Οι επικαλύψεις αυτές εμφανίζουν μικρή αντίσταση στους διαλύτες και τα χημικά, αλλά διαθέτουν σημαντική αντοχή στο νερό και είναι χαμηλού κόστους.

H. Επικαλύψεις πολυουρεθάνης

Υπάγονται στην κατηγορία επικαλύψεων υψηλών προδιαγραφών και παρουσιάζουν μεγάλη χημική αντίσταση. Έχουν ως βάση τα αλειφατικά ή τα αρωματικά πολυισοκυάνια. Τα αρωματικά διαθέτουν χαμηλή στιλπνότητα και κιτρινίζουν όταν εκτεθούν στον ήλιο. Όταν εφαρμοστούν με σωστό τρόπο, διαθέτουν μεγάλη στιλπνότητα και σημαντική ανθεκτικότητα κατά την έκθεση στο φυσικό περιβάλλον.

Θ. Επικαλύψεις πίσσας-πολυουρεθάνης

Η συγκεκριμένη κατηγορία επικαλύψεων παρουσιάζει δυσκολίες στην εφαρμογή της. Εφαρμόζονται αποτελεσματικά για τη διατήρηση των τμημάτων που βρίσκονται κάτω από την ίσαλο επιφάνεια και για τις δεξαμενές έρματος. Το πλεονέκτημα τους αποτελεί η δυνατότητα εφαρμογής τους σε μικρότερες θερμοκρασίες και η ταχύτερη ξήρανση από τα παράγωγα εποξειδικών επικαλύψεων.

I. Επικαλύψεις ακόρεστων πολυεστερικών ρητινών

Η σύνθεση τους περιέχει έναν ακόρεστο γραμμικό πολυεστέρα και στυρένιο. Οι επικαλύψεις αυτού του τύπου είναι ταχείας ξήρανσης, δεν περιέχουν διαλύτες και σχηματίζουν παχιές επικαλύψεις, οι οποίες σαπωνοποιούνται ελαφρώς, κυρίως σε αλκαλικό περιβάλλον. Η εφαρμογή τους πραγματοποιείται σε μέρη πλοίων τα οποία δέχονται υψηλές δυνάμεις τριβής.

K. Επικαλύψεις πυριτικού ψευδαργύρου

Στις επικαλύψεις αυτής της κατηγορίας, το συνδετικό περιέχει κάποιο πυριτικό άλας, ενώ η χρωστική ουσία είναι σκόνη ψευδαργύρου. Το μερικά υδρολυμένο αιθυλοπυρίτιο, τα αλκαλικά πυριτικά άλατα του λιθίου, της αμμωνίας ή της ποτάσας αποτελούν τα πιο διαδεδομένα προς χρήση πυριτικά άλατα.

Λ. Επικαλύψεις πυριτικών ρητινών

Διαθέτουν υψηλή αντοχή στις καιρικές συνθήκες και στην θερμότητα. Σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 280°C η οργανική τους σύσταση χάνεται και τροποποιούνται σε ανόργανες ουσίες. Συνήθως η χρήση τους πραγματοποιείται για επικαλύψεις θερμικής

αντίστασης ή μαζί με άλλες ρητίνες, που έχουν στόχο την αυξημένη αντοχή τους στις μεγάλες θερμοκρασίες (Καρύδης, 2002).

2.4 Υφαλοχρώματα και αντιρρυπαντικές επιστρώσεις

A. Υφαλοχρώματα που περιέχουν βιοκτόνα

Στη σημερινή πραγματικότητα ελάχιστα είναι τα βιοκτόνα που συνδυάζουν τα αναγκαία χαρακτηριστικά, έτσι ώστε να αποτελούν ικανούς και αξιόπιστους αντιβιοεπιστρωτικούς παράγοντες. Μάλιστα, τα αποτελέσματα ερευνών, που δείχνουν ότι τα βιοκτόνα έχουν δυσάρεστες επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία λαμβάνεται πλέον σοβαρά υπόψη, περιορίζοντας έτσι τους διαθέσιμους αντιβιοεπιστρωτικούς παράγοντες.

Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται ορισμένα από αυτά τα είδη, που δεν έχουν αναφερθεί ακόμα στην Οδηγία για Βιοκτόνα Προϊόντα της ευρωπαϊκής ένωσης (98/8/EC) (Biocidal Products Directive).

Όλα αυτά τα βιοκτόνα διαφοροποιούνται με βάση την αντοχή τους στο περιβάλλον, τις τοξικολογικές τους ιδιότητες και τον τρόπο δράσης τους. Οι εφαρμογές των οργανικών βιοκτόνων αφορούν τη δράση τους ως ενισχυτικά και αποσκοπούν στην αναβάθμιση της δράσης των συνθέτων του χαλκού. Επιπρόσθετα η ανάγκη για εύρεση φιλικών ως προς το περιβάλλον εναλλακτικών υλικών συνεχίζεται διαρκώς προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο έλεγχος και ο περιορισμός της βιοσυσσώρευσης μέσω φυσικών προϊόντων. Ως βάση για την έρευνα αυτή, χρησιμοποιούνται περιπτώσεις, που απαντώνται σε θαλάσσιους οργανισμούς, όπως οι σπόγγοι, τα μικροάγλη και τα κοράλια. Για την επιστημονική κοινότητα αποτελεί πρόκληση η αναζήτηση ενός φυσικού προϊόντος, που θα πληροί τα κριτήρια της χαμηλής τοξικότητας, της ευκολίας στην παραγωγή και της δράσης σε ένα ευρύ φάσμα. Οι δυσκολίες αυτές αποτελούν το βασικό λόγο για τον οποίο δεν έχουν κυκλοφορήσει ακόμα τέτοια προϊόντα στην αγορά (Yebrá, 2004; Κοτρίλα, 2015; Καρακολίδης, 2018).

Πίνακας 3. Βιοκτόνα προϊόντα και οι κωδικοί τους (Καρακολίδης, 2018).

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

B. Υφαλοχρώματα αδιάλυτης μήτρας (Insoluble matrix paints)

Τα σκληρά υφαλοχρώματα (hard paints) ή υφαλοχρώματα αδιάλυτης μήτρας (insoluble matrix paints) χρησιμοποιούν μήτρες υψηλού μοριακού βάρους, όπως βινυλικές, ακρυλικές, χλωριωμένες ή εποξειδικές ρητίνες έχοντας ως κύριο γνώριμα τη μη διαλυτότητα στο θαλασσινό νερό.

Μερικά από τα πιο αξιόλογα χαρακτηριστικά τους αποτελούν οι μηχανικές τους ιδιότητες, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τον χαρακτηρισμό «σκληρά υφαλοχρώματα», καθώς και η ικανότητα τους για αφομοίωση μεγάλων ποσοτήτων τοξικών ενώσεων.

Από το υφαλόχρωμα διασπείρονται στη μήτρα και αποδεσμεύονται σταδιακά οι τοξικές ενώσεις. Από τον συνδυασμό της αδιάλυτης φύσης της μήτρας και της συνεχούς αποδέσμευσης των δραστικών ενώσεων δημιουργούνται πόροι, οι οποίοι υπερκαλύπτονται από το νερό που διεισδύει πιο βαθιά στο υφαλόχρωμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το νερό να διαλύει τις τοξικές ενώσεις που βρίσκονται σε μεγαλύτερο βάθος μέσα στο εσωτερικό της μήτρας. Επιπρόσθετα μεταβάλλεται ο ρυθμός αποδέσμευσης των τοξικών ενώσεων εμφανίζοντας δραματική μείωση σε συνάρτηση με τον χρόνο. Αυτή η δράση επιφέρει μειωμένη αποτελεσματικότητα των υφαλοχρωμάτων σε βάθος χρόνου, καθώς ελαχιστοποιείται η αντιβιοεπιστρωτική τους ικανότητα όταν υπερβαίνει τους 18 μήνες. Στην χαμηλή τους αποτελεσματικότητα συντελεί και η τραχύτητα του υφαλοχρώματος μετά την διείσδυση του νερού σε μεγαλύτερο βάθος. Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται ευκολότερα η προσκόλληση μικροοργανισμών, οι οποίοι στη συνέχεια εμποδίζουν την αποτελεσματική αποδέσμευση των εναπομεινάντων τοξικών ενώσεων (Yebara, 2004; Almeida, 2007; Καρακολίδης, 2018).

Γ. Υφαλοχρώματα διαλυτής μήτρας (Soluble matrix paints)

Το γεγονός πως η μήτρα και το βιοκτόνο αποσυντίθενται και απελευθερώνονται ταυτόχρονα στο νερό αποτελεί χαρακτηριστικό των υφαλοχρωμάτων αυτού του τύπου. Τα διαβρώσιμα υφαλοχρώματα (erodible paints), ή αφαιρετικά υφαλοχρώματα (ablative paints), ή υφαλοχρώματα διαλυτής μήτρας (soluble matrix paints), δημιουργούνται συνήθως με συνδετικό μέσο το κολοφώνιο και τα παράγωγα του. Στο υφαλόχρωμα διαπείρονται μεγάλες ποσότητες βιοκτόνων καθώς η μήτρα είναι υδατοδιαλυτή και μη τοξική. Τοξικές ουσίες, όπως οξείδια του σιδήρου, του ψευδαργύρου και του χαλκού ενσωματώνονται επίσης σε αυτά τα υφαλοχρώματα. Η βύθιση ενός υφαλοχρώματος αυτού του είδους στο νερό της θάλασσας λειτουργεί ανάλογα με εκείνα που εμφανίζουν ταυτόχρονη αποδέσμευση και διάλυση βιοκτόνων και μήτρας. Περίπου 12 με 15 μήνες διαρκεί ο περιορισμένος χρόνος ζωής τους. Αυτό συμβαίνει λόγω των υψηλών ρυθμών αποδέσμευσης και διάβρωσης στα αρχικά στάδια μετά την βύθιση τους σε θαλάσσιο νερό, που οδηγούν μακροπρόθεσμα σε δραματική μείωση των ρυθμών αποδέσμευσης. Το σημαντικότερο προτέρημά τους αποτελεί το γεγονός ότι έχουν την ικανότητα να προσαρμοστούν σε ασφαλούχα αστάρια. Ωστόσο ο ρυθμός διάβρωσης τους αυξάνει

εκθετικά με την ταχύτητα του πλοίου, όταν η παρούσα ρητίνη ξεπερνάει μια ορισμένη τιμή (Yeبرا, 2004; Yeبرا, 2005).

Τα αφαιρετικά υφαλοχρώματα αποτελούν μια υποκατηγορία των υφαλοχρωμάτων διαλυτής μήτρας, με αποτέλεσμα αρκετές φορές να αναφέρονται μαζί. Διαθέτουν εξελιγμένους μηχανισμούς διάλυσης που τα καθιστούν αποτελεσματικά έως 3 χρόνια. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου τύπου υφαλοχρωμάτων αποτελούν οι πολυμερικές επικαλύψεις ελεγχόμενης αποδέσμευσης (Controlled Depletion Polymer Coatings ή CDP). Το συνδετικό μέσο (binder) περιλαμβάνει οργανική συνθετική ρητίνη, που του προσδίδει μεγάλη αντοχή στην υδρόλυση σε σύγκριση με τα προϊόντα του κολοφωνίου. Διαθέτουν αποτελεσματικό χρόνο ζωής με αποτέλεσμα τον διπλασιασμό ή ακόμη και τον τριπλασιασμό του χρόνου ζωής του υφαλοχρώματος σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις κολοφωνίου. Όταν έρθουν σε επαφή με το νερό της θάλασσας, τα βιοκτόνα αποδομούνται μαζί με το υδατοδιαλυτό μέσο και απομακρύνονται. Η διαφοροποίηση ανάμεσα στα αφαιρετικά και στα αυτοκαθαριζόμενα υφαλοχρώματα έγκειται στο γεγονός ότι η ενυδάτωση και η διάλυση και όχι η υδρόλυση αποτελούν τον βασικό μηχανισμό των αφαιρετικών υφαλοχρωμάτων. Το κυριότερο προτέρημα αυτών των υφαλοχρωμάτων αποτελεί η αποδοτική συνάφεια με τα αστάρια ασφατικής βάσης. Αντίθετα, η ευαισθησία των ρητινών στην οξειδωση αποτελεί ένα από τα μειονεκτήματα τους οπότε θα πρέπει να αποφεύγεται η επαφή τους με τον αέρα. Επιπλέον, η σχετικά ασθενής αντιβιοεπιστρωτική δράση τους σε στατικές συνθήκες τα καθιστά ακατάλληλα για εφαρμογή σε πλοία για μεγάλες περιόδους ακινησίας ή για βραδέως κινούμενα πλοία (Yeبرا, 2004; Κοτρίλα, 2015; Olsen, 2009; Καρακολίδης, 2018).

Δ. Αυτολειαιόμενα συμπολυμερικά χρώματα (Self Polishing Copolymers)

Η αποδοτικότερη στρατηγική στην ιστορία της ανάπτυξης και της δημιουργίας υφαλοχρωμάτων με αντιβιοεπιστρωτικές ιδιότητες αποτελεί η παρασκευή αυτοκαθαριζόμενων επικαλύψεων, οι οποίες δημιουργήθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 1960, με βάση τα μεθακρυλικά και ακρυλικά συμπολυμερή.

Οι αυτοκαθαριζόμενες συμπολυμερικές επικαλύψεις (self polishing copolymer-SPC coatings) υδρολύονται εύκολα στο νερό της θάλασσας. Ο ρυθμός αποδέσμευσης/έκπλυσης των βιοκτόνων αντιστοιχεί στο ρυθμό διάβρωσης/υδρόλυσης

του συνδετικού μέσου, που καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την αντιβιοεπιστρωτική ικανότητα του υφαλοχρώματος.

Οι επικαλύψεις SPC περιέχουν τοξικές ουσίες, όπως το οξείδιο του χαλκού Cu_2O , παρουσιάζοντας σημαντική αντιβιοεπιστρωτική δράση και ευρύ πεδίο εφαρμογής.

Τα συμπολυμερή πολυ-μεθακρυλικής βάσης βασίζονται σήμερα στη τεχνολογία των τύπου TBT-SPC υφαλοχρωμάτων, αλλά ο τριβουτυλοκασσίτερος (TBT) έχει αντικατασταθεί από άλλους υποκαταστάτες βασισμένους στο Cu, το Si και τον Zn λόγω του γεγονότος ότι ο Διεθνής Οργανισμός Ναυτιλίας (International Maritime Organization, IMO) έχει απαγορεύσει τη χρήση οργανικών ενώσεων που περιέχουν κασσίτερο για τα υφαλοχρώματα πλοίων από το 2003.

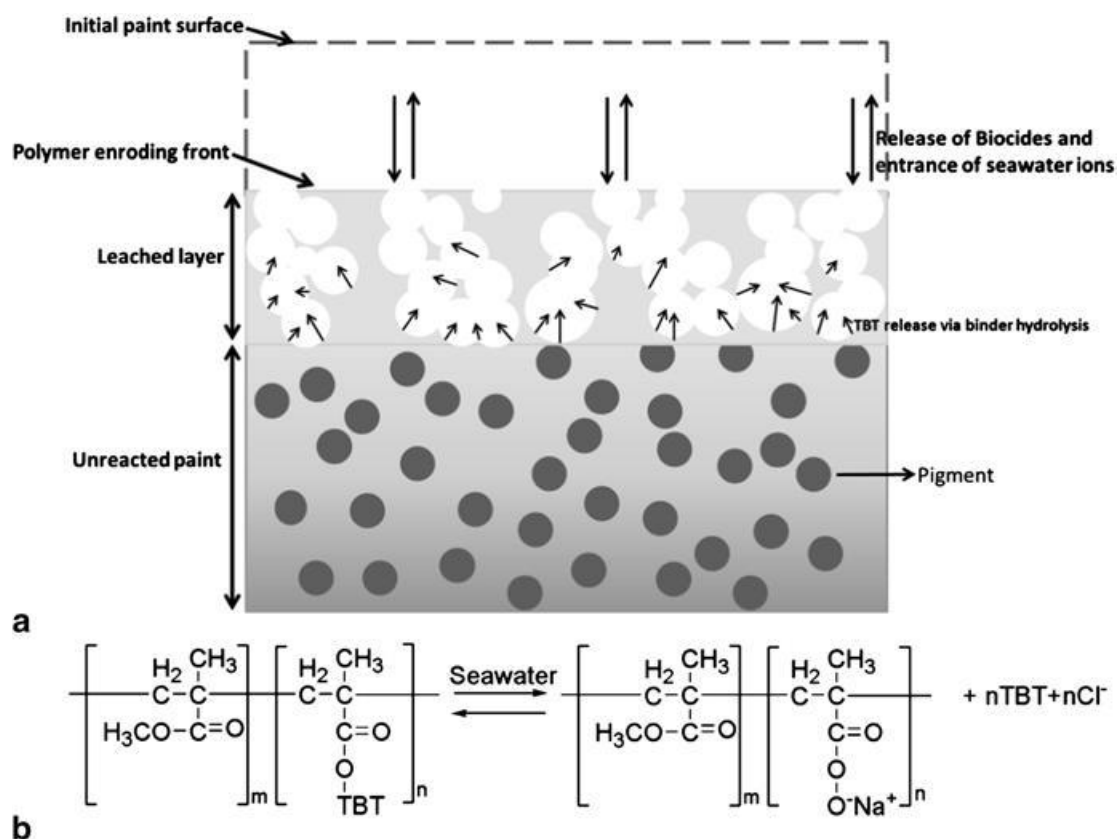
Ο μηχανισμός δράσης τους είναι αντίστοιχος με τα υφαλοχρώματα εκείνα που περιέχουν κασσίτερο. Η πλειονότητα αυτών των χρωμάτων έχουν ως βάση τα ακρυλικά πολυμερή, που είναι δυνατόν να υποστούν υδρόλυση ή ιοντοεναλλαγή. Έχει αναφερθεί, επίσης, η δημιουργία προϊόντος με βάση τον ψευδάργυρο (Zn), του οποίου τα πολυμερή υφίστανται υδρόλυση με μηχανισμό ιοντοεναλλαγής κατά την βύθιση στο νερό (Harino, 2010; Μανδαμαδιώτου, 2017; Yebra, 2004; Καρακολίδης, 2018).

Τα χρώματα αυτά όταν εμβαπτίζονται στο νερό δρουν ως εξής:

- 1) Το νερό της θάλασσας εισχωρεί στην επίστρωση επιφέροντας διάλυση των υδατοδιαλυτών σωματιδίων με βιοκτόνο δράση.
- 2) Η συμπολυμερική μήτρα παρουσιάζει υδρόφοβη συμπεριφορά, αποτρέποντας έτσι τη μαζική εισχώρηση νερού στο υφαλόχρωμα. Επιπλέον εμποδίζεται η πλήρωση των πόρων, οι οποίοι προκύπτουν μετά την αποσύνθεση των υδατοδιαλυτών σωματιδίων της βαφής με το νερό.
- 3) Σε ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες όπως αυτές που επικρατούν στο θαλάσσιο νερό, η εστερική ομάδα είναι ασταθής στην υδρόλυση. Βραδύς και ελεγχόμενος ρυθμός υδρόλυσης της συμπολυμερικής μήτρας λαμβάνει χώρα με την αντιστρεπτή αντίδραση (Εικόνα 5).
- 4) Με το πέρασμα του χρόνου μετά την βύθιση του υφαλοχρώματος στο νερό της θάλασσας, αυξάνει το πορώδες της επιφάνειας, λόγω της αποσύνθεσης των

υδατοδιαλυτών σωματιδίων της βαφής, που οδηγεί σε αύξηση της ψαθυρότητας της επίστρωσης και σε ακόμη πιο εύκολη διάβρωση της από το νερό.

- 5) Τέλος, συμβαίνει απομάκρυνση του ψαθυρού φιλμ και εμφανίζονται νέα βαθύτερα στρώματα που διαθέτουν σε αφθονία συστατικά με αντιβιοεπιστρωτική δράση.



Εικόνα 5. Τρόπος λειτουργίας-αντίδραση υδρόλυσης αυτοκαθαριζόμενων συμπολυμερικών υφαλοχρωμάτων

Η διαφορά μεταξύ των αυτοκαθαριζόμενων συμπολυμερικών επιστρώσεων και των υφαλοχρωμάτων διαλυτής μήτρας έγκειται στο γεγονός ότι στην πρώτη περίπτωση ο μηχανισμός δράσης των υφαλοχρωμάτων βασίζεται στην ελεγχόμενη υδρόλυση του συμπολυμερικού συνδετικού μέσου ενώ στην δεύτερη περίπτωση οφείλεται στην ενυδάτωση και διάλυση της πολυμερικής μήτρας.

Όσον αφορά το ρυθμό αποδέσμευσης των βιοκτόνων στις επιστρώσεις SPC φαίνεται ότι είναι συνάρτηση του βαθμού πολυμερισμού, δηλαδή του μοριακού βάρους της πολυμερικής μήτρας και του βαθμού υδροφιλικότητας ή υδροφοβικότητας που εμφανίζει, που εξαρτάται από τον αριθμό και το είδος των υδρολύσιμων ομάδων των συμπολυμερικών αλυσίδων. Τα υφαλοχρώματα SPC επιδεικνύουν συνήθως ρυθμό απομάκρυνσης της επίστρωσης κατά 5 έως 20 μμ/έτος, γεγονός που δείχνει αυξημένους χρόνους ζωής (περίπου 5 έτη) (Κοτρίλα, 2015; Lejars, 2012; Omae, 2003b; Καρακολίδης, 2018).

E. Μη τοξικές επικαλύψεις

Από την στιγμή που διαπιστώθηκαν οι επιζήμιες συνέπειες της εφαρμογής των βιοκτόνων στα υφαλοχρώματα, οι ερευνητές έστρεψαν την προσοχή τους στην ανάπτυξη εναλλακτικών επιλογών, χωρίς τη χρήση τοξικών ουσιών, όπως:

- 1) Οι επιστρώσεις διαμόρφωσης μικροτοπογραφίας
(Enginred Microtopographical Surfaces)
- 2) Οι επιστρώσεις απελευθέρωσης ρύπων
(Fouling Release Coatings)
- 3) Τα θαλάσσια φυσικά αντιρρυπαντικά
(Marine Natural Antifoulants)

Στ. Επικαλύψεις διαμόρφωσης μικροτοπογραφίας (Engineered Microtopographical Surfaces)

Μερικές μη τοξικές εφαρμογές επικεντρώνονται στον έλεγχο των φυσικοχημικών, τοπογραφικών και μηχανικών ιδιοτήτων, που έχουν άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ των θαλάσσιων μικροοργανισμών και της επιφάνειας. Στις μέρες μας κερδίζει έδαφος η έρευνα που αναπτύσσει αξιόλογα αντιρρυπαντικά χαρακτηριστικά των επιφανειών.

Πιο συγκεκριμένα, οι επιστρώσεις διαμόρφωσης μικροτοπογραφίας (Engineered Microtopographical Surfaces) λειτουργούν μιμούμενες τις ιδιότητες των επιφανειακών χαρακτηριστικών θαλάσσιων ειδών, που δεν επιτρέπουν τη βιοσυσσώρευση στην εξωτερική επιφάνεια τους. Πιο συγκεκριμένα, το δέρμα τους δεν εμφανίζει το φαινόμενο

της βιοσυσσώρευσης καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής τους αποτελώντας έτσι ορόσημο για την λειτουργία αυτών των επιστρώσεων. Άλλοι θαλάσσιοι οργανισμοί, όπως τα θηλαστικά ακόμη και οι μικροοργανισμοί, διαθέτουν περίπλοκη επιφάνεια, η οποία τους παρέχει ιδιότητες αυτοκαθαρισμού. Δεν έχει εξακριβωθεί τελικά εάν οι ιδιότητες αυτές ευνοούν ή αποτρέπουν τη πρόσφυση ή την απελευθέρωση των οργανισμών αυτών. Πάντως, ανάλογες προσπάθειες, που στοχεύουν στην κατασκευή τέτοιων αντίστοιχων τεχνητών επιφανειών αντιγράφοντας τις επιφάνειες των οργανισμών αυτών, δείχνουν να είναι πολλά υποσχόμενες. Η επιστημονική κοινότητα βρίσκεται σε συνεχείς δοκιμές για την επίτευξη των επιθυμητών αποτελεσμάτων, τα οποία θα προσφέρουν αποδοτικότερες τεχνολογίες στην ανάπτυξη αντιρρυπαντικών εφαρμογών σε υφαλοχρώματα (Chambers, 2006; Μανδαμαδιώτου, 2017; Omae, 2003a, b; Καρακολίδης, 2018).

H. Επικαλύψεις απελευθέρωσης ρύπων

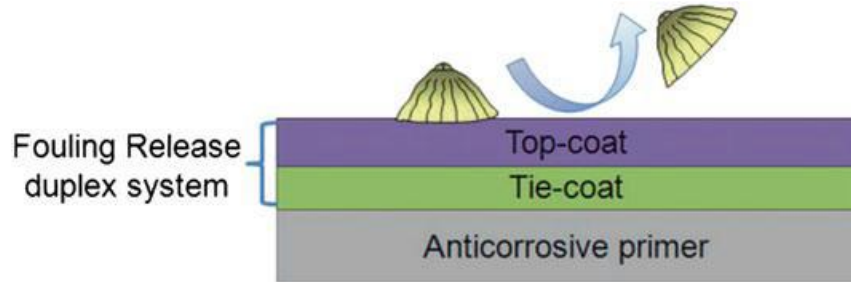
Οι επικαλύψεις απελευθέρωσης ρύπων (Fouling Release Coating ή FRC) είναι μια άλλου τύπου εφαρμογή μη τοξικών επιστρώσεων. Η λειτουργία τους βασίζεται στα εξής στοιχεία:

1. Στην παρεμπόδιση της προσκόλλησης των οργανισμών επάνω στις επιφάνειες.
2. Στην δημιουργία τάσεων, που θα συμβάλλουν στην απομάκρυνση των προσκολλημένων οργανισμών από την επιφάνεια.

Οι τάσεις αυτές δημιουργούνται είτε κατά την πλοήγηση του πλοίου αυτόνομα, οπότε επέρχεται ο αυτοκαθαρισμός της επιφάνειας, είτε θελημένα κατά τον μηχανισμό καθαρισμού. Βεβαίως, οι επιστρώσεις δεν μπορούν να αποτρέψουν πλήρως την πρόσφυση των μικροοργανισμών, αλλά είναι ικανές να εμποδίσουν την σταθερή πρόσφυση τους, οπότε είναι δυνατόν να απομακρύνονται κατά την ανάπτυξη υδροδυναμικών τάσεων όταν το σκάφος βρίσκεται σε κίνηση.

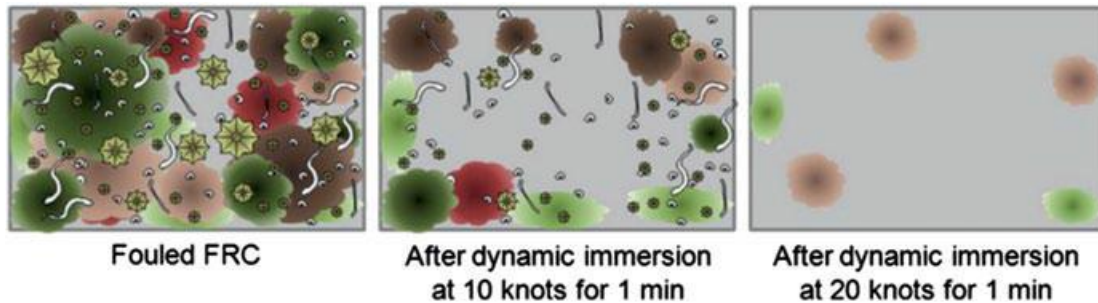
Γενικά, η ικανότητα μιας επιφάνειας να αυτοκαθαρίζεται, είναι συνάρτηση των επιφανειακών χαρακτηριστικών της, όπως η τραχύτητα, η επιφανειακή ενέργεια, το μέτρο ελαστικότητας, η υδροφοβικότητα, το πάχος ρύπανσης και των αναπτυσσόμενων υδροδυναμικών τάσεων ρύπανσης, που επηρεάζονται άμεσα από τα χαρακτηριστικά

της επιφάνειας και του μέσου πλεύσης, της αναπτυσσόμενης ταχύτητας και της γεωμετρίας του σκάφους.



Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος απελευθέρωσης ρύπων

Οι κυριότεροι τύποι των επιστρώσεων τύπου FR (fouling-release) είναι φθοριωμένα και σιλικονούχα πολυμερικά υλικά που επιδεικνύουν επαρκείς ιδιότητες αυτοκαθαρισμού (Corbett, 1997; Lejars, 2012; Selim, 2017). Στη συνέχεια, απεικονίζονται οι ιδιότητες των επιστρώσεων απελευθέρωσης ρύπων, όπου μια επιφάνεια αυτοκαθαρίζεται κατά την κίνηση της με διάφορες ταχύτητες.



Εικόνα 7. Σχηματική αναπαράσταση της ικανότητας για αυτοκαθαρισμό επικαλύψεων απελευθέρωση ρύπων

Κεφάλαιο 3°. Ιδιότητες και τρόποι ποιοτικού ελέγχου χρωμάτων-υφαλοχρωμάτων

3.1 Ιδιότητες χρωμάτων σε υγρή φάση

Κατά τη διάρκεια του ποιοτικού ελέγχου των χρωμάτων που πραγματοποιείται κατά το στάδιο της παραγωγής, οι ιδιότητες των υγρών χρωμάτων μελετώνται διεξοδικά, ως εξής:

A. Ιξώδες

Σημαντικός αριθμός μετρήσεων πραγματοποιείται με τη χρήση ροομέτρων και ιξωδομέτρων για τον χαρακτηρισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων και των επικαλύψεων, όπως των βερνικιών, των μελανιών, των διασπορών, των βαφών και των χρωμάτων εμβάπτισης (Soergel, 2006). Με κριτήριο την εφαρμογή, την τιμή ιξώδους, τη θιξοτροπία και το είδος ενός χρώματος επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος μέτρησης του, όπως περιγράφεται στη συνέχεια:

Μέτρηση ιξώδους με κύπελλο ροής

Το προς μελέτη χρώμα τοποθετείται σε ειδικό πρότυπο κύπελλο, που φέρει οπή ορισμένης διαμέτρου στον πυθμένα και μετράται ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου να εκκενωθεί το κύπελλο. Μέσω αυτής της μεθόδου υπολογίζεται το ιξώδες σε λεπτόρρευστα υλικά με σχεδόν νευτώνεια ροή, όπως είναι η πλειονότητα των βερνικιών, ορισμένα χρώματα που προορίζονται συνήθως για εφαρμογή με εμβάπτιση ή με ψεκασμό (Ροκοτάς, 2001).

Ιξώμετρο Krebs-Stormer

Αποτελεί ένα αποτελεσματικό και εύκολα εφαρμόσιμο όργανο για την καταγραφή του ιξώδους κοινών χρωμάτων κατά τη διάρκεια του ποιοτικού ελέγχου που πραγματοποιείται στο στάδιο της παραγωγής τους. Η χρήση του ιξωδομέτρου αυτού είναι εύκολη και δίνει αξιόπιστες μετρήσεις. Διαθέτει έναν άξονα (ρότορα) με δύο

ππερύγια, ενώ μέσω ενός κατάλληλου μηχανισμού, ο άξονας πραγματοποιεί περιστροφή μέσα στο χρώμα που μελετάται σε συγκεκριμένες συνθήκες (Ροκοτάς, 2001; Τρομπέτα, 2013).



Εικόνα 8. Κύπελλο ροής



Εικόνα 9. Ιξωδόμετρο Krebs-Storrmeter

B. Πυκνότητα

Η πυκνότητα αποτελεί μια καθοριστική ιδιότητα που η μέτρηση της διασφαλίζει την επιτυχημένη σύνθεση του χρώματος και πραγματοποιείται κατά τον ποιοτικό έλεγχο στη διάρκεια της παραγωγής των χρωμάτων. Σε περίπτωση που η τιμή της αποκλείει από την προδιαγραφόμενη, ο έλεγχος συνδυάζεται με άλλες ιδιότητες του χρώματος και δίνεται προσοχή στον τρόπο διεξαγωγής της δειγματοληψίας και της ανάδευσης αυτού (Ροκοτάς, 2001).

Γ. Βαθμός λειοτρίβησης

Για να επιτευχθεί σωστά η διασπορά σε έναν υγρό φορέα, το σύνολο των στερεών υλικών λειοτριβείται προς λεπτότερα σωματίδια. Οι φυσικές ιδιότητες του τελικού υλικού, έχουν σχέση με τον βαθμό διασποράς και όχι αποκλειστικά από το μέγεθος των σωματιδίων. Για την αξιολόγηση του βαθμού λειοτρίβησης χρησιμοποιούνται κατάλληλες πλάκες (Ροκοτάς, 2001; ΒΥΚ, 2012; Τρομπέτα, 2013).

3.2 Ιδιότητες ξηρού χρώματος

Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται οι μηχανικές, οι οπτικές ιδιότητες αλλά και οι χημικές αντοχές, καθώς και οι αντοχές στη γήρανση των χρωμάτων. Οι ιδιότητες αυτές ελέγχονται μετά την πλήρη ξήρανση στον στεγνό υμένα του χρώματος και μάλιστα συνήθως εικοσιτέσσερις ώρες μετά την εφαρμογή των υγρών χρωμάτων (Ντάφλου, 2012).

A. Στιλπνότητα

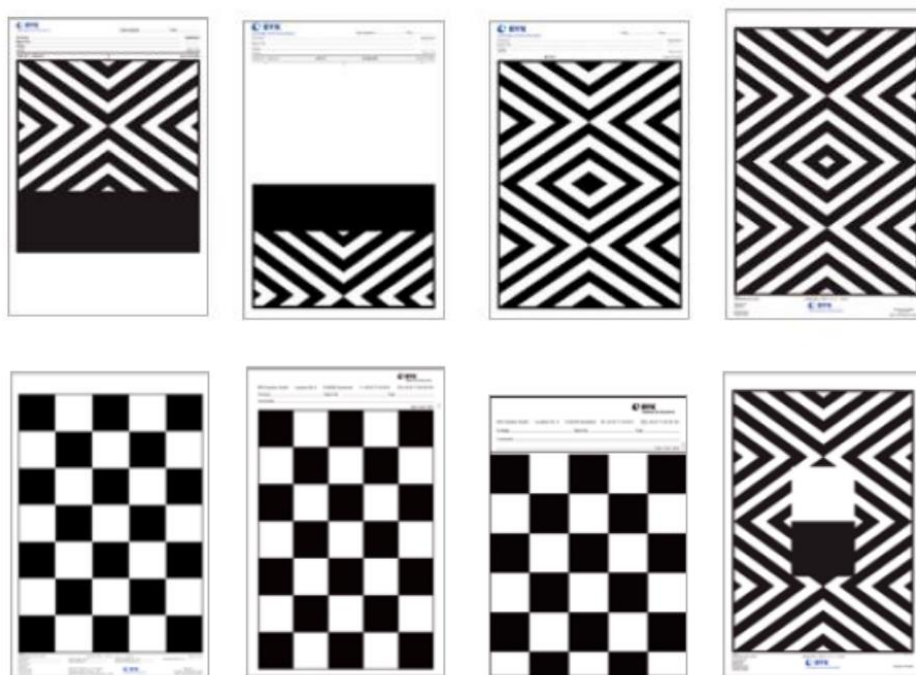
Η μέτρηση της πραγματοποιείται εύκολα με τη χρήση ενός στιλπνομέτρου. Μια δέσμη φωτός αποστέλλεται στο δοκίμιο μέσω μια πρότυπης πηγής φωτισμού που διαθέτει το στιλπνόμετρο και μάλιστα υπό ορισμένη γωνία πρόσπτωσης. Ταυτοχρόνως ένα φωτοκύτταρο προσλαμβάνει από το δοκίμιο το ανακλώμενο φως με την ίδια γωνία. Τις περισσότερες φορές γίνεται χρήση στιλπνομέτρου με γωνίες πρόσπτωσης και παρατήρησης 60°.

B. Καλυπτική ικανότητα

Για τον υπολογισμό της καλυπτικής ικανότητας χρησιμοποιούνται αρκετές μέθοδοι. Οι επικρατέστερες περιλαμβάνουν την εφαρμογή ενός υμένα χρώματος σε καθορισμένο πάχος πάνω σε κατάλληλο πολυεστερικό φύλλο είτε σε μια ειδική ασπρόμαυρη κάρτα. Κατόπιν της ξήρανσης του υμένα προσδιορίζεται με κατάλληλο όργανο ο λόγος αντίθεσης ή ο λόγος ανακλαστικότητας του φωτός από το λευκό προς το μαύρο μέρος της κάρτας (Ροκοτάς, 2001; Τρομπέτα, 2013).

Γ. Λευκότητα

Στα λευκά χρώματα υπολογίζεται η λευκότητα, με βάση το πρότυπο ΕΛΟΤ 849, με τη χρήση ενός χρωματομέτρου, αφού μετρηθεί η ανακλαστικότητα του ξηρού υμένα του χρώματος με δύο διαφορετικά πρότυπα φίλτρα, πράσινο και μπλε. Η μαθηματική σχέση μέσω της οποίας πραγματοποιείται ο υπολογισμός της λευκότητας είναι: $WI=4B-3G$, όπου B είναι η ανακλαστικότητα με το μπλε φίλτρο (z κατά CIE) και G η ανακλαστικότητα με το πράσινο φίλτρο (y κατά CIE) (Ροκοτάς, 2001).



Εικόνα 10. Κάρτες μέτρησης καλυπτικής ικανότητας

Δ. Απόχρωση

Πλήθος μεθόδων αξιοποιούνται για να επιτευχθεί ο καθορισμός και η μέτρηση του χρώματος. Δύο είναι οι κύριες κατηγορίες, αυτές που πραγματοποιούνται εμπειρικά με γυμνό οφθαλμό και αυτές που αξιοποιούν χρωματόμετρα. Για την πρώτη περίπτωση απαιτείται η ύπαρξη δείγματος και προτύπου σε κατάλληλο χώρο με συγκεκριμένο φωτισμό. Το σύστημα L*a*b κατά CIE είναι το σύστημα που χρησιμοποιείται για την μέτρηση του χρώματος με χρωματόμετρα και την αξιολόγηση του με αντικειμενικό τρόπο (Ροκοτάς, 2001).

Ε. Σκληρότητα

Χάραξη με πρότυπα μολύβια

Μέσω μολυβιών κατάλληλης σκληρότητας H-6H, HB, F-6F χαράσσεται ο υμένας του χρώματος, ενώ η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται ως εύκολη και απλή.

Δοκιμή χάραξης

Μία ακόμα μέθοδος είναι η χάραξη με ειδική βελόνα στην οποία εφαρμόζονται διαφορετικά βάρη και μετά η βελόνα σύρεται πάνω στον υμένα. Η συσκευή μπορεί να είναι αυτόματη ή χειροκίνητη. Τα πρότυπα ΕΛΟΤ 251 και το ISO 1518 καλύπτουν την μέθοδο.

Δοκιμή αυλάκωσης κατά Buchholz

Κατά τη διάρκεια της μεθόδου εφαρμόζεται χρώμα επάνω στη συσκευή, η οποία διαθέτει αιχμηρή ακμή με μορφή τόξου κύκλου με σταθερό βάρος για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μετράται το βάρος που απαιτείται για την εισχώρηση στο χρώμα κατά μήκος της αυλάκωσης.

Δοκιμή σκληρότητας με τη μέθοδο εκκρεμούς

Συγκαταλέγεται στις πιο συνηθισμένες μεθόδους προσδιορισμού της σκληρότητας. Ένα κατάλληλο εκκρεμές στηριζόμενο πάνω στον υμένα του χρώματος, απομακρύνεται σε μια ορισμένη γωνία και αφήνεται να ταλαντωθεί. Στη συνέχεια χρονομετρείται το απαιτούμενο διάστημα για την απόσβεση των ταλαντώσεων. Η σκληρότητα του

χρώματος και ο απαιτούμενος χρόνος θεωρούνται ανάλογα μεγέθη. Μεγάλο πλήθος προτύπων καλύπτουν εκκρεμή, που λειτουργούν σε διαφορετικές συνθήκες και σχήματα, ενώ τα πιο κοινότερα αποτελούν τα Koenig και Persoz που περιγράφονται στο πρότυπο ΕΛΟΤ 453 (Ροκοτάς, 2001).

ΣΤ. Ελαστικότητα / Ευκαμψία

Η ιδιότητα αυτή είναι είναι το αντίθετο της σκληρότητας. Εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι ελέγχου, που η καθεμιά αναπαριστά κάποια από τις παραμορφώσεις που αναμένεται να δεχθεί ο υμένας του χρώματος κατά την πραγματική χρήση του.

Ευκαμψία γύρω από άξονα

Ένα δοκίμιο, με το χρώμα που μελετάται, λυγίζει γύρω από σταθερό κωνικό ή κυλινδρικό άξονα και αξιολογείται η διάμετρος όπου παρατηρείται ρήξη του υμένα.

Κοίλανση (Cupping)

Στη διάρκεια της μεθόδου αυτής, εξασκείται πίεση σε δοκίμιο, που φέρει το χρώμα που μελετάται, μια ειδική συσκευή προκειμένου να υφίσταται σταδιακά παραμόρφωση και στη συνέχεια εξετάζεται σε ποια χρονική στιγμή θα προκληθεί αποκοπή του υμένα, σε συγκεκριμένο βάθος διείδυσης της συσκευής.

Μέθοδος με την πτώση βάρους

Η μέθοδος αυτή είναι ανάλογη της κοίλανσης αλλά πραγματοποιείται με πτώση ενός βάρους πάνω στο δοκίμιο. Η πτώση του βάρους πραγματοποιείται απότομα και μπορεί να γίνει από την μπροστινή είτε από την πίσω πλευρά του δοκιμίου. Τα πρότυπα που την καλύπτουν είναι τα ΕΛΟΤ 1025 και ISO 6272 (Ροκοτάς, 2001).

Ζ. Πρόσφυση

Η πρόσφυση καθορίζεται από την προετοιμασία, το είδος του δοκιμίου, τα πιθανά παλαιότερα στρώματα χρώματος, και φυσικά από την ποιότητα του χρώματος που μελετάται. Συνήθως για την μελέτη της πρόσφυσης συνδυάζονται, επίσης, η μέθοδος της αποκόλλησης και η μέθοδος της σταυροειδούς εγκοπής. Στην πρώτη μέθοδο (ISO

4623) γίνεται επικόλληση της κεφαλής της συσκευής μέτρησης πάνω στον υμένα, ενώ στην δεύτερη (ISO 2409) χαράσσονται, πάνω στον υμένα με κατάλληλο όργανο, μια σειρά από παράλληλες γραμμές σε σταθερή απόσταση μεταξύ τους και έπειτα μια δεύτερη σειρά γραμμών κάθετων στην πρώτη. Τελικά, καταγράφονται τα αποτελέσματα και οι παρατηρήσεις (Ντάφλου, 2012; Ροκοτάς, 2001).

H. Αντοχή στην τριβή

Κάτω από καθορισμένες συνθήκες εφαρμόζεται σε ένα δοκίμιο ένα λεπτό στρώμα χρώματος και μετά την ξήρανση και ενδεχομένως τη γήρανση του, ελέγχεται με κατάλληλη συσκευή η αντοχή στην τριβή. Η συσκευή φέρει βούρτσες, οι οποίες τρίβουν τον υμένα με νερό ή σε συνδυασμό με σαπυνοδιάλυμα. Υπολογίζονται οι κύκλοι που απαιτούνται μέχρι να παρατηρηθεί φθορά του υμένα. Με βάση την πρότυπη μέθοδο ISO 7784 και ΕΛΟΤ 1047, εφαρμόζεται μια συσκευή με δύο τροχούς, στους οποίους έχουν επικολληθεί σμυριδόχαρτα και υπολογίζεται η απώλεια βάρους του χρώματος κατά την περιστροφή των τροχών πάνω στα δοκίμια για συγκεκριμένο χρόνο (Ροκοτάς, 2001).

Θ. Μορφολογία της επιφάνειας

Η καθαρότητα της επιφάνειας του υμένα από οποιοδήποτε είδος ανωμαλίας και η κανονικότητα της αποτελούν μερικά από τα πρωταρχικά θέματα, που μελετώνται σε ένα χρώμα. Μακροσκοπικά γίνεται ο έλεγχος με γυμνό οφθαλμό (Ροκοτάς, 2001).

I. Χημικές αντοχές

Συνήθως εξετάζονται οι αντοχές στις εξής συνθήκες (Ροκοτάς, 2001):

- Αντοχή στην εμβάπτιση σε νερό ή άλλα υγρά
- Αντοχή στη διέλευση υδρατμών
- Αντοχή στην ατμόσφαιρα του διοξειδίου του θείου
- Αντοχή στην αλατονέφωση
- Αντοχή στα καυσαέρια
- Αντοχή στην υγρασία και τη συμπύκνωση

- Αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία
- Αντοχή στο φως (όπως φυσικό, υπεριώδες, κά.)

3.3 Μεθοδολογία για την αξιολόγηση και τον ποιοτικό έλεγχο δοκιμών που επιστρώθηκαν με υφαλοχρώματα και εκτέθηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον σε στατικές συνθήκες

A. Παχυμέτρηση: Λαμβάνοντας υπόψη ότι η απόδοση και η συμπεριφορά της επικάλυψης καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το πάχος της επικάλυψης, η επικάλυψη οφείλει να έχει ένα ορισμένο πάχος και να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη, ανάλογα με τις ανάγκες της εφαρμογής σύμφωνα με τα πρότυπα που ακολουθούνται. Για να πραγματοποιηθεί ο υπολογισμός του πάχους χρειάζεται να έχει σχηματιστεί και σφραγιστεί εντελώς η εφαρμοζόμενη επικάλυψη, οπότε στη συνέχεια, πραγματοποιούνται κατάλληλες μετρήσεις με τη χρήση διαφορετικών οργάνων, που υπάγονται σε διαφορετικές αρχές λειτουργίας (Καρύδης 2002). Στην πράξη -επειδή δεν υπάρχουν συγκεκριμένα πρότυπα- πραγματοποιούνται δυναμικές δοκιμές στις οποίες καταγράφεται ο ρυθμός της μείωσης πάχους της επίστρωσης των υφαλοχρωμάτων ως προς την ταχύτητα με την οποία κινείται στο σκάφος. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται ανά τακτά χρονικά διαστήματα (όπως για παράδειγμα ανά μήνα) και καταγράφεται η θερμοκρασία του νερού.

B. Εκτίμηση της μορφολογίας της επιφάνειας: Ο έλεγχος της μορφολογίας της επιφάνειας συνηθίζεται να γίνεται πρωτίστως μέσω παρατήρησης με γυμνό μάτι ή μέσω φωτογραφίας (εικόνας) δοκιμών σε φυσικό μέγεθος και έπειτα μέσω μικροσκοπίου σε ιδανική μεγέθυνση (για παράδειγμα X50, X100). Για την ποσοτική καταγραφή των αποτελεσμάτων, γίνεται μέτρηση του % ποσοστού της επιφάνειας, που έχει επιστρωθεί από μικροοργανισμούς. Τα αποτελέσματα προκύπτουν μετά από μια σειρά διαφορετικών χρονικών εκθέσεων των δοκιμών στο θαλάσσιο περιβάλλον και την εξέταση του ρυθμού ανάπτυξης αυτών των μικροοργανισμών στις συγκεκριμένες συνθήκες που μελετώνται (Παπαθανασίου, 2020).

Γ. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι ανάλυσης: Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι αξιοποιούνται για τον πιο πλήρη έλεγχο των οργανικών επικαλύψεων, διότι αποδίδουν με αμεσότητα και ακρίβεια ποσοτικά αποτελέσματα, που σχετίζονται με τις ιδιότητες των οργανικών επιστρωμάτων και του μεταλλικού υποστρώματος. Παρέχουν πληροφορίες που σχετίζονται με τις ιδιότητες και την ακεραιότητα του υμένα της επίστρωσης, τον ρυθμό και τον μηχανισμό διάβρωσης των μεταλλικών υποστρωμάτων στα οποία έχουν εφαρμοστεί, πολύ πριν αυτά γίνουν ορατά σε μακροσκοπικό επίπεδο (Κουλουμπή, 2010; Σολομωνίδης, 2014). Δύο σημαντικές μη καταστρεπτικές μέθοδοι που συνεισφέρουν στην εξέταση των οργανικών επιστρώσεων αποτελούν η μέθοδος ανάλυσης ηλεκτροχημικού θορύβου (ENM) και η μέθοδος της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), οι οποίες χρειάζονται εξειδικευμένο εξοπλισμό και έμπειρους χειριστές (Παπαθανασίου, 2020).

Κεφάλαιο 4°. Προετοιμασία μεταλλικών επιφανειών, τρόποι εφαρμογής και αστοχίες κατά την εφαρμογή επιστρώσεων και υφαλοχρωμάτων

4.1 Γενικά

Για να υπάρξει αποτελεσματική εφαρμογή ενός συστήματος επικάλυψης ουσιαστικό παράγοντα αποτελεί η προετοιμασία της μεταλλικής επιφάνειας. Η σωστή προετοιμασία στοχεύει στην απαλοιφή των ακαθαρσιών και στην προσαύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας επιτυγχάνοντας με αυτόν τον τρόπο την σημαντική πρόσφυση αυτής με το σύστημα επικάλυψης (Καμπέρη, 2004; Καρύδης, 2002; Τσουλάκος, 2013).

Οι σημαντικότερες μέθοδοι προετοιμασίας των χαλύβδινων επιφανειών είναι οι παρακάτω:

- Απολίπανση
- Μηχανικός καθαρισμός
- Καθαρισμός με ψηγματοβολή
- Καθαρισμός με φλόγα
- Χημικός καθαρισμός – Εμβάπτιση σε οξέα

4.2 Προετοιμασία και διαμόρφωση της κατάλληλης τραχύτητας της μεταλλικής επιφάνειας πριν τη βαφή

Η σωστή προετοιμασία της επιφάνειας παίζει σημαντικό ρόλο για την διάρκεια ζωής της επιφάνειας όταν πρόκειται να επικαλυφθεί. Αρχικά, η προετοιμασία περιλαμβάνει την αφαίρεση της σκουριάς και της καλαμίνας, του λίπους, των διαλυτών αλάτων ή κάθε άλλου τύπου ακαθαρσίας, καθώς είναι πιθανό να ενεργοποιήσουν τη διάβρωση. Επιπρόσθετα απαιτείται εκτράχυνση της επιφάνειας, με σκοπό να διαμορφωθεί η κατάλληλη μορφολογία που θα εξασφαλίσει την επιθυμητή πρόσφυση του συστήματος βαφής. Στη συνέχεια, αναφέρονται περιληπτικά οι κυριότερες μέθοδοι προετοιμασίας

της μεταλλικής επιφάνειας πριν τη βαφή (Καρύδης, 2002; Τσουλάκος, 2013; Painting Inspection Grade 3/2, 2004; Demirel, 2013; Taylan, 2009; Καραφύλλας, 2018):

Απολίπανση (degreasing)

Έχει ως σκοπό την απομάκρυνση των λαδιών και των λιπαρών υλών από τις επιφάνειες. Αρχικά αυτό επιτυγχάνεται με απόξεση και έπειτα με τη βοήθεια οργανικών διαλυτών ή κάποιας αλκαλικής ουσίας με ικανότητα διάλυσης των λιπαρών ουσιών.

Απομάκρυνση της καλαμίνας με έκθεση στο εξωτερικό περιβάλλον

Διάφορες μέθοδοι εφαρμόζονται, με κυριότερη τη μέθοδο σε ανοιχτό περιβάλλον. Όταν πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια συναρμολόγησης των ελασμάτων και ανέγερσης του πλοίου ονομάζεται "δόμηση στη σκουριά".

Μηχανικός καθαρισμός

Η τεχνική αυτή επιτυγχάνει απομάκρυνση σημαντικής ποσότητας μετάλλου από την επιφάνεια, η οποία μετατρέπεται σε λεία και στιλπνή. Επιπρόσθετα παράλληλα με το μέταλλο επιτυγχάνεται και απομάκρυνση σημαντικού ποσοστού ακαθαρσιών, οι οποίες έχουν προκύψει σε προηγούμενα στάδια.

Καθαρισμός με ψηγματοβολή (abrasives)

Πριν την εφαρμογή της μεθόδου, γίνεται απολίπανση της επιφάνειας, αφαίρεση της καλαμίνας και των κατάλοιπων από τις συγκολλήσεις ή των ακαθαρσιών προκειμένου να επιτευχθεί μια λεία επιφάνεια. Στη συνέχεια, η επιφάνεια ελευθερώνεται από την σκόνη και το πρώτο στρώμα βαφής εφαρμόζεται άμεσα.

Καθαρισμός με φλόγα (flame cleaning)

Με τη μέθοδο αυτή, η εφαρμογή φλόγας οξυγόνου- ασετυλίνης επάνω στη χαλύβδινη επιφάνεια προκαλεί θερμική διαστολή ανάμεσα στην επιφάνεια και την καλαμίνα ή σκουριά, επιφέρει την δημιουργία ρηγματώσεων και τελικά την απώλεια χάλυβα. Η ταχύτητα της φλόγας μπορεί να κυμαίνεται από 1 έως 5 m/min ανάλογα με την επιφάνεια και την κατάσταση στην οποία βρίσκεται η επιφάνεια. Η αναλογία ασετυλίνης

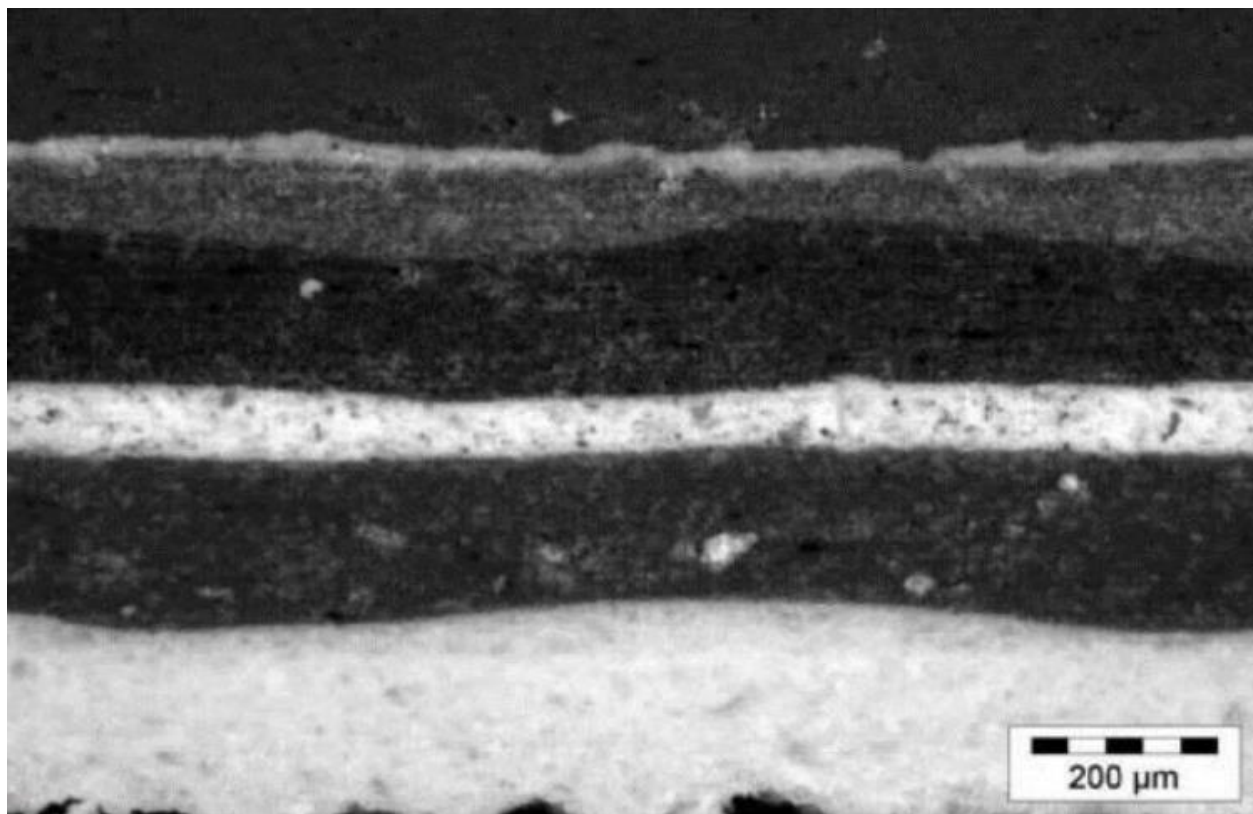
και οξυγόνου θα πρέπει να είναι κατάλληλη για να αποτρέπει την εναπόθεση αιθάλης στα ελάσματα. Πριν τον καθαρισμό με φλόγα απαιτείται να έχει ήδη γίνει απόξεση για την απομάκρυνση της σκουριάς και αμέσως μετά τον καθαρισμό, είναι απαραίτητο να περαστεί όλη η επιφάνεια με μηχανική συρματοβουρτσα.

Καθαρισμός με εμβάπτιση σε οξέα (pickling)

Σε αυτή την περίπτωση, η αφαίρεση της καλαμίνας και της σκουριάς επιτυγχάνεται μέσω της εμβάπτισης των επιφανειών σε θερμό λουτρό οξέων. Η επιπλέον προσθήκη αναστολέων στο λουτρό βοηθά στο να αποφευχθεί η προσβολή του μετάλλου από το οξύ. Είναι απαραίτητο να προηγηθεί η απολίπανση της επιφάνειας σε θερμό λουτρό αλλά και ο καθαρισμός από τη σκόνη. Μετά την εφαρμογή της μεθόδου, ο χάλυβας ξεπλένεται με καθαρό νερό προκειμένου να αφαιρεθούν τα υπολείμματα του οξέος. Σε αντίθετη περίπτωση, αυξάνονται οι πιθανότητες αστοχίας στο σύστημα βαφής καθώς δημιουργούνται φλύκταινες. Μετά την έκπλυση, ακολουθεί η παθητικοποίηση του χάλυβα σε θερμό διάλυμα φωσφορικού οξέος.

4.3 Μέθοδοι εφαρμογής επιστρώσεων και υφαλοχρωμάτων

Με κριτήριο το χρώμα, την επιφάνεια και τις συνθήκες, επιλέγεται ο πιο κατάλληλος ανάμεσα στους συνήθεις τρόπους εφαρμογής, που είναι οι εξής: ρολό, ψεκασμός (σπρέι ή εκνέφωση) και πινέλο (Καρύδης, 2002; Τσουλάκος, 2013; Painting Inspection Grade 3/2, 2004; Demirel, 2013; Taylan, 2009; Καραφύλλας, 2018). Γενικά, η εφαρμογή με το πινέλο ή το ρολό είναι δαπανηρή και απαιτεί παράλληλα αρκετό χρόνο και μόχθο, ειδικά στην περίπτωση όπου υπάρχουν ογκώδεις επιφάνειες. Η χρήση του πινέλου δεν παρέχει μεγάλη ομοιομορφία, αλλά χρησιμοποιείται σε περιοχές με δύσκολη γεωμετρία (γωνίες, αιχμές) ή εκεί όπου απαγορεύεται η βαφή με ψεκασμό λόγω ανεπάρκειας εξαερισμού. Σε επιφάνειες μεγαλύτερων διαστάσεων εφαρμόζεται η μέθοδος ψεκασμού, η οποία είναι πιο γρήγορη, αλλά απαιτεί κατάλληλο εξοπλισμό και συνθήκες εργασίας, αλλά εξασφαλίζει παράλληλα αυξημένη ομοιομορφία και μικρότερες δαπάνες σε υλικά.



Εικόνα 11. Εικόνα από κάθετη τομή από βαφή πολλαπλής επικάλυψης σε γάστρα πλοίου

Στη συνέχεια, αναφέρονται οι σπουδαιότεροι τρόποι εφαρμογής υφαλοχρωμάτων:

A. Πινέλο ή ρολό

Η μέθοδος αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί αρκετά κοπιαστική και διαρκεί μεγάλο χρονικό διάστημα. Σύμφωνα με αυτή, το χρώμα εισέρχεται πιο αποτελεσματικά στους πόρους και στις κοιλότητες της μεταλλικής επιφάνειας, συγκριτικά με άλλες μεθόδους βαφής. Όσον αφορά με το πάχος της επίστρωσης δεν εξασφαλίζεται ομοιομορφία, μολονότι το αποτέλεσμα της εφαρμογής καθορίζεται από τον εκάστοτε τεχνικό. Η μέθοδος θεωρείται βέλτιστη για μικρές επιφάνειες, ωστόσο εφαρμόζεται και σε μεγάλες επιφάνειες με απαιτητική γεωμετρία (αιχμηρά άκρα, ραφές συγκόλλησης, γωνίες). Επιπρόσθετα χρησιμοποιείται σε χώρους, όπου η βαφή με εκνέφωση δεν επιτρέπεται ή σε περιπτώσεις όπου ο εξαερισμός είναι ανεπαρκής.

B. Ψεκασμός (Εκνέφωση)

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται με ή χωρίς τη χρήση αέρα ή επιπλέον θέρμανση και χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο σε βιομηχανική κλίμακα. Είναι πιο γρήγορη και το βασικό προτέρημα της σε σύγκριση με τη βαφή με πινέλο ή ρολό, αποτελεί το γεγονός ότι οι μεγάλες επιφάνειες επικαλύπτονται σύντομα και ομοιόμορφα. Αρνητικό στοιχείο της αποτελεί το γεγονός ότι ανάλογα με το μέγεθος και τη γεωμετρία των μεταλλικών επιφανειών, την ένταση του ανέμου που τυχόν πνέει στο χώρο βαφής, την πίεση ψεκασμού, τα χαρακτηριστικά του επικαλυπτικού υλικού και την απόσταση του ακροφυσίου (άκρο σωλήνα όπου γίνεται η πίεση ρευστού) από την επιφάνεια μπορούν να προκύψουν απώλειες υλικού και ανομοιομορφία στην εφαρμογή, αλλά και πάλι το αποτέλεσμα εξαρτάται από την πείρα του τεχνικού. Βασικό στοιχείο θεωρείται η χορήγηση της αναγκαίας ποσότητας αέρα, γιατί διαφορετικά μπορεί να προκληθεί υπερβολική κατανάλωση επικαλυπτικού υλικού αλλά και προβλήματα στην ομοιομορφία της επίστρωσης. Συνήθως η απόσταση ανάμεσα στο πιστόλι εφαρμογής και την επιφάνεια είναι 15-20 cm και η πίεση ψεκασμού είναι 2,8-5,6 kg/cm². Η θερμή εκνέφωση και η εκνέφωση χωρίς την παρουσία αέρα παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα και παράγουν παχύτερες επιστρώσεις (Καρύδης, 2002).

Γ. Υποθαλάσσια εφαρμογή υφαλοχρωμάτων

Η υποθαλάσσια εφαρμογή αποτελεί μία ασυνήθιστη διαδικασία, αλλά απαραίτητη σε ορισμένες περιπτώσεις. Αρχικά η περιοχή που έχει δαβρωθεί καθαρίζεται με ξύστρες, με πίδακες νερού ή λειαντικές υποβρύχιες κεφαλές εκτόξευσης, διαδικασία που είναι παρόμοια με οποιαδήποτε κανονική εφαρμογή καθαρισμού. Στη συνέχεια, κατάλληλη μηχανή που στηρίζεται σε μια πλωτή πλατφόρμα ή προβλήτα και σωλήνας ανάμειξης του υλικού συνδέεται με κατάλληλη κεφαλή εφαρμογής. Το υλικό εξωθείται μέσω της κεφαλής και εφαρμόζεται στο υπόστρωμα από εκπαιδευμένο δύτη, κι έτσι το νερό απομακρύνεται από την επιφάνεια και το υπόστρωμα επικαλύπτεται ομοιόμορφα. Η εργασία αυτή εφαρμόζεται σε σωλήνες, δεξαμενές και παρόμοιες υποβρύχιες κατασκευές, πραγματοποιείται σε βάθος έως 20 μέτρων και περιορίζεται αποκλειστικά και μόνο από τον χρόνο κατάδυσης και τις συνθήκες φωτός (CoverCat underwater application of Solvent free Epoxy).



Εικόνα 12. Υποθαλάσσιος καθαρισμός του υποστρώματος



Εικόνα 13. Υποθαλάσσιος καθαρισμός του υποστρώματος



Εικόνα 14. Υποθαλάσσια εφαρμογή βαφής

4.4 Συνθήκες εφαρμογής επιστρώσεων και υφαλοχρωμάτων

Παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα των επικαλύψεων είναι η ατμοσφαιρική υγρασία και η θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως εξηγείται παρακάτω:

A. Υγρασία ατμόσφαιρας

Σε περίπτωση που υφίσταται υψηλή ατμοσφαιρική ρύπανση, ο κίνδυνος συμπύκνωσης και εγκλωβισμού των υδρατμών στην επιφάνεια που επικαλύπτεται είναι μεγάλος. Τότε προκαλείται πρόωμη διάβρωση του χάλυβα, περιορισμένη προσκόλληση (βαθμός πρόσφυσης) της επικάλυψης στην επιφάνεια, υποβάθμιση των ιδιοτήτων του επικαλυπτικού, εμφάνιση φυσαλίδων και εντέλει ρήξη και απομάκρυνση της επικάλυψης.

Η υγρασία του αέρα συσχετίζεται με τη σχετική υγρασία, που αντιστοιχεί στον λόγο της ποσότητας των υδρατμών, που εμπεριέχονται σε ένα καθορισμένο όγκο αέρα κάτω από

καθορισμένη θερμοκρασία προς τη μέγιστη ποσότητα υδρατμών, που μπορεί να περιέχει στην ίδια θερμοκρασία ο ίδιος όγκος αέρα. Αναφέρεται ως ποσοστό % και παρουσιάζει τιμές από 50% έως 90%. Η θερμοκρασία στην οποία ο αέρας έχει κορεστεί, οπότε το νερό αρχίζει να συμπυκνώνεται, χαρακτηρίζεται ως «σημείο δρόσου». Για να υπάρξει συμπύκνωση απαιτείται ελάχιστη πτώση της θερμοκρασίας όταν επικρατούν συνθήκες υψηλής υγρασίας. Έτσι, παρατηρείται ότι το φαινόμενο είναι πολύ έντονο σε περιπτώσεις όπου ο καιρός μεταβάλλεται έντονα, οπότε πριν την εφαρμογή της βαφής είναι απαραίτητη η εξέταση των καιρικών συνθηκών. Οι γενικές αρχές που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, επίσης, είναι:

- 1) Στις περιπτώσεις όπου η σχετική υγρασία ξεπερνά το ποσοστό του 85%, η βαφή δεν πρέπει να εφαρμοστεί.
- 2) Η πραγματοποίηση της βαφής επιτρέπεται μόνο όταν η θερμοκρασία της μεταλλικής επιφάνειας είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία δρόσου κατά δύο - τρεις °C.
- 3) Η χρήση της βαφής σε ανοιχτό περιβάλλον θα πρέπει να αποφεύγεται όταν υπάρχει βροχή, πάγος, ομίχλη, χιόνι ή συνθήκες μολυσμένης ατμόσφαιρας.

B. Θερμοκρασία περιβάλλοντος

Σε περίπτωση όπου η βαφή πραγματοποιείται σε θερμό περιβάλλον, δημιουργούνται πορώδεις και ανομοιογενείς επικαλύψεις με ανώμαλη επιφάνεια. Επομένως, η θερμοκρασία στην οποία μπορεί να πραγματοποιείται η βαφή πρέπει να βρίσκεται κάτω από τους 30°C. Επιπλέον, δεν επιτρέπεται να πραγματοποιούνται βαφές χαλύβδινων επιφανειών, όταν αυτές έρχονται σε επαφή με την ηλιακή ακτινοβολία. Οι πάρα πολύ χαμηλές θερμοκρασίες κάνουν το επικαλυπτικό υλικό αρκετά πυκνό, και προκαλείται μια αδύνατη ή υπερβολικά δύσκολη εφαρμογή της επίστρωσης. Τα βέλτιστα αποτελέσματα μπορούν να εξασφαλιστούν μέσω της προσθήκης διαλυτικού, ωστόσο η ποσότητα αυτή δεν επιτρέπεται να ξεπερνά το 5%, καθώς υπάρχει σοβαρός κίνδυνος αλλοίωσης των ιδιοτήτων της επικάλυψης.

Κατά κανόνα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω και να μην πραγματοποιείται βαφή:

- Σε χαμηλότερες των 10°C στην περίπτωση εποξειδικών επικαλύψεων.
- Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 5°C στην περίπτωση επικαλύψεων πολυουρεθάνης.
- Απαγορεύεται η βαφή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες του 1°C , καθώς η ενδεχόμενη παρουσία πάγου στους πόρους της χαλύβδινης επιφάνειας, μπορεί να οδηγήσει στην ελάττωση της πρόσφυσης του επιστρώματος και αντίστοιχα σε μειωμένη προστασία έναντι της διάβρωσης (Καρύδης, 2002).

4.5 Αστοχίες - Ελαττώματα επιστρώσεων και υφαλοχρωμάτων

A. Προβλήματα και αστοχίες κατά την εφαρμογή

Ο λόγος για τον οποίο προκύπτουν πολυάριθμα προβλήματα κατά τη διάρκεια της εφαρμογής των υφαλοχρωμάτων αποτελεί η πρακτική ή λανθασμένη μεθοδολογία. Μεγάλη επίδραση στο τελικό προϊόν μπορεί να έχουν επίσης ο εξοπλισμός και η πιθανή ελλιπής συντήρηση του, οι αντίξοες καιρικές συνθήκες και τέλος, η συμμετοχή στην εργασία εφαρμογής μη εξειδικευμένων βαφένων (ΤΕΕ, tee.gr).

Χονδροί κόκκοι από κατάλοιπα και σκόνη

Η απομάκρυνση της σκόνης και των καταλοίπων από την προετοιμασία της επιφάνειας θα πρέπει να πραγματοποιείται εγκαίρως και οπωσδήποτε πριν από την εφαρμογή της βαφής, καθώς υπάρχει ο κίνδυνος εγκλωβισμού τους στην βαμμένη επιφάνεια υποβαθμίζοντας κατά συνέπεια την εμφάνιση και την απόδοση του συστήματος.

Δάκρυσμα ή “τρέξιμο” – Sagging

Το δάκρυσμα μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους, όπως:

- Η εφαρμογή της επίστρωσης πραγματοποιείται σε παχύτερο στρώμα από αυτό που προτείνεται από τον κατασκευαστή.

- Το βερνίκι περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα αραιωτικού από τα αποδεκτά όρια.
- Το πινέλο δεν στραγγίζεται επαρκώς και μεταφέρει υπερβολική ποσότητα υλικού κατά τη βαφή.
- Κατά την διάρκεια της εφαρμογής το πιστόλι βαφής χρησιμοποιείται πλησιέστερα στην επιφάνεια από ότι χρειάζεται.

Το υπόστρωμα μπορεί να αποκαλυφθεί έπειτα από την πλήρη αντίδραση (σχηματισμός ξηρού υμένα) και να εμφανίσει ρωγμές. Σε περίπτωση που διαπιστωθεί ότι το υλικό βαφής «τρέχει» κατά την εφαρμογή του, θα πρέπει να επιδιορθωθεί πριν το στέγνωμα, διαφορετικά, μετά από αυτό, θα πρέπει να αφαιρεθεί και να εφαρμοστεί από την αρχή.

Σημάδια πινέλου (Brush Marks)

Έτσι χαρακτηρίζονται οι ατέλειες, που δημιουργεί το πινέλο όταν αφήνει γραμμές στη μεταλλική επιφάνεια. Σε περίπτωση που η συνταγή του βερνικιού δεν είναι η κατάλληλη, εάν έχει αραιωθεί υπερβολικά ή με ακατάλληλο διαλυτικό ή εάν ο τεχνίτης δεν διαθέτει την απαραίτητη εμπειρία, τότε το βερνίκι ενδέχεται να μην στρώνει ικανοποιητικά και τα σημάδια του πινέλου να είναι εμφανή.

Κρατήρες, τρύπες και πόροι

Μία από τις πιο συνηθισμένες αιτίες δημιουργίας των παραπάνω ατελειών αποτελεί η εσφαλμένη τεχνική κατά την εφαρμογή, όπως μεγάλο πάχος επίστρωσης, υψηλός εξαερισμός ή αέρας, υψηλή πίεση αέρα κατά την εφαρμογή με πιστόλι ή μεγάλη απόσταση εφαρμογής. Στη διάρκεια της εφαρμογής μεγάλου πάχους υπάρχει ο κίνδυνος να εγκλωβιστεί αέρας στο βερνίκι, που κατά την απομάκρυνσή του αργότερα - στο στάδιο της αντίδρασης- δημιουργεί ανεπιθύμητα φαινόμενα στο τελικό αποτέλεσμα.

Ανεπαρκές πάχος βαφής

Το φαινόμενο είναι κατά κύριο λόγο αποτέλεσμα εσφαλμένης εφαρμογής της βαφής. Ακόμα μπορεί να προκύψει λόγω παρουσίας μεγάλης ποσότητας διαλύτη στο υλικό επίστρωσης, αν και γενικά, τις περισσότερες φορές παρατηρείται ότι η εφαρμογή με ρόλο ή πινέλο επιφέρει μικρότερο πάχος βαφής από ότι η εφαρμογή με πιστόλι. Τα σημεία με μικρότερο πάχος βαφής συνήθως επιτρέπεται να περαστούν ξανά αν δεν

έχουν ξεπεραστεί τα χρονικά περιθώρια που σημειώνονται στο τεχνικό φυλλάδιο του κατασκευαστή.

Υπερβολικό πάχος βαφής

Το φαινόμενο ενδέχεται να επιδράσει δυσμενώς στην απόδοση του βερνικιού καθιστώντας την εργασία ακόμα και ασύμφορη οικονομικά. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της περίπτωσης είναι οι ρωγμές, οι κρατήρες, οι οπές, το δάκρυσμα και ο εγκλωβισμός του διαλύτη.

Διακοπές - ασυνέχειες

Έτσι, ονομάζονται τα σημεία εκείνα τα οποία δεν έγιναν αντιληπτά από τον βαφέα ή στα οποία εφαρμόστηκε ανεπαρκές πάχος βαφής να υπάρχει ελλιπής επικάλυψη. Αυτά τα ελαττώματα θα πρέπει να καλύπτονται πριν εφαρμοστεί η επόμενη στρώση.

Κυκλικά κενά (Fisheyes) – Κακή διαβροχή

Σε αυτή την περίπτωση, το βερνίκι δεν καταφέρνει να εμποτίσει συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας. Μπορεί να προκύψει από μόλυνση της επιφάνειας όταν υπάρχουν γράσα, λάδια, σκόνη ή σιλικόνη.

Blushing

Το φαινόμενο ενδέχεται να προκύψει πριν την πλήρη αντίδραση στεγνώματος του βερνικιού, εξαιτίας υγρασίας και συμπυκνωμάτων που τυχόν υπάρχουν στην επιφάνεια της βαφής και έχει τη μορφή λευκών σημείων στην επιφάνεια που μπορεί να παραμείνουν μετά την αντίδραση του στεγνώματος.

Blooming

Παρατηρείται θαμπή εμφάνιση. Τα εποξειδικά βερνίκια, κυρίως αυτά που αντιδρούν με αμίνες είναι εξαιρετικά επιρρεπή σε ατελή αντίδραση, σε ψυχρές συνθήκες με μεγάλη υγρασία.

Β. Προβλήματα κατά την αντίδραση ή την ξήρανση

Για το βέλτιστο αποτέλεσμα θα πρέπει να γίνεται έλεγχος των συνθηκών αντίδρασης και ξήρανσης του συστήματος.

Ζάρωμα (Wrinkling)

Παρατηρείται όταν η μεμβράνη της επίστρωσης συρρικνώνεται και δημιουργούνται ρυτίδες. Μπορεί να προκύψει σε αλκυδικά βερνίκια ή βερνίκια που έχουν βάση το λάδι, όταν εφαρμοστούν σε μεγάλο πάχος.

Γ. Προβλήματα και αστοχίες μετά την εφαρμογή

Αποχρωματισμός (Discolouration)

Παρατηρείται μεταβολή του χρώματος μετά τη βαφή. Η βασική αιτία του φαινομένου είναι η ρητίνη που αποτελεί τη βάση για το βερνίκι, καθώς κάποιες ρητίνες έχουν την τάση να κιτρινίζουν στον ήλιο.

Φλύκταινες- Φυσαλίδες (Bubbling)

Συμβαίνει εξαιτίας της παρουσίας παγιδευμένου αέρα στο επίστρωμα, οπότε σχηματίζονται φυσαλίδες. Μπορεί να οφείλονται στην ελαττωματική πρόσφυση της επίστρωσης, και εμφανίζονται άλλοτε ως ξηρές φυσαλίδες, ενώ άλλες μπορεί να περιέχουν υγρό. Το μέγεθος τους διαφοροποιείται ανάλογα με το βαθμό πρόσφυσης με το υπόστρωμα ή ανάλογα με την εσωτερική πίεση του αερίου ή υγρού μέσα στη φυσαλίδα, ενώ συνήθως έχουν το σχήμα ημισφαιρίου. Παρακάτω, αναφέρονται οι πιο συνηθισμένες περιπτώσεις, που είναι:

- Οι φυσαλίδες ανάμεσα στο σύστημα βαφής και το υπόστρωμα
- Οι φυσαλίδες που βρίσκονται ανάμεσα στις διάφορες στρώσεις του συστήματος

Η δημιουργία φυσαλίδων στο εσωτερικό της ίδιας στρώσης, μέσω εγκλωβισμένου αέρα ή διαλύτη ή και των δύο, είναι επίσης δυνατό να συμβεί.

Τα συνήθη αίτια του φαινομένου είναι:

- Η απορρόφηση της υγρασίας μέσω του υμένα προκύπτει λόγω ώσμωσης των συστατικών. Επίσης, προκύπτει από ευδιάλυτα άλατα που μολύνουν το υπόστρωμα ή την επιφάνεια που βρίσκεται μεταξύ των στρώσεων.
- Η μόλυνση της επιφάνειας που οφείλεται σε ξένα σώματα, που δυσκολεύουν την πρόσφυση (σκόνη, κεριά, λάδια) και εμφανίζεται με τη μορφή ξηρών φυσαλίδων.
- Οι διαλύτες που παραμένουν εγκλωβισμένοι στον υμένα ενδέχεται να ενισχύουν την απορρόφηση της υγρασίας και να προκαλούν την εμφάνιση φυσαλίδων, ενώ το φαινόμενο συνοδεύεται από την οσμή του οργανικού διαλύτη.

Αποφολίδωση – ξεφλούδισμα

Το φαινόμενο συνδέεται με την πρόσφυση της επίστρωσης με το υπόστρωμα. Τις περισσότερες φορές οφείλεται σε ξένα σώματα που υπάρχουν στο υπόστρωμα ή στα ενδιάμεσα στρώματα, σε ελλιπή προετοιμασία της επιφάνειας, σε υπέρβαση του απαιτούμενου χρόνου επαναβαφής ή σε κιμωλίαση. Επιπλέον, πιθανά να προκύπτει από γήρανση ή στις καιρικές συνθήκες.

Cracking

Με αυτό τον τρόπο χαρακτηρίζονται μικρές και μεγάλες ρωγμές, που δημιουργούνται πάνω στην επιφάνεια του επιστρώματος. Πρόκειται για μικροσκοπικές ρωγμές στην επιφάνεια, οι οποίες δεν διαπερνούν το σύνολο της επίστρωσης και δεν εντοπίζονται με γυμνό μάτι.

Ρηγμάτωση

Σε αυτή την περίπτωση, οι ρωγμές στο βερνίκι επεκτείνονται μέχρι το υπόστρωμα. Οι τάσεις που δημιουργούνται στην επιφάνεια της επίστρωσης είναι ανάλογες με το πάχος του υμένα και όταν γίνουν μεγαλύτερες από την εσωτερική συνοχή του βερνικιού, δημιουργούνται ρωγμές. Μπορεί να εμφανιστούν, επίσης, λόγω απότομων μεταβολών της θερμοκρασίας εξαιτίας των συστολο-διαστολών.

Κιμωλίαση (Chalking)

Σε αυτή την περίπτωση το επίστρωμα μετατρέπεται σε σκόνη στην επιφάνεια του. Προκύπτει κατά κύριο λόγο μέσω της υπεριώδους ακτινοβολίας που προέρχεται από το ηλιακό φως, οπότε σπανίως δημιουργείται σε σκιασμένες περιοχές. Σημαντικοί παράγοντες στην δημιουργία αυτού του φαινομένου αποτελούν η ατμοσφαιρική ρύπανση, το οξυγόνο και η υγρασία, καθώς επηρεάζουν και αντιδρούν με τη ρητίνη. Με αρκετά υψηλή ταχύτητα τα εποξειδικά βερνίκια μπορούν να υποστούν κιμωλίαση, ενώ φορείς που βασίζονται σε ακρυλικά και πολυουρεθάνες σπάνια εμφανίζουν κιμωλίαση.

Έλλειψη προσκόλλησης

Εάν υπάρχει έλλειψη συμβατότητας με την προς βαφή επιφάνεια εμφανίζεται κατευθείαν μετά την εφαρμογή του βερνικιού. Ωστόσο, υπάρχει περίπτωση να οφείλεται σε κακή προετοιμασία της επιφάνειας, ή στη μη τήρηση των χρονικών ορίων που συστήνεται η επαναβαφή. Αναφέρεται και ως *scaling*. Όταν υπάρχει κακή πρόσφυση μεταξύ των διαδοχικών επιστρώσεων, προκαλείται αποκόλληση μικρών ή μεγάλων τμημάτων του επιστρώματος.

Απώλεια στιλπνότητας

Εάν το βερνίκι με την πάροδο του χρόνου παρουσιάσει ιδιαίτερα μεγάλη μείωση της στιλπνότητας, αυτό μπορεί να οφείλεται στο φορέα χαμηλής ποιότητας ή τη λανθασμένη επιλογή φορέα. Αναφέρεται ως *blushing*, που αποτελεί ένα χαρακτηρισμό του θαμπού χρώματος.

Συγκόλληση

Όταν δύο βαμμένες επιφάνειες έρθουν σε επαφή, υπάρχει περίπτωση το βερνίκι της μιας να κολλήσει πάνω στην άλλη, οπότε μόλις οι επιφάνειες αποσπαστούν, τα κολλημένα βερνίκια εμφανίζουν πρόβλημα.

Ορισμένες άλλες μορφές αστοχιών που παρατηρούνται στην επιφάνεια των επιστρωμάτων είναι οι παρακάτω (Καρύδης, 2002; ΤΕΕ, tee.gr), και δίνονται με την ορολογία, με την οποία αναφέρονται διεθνώς:

- Orange Pilling: Έτσι χαρακτηρίζεται η ανώμαλη επιφάνεια του επιστρώματος που εμφανίζει την μορφή φλούδας πορτοκαλιού.
- Cissing: Σε αυτή την περίπτωση το χρώμα δεν παραμένει στην επιφάνεια ή δημιουργεί κρατήρες.
- Sagging: Καθώς το επίστρωμα ρέει στις κατακόρυφες επιφάνειες, δημιουργεί τοπικά μεγάλα πάχη ή σταγόνες.
- Lifting: Κατά την επανεβαφή προκαλείται “μάζεμα” του επιστρώματος, αποκολλήσεις ή φυσαλίδες.
- Delaying of drying time: Σε αυτή την περίπτωση το επίστρωμα δεν στεγνώνει μετά τον χρόνο που καθορίζεται από τον κατασκευαστή.
- Bleeding: Συμβαίνει όταν ένα συστατικό του υποστρώματος διαπερνά το τελικό στρώμα και το κηλιδώνει.
- Rusting: Παρατηρείται σκουριά στην εξωτερική επιφάνεια του επιστρώματος.

Κεφάλαιο 5°. Σύγχρονες ερευνητικές μελέτες αξιολόγησης υφαλοχρωμάτων

Μελέτη περίπτωσης 1.

Βασίζεται σε ερευνητική εργασία που αφορά μεθόδους ταχείας αξιολόγησης των αντιρρυπαντικών χρωμάτων για θαλάσσιες εφαρμογές «Quick test methods for marine antifouling paints», όπως δημοσιεύτηκε από τους Ilva Trentin, Vittorio Romairone, Giuseppe Marcenaro, Giorgio De Carolis, στο περιοδικό *Progressin Organic Coatings* 42 (2001) 15–19.

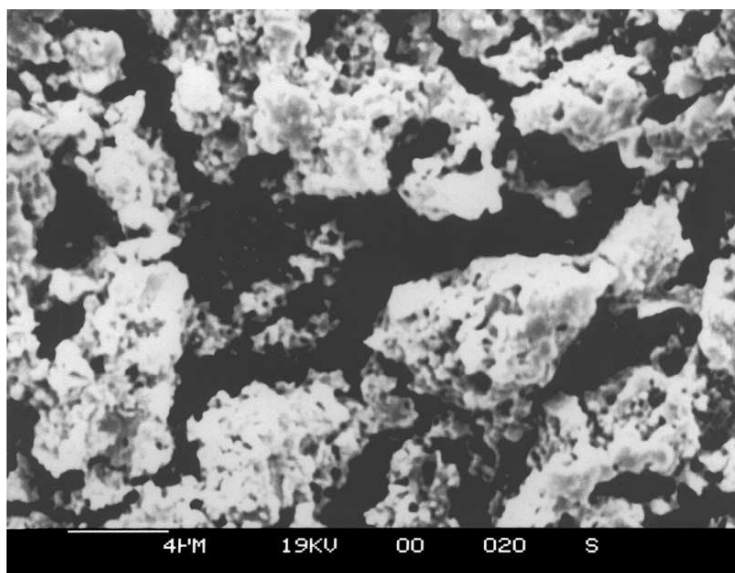
Εισαγωγή – θεωρητικό πλαίσιο

Όπως είναι γνωστό τα περισσότερα αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα για θαλάσσιες εφαρμογές περιλαμβάνουν προϊόντα που ελευθερώνουν χημικές ουσίες (κυρίως χαλκό και παράγωγά του), αποτρέποντας έτσι την προσκόλληση ρυπογόνων οργανισμών (Swain, 1999). Έχει ήδη αναφερθεί ότι ο χαλκός χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν παρέχοντας αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα, οδηγώντας σε νέες τεχνολογίες που διευκόλυναν την ανάπτυξη υφαλοχρωμάτων με τη χρήση μήτρας πολυμερούς ('vinylpolymer matrix') κατά το χρονικό διάστημα 1940 έως 1960 (Torriano, 1995). Αργότερα, στη δεκαετία του 1980 - 1990, υπό το πρίσμα των νέων αυστηρών κανονισμών και της απαγόρευσης χρήσης οργανοκασσιτερικών βιοκτόνων σε αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα ("self-polishing coatings", SPC), αναπτύχθηκε μια νέα γενιά επικαλύψεων, που με την χρήση προηγμένων τεχνολογιών οδήγησαν στην «αναβίωση της χρήσης του χαλκού» (Hunter, 1997). Αργότερα, αναπτύχθηκαν πολλές διαφορετικές μορφές σύνθεσης με τον σκοπό αυτό: υφαλοχρώματα με αδιάλυτη ή μερικώς διαλυτή μήτρα πολυμερούς, υφαλοχρώματα με διαλυτή μήτρα, υδρολυόμενα ακρυλικά υφαλοχρώματα, όπου ο κασσίτερος έχει αντικατασταθεί από το χαλκό, σε μια νέου τύπου εφαρμογή των υφαλοχρωμάτων SPC. Φαίνεται ότι ακόμα και σήμερα, ο χαλκός εξακολουθεί να θεωρείται ως ο κύριος αντιρρυπαντικός παράγοντας για τη γάστρα των πλοίων.

Οι απαιτήσεις όσον αφορά την απόδοση, τη διάρκεια αποτελεσματικής δράσης και την περιβαλλοντική συμβατότητα αντιρρυπαντικά προϊόντα εξαρτώνται από το «μηχανισμό απόδοσης» του χαλκού μέσα στην επικάλυψη που εφαρμόζεται για προστασία της εκάστοτε συγκεκριμένης δομής. Η διάρκεια ζωής του αντιρρυπαντικού υφαλοχρώματος εξαρτάται από την ομαλή μετανάστευση βιοκτόνου από το εσωτερικό στην εξωτερική επιφάνεια του υμένα βαφής. Ως εκ τούτου, το ενεργό βιοκτόνο στην επιφάνεια θα πρέπει να είναι κατάλληλο για την προστασία της υποθαλάσσιας κατασκευής. Επιπλέον, θα πρέπει να προστίθεται στην κατάλληλη ποσότητα, που πρέπει να είναι λίγο μεγαλύτερη από ένα κατώτατο όριο. Οι μεγαλύτερες ποσότητες δεν είναι επιθυμητές καθώς θα προκαλούν επιβάρυνση στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Γενικά, αυτή η μετανάστευση από το εσωτερικό προς τα εξωτερικό πραγματοποιείται με δύο τρόπους, οι οποίοι παρουσιάζονται παρακάτω:

1. Μέσω της πορώδους μεμβράνης που έχει σχηματιστεί κάτω από το νερό από τα προϊόντα βιοσυσσώρευσης. Στην περίπτωση που το νερό διαλύει μερικώς τη μήτρα, διεισδύει σε αυτή και επιτρέπει στο χαλκό να ελευθερωθεί (Εικόνα 15).



Εικόνα 15. Εικόνα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, όπου αποτυπώνεται η πορώδης επίστρωση αντιρρυπαντικού υφαλοχρώματος μερικώς διαλυτής μήτρας, που εξακολουθεί να είναι αποτελεσματική μετά από 3 χρόνια έκθεσης σε συνθήκες γήρανσης στη θάλασσα (δοκιμή στατικής εμπάπτισης βαμμένων δειγμάτων). Στην εικόνα (μεγέθυνση X 4000) φαίνεται μια τεράστια σπηλαιώδης δομή, καθώς το θαλασσινό νερό έχει διαλυτοποιήσει τα διαλυτά μέρη της μήτρας ρητίνη).

2. Μέσω της πλήρους διαλυτοποίησης της μήτρας, λόγω των χημικών και φυσικών διεργασιών που πραγματοποιούνται στο περιβάλλον του θαλασσινού νερού. Σε αυτή την περίπτωση, το υφαλόχρωμα αποκολλάται σταδιακά σε λιγότερο ή περισσότερο παχιά στρώματα μαζί με το βιοκτόνο, μέχρι την πλήρη εξάντληση της αντιρρυπαντικής επίστρωσης.

Οι δοκιμές απόδοσης των νέων αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων γίνονται συνήθως σε δείγματα, τα οποία βάζονται και στη συνέχεια βυθίζονται σε θαλασσινό νερό (δηλαδή σε στατικές συνθήκες) ή με την εφαρμογή της βαφής τμημάτων του κύτους του πλοίου κατά τον δεξαμενισμό του (δηλαδή σε επιτόπιες δοκιμές ή δοκιμές πεδίου). Οι δοκιμές αυτού του τύπου χρειάζονται πολύ χρόνο για να ολοκληρωθούν και επιπλέον έχουν υψηλό κόστος όταν πραγματοποιούνται σε συνθήκες δεξαμενισμού (dry-docks). Έτσι, για παράδειγμα, οι δοκιμές υφαλοχρωμάτων που εφαρμόζονται σε μεγάλα πλοία μπορούν να διαρκέσουν από 3 έως 5 χρόνια, δηλαδή όσο είναι το χρονικό διάστημα ανάμεσα στους χρόνους δεξαμενισμού (dry-docks) (Trentin et al., 2001). Κατά συνέπεια, το αυξημένο κόστος για δοκιμές αυτού του τύπου είναι ανασταλτικός παράγοντας για την παραγωγή νέων προϊόντων. Για το λόγο αυτό, προκύπτει η ανάγκη να σχεδιάζονται και να πραγματοποιούνται δοκιμές με πιλοτικό τρόπο σε εργαστήρια, όπου το νέο υφαλόχρωμα θα εξετάζεται σε συνθήκες αντίστοιχες ή ακόμα πιο απαιτητικές από αυτές που συνήθως ισχύουν στις πραγματικές συνθήκες πεδίου. Εκ πρώτης όψεως, ο σχεδιασμός πιλοτικών δοκιμών επιταχυνόμενης γήρανσης δεν φαίνεται να είναι ιδιαίτερα δύσκολος. Ωστόσο, η ανάπτυξη της κατάλληλης μεθοδολογίας προκειμένου να επιτευχθούν επαναλήψιμα αποτελέσματα και να γίνει μια αξιόπιστη αξιολόγηση σε σχέση με την πραγματική δράση ενός νέου αντιρρυπαντικού υφαλοχρώματος στα κύτη των πλοίων είναι αναμφίβολα πιο δύσκολη. Ο στόχος της ερευνητικής εργασίας του Trentin (Trentin et al., 2001), επιλέχθηκε να μελετηθεί και παρουσιάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς αφορά την ανάπτυξη συστημάτων και εργαστηριακών μεθόδων αναφοράς, με τη χρήση συμβατικών δοκιμών πεδίου, κι έχοντας ως πρότυπο, αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα, που έχουν ήδη δοκιμαστεί σε πολυετείς εφαρμογές στο κέλυφος των πλοίων.

Μεθοδολογία ερευνητικής εργασίας

Συγκεκριμένα, στη μελέτη αυτή (Trentin, et al., 2001), δοκιμάστηκαν οι εξής τρεις τύποι αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων: (α) ένα υφαλόχρωμα μερικώς διαλυτής μήτρας (partially erodible insoluble matrix paint), (β) ένα αυτολειαινόμενο αφαιρούμενο υφαλόχρωμα συμπολυμερούς (self-polishing controlled polymer dissolution paint-ablative paint) και (γ) ένα αυτολειαινόμενο υφαλόχρωμα με μήτρα περιορισμένης διαλυτότητας (less soluble matrix). Σημειώνεται ότι και στις τρεις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε ως κύριο βιοκτόνο το οξείδιο του χαλκού.

Τα χρώματα αυτά ελέγχθησαν αρχικά με τις κλασσικές μεθόδους με τους παρακάτω τρόπους:

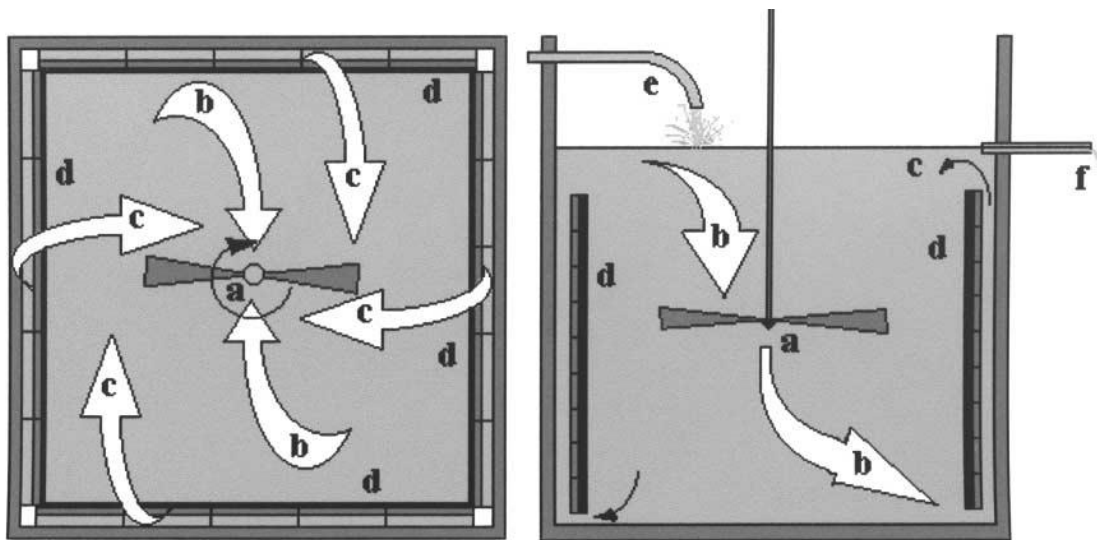
1. έγινε βύθιση των δοκιμίων σε στατικές συνθήκες
2. δοκιμάστηκαν στο κέλυφος πλοίων (δοκιμές πεδίου).

Στην πρώτη περίπτωση, το προϊόν "α" έδειξε μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα από το προϊόν "α" καθώς εμπόδιζε την βιοσυσσώρευση για χρόνο περισσότερο από 3 χρόνια. Το προϊόν "α" έδειξε αποτελεσματικότητα για χρονικό διάστημα 2 χρόνων. Στη δεύτερη περίπτωση, το προϊόν "b" είχε διάρκεια ζωής σχεδόν 3 χρόνια, ενώ το προϊόν "c" έπαψε να είναι αποτελεσματικό 1,5 χρόνο μετά από την εφαρμογή του.

Ταυτόχρονα με τις δοκιμές πεδίου, πραγματοποιήθηκαν επίσης και δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης σε συνθήκες εργαστηρίου, ως εξής:

1. δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης σε στατικές συνθήκες βύθισης σε δεξαμενή
2. δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης σε συνθήκες κίνησης με τη χρήση τουρμπίνας (έλικα).

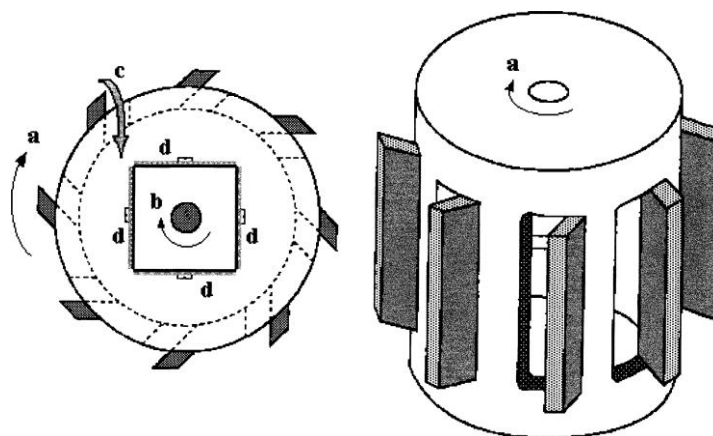
Ο βασικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές περιλάμβανε μια δεξαμενή χωρητικότητας 150 L με νερό που ανακυκλώνεται με ταχύτητα 2,5 L/min και αφετέρου μια τουρμπίνα (έλικα- στρόβιλο) ανάδευσης, η οποία ήταν βυθισμένη στο κέντρο της δεξαμενής για τη δημιουργία ρεύματος νερού με ταχύτητα 0,2 m/s σε σχέση με τα βαμμένα δείγματα (Εικόνα 16).



Εικόνα 16. Σχηματική απεικόνιση δεξαμενής που χρησιμοποιήθηκε για τη δοκιμή επιταχυνόμενης γήρανσης: α) έλικα ανάδευσης β) ρεύμα μειούμενης έντασης γ) ρεύμα αυξανόμενης έντασης δ) βαμμένα δείγματα ε) είσοδος νερού f) υπερχύλιση νερού.

Στη δεύτερη περίπτωση, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο κέντρο μιας άλλης μικρότερης δεξαμενής που είναι γεμάτη με θαλασσινό νερό που ρέει, και το οποίο αναδεύεται με μια έλικα που έχει ταχύτητα περιστροφής 680 rpm. Τα δείγματα περιστρέφονταν με την ίδια ταχύτητα της τουρμπίνας αλλά με φορά αντίθετη σε σχέση με αυτήν της ροής του νερού, με συνέπεια να δημιουργείται μια εξαιρετικά δυναμική κατάσταση, που ωστόσο ήταν δύσκολο να υπολογιστεί (Εικόνα 17).

Κατά την πρώτη δοκιμή, τα χρώματα παρέμειναν στη δεξαμενή γήρανσης για 7 μήνες σε θερμοκρασίες που προσομοιάζαν στις αντίστοιχες των εποχικών θερμοκρασιών σε ένα εύρος που κυμαινόταν από μια μέγιστη τιμή 25°C έως μια ελάχιστη 18°C. Στη δεύτερη περίπτωση της δυναμικής δοκιμής γήρανσης με την διάταξη του στροβίλου, τα δείγματα ελέγχθηκαν για ένα χρονικό διάστημα 35 ημερών στη θερμοκρασία των 24°C. Για την πραγματοποίηση των δοκιμών, επιλέχθηκαν φυσικά νερά σε παράκτια ζώνη, με σταθερό pH σε μια τιμή περίπου 8.2 και τιμές αλατότητας που ανάλογα με την εποχή και τις καιρικές συνθήκες ήταν 36 - 38 ppt.

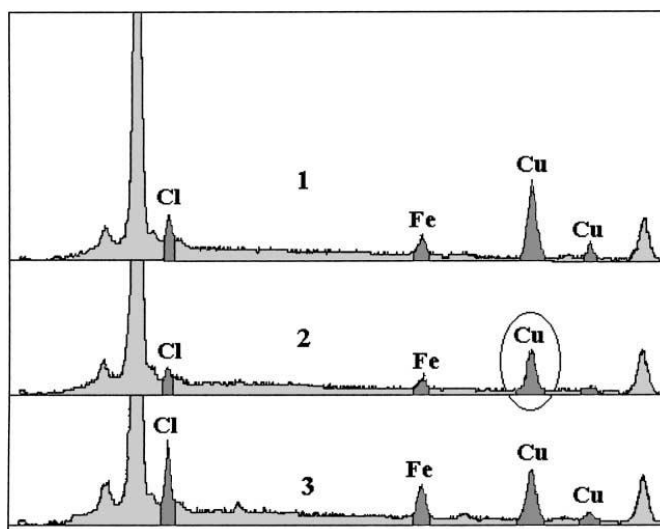


Εικόνα 17. Σχηματική απεικόνιση της τουρμπίνας που χρησιμοποιήθηκε για τη δοκιμή επιταχυνόμενης γήρανσης: a) περιστροφή τουρμπίνας (στροβίλου) b) περιστροφή των δειγμάτων c) κατεύθυνση της ροής του νερού d) βαμμένα δείγματα.

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών τα δείγματα εξάγονταν από τις δεξαμενές και προσωρινά για 1.5 ώρα εμβαπτιζόνταν σε άλλα δοχεία με 1,2 L φυσικού θαλάσσιου νερού σύμφωνα με τις ακόλουθες πειραματικές συνθήκες: αρχικά έγινε διήθηση, διόρθωση αλατότητας στην τιμή των 37 ppt σε θερμοκρασία 25°C. Στην πραγματικότητα ο στόχος ήταν η αξιολόγηση του ρυθμού απομάκρυνσης των βιοκτόνων (*“leaching rate”*) και κατά συνέπεια του βαθμού επιταχυνόμενης γήρανσης του αντιρρυπαντικού χρώματος.

Επιπλέον, για την επιβεβαίωση του επιταχυνόμενου βαθμού γήρανσης του χρώματος εφαρμόστηκε μια ακόμη μέθοδος. Για το προϊόν "a" ο έλεγχος έγινε με τη βοήθεια ενός μικρο-αισθητήρα (*“microprobe analysis”*), και αφορούσε την ανάλυση της ποσότητας χαλκού που ανιχνεύεται στην επιφάνεια του χρώματος. Το χαμηλότερο ύψος της κορυφής που αντιστοιχεί στο χαλκό (όπως σημειώνεται στον κύκλο) υποδηλώνει τη μείωσή του δηλαδή την ταχύτερη απελευθέρωσή του στο νερό (Εικόνα 18).

Παρόμοια σύγκριση έγινε για το προϊόν "b" (*“self-polishing”*) σε εργαστηριακή δοκιμή με τη δεξαμενή γήρανσης, με την τουρμπίνα και σε συνθήκες στατικής βύθισης στη θάλασσα, αλλά στην τελευταία περίπτωση ο ακριβής προσδιορισμός δεν ήταν δυνατός, καθώς μετά από 3 χρόνια έκθεσης στο νερό, το υφαλόχρωμα διαπιστώθηκε ότι είχε διαλυθεί πλήρως.



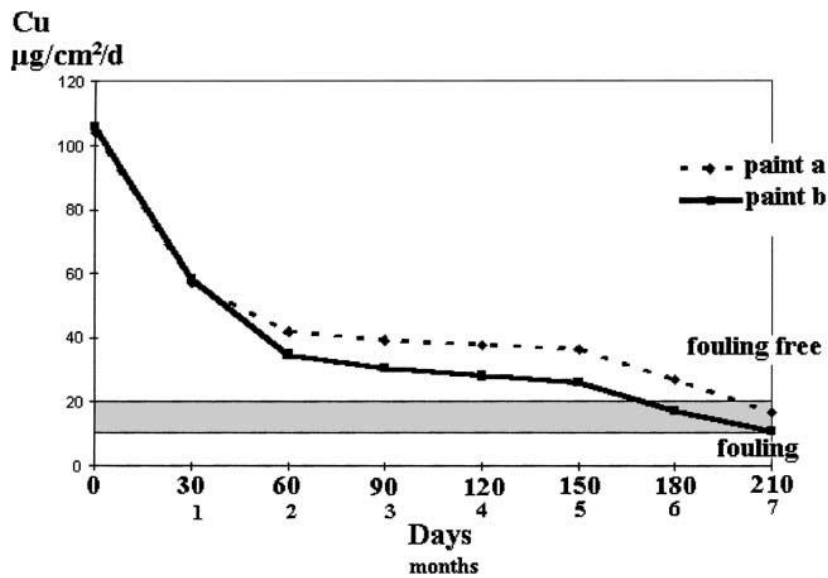
Εικόνα 18. Διάγραμμα από την ανάλυση του υφαλοχρώματος "α" με μικροαισθητήρα: 1) ανάλυση πριν από τις δοκιμές (2) ανάλυση μετά από βύθιση στη δεξαμενή για 7 μήνες (3) ανάλυση μετά από δοκιμή σε στατικές συνθήκες βύθισης για 3 χρόνια.

Αποτελέσματα ερευνητικής μελέτης

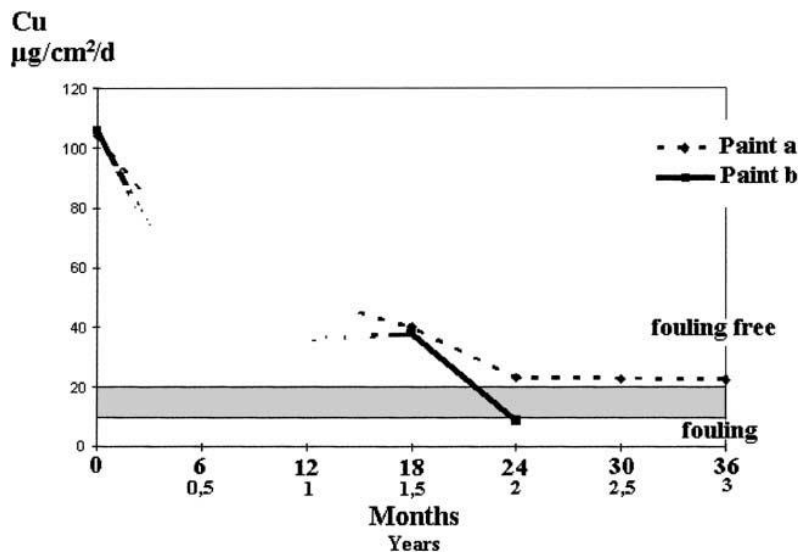
Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο διάγραμμα της εικόνας 19 δείχνουν την ποσότητα του χαλκού που ελευθερώνεται από τα δύο αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα "α" και "β" ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα επιφανείας εφαρμογής τους κατά τη διάρκεια της επτάμηνης περιόδου δοκιμασίας στη δεξαμενή. Τα στοιχεία έδειξαν ότι και τα δύο προϊόντα "α" και "β" εμφανίζουν την προβλεπόμενη - ομαλή αποτελεσματικότητα, όπως φαίνεται στο κεντρικό μέρος του γραφήματος. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι το προϊόν "β" σταμάτησε να είναι δραστικό ως βιοκτόνο ένα μήνα πριν από το προϊόν "α" (καθώς η περιεκτικότητα της βιοκτόνου ουσίας μειώθηκε σημαντικά, και ανιχνεύτηκε σε επίπεδα κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια).

Όταν συγκρίθηκαν δείγματα από τα δύο αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα μετά από δοκιμές σε στατικές συνθήκες βύθισης στη θάλασσα (συμβατικές δοκιμές), ελήφθησαν παρόμοια αποτελέσματα με τα προαναφερθέντα. Ωστόσο, η διάρκεια δράσης του προϊόντος "α" (υφαλόχρωμα σε μερικώς αδιάλυτη μήτρα) ήταν μεγαλύτερη από 3

χρόνια ενώ για το προϊόν "b" ("self-polishing") 2 χρόνια, όπως φαίνεται στο διάγραμμα της Εικόνας 20.

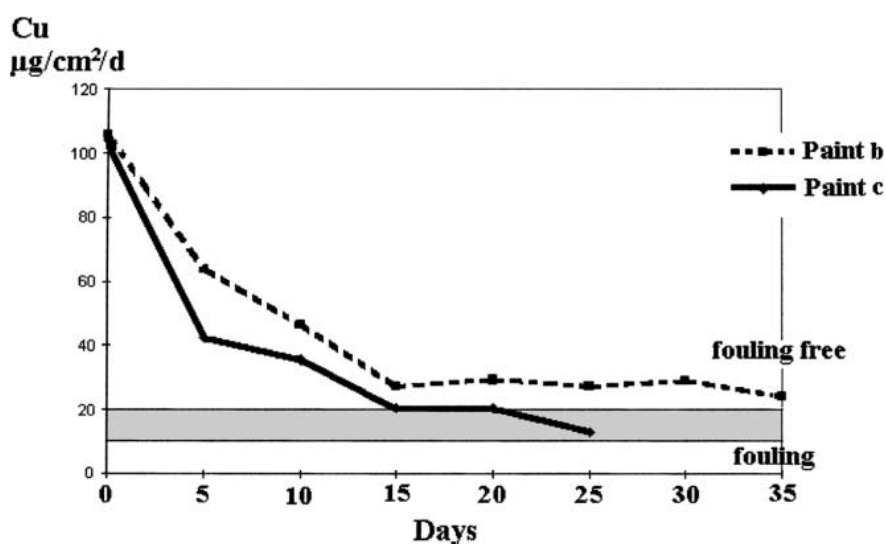


Εικόνα 19. Διάγραμμα από ανάλυση της περιεκτικότητας σε χαλκό σε σχέση με το χρόνο κατά τη διάρκεια δοκιμών επιταχυνόμενης γήρανσης με: "a" αντιρρυπαντικό υφαλόχρωμα σε μερικώς διαλυτή μήτρα και "b" αντιρρυπαντικό υφαλόχρωμα αυτολειαινόμενου συμπολυμερούς (self-polishing- ablative).



Εικόνα 20. Διάγραμμα από ανάλυση της περιεκτικότητας σε χαλκό σε σχέση με το χρόνο κατά τη διάρκεια δοκιμών σε στατικές συνθήκες εμβάπτισης στη θάλασσα: "a" αντιρρυπαντικό υφαλόχρωμα σε μερικώς διαλυτή μήτρα και "b" αντιρρυπαντικό υφαλόχρωμα αυτολειαινόμενου συμπολυμερούς (self-polishing ablative).

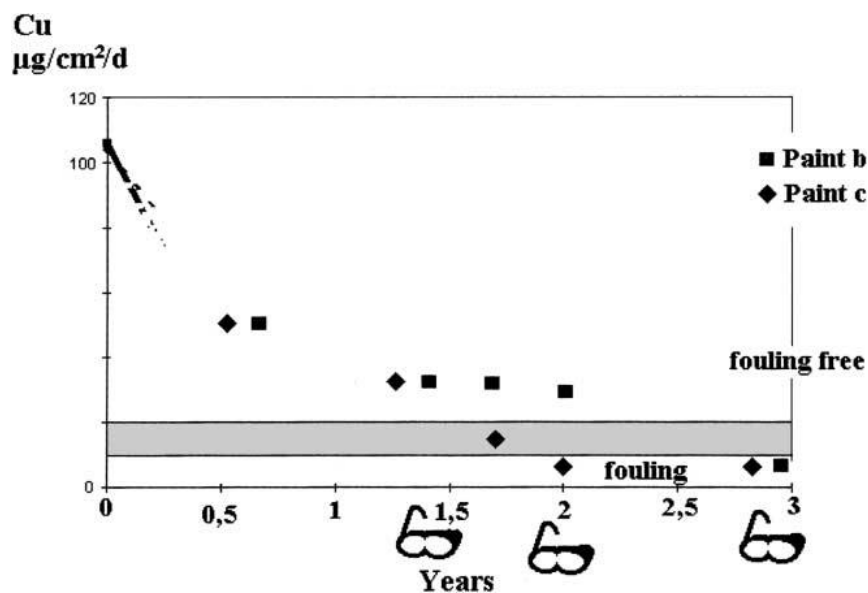
Αναμφισβήτητα, η διάρκεια της μικρότερης αποτελεσματικότητας του προϊόντος "b" οφείλεται στο μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης του υμένα του υφαλοχρώματος. Πράγματι, από την εξέταση που πραγματοποιήθηκε τόσο στην αρχή όσο και στο τέλος των δοκιμών στη δεξαμενή, διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός κατανάλωσης του υφαλοχρώματος είναι 10 μm ανά μήνα, ενώ το προϊόν της μερικώς διαβρώσιμης μήτρας είχε μικρότερο ρυθμό κατανάλωσης μόλις 4 μm ανά μήνα. Επομένως, είναι σαφές ότι το πάχος του δραστικού υμένα για τα υφαλοχρώματα τύπου "self-polishing" είναι αναγκαίο να υπολογιστεί με ακρίβεια με βάση την επιθυμητή διάρκεια της αποτελεσματικής δράσης τους. Για το σκοπό αυτό, παρουσιάζεται το διάγραμμα της εικόνας 21, που αναφέρεται στην ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στα υφαλοχρώματα "b" και "c", μετά από δοκιμές σε δυναμικές συνθήκες στην εργαστηριακή δεξαμενή με το στρόβιλο.



Εικόνα 21. Διάγραμμα από ανάλυση της περιεκτικότητας σε χαλκό σε σχέση με το χρόνο κατά τη διάρκεια δοκιμών σε δυναμικές συνθήκες στη δεξαμενή με τη χρήση της τουρμπίνας: "b" αυτολειαινόμενο αντιρρυπαντικό υφαλόχρωμα σε μερικώς διαλυτή μήτρα (self-polishing-ablative) και "c" αντιρρυπαντικό υφαλόχρωμα σε λιγότερο διαλυτή μήτρα (less soluble matrix).

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε μόλις 35 ημέρες δοκιμής, η απελευθέρωση χαλκού διαπιστώθηκε να είναι ομαλή - κανονική και μεγαλύτερη από τα οριακά επίπεδα για το προϊόν "b", ενώ για το προϊόν "c" ο ρυθμός αποδέσμευσης φάνηκε να μειώνεται ταχύτερα με αποτέλεσμα σε χρονικό διάστημα μόλις 25 ημερών η ποσότητα του χαλκού

να μην επαρκεί πλέον για την παρεμπόδιση της βιοσυσσώρευσης. Επιπλέον σημειώνεται ότι χρειάστηκαν σχεδόν 3 χρόνια για να επιτευχθεί το ίδιο αποτέλεσμα σε συνθήκες δοκιμών πεδίου, με εφαρμογή των υφαλοχρωμάτων στο κύτος πλοίου, για το προϊόν "b" και 1,5 έτος για το προϊόν "c" (Εικόνα 22).



Εικόνα 22. Διάγραμμα από ανάλυση της περιεκτικότητας σε χαλκό σε σχέση με το χρόνο κατά τη διάρκεια δοκιμών σε δυναμικές συνθήκες στο κύτος πλοίου: "b" αυτολειαινόμενο αντιρρυπαντικό υφαλόχρωμα σε μερικώς διαλυτή μήτρα (self-polishing-ablative) και "c" αντιρρυπαντικό υφαλόχρωμα σε λιγότερο διαλυτή μήτρα (less soluble matrix).

Συμπεράσματα μελέτης

Οι εργαστηριακές δοκιμές επιβεβαίωσαν μια επιταχυνόμενη "κατανάλωση" του αντιρρυπαντικού υφαλοχρώματος σε σύγκριση με τις συμβατικές δοκιμές πεδίου. Το αποτέλεσμα των εργαστηριακών δοκιμών ερμηνεύεται με βάση αφενός μεν την ποσότητα του χαλκού που ελευθερώνεται από τον υμένα του υφαλοχρώματος στο νερό, καθώς και με βάση την ποσότητα του χαλκού που εξακολουθεί να υπάρχει στον εξωτερικό υμένα της αντιρρυπαντικής επικάλυψης. Φαίνεται ότι η παραμένουσα δραστηριότητα του υφαλοχρώματος, είτε να αναστέλλει είτε να παρεμποδίζει την βιοσυσσώρευση, επαληθεύτηκε με βάση τις θεωρητικές οριακές τιμές, καθώς και από τις τιμές που ελήφθησαν από τις επιτόπιες δοκιμές στη θάλασσα (Court, et al., 1973). Οι τιμές αυτές προσδιορίστηκαν σε μια περιοχή μεταξύ 10 έως 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ανά ημέρα, και

αναφέρονται στο οξειδίο του χαλκού ως βιοκτόνο κατά την εφαρμογή τους στη συγκεκριμένη γεωγραφική περιοχή (περιοχή της Μεσογείου με κλίμα ήπιας θερμοκρασίας).

Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές των βαμμένων δειγμάτων σε στατικές συνθήκες βύθισης στη θάλασσα, όπου χρησιμοποιήθηκαν και τα τρία είδη επικαλύψεων, ελήφθησαν με την καταγραφή του χρόνου κατά τον οποίο παρατηρήθηκε για πρώτη φορά σημαντική βιοσυσσώρευση στις εκτεθειμένες επιφάνειες. Η τιμή που καταγράφεται αναφέρεται σε μετρήσεις της ποσότητας του χαλκού στο νερό και πρόκειται για μια θεμελιώδη τιμή (*fundamental value*), η οποία συνδέει τις θεωρητικές εργαστηριακές με τις πρακτικές δοκιμές πεδίου. Στην πραγματικότητα, το κύτος του πλοίου όταν αρχίσει να καλύπτεται από οργανισμούς βιοσυσσώρευσης δείχνει ότι το αντιρρυπαντικό υφαλόχρωμα έχει εξαντληθεί ή έχει χάσει τη δραστηριότητα του, επειδή η ποσότητα του βιοκτόνου μειώθηκε κάτω από την οριακή τιμή.

Στις δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης, οι ποσότητες του βιοκτόνου που απελευθερώνεται με την πάροδο του χρόνου υποδεικνύει έμμεσα την αποτελεσματικότητα των υφαλοχρωμάτων, οπότε όταν αυτές μειώνονται κάτω από τις οριακές τιμές, οι δοκιμές θεωρούνται ολοκληρωμένες. Στην πραγματικότητα, συγκρίνοντας την χρονική διάρκεια των δοκιμών πεδίου και των εργαστηριακών δοκιμών φάνηκε ότι οι εργαστηριακές δοκιμές είχαν πιο σύντομη διάρκεια και η μείωση του απαιτούμενου χρόνου ήταν από αρκετά χρόνια (που διαρκούν οι δοκιμές πεδίου) σε μόλις λίγους μήνες ή/και ημέρες (που αρκούν για τις εργαστηριακές δοκιμές).

Η εργασία αυτή αποδεικνύει ότι αποτελέσματα αντίστοιχα με αυτά καταγράφηκαν τόσο από τις μετρήσεις που έγιναν σε εργαστηριακό επίπεδο στη δεξαμενή και κατά την βύθιση των δοκιμών σε στατικές συνθήκες μέσα στη θάλασσα όσο και κατά τις δυναμικές δοκιμές είτε με τη βοήθεια του στροβίλου στη δεξαμενή είτε μέσα στη θάλασσα σε συνθήκες πεδίο στο κέλυφος του πλοίου. Ειδικότερα, φάνηκε ότι στους δυο πρώτους τύπους δοκιμών σε στατικές συνθήκες (δεξαμενή και βύθιση στη θάλασσα), που επηρεάζονται ελάχιστα από τις υδροδυναμικές συνθήκες, είναι πιο πιθανό να

επιδρούν οι χημικοί παράγοντες στην ταχύτερη γήρανση του χρώματος "b" έναντι του χρώματος "a". Αντιθέτως, στο δεύτερο τύπο δοκιμών σε δυναμικές συνθήκες (τουρμπίνα και κύτος πλοίου), όπου επικρατούν έντονες υδροδυναμικές συνθήκες, φαίνεται ότι φυσικοί παράγοντες είναι εκείνοι που επιταχύνουν την κατανάλωση του προϊόντος "c" (hard matrix) πιο πολύ σε σχέση με το προϊόν "b" (self-polishing coating with soft matrix – ablativ paint).

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας δεν μπορούν να καταγραφούν ακόμη με απόλυτους όρους, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι ο αριθμός των μέχρι στιγμής δοκιμών των συγκεκριμένων υφαλοχρωμάτων ήταν περιορισμένος. Ωστόσο, η έρευνα αυτή μπορεί να λειτουργήσει ως μια συμβολή στις μελέτες που διεξάγονται και από άλλους ερευνητές, που έχουν στόχο να αντιμετωπίσουν αυτό το πολύ σύνθετο αντικείμενο (Trentin et al., 2001).

Μεγάλος αριθμός από σκάφη διαφόρων τύπων αλιεύουν συχνά σε γεωγραφικές περιοχές και μπορούν να αποτελέσουν ένα είδος «εργαστηριακού υλικού» λόγω της επιθετικής και ανθεκτικής φύσης των ειδών της βιοσυσσώρευσης. Επίσης, συχνά ακολουθούν διαφορετικά και ακανόνιστα χρονοδιαγράμματα διαδρομών, αν ληφθούν υπόψη οι διαφορετικοί τύποι σκαφών, όπως είναι τα στρατιωτικά σκάφη, τα σκάφη μεταφοράς φορτίου, τα πετρελαιοφόρα, τα επιβατηγά κτλ. Ταυτόχρονα, η πλοήγηση κάτω από έντονα δυναμικές συνθήκες, οι μεγάλοι χρόνοι ελλιμενισμού σε συνθήκες όπου το θαλασσινό νερό παρουσιάζει υψηλού βαθμού ευτροφισμό, και μάλιστα σε περιοχές με πολύ διαφορετικές κλιματικές συνθήκες, αποτελούν στοιχεία που διαδραματίζουν έναν πολύ σημαντικό ρόλο στα οικονομικά των θαλάσσιων μεταφορών.

Επομένως, τα αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα απαιτείται να σχεδιάζονται με την προοπτική ότι τα πλοία ενδέχεται να αντιμετωπίσουν μια σειρά από χημικές ή/και φυσικές διεργασίες και μάλιστα κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες. Ωστόσο, η διασφάλιση της αποτελεσματικότητας των προϊόντων με απόλυτους όρους είναι πολύπλοκη και δύσκολη υπόθεση, ειδικά όταν πρόκειται για σύνθετα φυσικά, χημικά, βιολογικά φαινόμενα, σε συνδυασμό με τις συνέπειες από ανθρώπινες δραστηριότητες (π.χ. ρύπανση των θαλασσίων υδάτων) ενώ ταυτόχρονα πρέπει να

λαμβάνονται υπόψη οι περιορισμοί από τους κανονισμούς προστασίας του περιβάλλοντος. Όλα τα παραπάνω καθιστούν την μελέτη της δραστηριότητας ενός αντιρρυπαντικού υφαλοχρώματος μια πραγματική πρόκληση για μελλοντική έρευνα (Trentin, et al., 2001).

Μελέτη περίπτωσης 2.

Βασίζεται στην ερευνητική εργασία που αφορά μεθόδους αξιολόγησης των αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων για θαλάσσιες εφαρμογές «Evaluation of anti-microfouling activity of marine paints by microscopical techniques, όπως δημοσιεύτηκε από τους Fabienne Fay, David Carteau, Isabelle Linossier, Karine Vallée-Réhel, στο περιοδικό *Progress in Organic Coatings* 72 (2011) 579– 585.

Εισαγωγή – θεωρητικό πλαίσιο

Ως θαλάσσια βιοσυσσώρευση ορίζεται η ανεπιθύμητη συσσώρευση μικροοργανισμών, φυκών και άλλων ζωντανών οργανισμών σε κατασκευές που βρίσκονται βυθισμένες μέσα στο θαλασσινό νερό. Η βιοσυσσώρευση μπορεί να διακριθεί σε δύο διαφορετικούς τύπους ανάλογα με την κλίμακα ανάπτυξης, δηλαδή σε βιοσυσσώρευση μικρο-κλίμακας ή «microfouling» (που αποδίδεται σε βακτήρια και βιοεπιστρώσεις από διάτομα) και τη βιοσυσσώρευση μακρο-κλίμακας ή «macrofouling» που αναπτύσσονται και βιώνουν από κοινού σχηματίζοντας την κοινότητα της βιοσυσσώρευσης (Dobretson, 2006).

Ο εποικισμός και η ανάπτυξη των εν λόγω ζωντανών οργανισμών σε βυθισμένες επιφάνειες πραγματοποιείται σε πολλά διαδοχικά στάδια που διαρκούν από λίγα δευτερόλεπτα έως αρκετούς μήνες μετά την βύθιση, όπως αρχικά περιέγραψε ο Wahl (Wahl, 1989). Αρχικά, σχηματίζεται ένας υμένας (πρώτο στάδιο), στη συνέχεια γίνεται η προσκόλληση των βακτηρίων, μυκήτων και διατόμων (δεύτερο στάδιο), και μετά γίνεται η προσκόλληση των δευτερογενών ξενιστών (“colonisers”) (μακροφύκη, μύκητες και πρωτόζωα) και ασπόνδυλων ειδών (τρίτο στάδιο). Αυτή η αλληλουχία των συγκεκριμένων σταδίων είναι φυσικά μια απλοποιημένη περιγραφή μιας πολύ πιο σύνθετης διαδικασίας (Dobretson, 2006; Koehl, 2007; Mojino, 2008; Jain, 2009). Το

θαλάσσιο περιβάλλον είναι δυναμικό, όπου οι οργανισμοί προκαλούν μεταβολές στην αλατότητα, την πίεση και τα επίπεδα των θρεπτικών ουσιών, οι οποίες με τη σειρά τους επηρεάζουν την ικανότητα των οργανισμών αυτών να εγκατασταθούν και να αναπτυχθούν (Mitbavkar, 2008). Επιπλέον, οι φυσικές ιδιότητες της βυθισμένης επιφάνειας (π.χ. τραχύτητα, χρώμα, διαβρεξιμότητα και τοπογραφία της επιφάνειας) μπορούν να επηρεάσουν τόσο τη σύνθεση του υμένα βιοεπίστρωσης όσο και την αποικία των προνυμφών (Huggett, 2009). Έχει σημειωθεί ότι οι μεγαλύτεροι αποικιστές μπορούν να εγκατασταθούν σε μια επιφάνεια εντελώς απαλλαγμένη από βιοεπίστρωση χρησιμοποιώντας κατάλληλα μέσα προσκόλλησης (Clare, 2008). Ωστόσο, η αποικία των προνυμφών όπως οι *Hydroides elegans* απαιτούν ελάχιστη πυκνότητα βακτηρίων (Huggett, 2009). Κατά συνέπεια, τα βακτήρια είναι αυτά που θεωρούνται ότι αποτελούν τους πρώτους ζωντανούς αποικιστές μιας βυθισμένης επιφάνειας.

Η πρόληψη της βιοσυσσώρευσης μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση αντιρρυπαντικών χρωμάτων (Yebrá, 2004). Τα σύνθετα αυτά μείγματα περιέχουν χρωστικές ουσίες, υλικά πληρώσεως, διαλύτες και συνδετικό υλικό. Εκτός από τα συστατικά αυτά, περιέχουν ορισμένα δραστικά, τοξικά μόρια, τα «βιοκτόνα» ώστε να απωθούν ή και να θανατώνουν τους θαλάσσιους οργανισμούς που τα προσεγγίζουν (Löschau, 2005; Thomas, 2010). Μια απλή προσπάθεια για ανάπτυξη ενός φιλικού προς το περιβάλλον σκευάσματος συνίσταται στην έκθεση επιχρισμάτων σε φυσικό θαλάσσιο νερό και την οπτική παρατήρηση-έλεγχο του βαθμού ανάπτυξης της βιοσυσσώρευσης μετά από πολλούς μήνες εμπάπτισης (ASTM D 3623, American Society for Testing and Materials, 1993). Η ρύπανση που εντοπίστηκε σε αυτά τα πειράματα περιλάμβανε υλικά από λάσπη, καρκινοειδή, σκουλήκια. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα (απαιτούνται αρκετοί μήνες βύθισης) και επιβραδύνεται κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Υπάρχουν μελέτες που αναφέρονται σε "in vitro" δοκιμές, καθώς και στη χρήση macro-foulers ως οργανισμών αναφοράς (μακροφύκη, μύδια, βάλανοι, κτλ.) (Watermann, 2005; Cassé, Stafslie, 2007; Callow, 2007, Rittschof, 2008; Fay et al., 2011). Βεβαίως, οι επιλογές των οργανισμών αναφοράς ποικίλουν ανάλογα με το οικοσύστημα το οποίο πιστεύεται ότι αντιπροσωπεύουν (Briand, 2009). Ωστόσο, φαίνεται από τη βιβλιογραφία ότι μόνο λίγες μελέτες και δοκιμές έχουν γίνει λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες

σχηματισμού μικρο-βιοσυσσώρευσης (microfouling) (Von Rège, 1998; Ista, 2004; Stafslie, 2006; Cassé, 2006; Molino, 2009).

Η ανάπτυξη μικρο-βιοσυσσώρευσης (microfouling) πάνω σε αντιρρυπαντικά χρώματα επιφανειών έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό. Σε αυτές τις μελέτες έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι, συμπεριλαμβανομένης της οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για την αναγνώριση και την ταυτοποίηση της σύνθεσης της προσκολλημένης βιομεμβράνης. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) βοηθά στον οπτικό έλεγχο, την καταγραφή και την αναγνώριση των οργανισμών που είναι άμεσα προσκολλημένοι στις επιφάνειες των χρωμάτων (Bishop, 1974; Jackson, 1988; Dempsey Marine, 1981). Ωστόσο, η μελέτη περιλαμβάνει μια επίπονη διαδικασία που απαιτεί κατάλληλη προετοιμασία των δειγμάτων, συμπεριλαμβανομένης της χημικής σταθεροποίησης και της αφυδάτωσης του δείγματος, ακολουθούμενης από την ξήρανση εν ψυχρώ, προκειμένου να διατηρηθεί η 3D δομή των ρυπαντών. Πρόσφατα, η ερευνητική ομάδα του Molino et al. (2009) ανέπτυξε μια νέα μέθοδο για τη μελέτη του σχηματισμού μικροβιακής βιομεμβράνης σε χρώματα με τη χρήση της μεθόδου μικροσκοπίας επιφθορισμού (Epifluorescence Microscopy) (Molino, Childs, et al., 2009; Molino, Campbell, et al., 2009). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την καταμέτρηση των βακτηρίων, που έχουν προσκολληθεί στα επιχρίσματα στη φυσική, ένυδρη κατάστασή τους (Joux, 2000). Ωστόσο, υπάρχουν περιορισμοί σε αυτόν τον τύπο της ανάλυσης, όπως i) το χαμηλό όριο ανάλυσης, και ii) η αδυναμία παρατήρησης των δειγμάτων μεγάλου πάχους. Ωστόσο, η συνεστιακή μικροσκοπία σάρωσης με τη χρήση ισχυρών παλμών λέιζερ (Confocal Laser Scanning Microscopy, CLSM) μπορεί να δημιουργήσει τρισδιάστατες εικόνες μικροοργανισμών. Η ανάλυση της μεθόδου CLSM είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που θα επιτυγχάνονταν με ένα συμβατικό μικροσκόπιο. Αυτή η τεχνική, σε συνδυασμό με τη χρήση ανιχνευτών φθορισμού έχει αποδείξει τη χρησιμότητα της στις αναλύσεις της τρισδιάστατης κατανομής του συνολικού αριθμού των ενεργών κυττάρων σε στερεές δομές, όπως είναι οι βιομεμβράνες. Γενικά, ο σχηματισμός βιομεμβρανών έχει μελετηθεί επάνω σε γυάλινες πλάκες, μεμβράνες και πολυμερή. Καμία δημοσιευμένη μελέτη δεν έχει αναφερθεί στην έρευνα σχετικά με την ανάπτυξη των προσκολλώμενων μικρο-ρυπαντών (microfouling) πάνω σε αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα με τη μέθοδο CLSM, καθώς στην πράξη, τα

χρώματα αυτά αποτελούν ιδιαίτερα πολύπλοκα υλικά (Joux, 2000; Fay et al., 2011 ; Fay, 2010). Όχι μόνο γιατί υφίστανται πολυάριθμες μεταβολές (π.χ. διάβρωση, αλλοίωση, ενυδάτωση και υποβάθμιση - αποσύνθεση του πολυμερούς) κατά τη διάρκεια της βύθισης τους στο θαλασσινό νερό, αλλά και επειδή επίσης επιδεικνύουν αυτοφθορισμό (auto fluorescence) σε υψηλόβαθμό και σε ευρεία φασματική κλίμακα, γεγονός που καθιστά ιδιαίτερα δύσκολη τη μελέτη των δειγμάτων αυτού του είδους. Ο Fabienne Fay et al. (2011) πραγματοποίησε μελέτη που παρουσιάζεται πιο αναλυτικά στη συνέχεια, με στόχο την εφαρμογή της μεθόδου CLSM για την διερεύνηση της παρουσίας μικρορυπαντών στην επιφάνεια του αντιρρυπαντικών χρωμάτων. Για το σκοπό αυτό, οι μέθοδοι CLSM και SEM χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό, ώστε να εξεταστεί εάν είναι δυνατόν να συσχετιστούν οι παρατηρήσεις των θαλάσσιων μικρορυπαντών με την αντιρρυπαντική δράση των υφαλοχρωμάτων σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 3623.

Μεθοδολογία ερευνητικής εργασίας

α. Σύνθεση χρωμάτων

Τα χρώματα παρασκευάστηκαν από ανάμειξη του ακρυλικού συμπολυμερούς (polybutylmethacrylate-co-polymethylmethacrylate, PMMA – PBMA) με μια ρητίνη (κολοφώνιο) (ZENECA), όπως αναφέρεται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4).

Στη συνέχεια, με βάση τα παραπάνω συστατικά δημιουργήθηκε -κάτω από συνθήκες έντονης ανάδευσης (2000 rpm) για 1 ώρα- μια διασπορά και ακολούθησε διήθηση με τη χρήση κατάλληλου φίλτρου (100 μm). Τα χρώματα χαρακτηρίστηκαν ως CDP («controlled depletion paints»). Στην εργασία μελετήθηκαν δύο είδη χρωμάτων με την παρουσία ή όχι βιοκτόνων.

Τα χρώματα εφαρμόστηκαν σε δύο υποστρώματα: πολυανθρακικές πλάκες – panels (50 cm²) με τη χρήση αυτόματου φιλογράφου (Sheen 1127) για μικροσκοπική μελέτη και πλάκες - panels από πολυεστέρα (60 cm²) για οπτική παρατήρηση. Τα υγρά φιλμ είχαν πάχος 200 μm.

Πίνακας 4. Σύνθεση των υφαλοχρωμάτων CDP (wt.%) (Fay, 2011).

Συστατικά	Υφαλοχρώματα με βιοκτόνο	Υφαλοχρώματα χωρίς βιοκτόνο
PMMA–PBMA	10.3	10.3
Rosin	6	6
Xylen	40	40
Diuron	5.3	0
Tolyfluanid	4,2	0
CuSCN	10	0
Titaniumoxide	17	26.5
Zincoxide	1,7	1.7
Plasticizer	3.5	3.5
Thixotrope	2	2

β. Εμβάπτιση σε φυσικό θαλασσινό νερό

Μετά την ξήρανση του χρώματος, οι πλάκες -panels εκτέθηκαν σε φυσικό θαλασσινό νερό, σε βάθος 50 cm (στον Ατλαντικό Ωκεανό, Λιμάνι Kernevel, Γαλλία, φθινόπωρο του 2008).

γ. Επιθεώρηση σύμφωνα με το Πρότυπο ASTM D 3623

Όταν ολοκληρώθηκε το στάδιο της βύθισης των πλακών, ακολούθησε έκπλυση των επιφανειών με θαλασσινό νερό για την αφαίρεση της λάσπης και άλλων ειδών που μπορούσαν να επηρεάσουν την παρατήρηση των προσκολλημένων ειδών. Η πρόσφυση των κύριων τύπων μακροοργανισμών, που καταγράφονται από τους Almeida et al. (2007) αξιολογήθηκε με την οπτική παρατήρηση και η εκτίμηση του ποσοστού της επιφάνειας που καλύπτεται από βιολογικά είδη έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 3623.

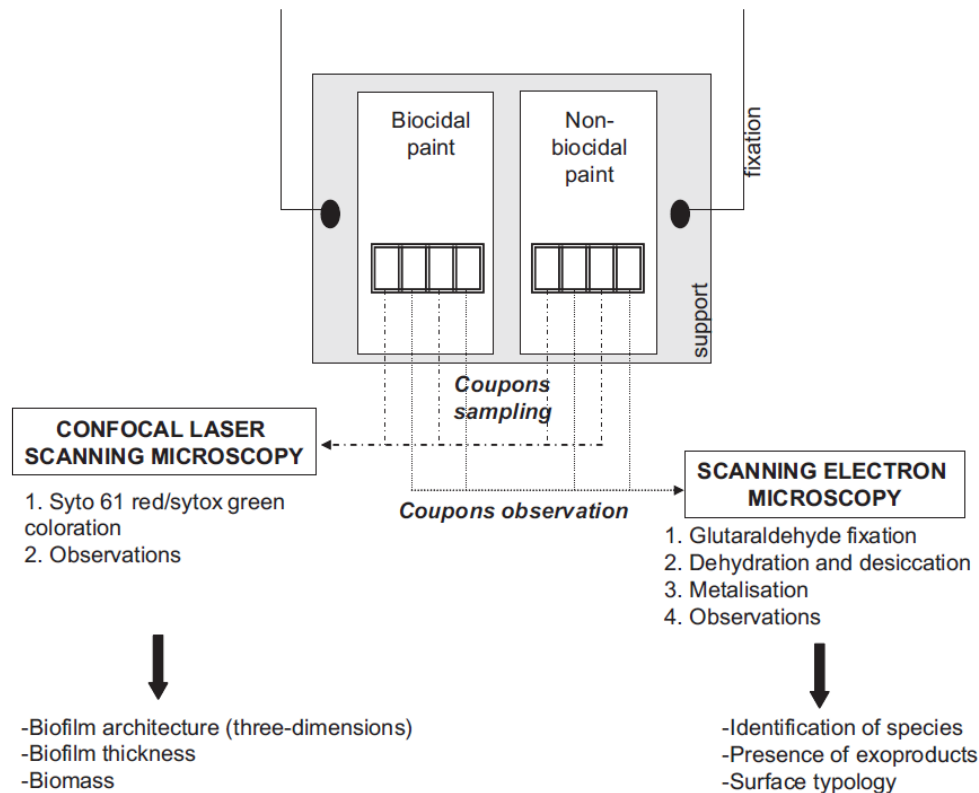
δ. Δειγματοληψία και μικροσκοπική παρατήρηση

Η διαδικασία παρουσιάζεται αναλυτικά στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 23) με βάση την οποία ελήφθησαν τα απαραίτητα δεδομένα σχετικά με τη μελέτη του μικροσκοπικού αποικισμού των υφαλοχρωμάτων όταν βυθίζονται μέσα στο θαλασσινό νερό. Αρχικά, οι πολυανθρακικές πλάκες τοποθετούνται σε κατάλληλο στήριγμα και μετά βυθίζονται στο θαλασσινό νερό. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τεμαχισμό της πολυανθρακικής πλάκας και αφορούσαν χρονικά διαστήματα έκθεσης από 1-5 εβδομάδες. Με συστηματικό τρόπο, επιλέχθηκαν τέσσερα δείγματα από το μέσο κάθε πλάκας αποφεύγοντας την περιοχή στα άκρα της πλάκας. Στη συνέχεια, τα δείγματα εξετάστηκαν με μικροσκόπια. Δύο δείγματα εξετάστηκαν από τη μέθοδο SEM με μικροσκόπιο JEOL 6460LV και δύο άλλα με τη μέθοδο CLSM με ένα μικροσκόπιο Leica TCS-SP 2 χρησιμοποιώντας μεγέθυνση X 40. Η επεξεργασία των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο SEM σύμφωνα με ένα πρωτόκολλο των Coyetal (1981). Τα δείγματα βυθίστηκαν σε διάλυμα 3% glutaraldehyde όλη τη νύχτα και στη συνέχεια ξεπλύθηκαν με πολλά διαλύματα έκπλυσης για διάφορους χρόνους, όπως: ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού οξέος (10 λεπτά, 3 φορές), αιθανόλη 70% (10 λεπτά, 3 φορές), αιθανόλη 90% (10 λεπτά, 3 φορές) και απόλυτη αιθανόλη (10 λεπτά, 3 φορές).

Στη συνέχεια, αφού τα δείγματα ξηράνθηκαν με τη μέθοδο του διοξειδίου του άνθρακα (carbon dioxide critical point method), επεξεργάστηκαν κατάλληλα ώστε να γίνουν αγώγιμα (με εναπόθεση χρυσού), και ελήφθησαν εικόνες με μεγέθυνση X4500, με τάση επιτάχυνσης 7 keV, από δευτερογενή ηλεκτρόνια.

Για τα πειράματα με τη χρήση CLSM, τα προσκολλημένα κύτταρα πάνω στις επιστρώσεις χρωματίστηκαν κατάλληλα με την προσθήκη διαλύματος (5 μM) Syto 61 red / Sytox® Green (Molecular Probes), για την εκτίμηση των ζωντανών κυττάρων με βάση τον φθορισμό. Η παρατήρηση γίνεται μετά από περίοδο επώασης 10 λεπτών. Η διέγερση έγινε με ακτίνα λέιζερ He/Ne στα 633 nm, και η εκπομπή παρατηρήθηκε στα 650-750 nm (ερυθρός φθορισμός). Επίσης, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα (0,5 μM) Sytox® Green νουκλεϊκού οξέος, που διεισδύει εύκολα στα κύτταρα, καθώς τα νουκλεϊκά οξέα

των νεκρών κυττάρων φθορίζουν έντονα πράσινα όταν διεγείρονται με λέιζερ ιόντων Ar488 nm ($\lambda_{\text{εκπομπής}} = 500\text{-}570$ nm, πράσινος φθορισμός).



Εικόνα 23. Πρωτόκολλο λήψης δειγμάτων και παρατήρησης αυτών.

Το πάχος (μm) και ο όγκος ($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$) της βιοεπίστρωσης μετρήθηκαν με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού (COMSTAT). Τα αποτελέσματα είναι αντιπροσωπευτικά για τις περιοχές παρατήρησης, που επιλέχθηκαν τυχαία: από καθένα από τα δύο δείγματα ελήφθησαν πέντε περιοχές, οπότε συγκεντρώθηκαν συνολικά 10 περιοχές παρατήρησης. Στη συνέχεια, έγινε στατιστική ανάλυση των δεδομένων σχετικά με το σχηματισμό βιοεπίστρωσης με το Matlab 7.4. Πραγματοποιήθηκε υπολογισμός των τιμών P με βάση την ανάλυση διακύμανσης (analysis of variance), σύμφωνα με την οποία θεωρήθηκαν σημαντικές οι τιμές $P < 0.05$.

Αποτελέσματα μελέτης

α. Εκτίμηση της αντιρρυπαντικής δράσης σύμφωνα με την πρότυπη δοκιμή ASTM D 3626

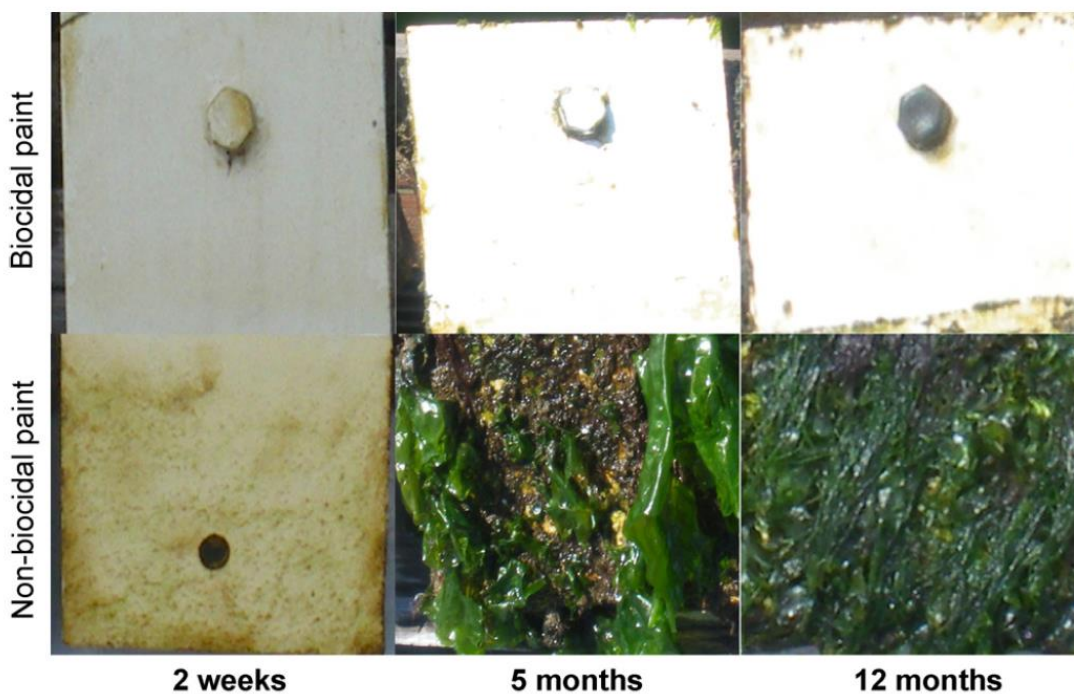
Η βελτίωση των αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων βασίζεται κατά κύριο λόγο στην δοκιμή διαφορετικών σκευασμάτων *in situ*. Η βύθιση στο θαλασσινό νερό επιτρέπει την πιο αξιόπιστη αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της αντιρρυπαντικής τους δράσης με την προϋπόθεση ότι η περιοχή είναι κατάλληλη για βιοσυσσώρευση και έχει αξιολογηθεί, δηλαδή οι διάφοροι διαδοχικοί αποικιστές είναι απολύτως γνωστοί ανεξαρτήτως εποχής. Αυτή η δοκιμή πραγματοποιείται με τη σύγκριση υποστρωμάτων που προστατεύονται από επιχρίσματα με δραστικά υφαλοχρώματα και με μη προστατευμένα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται ως δείγματα αναφοράς. Ο βαθμός της βιοσυσσώρευσης εκτιμάται με βάση την οπτική παρατήρηση. Η βαθμονόμηση της θέσης βύθισης πραγματοποιήθηκε μέσω των πλακών PVC. Το λιμάνι Kernevel, όπου πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές, αποδείχτηκε εξαιρετικά ευνοϊκό για την ανάπτυξη της βιοσυσσώρευσης. Παρατηρήθηκαν όλα τα είδη, που θεωρούνται ως αντιπροσωπευτικά της βιολογικής ρύπανσης, όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 24.



Εικόνα 24. Εικόνες από τη βιοσυσσώρευση σε δοκίμια από PVC αφού εκτέθηκαν στο λιμάνι Kernevel για ένα χρόνο.

Δύο υφαλοχρώματα με διαφορετικές αντιρρυπαντικές ικανότητες δοκιμάστηκαν ως εξής: i) ένα εμπορικό χρώμα αναφοράς, που βασίζεται σε κοινά χρησιμοποιούμενα βιοκτόνα (biocidal paint), ii) χρώμα χωρίς βιοκτόνο (χρώμα B χωρίς βιοκτόνο – paint B without biocide) (Πίνακας 4). Στην Εικόνα 25 παρουσιάζονται συνοπτικά οι παρατηρήσεις που

αφορούσαν δοκιμές σε φυσικό θαλάσσιο νερό μετά από χρονικό διάστημα 2 εβδομάδων, 5 μηνών και 12 μηνών αντίστοιχα (η μελέτη άρχισε το Νοέμβριο 2008). Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν μετά από αυτά τα χρονικά διαστήματα αναδεικνύουν την αποτελεσματική δράση των υφαλοχρωμάτων με βιοκτόνο συγκριτικά με το υφαλόχρωμα Β, που δεν περιέχει βιοκτόνο. Για παράδειγμα, προσδιορίστηκε ότι η αντίσταση στη ρύπανση είναι 100% για το χρώμα με βιοκτόνο και 4% για το χρώμα χωρίς βιοκτόνο, αντίστοιχα. Μόνο ένα λεπτό στρώμα (slime film) παρατηρήθηκε σε χρώματα με βιοκτόνα, ενώ η πλειονότητα των πράσινων φυκιών (80%), και άλλα είδη προσκολλήθηκαν πάνω στο χρώμα χωρίς βιοκτόνο. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή είναι αρκετά χρονοβόρα, καθώς για μια πλήρη αξιολόγηση απαιτείται ένας χρόνος, εκτός από τις τροπικές ζώνες, και τα αποτελέσματα που δίνουν μπορούν να ποικίλουν αρκετά ανάλογα με τις περιοχές και τις εποχές που επιλέγονται για τις δοκιμές.

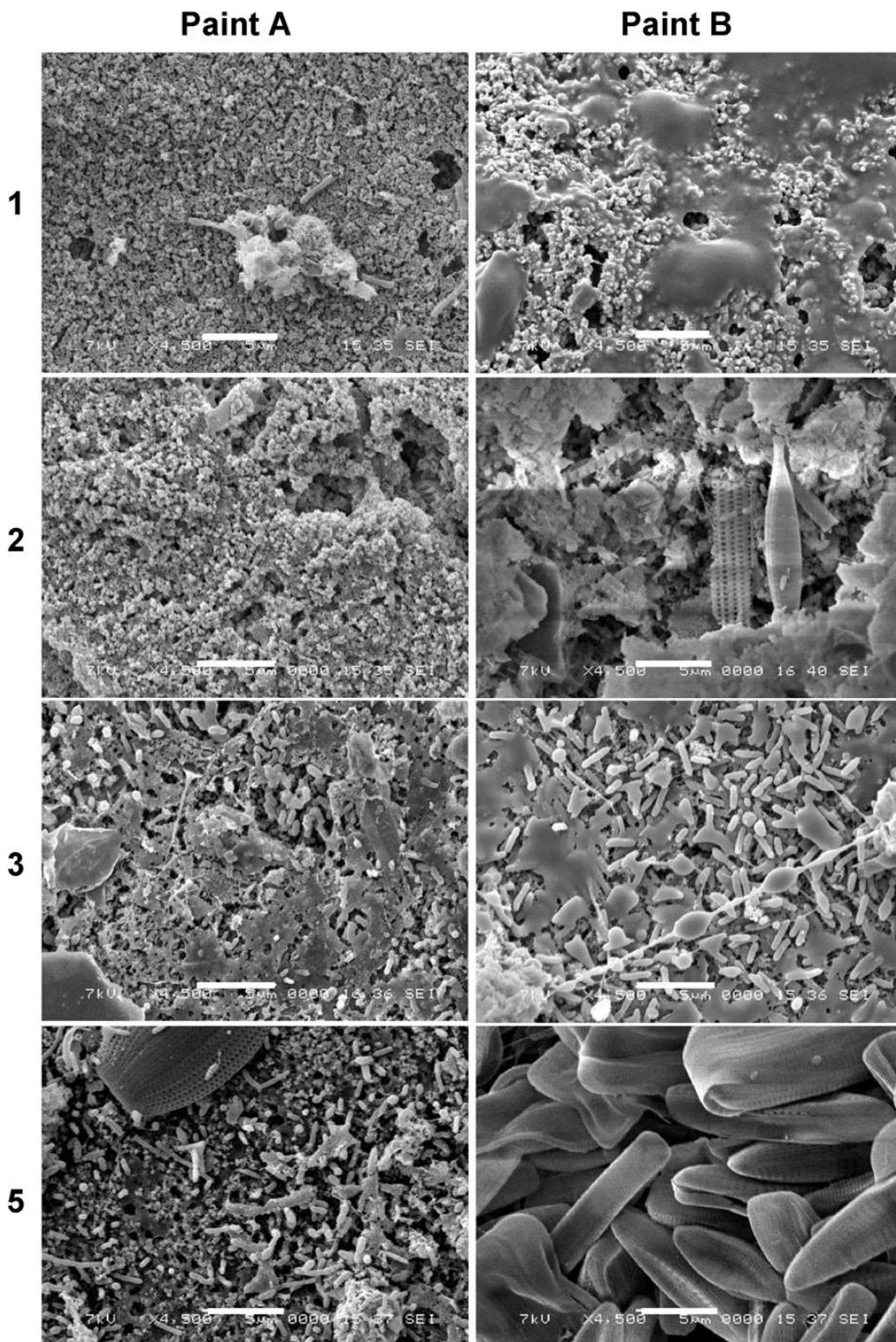


Εικόνα 25. Αναπαράσταση της βιοσυσσώρευσης που αναπτύχθηκε σε δείγματα από υφαλοχρώματα κατά τη διάρκεια της βύθισής τους στο θαλασσινό νερό.

β. Αξιολόγηση της πρόσφυσης της βιομεμβράνης με τη μέθοδο της μικροσκοπίας

Η ιδέα αφορούσε την αξιολόγηση της μικρορύπανσης των βυθισμένων στο θαλασσινό νερό δειγμάτων επί τόπου (*insitu*). Οι παρατηρήσεις πραγματοποιήθηκαν με συνδυασμό των δυο μεθόδων: SEM και CLSM. Ένα ενδεικτικό παράδειγμα της φύσης και της έκτασης της βιοσυσσώρευσης που παρατηρήθηκε με τη μέθοδο SEM στα υφαλοχρώματα, μετά από 1 έως και 5 εβδομάδες εμβάπτισης παρουσιάζεται στις μικροφωτογραφίες της Εικόνας 26.

Και οι δύο επικαλύψεις βυθίστηκαν σε παρόμοιες συνθήκες, ώστε οι διαφορές στις κοινότητες μικρο-βιοσυσσώρευσης (*microfouling*) να αντικατοπτρίζουν διαφορές στην απόδοση της καθεμιάς. Παρατηρήθηκε ότι το υφαλόχρωμα δίχως βιοκτόνο, δηλαδή το λιγότερο δραστικό, καλύφθηκε ταχέως από μια κοινότητα ποικιλίας μικροοργανισμών, η οποία περιελάμβανε βακτήρια και διάτομα, καθώς και άλλες μη ταυτοποιημένες μορφές. Ωστόσο, η προσθήκη βιοκτόνων στη σύνθεση του υφαλοχρώματος με βιοκτόνο απέτρεψε τη διάδοση των μικροοργανισμών: μόνο λίγα βακτήρια υπήρχαν μετά από 3 εβδομάδες. Η περαιτέρω μελέτη της μεγέθυνσης των μικροφωτογραφιών αποκάλυψε στους ερευνητές την παρουσία άφθονης ποσότητας κολλώδους υλικού που συνδέει τα βακτήρια με το υπόστρωμα, που θεωρείται τυπικό σε μια τοξική επίστρωση - υφαλόχρωμα. Μερικά διάτομα παρατηρήθηκαν μετά από 5 εβδομάδες βύθισης παρά την παρουσία του μη βιοκτόνου υφαλοχρώματος, το οποίο καλύφθηκε πλήρως (*Amphorasps.*, *Amphiphorasps.*), γεγονός που σημαίνει ότι η ανάπτυξη της πρωτογενούς μεμβράνης βιοσυσσώρευσης τροποποιήθηκε. Οι μελέτες των Cassé και Swain (2006) φανέρωσαν ότι ανάλογα με τις αντιρρυπαντικές επιφάνειες, παρουσιάζονται διαφορές στη σύνθεση και την πυκνότητα των διατόμων και των βακτηρίων στις κοινότητες *microfouling*. Αργότερα, οι Molino *et al.* (2009) διατύπωσαν ανάλογες παρατηρήσεις κατά την σύγκριση μιας επικάλυψης από αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα τύπου *foul-release* που περιέχουν βιοκτόνα.

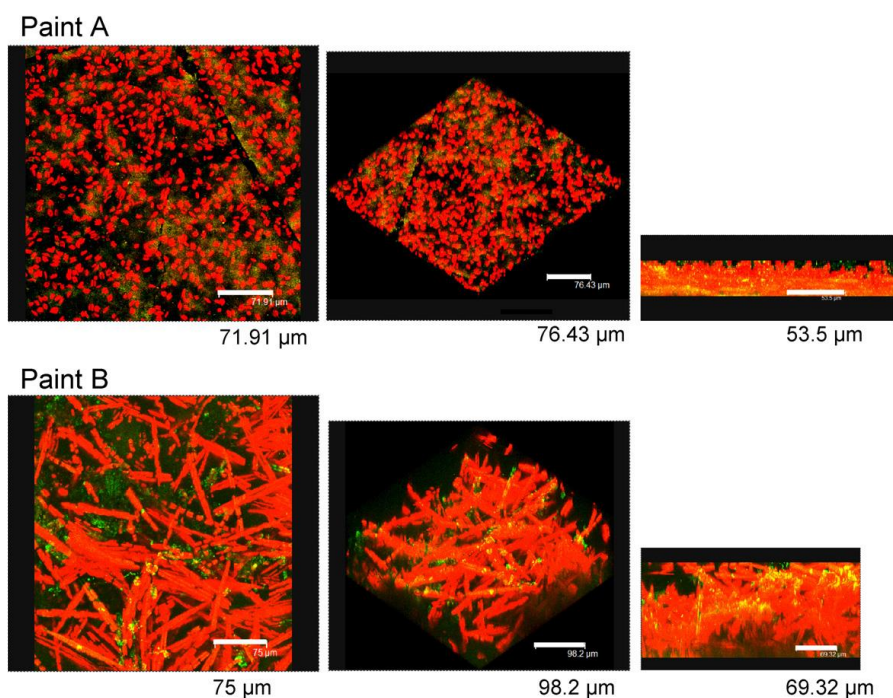


Εικόνα 26. Μικροφωτογραφίες με τη χρήση SEM από αποικίες πάνω σε επιφάνειες υφαλοχρωμάτων μετά από βύθιση στον Ατλαντικό Ωκεανό. (Α) Υφαλόχρωμα με βιοκτόνο. (Β) Υφαλόχρωμα χωρίς βιοκτόνο. Ο χρόνος βύθισης σε εβδομάδες αντιστοιχεί στους αριθμούς. Κλίμακα: 5 μm.

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τις αναλύσεις με τη μέθοδο CLSM. Στην εικόνα 27 παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες και των δύο τύπων υφαλοχρωμάτων. Μετά από 5 εβδομάδες εμβάπτισης στο θαλασσινό νερό, η παρουσία μικρορυπαντών στα δύο χρώματα ήταν σαφώς διαφορετική. Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι η αρχιτεκτονική της βιομεμβράνης τροποποιήθηκε, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5).

Πίνακας 5. Ποσότητα βιομεμβράνης που παρατηρήθηκε σε αντιρρυπαντικό υφαλόχρωμα μετά από εμβάπτιση των δοκιμίων για 5 εβδομάδες στο θαλασσινό νερό (Fay, 2011).

Υφαλόχρωμα	Όγκος μικροοργανισμών ($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$)	Μέσο πάχος (μm)	Μέγιστο πάχος (μm)
Με βιοκτόνο	6 ± 2	29 ± 19	42 ± 5
Χωρίς βιοκτόνο	78 ± 4	159 ± 2	163 ± 1



Εικόνα 27. Μικροφωτογραφίες με τη μέθοδο CLSM των αποικιών, που παρατηρήθηκαν σε επιφάνεια υφαλοχρωμάτων μετά από 5 εβδομάδες βύθισης στον Ατλαντικό Ωκεανό (άνοιξη). (Α) Υφαλόχρωμα με βιοκτόνο. (Β) Υφαλόχρωμα χωρίς βιοκτόνο.

Η προσθήκη βιοκτόνων στο σκεύασμα (υφαλόχρωμα Α με βιοκτόνο) είχε ως αποτέλεσμα να δημιουργηθεί βιοεπίστρωση με μέσο πάχος 29 ± 1 μm . Ωστόσο, το πάχος της βιοεπίστρωσης ήταν σημαντικά ετερογενές, με μέγιστο μετρούμενο πάχος να φθάνει τα 42 ± 5 μm . Η βιοεπίστρωση έδειξε να αποτελείται από βακτήρια και διάτομα. Αντίθετα, η ανάπτυξη ομοιογενών και παχύτερων μεμβρανών βιοεπίστρωσης παρατηρήθηκε στα υφαλοχρώματα χωρίς βιοκτόνα (159 ± 2 μm), που οφείλονταν κυρίως στην ανάπτυξη μικροφυκών (micro-algae) στην επιφάνεια. Επιπλέον, η βιομάζα στο υφαλόχρωμα χωρίς βιοκτόνο ήταν σημαντικά περισσότερη από ότι στο υφαλόχρωμα με βιοκτόνο ($P < 0,01$): 78 ± 4 $\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ έναντι 6 ± 2 $\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ για τα υφαλοχρώματα Β και Α, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαίωσαν τα ευρήματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Ωστόσο, το μέσο πάχος που επιτεύχθηκε στη συγκεκριμένη μελέτη ήταν μεγαλύτερο από εκείνο της βιβλιογραφίας (Fay et al., 2011; Jackson, 1988; Dempsey Marine, 1981). Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν ως εξής: Στις προηγούμενες εργασίες, οι αναλυτικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο SEM ή με τη χρήση μικροσκοπίου μετά τη σταθεροποίηση και την αποξήρανση των δειγμάτων, διαδικασίες που ενδέχεται να επηρεάσουν αρνητικά ή να καταστρέψουν την τρισδιάστατη δομή και επομένως, να μειώσουν το μετρούμενο πάχος. Ανάλογα με το είδος της σύνθεσης οι διάφοροι τύποι υφαλοχρωμάτων ενδέχεται να εμφανίζουν διαφορετικές συμπεριφορές. Οι λεπτότερου πάχους βιοεπιστρώσεις βρέθηκαν σε υφαλοχρώματα αδιάλυτης μήτρας (και ονομάζονται contact leaching coating), ενώ οι μεγαλύτερου πάχους παρατηρήθηκαν σε αφαιρούμενα υφαλοχρώματα τύπου ablative paints, καθώς και σε υφαλοχρώματα ελεγχόμενης διάλυσης (controlled depletion paints). Στην περίπτωση της παρούσας μελέτης, τα χρώματα αποσυντίθενται και διαλύονται με ελεγχόμενο ρυθμό (μηχανισμός controlled depletion). Οι συνθήκες έκθεσης των δοκιμίων των διαφόρων μελετών ήταν διαφορετικές, καθώς η τοποθεσία (γεωγραφική θέση), η θερμοκρασία και η ποικιλία των ειδών, δηλαδή οι παράμετροι που επηρεάζουν τη βιοσυσσώρευση ήταν διαφορετικές.

γ. Μικροσκοπική παρατήρηση με τις μεθόδους μικροσκοπίας SEM και CLSM

Η ανάπτυξη βιολογικών εργαστηριακών δοκιμών που θα διενεργούνται σε σύντομο χρόνο θεωρείται το «κλειδί» για την ανάπτυξη νέων αντιρρυπαντικών επιστρώσεων. Ιδανικά, οι πιο αποτελεσματικές επικαλύψεις θεωρούνται αυτές που εξετάζονται με τις βιολογικές δοκιμασίες, όπως εκείνες που εξετάζονται με τις δοκιμές εμβάπτισης στον ωκεανό. Για την ταχεία ανάλυση και εκτίμηση των δεδομένων που αφορούν τις επικαλύψεις, σχεδιάζονται και πραγματοποιούνται μετρήσεις σε μια βιολογική ροή εργασίας με υψηλή απόδοση. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ εργαστηριακών και επιτόπιων δοκιμών. Έτσι, για την επιλογή νέων αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων η κατανόηση του μηχανισμού ανάπτυξης της μικρορύπανσης είναι εξαιρετικής σημασίας. Αρκετοί ερευνητές έχουν δείξει ότι η σχηματιζόμενη βιοεπίστρωση ενδέχεται να ενισχύσει τον αποικισμό των μακροοργανισμών (Henschel, 1990; Qian, 2003; Railkin, 2004).

Ως εκ τούτου, η χρήση του συνδυασμού των μεθόδων μικροσκοπίας (SEM και CLSM) για τη μελέτη της μικρο-βιοσυσσώρευσης (microfouling) σε αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα. Καταρχήν, οι μέθοδοι SEM και CLSM επιτρέπουν την άμεση παρατήρηση του σχηματισμού βιοεπίστρωσης, τον προσδιορισμό του πάχους και της βιομάζας, της βιωσιμότητας των κυττάρων και της παραγωγής εξω-πολυσακχαριτών (exopoly saccharides) σε σχέση με την τοξικότητα της επιφάνειας του υποστρώματος. Οι παρατηρήσεις με τη χρήση της μεθόδου CLSM μπορεί να βοηθήσουν στην μελέτη της επιφάνειας της αντιρρυπαντικής επίστρωσης σε μία φυσική ενυδατωμένη κατάσταση και επιτρέπει παρατηρήσεις χωρίς χρονοβόρα και σύνθετη προετοιμασία και χωρίς πιθανά προβλήματα λόγω πιθανής αφυδάτωσης του δείγματος (Lawrence, 1991). Επίσης, ευνοούν την καλύτερη ερμηνεία της βιοσυσσώρευσης microfouling (βακτήρια και διάτομα) που αναπτύσσεται στις επικαλύψεις κυρίως κατά την μελέτη της κινητικής του αποικισμού. Κατά συνέπεια, για την αντιρρυπαντική αποτελεσματική δράση των υφαλοχρωμάτων θα μπορούσαν να αντληθούν συμπληρωματικές πληροφορίες από την πραγματοποίηση μικροσκοπικών μεθόδων και μετρήσεων μέσα στο φυσικό θαλασσινό νερό.

Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής έδειξαν ότι η ποσότητα και η σύσταση των βιοεπιστρώσεων, που σχηματίζονται στην επιφάνεια διαφορετικών τύπων υφαλοχρωμάτων διαφοροποιούνται, όπως επισήμαναν και οι Cassé και Swain (2006). Επιπλέον, έρχεται να συμπληρώσει τις πρώτες μελέτες που δημοσίευσαν οι Molino et al. (2009) σχετικά με τον ταχύ αποικισμό των εμπορικών αντιρρυπαντικών χρωμάτων (Cassé, 2006). Όπως και σε εκείνη την ερευνητική μελέτη, έτσι και στην συγκεκριμένη, οι παρατηρήσεις πραγματοποιήθηκαν απευθείας στην επιφάνεια του υφαλοχρώματος στην αρχική και ενυδατωμένη της κατάσταση (Molino, Childs, et al., 2009; Molino, Campbell, et al., 2009). Μέχρι στιγμής, η ποσότητα της βιομάζας και το πάχος των βιοεπιστρώσεων δεν έχει ελεγχθεί με την μικροσκοπία επι-φθορισμού. Με την παρούσα μελέτη αποδείχτηκε ότι είναι δυνατόν να συγκεντρωθούν αυτά τα δεδομένα και να επιτευχθεί η παρατήρηση της πρόσφυσης βακτηρίων και μικροφυκών ταυτόχρονα. Επιπλέον, η παρατήρηση των δύο ειδών βιοεπιστρώσεων στα αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα αποκάλυψαν μια καλή συσχέτιση μεταξύ της μικροσκοπικής παρατήρησης (παρακολούθηση microfouling ή μικρορυπαντών) και της οπτικής επιθεώρησης σύμφωνα με τις πρότυπες δοκιμές ASTM (παρατήρηση macrofouling ή μακρορυπαντών).

Συμπεράσματα μελέτης

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό ειδικές μικροσκοπικές μέθοδοι για την αξιολόγηση του αποικισμού και της δραστηριότητας των αντιρρυπαντικών επιστρώσεων. Συγκεκριμένα, οι μέθοδοι αυτές εφαρμόστηκαν σε επιφάνειες στις οποίες εφαρμόστηκαν αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα. Η μελέτη της μικρο-βιοσυσσώρευσης (microfouling) επέτρεψε την εμφάνιση των ειδών ανάλογα με το χρόνο εμβάπτισης και την ενσωμάτωση των βιοκτόνων. Οι χρονικές περίοδοι έκθεσης που μελετήθηκαν στην περίπτωση αυτή ήταν σχετικά σύντομες όσον αφορά την ενεργό ζωή ενός αντιρρυπαντικού χρώματος, παρόλα αυτά με τη χρήση της SEM και της CLSM δόθηκε η δυνατότητα να προσδιοριστεί η αντιρρυπαντική δραστηριότητα μετά από δύο μόνο εβδομάδες εμβάπτισης των δοκιμίων. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαίωσαν ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της αντιρρυπαντικής δράσης των επιστρώσεων: η κινητική της πρόσφυσης των μικρορυπαντών (microfouling) μειώθηκε αισθητά στην επίστρωση που

διαθέτει καλές αντιρρυπαντικές ιδιότητες. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τις μεθόδους SEM και CLSM, οι πειραματικές δοκιμές των επιστρώσεων επιτρέπουν την ταξινόμηση τους σύμφωνα με την αντιρρυπαντική τους δραστηριότητα.

Μελέτη περίπτωσης 3.

Η μελέτη βασίζεται σε επιστημονικό άρθρο, που αφορά ορισμένες μεθόδους ταχείας αξιολόγησης των αντιρρυπαντικών χρωμάτων για θαλάσσιες εφαρμογές: «Measuring the performance of today's antifouling coatings», όπως δημοσιεύτηκε από τους Geoffrey W Swain, Brett Kovach, Arthur Touzot, Franck Casse, Christopher J Kavanagh στο περιοδικό *J Ship Prod* 23 (03): 164–170. doi: <https://doi.org/10.5957/jsp.2007.23.3.164>

Εισαγωγή – θεωρητικό πλαίσιο

Η αύξηση της τιμής των καυσίμων, με την ταυτόχρονη αύξηση της ζήτησης και οι περιορισμοί στην προσφορά πετρελαίου αποτελούν τα κυριότερα κίνητρα για την επίτευξη του στόχου διατήρησης της επιφάνειας του κύτους των πλοίων σε ομαλή κατάσταση, με όσο το δυνατόν πιο λεία και ομαλή μορφολογία, απαλλαγμένη από προβλήματα που προκαλούν οι βιοεπιστρώσεις λόγω της συσσώρευσης θαλάσσιων μικροοργανισμών. Αυτός ο στόχος μπορεί να εξασφαλιστεί με την εφαρμογή των κατάλληλων αντιρρυπαντικών επιστρώσεων, όπως παλαιότερα επιχρίσματα με αυτολειαινόμενα συμπολυμερή με βάση τον τριβουτυλοκασσίτερο, που σήμερα δεν εφαρμόζονται πλέον λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και των προβλημάτων που προκαλούν στους θαλάσσιους οργανισμούς (Champ 2003; International Maritime Organization 2001; Swain 1999). Ωστόσο, παραμένει η ανάγκη εφαρμογής αποτελεσματικών και οικονομικά αποδοτικών συστημάτων για την αντιμετώπιση της θαλάσσιας βιοσυσσώρευσης. Απαιτούνται συστήματα που να ανταποκρίνονται σε πολλούς τύπους πλοίων αλλά και στον ιδιαίτερο τρόπο λειτουργίας τους, καθώς όπως είναι γνωστό, ένα σημαντικό μέρος της απαιτούμενης ισχύος για τη κίνηση των πλοίων είναι η αντιμετώπιση της αντίστασης τριβής μεταξύ του κύτους αυτών και της θάλασσας. Υπολογίζεται ότι για πλοία χαμηλής ταχύτητας (όπως για πλοία μεταφοράς φορτίου χύδην και δεξαμενόπλοια) η αντίσταση αυτή μπορεί να φθάνει περίπου το 70-90% της

συνολικής αντίστασης του πλοίου ενώ για τα πλοία υψηλής ταχύτητας (όπως τα κρουαζιερόπλοια και τα επιβατηγά πλοία) μπορεί να μειωθεί σε ποσοστό χαμηλότερο από 40% (Swain et al., 2007). Γενικά, η απόδοση της επίστρωσης του κύτους ενός πλοίου επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως από την μέθοδο παραγωγής και εφαρμογής της επικάλυψης, αλλά και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες λειτουργεί η επικάλυψη. Η υδροδυναμική τραχύτητα, που εμφανίζεται σε πρόσφατα εφαρμοσμένες αντιρρυπαντικές επικαλύψεις, ενδέχεται να οφείλεται στην κακή προετοιμασία της επιφάνειας, στον τρόπο εφαρμογής της επίστρωσης ή στις συνθήκες εργασιών στο ναυπηγείο.

Ορισμένα λειτουργικά θέματα που σχετίζονται με την απόδοση της επικάλυψης μπορεί να σχετίζονται με παράγοντες, όπως ο χρόνος ελλιμενισμού, το χρονικό διάστημα πλεύσης, η ταχύτητα του πλοίου, η γεωγραφική περιοχή, η εποχή και οι κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή, καθώς και ορισμένες παράμετροι του πλοίου όπως το έρμα και το ύψος των εξάλων, τα τυχόν μηχανικά προβλήματα κτλ. Γενικά, έχει αποδειχθεί ότι μια αύξηση της μέσης τραχύτητας του κύτους κατά 20 μm μπορεί να επιφέρει αύξηση κατά 1-2% στις μηχανικές τριβές ενώ η παρουσία βιοεπίστρωσης μπορεί να προκαλέσει αύξηση της αντίστασης έως και 40%. Όλα αυτά τα φαινόμενα οδηγούν σε σχετική μείωση της ταχύτητας του πλοίου και στην ανάγκη για αύξηση της ισχύος για να εξασφαλιστεί η ομαλή κίνηση του πλοίου (Lackenby 1962; Swain et al 2007; Townsin, 2003). Ορισμένες εκτιμήσεις για την αυξημένη αντίσταση των πλοίων λόγω προβλημάτων στην επικάλυψη του κύτους, βιοσυσσώρευσης και τραχύτητας της έλικας παρουσιάστηκαν σε ερευνητική εργασία του Munk (2006). Σε αυτή την εργασία εφαρμόστηκε μια υπολογιστική ανάλυση της μεθόδου *Computer analysis of ship performance method* (CASPER) για την διερεύνηση της αντίστασης του πλοίου λόγω των συνθηκών του κύτους και της έλικας. Ο ερευνητής διαπίστωσε ότι η πρόσθετη αντίσταση λόγω της βιοσυσσώρευσης μπορεί να ποικίλλει από 6 μέχρι και 80% στη χειρότερη περίπτωση, ενώ υπολογίζει ότι περισσότερο από το 50% του παγκόσμιου στόλου είναι σε κακή κατάσταση οπότε η επιπλέον αντίσταση είναι μεγαλύτερη από 50%.

Επομένως, γίνεται φανερό ότι η επιλογή, η εφαρμογή και η συντήρηση των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων παίζουν ιδιαίτερο ρόλο στην οικονομική και αποτελεσματική λειτουργία των πλοίων. Σε παγκόσμια κλίμακα οι ανάγκες αλλά και οι δυνατότητες μείωσης της κατανάλωσης ενέργειας και του κόστους των καυσίμων είναι τεράστιες. Υπάρχουν αρκετές εκτιμήσεις για την κατανάλωση καυσίμων από τον παγκόσμιο στόλο ετησίως. Για παράδειγμα ο Milne (1990) υπολόγισε ότι το 1989 η κατανάλωση ήταν 184 εκατομμύρια τόνοι ενώ σύμφωνα με άλλες εκτιμήσεις η κατανάλωση κυμαίνεται από 140 έως 289 εκατομμύρια τόνους ετησίως (Endresenetal 2004, Corbetand Koehler 2004). Τα μεγέθη αυτά αντιστοιχούν σε συνολική κατανάλωση καυσίμων 4-8% ή 14 - 28 ημέρες της παγκόσμιας ετήσιας κατανάλωσης καυσίμων κατά τη διάρκεια του έτους 2003 (3.656 εκατομμύρια τόνοι, British Petroleum 2006). Η ανάγκη για εξοικονόμηση καυσίμων είναι ζωτικής σημασίας, γεγονός που ωθεί την στροφή της έρευνας στην εξεύρεση νέων λειτουργικών τρόπων για το σκοπό αυτό. Σε αυτή την κατεύθυνση, ο περιορισμός ακόμα και κάποιων μικρών αποκλίσεων που μπορεί να προκαλεί η αύξηση της τραχύτητας του κύτους λόγω της βιοσυσσώρευσης θα μπορούσε να οδηγήσει σε εξοικονόμηση ακόμα και εκατομμυρίων δολαρίων την ημέρα. Η επιλογή των κατάλληλων αντιρρυπαντικών επικαλύψεων είναι ως εκ τούτου το κλειδί για την επίτευξη των παραπάνω στόχων. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία σήμερα είναι διαθέσιμες τέσσερις μεγάλες κατηγορίες εμπορικών αντιρρυπαντικών επικαλύψεων, που κυκλοφορούν σε ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών εμπορικών σκευασμάτων. Υπάρχουν επίσης αρκετά εναλλακτικά προϊόντα που αναπτύσσονται και διατίθενται στην αγορά, ωστόσο λίγα από αυτά έχουν αποδεδειγμένο ιστορικό. Έτσι, η επιλογή της επικάλυψης γίνεται συνήθως με βάση πληροφορίες που παρέχονται από τον κατασκευαστή, αλλά και προφορικές αναφορές του προσωπικού πωλήσεων. Δεν υπάρχουν πάντα πρότυπα ή δοκιμές με τις οποίες να παρέχονται συγκριτικά στοιχεία σχετικά με την απόδοση του αντιρρυπαντικού ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας του πλοίου. Το γεγονός αυτό οδηγεί συχνά σε εσφαλμένες επιλογές επιστρώσεων με επακόλουθες επιπτώσεις στην ταχύτητα, την απόδοση και την κατανάλωση καυσίμου, καθώς και στην ανάγκη πραγματοποίησης καθαρισμών του κύτους και των δεξαμενών πέραν των προγραμματισμένων.

Στην επιλεγμένη αυτή μελέτη παρουσιάζονται νέες μέθοδοι που αφορούν την ποσοτικοποίηση της απόδοσης των αντιρρυπαντικών επιστρώσεων και μια προκαταρκτική μελέτη που παρέχει συγκριτικές πληροφορίες σχετικά με την αντιρρυπαντική και υδροδυναμική απόδοση τεσσάρων εμπορικά διαθέσιμων αντιρρυπαντικών επικαλύψεων κάτω από στατικές και δυναμικές συνθήκες σε θαλάσσιο περιβάλλον. Δύο από αυτές τις επιστρώσεις βασίζονται σε βιοκτόνα (ένα τύπου self-polishing copper και ένα τύπου ablative copper antifouling coating) και άλλες δύο που αποτελούν συστήματα χωρίς βιοκτόνα (silicone fouling release coatings). Η μελέτη αυτή συμπληρώνει προηγούμενη έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τον Schultz (2004), ο οποίος υπέβαλε επιλεγμένες επιστρωμένες επιφάνειες σε βιοσυσσώρευση με εμβάπτιση σε στατικές συνθήκες και στη συνέχεια μέτρησε την τριβή (drag) σε κατάλληλη εγκατάσταση.

Μεθοδολογία ερευνητικής εργασίας

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για τη σύγκριση των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων χρησιμοποίησε δοκίμια 25 x 30 cm τα οποία εμβάπτιστηκαν στη θάλασσα τόσο σε στατικές (πάνω σε πλοίο στο λιμάνι), όσο και σε δυναμικές συνθήκες (σε πλοίο που κινείται στη θάλασσα), καθώς και σε μια εγκατάσταση για δοκιμή σε υδροδυναμικές συνθήκες σε θαλασσινό νερό.

Δοκιμές σε στατικές συνθήκες εμβάπτισης

Το κέντρο ελέγχου διαβρώσεων και ελέγχου της βιοσυσσώρευσης δημιούργησε σε κατάλληλη εγκατάσταση για δοκιμές σε στατικές συνθήκες σε μια περιοχή στον Ινδικό ποταμό Lagoon, FI (Εικόνα 28), που είναι μια περοχή με υψηλή βιοσυσσώρευση. Η δοκιμή με εμβάπτιση σε στατικές συνθήκες γίνεται σύμφωνα με το ASTM D3623 (Swain 1996).

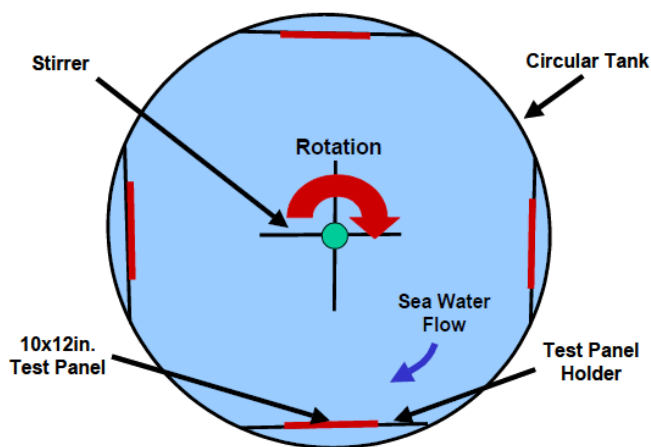
Δοκιμές σε δυναμικές συνθήκες εμβάπτισης

Η εγκατάσταση για δοκιμές σε δυναμικές συνθήκες σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε για να υποδεχθεί επίπεδα δοκίμια διαστάσεων 25 x 30 cm (Εικόνα 29). Ο σχεδιασμός περιλάμβανε περιστρεφόμενο αναδευτήρα στο κάτω μέρος μιας κυλινδρικής δεξαμενής

από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας. Η ταχύτητα του αναδευτήρα αυξάνονταν αργά μέχρι την επιθυμητή τιμή. Οι ταχύτητες περιστροφής του αναδευτήρα επιλέχθηκαν στα 60 rpm ώστε η ταχύτητα ροής νερού να είναι περίπου 5 m/s πάνω από τα δοκίμια. Στη δεξαμενή υπήρχε συνεχής ροή - τροφοδοσία θαλασσινού νερού.



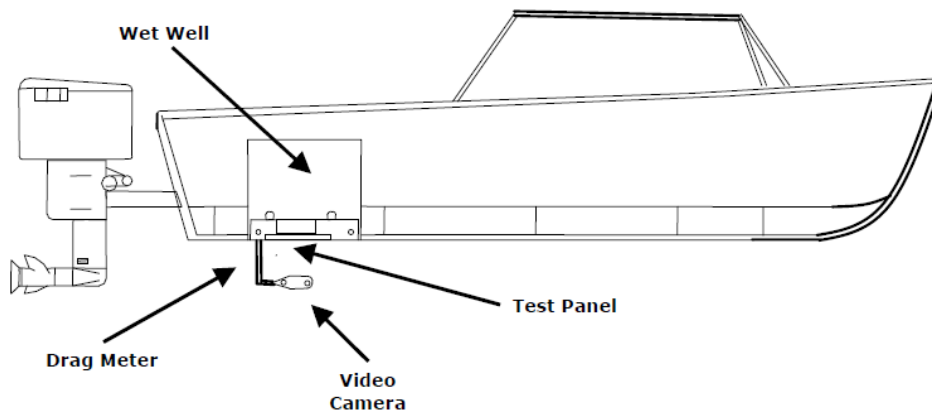
Εικόνα 28. Εγκατάσταση για δοκιμή βύθισης σε στατικές συνθήκες.



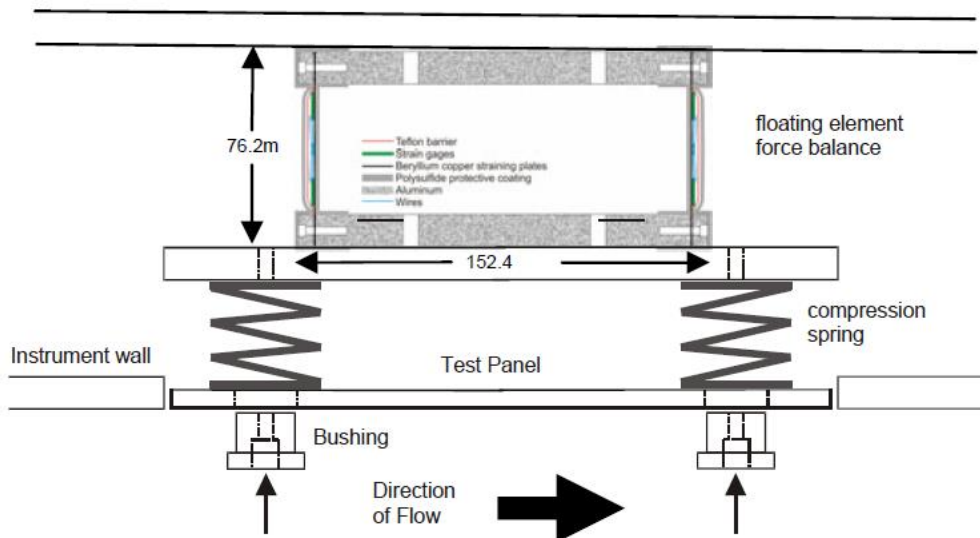
Εικόνα 29. Κάτοψη δεξαμενής για τις δοκιμές σε δυναμικές συνθήκες.

Δοκιμές σε υδροδυναμικές συνθήκες εμβάπτισης

Η εγκατάσταση για δοκιμές σε υδροδυναμικές συνθήκες περιλάμβανε ένα φρεάτιο ενσωματωμένο στο πίσω τμήμα του κύτους ενός τροποποιημένου Chris Craft Commander 9m (Εικόνα 30). Το σκάφος τροφοδοτείται από δύο 225hp εξωλέμβιους κινητήρες, που μπορούν να αναπτύξουν ταχύτητες μέχρι 17 m/s και αντίστοιχα αριθμούς Reynolds περίπου 5.5×10^7 .

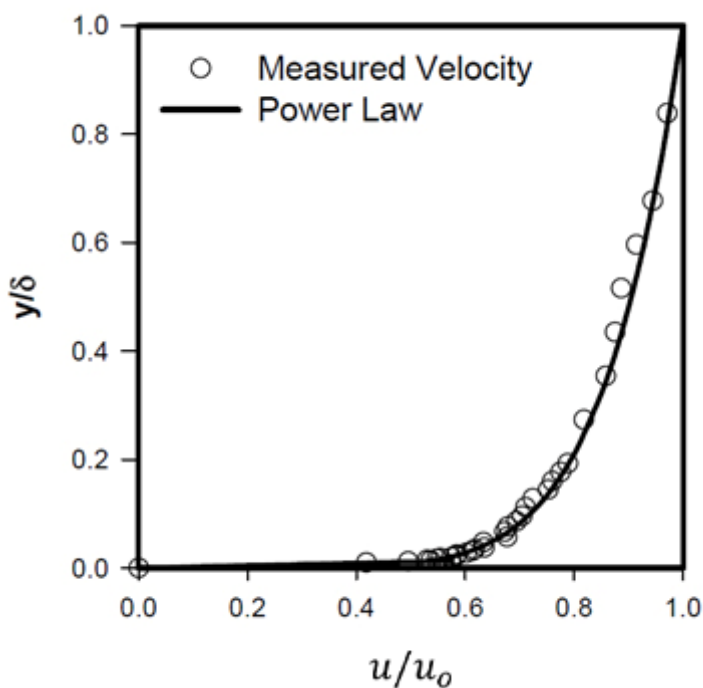


Εικόνα 30. Διάταξη για δοκιμές σε υδροδυναμικές συνθήκες.



Εικόνα 31. Διάταξη για μέτρηση αντίστασης.

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε ένα μηχανισμό που είναι εφοδιασμένος α) με ένα πλωτό κινητήρα που μετρά την αντίσταση τριβής πάνω στην επίστρωση και β) με μια βιντεοκάμερα για την παρατήρηση της κατάστασης της επιστρωμένης επιφάνειας και των ρυπαντών – fouling (Εικόνα 31). Ο μηχανισμός του κύτους είναι τοποθετημένος σε ένα φρεάτιο του σκάφους, έτσι ώστε η ελεγχόμενη επίστρωση να ξεπλένεται από το θαλασσινό νερό και να δημιουργούνται συνθήκες οριακού στρώματος παρόμοιες με αυτές που αναπτύσσονται σε ολόκληρο το κύτος. Οι συνθήκες του οριακού στρώματος βαθμονομήθηκαν πλήρως με τη χρήση ενός σωλήνα Pitot (Εικόνα 32).



Εικόνα 32. Καταγραφή της ταχύτητας στα 8 m/sec στις συνθήκες της δοκιμής.

Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας

Η τραχύτητα των ελεγχόμενων επικαλύψεων μετρήθηκε χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή τύπου British Maritime Technology Hull Roughness Analyzer (BHRA). Για την παρούσα μελέτη ελήφθησαν 10 μετρήσεις για κάθε διαφορετική επίστρωση.

Αξιολόγηση του βαθμού βιοσυσσώρευσης

Ο βαθμός της βιοσυσσώρευσης και η κατάσταση της επιφάνειας αξιολογήθηκε με βάση τον οπτικό έλεγχο όπως περιγράφεται στο πρότυπο ASTM D3623. Πριν την αξιολόγηση αφαιρέθηκαν οι χαλαρά προσκολλημένες λάσπες και οι οργανισμοί με εφαρμογή μιας μέτριας ανάδευσης των δοκιμίων στο θαλασσινό νερό.

Στη συνέχεια καταγράφηκε το ποσοστό της αντιρρυπαντικής επικάλυψης που καλύφθηκε από κάθε συγκεκριμένο τύπο οργανισμών ρυπαντών. Λόγω της σημασίας της βιοσυσσώρευσης στην υδροδυναμική απόδοση, η σύνθεση της βιομεμβράνης αναλύθηκε περαιτέρω για να προσδιοριστούν τα κύρια είδη των βακτηρίων και των διατόμων (*bacteria and diatoms*). Επιπλέον, η απόδοση (*performance*) των επιφανειών που επιστρώθηκαν με υλικά fouling release ποσοτικοποιήθηκε με την μέτρηση της αντοχής πρόσφυσης των οστράκων “barnacles” σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 5618-94.

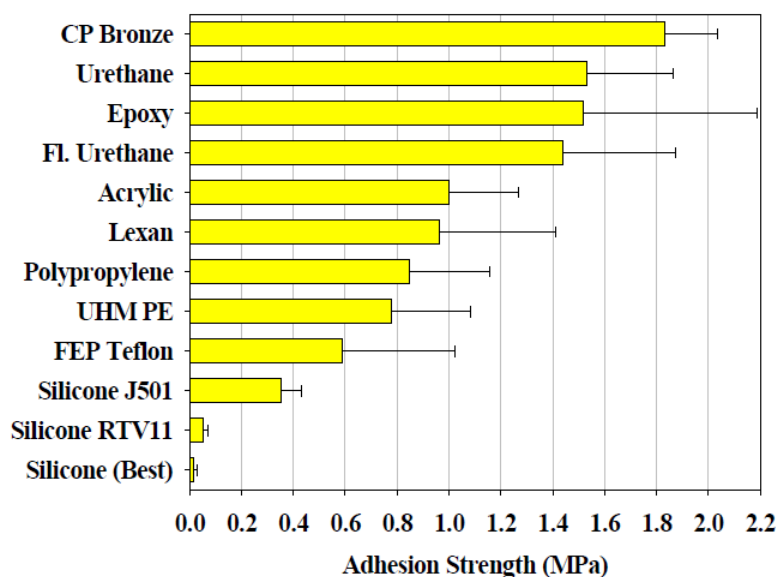
Ανάλυση μικρορυπαντών (microfouling)

Μια αντιπροσωπευτική περιοχή της επικάλυψης επιλέχθηκε για δειγματοληψία και εκπλύθηκε επιμελώς με διηθημένο (0.2 μm) αποστειρωμένο θαλασσινό νερό. Η διαδικασία ήταν αναγκαία για την απομάκρυνση των ιζημάτων και των μικροοργανισμών που δεν ήταν προσκολλημένα πλήρως στα δοκίμια.

Με τη βοήθεια μιας αποστειρωμένης λεπίδας απομακρύνθηκε το υλικό από μια επιφάνεια 3 cm² και μεταφέρθηκε σε 30 ml διηθημένου (0.2 μm) αποστειρωμένου θαλασσινού νερού. Ελήφθησαν δύο δείγματα για κάθε δοκίμιο. Όλα τα δείγματα φυλάσσονταν σε ψυγείο στους 4° C και οδηγούνταν απευθείας στο εργαστήριο για ανάλυση. Η σύνθεση του υλικού βιοεπίστρωσης προσδιορίστηκε ποσοτικά με την μέθοδο της άμεσης καταμέτρησης με τεχνικές μικροσκοπίας, καθώς επίσης με τη χρήση ενός μετρητή Coulter και με τεχνικές καλλιέργειας.

Μετρήσεις της αντοχής πρόσφυσης βαλανοστράκων (*barnacles*)

Οι μετρήσεις που αφορούν την δύναμη πρόσφυσης των βαλανοστράκων (“barnacle”) έχουν δείξει ότι παρέχουν μια αξιόπιστη ένδειξη της αποτελεσματικότητας μιας επικάλυψης τύπου *fouling release coating* (Swain 1996). Η μέθοδος μετρά την δύναμη που απαιτείται προκειμένου να επιτευχθεί η αφαίρεση βαλανοστράκων (“barnacle”) από μια επικάλυψη, ενώ η αντοχή πρόσφυσης υπολογίζεται εάν η δύναμη διαιρεθεί δια της εξεταζόμενης επιφάνειας. Παραδείγματα αντοχής πρόσφυσης βαλανοστράκων (“barnacles”) σε επιλεγμένα επιχρίσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 33.



Εικόνα 33. Αντοχή πρόσφυσης των βαλανοστράκων σε διάφορα υλικά και επιστρώσεις.

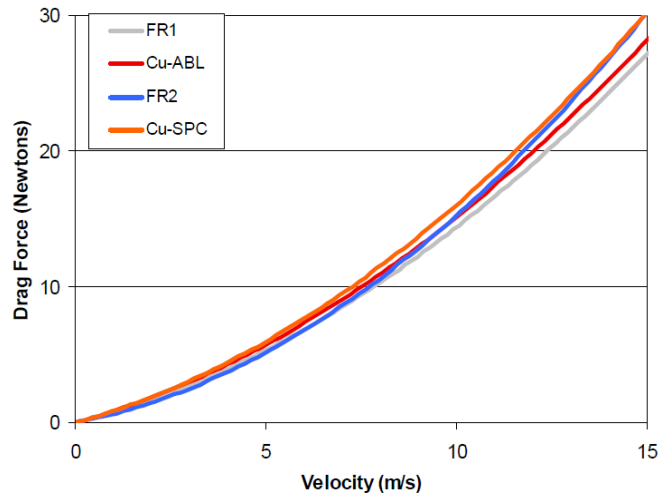
Πειραματική διαδικασία

Τέσσερις εμπορικά διαθέσιμες αντιρρυπαντικές επικαλύψεις εφαρμόστηκαν σε δοκίμια αλουμινίου 25x30x0.625cm. Οι επικαλύψεις περιλάμβαναν μια επίστρωση τύπου self-polishing copper (Cu-SPC), μια επίστρωση τύπου ablative copper (Cu-AbI) και δυο σιλικονούχες επιστρώσεις (silicone based fouling release coatings - FR-1, FR-2). Όλα αυτά τα προϊόντα εφαρμόστηκαν με ψεκασμό πάνω από μια επίστρωση εποξικού τύπου σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή. Στη συνέχεια, οι επικαλύψεις

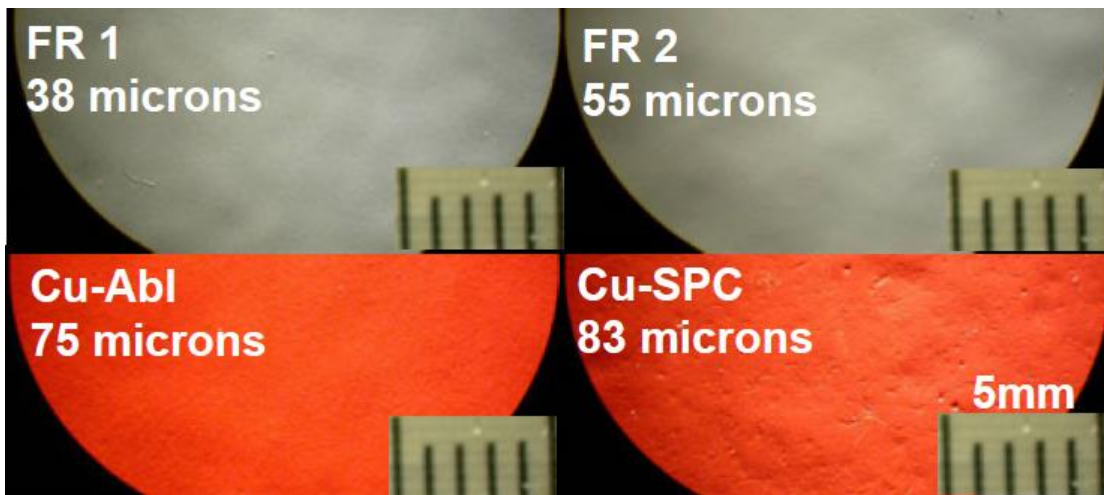
φωτογραφήθηκαν και κατασκευάστηκε το διάγραμμα τραχύτητας με τη χρήση του αναλυτή τύπου *BHRA*. Πριν από την έκθεση στο θαλασσινό νερό, μετρήθηκαν οι τιμές τριβής της κάθε επιφάνειας με τη χρήση της πειραματικής υδροδυναμικής διάταξης. Τα επιχρίσματα υποβλήθηκαν αρχικά σε δοκιμασία εμβάπτισης σε θαλασσινό νερό σε στατικές συνθήκες για 60 ημέρες και στη συνέχεια σε δυναμικές συνθήκες για 15 ημέρες σε ταχύτητες ροής περίπου 5 m/s. Στο τέλος των στατικών και δυναμικών περιόδων εμβάπτισης, τα επιχρίσματα αναλύθηκαν για ρύπανση και υποβλήθηκαν σε υδροδυναμική δοκιμή.

Αποτελέσματα της ερευνητικής μελέτης

Η υδροδυναμική απόδοση των νέων επικαλύψεων αντιστοιχεί στην τραχύτητα που προσδιορίζεται με τον αναλυτή τραχύτητας της επιφάνειας κύτους (Εικόνες 34 και 35). Η επίστρωση Cu-SPC εμφάνισε τη μεγαλύτερη τραχύτητα, άρα και τη μεγαλύτερη αντίσταση, ενώ η επίστρωση FR-1 έδειξε τη χαμηλότερη τραχύτητα και επομένως τη λιγότερη αντίσταση στην κίνηση. Παρόμοια τάση παρατηρήθηκε κατά την έρευνα του Schultz (Schultz, 2004), ωστόσο κάποιες μικρές διαφορές στην αντίσταση μπορούν να αποδοθούν και στην αβεβαιότητα λόγω εξωτερικών μη ελεγχόμενων συνθηκών της πειραματικής διαδικασίας. Σημειώνεται επίσης, ότι ο αναλυτής τραχύτητας παρέχει μόνο ενδεικτικές τιμές της μέσης τραχύτητας, δηλαδή παρέχει υπεραπλοποιημένες πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο με τον οποίο η κατανομή τραχύτητας και η υφή της επιφάνειας επηρεάζουν την αντίσταση στην πλεύση.



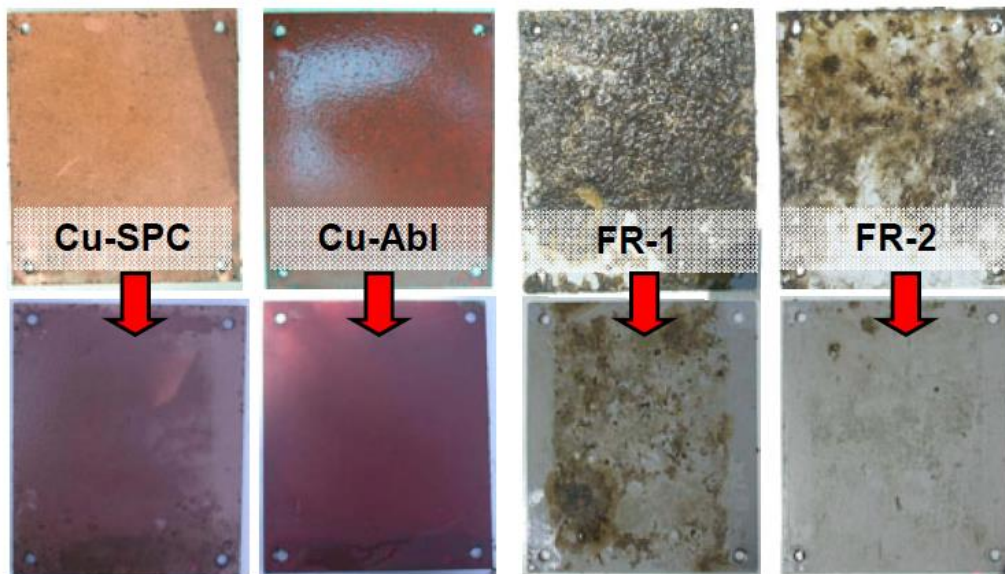
Εικόνα 34. Η αντίσταση που παρουσίασαν οι τέσσερις τύποι επιστρώσεων στα δοκίμια κατά τις υδροδυναμικές συνθήκες.



Εικόνα 35. Μέση τραχύτητα των επιφανειών και μικροφωτογραφίες των τεσσάρων τύπων αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων.

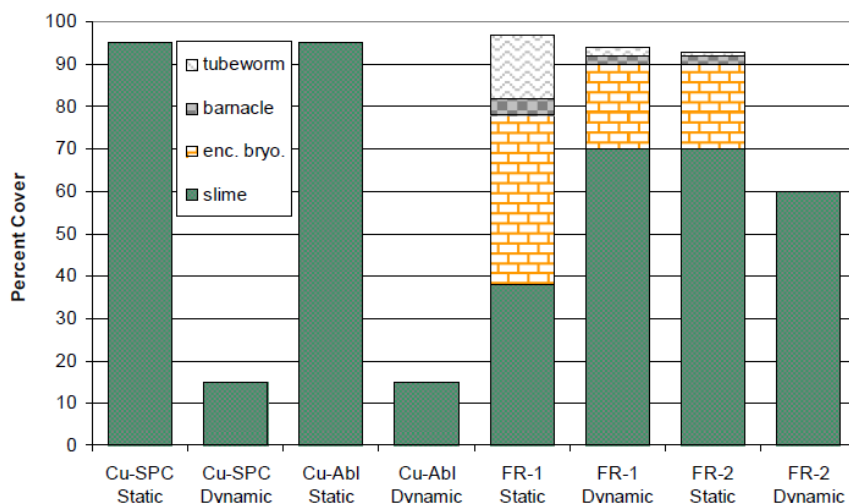
Βιοσυσσώρευση

Οι βιοεπιστρώσεις ή βιομεμβράνες (*"biofilms"*) που εγκαταστάθηκαν στα δοκίμια εμφάνιζαν διαφοροποιήσεις ανάλογα με τον τύπο των επιστρώσεων. Κατά την εμβάπτιση σε στατικές συνθήκες όλα τα δοκίμια ανέπτυξαν έναν υμένα κολλώδους υλικού (*"slimefilm"*) και όπως ήταν αναμενόμενο οι δύο επικαλύψεις fouling release coatings εμφάνισαν μακρορυπαντές (macrofouling communities) επάνω στην επιφάνεια των δοκιμίων (Εικόνες 36 και 37). Η σύνθεση και η δυναμική του μικρορυπαντών (microfouling) αναφέρονται με μεγάλη λεπτομέρεια σε δημοσιεύσεις του Casse (2006). Στους μακρορυπαντές, που εγκαταστάθηκαν στις επιφάνειες fouling release, κυριάρχησαν τα είδη *"bryozoans"* και επίσης περιλάμβαναν συγκεκριμένα είδη, όπως *"barnacles"* και *"tubeworms"*.



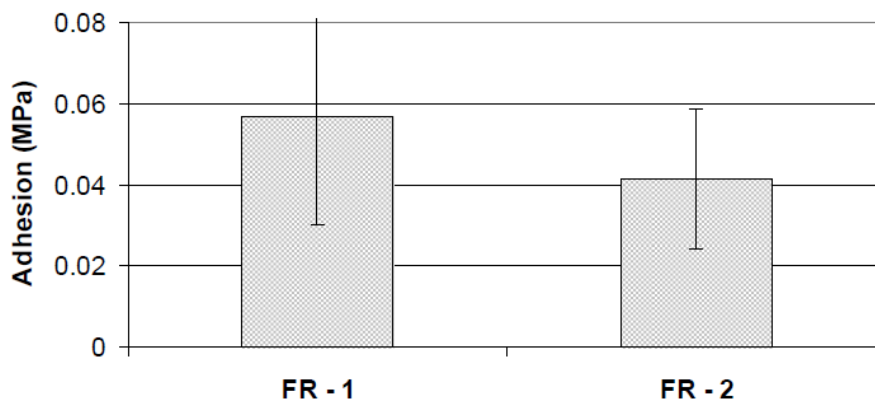
Εικόνα 36. Εικόνες από τις διαφορετικές αντιρρυπαντικές επικαλύψεις μετά από 60 ημέρες στατικής (επάνω) και 15 ημέρες δυναμικής εμβάπτισης των δοκιμίων (κάτω).

Μετά από 15 ημέρες, οι ρυπαντές γενικά μειώθηκαν σε όλες τις επιστρώσεις επάνω σε δοκίμια σε συνθήκες δυναμικής εμβάπτισης. Ο υμένας κολλώδους υλικού (“slime film cover”) παρατηρήθηκε να μειώνεται σε όλα τα δοκίμια εκτός από την περίπτωση της επικάλυψης FR-1, όπου παρατηρήθηκε να αυξάνεται και να αντικαθιστά τα “bryozoans”. Οι κοινότητες των μακρορυπαντών απομακρύνθηκαν πλήρως από το αντιρυπαντικό επίχρισμα FR-2, ενώ ορισμένοι οργανισμοί παρέμειναν στην επιφάνεια του δοκιμίου με το επίχρισμα FR- 1.

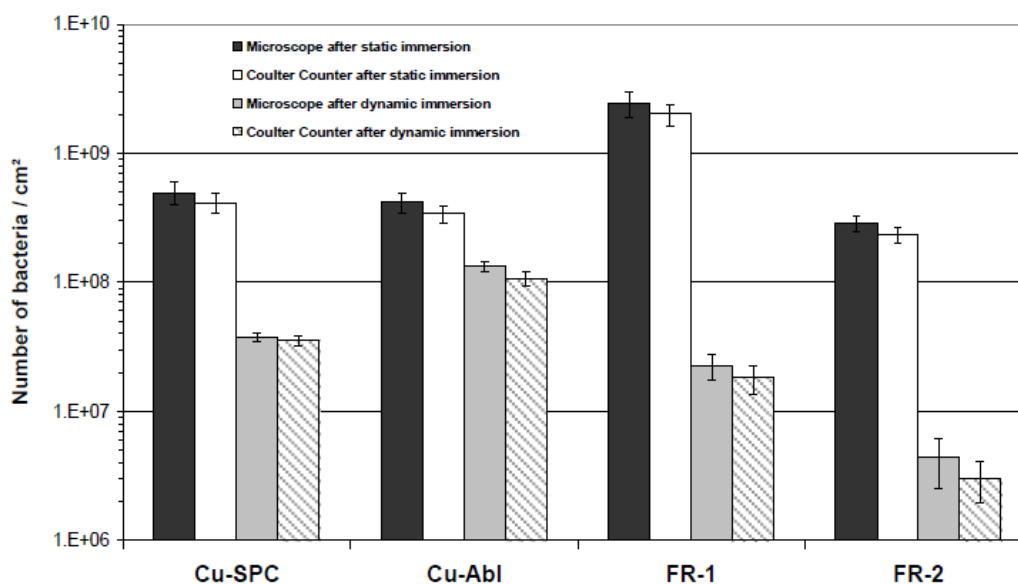


Εικόνα 37. Εκτίμηση των ειδών της βιοσυσσώρευσης στο τέλος της περιόδου εμβάπτισης σε στατικές και δυναμικές συνθήκες.

Η απόδοση των αντιρυπαντικών επικαλύψεων fouling release coatings συσχετίστηκε με την αντοχή προσκόλλησης των “barnacles”. Συνολικά 36 δείγματα συλλέχθηκαν από κάθε επίστρωση, από όπου υπολογίστηκε η μέση αντοχή πρόσφυσης των οργανισμών αυτών στο FR-1 να είναι 0.057 MPa +/- 0.027 και στο FR-2 0.041 MPa +/- 0.017, αντίστοιχα (Εικόνα 38).



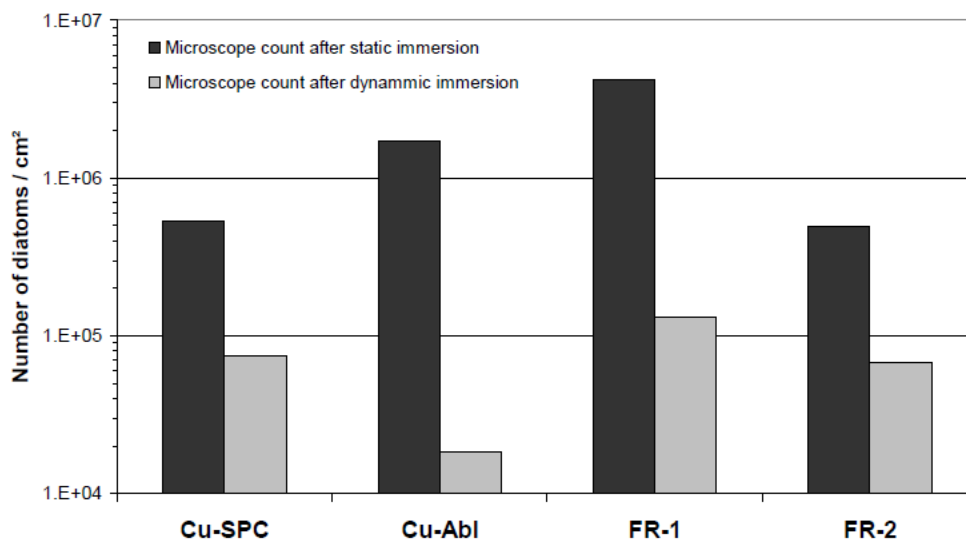
Εικόνα 38. Μέση αντοχή πρόσφυσης barnacles στις δύο επικαλύψεις fouling release coatings.



Εικόνα 39. Ο αριθμός των βακτηρίων που μετρήθηκε μετά από 60 ημέρες εμβάπτισης σε στατικές συνθήκες και 15 ημέρες εμβάπτισης σε δυναμικές συνθήκες.

Η κολλώδης μεμβράνη (“*slime film*”) αποτελείται κυρίως από βακτήρια (“*bacteria*”) και διάτομα (“*diatoms*”). Κατά την εμβάπτιση σε στατικές συνθήκες ο αριθμός των βακτηρίων (Εικόνα 39) και των διατόμων (“*diatoms*”) (Εικόνα 40) φάνηκε να είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση της επικάλυψης FR-1. Μετά από εμβάπτιση των δοκιμίων σε δυναμικές συνθήκες, ο αριθμός τόσο των βακτηρίων όσο και των διατόμων (“*diatoms*”) φάνηκε να μειώνεται σε όλες τις περιπτώσεις. Η μείωση του αριθμού των

βακτηρίων ήταν μεγαλύτερη στις επιστρώσεις fouling release coatings και η μείωση του αριθμού διατόμων (“diatoms”) ήταν μεγαλύτερη στην περίπτωση της επίστρωσης Cu-Abl.



Εικόνα 40. Ο αριθμός των διατόμων που μετρήθηκε μετά από 60 ημέρες εμβάπτισης σε στατικές συνθήκες και 15 ημέρες σε δυναμικές συνθήκες.

Η σύνθεση των μεμβρανών slime (“slime films”) από τύπους βακτηρίων και διατόμων επίσης διέφερε μεταξύ των επιχρισμάτων (Πίνακες 6 και 7). Το αποτέλεσμα αυτής της διαπίστωσης στην υδροδυναμική αντίσταση οφείλεται στις διαφορές στο μέγεθος και το σχήμα των αυτόνομων οργανισμών αλλά και στον τρόπο με τον οποίο αυτοί συσσωρεύονται, γεγονός που επηρεάζει την τραχύτητα της επιφάνειας.

Πίνακας 6. Βακτήρια που παρατηρήθηκαν σε δοκίμια μετά από εμφάνιση σε στατικές και δυναμικές συνθήκες (Swain, 2007).

Coating	Cu-SPC		Cu-Abl		FR-1		FR-2	
	Static	Dynamic	Static	Dynamic	Static	Dynamic	Static	Dynamic
Gram-positive:	6	5	5	6	4	10	4	10
<i>Micrococcus</i>	4	6	5	6	4	8	4	7
<i>Staphylococcus</i>	1							2
<i>Streptococcus</i>	1	1				2		1
Gram-negative:	6		2		5	1	5	1
<i>Alcaligenes</i>	3				1		1	
<i>Pseudomonas</i>	3		2		3	1	3	1
<i>Proteus</i>								
<i>Vibrio</i>					1		1	

Πίνακας 7. Τύποι διατόμων που παρατηρήθηκαν σε δοκίμια πριν και μετά την εμφάνιση σε δυναμικές και στατικές συνθήκες (Swain, 2007).

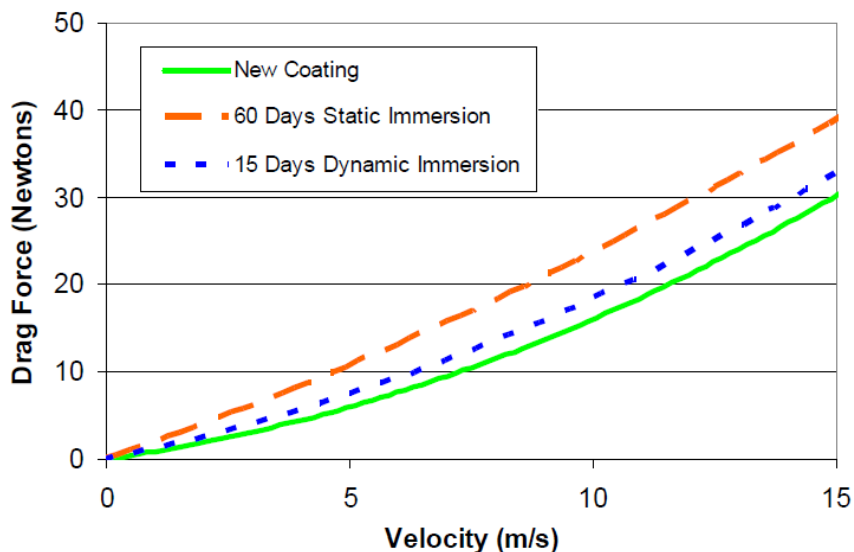
Coating	Cu-SPC		Cu-Abl		FR-1		FR-2	
	Static	Dynamic	Static	Dynamic	Static	Dynamic	Static	Dynamic
Araphidineae:								
<i>Fragilaria</i>			X		XX		XX	
<i>Synedra</i>	X	X	X		XX		X	
Raphidineae:								
<i>Achnanthes</i>			X					
<i>Amphora</i>	X	X	X		XX	X	XX	X
<i>Gyrosigma</i>					X			
<i>Navicula</i>	X	X	X		X		X	
<i>Nitzschia</i>			X					

X : abundant

XX : very abundant

Υδροδυναμικές ιδιότητες

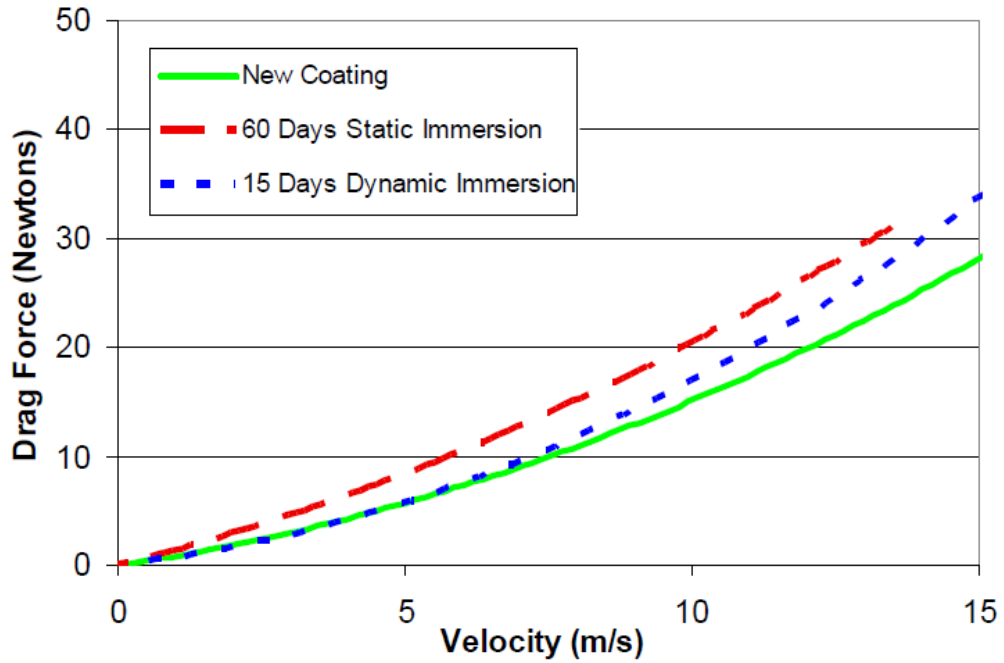
Η υδροδυναμική απόδοση ορίζεται ως η αντίσταση κάθε επίστρωσης στην ταχύτητα πλεύσης, μετά από 60 ημέρες εμφάνιση των δοκιμών σε στατικές συνθήκες και 15 ημέρες σε δυναμικές συνθήκες (Εικόνες 41, 42, 43, 44).



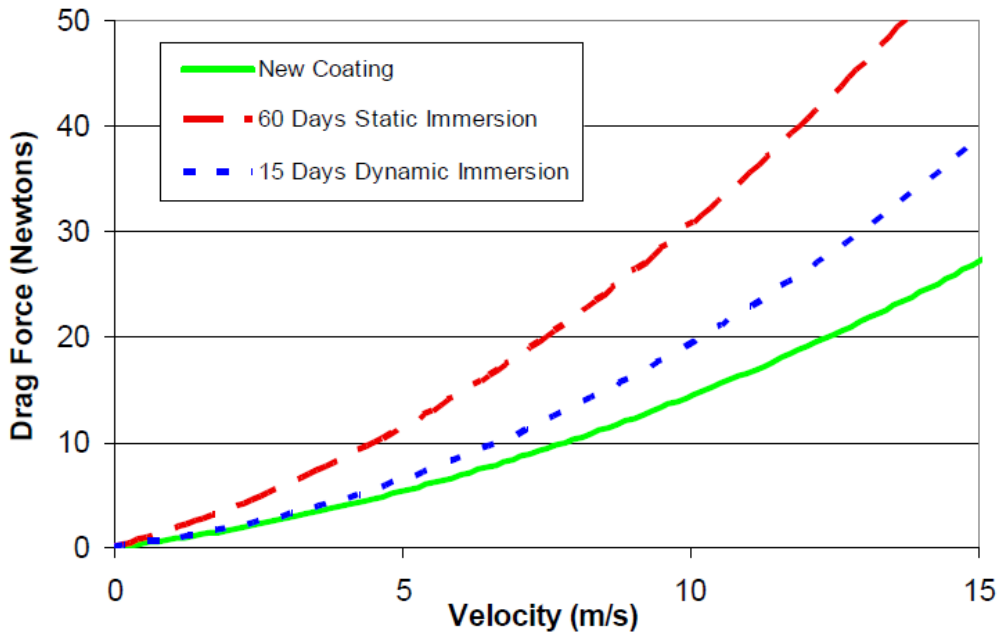
Εικόνα 41. Χαρακτηριστικά αντίστασης στην ταχύτητα πλεύσης ενός δοκιμίου με επικάλυψη Cu-SPC.

Η επίστρωση Cu-SPC προκάλεσε αύξηση της αντίστασης κατά την εμβάπτιση σε στατικές συνθήκες λόγω της ανάπτυξης γλοιώδους μεμβράνης (*“slimefilms”*). Ο αριθμός των βακτηρίων (*“bacteria”*) και των διατόμων (*“diatoms”*) μειώθηκε μετά από εμβάπτιση των δοκιμίων σε δυναμικές συνθήκες, οπότε και παρατηρήθηκε αντίστοιχη μείωση της αντίστασης στην πλεύση, οπότε επίσης, ενδέχεται να έχει σημειωθεί και μείωση της τραχύτητας της επιφάνειας του υφαλοχρώματος.

Η επικάλυψη Cu-AbI έδειξε επίσης αύξηση της αντίστασης στην πλεύση κατά την εμβάπτιση κάτω από στατικές συνθήκες λόγω της ανάπτυξης βλενώδους μεμβράνης (*“slime films”*). Παρατηρήθηκε πιο δραστική μείωση στα βακτήρια και στα διάτομα μετά από εμβάπτιση των δοκιμίων σε δυναμικές συνθήκες σε σύγκριση με την επικάλυψη Cu-SPC και αντίστοιχα μεγαλύτερη μείωση της αντίστασης στην πλεύση, οπότε ενδέχεται να έχει σημειωθεί επίσης και μείωση της τραχύτητας της επιφάνειας του υφαλοχρώματος.

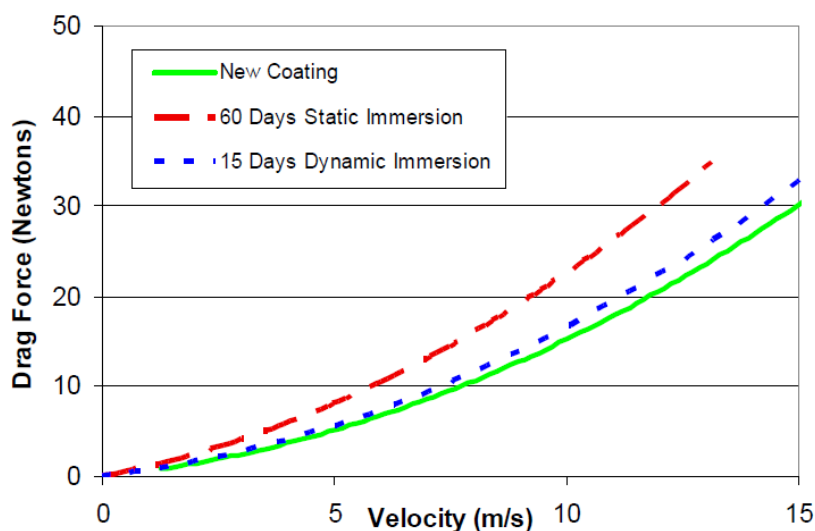


Εικόνα 42. Χαρακτηριστικά αντίστασης στην πλεύση ενός δοκιμίου με επικάλυψη Cu-Abi.



Εικόνα 43. Χαρακτηριστικά αντίστασης στην πλεύση ενός δοκιμίου με επικάλυψη FR-1.

Κατά την εμβάπτιση σε στατικές συνθήκες, η επίστρωση FR-1 ανέπτυξε το μεγαλύτερο μέρος της βιοσυσσώρευσης, που είχε ως αποτέλεσμα μεγάλη αύξηση της αντίστασης στην πλεύση. Ενώ ένα μεγάλο μέρος της βιοσυσσώρευσης αφαιρέθηκε κατά την βύθιση των δοκιμών σε δυναμικές συνθήκες, φάνηκε ότι οι υδροδυναμικές δυνάμεις που δημιουργούνται σε αυτήν την ταχύτητα δεν επαρκούσαν για να απομακρύνουν όλη τη βιοεπίστρωση. Επομένως το υλικό της βιοεπίστρωσης (*“panel drag”*) παρέμεινε προσκολλημένο σε μεγάλο βαθμό και δεν απομακρύνθηκε.



Εικόνα 44. Τα χαρακτηριστικά αντίστασης στην πλεύση ενός δοκιμίου με επικάλυψη FR2.

Η επικάλυψη FR-2 ανέπτυξε επίσης κάποιους ρυπαντές macrofouling, που προκάλεσαν μεγάλη αύξηση της αντίστασης στην πλεύση. Σε αντίθεση με την επικάλυψη FR-1, το μεγαλύτερο μέρος της βιοεπίστρωσης αφαιρέθηκε κατά την εμβάπτιση σε δυναμικές συνθήκες και η αντίσταση στην πλεύση προσέγγισε τιμές σε επίπεδα κοντά σε εκείνη της νέας επικάλυψης. Αυτό το χαρακτηριστικό οδήγησε σε χαμηλότερη πρόσφυση και θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η επίστρωση FR-2 είναι πιο αποτελεσματική ως αντιρρυπαντική επικάλυψη σε σχέση με την επίστρωση FR-1. Κατά την ερμηνεία αυτών των δεδομένων, υπενθυμίζεται ότι τα περισσότερα πλοία που φέρουν επικάλυψη με επιστρώσεις *“fouling release coatings”* περνούν μόνο περιορισμένο χρόνο στο λιμάνι και έχουν μέση ταχύτητα πιο κοντά στα 10 m/s. Επομένως, φαίνεται ότι αυτός ο συνδυασμός είναι ικανός, ώστε να διατηρηθούν οι επικαλύψεις καθαρές από τη βιοσυσσώρευση. Επιπλέον, άλλα χαρακτηριστικά όπως το

κόστος, η ανθεκτικότητα, ο χρόνος ζωής, η ευκολία εφαρμογής, και η δυνατότητα συντήρησης και επισκευής πρέπει επίσης να λαμβάνονται υπόψη όταν επιλέγεται μια επίστρωση.

Για λόγους σύγκρισης, η αντίσταση (“*panel drag*”) και οι τιμές της ταχύτητας πλεύσης μετατράπηκαν σε έναν συντελεστή αντίστασης C_D , σύμφωνα με τη σχέση που ακολουθεί:

$$C_D = \frac{F}{\frac{1}{2}\rho A_s U^2}$$

όπου: F = η μετρούμενη δύναμη αντίστασης (Newtons)

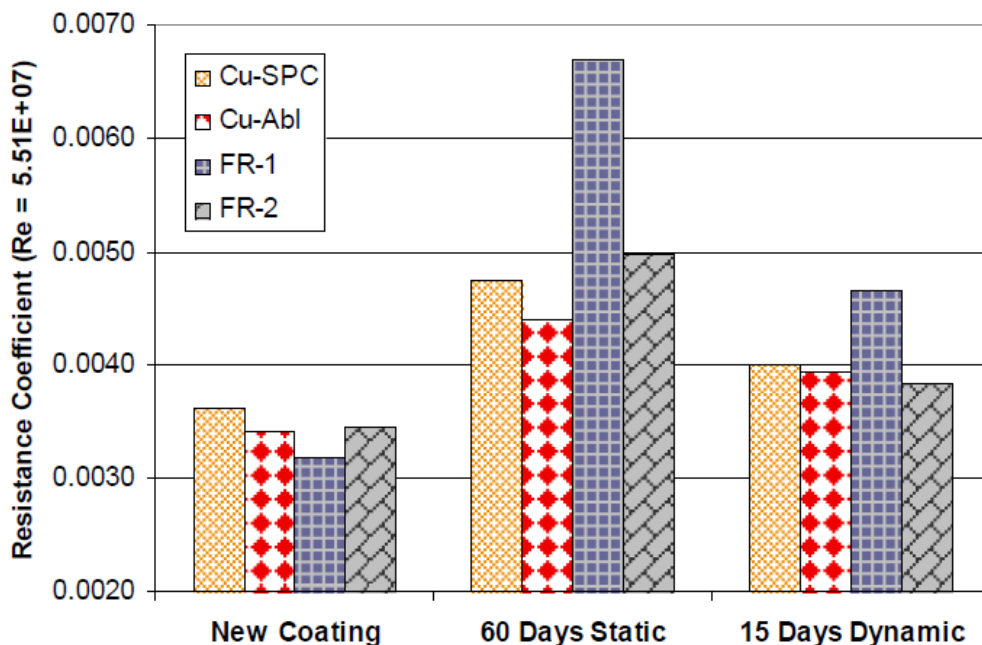
ρ = πυκνότητα θαλασσινού νερού (kg/m^3)

A = βρεχόμενη επιφάνεια του δοκιμίου (m^2)

U = ταχύτητα (m/s)

Οι υπολογισμοί έγιναν για μια ταχύτητα πλοίου 13 m/s που αντιστοιχεί σε έναν αριθμό Reynolds 5.5×10^7 (Εικόνα 45). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπήρχαν σημαντικές διαφορές στους συντελεστές αντίστασης που προσδιορίστηκαν από την εμβάπτιση των δοκιμίων ανάλογα με τις συνθήκες (στατικές ή δυναμικές).

Η επίστρωση με την καλύτερη απόδοση υπό στατικές συνθήκες ήταν η επίστρωση με βάση τον Cu-AbI. Η εξήγηση πιθανά να βασίζεται στην παρουσία χαλκού που εμποδίζει την ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών. Η χειρότερη απόδοση παρατηρήθηκε στην επίστρωση FR-1, όπου αναπτύχθηκαν σημαντικές κοινότητες μακρορυπαντών (*macrofouling*). Τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά όλων των επιχρισμάτων βελτιώθηκαν κατά την εμβάπτιση των δοκιμίων σε δυναμικές συνθήκες λόγω της απώλειας υλικού της βιοεπίστρωσης. Η βελτίωση αυτή ήταν πιο δραστική στην περίπτωση της επίστρωσης FR-2, όπου όλη η βιοσυσσώρευση (“*macrofouling*”) αφαιρέθηκε με την επίδραση του νερού.



Εικόνα 45. Συντελεστής αντίστασης λόγω τριβής σε σκάφος με ταχύτητα 25 κόμβους και $Re = 5,5 \times 10^7$.

Συμπεράσματα μελέτης

Από την συγκριτική μελέτη φάνηκε ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην απόδοση των βασικών τύπων αντιρρυπαντικών επιστρώσεων. Οι επικαλύψεις “fouling release coatings” αναπτύσσουν βιοσυσσώρευση στο θαλασσινό νερό σε στατικές συνθήκες και η ικανότητά τους να αυτοκαθαρίζονται μπορεί να σχετίζεται με την αντοχή πρόσφυσης των ρυπαντών επάνω στην βυθιζόμενη επιφάνεια. Μετά από εμβάπτιση των δοκιμών σε δυναμικές συνθήκες η επίστρωση FR-2 παρουσίασε το χαμηλότερο συντελεστή αντίστασης και επομένως η επικάλυψη με την καλύτερη απόδοση στις συνθήκες βραχυχρόνιας δοκιμής. Το FR-1 ανέπτυξε σε μεγαλύτερο βαθμό βιοσυσσώρευση και χαμηλότερη τάση αυτοκαθαρισμού, ενώ εμφάνισε τη χειρότερη υδροδυναμική απόδοση. Τα δύο συστήματα με βάση το χαλκό παρουσίασαν επίσης διαφορές στον τύπο βιοσυσσώρευσης και στην αντίσταση τριβής. Στις σχετικά χαμηλές ταχύτητες των δοκιμών αυτών τα συστήματα ablative copper έδειξαν να υπερτερούν έναντι των συστημάτων self polishing.

Γενικά, η υδροδυναμική απόδοση των αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων καθορίζεται από πολλούς παράγοντες. Αυτοί περιλαμβάνουν την αρχική τραχύτητα (κατά την εφαρμογή), την αλλαγή στην τραχύτητα (λόγω της ενεργής επίστρωσης βιοκτόνου/ φυσική φθορά), την ανάπτυξη μικρο- και μακρο-ρυπαντών, την ενεργό διάρκεια ζωής της επικάλυψης και τις συνθήκες λειτουργίας του σκάφους. Τα οικονομικά, λειτουργικά και περιβαλλοντικά οφέλη της σωστής επιλογής μιας αντιρρυπαντικής επίστρωσης είναι τεράστια. Σε παγκόσμια κλίμακα, εάν η βελτιωμένη διαχείριση του σκάφους θα μπορούσε να μειώσει την κατανάλωση καυσίμου κατά ένα ποσοστό μόλις κατά 5%, το γεγονός αυτό θα οδηγούσε σε εξοικονόμηση μεταξύ 7 και 14 εκατομμυρίων τόνων καυσίμου ανά έτος (δηλαδή σε μια ημέρα της παγκόσμιας κατανάλωσης πετρελαίου) που σε κόστος θα αντιστοιχούσε σε περίπου 350 δολάρια ανά τόνο, δηλαδή σε εξοικονόμηση περίπου μεταξύ 2.450 - 4.900 εκατομμυρίων δολαρίων ανά έτος.

Η βέλτιστη πρακτική διαχείρισης όσον αφορά την επιλογή και τη συντήρηση των αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων θα μπορούσε να επιτευχθεί μόνο εάν μπορεί να εξασφαλιστεί μια αξιόπιστη πληροφόρηση, η οποία θα λαμβάνει υπόψη και την υδροδυναμική απόδοση κάτω από τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του σκάφους. Στη συγκεκριμένη μελέτη παρουσιάστηκε ο σχεδιασμός μιας πλήρους μεθοδολογίας για την συγκριτική (“side by side”) παρουσίαση των αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων λαμβάνοντας υπόψη την αντιρρυπαντική και υδροδυναμική απόδοση αυτών σε ένα πλοίο κάτω από τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. (Swain et al., 2007).

Μελέτη περίπτωσης 4.

Βασίζεται στην ερευνητική εργασία που αφορά μεθόδους αξιολόγησης των αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων για θαλάσσιες εφαρμογές «Antifouling activity of marinepaints: Study of erosion», όπως δημοσιεύτηκε από τους Fabienne Fay, Isabelle Linossier, Jean Jacques Peron, Valerie Langlois, Karine Vallee-Rehel, στο περιοδικό *Progressin Organic Coatings* 60 (2007) 194–206.

Εισαγωγή – θεωρητικό πλαίσιο

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η πρόληψη της θαλάσσιας ρύπανσης μπορεί να επιτευχθεί με ελεγχόμενη απελευθέρωση τοξικών μορίων (βιοκτόνα) από επιχρίσματα τα οποία αποτρέπουν την ανάπτυξη προσκολλημένων οργανισμών (βακτήρια, φύκη, μαλάκια). Αυτή η στρατηγική εφαρμόστηκε με την ανάπτυξη αυτολειαινόμενων χρωμάτων (Yeبرا, 2004). Στις αρχές της δεκαετίας του 1970, τα οργανοκασσιτερικά χρώματα αποτέλεσαν μια επανάσταση για την πρόληψη της ρύπανσης από την αποτελεσματικότητά τους. Η σύνθεσή τους βασίζονταν στον τριβουτυλο-κασσίτερο (TBT) που ενσωματώνονταν σε πολυακρυλική μήτρα, ενώ μέσω της υδρόλυσης ήταν δυνατή η απελευθέρωση τοξικών μορίων από τη σύνθεση των χρωμάτων αυτών (Yeبرا, 2004). Όσο απομακρύνεται η επιφάνεια του υφαλοχρώματος τόσο επιτυγχάνεται ο μηχανικός καθαρισμός του κελύφους των πλοίων αλλά η τραχύτητα της επιφάνειας μειώνεται (Fay et al., 2007). Μόνο που ο τριβουτυλοκασσίτερος και τα παράγωγά του έδειξαν ότι είναι τοξικά για το θαλάσσιο οικοσύστημα, επομένως, εφαρμόστηκε η πλήρης απόσυρση τους από το 2008. Αυτός ο περιορισμός προώθησε την ανάπτυξη της έρευνας για νέα οικολογικά αντιρρυπαντικά χρώματα (Omae, 2003; Kiil, 2002). Τα διαλυόμενα πολυμερή παραμένουν ένα πολλά υποσχόμενο πεδίο έρευνας λόγω της ευκολίας στη σύνθεση, τη χρήση και τη συμβατότητά τους με υπάρχοντα συστήματα. Από το τέλος της δεκαετίας του 1990, η αντικατάσταση των χρωμάτων TBT άρχισε να πραγματοποιείται με την ανάμιξη πολυακρυλικών ρητινών με κολοφώνιο και δύο τύπους βιοενεργών μορίων: οργανικά (ζιζανιοκτόνα και φυτοφάρμακα) και ανόργανα βιοκτόνα (“mineral biocides”) με βάση χαλκό. Ένα μειονέκτημα αυτών των χρωμάτων ήταν η χρήση τοξικών μορίων σε μεγάλη ποσότητα, καθώς η αρχική απελευθέρωση ήταν ταχεία και μη ελεγχόμενη. Όσο μειώνεται η απελευθέρωση, τόσο η αντιρρυπαντική απόδοση του χρώματος μειώνεται επίσης στη διάρκεια του χρόνου. Είναι πλέον φανερό ότι η απαγόρευση των επιβλαβών ουσιών στα αντιρρυπαντικά χρώματα απαιτεί την ανάπτυξη νέου τύπου αντιρρυπαντικών επιστρώσεων με αμελητέα αρνητική επίδραση και καμία πιθανή συσσώρευση για το υδάτινο περιβάλλον. Ένας τρόπος για την επίτευξη περιβαλλοντικών χρωμάτων είναι η ανάπτυξη επιχρισμάτων που διαλύονται (erodable), και τα οποία μπορεί να λειτουργούν ως ένα είδος «συσκευής» για την ελεγχόμενη

απελευθέρωση μη τοξικών αντιρρυπαντικών μορίων (όπως για παράδειγμα φυσικών προϊόντων).

Η ανάπτυξη νέων χρωμάτων θα απαιτούσε τη μελέτη για την διευκρίνηση των μηχανισμών που εμπλέκονται στην αντιρρυπαντική δραστηριότητα αυτών. Ωστόσο, ο τρόπος δράσης των erodable χρωμάτων παραμένει ακόμα σε μεγάλο βαθμό αδιευκρίνιστος και ελλιπώς κατανοητός. Έχει ήδη σημειωθεί ότι διάφορα φαινόμενα δεν είναι δυνατόν να συνδεθούν σύμφωνα με τα μέχρι στιγμής δεδομένα (ενυδάτωση, υδρολυτική αποικοδόμηση, διάλυση - διάβρωση, και απελευθέρωση βιοκτόνων) (Fay et al., 2007). Επομένως ο όρος που θα χρησιμοποιηθεί θα είναι η διάλυση – διάβρωση (για την απόδοση του όρου erosion).

Η απώλεια υλικού λόγω της αφαίρεσης υλικών αποδόμησης από τη βασική μήτρα ("*matrix*") γίνεται φανερή από τη διάλυση του (Gorferich, 1997). Σημειώνεται ότι για πολλές ιατρικές εφαρμογές, η διάλυση - διάβρωση των πολυμερών αποτελεί κρίσιμη πτυχή. Τα αδιάλυτα πολυμερή ελέγχουν την μεταφορά και διανομή φαρμάκων και ενεργών μορίων κατά την προοδευτική αποικοδόμηση κατά τη χρήση τους. Για τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, η αποικοδόμηση περιγράφει ουσιαστικά μια χημική διαδικασία. Τα πολυμερή αυτού του είδους επιλέγονται να προέρχονται από λειτουργικές ομάδες οι οποίες μπορούν να υδρολύονται σε υδατικό περιβάλλον, ενώ έχει φανεί ότι φαινόμενο αρχίζει καθώς το νερό διαχέεται στη μήτρα του πολυμερούς (Gorferich, 1993). Για τα διασπώμενα πολυμερή, προτείνονται δύο διαφορετικοί μηχανισμοί διάβρωσης, που αποδίδονται ως: i) γενική ή ομοιόμορφη ("*bulk*") διάβρωση και ii) επιφανειακή ή ετερογενής διάβρωση (Langer, 1983). Η υδρόλυση επικρατεί σε σχέση με τη διάχυση στην α' περίπτωση, όπου η μήτρα του πολυμερούς ενυδατώνεται κι έτσι αυτό το φαινόμενο θεωρείται αντίστοιχο με αυτό που συμβαίνει στα χρώματα χωρίς κασσίτερο. Οι πολυεστέρες, επίσης, χρησιμοποιούνται συνήθως ως «διατάξεις» γενικής ("*bulk*") διάβρωσης, αλλά η διάβρωση θεωρείται ότι συμβαίνει μόνο επιφανειακά, γιατί το νερό καταναλώνεται στην επιφάνεια, καθώς η υδρόλυση είναι σε αυτή την περίπτωση ταχύτερη από τη διείδυση του νερού (Gorferich, 1997; Siepmann, 2001).

Μόνο πολυανυδρίτες (*“polyanhydrides”*) και πολύ (ορθοεστέρες) (*“orthoesters”*) έχουν αναφερθεί ότι διαλύονται και απομακρύνονται από την επιφάνεια (Siermann, 2001; Gorfereich, 2002). Η διάβρωση της επιφάνειας σε αυτή την περίπτωση παραπέμπει στα αυτολειαινόμενα (*“self-polishing”*) χρώματα, όπως λειτουργούσαν τα αντίστοιχα προϊόντα TBT, όπου η επιφάνεια ανανεώνεται και συνεχίζει τη δράση της στη διάρκεια της ζωής των χρωμάτων (Omae, 2003; Siermann, 2001). Ωστόσο, η μελέτη αυτής της ιδιότητας είναι ιδιαίτερα δύσκολη, καθώς τα χρώματα είναι περίπλοκα ως δείγματα, οπότε μπορούν γενικά να χαρακτηριστούν και να αξιολογηθούν μόνο με έμμεσες αναλυτικές μεθόδους και μέσα. Για παράδειγμα μπορεί να γίνει εκτίμηση των ρυθμών απομάκρυνσης στα περιβάλλοντα ύδατα, να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι μοντελοποίησης, η οπτική παρατήρηση, η μεταβολή βάρους των δειγμάτων (Thouvenin, 2002; Hugues, 2003; Yebra, 2005; Yebra, 2006; Watermann, 2005; Valkirs, 2003; Kiil, 2002; Yonehara, 2001). Λίγα αναλυτικά εργαλεία έχουν αναπτυχθεί για αυτές τις αναλύσεις (όπως IR, RMN, βιολογικές δοκιμασίες), που οδηγούν σε ελλιπή και μεμονωμένα αποτελέσματα (Shtykova, 2004; Fay et al., 2007).

Η παρούσα μελέτη προτείνει την ανάπτυξη νέων και συμπληρωματικών αναλυτικών εργαλείων (μικροανάλυση ακτίνων Χ (EDX), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), συνεστιακή μικροσκοπία σάρωσης με χρήση ακτίνων λέιζερ (CLSM-Confocallaser scanning microscopes), υπέρυθρη φασματοσκοπία ακτινοβολίας και μέθοδος της νανοδιείσδυσης (*“nanoindentation”*) για τη μελέτη της διάλυσης - διάβρωσης. Με τα εμπορικά επιλεγμένα ακρυλικά χρώματα (χωρίς κασσίτερο και αυτολειαινόμενα TBT), και με χρώματα με βάση τα βιοαπειικοδομήσιμα πολυμερή (πολυεστέρα και πολυανυδρίτη (*“polyanhydride”*)), είναι δυνατόν να καταγραφούν αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση της διάλυσης - διάβρωσης (δηλαδή όσον αφορά τον τύπο και την ταχύτητα) στις ιδιότητες των επιστρώσεων, όπως είναι η παρουσία βιοκτόνου στην επιφάνεια επίστρωσης και η αντιρρυπαντική δραστηριότητα.

Πίνακας 8. Οι κατηγορίες των συνδετικών που μελετήθηκαν στην εργασία (Fay, 2007).

Chemical structure of binders	
Binder	Chemical structure
PMMA-PBMA + rosin (1)	<p>The image shows the chemical structures for binder (1). On the left is the copolymer structure of PMMA-PBMA, consisting of two repeating units: one with a methyl ester group (-COOMe) and another with a methyl butyl ester group (-COOBu). To the right are the structures of Abietic acid, a tricyclic diterpene with a carboxylic acid group, and Dehydroabietic acid, its dehydrated form with a double bond and a carboxylic acid group.</p>
PMMA-TBT (2)	<p>The image shows the chemical structure of PMMA-TBT copolymer. It features a PMMA repeating unit (methyl methacrylate) and a TBT repeating unit (tributyltin methacrylate), where the tin atom is bonded to three butyl groups.</p>
P(CL-VL) (3)	<p>The image shows the chemical structure of P(CL-VL) copolymer. It consists of two repeating units: one with a pentyl chain (-CH2)5- and another with a tetraethyl chain (-CH2)4-.</p>
P(PA-RA-IPA) (4)	<p>The image shows the chemical structure of P(PA-RA-IPA) copolymer. It is a complex copolymer containing units derived from polyacrylate, rosin (abietic acid), and isopropyl acrylate.</p>

Μεθοδολογία ερευνητικής εργασίας

Υλικά και μέθοδοι

1. Επιλεγμένα αντιρρυπαντικά χρώματα

Για την κατανόηση του φαινομένου της διάλυσης, μελετήθηκαν τέσσερις διαφορετικές επιστρώσεις (δύο εμπορικές ως επιστρώσεις αναφοράς και δύο νέα πειραματικά σκευάσματα) (Πίνακας 8). Τα επιλεγμένα πολυμερή παρουσιάζουν διαφορετική διάλυση.

A. Επίστρωση με φορέα που περιέχει ακρυλικά.

Αποτελείται από ένα μείγμα ακρυλικού συμπολυμερούς poly(methylmethacrylate-co-butylmethacrylate) (PMMA-PBMA) με κολοφώνιο, ένα μικρό οργανικό μόριο, μείγμα αβιετικού και ανυδρο-αβιετικού (“*dehydroabietic*”) οξέος, που λαμβάνεται από τα πεύκα καιδένδρα “firetrees”. Το προϊόν θεωρείται επίστρωση χωρίς κασσίτερο (της εταιρείας ZENECA).

B. Εμπορική επίστρωση αναφοράς με βάση το αυτολειαινόμενο συμπολυμερές τριβουτυλο- κασσίτερου

Είναι ένα μείγμα ακρυλικών συμπολυμερών poly(tributyltin-methacrylate-co-methyl-methacrylate) και poly(methylmethacrylate-co-butylmethacrylate) (PMMA-TBT). Εξαιτίας της υδροφοβικότητας των συμπολυμερών, δεν επιτρέπεται η διείσδυση του θαλασσινού νερού στον υμένα του χρώματος. Το προϊόν χαρακτηρίζεται ως αυτολειαινόμενο χρώμα (της εταιρείας ZENECA).

Γ. Σύνθεση επίστρωσης που περιέχει πολυεστέρα

Ο επιλεγμένος πολυεστέρας έχει βάση το συμπολυμερές poly(ε-caprolactone-co-δ-valerolactone) (P(CL-VL)), το οποίο παρασκευάστηκε από πολυμερισμό της ε-καπρολακτόνης και της δ-βαλερολακτόνης με τετραβουτοξυτιπάνιο ως καταλύτη και ως εκκινητή. Επηρεάζεται από μηχανισμό συνολικής διάλυσης.

Δ. Σύνθεση επίστρωσης που περιέχει πολυ-(εστέρα-ανυδρίτη)

Το συγκεκριμένο προϊόν παρασκευάστηκε και δοκιμάστηκε για τον μηχανισμό διάλυσης της επιφάνειάς του.

2. Η προετοιμασία της βαφής

Τα συνδετικά έχουν διαμορφωθεί σε σύνθεση για χρώματα – επιστρώσεις (Πίνακας 9): όλα τα συστατικά (διαλύτες, πιγμέντα - χρωστικά, πρόσθετα, βιοκτόνα) έγιναν διασπορά κάτω από έντονη ανάδευση (2000 rpm) για χρονικό διάστημα 45 λεπτών. Μετά υπέστησαν διήθηση μέσω κατάλληλου φίλτρου (100 μm).

Χρησιμοποιήθηκαν πολυανθρακικές πλάκες οι οποίες με τη χρήση ενός αυτόματου φιλμογράφου επιστρώθηκαν για τις ανάγκες του πειράματος. Το πάχος της υγρής επίστρωσης ήταν 200 μm, ενώ αφού οι πλάκες στέγνωσαν εμβαπτίστηκαν στο απιονισμένο νερό. Μετά την εμβάπτιση, για την παρατήρηση με τη μέθοδο της μικροσκοπίας (SEM-EDX, CLSM, nanoindentation), αναμείχθηκαν δείγματα χρωμάτων στο μείγμα χαμηλού ιξώδους εποξικής ρητίνης (ρητίνη Epo-thin®, Buehler, Γερμανία). Η ρητίνη αφού τοποθετηθεί σε κατάλληλο δοχείο παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου για

24 ώρες. Η στίλβωση (“*polishing*”) πραγματοποιήθηκε με μια σειρά χαρτιών λείανσης (καρβιδίου πυριτίου P320 έως P1200) με χρήση νερού ως λιπαντικού μέσου.

Πίνακας 9. Σύνθεση (% κ.β.) των χρωμάτων (Fay, 2007)

Composition of paints (composition in wt%)

Composition	Amount
Polymer	16.3
Solvent (xylene)	40
Diuron	5.3
Tolyfluanid	4.2
Copper	10
Fillers	18.7
Additives	5.5
Total	100

Στη συνέχεια, η λείανση πραγματοποιείται με σταδιακά λεπτότερα λειαντικά με κατάλληλα εναιωρήματα που περιέχουν αδαμάντινους κόκκους 9 μm και 3 μm, και στη συνέχεια με αλουμίνα (0,05 μm). Ακολουθώς πραγματοποιείται λείανση με ορισμένη δύναμη και ορισμένη ταχύτητα περιστροφής (250 rpm). Τα λειασμένα δείγματα επικαλύπτονται στη συνέχεια με λεπτή μεμβράνη αγωγίμου υλικού (π.χ. άνθρακα).

3. Τιτλοδότηση με τη μέθοδο Karl – Fisher

Οι πλάκες με τα χρώματα εμβαπτίστηκαν στο νερό και στη συνέχεια χωρίστηκαν σε τεμάχια για την μέτρηση της ποσότητας του νερού που παρέμεινε στον υμένα. Η τιτλοδότηση Karl-Fisher πραγματοποιήθηκε με κατάλληλη διάταξη αποτελούμενη από Coulometer Metrohm KF 737 συνδεδεμένο με σύστημα θέρμανσης Metrohm KF 707 (T = 150°C) σε ατμόσφαιρα αζώτου (200 mL/min) και το αντιδραστήριο Hydranal-coulomat AG.

4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier FTIR

Η Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) εφαρμόστηκε για τη μελέτη των χρωμάτων με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (ATR) με χρήση ενός συστήματος FTIR του οίκου Perkin-Elmer, συνδεδεμένο με ένα κελί ATR που διαθέτει ένα στοιχείο αντανάκλασης ZnSe. Τα χρώματα εφαρμόστηκαν επάνω στην επιφάνεια κρυστάλλων ATR και αφέθηκαν για 24 ώρες σε συνθήκες περιβάλλοντος ώστε να εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης. Στην εικόνα 46 παρουσιάζεται η διαμόρφωση του δείγματος και την πειραματική διάταξη. Στη συνέχεια το απεσταγμένο νερό τοποθετήθηκε πάνω από την επίστρωση και ξεκίνησε η καταγραφή των δεδομένων. Τα φάσματα προέκυψαν από 16 σαρώσεις με ανάλυση 4 cm^{-1} . Το εύρος του μετρούμενου κύματος ήταν $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Με τη μέθοδο της ανάλυσης της μεταβολής της απορρόφησης της κορυφής δόνησης του OH προσδιορίστηκε η διάχυση του νερού στον υμένα του πολυμερούς. Όλα τα αρχικά φάσματα συσχετίστηκαν με τα βασικά δεδομένα του λογισμικού Spectrumv2.00.

5. Παρατήρηση με τη μέθοδο CLSM

Ο εντοπισμός νερού παρατηρήθηκε με τη χρήση της μικροσκοπίας φθορισμού (CLSM) με την προσθήκη φλουορεσκεΐνης (*“fluorescein”*) σε νερό (30 gr/L).

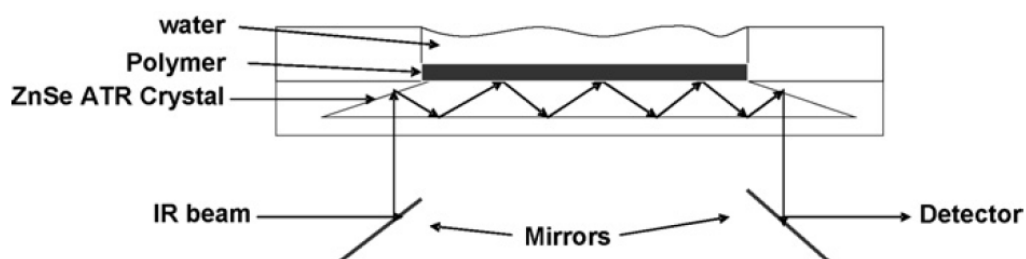


Fig. 1. Schematic of the ATR cell.

Εικόνα 46. Σχηματική αναπαράσταση του κελιού ATR.

Κάθετες τομές των υμένων χρωμάτων (*“paint films”*) παρατηρήθηκαν με τη χρήση συνεστιακού μικροσκοπίου LeicaDM6000B (Leica Microsystems, Heidelberg, Γερμανία), σε μεγέθυνση X40. Το χρώμα είχε διεγερθεί (*“excited”*) με τη χρήση ακτίνας λέιζερ μήκους 633 nm του Helium/Neon και η εκπομπή συλλέχθηκε στην περιοχή 650 έως 750 nm. Η φλουορεσκεΐνη (*“fluorescein”*) είχε διεγερθεί (*“excited”*) με τη χρήση ακτίνας λέιζερ μήκους 488 nm αργού (*“laser argon”*) και οι εκπομπές παρατηρήθηκαν στα 500-550 nm. Οι εικόνες επεξεργάστηκαν με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού (Leica Confocal). Η επίστρωση εξετάστηκε στο πράσινο και η φλουορεσκεΐνη (*“fluorescein”*) στο κόκκινο φως.

6. Παρατήρηση με τη μέθοδο SEM και ανάλυση με τη μέθοδο EDX

Η παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) υλοποιήθηκε με το μικροσκόπιο JEOL 6460LV (JEOLLtd., Τόκιο, Ιαπωνία) που διαθέτει σύστημα μικροανάλυσης OxfordINCA 300 X-ray. Για όλες τις μετρήσεις η ενέργεια της δέσμης ήταν 20 kV για να επιτευχθεί διέγερση όλων των στοιχείων. Για τον προσδιορισμό της κατανομής τους έγινε χρήση του προγράμματος *“smartmap”*, που επιτρέπει την ταυτόχρονη καταγραφή δεδομένων με ακτίνες X από κάθε εικονοστοιχείο (*“pixel”*) της εικόνας. Το σκεύασμα *“Diuron”* προσδιορίστηκε ποσοτικά από το χλώριο (Fay, 2005).

7. Νανοδιείσδυση

Οι τιμές του συντελεστή Young (E) και της σκληρότητας (H) μετρήθηκαν με την τεχνική της νανοδιείσδυσης (*“nanoindentationtester”*) (XP, MTSsystem, France) – DCM Berkovich. Οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι οι “XPCSM Harness, Modulus forthin Films” και “XP Basic Hardness, Modulus, TipCal, Control Load”. Οι μετρήσεις έγιναν με εφαρμογή σταθερού φορτίου 30 g (294 mN).

8. Ανάλυση με τη μέθοδο Electrospray Ionization – Mass Spectrometry (ESI-MS)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των βιοκτόνων που ελευθερώθηκαν μετά την βύθιση, έγινε με κατάλληλο όργανο (Agilent Technologies Series 1100 με αντλία Esquire-LC και αυτόματο δειγματολήπτη της Hewlett-Packard). Υδατικό διάλυμα (20 µL) μετρήθηκε στο φασματογράφο μάζας με ιονισμό ηλεκτροψεκασμού και έγινε ποσοτικός

προσδιορισμός. Το σκεύασμα “*Diuron*” απομονώθηκε ως ιόν, με διαλύτη το μίγμα H₂O/CH₃CN 50/50 (v/v) με αμμωνία σε περιεκτικότητα 0,04%. Η αναλογία ήταν 0,05%.

9. Εμβάπτιση σε θαλασσινό περιβάλλον

Τα χρώματα που παρασκευάστηκαν πειραματικά, καθώς και τα εμπορικά αντιρρυπαντικά χρώματα, εμβάπτιστηκαν στον Ατλαντικό Ωκεανό (Kernevel Harbour, Γαλλία) για χρονικό διάστημα δύο χρόνων. Για την μικροσκοπική παρατήρηση, το δείγμα σταθεροποιήθηκε σε διάλυμα γλουταραλδεϋδης και στη συνέχεια εκπλένεται σε φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα. Η αφυδάτωση πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικά διαλύματα αλκοόλης/νερού, και στη συνέχεια τα δείγματα στέγνωσαν με κατάλληλο τρόπο.

Αποτελέσματα ερευνητικής μελέτης

Η διάλυση - αφαίρεση των χρωμάτων θα μπορούσε να θεωρηθεί ως το αποτέλεσμα της γήρανσης σε υδατικό μέσο. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η σχετική έρευνα απαιτεί να ληφθούν υπόψη πολλά φαινόμενα. Κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης, τα χρώματα υποβάλλονται σε αλλαγές λόγω μερικής ενυδάτωσης. Αυτού του είδους οι αλλαγές μπορούν να τροποποιήσουν τις ιδιότητες των χρωμάτων. Κατά συνέπεια, η μελέτη της διάχυσης του νερού στα χρώματα μπορεί να έχει ρόλο βασικής προκαταρκτικής εργασίας.

Ενυδάτωση

Το πρώτο φαινόμενο που συμβαίνει όταν πολυμερή υλικά βυθίζονται στο νερό είναι η πρόσληψη του νερού και δείχνει το βαθμό της συνολικής υδροφοβικότητας. Η ενυδάτωση μελετήθηκε με τη χρήση τριών συμπληρωματικών μεθόδων για i) να προσδιοριστεί η συνολική ποσότητα νερού (κουλομετρική τιτλοδότηση) (“*coulometric titration*”), ii) να αξιολογηθεί ο ρυθμός διάχυσης (φασματοσκοπική ανάλυση) (“*spectroscopic analysis*”) και iii) να πραγματοποιηθεί η οπτικοποίηση και ο εντοπισμός ενυδατωμένων ζωνών (μικροσκοπική παρατήρηση) (“*microscopic observation*”).

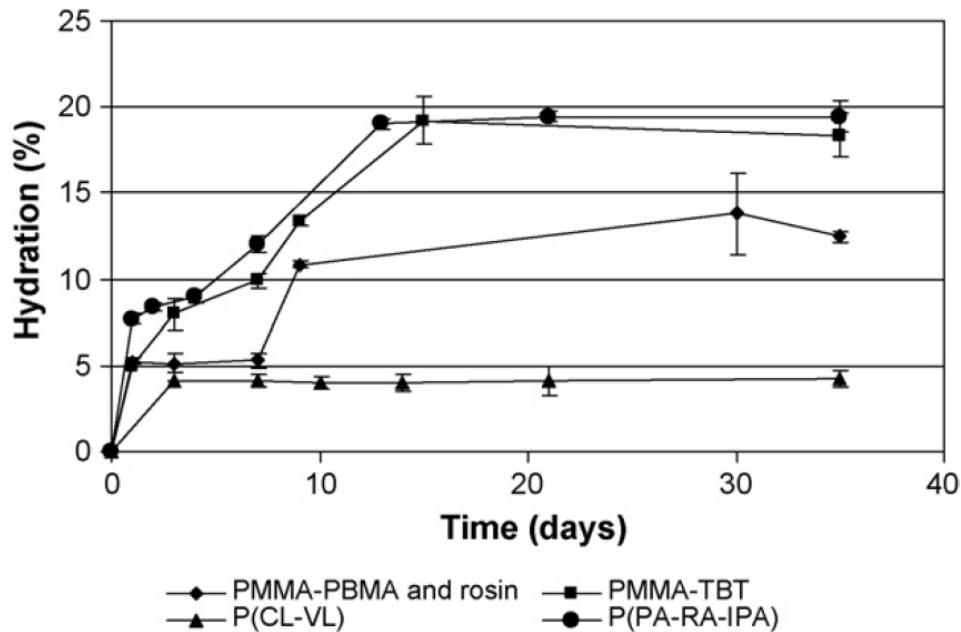
Τιτλοδότηση Karl-Fisher

Η μέθοδος αναφοράς περιλαμβάνει την κουλομετρική Karl-Fisher τιτλοδότηση: το νερό τιτλοδοτείται με μια οξειδοαναγωγική αντίδραση που περιλαμβάνει I_2 ως αντιδρόν. Η Εικόνα 47 φανερώνει τα πειραματικά αποτελέσματα, και σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζονται τρία βήματα στις καμπύλες ενυδάτωσης στο διάγραμμα αυτό:

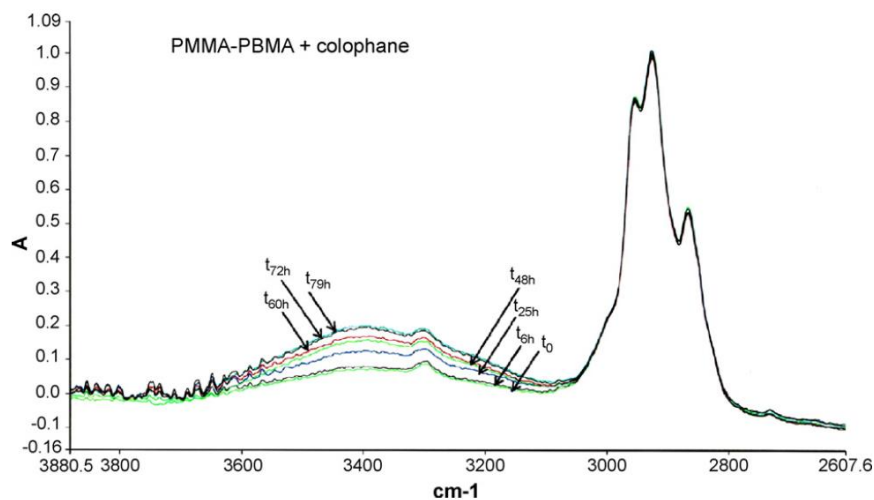
- Αρχικά, αμέσως μετά την βύθιση συμβαίνει πρόσληψη νερού λόγω της διάχυσης των μορίων κοντά στην επιφάνεια.
- Στη συνέχεια, παρατηρείται μείωση του ρυθμού ενυδάτωσης.
- Τελικά, αργότερα, επιτυγχάνεται μια στατική φάση, όπου το ποσοστό ενυδάτωσης δείχνει να επηρεάζεται από το φορέα.

Βεβαίως, οι φορείς που μελετήθηκαν έδειξαν διαφορετική συμπεριφορά στη βύθιση. Τα πολυμερή PMMA-PBMA και P(CL-VL) αποδείχθηκαν πιο υδροφοβικά από τα PMMA-TBT και P(PA-RA-IPA), ενώ η ποσότητα του νερού που συγκρατήθηκε ήταν λιγότερη από 15% (κ.β.) μετά από 40 ημέρες βύθισης. Για το P (CL-VL) και το PMMA-PBMA ήταν 4.2 και 12%. Η ενσωμάτωση του πολυμερούς που διαλύεται επιφανειακά συντελεί στη διείσδυση του νερού. Στη συνέχεια μετά από την πάροδο 40 ημερών, η ποσότητα του νερού μετρήθηκε να φθάνει το 18.4% στο PMMA-TBT και 19.4% στο P (PA-RA-IPA).

Συμπεραίνεται ότι αυτές οι διαφορές στη συμπεριφορά των υλικών μπορούν να υποδηλώνουν διαφορετικούς μηχανισμούς ενυδάτωσης. Ο ρυθμός ενυδάτωσης σχετίζεται με το μηχανισμό της διάλυσης. Όμως, η κινητική πρόσληψης του νερού δεν μπορεί να αποτελέσει επαρκές δεδομένο για την κατανόηση της διάλυσης των θαλάσσιων επιστρώσεων. Το φαινόμενο της διάχυσης του νερού και πιο συγκεκριμένα ο προσδιορισμός της ταχύτητας μετανάστευσης μέσα από την επίστρωση πρέπει να διερευνηθεί σε μεγαλύτερη έκταση.



Εικόνα 47. Ενυδάτωση του υμένα των επιστρώσεων κατά την πιλοδότηση Karl-Fisher.



Εικόνα 48. Το φάσμα ATR/FTIR κατά τη διάχυση του νερού στο PMMA-PBMA.

Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας

Η φασματοσκοπία ATR-FTIR έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για την μελέτη ενυδάτωσης σε εποξικούς υμένες βαφής (Fay et al., 2007). Για να προσδιοριστεί ποσοτικά η πρόσληψη και η διάχυση του νερού σε αντιρρυπαντικές μεμβράνες χρώματος, χρησιμοποιήθηκε η μη καταστροφική φασματοσκοπική μέθοδος που ανέπτυξαν οι Linossieretal (Linossier,

1997). Χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση αυτή, φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR) με λειτουργία πολλαπλής εσωτερικής αντανάκλασης (MIR-FTIR) που είναι γνωστή και ως αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR-FTIR). Μια ξηρή μεμβράνη χρώματος (200 μm) τοποθετήθηκε απευθείας στην κρυσταλλική επιφάνεια (Εικόνα 1). Τα χρώματα PMMA-PBMA, PMMATBT, και P(CL-VL) μελετήθηκαν, ενώ η μελέτη του χρώματος poly (ester-anhydride) δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί. Για την εφαρμογή του πολυμερούς χρησιμοποιήθηκε ένα μίγμα από ξυλένιο και χλωροφόρμιο σε αναλογία 1:1 (v:v), που καθώς εξαμιζόταν δημιουργούσε ρωγμές και πόρους, που δημιουργούν προβλήματα στα αποτελέσματα.

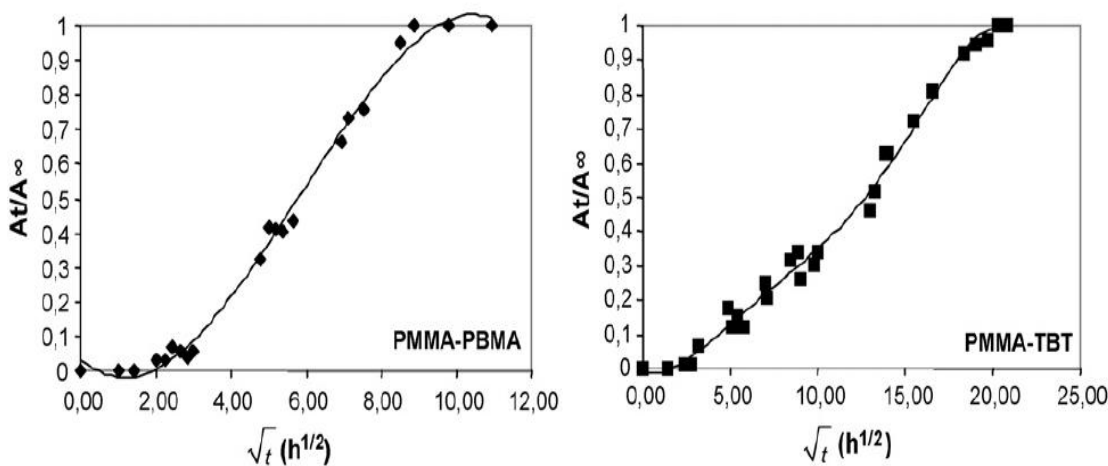
Στην εικόνα 48 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR στην περιοχή $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ για έναν υμένα χρώματος PMMA-PBMA που έχει εφαρμοστεί σε κρύσταλλο ZnSe και που εκτίθεται σε νερό για διαφορετικούς χρόνους. Τα μόρια νερού στην κρυσταλλική επιφάνεια δημιουργούν το σήμα που μετρίεται. Παρατηρώντας τις διακυμάνσεις της έντασης των επιλεγμένων κορυφών συναρτήσει του χρόνου, είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι σταθερές της κινητικής (*“kinetics constants”*) (όπως για παράδειγμα ο συντελεστής διάχυσης) από ένα μαθηματικό μοντέλο που βασίζεται στο δεύτερο νόμο του Fick (εξίσωση 1) (Fay et al., 2007).

$$\ln\left(1 - \frac{A_t}{A_\infty}\right) = \ln\left(\frac{4}{\pi}\right) - \frac{D\pi^2}{4L^2}t \quad (1)$$

όπου A_t και A_∞ παριστάνουν αντίστοιχα την απορρόφηση σε χρόνο t και στην κατάσταση ισορροπίας, και L το πάχος του υμένα. Με βάση τα πειραματικά σημεία υπολογίστηκε ο συντελεστής διάχυσης D , με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης. Η ζώνη απορρόφησης υπέρυθρου (νOH) βρίσκεται στα 3300 cm^{-1} και είναι χαρακτηριστική των μορίων του νερού.

Στην εικόνα 49 φαίνεται η απορρόφηση σε σχέση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για τα χρώματα PMMA-PBMA και PMMA-TBT. Πριν την ανίχνευση της απορρόφησης FTIR εμφανίζεται μια χρονική υστέρηση, η οποία αντιστοιχεί στο χρόνο που απαιτείται για τη διάχυση του νερού μέσω της μεμβράνης και την πρόσβαση στον κρύσταλλο ATR. Η παράμετρος αυτή ήταν πανομοιότυπη και για τα δύο επιχρίσματα και αντιστοιχεί σε

χρόνο περίπου 4 ωρών. Αλλά, όταν συμβαίνει η διάχυση, οι μετρούμενοι ρυθμοί ενυδάτωσης εμφανίστηκαν αρκετά διαφορετικοί. Όταν χρησιμοποιείται το PMMA-PBMA, ο ρυθμός διάχυσης φάνηκε να είναι μεγαλύτερος σε σχέση με το χρώμα με TBT, καθώς παρατηρήθηκε αποτελεσματικός κρυσταλλικός κορεσμός μετά από 3 και 14 ημέρες, ενώ για το P(CL-VL) ήταν μετά από 4 ημέρες. Με βάση τη χρονική υστέρηση καθορίζεται ο συντελεστής διάχυσης D (όπως φαίνεται στον πίνακα 10). Τα πειραματικά δεδομένα μετά την προσομοίωση με βάση την εξίσωση 1 δείχνουν ότι η διεύθυνση νερού γίνεται με μικρή ταχύτητα σε χρώματα με TBT σε σχέση με τα χρώματα PMMA-PBMA ή P(CL-VL). Από αυτά τα αποτελέσματα φαίνονται οι διαφορές μεταξύ των επιστρώσεων. Στα πολυμερή εμφανίζονται διαφορετικοί μηχανισμοί διάχυσης, δηλαδή ολική ενυδάτωση για τα PMMA-PBMA και τα P(CL-VL) σε σχέση με την επιφανειακή ενυδάτωση για το χρώμα TBT. Αυτή η υπόθεση πρέπει να επιβεβαιωθεί με τη μέθοδο της μικροσκοπίας, προκειμένου να παρατηρηθούν άμεσα με οπτικό τρόπο οι ζώνες ενυδάτωσης.



Εικόνα 49. Η απορρόφηση ($\frac{A_t}{A_\infty}$) σε σχέση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για το PMMA-PBMA (αριστερά) και το PMMA-TBT (δεξιά).

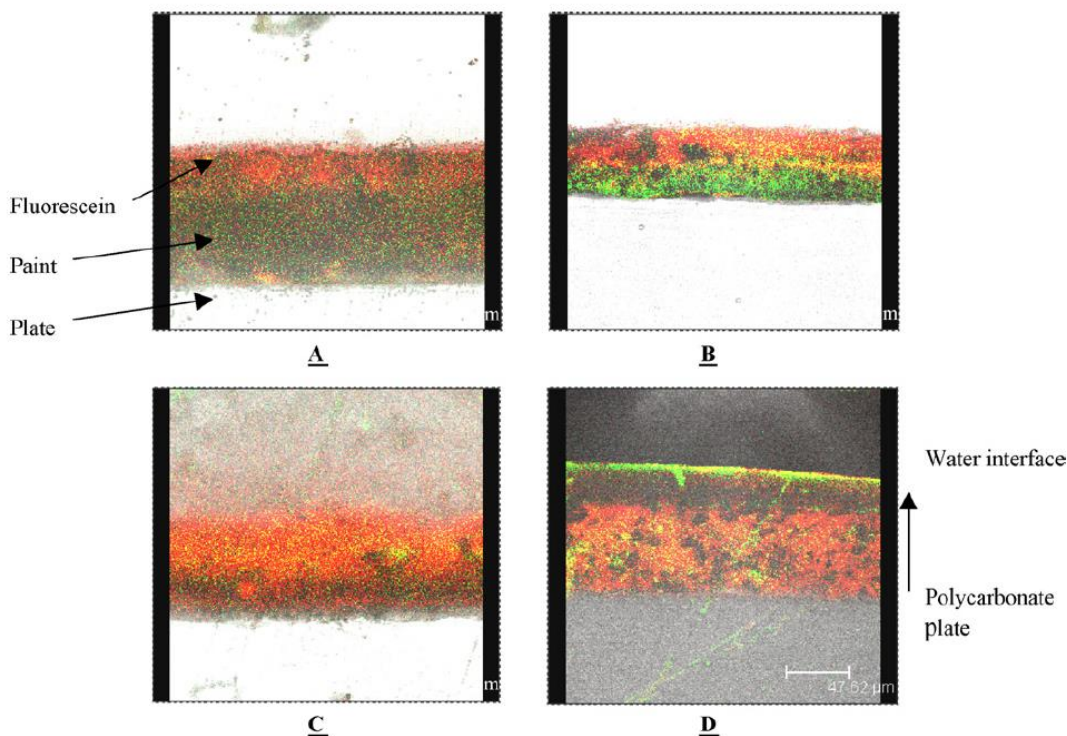
Πίνακας 10. Τιμές του συντελεστή διάχυσης και ιδιότητες διάλυσης των αντιρρυπαντικών χρωμάτων (Fay, 2007).

Paint	$D (\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{h})$	Erosion	Touching method		
			SEM		Nanoindentation
			Mode	Rate ($\mu\text{m}/\text{week}$) ^a	Mode
PMMA-PBMA	4.6 ± 0.3	+	Bulk	-2.50	Bulk
PMMA-TBT	1.8 ± 0.1	+	Surface	-0.33	Surface
P(CL-VL)	4.6 ± 0.2	++	Bulk	-0.45	Bulk
P(PA-RA-IPA)	n.d.	++	Surface	-1.33	n.d.

Παρακολούθηση με τη βοήθεια συνεστιακής μικροσκοπίας σάρωσης με χρήση ακτίνων λέιζερ

Συνεστιακή μικροσκοπία σάρωσης με χρήση ακτίνων λέιζερ ((Confocal Laser Scanning Microscope, CLSM) πραγματοποιήθηκε προκειμένου να ληφθούν συμπληρωματικά στοιχεία σχετικά με την θέση του νερού επάνω στον υμένα των επιστρώσεων και για το λόγο αυτό απεικονίστηκαν οι κάθετες τομές των μεμβρανών. Η φλουορεσκεΐνη (*“fluorescein”*) προστέθηκε στο νερό προκειμένου να καταστεί δυνατή η παρατήρηση του στον υμένα των επιχρισμάτων. Η φλουορεσκεΐνη και το χρώμα έδειξαν διαφορετικές ιδιότητες εκπομπής και διέγερσης. Η εκπομπή φθορισμού μπορεί εύκολα να διαχωριστεί σε δύο περιοχές: το χρώμα και το νερό παρατηρήθηκαν ταυτόχρονα στο πράσινο (όπου το μήκος κύματος λ κυμαίνεται μεταξύ 650 έως 750 nm) και στο κόκκινο (όπου λ μεταξύ 500 έως 550 nm), αντίστοιχα.

Στην εικόνα 50 φαίνονται οι υμένες των χρωμάτων PMMA-PBMA μετά από διαφορετικούς χρόνους βύθισης. Παρατηρήθηκε ότι λίγα μόρια νερού φάνηκε να διαχέονται στην πολυανθρακική διεπιφάνεια (A και B) μετά τις πρώτες ημέρες της βύθισης. Ωστόσο, παρατηρείται μετανάστευση κατά μέτωπο, κινούμενη από τη διεπαφή του νερού με την πολυανθρακική πλάκα (*“polycarbonateplate”*). Μετά από 2 μήνες, οι μικροφωτογραφίες αποκάλυψαν βαθιά διείσδυση νερού στον υμένα. Η ενυδάτωση θα μπορούσε να θεωρηθεί ομοιογενής σε αυτό το χρόνο (Εικόνα 50(C)). Μετά την περίοδο αυτή, παρατηρήθηκε αποθήκευση νερού εντός των συμπλεγμάτων (Εικόνα 50(D)). Οι παρατηρήσεις αυτές επιβεβαιώνουν το μηχανισμό συνολικής διάλυσης αυτού του χρώματος.

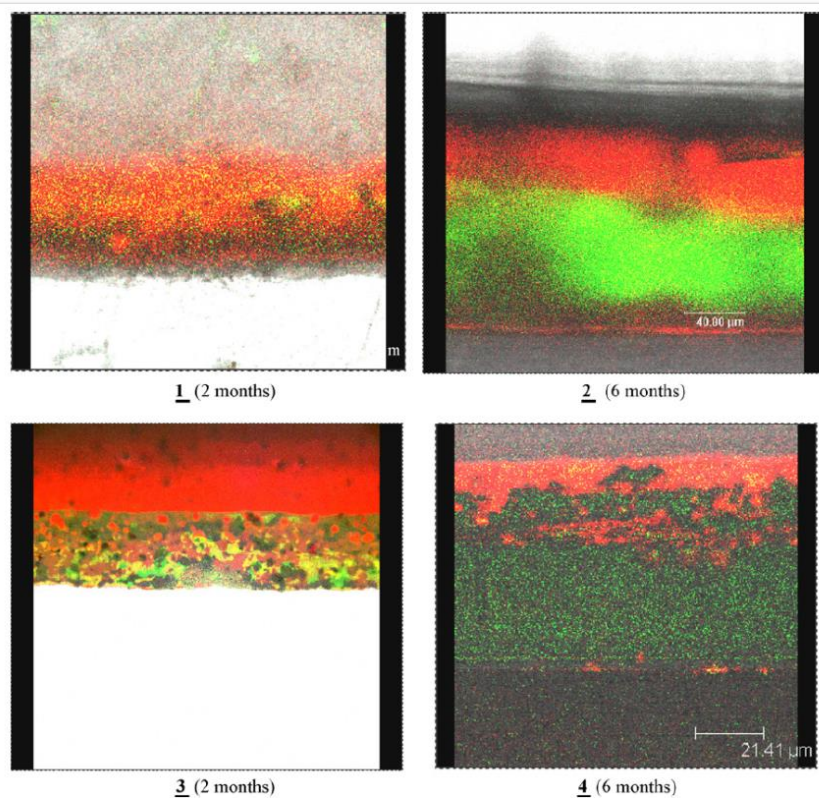


Εικόνα 50. Μικρογραφίες του χρώματος PMMA-PBMA μετά από 4 ημέρες (A), 1 μήνα (B), 2 μήνες (C) και 6 μήνες (D) βύθισης σε απιονισμένο νερό.

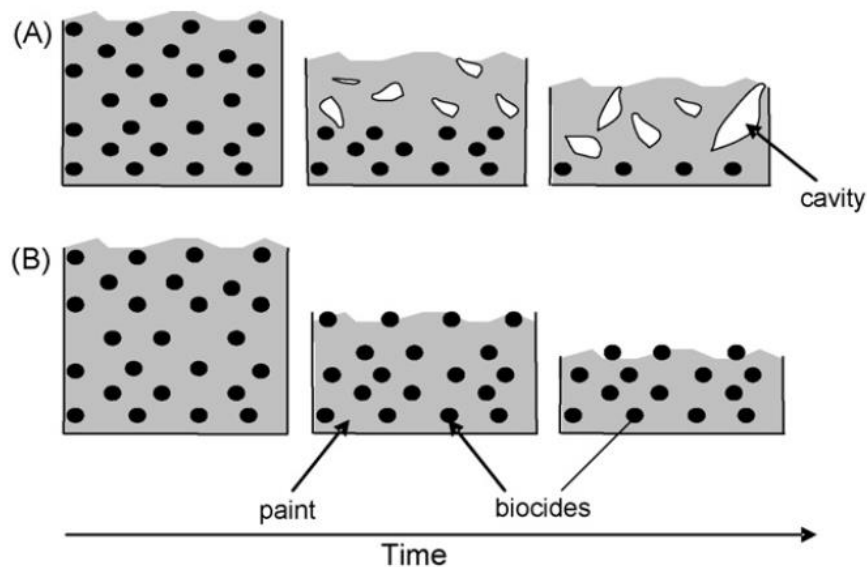
Με τον ίδιο τρόπο, ο πολυεστέρας αποδείχθηκε ότι υποβλήθηκε σε ομοιογενή ενυδάτωση (Εικόνα 51 (3)). Επιπλέον, μετά από 1 μήνα εμβάπτισης, επισημάνθηκαν πολλές κοιλότητες σε ολόκληρη τη διατομή της μεμβράνης P(CL-VL). Οι πολυεστέρες δείχνουν να είναι αποικοδομήσιμοι στις συνθήκες των δοκιμών αντίθετα από τα ακρυλικά συνδετικά μέσα. Ο σχηματισμός πόρων δείχνει να οφείλεται στην υδρολυτική αποικοδόμηση που συμβαίνει στην περίπτωση αυτή.

Τέλος, στην εικόνα 51(2) και (4) παρουσιάζονται τα επιχρίσματα PMMA-TBT και P(PA-RA-IPA) σε μικροφωτογραφίες των επιχρισμάτων μέσω της CLSM. Ωστόσο, μετά από 6 μήνες βύθισης των χρωμάτων με TBT και P(PA-RA-IPA), οι δομές άλλαξαν κι εμφανίστηκαν διαφορετικές. Οι μικροφωτογραφίες αποκάλυψαν ένα μέτωπο ενυδάτωσης, όπου το νερό δεν διαχέεται σε ολόκληρο το πάχος του χρώματος. Τα PMMA-TBT και τα P(PA-RA-IPA) χρώματα υφίστανται επιφανειακή ενυδάτωση αντίθετα

με ότι συμβαίνει στα PMMA-PBMA και τα πολυεστερικά χρώματα. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν στοιχεία που αναφέρονται σε άλλες δημοσιεύσεις (Yebrá, 2004).



Εικόνα 51. Μικρογραφίες του (1) χρώματος PMMA-PBMA, (2) χρώματος PMMA-TBT, (3) P (CL-VL) και (4) P (RA-TA-IPA) μετά από διαφορετικούς χρόνους εμβάπτισης σε διάλυμα φλουορεσκεΐνης.



Εικόνα 52. Απεικόνιση της ολικής διάλυσης (A) και της διάλυσης της επιφάνειας (B).

2. Διάλυση επιχρισμάτων

Διάλυση ή διάβρωση χρωμάτων μπορεί να οριστεί ως η επιφανειακή αφαίρεση μεμβράνης, που προκαλείται από την προοδευτική και ελεγχόμενη αποδόμηση του χρώματος. Διακρίνονται συνήθως δύο είδη διάλυσης, η διάλυση της επιφάνειας έναντι της ολικής διάβρωσης (εικόνα 52).

Η περίπτωση της διάλυσης της επιφάνειας απαντάται σε αυτολειαινόμενες επικαλύψεις (π.χ. χρώματα TBT), όπου υπάρχει συνεχής ανανέωση της επιφάνειας που είναι ενεργή στη διάρκεια όλης της ζωής του επιχρίσματος. Η αποικοδόμηση κατά την ολική διάβρωση (όπως σε επικαλύψεις χωρίς κασσίτερο), συμβαίνει στη μεμβράνη στο σύνολο της, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση της αντοχής της. Η διάλυση γενικά εκτιμάται με άμεσες μεθόδους, και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την εμπειρία του ερευνητή - πειραματιστή. Μια τέτοια μέθοδος προτείνει τρίψιμο της επικάλυψης με τα δάχτυλα (“touching” method), οπότε ανάλογα με τα ίχνη του χρώματος εκτιμάται το ποσοστό διάλυσης και συγκρίνεται με άλλο οργανικό χρώμα (χρώμα αναφοράς). Η κατάταξη των χρωμάτων παρουσιάζεται σε πίνακα (πίνακας 10).

Η έμμεση μέθοδος, που εφαρμόστηκε ως δεύτερη για την εκτίμηση της αποικοδόμησης ή της απελευθέρωσης μορίων των αντιρρυπαντικών χρωμάτων, ακολουθεί μια στατιστική μελέτη για έναν μεγάλο αριθμό συνθέσεων επικαλύψεων, αλλά δεν φαίνεται να επιτρέπει τη συσχέτιση του φαινομένου της απομάκρυνσης - έκπλυσης (*leaching*) των μορίων με τη διάλυση (*erosion*). Τα *erodible* χρώματα μπορούν να παραχθούν χωρίς σημαντική υδρόλυση των συνδετικών τους (για παράδειγμα, τα επιχρίσματα TBT εμφάνισαν επαρκή διάβρωση που συνδέεται με πολύ ασθενή αποικοδόμηση). Άρα, επειδή η μελέτη του φαινομένου δείχνει ότι είναι αρκετά περίπλοκο, απαιτείται η ανάπτυξη νέων αναλυτικών εργαλείων. Πράγματι, στο έργο αυτό τελειοποιήθηκαν δύο μέθοδοι: i) μια μικροσκοπική μέθοδος (SEM) για την παρατήρηση της διατομής των χρωμάτων και ii) της νανοδιείσδυσης (“nanoindentation”) για την απόκτηση πληροφοριών σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες των μικροδομών (“microdomains”) οι οποίες περιλαμβάνονται σε ετερογενείς υμένες.

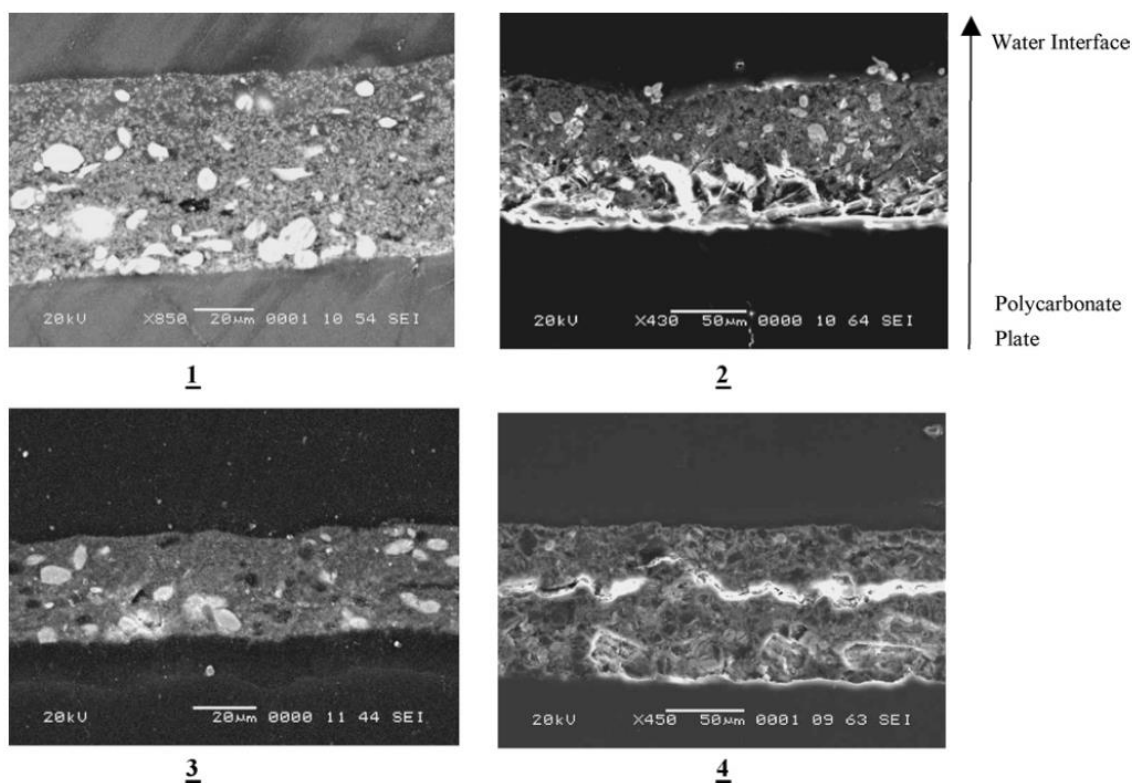
Μελέτη της διάλυσης με τη μέθοδο SEM

Προηγουμένως, αποδείχθηκε ότι η μέθοδος SEM αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για την άμεση εξέταση των μικροδομών μέσω της μικροσκοπικής μελέτης. Στην εικόνα 53 παρουσιάζονται οι μικροφωτογραφίες SEM των τεσσάρων χρωμάτων. Μετά από 6 μήνες εμβάπτισης, οι διατομές των χρωμάτων είναι σαφώς διαφορετικές. Ομοιογένεια έδειξαν τα χρώματα 1 και 3, σε αντίθεση με τα χρώματα 2 και 4, που εμφάνισαν σπογγώδη και πορώδη επιφάνεια κοντά στην ένυδρη ζώνη (διεπαφή με νερό), όπου φαίνεται να συμβαίνει υδρόλυση του πολυμερούς (Gopferich, 1997; Gopferich, 1996). Το εσωτερικό μέρος παραμένει συμπαγές κι έχει μεγάλη πυκνότητα, γεγονός που δείχνει ότι η αποδόμηση δεν πραγματοποιήθηκε. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η μέθοδος SEM επιτρέπει την επιβεβαίωση του τρόπου διάλυσης των μελετούμενων χρωμάτων. Για τα χρώματα PMMA-PBMA και P(CL-VL) παρατηρείται ομοιογενής διάλυση ενώ στην περίπτωση των PMMA-TBT και P(PA-RA-IPA) φαίνεται να υφίστανται ετερογενή διάλυση.

Ένα άλλο θέμα αποτέλεσε η προσπάθεια για καταγραφή της ποσοτικοποίησης της διάλυσης (Fay, 2005). Για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, τα ποσοστά διάλυσης προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια της μέτρησης της διακύμανσης του πάχους με

τη μέθοδο SEM. Στον πίνακα 10 συνοψίζονται οι μέσες τιμές διάλυσης που αξιολογήθηκαν μετά από 6 μήνες εμβάπτισης των δοκιμίων, που δείχνουν να είναι σύμφωνα με τις αναφορές της βιβλιογραφίας σε ότι αφορά μελέτες σχετικά με τα συμπολυμερή του ακρυλικού ψευδαργύρου (Thouvenin, 2002). Φαίνεται όμως ότι τα ποσοστά διάλυσης που εμφανίζουν τα τέσσερα χρώματα δεν επηρεάζονται από το μηχανισμό της διάλυσης. Η εξήγηση μπορεί να δοθεί ως εξής:

- Τα συστατικά, όπως βιοκτόνα, υλικά πλήρωσης και πολυμερή επηρεάζονται από το φορέα και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους (Fay, 2005).
- Οι συνθήκες του πειράματος είναι στατικές.
- Τα μακρομόρια του φορέα μπορεί να αποικοδομούνται.
- Οι επικαλύψεις εμφανίζουν διαφορετική σκληρότητα της επιφάνειάς τους.



Εικόνα 53. Μικρογραφίες SEM των διατομών υμένων επιχρισμάτων (1) PMMA-PBMA+ rosin, (2) PMMA-TBT, (3) P(CL-VL), (4) P(PA-RA-IPA) μετά από 6 μήνες εμβάπτισης.

Αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων με τη χρήση της μεθόδου της νανοδιείσδυσης

Η μέθοδος της νανοδιείσδυσης (“*nanoindentation*”) έχει καθιερωθεί ως ένα σημαντικό εργαλείο για τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων του κυρίως σώματος (bulk) των στερεών ως λεπτές μεμβράνες σε κλίμακα “*submicron*” (Geng, 2007). Στη μέθοδο της νανοδιείσδυσης, το βάθος διείσδυσης σε συνδυασμό με τη γνωστή γεωμετρία του αποτυπώματος παρέχουν ένα έμμεσο μέτρο μηχανικών παραμέτρων όπως ο συντελεστής Young (E) και η σκληρότητα (H) (Oliver, 1992). Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Oliver και Pharr, υπολογίστηκαν αυτές οι δύο παράμετροι ως εξής:

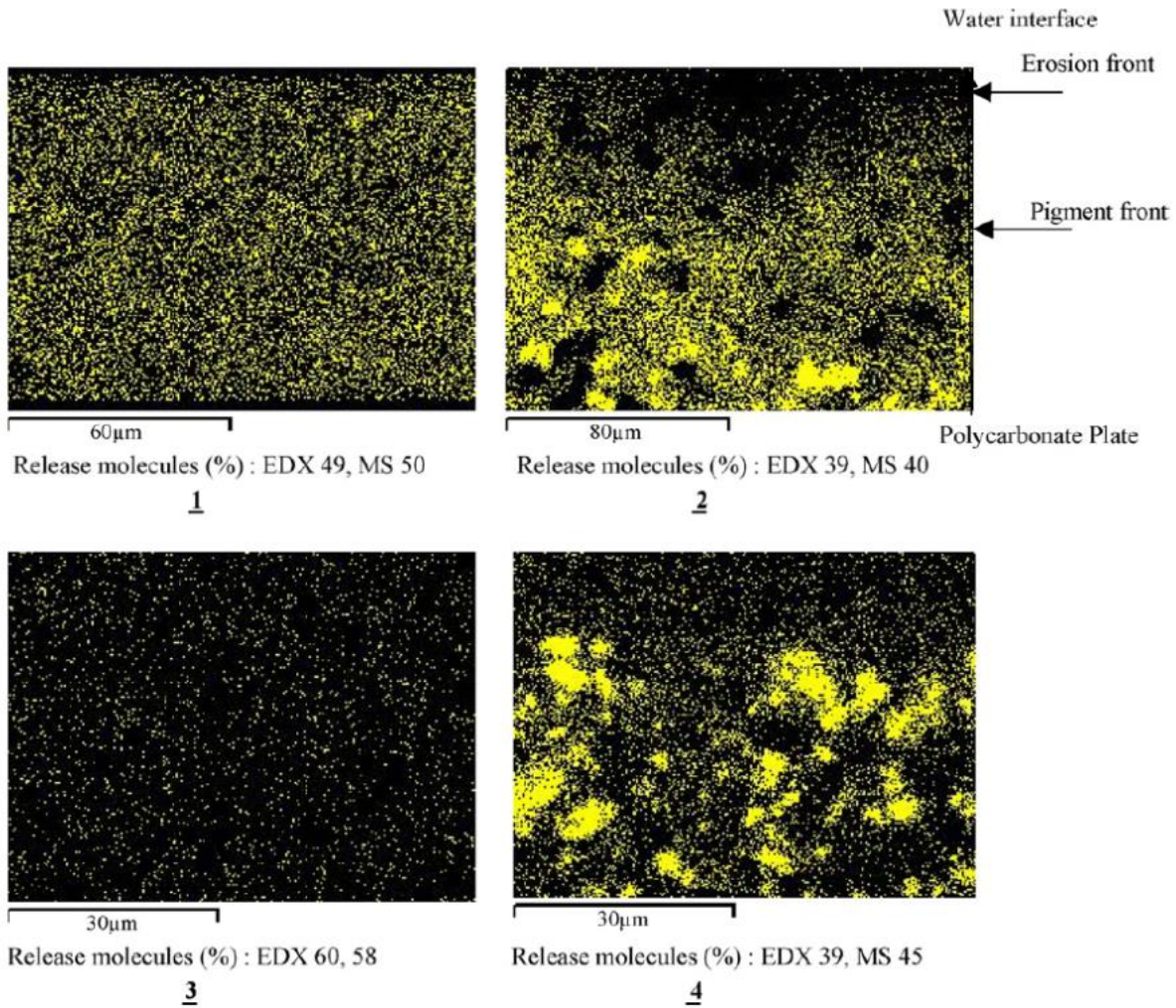
$$E = 0,5 \left(\frac{\pi}{A} \right)^{0,5} S$$

$$H = \frac{P_{max}}{A'}$$

όπου οι μονάδες των E και H είναι σε Pa, και A είναι η προβαλλόμενη περιοχή της ελαστικής επαφής, και A' η προβαλλόμενη περιοχή επαφής στο μέγιστο φορτίο, S η κλίση κοντά στο μέγιστο φορτίο κατά την εκφόρτωση, όταν το P_{max} είναι το μέγιστο φορτίο.

Οι παρατηρήσεις από τα πειράματα πριν και μετά τη βύθιση στο απιονισμένο νερό παρουσιάζονται στους πίνακες 10 και 11.

Οι μετρήσεις πριν την εμβάπτιση, έδειξαν διαφορετικά αποτελέσματα σχετικά με τη σκληρότητα των επιχρισμάτων, δηλαδή τα αποτελέσματα από τα PMMA-PBMA και P(CL-VL) ήταν διαφορετικά από ότι για τα χρώματα TBT, όπως δείχνει ο Πίνακας 11. Μάλιστα, εφόσον εφαρμόστηκε η ίδια σύνθεση, η διαφορά αποδίδεται στο συνδετικό υλικό. Οι παρατηρήσεις μετά τη βύθιση στο νερό δείχνουν νανοδιείσδυση, ενώ η κατάσταση της διάλυσης επηρεάζεται από το συνδετικό μέσο (“*binder*”). Το χρώμα PMMA-PBMA (ολική διάλυση) έδειξε παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες σε όλο το πάχος του χρώματος, καθώς παρατηρήθηκε μια μοναδική ζώνη. Κατά τις μετρήσεις πριν και μετά από 36 εβδομάδες βύθισης στο νερό, βρέθηκε ότι το μέτρο ελαστικότητας (E) και η σκληρότητα παρέμειναν σταθερές (E = 3.5 και 3.42 GPa αντίστοιχα). Το ίδιο αποτέλεσμα παρατηρήθηκε όταν μελετήθηκε η επικάλυψη του πολυεστέρα, όπου μετρήθηκαν ανάλογες τιμές για το E και το H, με αυτές από το χρώμα PMMA-PBMA.



Εικόνα 54. Ανάλυση της κατανομής του σκευάσματος "Diuron" σε διατομή (1) PMMA-PBMA+ κολοφώνιο, (2) PMMA-TBT, (3) P(CLLA) και (4) P(PA-RA-IPA) επικαλύψεων μετά από χρονικό διάστημα 6 μηνών στο νερό.

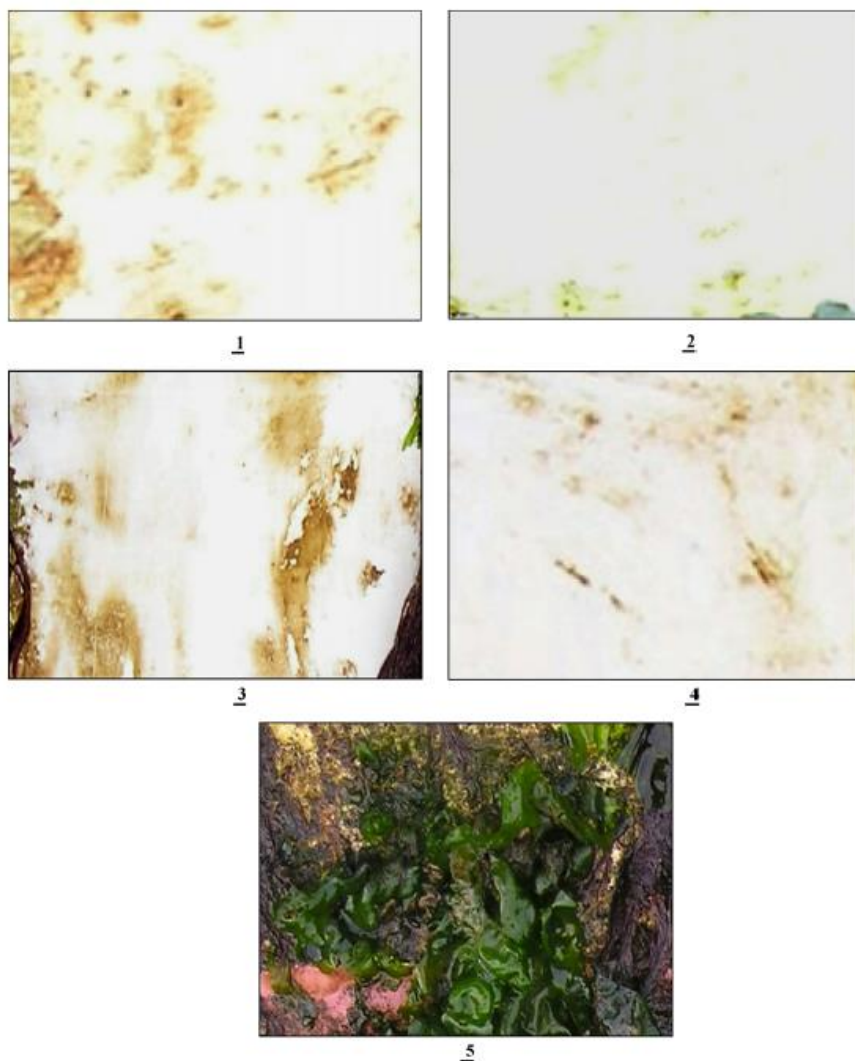
Αντίθετα, οι τιμές που μετρήθηκαν με το μικροσκόπιο για το χρώμα με TBT διαφοροποιήθηκαν και έδειξαν δύο ζώνες μετά από 23 εβδομάδες εμβάπτισης. Η εσωτερική, θεωρείται ως άθικτη, και ήταν σκληρή, ένδειξη ότι οι αρχικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού δεν τροποποιήθηκαν. Η εξωτερική ζώνη που περιγράφεται ως ένυδρη φαίνεται να χάνει τις μηχανικές της ιδιότητες. Οι μεταβολές αυτές των E και H μπορεί να εξηγηθούν με βάση τη διαδικασία ενυδάτωσης: απορρόφηση, διόγκωση ("swelling") και απελευθέρωση των συστατικών (βιοκτόνα, πληρωτικά του υμένα επικάλυψης). Το τμήμα αυτό, σε επαφή με το νερό, υποδεικνύει τη μείωση του μέτρου ελαστικότητας και της σκληρότητας (από 2.78 έως 1.54 GPa και από 0.075 έως 0.022

GPa, αντίστοιχα). Οι μετρήσεις δείχνουν 13.55 μm της εσωτερικής ζώνης και 24.59 μm της εξωτερικής αντίστοιχα, που υποδηλώνουν ότι η εξωτερική ζώνη διαθέτει μια πορώδη περιοχή λόγω της υδρόλυσης των οργανοκασιτεριικών δεσμών. Κατά την κίνηση του θαλασσινού νερού, αυτό το εξωτερικό στρώμα θα έπρεπε να αφαιρεθεί εύκολα (σύμφωνα με το φαινόμενο της αυτολείανσης).

Πίνακας 11. Μετρήσεις που ελήφθησαν για τα αντιρρυπαντικά χρώματα (Fay, 2007).

Paint	Times (weeks)		E (GPa)	H (GPa)	h_{max} (μm)
PMMA-PBMA	0		3.50 (0.21)	0.106 (0.019)	11.50
	36		3.42 (0.05)	0.086 (0.018)	12.81
PMMA-TBT	0		2.78 (0.92)	0.075 (0.006)	13.44
	23	Inner zone	3.22 (0.45)	0.081 (0.013)	13.55
		Outer zone	1.54 (0.42)	0.022 (0.006)	24.59
P(CL-VL)	0		3.24 (0.18)	0.107 (0.009)	11.68
	36		3.30 (0.13)	0.123 (0.005)	10.80

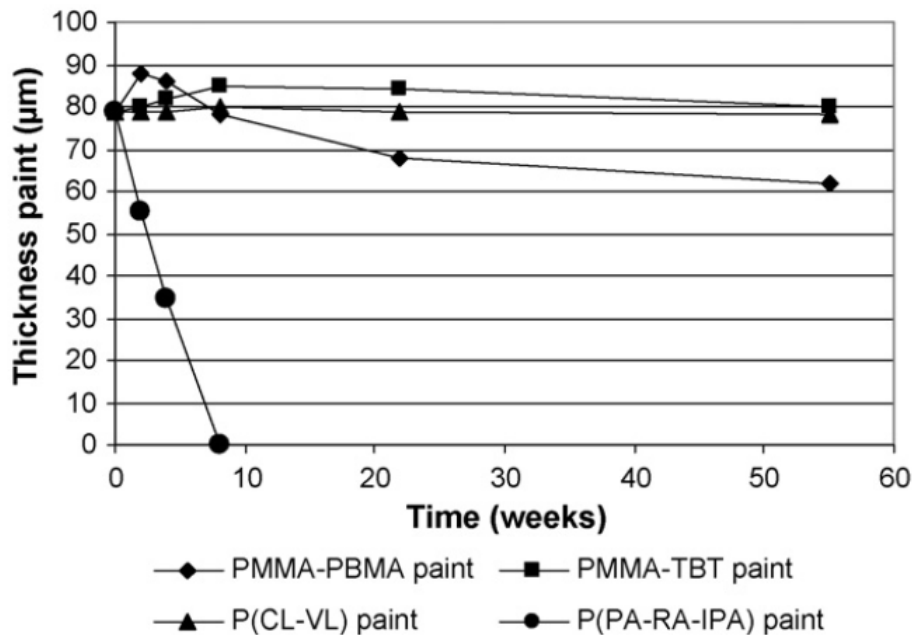
Η μέθοδος της νανοδιείσδυσης (“*nanoindentation*”) επιτρέπει την επιβεβαίωση του τύπου διάβρωσης (επιφανειακή ή ολική). Σε σύγκριση με την τιμή του συντελεστή (Young) E και την εικόνα της διατομής με τη χρήση της μεθόδου SEM, διευκρινίζεται ότι η παρατήρηση της διατομής στο εμπρόσθιο τμήμα της διάβρωσης σχετίζεται με την ετερογενή κατανομή E .



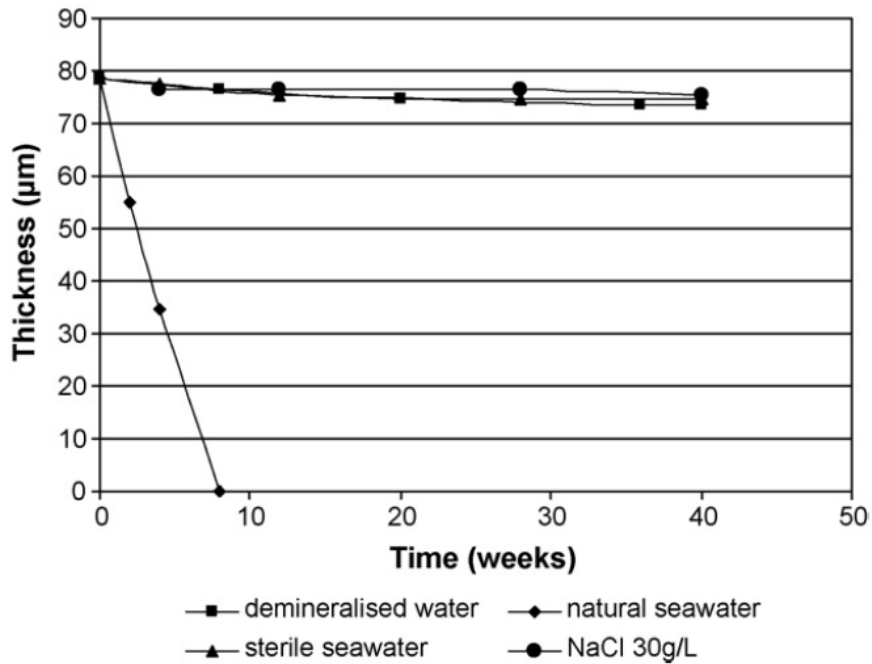
Εικόνα 55. Φωτογραφίες των επιχρισμάτων που βυθίστηκαν στον Ατλαντικό ωκεανό (Kernevell Harbour). (1) Χρώματα PMMA-PBMA+ (1 έτος), (2) χρώματα PMMA-TBT (1 έτος), (3) P(CL-VL) (1 έτος), (4) P(RA-TA-IPA) (2 μήνες) και (5) χρώματα χωρίς αντιρρυπαντική δραστηριότητα.

Η επίδραση της διάλυσης στην απελευθέρωση βιοκτόνων

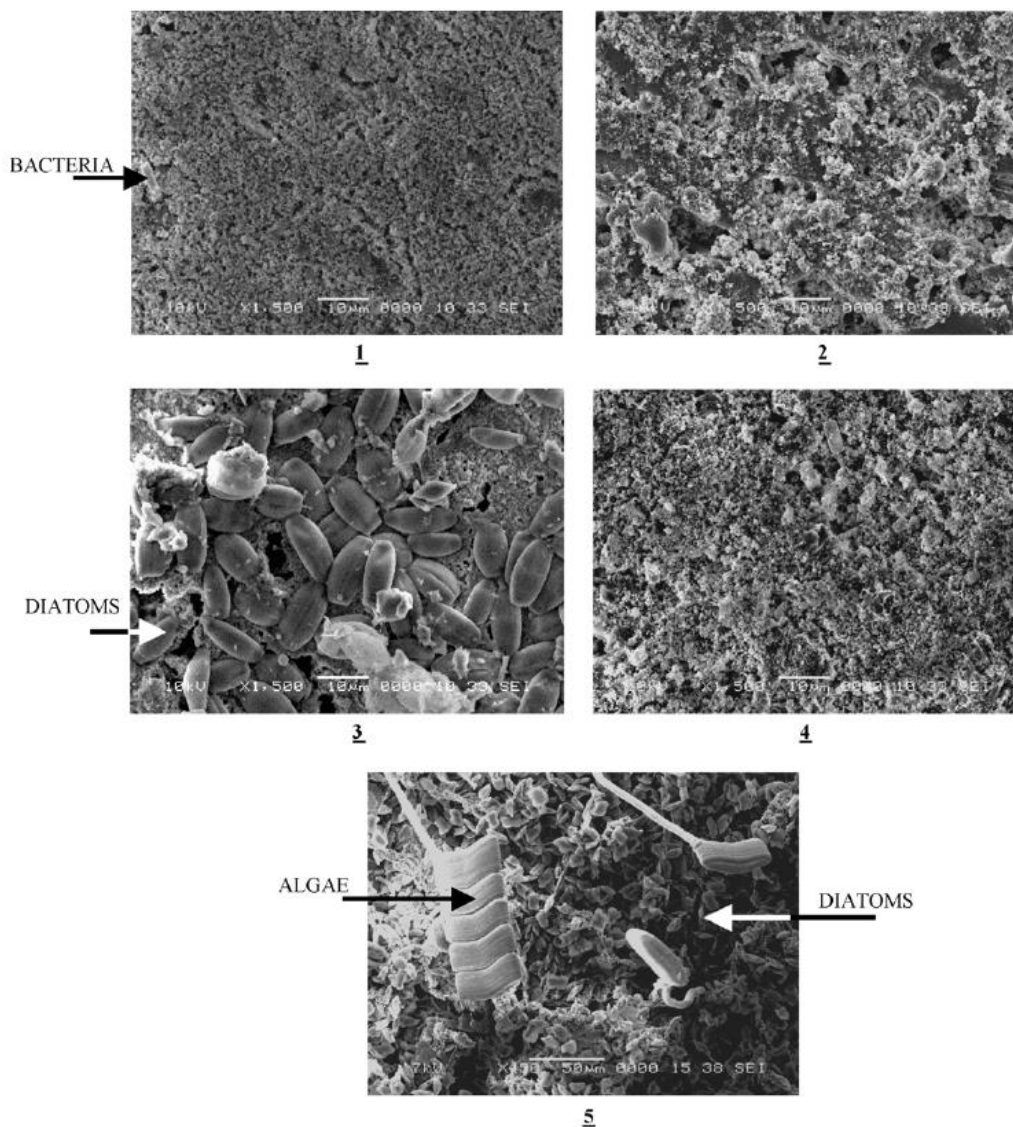
Η εξέλιξη της κατανομής των βιοκτόνων κατά την εμβάπτιση των χρωμάτων καταγράφηκε με δύο συμπληρωματικές μεθόδους. Η μέθοδος αναφοράς ακολούθησε την φασματομετρική ανάλυση μάζας του νερού στην περιοχή του δείγματος προκειμένου να γίνει ποσοτικός προσδιορισμός των ουσιών που ελευθερώνονται.



Εικόνα 56. Μεταβολή του πάχους του υμένα των χρωμάτων στο φυσικό θαλάσσιο νερό (Fay, 2007).



Εικόνα 57. Μεταβολή του πάχους του υμένα του χρώματος P(PA-RA-IPA) σε διαβρωτικά περιβάλλοντα.



Εικόνα 58. SEM μικροφωτογραφίες της επιφάνειας του χρώματος μετά από 3 εβδομάδες εμβάπτισης. (1) PMMA-PBMA+ χρώμα κολοφωνίου, (2) PMMA-TBTraint, (3) χρώματα P(CL-VL), (4) P(PA-RAIPA) 2 μήνες και (5) χρώμα χωρίς αντιρρυπαντική δράση.

Η δεύτερη μέθοδος συνίσταται στην ανάλυση με τη μέθοδο EDX. Παρέχει τη δυνατότητα για ακριβή προσδιορισμό της ποσότητας των δραστικών μορίων που παραμένουν στη μεμβράνη του χρώματος. Η παρουσία αυτών των δραστικών μορίων εξασφαλίζει την αντιρρυπαντική δράση τους, η οποία εξαρτάται από τη διάχυσή τους μέσω των μεμβρανών. Η χαρτογράφηση (mapping) με τη βοήθεια των ακτίνων Χ, που προκύπτουν από την ανάλυση EDX, επιτρέπει την παρατήρηση της κατανομής των

τοξικών ουσιών (*“toxicant distribution”*). Στις διάφορες εικόνες που παρουσιάζονται στην εικόνα 54, τα μόρια βιοκτόνων απεικονίζονται με λευκά εικονοστοιχεία (*“pixel”*). Πριν την εμφάνιση, το βιοκτόνο φαίνεται να κατανέμεται ομοιογενώς σε όλο το πάχος του χρώματος (δεν εμφανίζονται τα δεδομένα). Στην εικόνα 54 απεικονίζεται η χαρτογράφηση του ολικού σώματος και των επιφανειακών διαβρώσιμων χρωμάτων. Έγινε καταγραφή και μελέτη του ποσοστού των ουσιών που αποδεσμεύονται. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι EDX και φασματομετρίας μάζας αναφοράς (MS).

Στην περίπτωση των χρωμάτων 1 και 3, καμιά καταγραφή πιγμέντου (χρωστική ουσίας) δεν παρατηρήθηκε. Η διάλυση και η διάχυση του βιοκτόνου πραγματοποιήθηκε σε όλο το πάχος της μεμβράνης, αλλά σαφής παρατήρηση για τη χρωστική ουσία έγινε για τα χρώματα 2 και 4. Στο εσωτερικό μέρος, τα μόρια του βιοκτόνου δεν ήρθαν σε επαφή με το νερό και δεν παρατηρήθηκε διάχυση. Δύο κινούμενα μέτωπα συνυπήρχαν: το μέτωπο του διαλυμένου πιγμέντου και εκείνο του διαλυμένου πολυμερούς.

Η μελέτη που έγινε για το σύνολο των διαλυμένων πολυμερών έδειξε σημαντική ποσότητα των μορίων που αποδεσμεύτηκαν, γεγονός που φανερώνει ότι οι ιδιότητες έκπλυσης του υμένα του επιχρίσματος επηρεάζεται από τη διάλυση της επιφάνειας, η οποία δείχνει να αποτελεί μια ισχυρή παράμετρο για την ελεγχόμενη απελευθέρωση και τη διατήρηση μιας βιοενεργής αντιρρυπαντικής επιφάνειας.

Η επιλογή των στατικών πειραματικών συνθηκών επέτρεψε ορισμένες παρατηρήσεις. Φαίνεται ότι στο φυσικό θαλασσινό νερό (δυναμικές συνθήκες), η ενυδατωμένη ζώνη δεν είναι δυνατόν να μελετηθεί καθώς δύναται να αφαιρεθεί πλήρως. Συνεπώς, η μελέτη της βιοενεργής επιφάνειας αντιπροσωπεύει μια κατάλληλη μέθοδος τον έλεγχο του αποικισμού (*“settlement”*) και της ανάπτυξης των ρυπαντικών οργανισμών. Επιπλέον, μια ελεγχόμενη ελευθέρωση βιοκτόνων θα μπορούσε να ευνοήσει τη βελτιστοποίηση της σύνθεσης των χρωμάτων με στόχο τη μείωση της ποσότητας των βιοκτόνων σε μια ελάχιστη δυνατή τιμή, που θα επιτρέπει την επιμήκυνση της διάρκειας ζωής των χρωμάτων και επίσης θα μειώνει τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις μέσω της μείωσης της ρύπανσης των θαλάσσιων οικοσυστημάτων.

Αντιρρυπαντική δράση

Για να διερευνηθεί περαιτέρω η προέλευση της αντιρρυπαντικής δράσης πραγματοποιήθηκαν ορισμένα πειράματα βιοσυσώρευσης. Η αντιρρυπαντική δραστηριότητα δοκιμάστηκε με εμβάπτιση των χρωμάτων σε μια φυσική τοποθεσία (Ατλαντικός ωκεανός) και έγιναν παρατηρήσεις με δύο διαφορετικές μεθόδους: με τη βοήθεια της οπτικής παρατήρησης και τη μέθοδο της μικροφωτογραφίας με τη SEM.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται στην εικόνα 55, όσες εικόνες αντιστοιχούν στον πρώτο χρόνο βύθισης. Φαίνεται ότι το χρώμα 5 καλύπτεται πλήρως από μακρορυπαντές, πράσινα φύκια και βαλανόστρακα και δείχνει εικόνα ψευδούς διάβρωσης. Αντιθέτως, τα χρώματα TBT και PMMA-PBMA έμειναν εντελώς καθαρά (Cologer, 1991; Yebra, 2004). Το χρώμα P(CL-VL) φάνηκε να καλύπτεται μόνο από καφέ κηλίδες (Alzieu, 1998). Αυτά τα χρώματα παρουσιάζουν αντιρρυπαντικές ιδιότητες, όπως και το χρώμα P(PA-RA-IPA) ωστόσο, η συμπεριφορά του διαφέρει (Kostantinou, 2004). Η μεμβράνη του διαλύθηκε πλήρως μετά από 2 μήνες παραμονής στο θαλασσινό νερό, όπως φαίνεται στις εικόνες 56 και 57. Τα διαφορετικά αποτελέσματα που αναφέρονται στο απιονισμένο νερό δύνανται να εξηγηθεί ως εξής: (i) υπάρχει σαφής επίδραση της συγκέντρωσης του φυσικού θαλασσινού νερού NaCl ή/και της τιμής του pH και (ii) οι θαλάσσιοι μικροοργανισμοί μπορούν να βιοαποικοδομήσουν τα χρώματα (Kiil, 2002). Μελετήθηκε η διάβρωση αυτού του χρώματος σε διάφορα μέσα (Εικόνα 57). Ο ρυθμός διάβρωσης του χρώματος που λαμβάνεται σε αποστειρωμένο θαλασσινό νερό (*“sterile seawater”*) και σε αλμυρό νερό είναι παρόμοιος με το απιονισμένο νερό (*“demineralised water”*). Τα αυξημένα ποσοστά διάλυσης μπορούν να αποδοθούν στην παρουσία ή την απουσία μικροοργανισμών. Εξαιτίας της βιοαποικοδόμησης μπορεί να συμβαίνει μόνο μια επιφανειακή αφαίρεση χρώματος, που διατηρείται καθαρή κατά τη διάρκεια της εφαρμογής του.

Με τη χρήση της μεθόδου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) μελετήθηκε η βιοσυσώρευση και πιο συγκεκριμένα, ελήφθησαν μικροφωτογραφίες διαφόρων επιστρώσεων για την παρατήρηση τους μετά από βύθιση στο νερό για χρονικό διάστημα 3 εβδομάδων (Εικόνα 58). Μικροφύκη και διάτομα παρατηρούνται στο μη διαλυμένο χρώμα (Εικόνα 58 (5)), ενώ ελάχιστα βακτήρια παρατηρήθηκαν στο χρώμα PMMA-PBMA. Δεν παρατηρούνται βακτήρια σε επιστρώσεις με τα χρώματα TBT και P

(PA-RA-IPA) σε αντίθεση με το χρώμα P(CL-VL) που δείχνει βιοεπίστρωση με εγκαταστημένα κύτταρα διατόμων τύπου *Amphoras* (Kostantinou, 2004; Yebra, 2004; Cologer, 1991). Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι μια βιοεπίστρωση αυτού του τύπου μπορεί να λειτουργήσει ως «βιοκτόνος πυκνωτής» οπότε να λειτουργήσει προστατευτικά για την επιφάνεια και να εμποδίσει τον εποικισμό ανώτερων ρυπαντικών οργανισμών (Yebra, 2006). Η υπόθεση αυτή φαίνεται να επιβεβαιώνεται από την επιτόπια αξιολόγηση, όπως φαίνεται στην Εικόνα 55, όπου η μακρορρύπανση φάνηκε να απουσιάζει πλήρως από το επίχρισμα (κατά την οπτική παρατήρηση) μετά από 1 έτος εμβάπτισης στο νερό.

Συμπεράσματα μελέτης

Η ανάπτυξη φιλικών αντιρρυπαντικών χρωμάτων προϋποθέτει την κατανόηση του φαινομένου της αντιρρυπαντικής δράσης και επομένως του προσδιορισμού των βασικών ιδιοτήτων των επιχρισμάτων που εμπλέκονται. Αυτή η εργασία αφορά τη μελέτη ενός διακριτού παράγοντα που συνδέεται με την αντιρρυπαντική δραστηριότητα των χρωμάτων: τη διάλυση. Μελετήθηκαν διάφοροι τομείς της αντιρρυπαντικής δραστηριότητας: ενυδάτωση, διάλυση, απελευθέρωση βιοκτόνων και αποικισμός από θαλάσσιους οργανισμούς. Εξετάστηκαν και συσχετίστηκαν αποτελέσματα με βάση τις μεθόδους SEM, FTIR, της κολομετρικής τιτλοδότησης, CLSM, EDX και της νανοδιείσδυσης στην εξέλιξη της διάλυσης διαφόρων χρωμάτων. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιούνται τρόποι μέτρησης που είναι δυνατόν να ανιχνεύουν την ενυδάτωση/διάλυση που συνέβη σε κάποιο προηγούμενο στάδιο βύθισης στο νερό. Τα αποτελέσματα επιτρέπουν την ταξινόμηση των χρωμάτων σε σχέση με τη διαδικασία διάλυσης, το ρυθμό διάλυσης και την κινητική της απελευθέρωσης του βιοκτόνου. Η απελευθέρωση βιοκτόνων από τα χρώματα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μακρομοριακή δομή της μήτρας και τον τρόπο διάλυσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επιφανειακή διάβρωση επιτρέπει την διαμόρφωση μιας βιοδραστικής επιφάνειας και την ελεγχόμενη απελευθέρωση του βιοκτόνου. Επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από αντίστοιχες μελέτες σχετικά με ιατρικές εφαρμογές (“medical devices”).

Η δημιουργία αυτού του αναλυτικού πρωτοκόλλου επιτρέπει (i) την ανάπτυξη νέων υλικών ως συνδυαστικών μέσων με κατάλληλες ιδιότητες διάλυσης, (ii) την διατήρηση ενεργής αντιρρυπαντικής επιφάνειας, (iii) την καλύτερη κατανόηση της δράσης κάθε βιοδραστικής ουσίας και της εξέλιξης της κατά τη διάρκεια της εμφάνισης και (iv) την επιβεβαίωση της ανάγκης προσέγγισης της αντιρρυπαντικής δράσης των ουσιών με διάφορους τρόπους: χημικούς, φυσικοχημικούς και βιολογικούς. Ο στόχος είναι η βελτιστοποίηση της σύνθεσης των επιχρισμάτων προκειμένου να μειωθούν τα επίπεδα τοξικών ουσιών σε μια κατάλληλα αποδεκτή οριακή τιμή και να επιμηκυνθεί η διάρκεια ζωής των χρωμάτων αυτών.

Μελέτη περίπτωσης 5.

Βασίζεται στην ερευνητική εργασία που αφορά τις μεθόδους αξιολόγησης της βιοσυσσώρευσης που αναπτύσσεται σε επιφάνειες, που διαθέτουν υδροφοβικές ιδιότητες «Engineering nanoscale roughness on hydrophobic surface—preliminary assessment of fouling behaviour», όπως δημοσιεύτηκε από τους H. Zhanga, R. Lamb, J. Lewis, στο περιοδικό *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) 236–239.

Εισαγωγή – θεωρητικό πλαίσιο

Τα αντιρρυπαντικά χρώματα και επιχρίσματα σχεδιάζονται παραδοσιακά με γνώμονα τη βιολογική φύση του “οργανισμού - ρυπαντή” και μάλιστα με τέτοιο τρόπο, ώστε να απελευθερώνουν συνεχώς δηλητηριώδης ουσίες, κυρίως με βάση βαρέα μέταλλα, όπως κασσίτερο ή χαλκό (Edwards, 1994; Lewis, 1998; Cowling, 2000). Παρά την επιτυχία στην εξασφάλιση αποτελεσματικής μακροχρόνιας αντιρρυπαντικής απόδοσης, τα αντιρρυπαντικά βιοκτόνα που απελευθερώνονται από τα χρώματα έχει πλέον αναγνωριστεί ότι προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον και θέτουν σε ολόένα και περισσότερους κινδύνους και την ανθρώπινη υγεία. Μεταξύ αυτών, πρόσφατα έχουν αναφερθεί βιοκτόνα που περιέχουν οργανοκασσιτερικές ενώσεις και επίσης, αντιρρυπαντικά χρώματα με βάση τον χαλκό τα οποία μελετώνται

σε σχέση με τα παραπάνω θέματα περιβάλλοντος και ασφάλειας (Lewis, 1998; Zhang et al., 2005). Είναι γενικά αποδεκτό ότι ο έλεγχος της βιοσυσσώρευσης που αναπτύσσεται στη θάλασσα έχει εξαιρετικό ενδιαφέρον τόσο από οικονομική άποψη όσο και από τεχνική. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις ανησυχίες σχετικά με την ασφάλεια του περιβάλλοντος ώθησαν την ερευνητική κοινότητα στην αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων (IMO, 2001). Η σύγχρονη βιβλιογραφία αναφέρει μία σειρά υπερυδροφοβικών επικαλύψεων, που αποτέλεσαν το στόχο της εργασίας αυτής ώστε να διερευνηθούν ως αντιρρυπαντικά χρώματα (Zhang et al., 2005; Zhang, 2004). Οι αντιρρυπαντικές επικαλύψεις προκαλούν ένα σύνολο βιολογικών και χημικών δράσεων. Στην παρούσα εργασία διερευνάται το θέμα αυτό, καθώς πιο συγκεκριμένα, ο "χημικός σχεδιασμός" τέτοιων επιφανειών μπορεί να τροποποιηθεί μέσω του κατάλληλου συνδυασμού μικροδομής και νανοδομής. Με αυτό τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα στις φυσικά υδρόφοβες επιφάνειες με γωνία επαφής (CA) <90 να μετατραπούν υπερυδροφοβικές, με CA >150 . Η αξιολόγηση αυτής της μεταβολής στις αντιρρυπαντικές ιδιότητες των εξεταζόμενων υλικών ήταν το αντικείμενο της μελέτης αυτής.

Μεθοδολογία ερευνητικής εργασίας

A. Πείραμα

Υπερυδροφοβικά υλικά κατασκευάστηκαν από πυρογενές διοξείδιο πυριτίου (fumed silica) (με μέγεθος σωματιδίων περίπου 50 nm), αλκυλοτριαλκοξυσιλάνιο ("*alkyltrialkoxysilane*") και πολυσιλοξάνιο ("*polysiloxane*"). Τρεις υπερυδροφοβικοί υμένες χρωμάτων προετοιμάστηκαν με ορισμένες διαφοροποιήσεις στη χημεία και στην γεωμετρία επιφανείας τους. Ο Πίνακα 12 παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά του υμένα των χρωμάτων με την πρότυπη επιφάνεια που έχει υποστεί επεξεργασία με σωματίδια PTFE. Τα δείγματα λεπτών υμένων παρασκευάστηκαν μέσω εμβάπτισης των δοκιμίων των γυάλινων πλακών μέσα στις υγρές επικαλύψεις.

Πίνακας 12. Επιφάνειες για δοκιμές προσκόλλησης της βιοσυσσώρευσης (Zhang, 2005).

Chemical composition	Roughness ratio	Contact angle (degrees)
Polysiloxane	1.1	75
PTFE particles	1.3	150
Polysiloxane and fine particles	2.7	169

Η τραχύτητα των υμένων αυτών χαρακτηρίστηκε με τη χρήση μικροσκοπίου τύπου «*atomic force microscope*» (Dimension-3000 AFM, μέθοδος tapping σε ένα εύρος αναλύσεων 5 μm). Ο υπολογισμός της τραχύτητας r έγινε με το λόγο της βυθιζόμενης προς την συνολική επιφάνεια (Wenzel, 1936). Στη συνέχεια, περιγράφεται η μακροσκοπική συμπεριφορά έναντι της βιοσυσσώρευσης, η οποία αξιολογείται μέσω βραχυπρόθεσμων και μακροπρόθεσμων δοκιμών προσκόλλησης των ρυπαντών. Μια δοκιμή εμβάπτισης περιλάμβανε τη συσχέτιση μεταξύ της εμβάπτισης και της μεταβολής της διαβρεξιμότητας επιφανειών μετά από εμβάπτιση σε νερό βρύσης για 1 ημέρα, 6 ημέρες, 21 ημέρες και 6 μήνες. Τα δοκίμια εκτέθηκαν σε καλλιέργειες φυσικών μικροοργανισμών που εμφανίζονται συνήθως στο νερό του δικτύου. Η γωνία επαφής χρησιμοποιήθηκε ως ποσοτικός δείκτης της μεταβολής της υδροφοβικότητας της επιφάνειας.

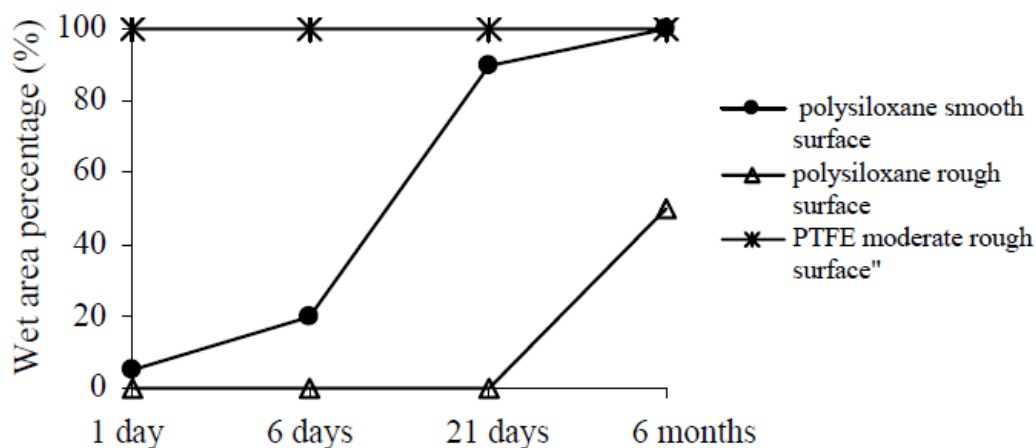
Σε μια στατική δοκιμή μελετήθηκαν περαιτέρω οι επιφάνειες που παραμένουν υδροφοβικές μετά από 1 ημέρα εμβάπτισης και στη συνέχεια, εκτέθηκαν σε τεχνητό θαλάσσιο νερό για 10 λεπτά σε μια μοναδική καλλιέργεια SW8. Με τη βοήθεια μικροσκοπίου επιφθορισμού προσδιορίστηκε ο αριθμός των προσαρτημένων βακτηρίων, ώστε να πραγματοποιηθεί μια εκτίμηση της πιθανότητας μακροπρόθεσμων ρυπαντικών επιπτώσεων.

Σε πειράματα κάτω από φυσικές συνθήκες, η δοκιμή μακράς διάρκειας με εμβάπτιση σε θαλασσινό νερό πραγματοποιήθηκε επί 2 μήνες (Zhang, et al 2005). Η παρατήρηση της προσκόλλησης των ρυπαντικών πραγματοποιήθηκε μετά από 1 και 2 μήνες.

Αποτελέσματα ερευνητικής μελέτης

1. Αντιρρύπανση και τραχύτητα μιας υδροφοβικής επιφάνειας

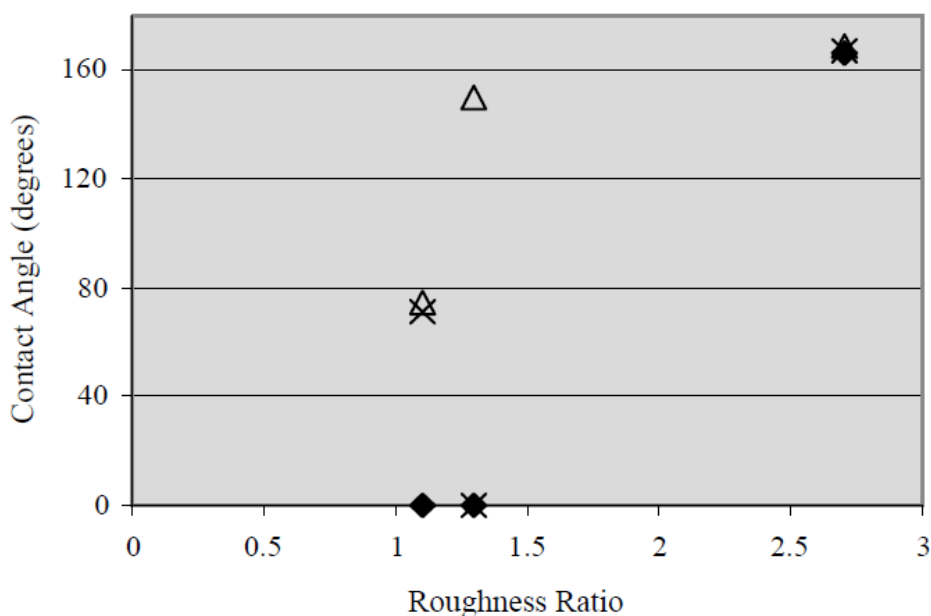
Ακολούθησε αξιολόγηση των επιφανειών σε σχέση με την συμπεριφορά τους στη διαβροχή και τα αποτελέσματα αποτυπώθηκαν στην Εικόνα 59, ενώ τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις σχετικά με τις γωνίες επαφής συνοψίζονται στην Εικόνα 60.



Εικόνα 59. Συμπεριφορά στη διαβροχή μετά την εμφύσηση.

Παρατηρήθηκε ότι οι γωνίες επαφής των επιφανειών με τραχύτητα $r < 2$ έδειξαν δραστική μείωση όταν ο χρόνος βύθισης αυξήθηκε. Υπενθυμίζεται ότι όταν η γωνία επαφής μειώνεται, τότε υπάρχει μείωση της υδροφοβικότητας αλλά και της τραχύτητας της επιφάνειας. Οι υδροφοβικές επιφάνειες με $r \sim 2.7$ υποδηλώνουν τραχύτητα μικρο- και νανοκλίμακας, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 62. Αυτή η τραχύτητα πολλαπλών επιπέδων έχει άμεση επίδραση στον έλεγχο της ρύπανσης, όπως περιγράφεται στις ακόλουθες ενότητες. Άλλες ερευνητικές εργασίες αναφέρουν ότι κατά την εμφύσηση υπερυδροφοβικών επιφανειών, εγκλωβίζεται αέρας με τη μορφή φυσαλίδων μέσα σε μικρο- και νανο-πόρους της επιφάνειας με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα σύνολο διεπαφών στερεού-υγρού και στερεού-αερίου (Attard, 2000). Είναι όμως γνωστό ότι ο βαθμός υδροφοβικότητας του υλικού επηρεάζεται από την έκταση της διεπαφής στερεού-αερίου, και πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη είναι η διασύνδεση στερεών-αερίων, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η υδροφοβικότητα. Επιπλέον ο αέρας που

εγκλωβίζεται δημιουργεί ένα στρώμα - φραγμό, που ενδέχεται να παρεμποδίζει την προσρόφηση των μικροοργανισμών, τουλάχιστον αρχικά. Με την πάροδο του χρόνου βύθισης, ο αέρας εκτπίζεται από τους οργανισμούς με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μια νέα διασύνδεση μεταξύ στερεού-υγρού που θα αντικαταστήσει την αρχική διασύνδεση στερεού-αερίου. Φαίνεται λοιπόν πόσο σημαντικός είναι ο ρόλος που διαδραματίζει ο σχεδιασμός επιφανειών στο ζήτημα της συγκράτησης του αέρα, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.



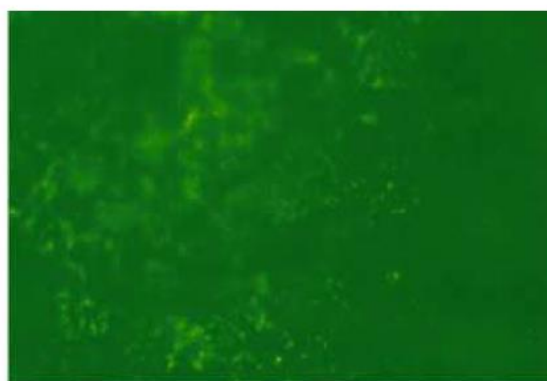
Εικόνα 60. Αλλαγή στις γωνίες επαφής πριν και μετά τη δοκιμή εμφάπτισης πριν την εμφάπτιση, X μετά από 1 ημέρα εμφάπτιση και μετά από 21 ημέρες εμφάπτισης.

Συνοψίζοντας θα μπορούσε να διατυπωθεί το συμπέρασμα ότι από την τραχύτητα της επιφάνειας εξαρτάται η ποσότητα των φυσαλίδων αέρα που θα συγκρατηθούν στην υδροφοβική επιφάνεια, και μάλιστα, εάν η επιφάνεια είναι σκληρή, τότε θα σχηματιστεί σε μεγάλο ποσοστό η διεπαφή στερεού - αερίου. Αντίστοιχα, ο σχεδιασμός των θέσεων προσρόφησης του αέρα θα καθορίσει την αντίσταση του στρώματος αυτού στους μικροοργανισμούς.

Η ιδιότητα της υπερωδροφοβικότητας μπορεί να χαθεί για διάφορους λόγους, όπως για παράδειγμα συμβαίνει όταν αέρας διαλυθεί στο νερό για μεγάλους χρόνους βύθισης των επιφανειών. Το σημαντικότερο είναι ότι συμβαίνει όταν η χημεία ή η δομή της επιφάνειας μεταβάλλεται λόγω της προσκόλλησης ενός πρόδρομου στρώματος μακρομορίων. Σε αυτή την περίπτωση η καθαρότητα της επιφάνειας εκφράζεται με την ιδιότητα μη διαβροχής (“*non-wetting*”) της.



Rough polysiloxane surface ($\theta \sim 169^\circ$)



smooth polysiloxane surface ($\theta \sim 75^\circ$)

Εικόνα 61. Στατική δοκιμή: εικόνες από την προσκόλληση μικροοργανισμών σε υδρόφοβες και υπερωδροφοβικές επιφάνειες.

2. Αντιρρυπαντική συμπεριφοράτων υπερωδροφοβικών επιφανειών

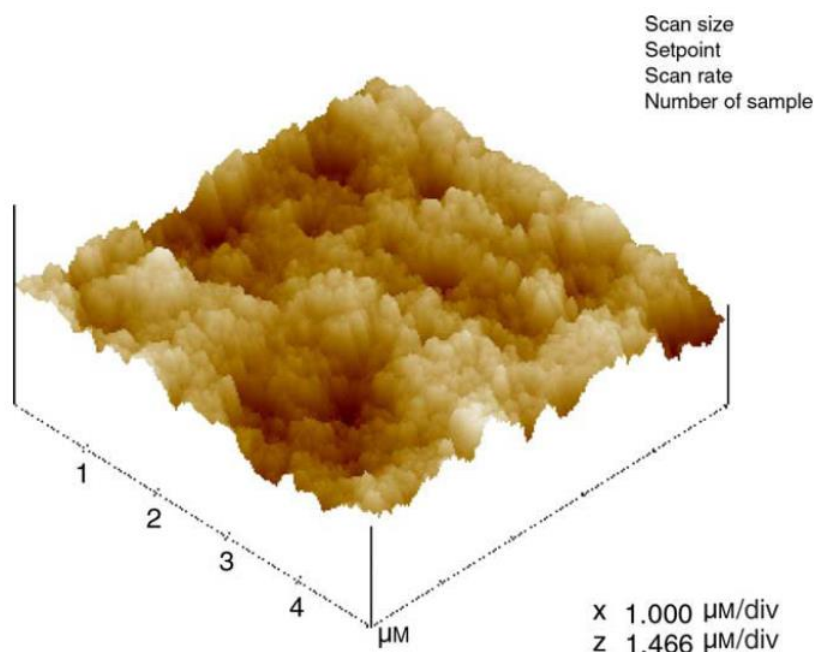
Ο προσδιορισμός της ποσότητας βακτηρίων που προσκολλώνται σε μια επιφάνεια σε κανονικές συνθήκες γίνεται με διάφορους τρόπους. Ένας από αυτούς είναι η στατική δοκιμή και αποτελεί άμεση μέθοδο προσδιορισμού. Στην Εικόνα 61 παρουσιάζονται φωτογραφίες από το μικροσκόπιο επιφθορισμού και χρησιμοποιούνται για τον ποσοτικό προσδιορισμό του αριθμού των προσκολλημένων μικροοργανισμών στην επιφάνεια των δοκιμίων.

Παρατηρήθηκε μόνο ένα ορατό βακτήριο στις τραχιές επιφάνειες της πολυσιλοξάνης, ενώ στις λείες επιφάνειες εμφανίζονται προσκολλημένα πολλά περισσότερα για ένα χρονικό διάστημα 10 λεπτών.

Επομένως οι τραχιές επιφάνειες πολυσιλοξάνης έχουν καλύτερη αντιρρυπαντική απόδοση λόγω του συνδυασμού του μοναδικού γεωμετρικού χαρακτηριστικού τους της

επιφάνειας τους και της χημικής σύνθεσης του υλικού που διαθέτει χαμηλή επιφανειακή ενέργεια. Φάνηκε με τη χρήση του μικροσκοπίου AFM (Εικόνα 62) ότι μια τέτοια επιφάνεια παρουσιάζει πολύ μεγάλη τραχύτητα $r \sim 2.7$, σε σχέση με εκείνη μιας λείας επιφάνειας.

Η πραγματική επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με το νερό και η περιοχή όπου αντίστοιχα κατανέμονται οι μικροοργανισμοί είναι σε μεγάλο βαθμό μειωμένη λόγω της παρουσίας φυσαλίδων αέρα. Τέτοιες επιδράσεις οδηγούν σε διατήρηση της αντιρρυπαντικής απόδοσης για σύντομες χρονικές περιόδους και αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με το αποτέλεσμα της δοκιμής βύθισης. Το στρώμα του χρώματος δείχνει να περιλαμβάνει μακρομόρια και πρωτεΐνες, που τροποποιεί τη συνολική χημεία της επιφάνειας.



Εικόνα 62. Εικόνα από το μικροσκόπιο τύπου AFM μιας τραχιάς επιφάνειας πολυσιλοξάνης.

3. Μακροπρόθεσμες αντιρρυπαντικές ιδιότητες υπερυδροφοβικών επιφανειών

Μετά από 1 μήνα εμβάπτισης, οι επικαλύψεις σε νανοκλίμακα τραχιών πολυσιλοξανικών επιφανειών έδειξαν να συσσωρεύουν μόνο μια μικρή κάλυψη από πράσινα φύκη (<5% επιφανειακή κάλυψη) και λίγους βαλάνους ή πεταλίδες (<2% κάλυψη) (Εικόνα 63). Μετά από πιο επισταμένη επιθεώρηση προκύπτουν ενδείξεις προσέλκυσης ψαριών, ιδίως κοντά στα άκρα της επιφάνειας δοκιμής, παρατήρηση που

είναι αρκετά ενδιαφέρουσα, καθώς θεωρείται ότι η έλξη αυτή προέρχεται από τις προσκολλημένες θρεπτικές ουσίες στην επιφάνεια. Εφόσον η ικανότητα πρόσφυσης της βιομεμβράνης στην επικάλυψη είναι μειωμένη, τότε η αφαίρεση της "τροφής" είναι δυνατή και πιο εύκολη, οπότε η επιμόλυνση έχει μικρή επίπτωση στην επιφάνεια. Αυτός ο δευτερεύων μηχανισμός μπορεί επίσης να εξηγήσει τους μειωμένους αριθμούς ειδών (βαλάνων ή πεταλίδων) στις επιφάνειες δοκιμής με φυσικό καθαρισμό μέσω της προσέλκυσης των ψαριών παρά μέσω της προσρόφησης στο πρώτο στάδιο.



Εικόνα 63. Αποτελέσματα δοκιμών πεδίου μετά από 1 μήνα εμβάπτισης των δοκιμών με τραχιά και λεία επιφάνεια πολυσιλοξάνης.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι οι επικαλύψεις με λεία επιφάνεια πολυσιλοξάνης είχε πολλούς περισσότερους βαλάνους-πεταλίδες, καλύπτοντας περίπου το 10% της επιφάνειας, αλλά σχεδόν καθόλου φύκια (Εικόνα 63). Οι μη επεξεργασμένες επιφάνειες ελέγχου που εμβάπτιστηκαν κατά την ίδια χρονική περίοδο αποικίστηκαν από μακροφύκη ($\approx 50\%$), σωληνοσκώληκες ($\approx 50\%$), βρυόζωα ($\approx 5\%$), πεταλίδες ($\approx 50\%$) και ασκίδια ($\approx 20\%$).

Μετά από 2 μήνες, οι επιφάνειες και των δύο δειγμάτων βρέθηκαν γεμάτες με υπερβολικό φορτίο από μακροφύκη (10-20%), πεταλίδες (5-10%) και βρυόζωα (50-60%). Ο καθαρός πληθυσμός των πεταλίδων στις επιφάνειες δοκιμής παρέμεινε μικρότερος από αυτόν στις αδρανείς επιφάνειες ελέγχου. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι υπερυδροφοβικές επικαλύψεις επηρέασαν τον μακρορυπαντικό αποικισμό, αλλά τα δεδομένα από την εφαρμογή τους για μακροχρόνιες αντιρρυπαντικές ανάγκες χρειάζονται περαιτέρω μελέτη.

Συμπεράσματα μελέτης

Οι υπερυδροφοβικές επιφάνειες επιβραδύνουν την εμφάνιση βιοσυσσώρευσης. Για μια σύντομη χρονική περίοδο έκθεσης σε περιβάλλον ρύπανσης, η υπερυδροφοβική επιφάνεια παρουσιάζει ιδιότητες εξαιρετικής ρυπαντικής απωθητικότητας, ενώ η υδροφοβική μεμβράνη του χρώματος σημαδεύτηκε από μια μεγάλη ποσότητα μικροοργανισμών. Ωστόσο, μετά από μια μακρά περίοδο έκθεσης στο θαλασσινό νερό, και οι δύο υμένες των επιχρισμάτων φαίνεται να χάνουν τις αντιρρυπαντικές ιδιότητες τους. Αυτό σχετίζεται σαφώς με την ισχύ της προσρόφησης φυσαλίδων αέρα επάνω στην επιφάνεια, οπότε απαιτούνται περαιτέρω μελέτες σχετικά με τη γεωμετρία της δέσμησης των φυσαλίδων αυτών. Γενικά, τα υπερυδροφοβικά επιχρίσματα δείχνουν να υπόσχονται θετικά αποτελέσματα για βραχυπρόθεσμες αντιρρυπαντικές εφαρμογές χωρίς επιβλαβείς επιπτώσεις, που είναι κοινές σε σκευάσματα με βάση τα τοξικά υλικά.

Συμπεράσματα

Η σημερινή εποχή χαρακτηρίζεται ως η εποχή των γρήγορων και συνεχών μεταβολών τόσο σε νομοθετικό όσο και σε επιστημονικό - τεχνολογικό επίπεδο, που για τον κόσμο της Ναυπηγικής και της Ναυτιλίας ισχύει στο μέγιστο βαθμό. Η διπλωματική εργασία κατέγραψε τα υλικά, τις μεθόδους και τις τεχνολογίες για την εφαρμογή, τον ποιοτικό έλεγχο και την αξιολόγηση των υφαλοχρωμάτων, που έχουν ως στόχο την αντιμετώπιση του φαινομένου της βιοεπίστρωσης και των δυσμενών συνεπειών της. Όπως έδειξε η παρούσα μελέτη, τα σύγχρονα αντιβιοεπιστρωτικά συστήματα εξελίσσονται συνεχώς ακολουθώντας τις εξελίξεις στο πεδίο έρευνας για νέα καινοτόμα υλικά, έχοντας ως σταθερό στόχο την βελτίωση και την αποτελεσματικότητα των υφαλοχρωμάτων όσον αφορά την προστασία και την αποδοτική κίνηση των πλοίων. Με αυτό το γνώμονα, μπορούν να ελαχιστοποιούνται τα προβλήματα της υπερβολικής κατανάλωση ενέργειας αλλά και της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με επιπλέον ρύπους, που καταστρέφουν τους ζωντανούς οργανισμούς, το θαλάσσιο περιβάλλον και τελικά υποβαθμίζουν τη ζωή στον πλανήτη. Οι εθνικοί και διεθνείς οργανισμοί θα πρέπει να ευαισθητοποιηθούν, να κατανοήσουν και τελικά να προσαρμοστούν στη λήψη μέτρων και αποφάσεων κάτω από τον κοινό όραμα, που είναι η αντιμετώπιση των σύγχρονων τεχνολογικών προβλημάτων, ενώ ταυτόχρονα θα πρέπει να εναρμονιστούν με το πνεύμα της αειφόρου ανάπτυξης στο χώρο της Ναυπηγικής και Θαλάσσιας Τεχνολογίας, ώστε αυτή η ανάπτυξη να είναι οικονομικά αποτελεσματική, κοινωνικά δίκαιη και περιβαλλοντικά βιώσιμη.

Πηγές Εικόνων

1. https://www.fishing.net.nz/sites/default/cache/file/5ACF135F-D89D-6723-73D094D4EB88E830_source.jpg
2. <https://safety4sea.com/wp-content/uploads/2016/07/Hull-fouling-invasive-species-e1509360519300.jpg>
3. doi:10.1371/journal.pone.0123652.g001
4. Τρομπέτα, 2013
5. Καρακολίδης, 2018
6. DOI: 10.1021/cr200350v
7. Καρακολίδης, 2018
8. <https://www.tecnos.ro/brosuri/0140.pdf>
9. Τρομπέτα, 2013
10. <https://www.aliexpress.com/item/32845030602.html>
11. Yebra 2009
12. CoverCat underwater application of Solvent free Epoxy - YouTube
13. CoverCat underwater application of Solvent free Epoxy - YouTube
14. CoverCat underwater application of Solvent free Epoxy - YouTube
- 15-22. Trentin, 2001
- 23- 27. Fay, 2011
- 28- 45. Swain, 2007
- 46- 58. Fay, 2007
- 59- 63. Zhang, 2005

Βιβλιογραφία

- Αποστολάκης, Κ. (2001). Γενική θεώρηση πλαστικών χρωμάτων και ανόργανα χρώματα. Ένωση Ελλήνων Χημικών, Ομιλίες περί χρωμάτων.
- Βασιλείου, Π. και Ανδρέοπουλος, Α. (1998). «Υλικά», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- Ελληνικό Ινστιτούτο Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας (2007). Εκτίμηση και Πρόληψη του Επαγγελματικού κινδύνου στη Βιομηχανία Παραγωγός Χρωμάτων. Αθήνα, εκδ. ΛΙΒΑΝΗΣ ΑΒΕ.
- Καμπέρη, Μ. (2004). Τα Υφαλοχρώματα και το Κόστος τους στις Ναυτιλικές Εταιρείες. Μεταπτυχιακή διπλωματική διατριβή, Σχολή Επιστημών Διοίκησης, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.
- Καρακολίδης, Α. (2018). Ανάπτυξη Υφαλοχρώματος με αντιβιορρυπαντικές ιδιότητες. Διπλωματική διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Καραφύλλας, Ι. (2018). Συντήρηση και Προστασία Μεταλλικών Επιφανειών του Πλοίου. Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Ναυτιλίας και Επιχειρηματικών Υπηρεσιών, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.
- Καρύδης Α. Πέτρος (2002). Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις, Ε.Μ.Π.
- Κοτρίλα Α.-Μ. (2015). Ναυτιλία και περιβάλλον. Εκδόσεις Κάλλιπος.
<http://hdl.handle.net/11419/5478> (Ανακτήθηκε 1/3/2022).
- Λυκίδης, Τ. (2001). Ένωση Ελλήνων Χημικών: Διαλύτες. Ομιλίες περί χρωμάτων.
- Μανδαμαδιώτου Β. (2017). Βελτιστοποίηση της αντιμετώπισης της βιολογικής ρύπανσης από πλοία και υποθαλάσσιες κατασκευές. Διπλωματική διατριβή, Τμήμα Ναυτιλίας και Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Πειραιά.
- Μπελεγγράτης, Κ. (2001). Πρόσθετα ή βοηθητικά χρωμάτων και παραγωγή και εφαρμογή πολυουρεθανικών διασπορών στα βερνίκια και τα χρώματα επίστρωσης του μέλλοντος. Ένωση Ελλήνων Χημικών. Ομιλίες περί χρωμάτων.
- Ντάφλου, Ε. (2012). Ανθεκτικότητα οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης. Διδακτορική διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Παπαθανασίου, Γ. (2020). Σύσταση, Εφαρμογή και Μηχανισμοί δράσης σύγχρονων Υφαλοχρωμάτων. Διπλωματική διατριβή, Σχολή Μηχανικών, Τμήμα Ναυπηγών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.

Ροκοτάς, Σ. Αθήνα (2001): Ποιοτικός έλεγχος χρωμάτων. Ένωση Ελλήνων Χημικών. Ομιλίες περί χρωμάτων. 119-128, 657-576.

Σιμιτζής, Ι.Χρ (2012). Εργαστηριακές Ασκήσεις στα Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά. Αθήνα, ΕΜΠ, 63-68.

Σολομωνίδης, Κ. (2014). Ναυτική και θαλάσσια τεχνολογία και Επιστήμη. Μεταπτυχιακή διπλωματική διατριβή, Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

ΤΕΕ, ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/XR_VERN_SIG_OUSIES/xr_2_8.htm (Ανακτήθηκε 20/5/2022).

Τρομπέτα, Α., (2013). Ποιοτικός έλεγχος με έμφαση στο ιξώδες βιομηχανικών και ναυτιλιακών χρωμάτων. Διπλωματική διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Τσουλάκος, Ν. (2013). Προστασία Μετάλλων μέσω αντιδιαβρωτικών χρωμάτων. Διπλωματική εργασία, Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Allison, D. (2003). The Biofilm Matrix. *Biofouling*, 19(2), 139-150.
doi:10.1080/0892701031000072190.

Almeida E., Diamantino T.C., O. de Sousa, (2007). Marine paints: the particular case of antifouling paints. *Prog. Org. Coat.*, 59, 2-20.

Alzieu, C. (1998). Case study of a chronic contaminant in the coastal environment. *Ocean & Coastal Management*, 40, 23–36.

ASTM D 3623-78a, (1993). Standard Method for Testing Antifouling Panels in Shallow Submergence, American Society for Testing and Materials.

Attard, P. (2000). Thermodynamic Analysis of Bridging Bubbles and a Quantitative Comparison with the Measured Hydrophobic Attraction. *Langmuir*, 16, 4455.

Braithwaite, R.A., McEvoy, L.A. (2005). Marine biofouling on fish farms and its remediation. *Advances in Marine Biology*, 47, 215-252.

Briand, J.F. (2009). Marine antifouling laboratory bioassays: an overview of their diversity. *Biofouling*, 25, 297–311.

British Petroleum. (2006). Statistical Review of World Energy. <http://www.bp.com/statisticalreview> (Ανακτήθηκε 19/3/2022).

BYK. BYK. [Ηλεκτρονικό] (2012). <http://www.byk.com> (Ανακτήθηκε 6/1/2022).

Callow, M.E., Callow, J.A., Wendt, D.E. (2007). Laboratory Methods to Access the Antifouling and Foul-Release Properties of Novel, Non-Biocidal Marine Coatings. *ACS Symposium Series*, 962, 91–107.

Candries, M. (2000). Paint systems for the marine industry. Notes to complement the external seminar on antifouling. Department of Marine Technology, University of Newcastle – upon - Tyne. http://www.oocities.org/maxim_candries/Candries-PaintReview.pdf (Ανακτήθηκε 2/4/2022).

Cassé, F., Staflien, S., Bahr, J.A., Daniels, J., Finlay, J.A., Callow, J.A., Callow, M. (2007). Combinatorial materials research applied to the development of new surface coatings V. Application of a spinning water-jet for the semi-high throughput assessment of the attachment strength of marine fouling algae. *Biofouling*, 23, 121–130.

Cassé, F., Swain, G.W. (2006). The development of microfouling on four commercial antifouling coatings under static and dynamic immersion. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 57, 179–185.

Chambers, L.D., Stokes, K. R., Walsh F. C. & Wood R. J. K. (2006). Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface & Coatings Technology*, 201, 3642–3652.

Champ, M.A. (2003). Economic and environmental impacts on port and harbor from the convention to ban harmful marine antifouling system. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 155-161.

Clare, A.S., Hoeg, J.T. (2008). *Balanus amphitrite* or *Amphibalanus amphitrite*? A note on barnacle nomenclature. *Biofouling*, 24, 55–57.

Corbet, J.J., Koehler, H.W. (2004). Considering alternative input parameters in an activity-based ship fuel consumption and emissions model. *Journal of Geophysical Research*, Vol 109.

Corbett, J., & Fischbeck, P.S. (1997). Emissions from Ships. *Science*, 278 (5339), 823-824. doi:10.1126/science.278.5339.823

Cover Cat underwater application of Solvent free Epoxy, [CoverCatunderwaterapplicationofSolventfreeEpoxy - YouTube](#), (Ανακτήθηκε 20/5/2022).

Cowling, M.J., Hodgkiess, T., Parr, A.C.S., Smith, M.J., Marrs, S.J. (2000). An alternative approach to antifouling based on analogues of natural processes. *Science of The Total Environment*, 258, 129.

Demirel, Y. K., Khorasanchi, M., Turan, O., Incecik, A. (2013): On the Importance of Antifouling Coatings Regarding Ship Resistance and Powering. In 3rd International Conference on Technologies, Operations, Logistics and Modelling for Low Carbon Shipping, London September 9-10.

Dempsey, M. (1981). Marine bacterial fouling: A scanning electron microscope study. *Marine Biology*, 61, 305–315.

Dobretsov, S., Dahms, H.-U., Qian, P.Y. (2006). Inhibition of biofouling by marine microorganisms and their metabolites. *Biofouling*, 22, 43–54.

Edwards, D.P., Nevell, T.G., Plunkett, B.A., Ochiltree, B.C. (1994). Resistance to marine fouling of elastomeric coatings of some poly(dimethylsiloxanes) and poly(dimethyldiphenylsiloxanes). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 34, 349.

Endresen, O. (2004). Substantiation of a lower estimate for the bunker inventor. *Journal of Geophysical Research*, Vol 109.

Evans, S.M, Birchenough, A.C. and Bancari, M.S. (2000). The TBT ban: out of the frying pan into the fire? *Marine Pollution Bulletin.*, 40, 204–211.

Fay, F., Linossier, I., Carteau, D., Dheilily, A., Silkina, A., Vallée-Réhel, K. (2010). Booster biocides and microfouling. *Biofouling*, 26, 787–798.

Fay, F., Linossier, I., Langlois, V., Haras, D., Vallee-Rehel, K. (2005). SEM and EDX analysis: Two powerful techniques for the study of antifouling paints. *Progress in Organic Coatings*, 54, 216–223.

Geng, K. Yang, F., Druffel, T., Grulke, E.A. (2007). Nanoindentation-induced delamination of submicron polymeric coatings. *Polymer*, 48, 841–848.

Gopferich, A. (1996). Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*, 7, 103–114.

Gopferich, A. (1997). Polymer Bulk Erosion. *Macromolecules*, 30, 2598–2604.

- Gopferich, A., Langer, R. (1993). Modeling of polymer erosion. *Macromolecules*, 26, 4105–4112.
- Gopferich, A., Tessmar, J. (2002). Polyanhydride degradation and erosion. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 911–931.
- Harino, H. & Yamamoto, Y. (2010). Assessment of antifouling biocides contaminations in Maizuru Bay, Japan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 58, 684-693.
- Henschel, J.R., Cook, P.A. (1990). The development of a marine fouling community in relation to the primary film of microorganisms. *Biofouling*, 2, 1–11.
- Huggett, M.J., Nedved, B.T., Hadfield, M.G. (2009). Effects of initial surface wettability on biofilm formation and subsequent settlement of *Hydroides elegans*. *Biofouling*, 25, 387–399.
- Hugues, C., Bressy, C., Bartolomeo, P., Margailan, A. (2003). Complexation of an acrylic resin by tertiary amines: synthesis and characterisation of new binders for antifouling paints. *European Polymer Journal*, 39, 319–326.
- Hunter, J.E. (1997) Antifouling coatings and the global environmental debate. *Protective Coatings Europe PCE* 2 (11) 16.
- IMO, (2001). *Anti-Fouling Systems: International Convention on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships*.
- International Labour (1998). *Encyclopedia of occupational health and safety*. 4η Έκδοση. Geneva: ILO.
- International Maritime Organization (2001). *International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships*. <http://www.imo.org> (Ανακτήθηκε 4/3/2022).
- Ista, L.K., Callow, M.E., Finlay, J.A., Coleman, S.E., Simons, R.H., Callow, J.A., Lopez, G.P. (2004). *Appl. Environ. Microbiol*, 70, 4151–4157.
- Jackson, S.M., Jones, E.B.G. (1988). Fouling film development on antifouling paints with special reference to film thickness. *International Biodeterioration*, 24, 277–287.
- Jain, A., Bhosle, N.B. (2009). Biochemical composition of the marine conditioning film: implications for bacterial adhesion. *Biofouling*, 25, 13–19.
- Joux, O., Lebaron, P. (2000). Use of fluorescent probes to assess physiological functions of bacteria at single-cell level. *Microbes and Infection*, 2, 1523–1535.

- Kiil, S., Dam-Johansen, K., Weinell, C.E., Pedersen, M.S. (2002). Seawater-soluble pigments and their potential use in self-polishing antifouling paints: Simulation-based screening tool. *Progress in Organic Coatings*, 45, 423–434.
- Koehl, M.A.R. (2007). Hydrodynamics of larval settlement into fouling communities. *Biofouling*, 23, 357–368.
- Kostantinou, I.K., Albanis, T.A. (2004). Worldwide Occurrence and Effects of Antifouling Paint Booster Biocides in the Aquatic Environment: A Review. *Environment International*, 30, 235-248.
- Lackenby, H. (1962). Resistance of ships, with special reference to skin friction and hull surface conditio. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 176, 981-1014.
- Langer, R., Peppas, N.A. (1983). Chemical and Physical Structure of Polymers as Carriers for Controlled Release of Bioactive Agents. *Journal of Macromolecular Science Part C*, 23, 61–126.
- Lawrence, J.R., Korber, D.R., Hoyle, B.D., Costerton, J.W., Caldwell, D.E. (1991). Optical sectioning of microbial biofilms. *Journal of Bacteriology*, 173, 6558–6567.
- Lejars, M., Margailan, A., Bressy, C. (2012). Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings. *Chemical Reviews*, 112, 4347-4390.
- Lewis, J.A. (1998). Marine Biofouling and its Prevention on Underwater Surfaces. *Materials Forum*, 22, 41.
- Linossier, I., Gaillard, F., Romand, M., Feller, J.F. (1997). Measuring water diffusion in polymer films on the substrate by internal reflection fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 2465–2473.
- Löschau, M., Krätke, R. (2005). Efficacy and toxicity of self-polishing biocide-free antifouling paints. *Environmental Pollution*, 138, 260–267.
- Mitbavkar, S., Anil, A.C. (2008). Seasonal variations in the fouling diatom community structure from a monsoon influenced tropical estuary. *Biofouling*, 24, 415–426.
- Molino, P.J., Campbell, E., Wetherbee, R. (2009). Development of the initial diatom microfouling layer on antifouling and fouling-release surfaces in temperate and tropical Australia. *Biofouling*, 25, 685–694.
- Molino, P.J., Childs, S., Eason Hubbard, M.R., Carey, J.M., Burgman, M.A., Wetherbee, R. (2009). Development of the initial diatom microfouling layer on antifouling and fouling-release surfaces in temperate and tropical Australia. *Biofouling*, 25, 149–162.

- Molino, P.J., Wetherbee R. (2008). The biology of biofouling diatoms and their role in the development of microbial slimes. *Biofouling*, 24, 365–379.
- Munk T. (2006). Fuel consumption through managing hull resistance. Motorship Propulsion Conference, Copenhagen.
- Oliver, W.C., Pharr, G.M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7, 1564–1583.
- Olsen, S.M. (2009). Controlled release of environmentally friendly antifouling agents from marine coatings, Ph.D. dissertation, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark.
- Omae I. (2003a). General aspects of tin-free antifouling paints. *Chemical Reviews*, 103, 3431-3448.
- Omae, I. (2003b). Organotin antifouling paints and their alternatives. *Applied Organometallic Chemistry*, 17, 81–105.
- Qian, P.Y., Thiyagarajan, V., Lau, S.C.K., Cheung, S.C.K. (2003). Relationship between bacterial community profile in biofilm and attachment of the acorn barnacle *Balanus amphitrite*. *Aquatic Microbial Ecology*, 33, 225–237.
- Railkin, A.I. (2004). *Marine Biofouling: Colonization Processes and Defenses*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Rittschof, D., Orihuela, B., Stafslie, S., Daniels, J., Christianson, D., Chisholm, B., Holm, E. (2008). Barnacle reattachment: a tool for studying barnacle adhesion. *Biofouling*, 24, 1–9.
- Schultz, M. P. (2004). Frictional resistance of antifouling coating systems. *Journal of Fluids Engineering*, 126, 1039- 1047.
- Selim, M.S., Shenashen. M.A., Sherif. A. El-Safty, Higazy. S.A., Selim. M.M., Isago. H., Elmarakbi. A. (2017). Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings. *Progress in Materials Science*, 87, 1-32.
- Shtykova, L.S. Ostrovskii, D., Handa, P., Holmberg, K., Nyden, M. (2004). NMR diffusometry and FTIR in the study of the interaction between antifouling agent and binder in marine paints. *Progress in Organic Coatings*, 51, 125–133.
- Siepmann, J., Gopferich, A. (2001). Mathematical modeling of bioerodible, polymeric drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 48, 229–247.

Soergel, Fritz (2006). Measuring coatings. Coating properties.
<http://www.coatingsgroup.com> (Ανακτήθηκε 23/2/2022).

Stafslien, S., Bahr, J., Feser, J.M., Weisz, J.C., Chisholm, B., Ready, T.E., Boudjouk, P., Comb. J. (2006). Combinatorial Materials Research Applied to the Development of New Surface Coatings I: A Multiwell Plate Screening Method for the High-Throughput Assessment of Bacterial Biofilm Retention on Surfaces. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 8, 156–162.

Stafslien, S., Daniels, J., Chisholm, B., Christianson, D.A. (2007). Combinatorial materials research applied to the development of new surface coatings III. Utilisation of a high-throughput multiwell plate screening method to rapidly assess bacterial biofilm retention on antifouling surfaces. *Biofouling*, 23, 37–44.

Swain, G. W., Schultz, M. (1996). The testing and evaluation of non-toxic antifouling coatings. *Biofouling*, 10, 187-197.

Swain, G.W, Kovach, B., Touzot, A. Casse, F. Kavanagh. G.J. (2007). Measuring The Performance Of Today's Antifouling Coatings. *Journal of Ship Production*.

Swain, G.W. (1999) "Redefining antifouling coatings". *Journal of Protective Coatings and Linings*, 16(9), 8.

Taylan, M. (2009): GEM 418 E Corrosion and Corrosion in Marine Environment. Istanbul Technical University, Department of Naval Architecture and Marine Engineering, GEM 418 E Lecture Notes, Istanbul.

The European Council of producers and importers of paints, printing inks and artists' colours (2012) - CEPE Guidance developed by the CEPE Antifouling Working Group.

Thomas, K.V., Brooks, S. (2010). The environmental fate and effects of antifouling paint biocides. *Biofouling*, 26, 73–88.

Townsin, R.L. (2003). *The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*. *Biofouling* 19, 9-16.

Trentin, I., Romairone, V., Marcenaro, G., De Carolis, G. (2001). *Progress in Organic Coatings* 42, 15–19.

Valkirs, A.O., Seligman, P.F., Haslbeck, E., Caso, J.S. (2003). Measurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: implications for loading estimation to marine water bodies. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 763–779.

Von Rège, H., Sand, W., (1998). Evaluation of biocide efficacy by microcalorimetric determination of microbial activity in biofilms. *Journal of Microbiological Methods*, 33, 227–235.

Watermann, B.T., Daehne, B., Sievers, S., Dannenberg, R., Overbeke, J.C., Klijnstra, J.W., Heemken, O. (2005). Bioassays and selected chemical analysis of biocide-free antifouling coatings. *Chemosphere*, 60, 1530–1.

Wenzel, R.N. (1936). Resistance Of Solid Surfaces To Wetting By Water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 988.

World Center For Materials Joining Technology (2003). *Painting Inspection Grade 3/2 Surface Preparation*, TWI Ltd.

Yebra, D.M., Kiil, S., Dam-Johansen, K. (2004). Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, 50, 75–104.

Yebra, D.M., Kiil, S., Dam-Johansen, K. Weinell, C. (2005). Reaction rate estimation of controlled-release antifouling paint binders: Rosin-based systems. *Progress in Organic Coatings*, 53, 256–275.

Yebra, D.M., Kiil, S., Weinell, S.E., Dam-Johansen, K. (2006). Antifouling Technology-Past, Present and Future Steps towards Efficient and Environmentally Friendly Antifouling Coatings. *Progress in Organic Coatings*, 50, 75-104.

Yonehara, Y., Yamashita, H., Kawamura, C., Itoh, K. (2001). A new antifouling paint based on a zinc acrylate copolymer. *Progress in Organic Coatings*, 42, 150–158.

Zhang, H., Lamb, R., Jones, A. (2005). Engineering nanoscale roughness on hydrophobic surface—preliminary assessment of fouling behaviour. *Science and Technology of Advanced Materials*, Volume 6, Issue 3-4.