



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΚΑΙ ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΜΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΑΛΑΝΤΩΣΕΩΝ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ανάπτυξη πολύ-λειτουργικών θερμοπλαστικών
υλικών με τη χρήση γραφιτικών νανο-σωματιδίων**

Γεώργιος Παπαφωτίου

ΑΜ: 1051340

Επιβλέπων Καθηγητής: Βασίλειος Κωστόπουλος

ΠΑΤΡΑ, 6 Οκτωβρίου 2022

Πανεπιστήμιο Πατρών,

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών,

Παπαφωτίου Γιώργος © 2022– Με την επιφύλαξη παντός
δικαιώματος

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας δεν υποδηλοί την αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. Κατά τη συγγραφή τηρήθηκαν οι αρχές της ακαδημαϊκής δεοντολογίας.

Ανάπτυξη πολύ-λειτουργικών θερμοπλαστικών υλικών με τη χρήση γραφιτικών νανοσωματιδίων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα σπουδαστική εργασία έχει ως αντικείμενο την αναζήτηση και μελέτη επιστημονικών ερευνών με αντικείμενο την ανάπτυξη σύνθετων υλικών θερμοπλαστικής μήτρας, ενισχυμένα με νανο-σωματίδια γραφενίου. Η εργασία επικεντρώθηκε αρχικά στην ομαλή διεξαγωγή της παρασκευαστικής διαδικασίας, για την παρασκευή των επιθυμητών νανο-ενισχυμένων υλικών και εν συνεχεία ακολούθησε ο πειραματικός χαρακτηρισμός των εν λόγω υλικών πραγματοποιώντας μηχανικές δοκιμές καθώς και μετρήσεις ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας στα αναπτυχθέντα δοκίμια.

Αρχικά, όσο αφορά τα αποτελέσματα από την βιβλιογραφική αναζήτηση που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, γίνεται αναφορά σε θεμελιώδεις ορισμούς και πληροφορίες πάνω στα σύνθετα υλικά, στις κατηγορίες τους και τη χρησιμότητα των θερμοπλαστικών υλικών. Στη συνέχεια, περιγράφεται αναλυτικά η δομή και τα χαρακτηριστικά του άνθρακα και των παραγώγων του, με έμφαση στους νανωσώλινες άνθρακα (CNTs) και το πολυστρωματικό γραφένιο (GNPs), παρουσιάζοντας τις τεχνικές παρασκευής και τις διεργασίες τους. Επιπλέον, αναφέρονται οι μέθοδοι παραγωγής και τα συστήματα εξώθησης συνθέτων θερμοπλαστικών υλικών, ενώ παράλληλα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αντίστοιχων ερευνών πάνω σε προσπάθειες ενίσχυσης θερμοπλαστικών υλικών όπως το πολυαιθυλένιο (HDPE) και το πολυαμίδιο (GRILTEX) με γραφένιο και γίνεται αναφορά στον κύριο παράγοντα που επηρεάζει την ποιότητα τέτοιων συνθέτων που είναι η ποιοτική διασπορά των υλικών ενίσχυσης για την αποφυγή συσσωμάτων.

Τέλος, κατά τη διάρκεια της σπουδαστικής εργασίας πραγματοποιήθηκε μία αρχική προσπάθεια ανάπτυξης νανο-ενισχυμένων θερμοπλαστικών υλικών GRILTEX με την προσθήκη 13%wt. πολυφλοϊικών νανωσωλίνων άνθρακα (MWCNTs) στο εσωτερικό του αρχικού πολυμερούς. Η παρασκευή των υλικών ολοκληρώθηκε με τη χρήση ενός ειδικά διαμορφωμένου εξωθητή εργαστηριακής κλίμακας. Στη συνέχεια διεξήχθησαν μηχανικές δοκιμές καθώς και μετρήσεις ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας στα παραγόμενα δείγματα προκειμένου να πραγματοποιηθεί μελέτη ως προς την πολύ-λειτουργικότητά τους. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η προσθήκη των MWCNTs στο εσωτερικό του θερμοπλαστικού GRILTEX βελτίωσαν σημαντικά μερικές ιδιότητες, με το Μέτρο Ελαστικότητας και την Αντοχή σε Εφελκυσμό να αυξάνονται κατά 183% και 48% αντίστοιχα, ενώ η Παραμόρφωση θραύσης μειώνεται κατά 74%. Ακόμα, η Θερμική Αγωγιμότητα αυξήθηκε κατά 71% ενώ η Ηλεκτρική Αγωγιμότητα βελτιώθηκε κατά 10 τάξεις μεγέθους.

Λέξεις : Θερμοπλαστικά Πολυμερή, Νανοσύνθετα Υλικά, Μηχανικές Ιδιότητες, Ηλεκτρική αγωγιμότητα - Θερμική αγωγιμότητα, Νανωσώλινες Άνθρακα.

Development of multifunctional thermoplastic materials by using graphene-based nanospecies

ABSTRACT

This study thesis aims at the search and study of scientific research on the development of composite thermoplastic matrix materials, reinforced with graphene nano-particles. The work initially focused on the smooth conduct of the manufacturing process for the preparation of the desired nano-reinforced materials and then followed the experimental characterization of these materials by performing mechanical tests as well as measurements of electrical and thermal conductivity on the developed specimens.

Initially, regarding the results of the bibliographic research carried out in the context of this work, reference is made to fundamental definitions and information on composite materials, their categories and the usefulness of thermoplastic materials. Then, the structure and characteristics of carbon and its derivatives are described in detail, with emphasis on Carbon nanotubes (CNTs) and Graphene nano-platelets (GNPs), presenting their manufacturing techniques and processes. In addition, the production methods and extrusion systems of composite thermoplastic materials are mentioned, while at the same time, the results of corresponding research on attempts to enhance thermoplastic materials such as polyethylene (HDPE) and polyamide (GRILTEX) with graphene, are presented and reference is made to the main factor that affects the quality of such composites, which is the qualitative dispersion of reinforcing materials to avoid concentrated formations.

Finally, during this thesis, an initial effort was made to develop GRILTEX nano-reinforced thermoplastic materials, with the addition of 13%wt. of multi walled carbon nanotubes (MWCNTs) inside the pristine polymer. The preparation of the materials was completed using a specially designed extruder of laboratory scale. Then, mechanical tests, as well as measurements of electrical and thermal conductivity, were carried out on the produced samples in order to carry out a study of their multifunctionality. The results show that the addition of MWCNTs inside the GRILTEX thermoplastic significantly improved some properties, with Young Modulus and Tensile Strength increasing by 183% and 48% respectively, while the Fracture Strain is reduced by 74%. Furthermore, the Thermal Conductivity increased by 71% while Electrical Conductivity improved by 10 orders of magnitude.

Keywords: Thermoplastic Polymers, Nanocomposite Materials, Mechanical Properties, Electrical Conductivity - Thermal Conductivity, Carbon Nanotubes

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Table 1 : Χαρακτηριστικών θερμοκρασιών θερμοπλαστικού	21
Table 4: Χαρακτηρίστηκα Ινών Υλικών.....	30
Table 5: Ιδιότητες γραφενίου [24]	39
Table 6: Ιδιότητες GNPs	42
Table 7: Μέθοδοι παραγωγής GNPs.....	43
Table 8: Ιδιότητες CNTs	49
Table 9: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα Μεθόδων Παραγωγής CNTs ...	49
Table 10 :Μέθοδοι Ανακύκλωσης Θερμοπλαστικών για μελλοντική ερευνά	62
Table 11 : Βάση βιβλιογραφίας η αύξηση των ιδιοτήτων των ενισχυμένων πολυμερών	70
Table 12: Προδιαγραφές Λειτουργίας Mathis Tci.....	76
Table 13: Απεικόνιση μεταβολών που σημειώθηκαν βάση βιβλιογραφίας στην Θερμική αγωγιμότητα ενισχυμένων πολυμερών με γραφίτικά νανο-σωματίδια	80
Table 14: Μετρήσεις Μηχανικών Ιδιοτήτων του υλικού και του νανο-ενισχυμένου υλικού	81
Table 15: Μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας του υλικού και του νανο-ενισχυμένου υλικού	84
Table 16: : Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας του υλικού και του νανο-ενισχυμένου υλικού	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Figure 1:Πλαστικά Υλικά	14
Figure 2: Σχηματική αναπαράσταση διάδοσης ρωγμής, σε (α) ομογενές (β) σύνθετο υλικό	19
Figure 3: Κατηγορίες Συνθέτων Υλικών	20
Figure 4: Εύρος θερμοκρασιών ορίων ως υλικά μήτρας	22
Figure 5: Κατηγορίες Πολυμερών	24
Figure 6: Κατηγορίες Συνθέτων Υλικών	28
Figure 7: Γεωμετρία σωματιδίων ενίσχυσης 'κόκκων'	31
Figure 8: Ταξινόμηση σύνθετων υλικών βάσει της ενίσχυσης φάσης	32
Figure 9: Απεικόνιση ινωδών (α), κοκκωδών (β) και πολύστρωτων (γ) σύνθετων υλικών.	32
Figure 10: Ταξινόμηση συνθέτων υλικών ανάλογα με το μέγεθος της ενίσχυσης	33
Figure 11: Γραφική παράσταση του λόγου A/V συναρτήσει του λόγου διαστάσεων l/d των ενισχύσεων [12].....	34
Figure 12 : Συμβολή νανοσυνθετων υλικών.....	35
Figure 13: Χαρακτηριστικά αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα	36
Figure 14: Μορφές Άνθρακα	37
Figure 15: Απεικονίζει γραφίτη.....	37
Figure 16: Μηχανική απολέπιση γραφίτη με χρήση Scotch tape	38
Figure 17:Αλλοτροπες μορφές γραφενίου.....	40
Figure 18 : Φαίνονται τα στάδια μετάβασης του γραφίτη κατά την παρασκευαστική διαδικασία για την ανάπτυξη φύλλων γραφενίου (πολύστρωματικών ή ολιγοστρωματικών).....	41
Figure 19 : Εικόνες από την χρήση TEM, από Journal of Physical Chemistry of Russia”	45
Figure 20:Εφαρμογές καπνοσωλήνων στην αγορά	46
Figure 21 : Νανοσωληνες (α) μονού (β) διπλού (γ) πολλαπλού τοιχώματος ..	47
Figure 22: Απεικόνιση δομών α) «armchair» β) «zigzag» γ) «chiral»	48
Figure 23 : Σχηματικά η τεχνική Arc-Discharge	50
Figure 24 : Σχηματικά η τεχνική Laser Ablation.....	51
Figure 25 : Σχηματικά η τεχνική CVD	52
Figure 26 : Διάγραμμα ροής αναμίξεις διαλύματος.....	54
Figure 27: Διάγραμμα ροής αναμίξεις στο τήγμα	55
Figure 28: Διάγραμμα ροής επι τόπου πολυμερισμού.....	56
Figure 29 : Άτυπες ζώνες διεργασιών.....	57
Figure 30: Τεχνική Injection moulding.....	58
Figure 31 : Τεχνική Vacuum Forming.....	59
Figure 32: Εργαστηριακή διάταξη για την κατασκευή δοκιμίων μέσω της εξώθησης σε καλούπι.....	59
Figure 33: Tensile δοκίμια και Θερμικής-Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας.....	60
Figure 34 : Σχηματική αναπαράσταση της μηχανής Wittman για μηχανική ανακύκλωση.....	63
Figure 35: Σχηματικό διάγραμμα του αντιδραστήρα πυρόλυσης και του συστήματος συμπύκνωσης.[54].....	64

Figure 36 : Σερβοϋδραυλική μηχανή εφελκυσμού INSTRON 8872	66
Figure 37: Σχηματική αναπαράσταση της συμπεριφοράς του δοκιμίου κατά τον εφελκυσμό.....	67
Figure 38: Διαγράμματα Ηλεκτρικής αντίστασης [71]	74
Figure 39: Διάγραμμα μετρήσεων ηλεκτρικής αγωγιμότητας [72]	74
Figure 40 : Διάταξη μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας Mathis Tci μέσω μεθόδου transient plane source	75
Figure 41: Θερμική Αγωγιμότητα Πολυμερών	77
Figure 42 : Παράγοντες που επηρεάζουν την Θερμική Αγωγιμότητα	78
Figure 43: Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των μετρήσεων του μέτρου ελαστικότητας των δοκιμίων	82
Figure 44: : Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των μετρήσεων της θερμικής αγωγιμότητας των δοκιμίων	82
Figure 45 : Μέσος όρος των μετρήσεων της παραμόρφωσης των δοκιμίων ..	83
Figure 46: Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των μετρήσεων της θερμικής αγωγιμότητας των δοκιμίων	84
Figure 47: Μέσος όρος των μετρήσεων της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δοκιμίων.....	85

ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ

σ – η τάση εφελκυσμού, (σε MPa)

F – η μετρούμενη δύναμη που ασκείται (σε N)

A – η αρχική επιφάνεια του δοκιμίου, (σε mm²)

ε – η τιμή της παραμόρφωσης,

L_0 – το μήκος του δοκιμίου, σε mm

ΔL_0 – η αύξηση του αρχικού μήκους L_0 , σε mm.

E – το μετρό ελαστικότητας, σε MPa

σ_1 – η τάση σε MPa, μετρούμενη στην τιμή παραμόρφωσης $\varepsilon_1 = 0,0005$

σ_2 – η τάση σε MPa, μετρούμενη στην τιμή παραμόρφωσης $\varepsilon_2 = 0,0025$

ρ ($\Omega \cdot m$) – ειδική ηλεκτρική αντίσταση

R (Ω) – συνολική μετρούμενη ωμική αντίσταση

A (m²) – επιφάνεια διατομής δοκιμίου

L (m) – μήκος δοκιμίου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT.....	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	7
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	10
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	15
1.1 Πολυλειτουργικά υλικά.....	15
1.2 Δομή της Διεπιφάνειας.....	16
1.3 Υβριδικά Υλικά.....	16
1.4 Πλεονεκτήματα των Σύνθετων Υλικών	17
1.5 Μειονεκτήματα των Σύνθετων Υλικών	18
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΜΗΤΡΑ.....	19
2.1 ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	20
2.1.1 Πολυμερικής Μήτρας (Polymer Matrix Composites – PMC).....	22
2.1.1.1 Θερμοσκληρυνόμενης μήτρας	25
2.1.1.2 Θερμοπλαστικής μήτρας	25
2.1.1.3 Ελαστομερης μήτρες.....	26
2.1.2 Μεταλλικής Μήτρας (Metal Matrix Composites – MMC).....	27
2.1.3 Κεραμικής Μήτρας (Ceramic Matrix – CMC)	28
2.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΕΝΙΣΧΥΣΗ	29
2.2.1 Σύνθετα με Ενίσχυση Ινών.....	29
2.2.2 Στρωματικά Σύνθετα Υλικά.....	30
2.2.3 Σύνθετα Υλικά με Ενίσχυση Σωματιδίων	31
2.3 ΜΕΓΕΘΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ	33
2.3.1 Νανοσύνθετα Υλικά.....	33
2.3.2 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα Νανοσυνθετων Υλικών	35
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΆΝΘΡΑΚΑΣ	36
3.1 ΓΡΑΦΙΤΗΣ	37
3.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ	38
3.3 ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΓΡΑΦΕΝΙΑ (GNPS)	41
3.3.1 Ιδιότητες Πολυστρωματικού Γραφενίου.....	41
3.3.2 Μέθοδοι Παρασκευής Πολυστρωματικών Γραφενίου (GNPs)	42

3.3.3 Εφαρμογές Σύνθετων Υλικών Πολυστρωματικών Γραφενίων	44
3.4 NANOΣΩΛΗΝΕΣ ΆΝΘΡΑΚΑ (CARBON NANOTUBES, CNTS).....	45
3.4.1 Ιδιότητες Νανოსωληνες Άνθρακα	48
3.4.2 Μέθοδοι Παρασκευής Νανοςωλήνων Άνθρακα CNTs	49
3.4.2.1 Τεχνική Ηλεκτρική εκκένωση (Arc-Discharge)	50
3.4.2.2 Τεχνική Εξάχνωσης με δέσμη λέιζερ (Laser Ablation)	51
3.4.2.3 Χημική εναπόθεση αερίου (CVD)	52
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: NANOΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΓΡΑΦΕΝΙΟ.....	53
4.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΓΡΑΦΕΝΙΟ.....	53
4.1.1.Ανάμιξη διαλύματος (Solution Processing)	53
4.1.2 Ανάμειξη στο τήγμα (Melt Mixing).....	54
4.1.3 Επί τόπου πολυμερισμός (In-Situ Polymerization).....	55
4.2 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΞΩΘΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	57
4.2.1 Μορφοποίηση με Injection Moulding.....	57
4.2.2 Μορφοποίηση με Θερμή Πίεση	58
4.2.3 Ειδικά διαμορφωμένος εξωθητής εργαστηριακής κλίμακας	59
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ.....	61
5.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	63
5.1.1 Μηχανική ανακύκλωση (Mechanical Recycling)	63
5.1.2 Πυρόλυση (Pyrolysis)	63
6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ.....	65
6.1 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	65
6.1.1 State of the Art	68
6.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ.....	71
6.2.1 State of the Art	73
6.3 ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	75
6.3.1 State of the Art	78
7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ..	81
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	86
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	87

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Βασίλη Κωστόπουλο, Καθηγητή και Προέδρο του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών και Αεροναυπηγών, που με εμπιστεύτηκε και μου έδωσε την ευκαιρία να εκπονήσω τη προπτυχιακή διπλωματική μου εργασία στο Εργαστήριο Τεχνικής Μηχανικής και Ταλαντώσεων.

Ξεχωριστές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην Διδάκτορα Χριστίνα Κωσταγιαννακοπούλου για την άψογη συνεργασία, τη συνεχή βοήθεια και την πολύτιμη καθοδήγησή της στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ τους επιστημονικούς συνεργάτες του εργαστηρίου, τον Γεώργιο Μαντζουράνη, για τις κατευθύνσεις και τις συμβουλές του στο πειραματικό στάδιο. Τον Δημήτριο Πεγκο, που ήταν πάντα διαθέσιμος να με βοηθήσει παρά το φορτίο εργασίας του, για την υπομονή και την άριστη συνεργασία που είχαμε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων και των αναλύσεων. Τέλος, εκφράζω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους εργαζόμενους του εργαστηρίου για τον χρόνο τους, τον κόπο και την υποδειγματική συνεργασία στην ομαλή διεκπεραίωση της παρασκευαστικής διεργασίας. Ήταν τιμή μου καθώς και μεγάλη μου ικανοποίηση να συνεργάζομαι με όλα αυτά τα άτομα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ

Τις τελευταίες δεκαετίες, στο πλαίσιο των προσπαθειών που καταβάλλονται για την εφαρμογή των ελαφρών κατασκευών και τη μείωση του βάρους τους, αναπτύχθηκαν νέοι τύποι υλικών, οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές ειδικού μέτρου ελαστικότητας και αντοχής σε εφελκυσμό σε σχέση με τα κλασσικά υλικά των ελαφρών κατασκευών. Ανάμεσα στα υλικά, που αναπτύχθηκαν για τον σκοπό αυτό και παρουσιάζουν έντονο ενδιαφέρον μετά από πολύπλευρη έρευνα σε ακαδημαϊκό επίπεδο, κατέχει η κατηγορία των προηγμένων συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας.

Η επιλογή της διεργασίας παραγωγής, μορφοποιήσεις και συνενώσεις υλικών είναι λογικό να επηρεάζουν άμεσα το τελικό κόστος και το χρόνο ζωής των συνθέτων υλικών. Όπως θα δούμε παρακάτω, τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας τα συναντάμε κυρίως σε δυο κατηγορίες. Τα θερμοσκληρυνόμενα σύνθετα υλικά και τα θερμοπλαστικά σύνθετα υλικά. Για τα θερμοσκληρυνόμενα η (εξώθερμη) διαδικασία πολυμερισμού του υλικού ταυτίζεται με την διαδικασία μορφοποίησης του κατασκευαστικού στοιχείου, γεγονός που οδηγεί σε σημαντικούς περιορισμούς. Πάρα αυτούς τους σημαντικούς περιορισμούς, η χρήση συνθέτων υλικών στην αεροναυπηγική και όχι μόνο, περιορίζεται στα θερμοσκληρυνόμενα σύνθετα υλικά ενώ, αντίθετα, η χρήση θερμοπλαστικών παραμένει πολύ περιορισμένη, παρά το γεγονός ότι τα υλικά αυτά παρουσιάζουν εξαιρετικά τεχνολογικά πλεονεκτήματα και καλύτερη ικανότητα ανακύκλωσης.

Τα σημαντικότερα τεχνολογικά προβλήματα στη χρήση των προηγμένων θερμοπλαστικών υλικών, τα οποία μέχρι στιγμής αποτελούν εμπόδιο στην ευρεία εφαρμογή τους, είναι το υψηλό κόστος παρασκευής και κυρίως οι υψηλές θερμοκρασίες τήξης που απαιτούνται [1]. Συνεπώς, η μείωση του κόστους των διεργασιών παραγωγής με παράλληλη εξασφάλιση των προκαθορισμένων χαρακτηριστικών είναι προϋπόθεση για την ευρεία χρήση των συνθέτων υλικών στην αεροναυπηγική αλλά και σε άλλες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, π.χ. αυτοκινητοβιομηχανία, αεροδιαστημική, ναυπηγική, ειδικές κατασκευές κτιρίων και άλλα. Για αυτό τον λόγο έχουν πραγματοποιηθεί ή είναι σε εξέλιξη μια σειρά ερευνητικών προσπαθειών.

ΓΕΝΙΚΑ

Τα τελευταία χρόνια τα θερμοπλαστικά σύνθετα υλικά και ειδικότερα τα ημικρυσταλλικά βρίσκουν όλο και περισσότερες εφαρμογές σε κατασκευές υψηλής τεχνολογίας λόγω ορισμένων σημαντικών τεχνολογικών πλεονεκτημάτων τους. Το σημαντικότερο από αυτά είναι η ικανότητά τους να αναδιαμορφώνονται, γεγονός που συνεπάγεται καλή κατεργασιμότητα και συγκολλησιμότητα. Επιπλέον χαρακτηριστικές ιδιότητες, όπως οι ανοχές στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, το μικρό ειδικό βάρος και η αντίσταση στο διαβρωτικό περιβάλλον τα κάνουν να επαναστατούν στον τομέα των συνθέτων υλικών.

Η βασική διαφορά μεταξύ των θερμοπλαστικών και των θερμοσκληρυνόμενων συνθέτων υλικών κατά την διεργασία παραγωγής κατασκευαστικών στοιχείων, είναι ότι στα μεν πρώτα οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα είναι μόνο φυσικοί και η διεργασία μπορεί να ολοκληρωθεί σε λίγα λεπτά, ενώ στα δεύτερα εμπλέκονται και χημικές αντιδράσεις που συχνά απαιτούν πολύ χρόνο [2]. Παρόλα αυτά, σε κατασκευές που χρησιμοποιούνται προηγμένα θερμοπλαστικά υψηλών επιδόσεων, το κόστος παραγωγής κατασκευαστικών στοιχείων είναι υψηλότερο, συγκρινόμενο με το αντίστοιχο κόστος παραγωγής των ίδιων στοιχείων, αν χρησιμοποιηθούν θερμοσκληρυνόμενα υλικά. Αυτό οφείλεται στο κόστος των υλικών και κυρίως στις υψηλές θερμοκρασίες τήξης και μορφοποίησης των προηγμένων θερμοπλαστικών υλικών. Το γεγονός αυτό είναι ο κύριος λόγος που τα θερμοσκληρυνόμενα υλικά εξακολουθούν να βρίσκουν ευρύτερη χρήση από τα θερμοπλαστικά στην αεροπορική βιομηχανία.

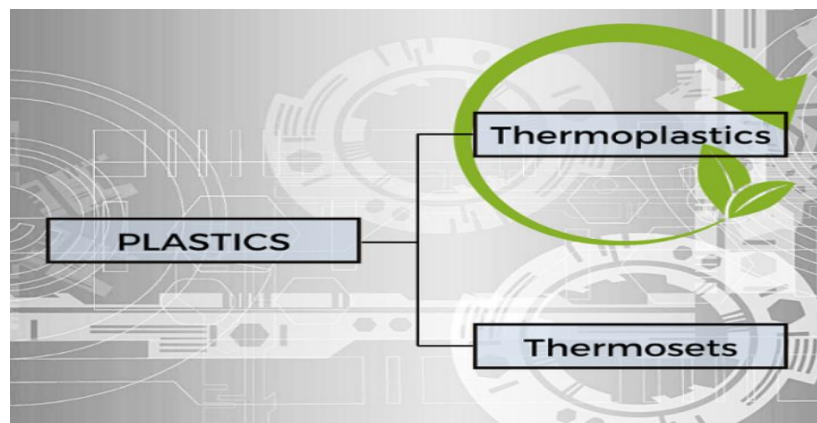


Figure 1: Πλαστικά Υλικά

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Με την πρόοδο χρόνου και τη συνεχή εξέλιξη της τεχνολογίας δημιουργήθηκε η ανάγκη για ανθεκτικότερα και ελαφρύτερα υλικά καθώς και υλικά χαμηλού κόστους. Η τάση αυτή οδήγησε την επιστημονική κοινότητα στην έρευνα και ανάπτυξη νέων υλικών. Πολλές μελέτες έγιναν στην προσπάθεια ένωσης δυο και τριών υλικών, με σκοπό τη δημιουργία ενός συνθέτου υλικού. Επομένως, ως σύνθετα ορίζονται τα υλικά, τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερα και συνδυάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να επιτευχθούν ειδικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά, που κανένα από τα συμμετέχοντα συστατικά δεν μπορεί από μόνο του να επιτύχει, συνήθως για συγκεκριμένες εφαρμογές. Το εύρος των υλικών αυτών είναι αρκετά μεγάλο, καθώς ο επιστήμη συνεχώς εξελίσσεται και καινοτομεί.

Παρασκευάζονται με εργαστηριακή ανάμειξη διακεκριμένων υλικών, με στόχο την ελεγχόμενη κατανομή των επιμέρους φάσεων, χωρίς να είναι τέλειος διαλυτά το ένα στο άλλο. Κυρίως αποτελούνται από δύο επιμέρους υλικά. Το ένα αποτελεί την ενίσχυση (filler) που φέρει τα εξασκούμενα φορτία και αποσκοπεί στη βελτίωση διαφορετικών ιδιοτήτων του υλικού, κυρίως στην αύξηση μηχανικών ιδιοτήτων με παράλληλη μείωση μάζας, αύξηση θερμικής ή ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Το άλλο αποτελεί τη μήτρα (matrix) ή μέσο πλήρωσης και κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό κατ' όγκο του συστήματος και αποτελεί το μέσο μεταφοράς. Η μήτρα δρα ως συγκολλητικό μέσο, μεταφέρει τις τάσεις, κατανέμοντάς τις ομοιόμορφα στην ενισχυτική φάση, ενώ παράλληλα προστατεύει το σύνθετο υλικό από τις επιβλαβείς συνθήκες. Συνήθως είναι ένα ελαφρύ υλικό που χρειάζεται να έχει εξαιρετική συνάφεια με την ενίσχυση, ώστε να μειώνεται η συνολική πυκνότητα του τελικού υλικού και να υπάρχει πλήρης εκμετάλλευση των χρήσιμων ιδιοτήτων της ενίσχυσης.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ραγδαία αύξηση στο ρυθμό αντικατάστασης των παραδοσιακών υλικών από σύνθετα ή υβριδικά με πολλές τεχνολογικές και κατασκευαστικές εφαρμογές. Η τάση αντικατάστασης οφείλεται στα πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών έναντι των παραδοσιακών. Οι ιδιότητες ενός συνθέτου, μπορούν να διακριθούν σε μηχανικές και μη μηχανικές.

Στις μηχανικές ιδιότητες περιλαμβάνονται ιδιότητες, όπως η δυσκαμψία, η αντοχή, η ολκιμότητα, το μέτρο ελαστικότητας (σκληρότητα), η συμπεριφορά του υλικού σε κόπωση, ο ερπυσμός, η χαλάρωση. Στις μη μηχανικές ιδιότητες κυρίως ιδιότητες όπως η πυκνότητα, η θερμική συμπεριφορά, η αγωγιμότητα, η αντίσταση σε διάβρωση.

1.1 Πολυλειτουργικά υλικά

Ως σύνθετο πολυλειτουργικό υλικό ορίζεται ως ένα υλικό που έχει την ικανότητα να φέρει μηχανικά φορτία και να αντιστέκεται σε επιβαλλόμενες μηχανικές καταπονήσεις και παρουσιάζει επιπλέον μία τουλάχιστον πρόσθετη λειτουργία που συνδέεται με την απόδοση. Τα πολυλειτουργικά σύνθετα υλικά όπως φανερώνεται και

από την ονομασία τους είναι δομούνται και είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε να πραγματοποιούν πολλαπλές και προκαθορισμένες λειτουργίες για την κάλυψη συγκεκριμένων απαιτήσεων.

Συγκεκριμένα, πολυλειτουργικά υλικά χαρακτηρίζονται εκείνα που μπορούν να παρουσιάζουν συγκεκριμένες επιθυμητές ηλεκτρονικές, μαγνητικές, οπτικές, θερμικές ή άλλες ιδιότητες συνδυάζοντας ακόμα και τις ειδικές μηχανικές ιδιότητες συμπεριλαμβανομένης της ακαμψίας, της ολκιμότητας και της αντοχής.

1.2 Δομή της Διεπιφάνειας

Αξίζει να σημειωθεί ότι στα σύνθετα υλικά παρατηρείται η δημιουργία και μιας ακόμη φάσης. Η τρίτη φάση εμφανίζεται στα όρια των περιοχών της μήτρας και της ενισχυτικής φάσης και φαίνεται να έχει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των επιμέρους συστατικών. Η εν λόγω περιοχή ονομάζεται ενδιάμεση φάση ή διεπιφάνεια (interphase) μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος και παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην συμπεριφορά του σύνθετου συστήματος. Η δημιουργία της διεπιφάνειας γίνεται σταδιακά και απαιτεί κάποιο χρονικό διάστημα, το οποίο εξαρτάται από τις συνθήκες κατασκευής του συνθέτου και χαρακτηρίζεται από διαφορετικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες, αφού εξαρτάται από τις αντίστοιχες ιδιότητες μήτρας και ενίσχυσης. [3], [4]

Μέσω της διεπιφάνειας γίνεται ο έλεγχος που στην ουσία καθορίζει την αντοχή στη διάδοση των ρωγμών ή δυσθραυστότητα των συνθέτων υλικών και πως συμπεραίνεται το υλικό σε υγρό και διαβρωτικό περιβάλλον. Έχει παρατηρηθεί ότι υλικά με αδύναμη διεπιφάνεια έχουν σχετικά χαμηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας ενώ από την άλλη παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε θραύση, αντίθετα, με εκείνα που χαρακτηρίζονται από ισχυρή διεπιφάνεια έχουν μεγάλη αντοχή και μετρό αλλά μικρή παραμόρφωση θραύσης και χαρακτηρίζονται ως ψαθυρά. Ο παράγοντας που καθορίζει αυτή την συμπεριφορά συνδέεται με την ευκολία της αποκόλλησης (debonding) και της εξώλκυσης (pull-out) των ενισχύσεων από την μήτρα. Επομένως, είναι δεδομένο ότι η διεπιφάνεια κάθε συνθέτου διαφέρει ανάλογα τα υλικά επιλογής καθώς οι δεσμοί αυτοί εξαρτώνται από την μοριακή δομή, τις χημικές ιδιότητες και την μοριακή κινητικότητα των μακρομοριων. [3], [4]

1.3 Υβριδικά Υλικά

Ονομάζονται τα υλικά στα οποία η ενισχύσει που έχουν που έχουν υποστεί δεν είναι από μόνο ένα υλικό αλλά έχουν χρησιμοποιηθεί δυο ή τρία είδη ενίσχυσης μέσα στην μήτρα του υλικού. Τα σύνθετα υλικά αυτά παρουσιάζουν αρκετά βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα σύνθετα υλικά τα οποία περιέχουν έναν τύπο ενίσχυσης.

Γενικότερα, οι ιδιότητες των περισσότερων υβριδικών συστημάτων είναι ανισοτροπικές.[4]

Η συνέχεια πρόοδος την επιστήμης έχει αναπτύξει έναν αρκετά μεγάλο αριθμό μεθόδων με τις οποίες διαφορετικοί τύποι ενισχυτικών μέσων μπορούν να συνδυαστούν και να παρασκευάσουν τα λεγόμενα Υβριδικά σύνθετα υλικά. Όπως και στα διμερή σύνθετα υλικά γνωστό είναι ότι ανάλογα με την μέθοδο που χρησιμοποιείται κατά την διαδικασία της παρασκευής και τον τύπο των ενισχύσεων, οι τελικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού διαφέρουν.

Μεγάλη πρόκληση για τους επιστήμονες αποτελεί επιπλέον η κατασκευή υλικών που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον ανθρώπινο οργανισμό και μπορούν να βελτιώσουν την ανθρώπινη ζωή, για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε η επιστήμη των Βιοϋλικών.

1.4 Πλεονεκτήματα των Σύνθετων Υλικών

Το χαρακτηριστικό που έκανε τα σύνθετα υλικά να ξεχωρίσουν σε ερευνητικό επίπεδο και να οδηγηθούν στις πρώτες θέσεις μεταξύ των κατασκευαστικών υλικών για μεγάλο πλήθος εφαρμογών, είναι το μεγάλο πλεονέκτημα που διαθέτουν, δηλαδή, τις βέλτιστες ιδιότητες των υλικών που τα αποτελούν και ακόμα επιπλέον τις ιδιότητες που κανένα από τα αρχικά υλικά δεν διαθέτει. Καταλυτικό ρόλο παίζει η δυνατότητα σχεδιασμού ενός τέτοιου υλικού σύμφωνα με τις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής. Όπως γνωρίζουμε, οι ιδιότητες των υλικών αυτών διαφέρουν σημαντικά στις διάφορες διευθύνσεις προσανατολισμού, περιεκτικότητας, δομής, γεωμετρίας κλπ.

Έτσι οι γενικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών που τα καθιστούν ανώτερα από τα κοινά υλικά να είναι οι εξής:

1. Άριστες μηχανικές ιδιότητες
2. (Σχετικά) εύκολη μέθοδος παραγωγής
3. Μεγάλη δυσκαμψία
4. Μικρή ευαισθησία σε εγκοπές –μεγάλη διάρκεια ζωής
5. Αντίσταση σε διάβρωση.
6. Αντίσταση σε κάθε είδους φθορά κατά τη χρήση τους (υψηλή αντοχή)
7. Χαμηλό βάρος.
8. Καλή συμπεριφορά σε κόπωση (αντοχή), κρούση, διάδοση ρωγμών
9. Απόσβεση σε ταλαντώσεις
10. Θερμική μόνωση.
11. Καλή θερμική αγωγιμότητα.
12. Ακουστική μόνωση
13. Βέλτιστες αεροδυναμικές επιφάνειες

Στην πραγματικότητα, ένα σύνθετο υλικό δεν μπορεί να διαθέτει ταυτόχρονα όλες τις παραπάνω ιδιότητες, καθώς δεν υπάρχει στην πράξη τέτοια απαίτηση. Ένας

πιθανός όμως συνδυασμός πολλών από αυτές τις ιδιότητες και θα βοηθούσε σημαντικά. Κάθε σύνθετο υλικό κατασκευάζεται έτσι ώστε να διαθέτει μερικές από αυτές τις ιδιότητες. Στην βιβλιογραφική ανασκόπηση παρατηρήθηκε ότι κατασκευές δομημένες από σύνθετα υλικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.[3]

Το ενδιαφέρον των μηχανικών κυρίως εστιάζεται κυρίως σε δυο σημεία για στα σύνθετα υλικά :

- Σε συνδυασμό για καλύτερες ειδικές ιδιότητες (μικρή πυκνότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες), για σχεδιασμό ελαφρύτερων κατασκευών.
- Μορφοποίηση τελικού προϊόντος σε ένα στάδιο, χωρίς να χρειάζονται ενδιάμεσες κατεργασίες, για ευελιξία και χαμηλό κόστος.

1.5 Μειονεκτήματα των Σύνθετων Υλικών

Όπως σε κάθε καινοτομία, έτσι δεν θα μπορέσαμε να παραλείψουμε τα μειονεκτήματα που υπάρχουν στα σύνθετα υλικά. Με την αστοχία ενός υλικού στην ουσία έχουμε μείωση ή αποδρακτισή των ιδιοτήτων του. Με τον όρο αστοχία συμπεριλαμβάνεται η αστοχία των ινών αλλά και της μήτρας. Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα αναφέρονται παρακάτω.

- Υψηλά επίπεδα ερπυσμού της μήτρας
- Παρουσιάζουν μικρή αντίσταση σε μηχανική φθορά
- Ιδιαίτερη και πολλές φορές ευαίσθητη συμπεριφορά σε δυσμενείς συνθήκες περιβάλλοντος (θαλάσσιο περιβάλλον, υψηλές θερμοκρασίες, χημικό περιβάλλον, κλπ).
- Μεγάλο τους κόστος παραγωγής

Φυσικά, εκτός από αυτά μειονεκτήματα που αναφέραμε παραπάνω, έπειτα από διάφορες χρήσεις σε εφαρμογές στην βιομηχανία αλλά και σε καθημερινές χρήσεις παρουσίασαν ακόμα μερικά ελαττώματα τα οποία είναι αξιοσημείωτα να τα αναφέρουμε. Οι εμπειρία πάνω στα σύνθετα έδειξε τα εξής :

- Η αντοχή τους μπορεί να μειωθεί απότομα με την εμφάνιση ρωγμών.
- Δεν διαθέτουν την δυνατότητα επισκευής σε περίπτωση βλάβης
- Οι επαναλαμβανόμενες κρούσεις σε ίδιο σημείο, μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα οι στρώσεις των ινών να χάσουν την επαφή μεταξύ τους και να ξεκολλήσουν. Κυρίως εμφανίστηκε και σύνθετα ενισχυμένα με ίνες.

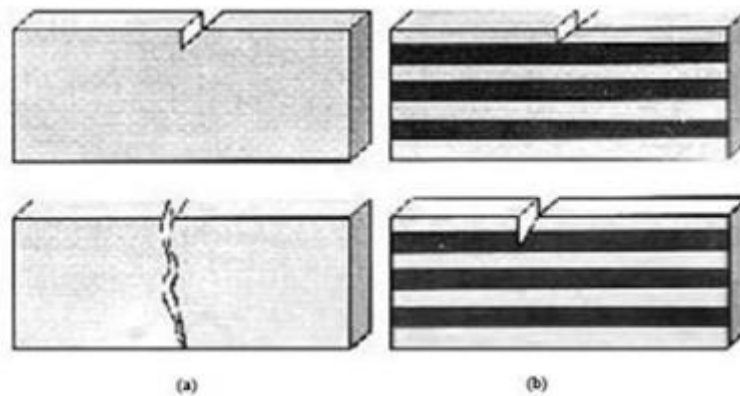


Figure 2: Σχηματική αναπαράσταση διάδοσης ρωγμής, σε (α) ομογενές (β) σύνθετο υλικό

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΜΗΤΡΑ

Τα σύνθετα υλικά, ανάλογα με την ανάγκη που επικρατεί, είναι δυνατό καταρχήν να ταξινομηθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες. Οι κατηγορίες αυτές χωρίζονται, ανάλογα με την μήτρα του συνθέτου και είναι οι εξής :

1. Οργανικές (Πολυμερικές)
2. Μεταλλικές
3. Κεραμικές

Παρακάτω παρουσιάζεται συνοπτικά ο ρόλος που έχει η μήτρα και οι λειτουργίες της:

- Συγκράτηση του ενισχυτικού υλικού
- Προστασία του ενισχυτικού υλικού από περιβαλλοντικές προσβολές και φθορές
- Μεταβίβαση των μηχανικών τάσεων
- Ανακοπή της διάδοσης των ρωγμών, που ξεκινούν από θραύση των ινών.

Στην παρούσα ερευνά θα ασχοληθούμε με τις οργανικές μήτρες, που διακρίνονται σε δύο κυρίως τύπους πολυμερών, θερμοπλαστικές και θερμοσκληρυνόμενες. Πιο συγκεκριμένα θα ασχοληθούμε με τα θερμοπλαστικά σύνθετα υλικά.

Για την σωστή λειτουργία της των συνθέτων, η μήτρα συνήθως επιλέγεται με χαρακτηριστικά όπως:

- Ολκιμότητα
- Ανθεκτικότητα
- Σχετική Ευκαμψία
- Σημείο τήξης χαμηλό σε σχέση με θερμοκρασία λειτουργίας

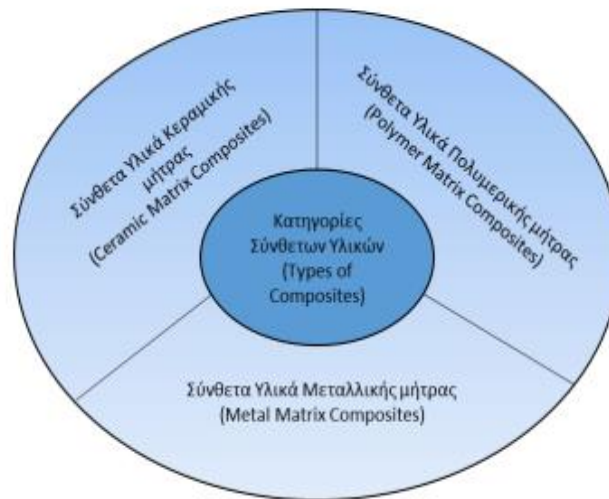


Figure 3: Κατηγορίες Σύνθετων Υλικών

2.1 ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα πολυμερή λόγω της μακρομοριακής τους δομής διαθέτουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων που λαμβάνεται υπόψιν όταν πρόκειται να σχεδιαστεί ένα σύνθετο υλικό. Τα πλαστικά γενικά παρουσιάζουν βισκοελαστική συμπεριφορά, δηλαδή εκδηλώνουν ταυτόχρονα ιξώδες και ελαστική συμπεριφορά.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες ενός θερμοπλαστικού υλικού είναι οι εξής :

1. Θερμοκρασία
2. Βαθμός κρυσταλλότητας
3. Μοριακό βάρος
4. Διαμοριακές δυνάμεις

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες λειτουργίας των Πολυμερών.

Table 1 : Χαρακτηριστικών θερμοκρασιών θερμοπλαστικού

Πολυμερή	
<u>Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης (Tg).</u>	Ονομάζεται η θερμοκρασία λειτουργίας κατά την οποία το πολυμερές αρχίζει να “μαλακώνει” και να λιώνει αλλάζοντας έτσι τις θερμικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες του. Κάτω από το T_g τα μακρομορια βρίσκονται σε υαλώδη κατάσταση και παρουσιάζουν μικρή κινητικότητα με μεγάλη δυσκαμψία . Πάνω από το T_g το πολυμερές λέγεται ότι βρίσκεται σε κομμωδη κατάσταση με υψηλή κινητικότητα των μορίων. Συνεπώς τότε το υλικό γίνεται εύκαμπτο και μαλακό. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στην παροχή θερμότητας όπου αυξάνει την κινητικότητα των μακρομορίων και τα βοηθά να ολισθαίνουν μεταξύ τους. Έχει παρατηρηθεί επίσης ότι η μετάβαση από την υαλώδη στην κομμωδη κατάσταση γίνεται σταδιακά σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών που ονομάζεται, περιοχή υαλώδους μετάβασης. Κατά την υαλώδη μετάβαση, αλλάζει ο όγκος του πολυμερούς λόγω ύπαρξης ελεύθερου όγκου μέσα στη μάζα του υλικού. Τα θερμοπλαστικά λόγω των μακρομοριακών κρυσταλλικών δομών, όπου παρουσιάζουν μεγαλύτερη πυκνότητα καθώς είναι επαναλαμβανόμενες, φαινόμενο που αποφέρει μείωση του ιξώδους. [5]
<u>Θερμοκρασία Τήξης (Tm)</u>	Η χαρακτηριστική θερμοκρασία της κρυσταλλικής δομής, προκαλεί την καταστροφή των τελευταίων κρυστάλλων, την πλήρη αταξία της μικροδομής και την τήξη του πολυμερούς. Κατά τη θερμοκρασία T_m αυτή, το υλικό αρχίζει να ρέει.[6] <i>Η θερμοκρασία τήξης των κρυστάλλων (T_m) εξαρτάται από τη χημική τους δομή του υλικού, ενώ το ποσοστό κρυσταλλικότητας διαφέρει αναλόγως τη χημική δομή και γεωμετρία, το μοριακό βάρος και τις διαμοριακές έλξεις του πολυμερούς</i>
<u>Θερμοκρασία Κρυστάλλωσης (Tc)</u>	Είναι η θερμοκρασία κατά την οποία αν παραμείνει το υλικό για κάποιο χρονικό διάστημα, τα μόρια του υλικού αναδιατάσσονται σε κρυσταλλικές δομές μέσω μιας εσώθερης μεταβολής. Η θερμοκρασία αυτή είναι αναμεσά στις θερμοκρασίες T_g και T_m.

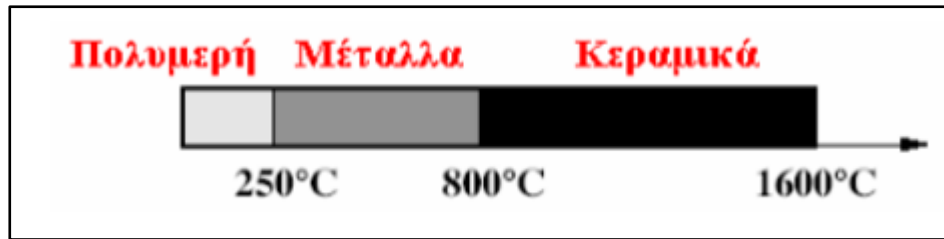


Figure 4: Εύρος θερμοκρασιών ορίων ως υλικά μήτρας

2.1.1 Πολυμερικής Μήτρας (Polymer Matrix Composites – PMC)

Πολυμερή (Polymers) ορίζονται οι φυσικές ή τεχνητές παρασκευασμένες ύλες, οι οποίες αποτελούνται από μόρια μεγάλων διαστάσεων δηλαδή μεγάλου μοριακού βάρους, τα μακρομόρια που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δοκίμες μονάδες (μονομερή) και έχουν μορφή αλυσίδας [7]. Τα πολυμερή έχουν καθοριστικό ρολό στην ύπαρξη του ανθρώπου και στην πολιτισμού. Λέξη ελληνικής προέλευσης, που σημαίνει πολλά μέρη (manyparts). Είναι υλικά τα οποία σχηματίζονται από τη χημική ένωση πολλών μικρών δομικών μονάδων (μονομερή τα οποία είναι συνήθως μόρια υδρογονανθράκων C-H) ώστε να προκύπτουν μακρομόρια. Πολυμερισμός ονομάζεται η χημική αντίδραση, κατά την οποία τα μονομερή ενώνονται και σχηματίζουν τα μακρομόρια δηλαδή τα πολυμερή. Τα μακρομόρια των πολυμερών ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ τα τμήματα του ιδίου μορίου συνδέονται με ενδομοριακές δυνάμεις ή δυνάμεις Van der Waals. Η όλκιμη συμπεριφορά τους τα καθιστά επίσης ελκυστικά σε ευρεία κλίμακα.

Τα υλικά αυτά βρίσκονται είτε στην φύση, είτε παρασκευάζονται σε εργαστηριακές μονάδες. Στον φυσικό χώρο διαχωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες.

- Ως οργανικές (π.χ. κυτταρίνη, ένζυμα, φυσικό καουτσούκ, μετάξι)
- Ως ανόργανες (π.χ. πολυμερές θείο, πυριτικό οξύ).

Ορισμένα πολυμερή, που δεν υπάρχει δυνατότητα να βρεθούν στην φύση, ονομάζονται συνθετικά πολυμερή (π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυεστέρας, σιλικόνη) και αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών που χρησιμοποιούνται σήμερα.

Η δομή του κάθε πολυμερούς παίζει σημαντικό ρόλο στις χαρακτηριστικές ιδιότητες που εμφανίζουν τέτοια υλικά. Λόγω των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων τα πολυμερή υλικά ικανοποιούν σε μεγάλο βαθμό τις απαιτήσεις και τις ανάγκες της ‘νέας εποχής’ και μπορούν να αντικαταστήσουν τα πιο ‘παραδοσιακά’ υλικά, όπως το μέταλλο και τα κεραμικά.

Το σημαντικότερο είναι ότι η «συνεργασία» των υλικών αυτών μεταξύ τους, οδηγεί στην εφεύρεση και παραγωγή συνθέτων υλικών, που δημιουργούν καινούριες περιοχές εφαρμογών. Τα σύνθετα υλικά, εκμεταλλευόμενα τις εξαιρετικές ιδιότητες

τους και την ικανότητά τους παρουσιάζουν συνεχώς καινούρια χαρακτηριστικά, ανάλογα με την περιοχή εφαρμογών.

Μερικά από τα κυρία χαρακτηριστικά των πολυμερών είναι τα εξής:

- Ακαμψία και η ελαστικότητα
- Θερμική σταθερότητα
- Ικανότητα να διαχωρίζουν ουσίες μικρού μοριακού βάρους
- Ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα (π.χ. στην κατασκευή ελαφρών πλαστικών μπαταριών αυτοκινήτου)
- Φαρμακολογικές ιδιότητες (τα πολυμερή υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μεταφορείς φαρμάκων, αξιόπιστοι και συμβατοί με ανθρώπινο σώμα με ελεγχόμενη απελευθέρωσή τους).

Η ιστορία τους ξεκινά από τα αρχαία χρόνια, καθώς τα φυσικά πολυμερή όπως το φυσικό ελαστικό (καουτσούκ), το κεχριμπάρι (ήλεκτρον) και το φυσικό βερνίκι (λάκκα) χρησιμοποιήθηκαν σε ανθρώπινες δραστηριότητες ευρύτατα. Η πρώτη παραγωγή συνθέτων πολυμερών, η οποία και σηματοδότησε την αρχή της επιστήμης των πολυμερών, έγινε το 1811 όταν ο Henri Braconnot έκανε την έρευνά του στην παραγωγή ενώσεων με φυσική κυτταρίνη. Λίγο αργότερα, στα μέσα του 19ου αιώνα αναπτύχθηκε η χημική διεργασία ‘‘βουλκανισμός’’, όπου ενίσχυσε σημαντικά της ιδιότητες του φυσικού ελαστικού (καουτσούκ). Το 1920 έγινε η πρώτη πλήρης και εμπειριστατωμένη έρευνα πάνω στη δομή και στις ιδιότητες των πολυμερών. Αξιοσημείωτο είναι ότι μέχρι τότε οι επιστήμονες υποστήριζαν ότι τα πολυμερή αποτελούνται από συσσωματώματα μικρών μορίων (τα «κολλοειδή») χωρίς καθορισμένο μοριακό βάρος και τα οποία συγκρατούνται μαζί με δύναμη, την οποία δεν μπορούσαν να προσδιορίσουν. Το 1922 ο Human Staudinger πρότεινε τη θεωρία, ότι τα πολυμερή αποτελούνται από μακριές αλυσίδες ατόμων, τα οποία συγκρατούνται μαζί με ομοιοπολικούς δεσμούς. Χρειάστηκε περίπου μία δεκαετία για να γίνει αποδεκτή η θεωρία και να κερδίσει το βραβείο Νόμπελ ο Staudinger. Την ίδια δεκαετία, από την άλλη ο Wallace Carothers έδειξε ότι τα πολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν με χημικές αντιδράσεις, οι οποίες θα περιλαμβάνουν τα αρχικά πολυμερή.

Από εκείνη την εποχή, μέχρι και σήμερα, η επιστήμη των πολυμερών έχει γνωρίσει ραγδαία και συνεχή εξέλιξη. Τα περισσότερα δεν είναι αγωγοί θερμότητα και ηλεκτρικού (λόγο των ομοιοπολικών δεσμών που δεν επιτρέπουν ηλεκτρικό φορτίο), με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Το γεγονός ότι αποτελούνται κυρίως από μόρια υδρογονανθράκων C-H, τα πολυμερή είναι ελαφριά, δηλαδή έχουν χαμηλή πυκνότητα και οι δομές της είναι ανοιχτή. Οι ασθενείς αυτές αλληλεπιδράσεις είναι υπεύθυνες για τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς όπως το ιξώδες, η ελαστικότητα, η διαλυτότητα. Επιπλέον έχουν χαμηλά σημεία τήξης και παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε χημική προσβολή.

Ανάλογα με την μικροδομή των πολυμερών, τα κατατάσσουμε σε δύο κατηγορίες : 1) τα άμορφα πολυμερή και 2) τα κρυσταλλικά πολυμερή.

Άμορφα πολυμερή : Είναι τα πολυμερή των οποίων οι ταχύτητες ψύξης είναι πολύ υψηλές, με αποτέλεσμα οι πολυεδρικές αλυσίδες να μην προλαβαίνουν να διευθετηθούν, καθώς στερεοποιούνται. Η δομή των άμορφων πολυμερών είναι θεωρητικά συγκρίσιμη με εκείνη των υγρών και χαρακτηρίζεται από έλλειψη τάξης σε μεγάλη κλίμακα.

Κρυσταλλικά πολυμερή : Είναι τα πολυμερή που παρουσιάζουν κρυσταλλική δομή και ο ρυθμός απόψυξης είναι πολύ μικρός και έτσι οι αλυσίδες έχουν τον χρόνο να διευθετηθούν σε διατάξεις που είναι παράλληλες μεταξύ τους. Μετά τη στερεοποίηση δίνουν το κρυσταλλικό πολυμερές.

Βαθμό πολυμερισμού ονομάζεται ο αριθμός των μονομερών που συγκρατούν το μακρομορια.[7]

Τα πολυμερή, ως προς τις ιδιότητές τους, διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες :

- Θερμοπλαστικά (thermoplastics)
- Θερμοσκληρυνόμενα (thermosets or thermosetting plastics)
- Ελαστομερή (elastomers or rubbers)



Figure 5: Κατηγορίες Πολυμερών

2.1.1.1 Θερμοσκληρυνόμενης μήτρας

Πολυμερή με κυρίαρχη ιδιότητα την μεγάλη αντίσταση στην δομή τους σε υψηλές θερμοκρασίες και δεν ρευστοποιείται. Κύριο χαρακτηριστικό αυτής της κατηγορίας είναι ο τεράστιος αριθμός διαμοριακών δεσμών μεταξύ των αλυσίδων τους. Οι δεσμοί αυτοί είναι ομοιοπολικοί και όχι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, όπως στα θερμοπλαστικά, και δημιουργούν τρισδιάστατα δίκτυα, γεγονός που κάνει τα υλικά αυτά εξαιρετικά δύσκαμπτα. Η ύπαρξη αυτών των δεσμών κάνουν την ολίσθηση μεταξύ των αλυσίδων δραματικά δύσκολη ακόμα και όταν το υλικό βρίσκεται σε εφελκυστικές καταπονήσεις. Για τον ίδιο λόγο τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι αδιάλυτα και άτηκτα, δηλαδή δεν λιώνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας αλλά αποσυντίθενται. Τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά συνήθως είναι ισότροπα και διατηρούν της ιδιότητες τους σε υψηλές θερμοκρασίες λίγο πριν την υαλώδη μετάπτωση.

Η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση του πλήθους των μοριακών δεσμών του πολυμερούς, με αποτέλεσμα τα υλικά να γίνονται σκληρότερα και πιο ψαθυρά. Συνήθως είναι άμορφα και εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στους διαλυτές [8]. Επιπλέον όταν θερμανθούν μορφοποιούνται και η διαδικασία αυτή είναι μη αναστρέψιμη.

Στο εμπόριο, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή χαρακτηρίζονται ως “ρητίνες”, αφού κατά κύριο λόγο η πρώτη ύλη για την παραγωγή τους είναι δύο υγρά συστατικά, οι ρητίνες και οι σκληρυντές. Τα θερμοσκληρυνόμενα είναι σημαντικά υλικά για την βιομηχανία διότι μεταξύ άλλων, αποτελούν τις ισχυρότερες κόλλες που έχουν επικρατήσει στη παραγωγή σύνθετων υλικών με ενίσχυση ινών για συνθέτες εφαρμογές. Βασικές κατηγορίες ρητινών είναι οι εποξικές, φαινολικές, πολυουρεθάνες και οι θερμοσκληρυνόμενων πολυεστέρες.

2.1.1.2 Θερμοπλαστικής μήτρας

Πολυμερή με κυρίαρχη ιδιότητα την εύκολη κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες και την μη σκληράδα τους. Τα θερμοπλαστικά υλικά ψυχόμενα γίνονται και πάλι σκληρά και δύσκαμπτα, ενώ έχουν την χαρακτηριστική ιδιότητα να επαναλαμβάνουν αυτή την διαδικασία αναδιαμόρφωσης συνεχώς. Παρασκευάζονται υπό την επίδραση θερμότητας και πίεσης καθιστώντας τα εύπλαστα και ρευστά, γεγονός που με την αύξηση της θερμοκρασίας, επέρχεται χαλάρωση των μοριακών δεσμών, με αποτέλεσμα να καθιστούν μαλακότερο το υλικό.

Σε υψηλές θερμοκρασίες τα θερμοπλαστικά πολυμερή έχουν τη μορφή τήγματος δηλαδή βρίσκονται σε ρευστή κατάσταση, καθώς η ένταση των διαμοριακών δυνάμεων μειώνεται πολύ με συνέπεια να μαλακώνει και γίνεται εύκαμπτο. Τα υλικά αυτά με την παροχή θερμότητας μαλακώνουν έως και λιώνουν δημιουργώντας τήγματα

υψηλού ιξώδους, ενώ με μείωση της θερμοκρασίας στερεοποιούνται ξανά. Η διαδικασία αυτή μπορεί να τα χαρακτηρίσει ως πλήρως ανακυκλώσιμα [8]. Πρόκειται για πολυμερή με γραμμικές αλυσίδες ή μακρομόρια, συνδεδεμένα με ασθενείς δεσμούς Van der Waals και δεσμούς υδρογόνου. Οι αλυσίδες αυτές έχουν την ελευθερία να “γλιστρούν” η μία με την άλλη.

Κατά το πρώιμο στάδιο της εφαρμογής των σύνθετων υλικών, τα θερμοπλαστικά σύνθετα χρησιμοποιούνταν κυρίως για κατασκευές χαμηλού κόστους και εφαρμογές χαμηλών θερμοκρασιών. Πλεονεκτήματα όμως, όπως η ευκολία μορφοποίησης, η διάρκεια ζωής τους, η δυνατότητα αναδιαμόρφωσης και η δυνατότητα μαζικής παραγωγής, τα ανέδειξαν ως ανερχόμενα υλικά με πολλές καινοτόμες εφαρμογές, ενώ παράλληλα αυξήθηκε ραγδαία η ζήτησή τους.

Τα θερμοπλαστικά πολυμερή αποτελούν την πιο διαδεδομένη κατηγορία πολυμερών μέχρι σήμερα, με περίπου 85% ζήτηση στην παγκόσμια αγορά. Η ονομασία τους οφείλεται στη βασική τους ιδιότητα να μαλακώνουν (να καθίστανται εύπλαστα) με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το υψηλό μοριακό βάρος τους είναι ο λόγος που προσδίδει αξιοσημείωτη αντοχή και ακαμψία. Επιπλέον παρουσιάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες. Το χαμηλό κόστος καθιστά τα θερμοπλαστικά υλικά κατάλληλα για ποικίλες εφαρμογές ευρείας κατανάλωσης όπως είναι το πολυαιθυλένιο (PE) που θα ασχοληθούμε στην συνέχεια της εργασίας. Επίσης αξιοσημείωτο είναι ότι υπάρχουν ορισμένες ρητίνες υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται σε αεροναυπηγικές εφαρμογές, όπως η πολυαιθερική κετόνη, το πολυφαινυλο-σουλφίδιο και το πολυαιθερικοιμίδιο. Τα θερμοπλαστικά των οποίων οι μακρομοριακές αλυσίδες βρίσκονται ακανόνιστα στη μάζα τους λέγονται άμορφα θερμοπλαστικά και δεν έχουν ορισμένο σημείο τήξης. [9]

Από την άλλη πλευρά σημαντικό μειονέκτημά τους είναι ότι ο πολυμερισμός τους γίνεται με τη μορφοποίηση του τελικού προϊόντος, επιβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο αρκετούς περιορισμούς στη μορφή και στη μέθοδο παρασκευής τους. Ακόμα, η επανάληψη των κύκλων θέρμανση ψύξης μετά από ένα σημείο έχει επίδραση στις ιδιότητες του θερμοπλαστικού καθώς υποβαθμίζονται.

2.1.1.3 Ελαστομερης μήτρες

Πολυμερή με κυρίαρχη ιδιότητα την μεγάλη ελαστικότητα σε παραμορφώσεις. Οι μήτρες αυτές παρουσιάζουν μεγάλες και αντιστρεπτές παραμορφώσεις, χωρίς να επέρχεται θραύση στο υλικό. Η δομή τους χαρακτηρίζεται από μεγάλη συγκέντρωση μοριακών σταυροδεσμών, δηλαδή μπορεί να περιγράψει ως εύκαμπτο τρισδιάστατο δίκτυωμα, περιορίζοντας την πλαστική παραμόρφωση του συνθέτου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά το πείραμα του εφελκυσμού παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, ενώ όταν σταματήσει η εφαρμοζόμενη δύναμη ακολουθεί ακαριαία και πλήρης επαναφορά.

Διακρίνονται σε δυο κατηγορίες:

- Φυσικά (π.χ. natural rubber)
- Τεχνητά (π.χ. πολυουρεθάνη - PUR)

Τα ελαστομερης υλικά είναι μία ιδιαίτερη κατηγορία πολυμερών που κατατάσσεται αναμεσα στην κατηγορία των θερμοπλαστικών και των θερμοσκληρυνόμενων. Αυτό φυσικά οφείλεται στην δομή τους που αποτελείται από μακρομοριακές αλυσίδες, οι οποίες με την σειρά τους, συνδέονται με διαμοριακούς χημικούς δεσμούς. Το ποσό αυτών των διασταυρώσεων μεταξύ των αλυσίδων, καθορίζει αν το ελαστομερές θα είναι θερμοπλαστικό ή αν θα είναι θερμοσκληρυνόμενα, συγκεκριμένα, αν θα λιώνει ή θα μείνει άτηκτο.

Είναι πολύ ελαστικά και εύπλαστα υλικά, καθώς τα πολυμερή αυτά έχουν πολύ μικρές θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης (υπό το μηδέν), γεγονός που σημαίνει πως βρίσκονται πάντα σε ελαστική κατάσταση (Rubbery State). Παρόλα αυτά, δεν σημαίνει πως δεν έχουν αντοχή στη θερμοκρασία, καθώς λόγω της δομής τους, έχουν πολύ μεγάλη δυνατότητα παραμόρφωσης με την εφαρμογή τάσης, και πλήρη επαναφορά στην αρχική τους μορφή με την αφαίρεση της τάσης αυτής. Η ιδιότητα αυτή ονομάζεται “υπερελαστικότητα” και είναι η σημαντικότερη ιδιότητα των ελαστομερών.

Όσο αφορά την εφαρμογή τους, τα ελαστομερης αντιστοιχούν στο 5% περίπου των παραχθέντων πολυμερών. Κυρία εφαρμογή έχουν στη βιομηχανία ελαστικών αυτοκίνησης, σε προφυλακτικά και γάντια Latex, και στη παραγωγή μονωτικών στοιχείων, όπως σιλικόνες.

2.1.2 Μεταλλικής Μήτρας (Metal Matrix Composites – MMC)

Στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, η μήτρα συνήθως είναι ένα όλκιμο μέταλλο. Χρησιμοποιούνται κυρίως μήτρες αλουμινίου, μαγνησίου και τιτανίου σε μορφή κραμάτων με άλλα μέταλλα, με σκοπό την βελτίωση των φυσικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων. Χαρακτηριστικό αυτών των τύπων είναι η ολκιμότητα και η ισοτροπική δομή τους. Η ενισχυτική φάση μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την αντίσταση σε ερπυσμό, την ειδική αντοχή και τη θερμική αγωγιμότητα και μπορεί να είναι είτε σε μορφή κόκκων είτε σε μορφή ινών (συνεχών ή ασυνεχών).

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας βρίσκονται στις πρώτες θέσεις, όσον αφορά την αντοχή σε εφελκυσμό και το πολύ υψηλό σημείο τήξης, σε συνδυασμό με μεγάλη ολκιμότητα. Βασικά μειονεκτήματα αυτών των μητρών είναι ότι οξειδώνονται εύκολα, γεγονός που επηρεάζει σημαντικά τη επιφάνεια μεταξύ μήτρας και εγκλεισμάτων. Αυτό έχει αποτέλεσμα να οδηγήσει το υλικό σε πρόωρη θραύση ή μείωση των ιδιοτήτων του. Επίσης, μειονέκτημα όπως το μεγάλο βάρος, το υψηλό κόστος και η πολυπλοκότητα στην κατασκευή τους καθιστούν τη χρήση τους περιορισμένη.

2.1.3 Κεραμικής Μήτρας (Ceramic Matrix – CMC)

Ως κεραμικά ορίζονται όλα τα ανόργανα μη μεταλλικά υλικά, τα οποία έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Τα κεραμικά σύνθετα χαρακτηρίζονται από μεγάλη στιβαρότητα και είναι ανθεκτικά στην οξείδωση, διάβρωση και χημική προσβολή, ενώ προστατεύουν την ενισχυτική φάση από μηχανική φθορά. Σημαντικό είναι να αναφέρουμε πως αυτές οι ιδιότητες δεν υπάρχουν στις προηγούμενες κατηγορίες συνθέτων. Παράδειγμα συνθέτων κεραμικών υλικών αποτελεί το οπλισμένο σκυρόδεμα, όπου ο χάλυβας είναι η ενισχυτική φάση. Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας βρίσκουμε επίσης σε εφαρμογές για φρένα αεροπλάνων και αυτοκινήτων, όπου εφαρμόζεται υψηλή θερμοκρασία.

Διακρίνονται σε:

- Υαλώδεις κεραμικές μήτρες
- Συμβατικές κεραμικές μήτρες.

Οι υαλώδεις κεραμικές μήτρες αποτελούνται από υαλόμορφα σύμπλοκα οξειδίων (όπως τα πυριτικά άλατα του βορίου και του αλουμινίου), τα οποία παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στη θερμοκρασία και κατασκευάζονται αρκετά πιο εύκολα από τις υπόλοιπες κεραμικές μήτρες.

Οι συμβατικές κεραμικές μήτρες, όπως SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 και ZrO_2 , είναι πλήρως κρυσταλλικές και η μικροδομή τους χαρακτηρίζεται από μικρές κρυσταλλικές περιοχές με τυχαίο προσανατολισμό. Εδώ ανήκουν και οι μήτρες άνθρακα σε σύνθετα άνθρακα / άνθρακα.

Όσον αναφορά τη μηχανική συμπεριφορά, είναι εύθραυστα αλλά εμφανίζουν μεγάλη σκληρότητα, μεγάλη αντοχή σε θλίψη, πολύ μικρή σε εφελκυσμό ενώ έχουν χαμηλή πυκνότητα. Το βασικότερο πλεονέκτημα είναι ότι παρουσιάζουν υψηλή πυρίμαχη συμπεριφορά, με χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και αντιδιαβρωτική όπως και αντιτριβική συμπεριφορά. Αρνητικά σημεία των κεραμικών μητρώων είναι η φτωχή συνάφεια ενίσχυσης-μήτρας και η ψαθυρή θραύση τους.

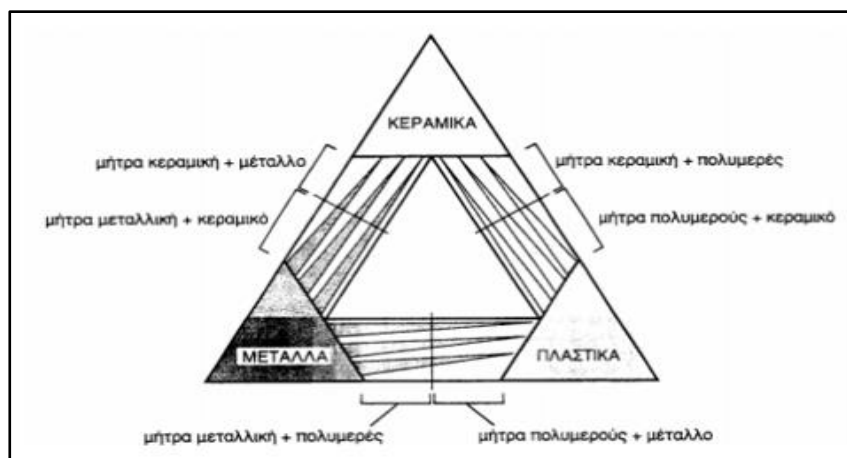


Figure 6: Κατηγορίες Συνθέτων Υλικών

2.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΕΝΙΣΧΥΣΗ

Γενικότερα, τα κριτήρια διαφοροποίησης των συνθέτων υλικών ποικίλουν ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους. Χαρακτηριστικό των συνθέτων υλικών αποτελεί το γεγονός ότι οι συνιστώσες φάσεις πρέπει να είναι χημικά ανόμοιες, ενώ παράλληλα διαχωρίζονται με μία διακριτή επιφάνεια. Ένας άλλος τρόπος ταξινόμησης είναι με βάση το είδος της ενίσχυσης.

Όπως αναφέραμε, ανάλογα με τη δομή και τη γεωμετρία του ενισχυτικού μέσου, τα σύνθετα υλικά μπορούν να διακριθούν σε κάποιες βασικές κατηγορίες. Σημαντικό να αναφέρουμε σε αυτό το σημείο, καθώς αλλάζει το σχήμα, το είδος, οι διαστάσεις, η διεύθυνση και η περιεκτικότητα της ενίσχυσης, η συγκέντρωση του ενισχυτικού μέσου, επιτυγχάνονται διαφορετικά αποτελέσματα και κυρίως διαφορετικές ιδιότητες και μας οδηγούν σε ποικίλες έρευνες και δοκιμές, ανάλογα με την ανάγκη της εφαρμογής κάθε φορά.

Οι κύριες κατηγορίες των συνθέτων υλικών αναφέρονται παρακάτω.

2.2.1 Σύνθετα με Ενίσχυση Ινών

Αποτελούν τις πιο απλές και πιο διαδεδομένες μορφές ενίσχυσης συνθέτων υλικών παγκοσμίως. Περιγράφονται τα υλικά τα οποία αποτελούνται από εγκλείσματα υπό την μορφή ινών μέσα σε μια συνεχή μήτρα. Η μήτρα εμπλουτίζεται με ίνες τυχαίου ή και όχι προσανατολισμού. Το βασικό πλεονέκτημα που προκύπτει μέσω αυτού του είδους ενίσχυσης είναι η βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετου, φτάνοντας σε πολύ μεγάλες αντοχές σε σχετικά μικρά βάρη κατασκευών με σχετικά απλές μεθόδους παρασκευής, εκτοπίζοντας τα παραδοσιακά υλικά σε πολλές εφαρμογές.

Οι όροι “ειδικής αντοχής” και “ειδικού μέτρου ελαστικότητας” εκφράζουν τις βελτιώσεις αυτές. Οι παράμετροι που επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητές των συνθέτων υλικών είναι το μήκος, ο προσανατολισμός, η συγκέντρωση και το υλικό της ίνας.

Παρακάτω φαίνονται τα πιο γνωστά στην βιομηχανία, είδη ινών που χρησιμοποιούνται καθημερινά σε εφαρμογές. Ενδεικτικά παρακάτω οι ιδιότητές τους.

Table 2: Χαρακτηρίστηκα Ινών Υλικών

Ιδιότητες		Γυαλί	Ανθρακας	Kevlar
Ειδικό βάρος	Kg/m ³	2.1	1.6	1.4
Μετρό Ελαστικότητας	Διάμηκες (GPa)	45	145	76
	Εγκάρσιο (GPa)	12	10	5.5
Εφελκυστική Αντοχή	Διάμηκες (MPa)	1020	1240	1380
	Εγκάρσιο (MPa)	40	41	30
Παραμόρφωση	Διάμηκες (MPa)	2.3	0.9	1.8
	Εγκάρσιο (MPa)	0.4	0.4	0.5

2.2.2 Στρωματικά Σύνθετα Υλικά

- Πολύστρωτα σύνθετα υλικά

Τα πολύστρωτα υλικά ξεχωρίζουν καθώς τόσο η μήτρα όσο και η ενίσχυση έχουν την μορφή φύλλων, τα οποία εναποτίθενται και επικολώνονται, σχηματίζοντας διαδοχικές στρώσεις από το ίδιο ή διαφορετικό υλικό. Επομένως ανάλογα με τις ανάγκες κάθε εφαρμογής, ο συνδυασμός υλικών μπορεί να δώσει ένα σύνθετο υλικό με εξαιρετικές ιδιότητες, που συνήθως μπορεί να είναι η αντοχή, η ακαμψία, η αντίσταση στη διάβρωση, η αντίσταση σε φθορά, η εμφάνιση, η ακουστική και θερμική μόνωση. [4]

- Σάντουιτς σύνθετα υλικά

Τα σάντουιτς υλικά αποτελούν ξεχωριστή κατηγορία συνθέτων υλικών. Η δομή τους, όπως ακούγεται, είναι και εμφανής στο σχήμα παρακάτω. Αποτελείται από το εξωτερικό και το εσωτερικό περίβλημα. Το εξωτερικό περίβλημα πάνω και κάτω καλείται επιδερμίδα (skin) και το εσωτερικό τμήμα είναι ο πυρήνας (core).

Τα σύνθετα υλικά τύπου σάντουιτς παρουσιάζουν μεγάλη απορρόφηση ενέργειας με αποτέλεσμα να αποσβένουν τις μηχανικές ταλαντώσεις ή ακόμη και τα κρουστικά φορτία, ενώ παράλληλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν ηχομονωτικά υλικά. Χρησιμοποιούνται, επίσης, για βέλτιστες αεροδυναμικές επιφάνειες που χαρακτηρίζονται από τη διατήρηση του σχήματός τους ακόμα και κάτω από την επίδραση υψηλών φορτίων.

2.2.3 Σύνθετα Υλικά με Ενίσχυση Σωματιδίων

Τα σύνθετα αυτής της κατηγορίας, η ενίσχυσης τους διακρίνεται κυρίως σε πολύ μικρά σωματίδια, ανθεκτικού υλικού, τα οποία είναι διεσπαρμένα μέσα σε μήτρα από διαφορετικό υλικό. Οι κόκκοι μπορεί να είναι μεταλλικοί ή μη. Το σχήμα τους μπορεί να είναι σφαιρικό, σε μορφή πλακιδίων (πεπλατυσμένοι), ελλειψοειδές, ακανόνιστου σχήματος, ελασματοειδής, νιφάδες και άλλα. Οι ιδιότητες του σύνθετου επηρεάζονται από το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων. Συνήθως αυτού του τύπου η ενίσχυση είναι της τάξης μεγέθους $(10^{-6})\mu$ και $(10^{-9})n$. Είναι υλικά με υποδεέστερες μηχανικές ιδιότητες συγκρινόμενα με τα ινώδη και χαρακτηρίζονται ως ισότροπα καθώς παρουσιάζουν πανομοιότυπες ιδιότητες σε όλες τις διεύθυνση τους.

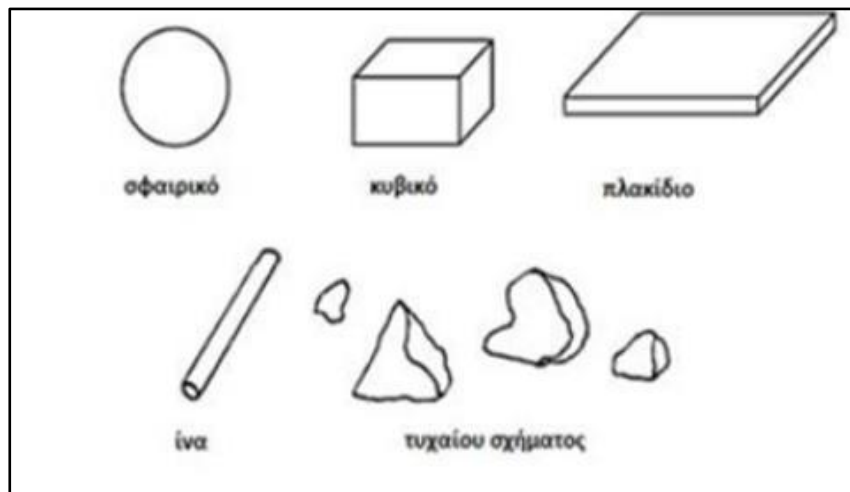


Figure 7: Γεωμετρία σωματιδίων ενίσχυσης 'κόκκων'

Ένα πολύ θετικό, όταν έχουμε ενίσχυση σε τόσο μικρό μέγεθος είναι ότι έχουμε μεγάλη αύξηση στη διεπιφάνεια, το οποίο είναι καθοριστικό για τη σωστή συνεργασία μήτρας-ενίσχυσης. Η ενίσχυση αυτή, χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες. Η διαφορά μεταξύ των δύο κατηγοριών είναι το υλικό ενίσχυσης καθώς και ο μηχανισμός ενίσχυσης.

- Ενίσχυση μεγάλων κόκκων φανερώνει την αλληλεπίδραση με την μήτρα όπου δεν αναλύεται σε μοριακό επίπεδο αλλά σε μακρομόρια, καθώς το μέγεθος είναι της τάξης των μικρομέτρων ($>1\mu m$). Η ενισχυτική φάση συνήθως επιλέγεται ισχυρότερη και με μεγαλύτερη δυσκαμψία, ώστε να εμποδίσει την παραμόρφωση της μήτρας. Επίσης, η συγκέντρωση των σωματιδίων αυτή της κατηγορίας βρίσκεται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα του 25%, με σκοπό να υφίσταται έντονα η φύση του ενισχυτικού υλικού.
- Στην ενίσχυση διασποράς, η ενισχυτική φάση βρίσκεται σε μικρότερες περιεκτικότητες, μικρότερες του 20%, με στόχο την βελτίωση φυσικοχημικών ιδιοτήτων χωρίς να επηρεάζουν τις ιδιότητες της. Η μέθοδος αυτή βασίζεται

στο γεγονός ότι τα σωματίδια ενίσχυσης τείνουν να συμπληρώνουν γεωμετρικές ατέλειες της μήτρας.



Figure 8: Ταξινόμηση σύνθετων υλικών βάσει της ενίσχυσης φάσης

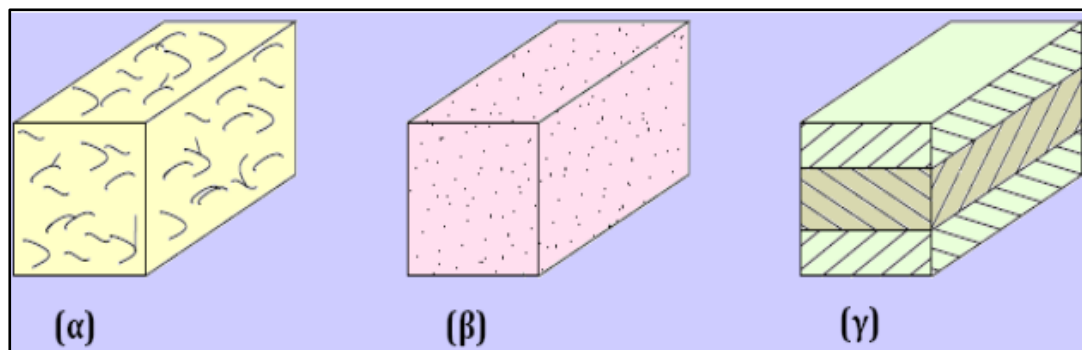


Figure 9: Απεικόνιση ινωδών (α), κοκκωδών (β) και πολύστρωτων (γ) σύνθετων υλικών.

2.3 ΜΕΓΕΘΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ

Ένα ακόμα χαρακτηριστικό των συνθέτων υλικών είναι το μέγεθος σε διάσταση τις ενισχυτικής φάση. Ανάλογα με την κλίμακα μεγέθους της ενισχυτικής φάσης, τα σύνθετα υλικά χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- **Τα νανοσύνθετα**, όπου τουλάχιστον μια διάσταση της ενίσχυσης βρίσκεται σε κλίμακα νανομέτρων ($<100\text{nm}$) (10^{-9} m).
- **Τα μικροσύνθετα**, όπου η μέγιστη διάσταση ενός ενισχυτικού σώματος βρίσκεται στην τάξη του μικρομέτρου (10^{-6} m).
- **Τα μακροσύνθετα**, όπου το μέγεθος της ενισχυτικής φάσης ξεκινά από μερικά χιλιοστά (10^{-3} m) και μπορεί να φτάσει μερικά μέτρα.

Στην εργασία αυτή θα ασχοληθούμε με νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας. Η κατηγορία των νανοσυνθετων βρίσκεται σε μεγάλη ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια καθώς το ιδιαίτερα μικρό μέγεθος των σωματιδίων στα νάνο-σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας οδηγεί σε μικρή συγκέντρωση μηχανικών τάσεων στα σωματίδια. Επίσης Προτιμώνται σε σχέση με τα μικροσύνθετα πολυμερή διότι έχουν αρκετά μεγάλη ειδική επιφάνειά τους (Aspect ratio).

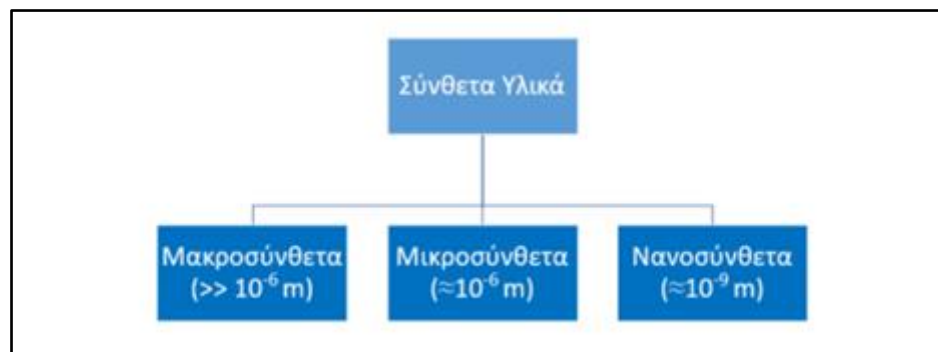


Figure 10: Ταξινόμηση συνθέτων υλικών ανάλογα με το μέγεθος της ενίσχυσης

2.3.1 Νανοσύνθετα Υλικά

Νάνο-σύνθετα ονομάζονται τα υλικά στα οποία τουλάχιστον η μια γεωμετρική διάσταση της ενισχυτικής φάσης βρίσκεται στην κλίμακα των νανομέτρων (100nm). Για τα νάνο-σύνθετα φαίνεται να υπάρχουν υψηλές προσδοκίες στην βιβλιογραφία, λόγω της πολυλειτουργικότητάς τους, και των απολυτό συνδυασμό των ιδιοτήτων τους. Για το λόγο αυτό προκύπτει και η παρούσα μελέτη.

Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι όσο οι διαστάσεις των εγκλεισμάτων ή ενισχύσεων μειώνονται σε ένα σύνθετο, το υλικό αυτό αποκτά ακόμα καλύτερες χαρακτηριστικές ιδιότητες, δίνοντας ακόμα μεγαλύτερη ώθηση στην επιστημονική έρευνα.

Συγκρίνοντας τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με την ενισχυτική φάση να είναι στην κλίμακα των μικρομέτρων, έχει παρατηρηθεί ότι τα νάνο-σύνθετα παρουσιάζουν αρκετά καλύτερες ιδιότητες, αφού όπως έχουμε διατύπωση ξανά η χρήση μικρότερης ποσότητας ενισχυτικής φάσης οδηγεί σε μείωση του βάρους των συστατικών και πιο απλοποιημένη διαδικασία παραγωγής.

Επομένως τα νανοςύνθετα υλικά πλέον αξιοποιούνται ως λειτουργικά όχι και ως δομικά υλικά, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους [10]. Επιπλέον η διεπιφάνεια των νανοσυνθετων υλικών στην ουσία μπορεί να χαρακτηριστεί ως άπειρη, καθώς η επιφάνεια επαφής των εγκλεισμάτων με το μητρικό υλικό είναι τεράστια. Αυτό γίνεται καλύτερα αντιληπτό, αν σκεφτεί κάποιος πόσες νάνο ίνες προκύπτουν από μια μικρό ίνα.

Η νάνο ενίσχυση μπορεί να είναι :

- Νάνο σωματίδια σε μορφή κόκκων (μηδενικής διάστασης 0D)
- Νάνο ίνες και νάνο σωλήνες (μιας διάστασης 1D)
- Λεπτά επικαλυπτόμενα στρώματα (thin film coating 2D)
- Ενσωματωμένα δίκτυα και συμπολυμερή (2D ή 3D)

Σημαντική παράμετρος για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας της ενισχυτικής φάσης είναι ο λόγος της επιφάνειας (A) προς τον όγκο (V) της ενισχυτικής φάσης. Παρακάτω φαίνεται η γραφική παράσταση του λόγου A/V συναρτήσει του λόγου διαστάσεων l/d (μήκος προς διάμετρο). Το βέλτιστο σχήμα για κυλινδρικά νάνο εγκλείσματα είναι :[11], [12]

- Ίνες πολύ μεγαλύτερες της μονάδας
- Πλακίδια πολύ μικρότερα της μονάδας

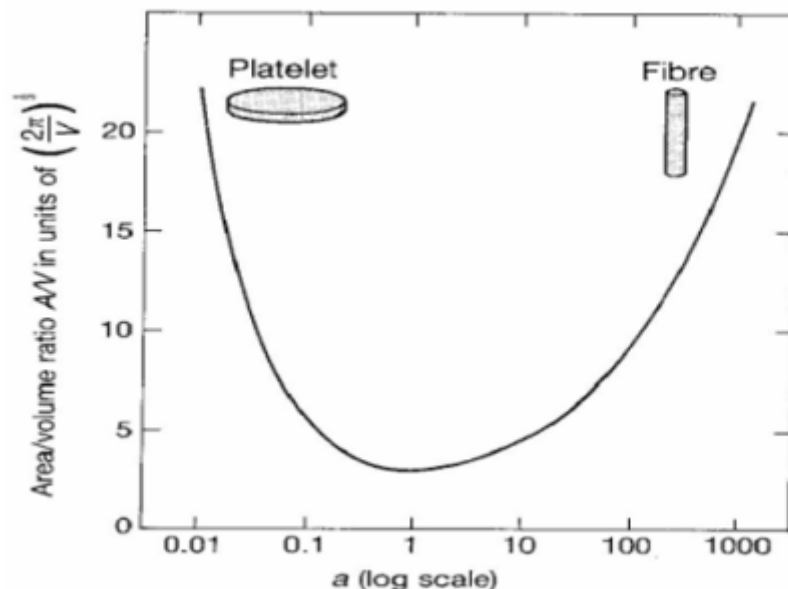


Figure 11: Γραφική παράσταση του λόγου A/V συναρτήσει του λόγου διαστάσεων l/d των ενισχύσεων [12]

2.3.2 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα Νανοσυνθετων Υλικών

Μερικά πλεονεκτήματα στις ιδιότητες των νανοσυνθετων, σε σχέση με τα κοινά σύνθετα, παρουσιάζονται παρακάτω :

- Μικρότερα σημεία τήξης
- Υψηλές Αντοχής και Μέτρου Ελαστικότητας
- Βελτίωση θερμικής αντίστασης
- Χαμηλή πυκνότητα
- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Καλύτερες μαγνητικές ιδιότητες
- Άφλεκτα έως ένα όριο θερμοκρασιών
- Φιλικά προς το περιβάλλον σε περίπτωση καύσης
- Περιορισμένη διάχυση μορίων αέρα (για συσκευές τροφίμων)
- Υψηλή αντοχή σε τοξικό περιβάλλον (εφαρμογές βιοιατρικής)

Εκτός από αυτές τις πλεονεκτικές ιδιότητες, δεν μπορούμε να παραλείψουμε τα σημαντικά μειονεκτήματα που παρουσιάζουν, με βασικότερο αυτό της παρασκευής τους λόγω των δεσμών Vander Waals. Η έλξη που προκαλούν αυτές οι δυνάμεις στην δομή των συνθέτων, δημιουργεί συσσωματώματα που υποβαθμίζουν σημαντικά την μηχανή συμπεριφοράς των νανοσυνθέτων. Δημιουργία συσσωματώματος [13]:

- Επηρεάζουν τις ιδιότητες του νανοσυνθετων
- Δεν έχουν πάντα συμπαγή δομή, αρά λειτουργούν ως ατέλειες ή κενά
- Δρουν ως κόκκοι μικρής κλίμακας, αρά έχουμε μικροσύνθετα.

Επομένως, τα νανουλικά προσφέρουν πολλές δυνατότητες για εφαρμογές σε ποικίλους τομείς της τεχνολογίας και η χρήση τους συνεχώς αναπτύσσεται και αυξάνει.

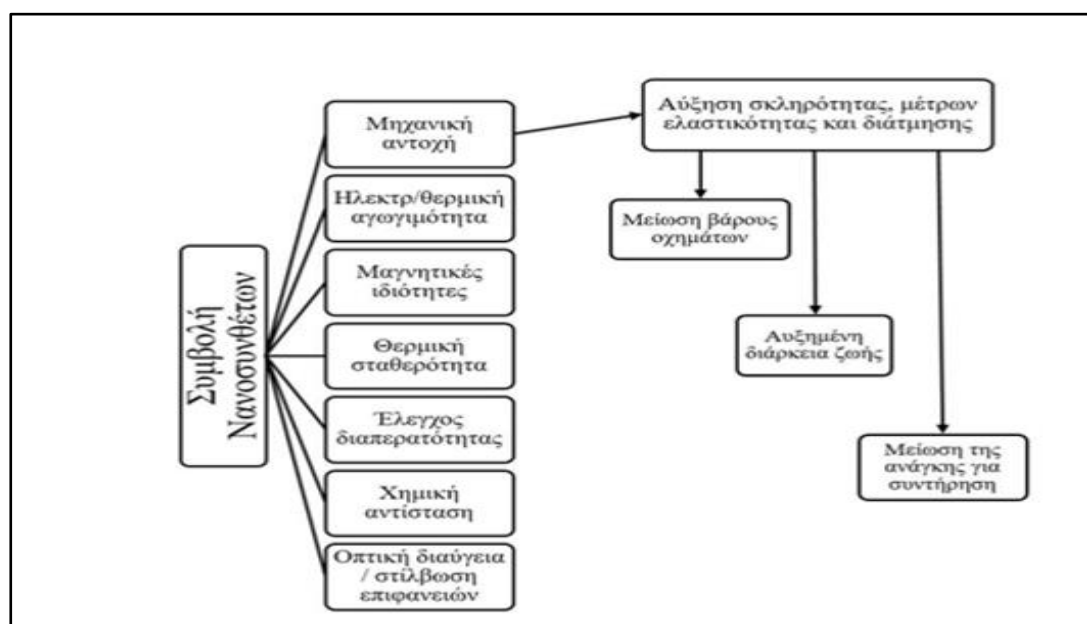


Figure 12 : Συμβολή νανοσυνθετων υλικών

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Ένα από τα πιο δημοφιλή και σημαντικά στοιχεία στον περιοδικό πίνακα είναι ο άνθρακας (C), που κατέχει την έκτη θέση. Ξεχωρίζει καθώς έχει την ικανότητα να συνδυάζει τον εαυτό του με άλλα χημικά στοιχεία, παράγοντας ενώσεις με διαφορετικές ιδιότητες. Αποτελεί τη βάση της οργανικής χημείας και γενικά της ζωής. Στη φύση υπάρχει σε αφθονία σε διάφορες μορφές, ως γαιάνθρακας ή κάρβουνο, ως φυσικός γραφίτης και σε μικρότερες ποσότητες ως αδάμας (διαμάντι).

Συγκεκριμένα ο άνθρακας είναι το 15ο φθηνότερο στοιχείο στο φλοιό της Γης. Η αφθονία αυτή, μαζί με την ικανότητα να εμφανίζει πολλές και διαφορετικές οργανικές ενώσεις (έχει περίπου 10^6 πιθανές αντιδράσεις με άλλα στοιχεία) στις θερμοκρασίες που συναντάμε στη γη, το κάνουν τη χημική βάση σχεδόν όλων των γνωστών ζωντανών οργανισμών.

Σημαντική παρατήρηση είναι ότι ο άνθρακας είναι το μοναδικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα που εμφανίζεται σε διάφορες κρυσταλλικές αλλοτροπικές μορφές, στις οποίες τα άτομα είναι συνδεδεμένα με απλούς ή πολλαπλούς δεσμούς. Τέτοιες μορφές είναι όπως αναφέραμε τα Φουλλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, ο γραφίτης, το διαμάντι και το γραφένιο. Οι δύο πρώτες είναι φυσικά αλλότροπα, ενώ οι υπόλοιπες παράγονται στο εργαστήριο. Κάθε μία μορφή έχει τη δική της δομή και κρυσταλλικές ιδιότητες, οι οποίες ποικίλουν ανάλογα με τη μορφή τους.[14]

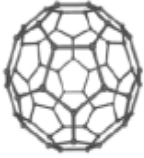
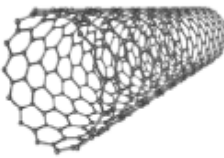
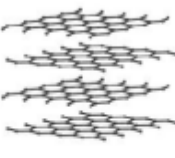
Διαστατικότητα	0-D	1-D	2-D	3-D
Ονομασία	Φουλλερένιο (C ₆₀)	Νανοςωλήνας (CNT)	Γραφίτης	Διαμάντι
Δομή				
Υβριδισμός	sp ²	sp ²	sp ²	sp ³
Πυκνότητα (g/cm ³)	1.72	0.8 – 2.0	2.26	3.52
Μήκος δεσμού C-C (Å)	1.44	1.44	1.42	1.54
Ηλεκτρονικές ιδιότητες	Ημιαγωγός E _g = 1.90 eV	Αγωγός ή ημιαγωγός	Ημimέταλλο	Μονωτής E _g = 5.47 eV

Figure 13: Χαρακτηριστικά αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα

Το 1985 έγινε η ανακάλυψη του Φουλλερένιου C₆₀, παράγωγα του άνθρακα, με δομή μηδενικής διάστασης (0D), από τον Rick Smalley. Ανακαλύφθηκε ότι ο φουλλερένιο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας πεντάγωνα και εξάγωνα και ονομάστηκε μπάλα του Μπάκυ ή «Φουλλερίνη Μπακμίνστερ» προς τιμή του R.Buckminster Fuller [15],[16]. Στη συνέχεια ακολούθησε η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα, το 1991 από τον Iijima [17], όπου είναι δομές μιας διάστασης (1D) οι οποίες αποτελούνται από ομόκεντρα γραφίτικα επίπεδα, τα οποία τυλίγονται σχηματίζοντας μορφές σωλήνων.



Figure 14: Μορφές Άνθρακα

3.1 ΓΡΑΦΙΤΗΣ

Ο γραφίτης αντλεί το όνομα του από την ελληνική λέξη «γράφειν», που σημαίνει γράφω. Το υλικό χαρακτηρίζεται από την γενικά γκρίζο-μαύρα εμφάνιση, την αδιαφάνεια και μαύρη γυαλάδα του. Οι ιδιότητες που το έκαναν να ξεχωρίσει από τα υπόλοιπα υλικά είναι ότι έχει και ιδιότητες ενός μετάλλου και ενός αμέταλλου. Αποτελείται από παράλληλα επίπεδα άνθρακα στην sp^2 κατάσταση σχηματίζοντας δομή εξάγωνων. Οι δεσμοί στα επίπεδα του γραφίτη είναι δυνατοί και αρκετά άκαμπτοι ενώ οι δεσμοί Van der Waals που συγκρατούν μεταξύ τους τα επίπεδα είναι σχετικά ασταθείς και χαρακτηρίζονται από μικρή αντίσταση σε διάτμηση.

Επίσης είναι εύκαμπτο αλλά μη ελαστικό, έχει υψηλή θερμική-ηλεκτρική αγωγιμότητα ενώ είναι ιδιαίτερα πυρίμαχο και χημικά αδρανές. Επιπλέον ο γραφίτης έχει μία χαμηλή προσρόφηση ακτινών X και νετρονίων που τον κάνει ένα ιδιαίτερα χρήσιμο υλικό στις πυρηνικές εφαρμογές και όχι μόνο.



Figure 15: Απεικονίσει γραφίτη

3.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Ο γραφίτης αποτελείται ουσιαστικά από πολλά φύλλα γραφενίου διατεταγμένα το ένα πάνω στο άλλο, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς Van der Waals. Επομένως είναι εύλογο να συμπεράνουμε ότι το βασικό δομικό στοιχείο όλων των παραπάνω, είναι το γραφένιο (graphene).

Το γραφένιο εμφανίζεται και κεντρίζει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας το 1987 για πρώτη φορά, προκειμένου να περιγράψει μονά φύλλα γραφίτη. Η μελέτη του ξεκίνησε κυρίως σε θεωρητικό επίπεδο, κυρίως για την περιγραφή των ιδιοτήτων υλικών που είχαν σαν βάση το άνθρακα. Η μελέτη αυτή όμως έμεινε σε θεωρητικά επίπεδα διότι αφενός τα τεχνολογικά μέσα δεν ήταν τόσο εξελιγμένα όσο σήμερα και αφετέρου διότι εκείνη την εποχή επικρατούσε η άποψη ότι κρύσταλλοι δύο διαστάσεων είναι θερμοδυναμικά ασταθής και δεν μπορούν να προκύψουν ως μεμονωμένα στοιχεία στη φύση [18], [19],[20]

Η ερευνά για το γραφένιο επεκτάθηκε γρηγορά και το 2004 έπειτα από συνεχής προσπάθειες ο Andre K. Geim και ο Konstantin S. Novoselov, στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ, κατάφεραν για πρώτη φορά να γίνει η απομόνωση φύλλων [21], [22] γραφενίου από γραφίτη με τη μέθοδο της μικρομηχανικής αποφλοιώσης. Η μέθοδός αυτή περιελάμβανε μια κολλητική ταινία με την βοήθεια της οποίας συνεχώς αποκολλούσαν τους κρυστάλλους του γραφίτη, έως ότου να εμφανιστούν κρυσταλλιτές γραφενίου. Στη συνέχεια, η ταινία με τα οπτικός διαφανή φύλλα γραφενίου βυθιζόταν σε ακετόνη και τα φύλλα γραφενίου μπόρεσαν να καθιζόσουν πάνω σε ένα υπόστρωμα από οξείδιο του πυριτίου, γεγονός που έπειτα τους απέφερε το Νόμπελ Φυσικής το 2010.

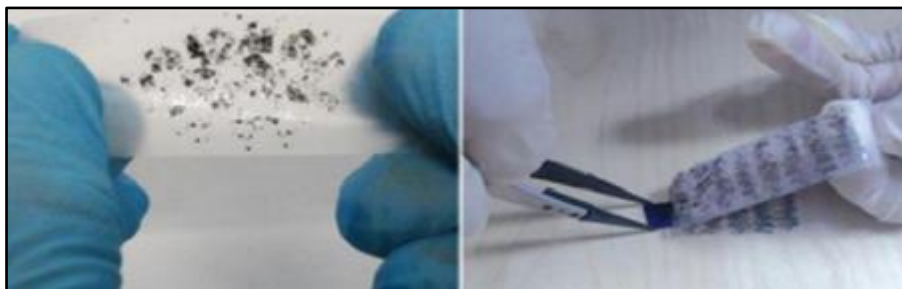


Figure 16: Μηχανική απολέπιση γραφίτη με χρήση Scotch tape

Το γραφένιο αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε ένα επίπεδο και διευθετημένα σε εξαγωνικούς δακτυλίους. Πρόκειται λοιπόν για ένα φύλλο ατόμων άνθρακα μονό-ατομικού πάχους. Θεωρητικά το φουλλερένιο κατασκευάζεται τυλίγοντας το γραφένιο σε μορφή μπάλας, ενώ οι νανοσωλήνες τυλίγοντάς το σε μορφή σωλήνα. Το γραφένιο σαν δομή περιγράφεται ως ένα ενιαίο δισδιάστατο (2D) ατομικό στρώμα του γραφίτη που αποτελείται από πολύ στενά συνδεδεμένα άτομα άνθρακα που οργανώνονται σε ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα ή πλέγμα κυψέλης. Αυτό που κάνει

το γραφένιο τόσο μοναδικό είναι οι sp^2 δεσμοί του και το πολύ λεπτό ατομικό πάχος του περίπου 0.345nm έως 1,6 nm. Οι αναδιπλώσεις που εμφανίζονται στην δομή του προσδίδουν αύξηση στην ελαστική ενέργεια αλλά μερική μείωση στις θερμικές δονήσεις. Θα μπορούσαμε να χαρακτηρίσουμε το γραφένιο ως το πιο λεπτό και ταυτόχρονα το πιο ισχυρό υλικό στον κόσμο. Για αυτό τον λόγο έχει προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια [23]

Ιδιότητες Γραφενίου.

Το γραφένιο ξεχωρίζει ως το ισχυρότερο υλικό που έχει ανακαλυφθεί μέχρι στιγμής στην ανθρωποτητα. Οι εξαιρετικές χημικές, ηλεκτρονικές, θερμικές, μηχανικές και οπτικές ιδιότητες, έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Παρουσιάζεται ως εξαιρετικός αγωγός καθώς τα ηλεκτρόνια μπορούν να ρέουν εύκολα διαμέσου του γραφενίου (πιο εύκολα από το χαλκό), χωρίς διασπορά, με μεγάλη ταχύτητα, γεγονός που τα κάνει πιθανές οδούς ή γέφυρες για μεταφορά ηλεκτρονίων.

Συγκεκριμένα:

Table 3: Ιδιότητες γραφενίου [24]

Ιδιότητες	Γραφένιο
Μέτρο ελαστικότητας	1TPa
Θερμική Αγωγιμότητα	5000 W/mK
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	15000 cm^2/Vs
Όριο θραύσης	130 GPa
Ειδική επιφάνεια	2630 m^2/g
Διαπερατότητα λευκού φωτός	97,7%

Η ικανότητα των οπτικών ιδιοτήτων του, τα καθιστά δυνατά να απορροφούν το 2.3% του φωτός που το διαπερνά, κάτι που το καθιστά ορατό με γυμνό μάτι. Η ενέργεια κενής ζώνης του γραφενίου μπορεί να συντονιστεί από 0 έως 25 eV με αποτέλεσμα να μπορούμε να εκμεταλλευτούμε μεγάλο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας. Όπως και η επιφάνεια του γραφίτη, το γραφένιο μπορεί να προσροφήσει και να εκροφήσει ποικιλία ατόμων και μορίων (π.χ. NO_2 , NH_3 , K, OH). Επιπλέον να ενωθεί π.χ. OH^- , F^- και να μπορεί να σχηματιστούν στοιχεία όπως το οξείδιο του γραφενίου και το φθορισμένο γραφένιο αντίστοιχα.

Εξαιτίας των παραπάνω ιδιοτήτων το γραφένιο χρησιμοποιείται στην ενίσχυση πολυμερών σύνθετων για ελαφρύτερα και με μικρότερη κατανάλωση καυσίμων αεροσκάφη, εξαρτήματα αυτοκινήτων καθώς και για την παραγωγή ισχυρότερων ανεμογεννητριών, ιατρικών εμφυτευμάτων και καλύτερης ποιότητας κυκλωμάτων και πυκνωτών. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί το γεγονός ότι **υπάρχει προβληματισμός όσον αφορά την τοξικότητα του γραφενίου στο περιβάλλον, όμως δεν υπάρχουν**

αρκετές πληροφορίες που να συσχετίζουν την μακρά παραμονή του στο περιβάλλον με τους πιθανούς κινδύνους από την έκθεση του σ' αυτό.

Σημαντικά μειονεκτήματα του γραφενίου είναι:[25], [26]

- Δεν έχει ενεργειακό χάσμα (band gab-δεν μπορεί να απενεργοποιηθεί), παρόλο που έχει καλές ηλεκτρικές ιδιότητες
- Ευαισθησία σε οξειδωτική ατμόσφαιρα όταν χρησιμοποιείται ως καταλύτης.
- Επιδεικνύει μερικές τοξικές ιδιότητες.
- Οι οδοντωτές ακμές του γραφενίου μπορούν εύκολα να περάσουν από τις κυτταρικές μεμβράνες και να εισέλθουν στο κύτταρο και να διαταράξουν τις κανονικές λειτουργίες.

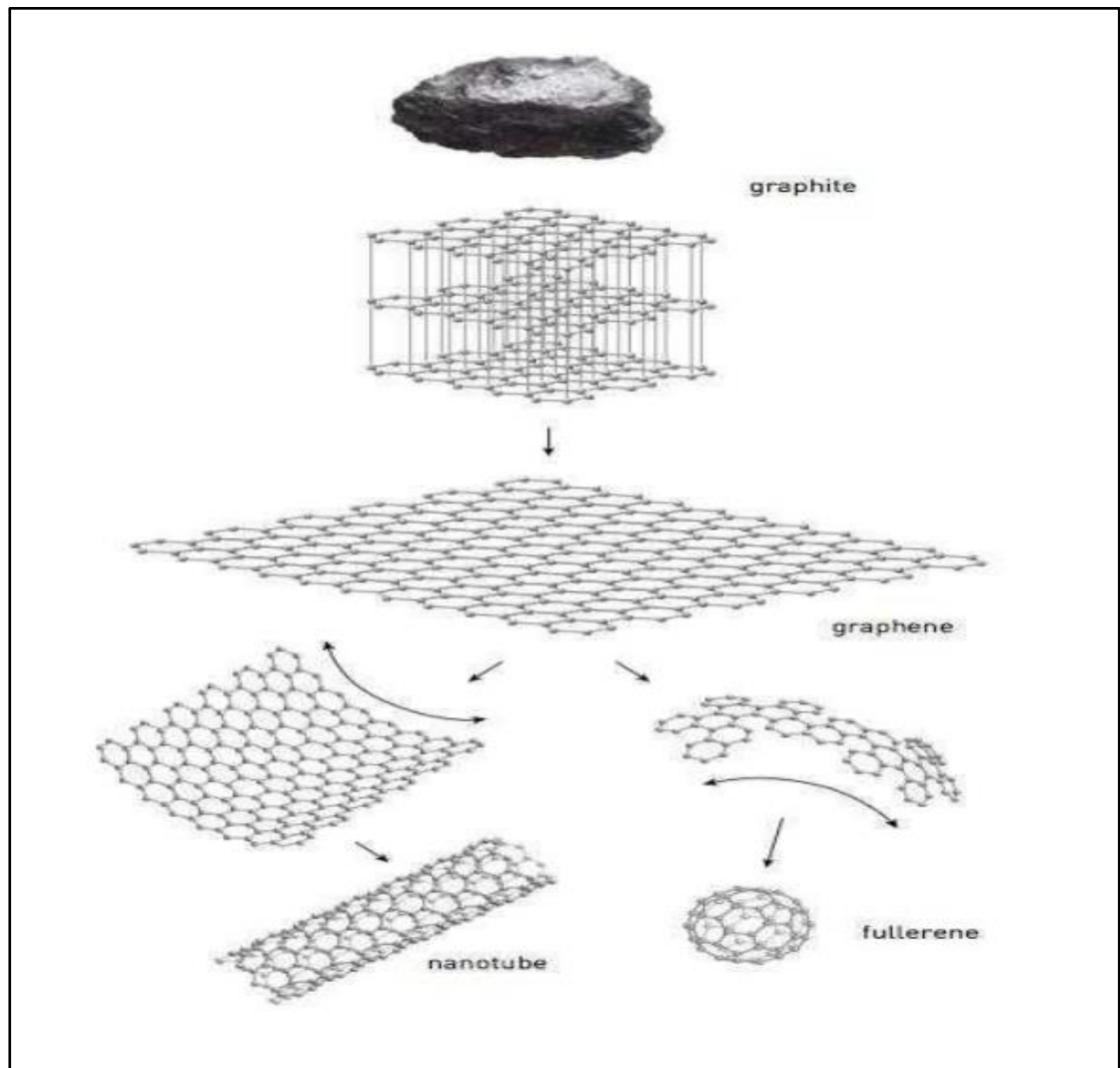


Figure 17: Αλλότροπες μορφές γραφενίου

3.3 ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΓΡΑΦΕΝΙΑ (GNPS)

Καθώς η δομή του γραφενίου είναι εξαιρετικά περίπλοκη και αρκετά δύσκολη η μαζική παραγωγή και κυρίως για οικονομικούς λόγους, οι ερευνητές σαν εναλλακτική προτείνουν τα πολυστρωματικό γραφένιο (Graphene nano-platelets, GNPs) με κυρία πλεονεκτήματα το αρκετά μικρότερο κόστος παραγωγής σε σχέση με το γραφένιο και δυνατότητα να παραχθούν μαζικά [27], [28]. Θεωρείται ένα από σημαντικότερά υλικά του 21^{ου} αιώνα ενώ στην βιβλιογραφία το συναντάμε με πολλά διαφορετικά ονόματα όπως Nanographene Platelets, Graphite Nanoplatelets, Graphene Nanosheets, Nanographite Platelets και XGNPs και πιστεύεται ότι η ενίσχυση σε πολυμερή και κυρίως θερμοπλαστικά υλικά θα έχει άμεση εφαρμογή στην βιομηχανία.

Το πολυστρωματικό γραφένιο (GNPs) είναι σωματίδια γραφίτη σε σχήμα δίσκου, τα οποία συνήθως παράγονται με ταχεία θέρμανση παρεμβαλλομένων γραφιτικών ενώσεων (GICs). Η ανάλυση και η παρατήρηση των στρώσεων μπορεί να γίνει είτε με χρήση ηλεκτρικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είτε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης TEM ενώ για την μέτρηση του πάχους χρησιμοποιείται η μέθοδος φασματοσκοπίας Raman [22] [23].

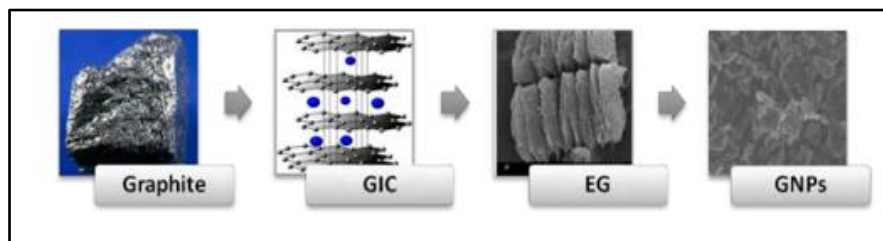


Figure 18 : Φαίνονται τα στάδια μετάβασης του γραφίτη κατά την παρασκευαστική διαδικασία για την ανάπτυξη φύλλων γραφενίου (πολυστρωματικών ή ολιγοστρωματικών).

Χαρακτηριστικά στην βιβλιογραφία σημειώνεται ότι για να προσεγγίσουμε την δομή του γραφενίου, χρειάζεται όσο το δυνατόν μείωση των γραφιτικών επιπέδων των πολυστρωματικών γραφείων, καθώς αυτό οδηγεί στην βελτίωση των ιδιοτήτων.

3.3.1 Ιδιότητες Πολυστρωματικού Γραφενίου

Τα GNPs προσφέρουν :

- Χαμηλό βάρος,
- Μεγάλος λόγος πλευρών (aspect ratio),
- Χημική ευστάθεια.

Table 4: Ιδιότητες GNPs

Ιδιότητες	Γραφένιο
Μέτρο ελαστικότητας	1TPa
Θερμική Αγωγιμότητα	3000 W/mK
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	10^6 S/m,
Αντοχή	10-20 GPa
Αντοχή σε θραύση	42N/m
Μεγάλη δυσκαμψία	300-400 N/m,

Ακόμη, τα GNPs προσφέρουν πολύ καλές ιδιότητες όσον αφορά, την τριβολογική συμπεριφορά τους ενώ μπορούν να λειτουργήσουν και ως επιβραδυντικά φλόγας. Επίσης, τα GNPs μπορούν να μετατρέψουν ένα πολυμερές υλικό σε ημιαγωγό, όταν εισαχθούν σε αυτό, δημιουργώντας μια πολύ καλή λύση και οικονομική για τη χρήση των πολυμερικών υλικών σε ηλεκτρονικές συσκευές, ενώ παράλληλα μπορούν να αυξήσουν σημαντικά την θερμική αγωγιμότητα [29], [30]. Η προσθήκη εγκλεισμάτων GNPs σε πολυμερή, μειώνει την ικανότητά τους να απορροφούν νερό, αυξάνοντας την αντοχή τους σε περιβάλλοντα με υγρασία.

Για όλους τους παραπάνω λόγους, καθώς και λόγω του πολύ μικρότερου κόστους παραγωγής τους σε σχέση με νανοσωλήνες άνθρακα, τα GNPs χρησιμοποιούνται πολύ συχνά για τη δημιουργία σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας για τη βελτίωση των μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους. Γενικά η μείωση των γραφιτικών επιπέδων (στρώσεων) του GNP οδηγεί σε καλύτερες ιδιότητες καθώς η δομή του GNP προσεγγίζει όσο το δυνατόν καλύτερα την πραγματική δομή του γραφενίου.

3.3.2 Μέθοδοι Παρασκευής Πολυστρωματικών Γραφενίου (GNPs)

Για την παρασκευή πολυστρωματικού γραφενίου έχουν αναπτυχθεί δεκάδες μέθοδοι ωστόσο ελάχιστες κατάφεραν να επικρατήσουν στην βιομηχανία. Οι πιο γνωστές μέθοδοι παρασκευής πολυστρωματικών γραφένιο αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα. Η μέθοδος της μηχανικής αποφλοΐωσης πλέον θεωρείται αρκετά ξεπερασμένη και δεν χρησιμοποιείται, ενώ η πιο διαδεδομένη μέθοδος για μαζική παραγωγή πολυστρωματικών γραφενίων που εφαρμόζεται σήμερα είναι η ανάπτυξη πάνω σε υποστρώματα καρβιδίου του πυριτίου (SiC) ή σε μεταλλικά υποστρώματα.

Table 5: Μέθοδοι παραγωγής GNPs

Μέθοδοι Παραγωγής Νάνο-Σωματιδίων Πολυστρωματικών Γραφενίου	
<u>Μηχανική αποφλοίωση</u> (Mechanical exfoliation)	Από ακατέργαστο γραφίτη, το 2004 έγινε η πρώτη εξαγωγή κρυσταλλινών μονοατομικού πάχους (γραφένιο), με τη χρήση κολλητικής ταινίας (Scotch Tape). Η αποφλοίωση γίνεται είτε με χημικό είτε με μηχανικό τρόπο με στόχο να σπάσουν οι δεσμοί Van der Waals. Συγκεκριμένα οι νιφάδες συμπεριλαμβανομένων και των μονοστρωματικών γραφενίων κατακάθονται σε ένα πλακίδιο διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂) ύστερα από την εμβάπτιση της ταινίας σε ακετόνη[22]
<u>Χημική Παρεμβολή και αποφλοιοση</u>	Η μέθοδος θεωρείται η πιο σύγχρονη και με σχετικά χαμηλό κόστος για μεγάλες παραγωγικές διεργασίες. Στην μέθοδο αυτή, πραγματοποιείται αποσύνθεση αερίων υδρογονανθράκων (μεθάνιο) αλλά και δομές που περιέχουν άνθρακα (μονοξειδίο του άνθρακα). Στην συνέχεια ακολουθεί μετατροπή των μορίων αυτών σε ενεργά αντιδρώντα άτομα άνθρακα, τα οποία θερμαίνονται υπό την κάλυψη μεταλλικών καταλυτών (Co, Ni ή Cu) πάνω στο οποίο υπό κατάλληλες συνθήκες (παρουσία κενού και θερμοκρασίας >1000°C) αναπτύσσονται τα στρώματα γραφενίου. [31]
<u>Θερμική αποσύνθεση σε υπόστρωμα καρβιδίου του πυριτίου (SiC)</u>	Είναι μια από τις πιο δημοφιλή τεχνικές παραγωγής, καθώς όταν το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες 1250 με 1450°C για περίπου 20 λεπτά, αποσυντίθεται, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται κρυσταλλική ανάπτυξη μίας έως τριών στρώσεων γραφενίου. Παράγεται ένα δείγμα του οποίου το μέγεθος εξαρτάται από τις διαστάσεις του χρησιμοποιούμενου μονοκρυσταλλικού υποστρώματος SiC. Ο αριθμός των στρώσεων εξαρτάται από τη θερμοκρασία αποσύνθεσης .
<u>Θερμική αποσύνθεση σε μεταλλικά υποστρώματα</u>	Όμοια λογική κρυσταλλικής ανάπτυξης σε υπόστρωμα SiC. Συγκεκριμένα, μεταλλικά υποστρώματα, πχ. Ni, Ru, Co, Ir, Pt, εκτίθενται σε UHV ακτινοβολία, ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία των μεταλλικών κρυστάλλων, προκειμένου να ξεκινήσει η κρυσταλλική ανάπτυξη στρωμάτων γραφενίου. Με την τεχνική αυτή, λόγω τις προόδου των τελευταίων ετών, πραγματοποιείται η παρασκευή μονοστρωματικό γραφενίου με την χρήση χάλκινου υποστρώματος. Καθώς το χάλκινο υπόστρωμα, όταν βρεθεί σε χαμηλή πίεση, έχει την ικανότητα να σταματά αυτόματα την κρυσταλλική ανάπτυξη του γραφενίου αμέσως μετά το σχηματισμό της πρώτης στρώσης (παραγωγή μεγάλων φιλμ γραφενίου). [32]

3.3.3 Εφαρμογές Σύνθετων Υλικών Πολυστρωματικών Γραφενίων

Η εφαρμογή του πολυστρωματικών γραφενίου έχει ήδη ξεκινήσει σε ποικίλες εφαρμογές ως ενισχυτικό μέσο σύνθετων υλικών εξαιτίας των πολλών και εξαιρετικών ιδιοτήτων του, με μεγαλύτερο πλεονέκτημα το υψηλό μέτρο ελαστικότητας, την υψηλή αντοχή του και τις μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες χρησιμοποιείται ως ενίσχυση πολυμερών, ώστε να κατασκευαστούν ελαφριά κατασκευές, δύσκαμπτα και αγωγίμα υλικά. Γενικά η προσθήκη εγκλείσμάτων από GNPs σε πολυμερή, μειώνει την ικανότητά τους να απορροφούν νερό, αυξάνοντας την αντοχή τους σε περιβάλλοντα με υγρασία, η οποία είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που μειώνουν την αντοχή των σύνθετων υλικών σε κόπωση. Παρόλα αυτά η πλειοψηφία των εφαρμογών γίνεται ακόμα σε ερευνητικό επίπεδο και η εμπορική υλοποίηση απέχει.

Έπειτα από καταγραφή των χαρακτηριστικών των GNPs σε διάφορες εφαρμογές, παραιτήθηκε ότι υπάρχει προσδοκία για εφαρμογή του στην κατασκευή ευκάμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων είτε μικρότερων τρανζίστορ με λιγότερη κατανάλωση ενέργεια και απώλεια θερμότητα σε σχέση με αλλά[33]. Εφαρμογή νανοσωματιδίων γραφενίου σε μπαταρίες και πυκνωτές, λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνεια και της αγωγιμότητα οπότε μπορούν να βελτιώσουν την απόδοσή τους.

Επιπλέον θεωρείται ιδανικό για ανίχνευση αέριων και βιομορίων σε βιο-εφαρμογές για κατασκευές βιο-διατάξεων για την ανίχνευση βακτηρίων, λόγω της αγωγιμότητας του [34]. Αλλά και ως χημική αισθητήρες για την ανίχνευση μορίων αέριων (NO₂, NH₃) [35]Ακόμα, το καθιστούν ιδανικό για εφαρμογές ως φωτοαισθητήρας λόγω του μεγάλης ζώνης απορρόφησης αλλά και σε φωτοβολταικά συστήματα και διατάξεις υγρών κρυστάλλων [36]Ακόμα, υλικά με μήτρα πολυαιθυλενογλυκόλης (PGE) και εγκλείσματα από GNPs παρουσιάζουν υψηλή απόδοση και μεγάλη ικανότητα στη μετατροπή ηλιακής σε θερμική ενέργεια, με βελτιωμένη θερμική αγωγιμότητα.

Επιπρόσθετα έπειτα από εφαρμογή και συλλογήδεδομένων τα GNPs απέδειξαν ότι είναι ικανά :

- Βελτιώνουν η αντοχή του σε κύκλους κατάψυξης-απόψυξης κατά τη διάρκεια ζωής του στο σκυρόδεμα. Παρουσιάζουν καλύτερη αντοχή σε θλίψη σε σχέση με τα απλά σκυροδέματα.
- Η προσθήκη τους σε λιπαντικά βασισμένα σε έλαια ή γράσα, βελτιώνονται σημαντικά οι τριβολογικές ιδιότητες, επιτυγχάνοντας μειωμένο συντελεστή τριβής
- Το νερό με εγκλείσματα GNPs παρουσιάζει βελτιωμένη θερμική αγωγιμότητα, ενώ ο χρόνος πήξης και τήξης του μειώνονται. *“χρήσιμο στην αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας σε μπαταρίες”*

Αξιοσημείωτη είναι η εφαρμογή σε μικρότερα αεροσκάφη, κατασκευασμένα από σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες γραφενίου, ενώ γίνεται προσπάθεια κατασκευής ελαφρών αεροσκαφών κατηγορίας jet, εξολοκλήρου από σύνθετα υλικά. Όντας και ημιαγωγοί τα πολυστρωματικά γραφένια μπορούν να αξιοποιηθούν στο μέλλον για την κατασκευή τρανζίστορ.

3.4 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CARBON NANOTUBES, CNTS)

Το 1939 παρουσιάστηκε ραγδαία πρόοδος στην μελέτη της μορφολογία και της εσωτερικής δομής του άνθρακα λόγω της εφεύρεσης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (TEM). Η πρώτη επιστημονική ερευνά που παρουσιάζει ολοκληρωμένα την απεικονίζει την σωληνοειδή δομή των νάνο ινών άνθρακα γίνεται το 1952 στην εφημερίδα *Journal of Physical Chemistry of Russia* [37]. Όμως λόγω της περιορισμένης πρόσβασης που υπήρχε κατά τη διάρκεια του πολέμου δεν κατάφερε να είχε την προσδοκία που θα έπρεπε. Από την άλλη πλευρά αν και το 1960 είχε είδη παρατηρηθεί, ήρθε το 1991 όπου έγινε η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs) από τον Ιάπωνα Sumio Iijima [38], [39] με την μέθοδο εκκένωσης τόξου (arc discharge). Το 1993 ο Iijima και οι συνεργάτες του συνεργάστηκαν και είχαν την πρώτη επιτυχημένη παραγωγή CNTs με μονό τοίχωμα με τυπικές διαμέτρους 1-50 nm. Θεωρήθηκε ένα από τα σημαντικότερα επιτεύγματα των τελευταίων δεκαετιών στον τομέα της μηχανικής, λόγω των εξαιρετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους.

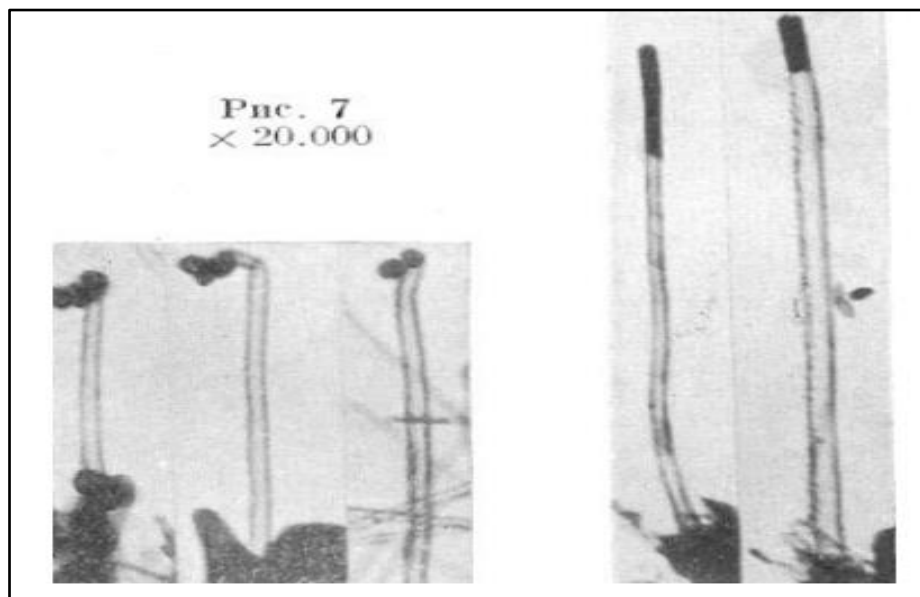


Figure 19 : Εικόνες από την χρήση TEM, από *Journal of Physical Chemistry of Russia*”

Η παγκόσμια αγορά νανοσωλήνων άνθρακα έφτασε τα 6 δισεκατομμύρια δολάρια στις ΗΠΑ το 2020 και αναμένεται να αυξηθεί κατά 16% μέχρι το 2025 για να φτάσει τα 15 δισεκατομμύρια δολάρια.

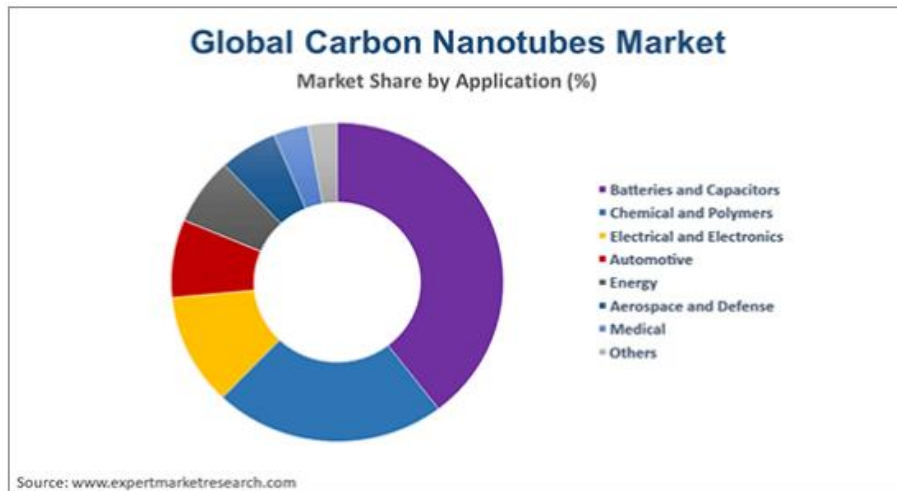


Figure 20: Εφαρμογές καπνοσωλήνων στην αγορά

Έκτοτε γνωρίζουμε ότι τα CNTs είναι μοριακής κλίμακας σωλήνες άνθρακα με εξαιρετικές ιδιότητες και βρίσκονται σε κυλινδρικά σχήματα με ανοιχτά ή κλειστά άκρα και τα τοιχώματά τους αποτελούνται από φύλλα γραφενίου πάχους ενός ατόμου. Λόγω της ιδιαίτερης δομής και των πολύ καλών ιδιοτήτων τους, τα CNTs, τυλίγοντας τις επίπεδες στρώσεις γραφενίου σε έναν κύλινδρο, δομούνται οι νανοσωληνες. Ο αριθμός των γραφιτικών επιπέδων καθορίζει τον τύπο του νανοσωλήνα, ώστε τα CNTs διαχωρίζονται κυρίως σε τέσσερις κατηγορίες :

- Μονοφλοιϊκούς ή μονού τοιχώματος (Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs), οι οποίοι αποτελούνται από μία μοναδική στρώση γραφίτη.
- Πολυφλοιϊκούς ή πολλαπλού τοιχώματος (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs), οι οποίοι αποτελούνται από δύο ή περισσότερες στρώσεις γραφενίου .
- Διτοιχωματική νανοσωληνες άνθρακα (Double Walled Cardon Nanotubes), οι οποία αποτελούνται από δυο πλέγματα γραφίτη
- Τέλος οι capped νανοσωληνες , με διαφορετική δομή από τους αλλού καθώς ο νανοσωλήνα καμπυλώνει στα άκρα δημιουργώντας μια κλειστή διατομή.

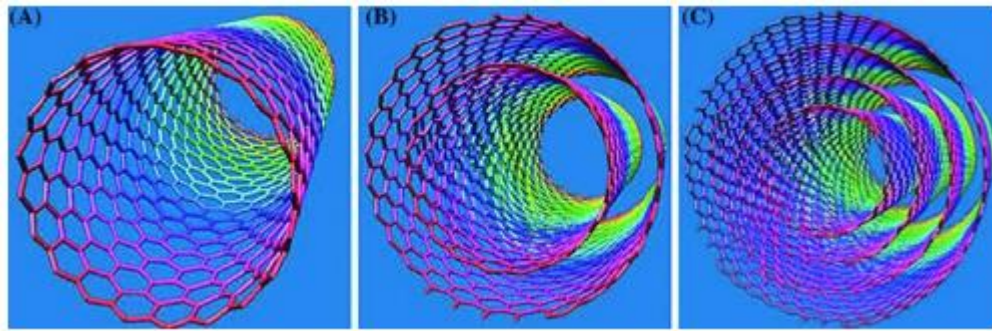


Figure 21 : Νανοσωλήνες (α) μονού (β) διπλού (γ) πολλαπλού τοιχώματος

Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος έχουν διάμετρο μεταξύ 0.4-2nm και το μήκος του σωλήνα μπορεί να είναι χιλιάδες φορές μεγαλύτερο. Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται οι διάφοροι τύποι νανοσωλήνων. Ο τρόπος με τον οποίο τυλίγεται το πλέγμα περιγράφεται από το διάνυσμα, chiral vector (m,n) . Οι ακέραιοι αριθμοί m , n δηλώνουν τον αριθμό της ομάδας διανυσμάτων κατά μήκος δύο διευθύνσεων του κυψελοειδούς κρυσταλλικού πλέγματος. Ανάλογα την περίπτωση οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες. Οι περιπτώσεις είναι οι εξής:

- Όταν $m=0$ οι νανοσωλήνες ονομάζονται «zigzag»
- Όταν $m=n$ οι νανοσωλήνες ονομάζονται «armchair»
- Όταν $m \neq n$ οι νανοσωλήνες χαρακτηρίζονται ως «chiral» και περιγράφονται από το διάνυσμα (m,n)

Κυρίο μειονέκτημα των μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων θεωρείται το κόστος τους και η μέθοδος παρασκευής. Το κόστος των συγκεκριμένων νανοσωλήνων, ενδεικτικά, μπορεί να ξεπερνά τα 1000€ το γραμμάριο αναλόγως με την καθαρότητα των νανοσωματιδίων αλλά και την μέθοδο παρασκευής που χρησιμοποιήθηκε. [40]

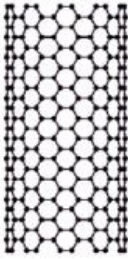
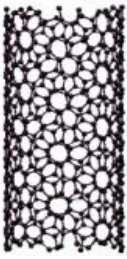
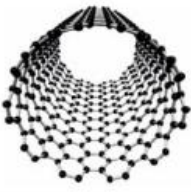
ΤΥΠΟΣ	Armchair	Zig-zag	Chiral or Spiral
Δείκτες Χειρομορφίας (n,m)	(10, 10)	(17, 0)	(15, 4)
Πλάγια όψη (χωρίς προοπτική – φαίνονται όλα τα άτομα)			
όψη κοιτώντας «μέσα» στον νανοσωλήνα (με προοπτική)			
Πλάγια όψη (με προοπτική, τα άτομα της πίσω πλευράς δεν φαίνονται)			
Γενική ηλεκτρονική συμπεριφορά	Μεταλλική	1/3 μεταλλική 2/3 ημιαγώγιμη	1/3 μεταλλική (όταν $n - m = 3q$, με $q = \text{ακέραιο}$) 2/3 είναι ημιαγώγιμη

Figure 22: Απεικόνιση δομών α) «armchair» β) «zigzag» γ) «chiral»

3.4.1 Ιδιότητες Νανοςωληνες Άνθρακα

Τα CNTs αποτελούν ένα από τα πιο δύσκαμπτα και ανθεκτικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές μηχανικής. Ακόμη, τα CNTs αποτελούν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά όπως [41]

- Χαμηλό βάρος, σκληρά και δύσκαμπτα
- Μεγάλος ειδική επιφάνεια περίπου $1000\text{m}^2 / \text{g}$
- Πυκνότητά τους είναι 1.1 έως 1.8 g/cm^3

Από την άλλη πλευρά αξιοσημείωτο είναι :

- Δεν παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε θλίψη και
- Σε μεγάλες εφελκυστικές παραμόρφωσης παρατηρείται μόνιμη παραμόρφωση στους σωλήνες

Table 6: Ιδιότητες CNTs

Ιδιότητες	CNTs
Μέτρο ελαστικότητάς	>1TPa
Θερμική Αγωγιμότητα	3000 W/mK
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	φτάνει τα 5×10^7 S/m
Αντοχή σε εφελκυσμό	30 GPa
Όριο θραύση	500 GPa

Οι ιδιαίτερες και ακραίες ιδιότητες τους, τους επιτρέπουν να χρησιμοποιούνται σε μεγάλο φάσμα εφαρμογών. Οι νανοσωληνες άνθρακα καθώς είναι πιο ισχυροί από ατσάλι, γρηγορότεροι από το πυρίτιο και πολύ ελαφρύτεροι από το αλουμίνιο, υπόσχονται μια επανάσταση στην βιομηχανία.

3.4.2 Μέθοδοι Παρασκευής Νανοσωληνών Άνθρακα CNTs

Δύσκολη και πολύ σημαντική είναι η παρασκευή νανοσωληνων άνθρακα. Ανάλογα με την χρήση που προορίζονται, την ποσότητα και το είδος των νανοσωληνων (μονού ή πολλαπλού στρώσεων), επιλέγεται διαφορετική τεχνική. Η παρασκευή των νανοσωληνων άνθρακα κυρίως πραγματοποιείται με τρεις βασικές μεθόδους[41]–[45] :

- Τεχνική Ηλεκτρική εκκένωση (Arc- Discharge)
- Τεχνική Εξάχνωσης με δέσμη λέιζερ (Laser Ablation)
- Χημική εναπόθεση αερίου (CVD)

Table 7: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα Μεθόδων Παραγωγής CNTs

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Απόδοση
Ηλεκτρική Εκκένωση τόξου	Μικρές δομικές ατέλειες	Περιορισμένο μήκος και συνήθως περιπλεγμένοι	30-50%
Θερμική αποδόμηση με Laser	Έλεγχος διαμέτρου	Ακριβή σε σχέση με τις άλλες μεθόδους	>70%
Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)	Μαζική παραγωγή	Αρκετές ατέλειες	20-100%
Μετατροπή CO κάτω από υψηλή πίεση (HiPCO)	Άριστη δομική τελειότητα	Πρόσφατη ανακάλυψη, χαμηλοί ρυθμοί παραγωγής	>90%

Αμέσως παρακάτω περιγράφεται συνοπτικά οι τεχνικές παρασκευής και αναφέρονται μερικά από τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα κάθε τεχνικής.

3.4.2.1 Τεχνική Ηλεκτρική εκκένωση (Arc-Discharge)

Ο πρώτος που κατόρθωσε να παρατήρησή νανοσωλήνες με την τεχνική εκκένωσης ηλεκτρικού τόξου ήταν ο Iijima. Η τεχνική αυτή βασίζεται κυρίως σε δυο ηλεκτρόδια από γραφίτη, οι οποίοι έρχονται κοντά σε ατμόσφαιρα χαμηλής πίεσης με προσθήκη αερίου (συνήθως ηλίου) και με την εφαρμογή τάσης, επιτυγχάνεται σταθερό ηλεκτρικό τόξο (electric arc). Το υλικό εναποτίθεται στην κάθοδο και σχηματίζει διάταξη με τηγμένο κέλυφος και μαλακό ινώδη πυρήνα, ο οποίος περιέχει νανοσωληνες άνθρακα και άλλα σωματίδια άνθρακα ενώ παράλληλα κινείται ανάλογα με την συνθήκες ώστε να διατηρήσει σταθερή την απόσταση την άνοδο μεταξύ των ηλεκτρονίων.

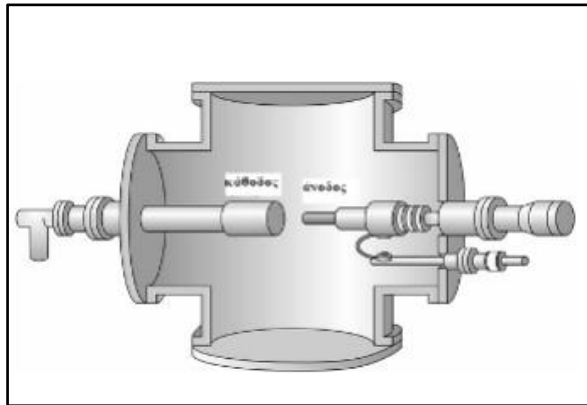


Figure 23 : Σχηματικά η τεχνική Arc-Discharge

3.4.2.2 Τεχνική Εξάχνωσης με δέσμη λέιζερ (Laser Ablation)

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε αυτή η τεχνική για την παρασκευή φουλλερενίων, έπειτα όμως από βελτιώσει χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή νανοσωληνων άνθρακα μονού τοιχώματος. Η χρήση μιας δέσμης laser η οποία έχει στόχο να εξάχνωσή έναν γραφίτη οπου είναι σταθερός μέσα σε ένα φούρνο με ελεγχόμενη ατμόσφαιρα και σε θερμοκρασίες περίπου στους 1200°C, όπως φαίνεται στο σχήμα παρακάτω.

Συνήθως για την παραγωγή νανοσωληνων μονού τοιχώματος, ο γραφίτης ενισχύεται με κοβάλτιο και νικέλιο τα οποία λειτουργούν ως καταλύτες. Με τη ροή αερίου που υπάρχει μέσα στο φούρνο, ο γραφίτης παρασύρεται και προσκολλάται πάνω σε έναν υδρόψυκτο συλλέκτη χαλκού.

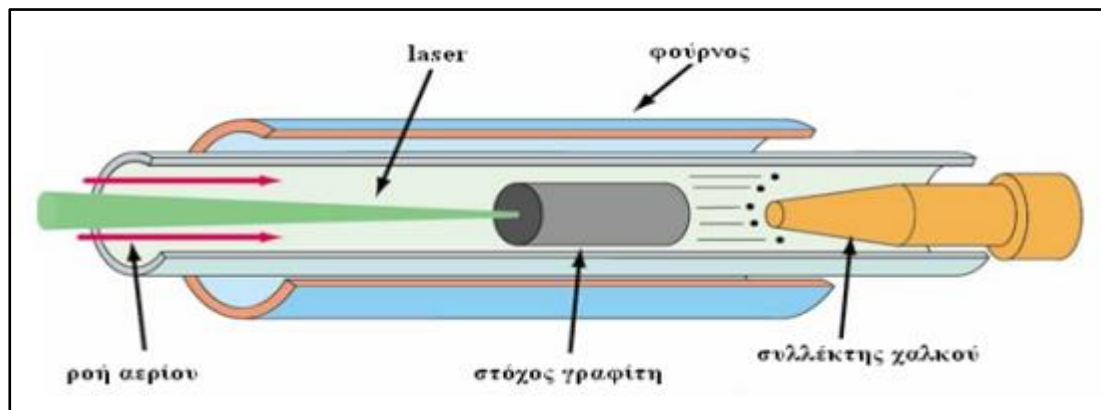


Figure 24 : Σχηματικά η τεχνική Laser Ablation

Αναμενόμενο είναι πως οι τεχνικές που μόλις αναφέρθηκαν, περιορίζονται καθώς ο όγκος του γραφίτη είναι συγκεκριμένος και έτσι δεν γίνεται εύκολη η παράγωγή πολύ μεγάλων ποσοτήτων νανοσωληνων. Αυτός είναι ο κύριος παράγοντας που δεν επιτρέπει την συνεχή παραγωγή νανοσωληνων που απαιτείται από τη βιομηχανία.

Ακόμα, οι νανοσωληνες που παράγονται, υποχρεώνονται σε επιπλέον επεξεργασία, καθώς ο καθαρισμός τους από τα παραπροϊόντα που παράγονται είναι απαραίτητος. Εδώ παρουσιάζεται ακόμα ένας παράγοντας που δεν επιτρέπει την συνεχή παραγωγή καθώς το κόστος και το χρόνο παραγωγής είναι αρκετά μεγάλος.

3.4.2.3 Χημική εναπόθεση αερίου (CVD)

Στη μέθοδο αυτή, αέρια υδρογονανθράκων χρησιμοποιούνται ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή νανοσωληνων μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων CNTs. Οι τεχνικές αέριας φάσης κρίστηκαν κατάλληλες για συνεχή παραγωγή, αφού η πηγή άνθρακα είναι ένα ρέον αέριο που μπορεί να ανανεώνεται συνέχεια. Το μείγμα αερίων διέρχεται εντός ενός κυλινδρικού φούρνου σε καταλλήλα υποστρώματα με ελεγχόμενη θερμοκρασία και πίεση. Στην συνέχεια πυρολύεται και σχηματίζονται οι νανοσωληνες άνθρακα. Επιπλέον η ποιότητα και η καθαρότητα των νανοσωληνων που παράγονται από τέτοιες τεχνικές είναι υψηλή, με τα παραπροϊόντα που μένουν να είναι ελάχιστα.

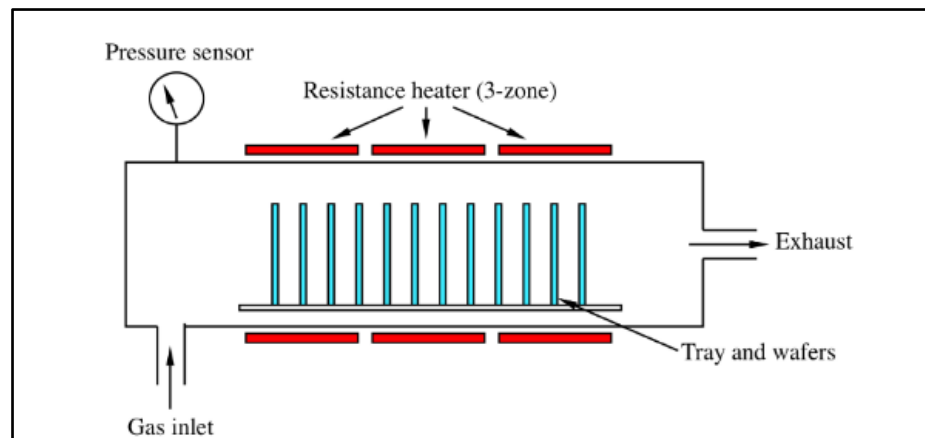


Figure 25 : Σχηματικά η τεχνική CVD

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

4.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Για την παρασκευή σύνθετων πολυμερών με ενίσχυση γραφενίου υπάρχουν διάφοροι τρόποι παρασκευής και βρίσκουν εφαρμογή τόσο σε θερμοπλαστικά όσο και σε θερμοσκληρυνόμενα σύνθετα. Ο κύριος σκοπός αυτών των τεχνικών είναι η βελτιστοποίηση της ομογενείας διασποράς των νάνο-εγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα, η εξάλειψη δημιουργίας συσσωμάτωσης εξαιτίας των ισχυρών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals καθώς και η επίτευξη δεσμών μεταξύ αυτών και της μήτρας ώστε να ενισχυθούν οι μηχανικές ιδιότητες [46], [47]

Επομένως για την επιτυχημένη διασπορά προτάθηκαν κάποιες τεχνικές ώστε να βελτιώσουν την αλληλεπίδραση μεταξύ μήτρας και εγκλεισμάτων. Αυτό πετυχαίνεται μέσω χημικών τροποποιήσεων είτε των νανοσφληνων είτε της πολυμερικής μήτρας ενώ ακόμα πολλές φορές χρησιμοποιείται μια τρίτη συνιστώσα.

Υπάρχουν τρεις κυρίες τεχνικές ενσωμάτωσης ενίσχυσης σε θερμοπλαστικό πολυμερές και αναφέρονται παρακάτω :

- Η τεχνική ανάμιξης διαλύματος (solution processing)
- Η τεχνική Ανάμιξη τήγματος (melt mixing)
- Η τεχνική Επί τόπου πολυμερισμού (in-situ polymerization)

Συνοπτική περιγραφή αυτών, καθώς και τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζουν φαίνονται παρακάτω.

4.1.1.Ανάμιξη διαλύματος (Solution Processing)

Αποτελεί την πιο κοινή μέθοδο παρασκευής σύνθετων πολυμερούς/CNT. Αρχικά οι νανοσωλήνες διασπείρονται στον κατάλληλο διαλύτη, έχοντα την δυνατότητα να διογκωθούν. Η διασπορά των νανοσωλήνων επιτυγχάνεται με μηχανική ή μαγνητική ανάδευση, με χρήση υπερήχων ή με συνδυασμένη δράση των παραπάνω, έως ότου σχηματιστεί ένα ομογενές αιώρημα. Στη συνέχεια το πολυμερές, προσροφάτε πάνω στα φύλλα που απομακρύνονται μεταξύ τους και οντά εξατμίζεται ο διαλυτής σχηματίζεται ο διαλυτής. Η τεχνική αυτή συνήθως χρησιμοποιείται σε σύνθεση εποξεικής βάσης και η απομάκρυνση του διαλυτή αποτελεί κύριο θέμα.

Πλεονεκτήματα της εν λόγω τεχνικής αποτελεί το χαμηλό ιξώδες σε όλη τη διάρκεια της παρασκευής, γεγονός που διευκολύνει την καλή διασπορά των νανοσωλήνων. Επιπλέον, μπορεί να βρει εφαρμογή τόσο σε θερμοπλαστικές όσο και σε θερμοσκληρυνόμενες μήτρες.[48]

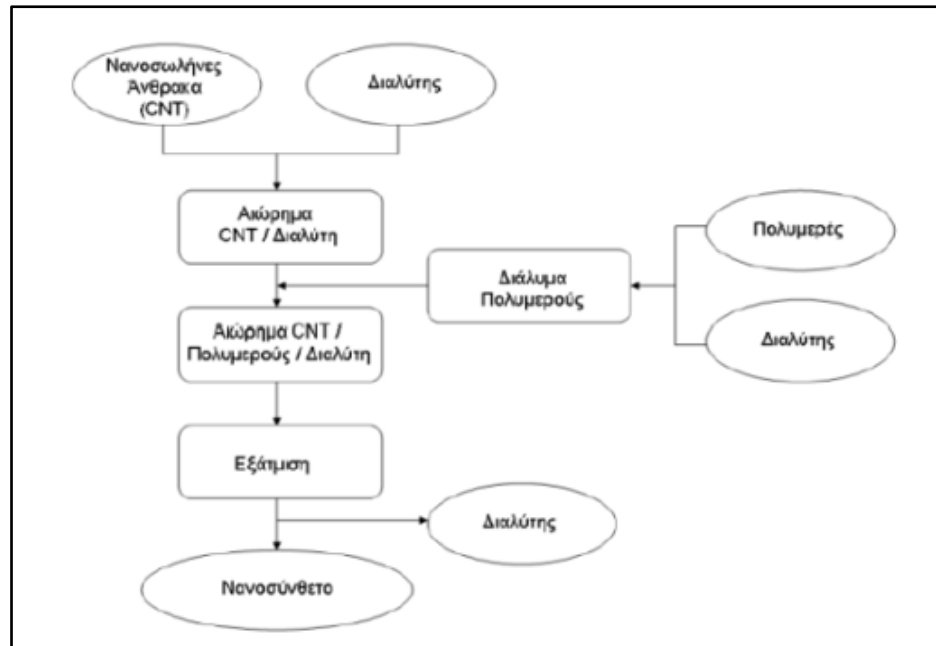


Figure 26 : Διάγραμμα ροής αναμίξεις διαλύματος

4.1.2 Ανάμειξη στο τήγμα (Melt Mixing)

Στην τεχνική της ανάμειξης στο τήγμα το γραφένιο ή τα παράγωγα αναμιγνύονται σε κατάσταση τήγματος χωρίς να χρειάζεται η παρουσία διαλυτή με το πολυμερές χρησιμοποιώντας συμβατικές συσκευές παρασκευής (π.χ. εκβολής, μονάδες χύτευσης πλαστικών, κτλ). το θερμοπλαστικό μαζί με το γραφένιο υποβάλλεται σε μηχανική ανάμιξη σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες . είναι ιδιαίτερος διαδεδομένη εξαιτίας της ταχύτητας και της απλότητας που παρέχει, καθώς και της διαθεσιμότητας του απαιτούμενου εξοπλισμού στη βιομηχανία πλαστικών. Κυρίως εφαρμόζεται σε νανοςύνθετα θερμοπλαστικά.

Επίσης, πλεονεκτεί καθώς είναι απαλλαγμένη από τη χρήση διαλυτών, σε αντίθεση με τις άλλες δύο τεχνικές. Ένα ακόμα πλεονέκτημα είναι ότι η συγκεκριμένη τεχνική δύναται να χρησιμοποιηθεί στην ανακύκλωση συμβατικών μακρό-σύνθετων θερμοπλαστικών υλικών, ελαχιστοποιώντας παράλληλα το κόστος και προστατεύοντας το περιβάλλον. [49]

Το πολυμερές προστίθεται σε ένα θάλαμο μηχανικής ανάδευσης (συνήθως υπό κοκκώδη μορφή) και φτάνει σε κατάσταση τήγματος, αφού αυξάνεται η θερμοκρασία του θαλάμου. Στη συνέχεια, προστίθενται οι νανοσωλήνες είτε υπό μορφή σκόνης είτε ως προ-αναμειγμένοι κόκκοι ενός πολυμερούς. Η διασπορά των CNT επιτυγχάνεται μέσω των διατμητικών δυνάμεων που ασκεί στο τήγμα το σύστημα ανάδευσης (συνήθως δύο περιστρεφόμενοι κοχλίες)

Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το υψηλό ιξώδες, κατά τη διάρκεια της παρασκευής, ειδικά όταν προστίθεται μεγάλη ποσότητα νανοσωλήνων. Το γεγονός αυτό μπορεί να παρακαμφθεί με αύξηση της ταχύτητας ανάμειξης, της θερμοκρασίας καθώς και του χρόνου μείξης.

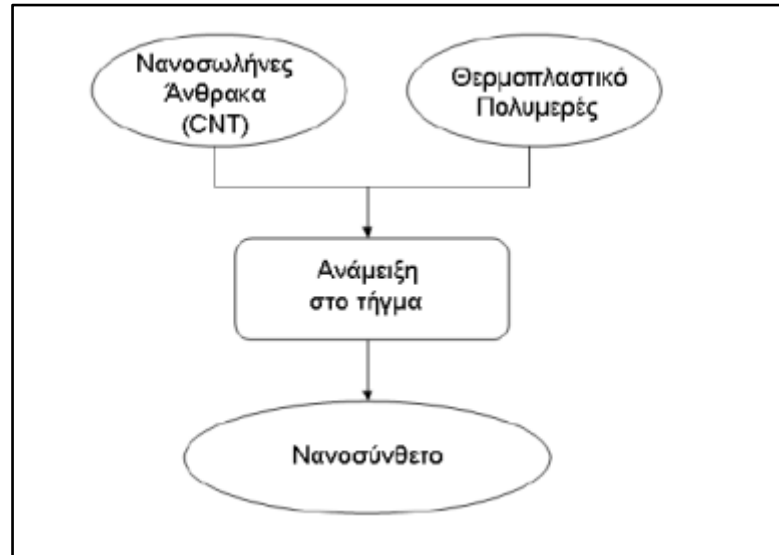


Figure 27: Διάγραμμα ροής αναμίξεις στο τήγμα

4.1.3 Επί τόπου πολυμερισμός (In-Situ Polymerization)

Κατά την διαδικασία αυτή το γραφένιο ή γενικά οι εναλλαγές του γραφενίου διαλύεται πρώτα στο υγρό μονομερές, προσφέροντας παράλληλα ενέργεια στο σύστημα (π.χ. μηχανική ανάδευση, υπέρηχοι, κτλ.) ώστε να σχηματιστεί ένα ομογενές μείγμα. Στη συνέχεια προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα ευκίνητη (σε θερμοπλαστικά), ή μέσου σκλήρυνσης (σε θερμοσκληρυνόμενα), ώστε να πραγματοποιηθεί ο πολυμερισμός ή η σκλήρυνση, αντίστοιχα. Αυτό γίνεται είτε με θέρμανσή είτε με ακτινοβολία.

Κύρια πλεονεκτήματα της διαδικασίας του επί τόπου πολυμερισμού είναι το χαμηλό ιξώδες και οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μήτρας και εγκλεισμάτων, μέσω του σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ αυτών.

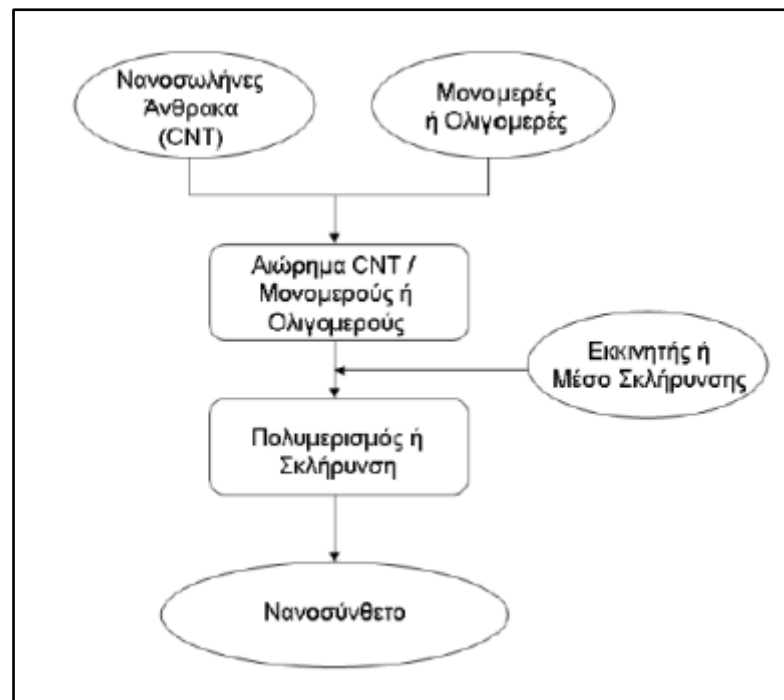


Figure 28: Διάγραμμα ροής επι τόπου πολυμερισμού

4.2 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΞΩΘΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στις βασικές μεθόδους μορφοποίησης θερμοπλαστικών πολυμερών και μεθόδους ανάμιξης & διασποράς ενισχυτικών υλικών, για τη δημιουργία νανουλικών. Οι μέθοδοι αυτές βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στη βιομηχανία, με κυρίαρχη την μορφοποίηση μέσω εξωθητών (extruders) να επικρατεί όλων. Εξώθηση είναι η διαδικασία κατά την οποία ο 'extruder' λιώνει το υλικό δίνοντας της ένα συνεχές προφίλ. Μεγάλη σημασία όπως αναφέραμε και παραπάνω έχει η ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων μέσα στη μήτρα και η μη ύπαρξη συσσωματωμάτων.

Σημαντικοί τρόποι μορφοποίησης είναι

- Εξώθηση (Extrusion)
- Θερμή πίεση (thermoforming & compression molding),

Στη συνέχεια εξηγούνται μέθοδοι και αναλύονται η αρχές λειτουργίας τους.

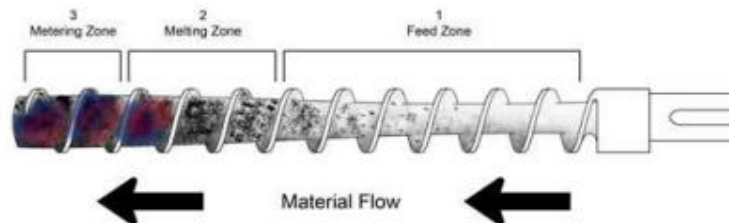


Figure 29 : Άτυπες ζώνες διεργασιών

4.2.1 Μορφοποίηση με Injection Moulding

Extrusion ή στην ελληνική γλώσσα 'Εξώθηση' ονομάζεται η τεχνική μορφοποίησης ενός υλικού κατά το οποίο ωθείται μέσα σε μια οπή συγκεκριμένου μεγέθους και σχήματος, με άμεση ψύξη κατά την έξοδο. Η τεχνική αυτή θα μπορούσε να χαρακτηριστεί και ως θεμέλιο καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βάση και για άλλες διεργασίες μορφοποίησης σύνθετων υλικών. Κατά τη διαδικασία της εξώθησης, η διεργασίες που ακολουθούν είναι απλές αφού το πολυμερές τελικά οδηγείται σε ένα προκαθορισμένο καλούπι με πίεση, το οποίο διαμορφώνει το τελικό σχήμα με άμεση ψύξη. Υπάρχουν τρεις κυρίες διάταξης εξωθητή :

- Εξώθητής με έμβολο
- Εξωθητής με περιστρεφόμενο κοχλία,
- Εξωθητής με δυο κοχλίες (twin-screw extruders), χρησιμοποιείται κυρίως για την μίξη διαφορετικών πολυμερών (compounding)

Συγκεκριμένα, η πρώτη ύλη είναι σε μορφή σφαιριδίων (pellets) ή κόκκων (granules) και διοχετεύεται στον εξωθητή μέσω μιας χοάνης (hopper) χειροκίνητα. Στη συνέχεια, η περιστρεφόμενη κοχλία ή το έμβολο ωθεί και συμπιέζει τους κόκκους μέσα

στο θερμαινόμενο θάλαμο (barrel), όπου λόγω της υψηλής θερμοκρασία το υλικό καθίσταται εξαιρετικά εύπλαστο. Ο θάλαμος συνήθως αναλύεται άτυπα σε τρεις περιοχές, την ζώνη τροφοδοσίας, την ζώνη τήξης και την ζώνη πίεσης και μεταφοράς. Τέλος, καθώς το τηγμα έχει φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία ωθείται από την ζώνη πίεσης μέσα από ένα ακροφύσιο σε καλούπι. Ειδικά διαμορφωμένα καλούπια προσδίδουν την τελική γεωμετρία. Συνήθως τα καλούπια έχουν υποστεί προηγούμενος επεξεργασία σε CNC.

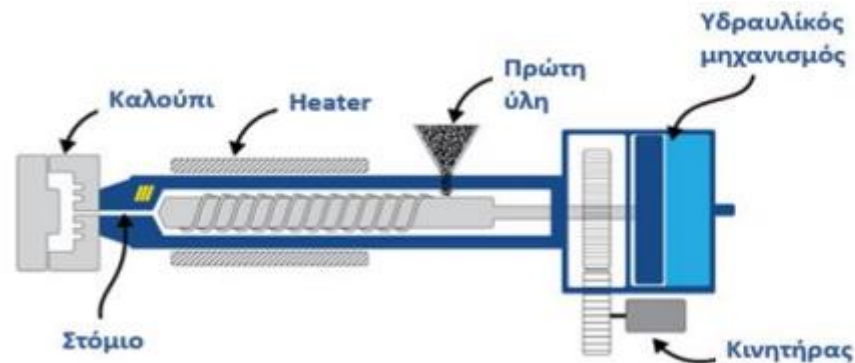


Figure 30: Τεχνική Injection moulding

4.2.2 Μορφοποίηση με Θερμή Πίεση

Στην διαδικασία της θερμής πίεσης, η πρώτη ύλη τοποθετείται μέσα σε ένα καλούπι αρνητικής γεωμετρίας και στην συνέχεια πιέζεται και θερμαίνεται παράλληλα με σκοπό να αποκτήσει το επιθυμητό σχήμα. Η τελική μορφοποίηση του υλικού μπορεί να γίνει είτε μέσω κενού (thermoforming) είτε μέσω κατάλληλου έμβολου (compression molding).

Στην περίπτωση της μορφοποίησης με κενό, το υλικό καλύπτει στην αρνητική γεωμετρία του καλουπιού και θερμαίνεται από αντιστάσεις ώστε να μαλακώσει. Στη συνέχεια μία αντλία κενού συνδεδεμένη με το κάτω μέρος του καλουπιού ενεργοποιείται και υπό πίεση και το ωθεί ώστε εφαρμόσει στο καλούπι. Ως τελευταίο βήμα το θερμοπλαστικό ψύχεται και αποδεσμεύεται από το καλούπι. Στην δεύτερη περίπτωση όπου χρησιμοποιείται κάποιο έμβολο, η ύλη βρίσκεται ως μάζα στο κέντρο του καλουπιού, η οποία απλώνεται με την παροχή πίεσης και θερμότητας σε όλο το καλούπι και λαμβάνει την επιθυμητή μορφή. Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούνται επίσης και για την μορφοποίηση θερμοσκληρυνόμενων ρητινών όπου η θέρμανση είναι απαραίτητη για τον πολυμερισμό του τελικού προϊόντος.

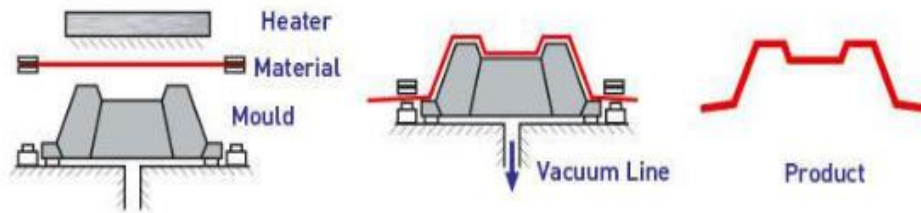


Figure 31 : Τεχνική Vacuum Forming

4.2.3 Ειδικά διαμορφωμένος εξωθητής εργαστηριακής κλίμακας

Στο πλαίσιο της σπουδαστικής εργασίας έγινε προσπάθεια για την παρασκευή δοκιμίων μέσω της διαδικασίας εξώθησης σε καλούπι. Χρησιμοποιήθηκε η εικονιζόμενη εργαστηριακή διάταξη. Στην συγκεκριμένη περίπτωση έγινε χρήση εμπορικών υλικών (Griltex D 1330A) και ενισχυμένων pellets με 13% w.t. MWCNTs



Figure 32: Εργαστηριακή διάταξη για την κατασκευή δοκιμίων μέσω της εξώθησης σε καλούπι

Η διάταξη αποτελείται από ένα πνευματικό έμβολο (μέχρι 8 bar), έναν σωλήνα (barrel) 28mm, έναν υποδοχέα (hopper), το έμβολο 27,8 mm, το καλούπι οπού ανάλογα με την πειραματική διαδικασία αλλάζει η γεωμετρία των δοκιμίων και δυο θερμοκρασιακές ζώνες, (σωλήνα, καλούπι). Όλη διάταξη είναι συνδεδεμένη με κοντρολερ PID ώστε να γίνεται ο απαραίτητος έλεγχος θερμοκρασιών στην διάταξη, μέσω θερμοζευγων. Κατά την πειραματική διαδικασία αρχικά τοποθετήσαμε το υλικό στον φούρνο για αφύγρανση στους 60°C για περίπου μια μέρα. Έπειτα κάναμε προθέρμανση του injection molding και οι θερμοκρασίες στις οποίες λειτούργησε ήταν 180°C στο barrel και 150°C στο καλούπι. Τοποθετήσαμε το υλικό σε μορφή σκόνης στον υποδοχέα. Η πίεση του εμβόλου αυξανόταν σταδιακά μέχρι τα 4 bar και μειωνόταν στα 2 bar μέχρι

την ψύξη του καλουπιού. Τέλος, αφαιρέσαμε το καλούπι και ξεκαλονπώσαμε το δοκίμιο.



Figure 33: Tensile δοκίμια και Θερμικής-Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ

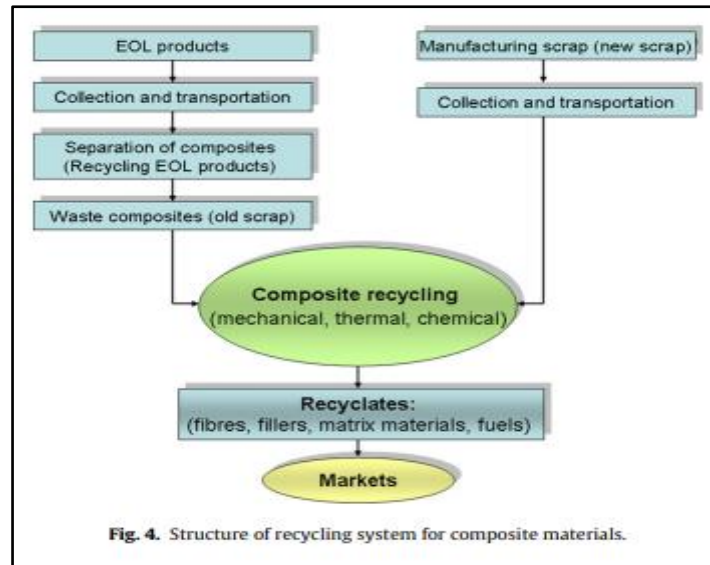
Τα πλεονεκτήματα που παρέχουν τα σύνθετα υλικά, έχουν οδηγήσει πολλούς μηχανικούς στην επιλογή τους, καθώς προσφέρουν μειωμένη ενεργειακή κατανάλωση. Η ζήτηση για διάφορους τύπους σύνθετων υλικών σημείωσε σημαντική αύξηση την τελευταία δεκαετία με πολλές εφαρμογές στην αγορά κυρίως σε αυτοκινητοβιομηχανία και η αεροδιαστημική βιομηχανία. Παράλληλα λόγω των αυξημένων μελλοντικών αναγκών και την ισχυρή περιβαλλοντική νομοθεσία, έχουν αναπτυχθεί και προταθεί ένας αριθμός σημαντικών τεχνολογιών ανακύκλωσης για σύνθετα υλικά τις τελευταίες δεκαετίες. Μια σοβαρή επισκόπηση για θέματα και τεχνολογίες ανακύκλωσης δόθηκε από τους Henshaw et al. [50], [51]

Σήμερα ανακυκλώνονται κυρίως μέταλλα, γυαλί, θερμικά πλαστικά και το χάρτινα υλικά ωστόσο για τα σύνθετα υλικά δεν έχουμε ακόμα τα επιθήματα εργαλεία και την απαιτούμενη τεχνογνωσία για να εξασφαλίσουμε την ανακύκλωσή τους.

Τα θερμοπλαστικά σύνθετα υλικά αναπτύσσονται αρκετά τα τελευταία χρόνια και έρευνες έχουν δείξει ότι είναι πολύ πιο εύκολο να ανακυκλωθούν σε σχέση με τα θερμοσκληρυνόμενα. Παρόλο που τα θερμοπλαστικά έχουν ένα αρκετά μικρότερη εφαρμογή στην αγορά σε σχέση με τα θερμοσκληρυνόμενα σύνθετα, τα χαρακτηριστικά όπως ανθεκτικότητα και αντοχή από χημικές ουσίες και γρήγορη επεξεργασία τα κάνει ελκυστικά. Επιπλέον χαρακτηριστικό είναι εξαιτίας της ικανότητάς τους να αναδιαμορφώνονται κατά τη θέρμανση τα χαρακτηρίζει ως ανακυκλώσιμα καθώς μπορούν να ανακυκλωθούν και να δημιουργήσουν και πάλι με αυτόν τον τρόπο, υλικά υψηλής αξίας και ποιότητας.

Ένα θετικό για την για την επιστήμη αλλά και για την επιβίωση μας είναι ότι οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί γίνονται όλο και πιο αυστηροί και απαιτούν διεργασίες ανακυκλώσεις σε μεγάλες βιομηχανικές παράγωγες. Τα απόβλητα των σύνθετων υλικών στο τέλος του κύκλου ζωής τους αποτελούν μια πρόκληση, καθώς τα θερμοσκληρυνόμενα δεν μπορούν ουσιαστικά να ανακυκλωθούν και δεν είναι βιοαποδομήσιμα στη φύση. Αυτό όπως είναι λογικό οδηγεί σε μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα.

Στη συνέχεια ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή τεχνικών ανακύκλωσης για σύνθετα θερμοπλαστικά υλικά. Ένας γενικός κανόνας για την ανακύκλωση είναι ότι κάθε διαδικασία ανακύκλωσης περιλαμβάνει μια αλυσίδα λειτουργιών που εξαρτάται η μία από την άλλη. Μια αποτυχία σε οποιοδήποτε βήμα αυτής της αλυσίδας ανακύκλωσης συνεπάγεται με διπλή καταστροφή προς το περιβάλλον. Παρακάτω ακολουθεί η εικόνα με της επι μέρους λειτουργίες.



Σημαντικό πρόβλημα στην ανακύκλωση των θερμοπλαστικών είναι το υψηλό ιξώδες που εμφανίζεται κατά την αποδόμηση των υλικών με αποτελέσματα να δαπανείται αρκετή ενέργεια και χρόνος. Λόγο του υψηλού κόστους χρησιμοποιήθηκαν ακριβά εργαλεία δημιουργώντας σε πολλούς τομείς εφαρμογής σημαντικά εμπόδια. Παρόλα αυτά υπάρχει εξέλιξη στα σύνθετα υλικά θερμοπλαστικής-μήτρας με τη χρήση νέας γενιάς θερμοπλαστικών που μπορούν να υποστούν επεξεργασία σε υγρό περιβάλλον διατηρώντας χαμηλό ιξώδες. Η πιθανή υγρή χύτευση θερμοπλαστικών στον σχηματισμό σύνθετων υλικών θα φέρει νέα ώθηση για περισσότερες εμπορικές εφαρμογές και ανάπτυξη της αγοράς, με την μελλοντική χρήση σύνθετων υλικών θερμοπλαστικής-μήτρας θα ενισχύσει σίγουρα την ανακυκλωσιμότητα των σύνθετων υλικών.[52]

Table 8 :Μέθοδοι Ανακύκλωσης Θερμοπλαστικών για μελλοντική ερευνά

Thermoplastic composite		
Recycling methods	Technology features	Status of the technology
Remelting & remoulding	1)No separation of matrix from the fibre 2)Regrinding/compression or injection moulding /extrusion compression moulding 3)Fibre breakage – property degradation	More studied for the manufacturing or process scrap.
Chemical recycling	1)Dissolution of matrix 2)Fibre breakage – property degradation	Not much studied
Thermal processing	1)Combustion or incineration for energy recovery (option for old scrap)	Not much studied or published

5.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

5.1.1 Μηχανική ανακύκλωση (Mechanical Recycling)

Η διαδικασία μηχανικής ανακύκλωσης ξεκινάει με τον στραγγαλισμό και την θρυμματίσει του των σύνθετων απορριμμάτων με χαμηλή ταχύτητα κοπής. Έπειτα στο ακολουθεί το δεύτερο στάδιο κοπής όπου το μέγεθος μειώνεται περαιτέρω, μέσω ενός μύλου άλεσης, σε υψηλές ταχύτητες, για λεπτή λείανση. Στη συνέχεια, τα λεπτά σωματίδια των αποβλήτων σύνθετων υλικών διαχωρίζονται με την βοήθεια κόσκινων και ταξινομούνται σε κατηγορίες. Στην συνέχεια ακολουθεί η θέρμανση αυτών και τέλος η εξώθηση του τάγματος σε ίνες, μέσω ειδικού μηχανήματος. Η διαδικασία αυτή κυρίως γίνεται σε θερμοπλαστικά, καθώς σε θερμοσκληρυνόμενα υλικά παρουσιάζετε μετά την αναδιαμόρφωση δραματική υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων της, καθιστώντας το άχρηστο για εφαρμογές.[53]

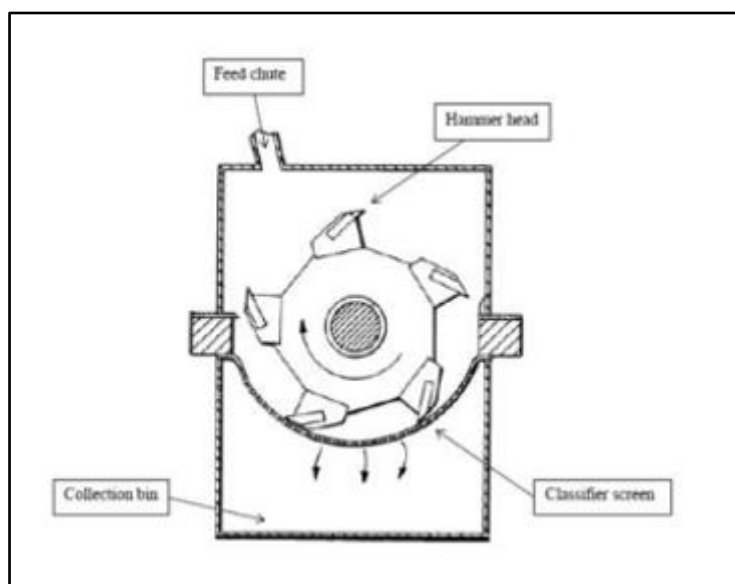


Figure 34 : Σχηματική αναπαράσταση της μηχανής Wittman για μηχανική ανακύκλωση

5.1.2 Πυρόλυση (Pyrolysis)

Πυρόλυση ονομάζεται η θερμική αποσύνθεση πολυμερών ή αποπολυμερισμός σε υψηλές θερμοκρασίες περίπου 300 - 800°C χωρίς οξυγόνο, επιτρέποντας την ανάκτηση μακρών ινών. Συνήθως χρησιμοποιείται για την επεξεργασία πολυμερών και σύνθετων πολυμερική μήτρας. Η θερμοκρασίας και ο χρόνος παραμονής στο θάλαμο πυρόλυσης είναι εξαιρετικά σημαντικός για τον πλήρη θερμική αποσύνθεση των ανακτημένων ινών.[54]

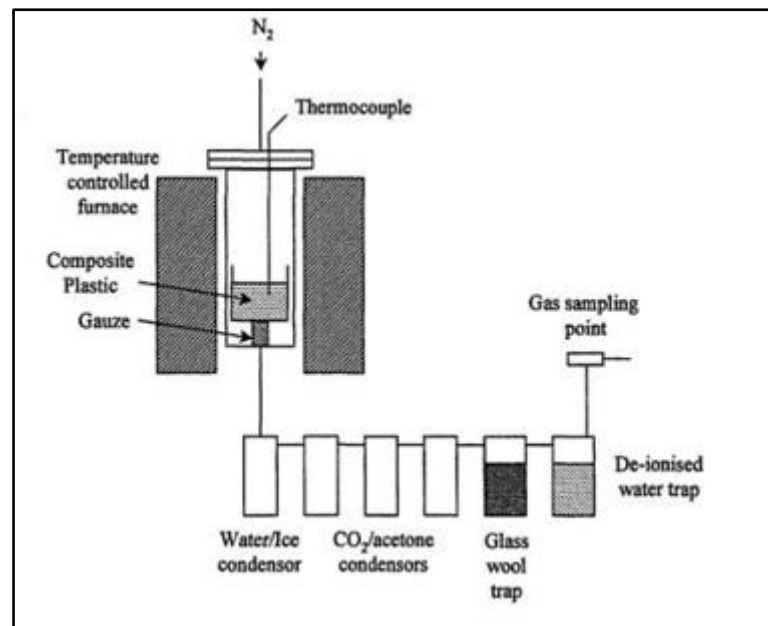


Figure 35: Σχηματικό διάγραμμα του αντιδραστήρα πυρόλυσης και του συστήματος συμπύκνωσης.[54]

6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

6.1 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Καθώς τα περισσότερα υλικά που χρησιμοποιούμε στην καθημερινή ζωή υποβάλλονται σε διάφορες μηχανικές φορτίσεις είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε την μηχανικές ιδιότητές τους και την χρησιμότητάς τους. Ένα από το πιο σημαντικά πειράματα για τον προσδιορισμό ιδιοτήτων ενός υλικό είναι το πείραμα του μόνο αξονικού εφελκυσμού. Αναφερόμενοι στην μηχανική συμπεριφορά των υλικών στη ουσία εξετάζουμε την σχέση που συνδέει το φορτίο που εφαρμόζεται και τη απόκρισής τους ως προς την παραμόρφωσης που δέχεται το υλικό και την γραφική καμπύλη προσδιορισμού της τάσης – παραμόρφωσης. Τέτοιες ιδιότητες είναι η αντοχή του υλικό, , το μέτρο ελαστικότητας, η παραμόρφωση και η δυσκαμψία τους. Καθοριστικό ρολό στην μηχανική συμπεριφορά ενός δοκίμιο έχει η γεωμετρία, οι διαστάσεις και σιγουρά οι ιδιότητες των επι μερών υλικών.

Σε αυτήν την εργασία θα εξετάσουμε την συμπεριφορά των νανοσυνθετων υλικών που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Τα διαφορά δοκίμια απαρτίζονται από ίδια χαρακτηριστικά (διαστάσεις). Σκοπός του πειράματος είναι ο προσδιορισμός και η σύγκριση των αποτελεσμάτων των διάφορων υλικών, προσδιορίζοντας ποια είναι η βέλτιστη ενίσχυση (%w.t.) αλλά και να προσομοιάσουν όσο το περισσότερο πραγματικές συνθήκες. Τα πειράματα εφελκυσμού πραγματοποιηθήκαν βάσει το πρότυπο ISO 527-1 & 2. Σύμφωνα με αυτό, το δοκίμιο εκτείνεται κατά μήκος του κυρίου διαμήκη άξονά του με σταθερή ταχύτητα έως ότου επέλθει θραύση. Στην παρούσα εργασία, οι δοκιμές πραγματοποιηθήκαν στην σερβοϋδραυλική μηχανή εφελκυσμού με όνομα INSTRON 8872 και έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου.



Figure 36 : Σερβοϋδραυλική μηχανή εφελκυσμού INSTRON 8872

Όπως αναγράφεται και στο εργαστηριακό οδηγό, η μηχανική τάση ορίζεται από την Εξίσωση (1). Ο υπολογισμός των τάσεων γίνεται με βάση την πραγματική διάσταση του κάθε δοκιμίου. Οι μονάδες της τάσης για το σύστημα μονάδων S.I. είναι τα MPa. Συγκεκριμένα:

$$\sigma = F/A \quad (1)$$

Οπού,

- σ η τάση εφελκυσμού, (σε MPa)
- F η μετρούμενη δύναμη που ασκείται (σε N)
- A η αρχική επιφάνεια του δοκιμίου, (σε mm²)

Για τον υπολογισμό της μηχανικής παραμόρφωσης χρησιμοποιήσαμε την Εξίσωση (2). Η μηχανική παραμόρφωση είναι αδιάστατο μέγεθος και πολλές φορές προτιμάται να εκφράζεται επί τοις εκατό.

$$\varepsilon = \Delta L_0 / L_0 \quad (2)$$

Οπού,

- ε , η τιμή της παραμόρφωσης,
- L_0 το μήκος του δοκιμίου, σε mm
- ΔL_0 η αύξηση του αρχικού μήκους L_0 , σε mm.

Το Μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο Young έχει μονάδες που μετρούνται συνήθως σε GPa. Σύμφωνα με τον εργαστηριακό οδηγό το E μπορεί να βρεθεί είτε από την μαθηματική Εξίσωση (3) είτε από γραμμική παρεμβολή στα διαγράμματα τάσης - παραμόρφωσης που ελήφθησαν.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3)$$

Οπού,

- E το μέτρο ελαστικότητας, σε MPa
- σ_1 η τάση σε MPa, μετρούμενη στην τιμή παραμόρφωσης $\varepsilon_1 = 0,0005$
- σ_2 η τάση σε MPa, μετρούμενη στην τιμή παραμόρφωσης $\varepsilon_2 = 0,0025$

Όταν η σχέση μεταξύ τάσης-παραμόρφωσης παύει να είναι γραμμική, τότε συνήθως έχουμε πλαστική παραμόρφωση του υλικού, δηλαδή η παραμόρφωση είναι μη αντιστρεπτή. Τυπικό διάγραμμα σ - ϵ όπου διακρίνονται η ελαστική και η πλαστική περιοχή.

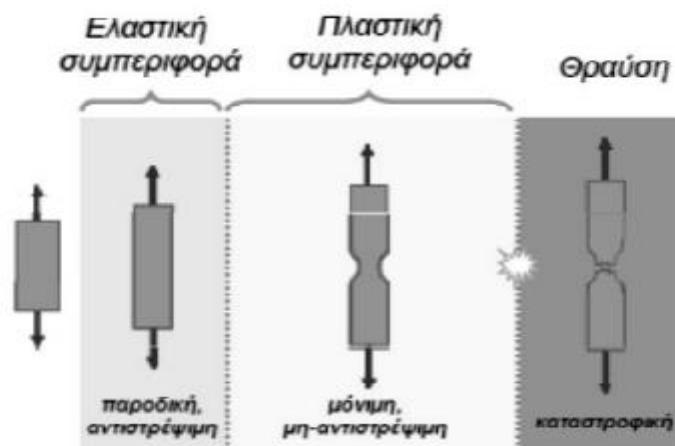
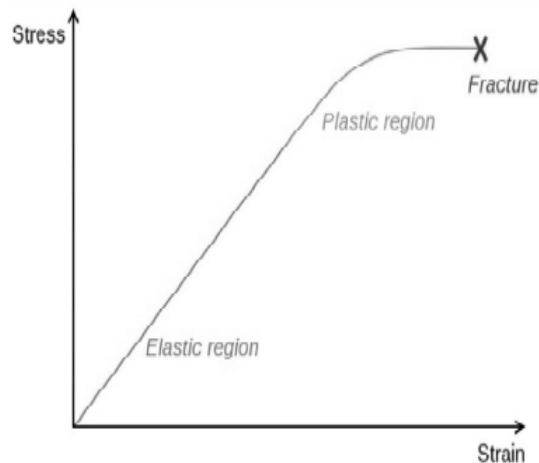


Figure 37: Σχηματική αναπαράσταση της συμπεριφοράς του δοκιμίου κατά τον εφελκυσμό

Έπειτα από βιβλιογραφική αναζήτηση σχετικά με τα πειράματα εφελκυσμού και των ιδιοτήτων των νάνο ενισχυμένων πολυμερών προέκυψαν σημαντικά αποτελέσματα. Λαμβάνοντας υπόψιν την παρουσία των γραφικών νάνο σωματιδίων στο εσωτερικό των πολυμερών πρέπει να σημειωθεί ότι μερικές οι παρουσίες των εγκλεισμάτων δεν επιδρά πάντοτε θετικά στις ιδιότητες. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, οι περιεκτικότητες, η διασπορά, η δημιουργία συσσωματωμάτων, οι

συνθήκες αναμίξεις, η επιλογή της μήτρας και οι ποιότητα διεπιφάνειας μεταξύ της μήτρας και τις ενίσχυσης κατέχουν καθοριστικό ρολό.

Όπως αναφέρεται το μέτρο ελαστικότητας E ενός ενισχυμένου πολυμερούς με νάνο σωματίδια εξαρτάται σε μεγαλύτερο βαθμό από το μέτρο ελαστικότητας των υλικών που το αποτελούν. Παράλληλα συχνά ενώ το μετρό ελαστικότητας αυξάνεται σημαντικά, η αντοχή του υλικού σε εφελκυσμό μπορεί να υποβαθμίζεται και αυτό οφείλεται κυρίως στην δημιουργία συσσωματωμάτων.

6.1.1 State of the Art

Η εργασία των G.V. Seretis, D.E. Manolakos [55] είχε σκοπό την μελέτη της επίδρασης των νανοδομών γραφενίου (Graphene nanoplatelets - GNPs) στις μηχανικές ιδιότητες της μήτρας πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE). Αρχικά παρασκεύασαν νανοσύνθετα με τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες GNPs (1% w.t., 2% w.t. και 3% w.t.) και στη συνέχεια πραγματοποίησαν μηχανικές δοκιμές εφελκυσμού, κάμψης τριών σημείων καθώς και σκληρομέτρηση. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τους, η διασπορά των νανοδομών γραφενίου μέσα στην πολυαιθυλενική μήτρα ήταν πολύ ικανοποιητική και χωρίς ιδιαίτερες ατέλειες. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση των GNPs με περιεκτικότητα 1% w.t., παρατηρήθηκε η ύπαρξη μικρών, αραιών συσσωματωμάτων. Ωστόσο όσο αυξανόταν το ποσοστό γραφενίου στο σύνθετο υλικό, παρατηρήθηκαν μεγαλύτερων διαστάσεων συσσωματώματα, τα οποία αναμένονταν να λειτουργήσουν ως περιοχές συσσώρευσης τάσεων και έναρξης αστοχιών. Επιπλέον παρατηρήθηκε αύξηση της μέγιστης τάσης για προσθήκη GNPs έως 2% w.t., με τη μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται σε περιεκτικότητα GNPs 1% w.t. (Flexural Stress = 40 MPa από 26 MPa που καταγράφηκε για καθαρό HDPE) ενώ αντίθετα, κατά την προσθήκη GNPs 3% w.t. παρατηρήθηκαν χαμηλότερες τιμές συγκριτικά με το καθαρό γραφένιο. Τα αποτελέσματα της σκληρομέτρησης έδειξαν ότι η προσθήκη GNPs στη μήτρα πολυαιθυλενίου έχει θετική επίδραση στην σκληρότητα του υλικού, καθώς όσο αυξανόταν το ποσοστό των GNPs υπήρχε αντίστοιχη βελτίωση των δεικτών σκληρότητας. Συμπερασματικά, κατέληξαν ότι η βέλτιστη περιοχή μελέτης βρίσκεται κοντά στο 1% w.t. GNPs.

Συνεχίζοντας, στην έρευνα των A.U. Chaudhry και Sunil P. Lonkar [56] κατασκευάστηκαν νανοσύνθετα με περιεκτικότητες 10, 20, 40 % w.t. σε GNPs. Μετά τις δοκιμές, παρατηρήθηκε αύξηση του Μέτρου Ελαστικότητας και βελτίωση της θερμικής σταθερότητας, σε σύγκριση με το καθαρό HDPE, ενώ ο βαθμός κρυσταλλικότητας και η θερμοκρασία τήξης (T_m) μειώθηκαν. Η ανάλυση SEM έδειξε ότι το GNP κατανεμήθηκε ομοιόμορφα στα σύνθετα υλικά χωρίς να χρειαστεί την χρήση συμβατοποιητή. Με την προσθήκη GNPs, το Μέτρο Ελαστικότητας και οι ιδιότητες του αυξήθηκαν σταδιακά. Αξιοσημείωτη ήταν η παρατήρηση στα 40% w.t. GNPs, όπου ο συντελεστής αυξήθηκε στα 1330 Mpa (δηλαδή κατά 61,9 %) ενώ οι

μηχανικές ιδιότητες στα 26 MPa (δηλαδή κατά 23,8% σε σύγκριση με το καθαρό πολυαιθυλένιο).

Η E.Tarani και I.Chrysafi [57] μελέτησαν την επίδραση του μεγέθους (διάμετρος) μαζί με την περιεκτικότητα των πολυστρωματικών γραφενίων στις μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών πολυαιθυλενίων υψηλής πυκνότητας HDPE. Στην έρευνα, παρασκευάστηκαν μια σειρά από νανοσύνθετα ενισχυμένα με διαφορετικά μεγέθη GNPs με διαμέτρους 5, 15 και 25 μm , σε διαφορετικές περιεκτικότητες από 0,5 έως 5% w.t (0.5, 1, 2.5, 3, και 5% w.t. από GNPs). Το μέγεθος (filler aspect ratio) και η περιεκτικότητα σε γραφένιο είναι από τα βασικά χαρακτηριστικά που επηρέασαν την ακαμψία και την αντοχή του νανοσυνθετων στις μετρήσεις. Η μελέτη της ευθραυστότητας των συνθέτων έδειξε ότι έπειτα από κάποια ενίσχυση της περιεκτικότητας σε GNP το δοκίμιο μεταβαίνει από όλκιμη σε εύθραυστη συμπεριφορά. Ενώ παράλληλα διαπιστώθηκε ότι η wrinkled δομή του γραφενίου μπορεί να βελτιώσει την αντοχή του σύνθετου σε εφελκυσμό, καθώς αυτό δρα ως φράγμα διάδοσης ρωγμών και βελτιώνει την μηχανική τους συμπεριφορά. Ξεκινώντας από τα σύνθετα της κατηγορίας με 2,5 %w.t. GNPs με M5, M15, M25, διαπιστώθηκε ότι δεν υπάρχει σχηματισμός μεγάλων συσσωματωμάτων παρουσιάζουν καλή διασπορά και μεγαλύτερο ενδιαφέρον λόγω καλύτερης συμπεριφοράς σε σχέση με GNPs μικρών διαστάσεων. Αντίθετα, τα δείγματα με ποσοστό μεγάλο από 5%w.t. GNPs σχηματίζουν μεγάλα συσσωματώματα και προκαλούν μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων. Ολοκληρώνοντας τις δοκιμές εφελκυσμού μελετήσαν τις μηχανικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα οι τιμές της εφελκυστική τάσης και των συντελεστών Young των νανοσύνθετων. Για τα νανοσύνθετα HDPE/M5, HDPE/M15 και HDPE/M25 που είναι ‘γεμάτα’ με 1% w.t. GNP, σε σύγκριση με το καθαρό HDPE, το Μετρό Ελαστικότητας αυξάνονται περίπου κατά 5%, 23% και 27% αντίστοιχα. Ομοίως, αυξάνοντας την περιεκτικότητα του GNPs κατά 5% w.t. το Μετρό Ελαστικότητας των νανοσύνθετων παρουσίασαν σημαντική αύξηση, περίπου κατά 100%, 55% και 65%, αντίστοιχα. Αξιοσημείωτη αναφορά πρέπει να γίνει για τα νανοσύνθετα HDPE/M25 οπου έχουν τις υψηλότερες τιμές αυτές Μέτρου Ελαστικότητας και της τάσης εφελκυσμού από αυτές των καθαρών νανοσύνθετων HDPE, HDPE/M5, HDPE/M15 για ίδιες περιεκτικότητες σε GNP έως και 3 %w.t ενίσχυση. Στη συνέχεια παρατηρήθηκε μείωση στις τιμές μέγιστης παραμορφώσεις στο σημείο θραύσης (elongation at break) με αύξηση της περιεκτικότητας των fillers. Τα νανοσύνθετα-HDPE γίνονται σημαντικός πιο άκαμπτα, αφού έχουν πολύ μικρή πλαστική επιφάνεια σε μεγαλύτερα ποσοστά fillers. Από την άλλη, η τάση εφελκυσμού κατά την θραύση για όλα τα νανοσύνθετα HDPE/GNP φαίνεται να μειώνεται λόγω της χαμηλής δια-επιφανειακής πρόσφυσης μεταξύ του πολυμερούς και του πληρωτικού, δηλαδή το υλικό φαίνεται να αρχίζει να χάνει τη σκληρότητά του σταδιακά.

Οι K. Kalaitzidou et al. [58] στην προσπάθεια τους να ενισχύσουν με 3% w.t. πολυστρωματικό γραφένιο (GNPs), το εσωτερικό θερμοπλαστικού υλικού έδειξαν ότι το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται κατά 38% με τη χρήση υπερηχητικών μεθόδων. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι το νανοενισχυμένο πολυμερές με 5%wt. GNPs παρουσίασε πολύ καλύτερη αντοχή σε κάμψη, αυξημένη κατά 36%. Τέλος,

διαπίστωσαν ότι αυξανόμενη της περιεκτικότητας των GNPs στο εσωτερικό του πολυμερούς αυξάνουν και οι ιδιότητες κάμψης του υλικού.

Τέλος οι Numan Salah, Abdulrahman Muhammadd [59] παρασκεύασαν νανοενισχυμένα πολυμερή θερμοπλαστικής μήτρας με νανοσωληνες άνθρακα CNTs). Ως λύση στο πρόβλημα του κόστους ,προτείνουν την χρήση καλλιεργημένων CNTs σε πετρέλαιο και στερεά απόβλητά, τεφρά. Ως φάση ενίσχυσης χρησιμοποίησαν CNTs κατά βάρος περιεκτικότητες: 1, 2, 3, και 5% ενώ χρησιμοποίησαν 'ξύλο' ως διαλυτή για ομοιόμορφη διασπορά. Βάσει αποτελεσμάτων παρατηρήθηκαν βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες , κυρίως όμως σε 1, 2 %w.t. Η μέγιστη αύξηση βρέθηκε σε περιεκτικότητες 2% w.t., 20% και 38% ,στην αντοχή σε εφελκυσμό και στο μέτρο ελαστικότητας αντίστοιχα.

Table 9 : Βάση βιβλιογραφίας η αύξηση των ιδιοτήτων των ενισχυμένων πολυμερών

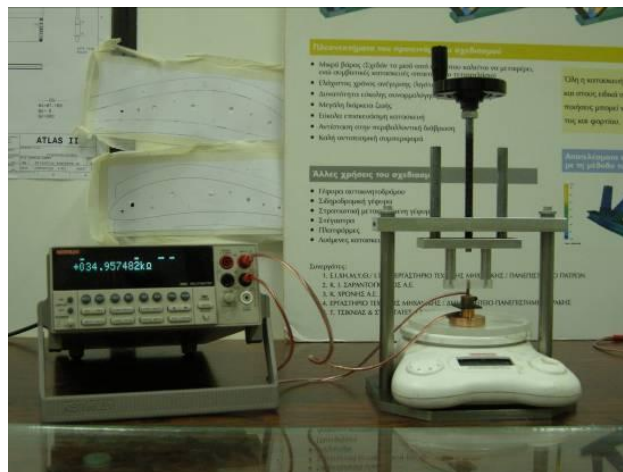
TENSILE PROPERTIES					
Ref	Author	Matrix	Content Filler (%)	Young Modulus Increase (%)	Strength Increase (%)
[56]	A.U. Chaudhry et. al.	HDPE	10% w.t. GNPs 20% w.t. GNPs 40% w.t. GNPs	13.60% 56.60% 61.90%	9.50% 19% 23.80%
[58]	Kalaitzidou. K et. al	PP	1% GNPs com 1% w.t. GNPs 2% w.t. GNPs	26.40% 25.30% 38%	8.10% 7.10% 20%
[59]	N. Salah et al.	PE	1 % CNTs com 1% w.t. CNTs 2% w.t. CNTs	26.20% 25.30% 38.20%	8.10% 11.60% 20.60%
[60]	P. Memou et. al	Griltex	10% w.t MWCNTs 13% w.t MWCNTs	93% 89%	48% 53%
[55]	G.V. Seretis, et. al.	HDPE	1% w.t. GNPs	-	0.53%
[57]	E. Tarani, et. al.	HDPE	M5, 1% w.t. M15, 1% w.t. M25, 1% w.t. M5, 5% w.t. M15, 5% w.t. M25, 5% w.t.	5%, 0.23 0.27 100%, 0.55 65%,	- - - - - -

6.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Πειραματική διάταξη

Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες του γραφενίου είναι η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητά του. Λόγο ότι τα θερμοπλαστικά υλικά έχουν μηδενική αγωγιμότητα, σωματίδια γραφενίου χρησιμοποιούνται ως έγκλεισμα στο εσωτερικό ενός πολυμερούς, βελτιώνοντας σημαντικά την ηλεκτρική του αγωγιμότητα του νάνο συνθέτου. Στόχος αυτών, είναι ο προσδιορισμός και η σύγκριση αυτών των βελτιώσεων σε σχέση με τα καθαρά θερμοπλαστικά υλικά αλλά και η δυνατότητα εκμετάλλευσης αυτών των ιδιοτήτων.

Για τις μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε ένα ψηφιακό πολύμετρο με όνομα “Keithley DMM 2002”. Το πολυήμερο αυτό χρησιμοποιεί συνεχή διέλευση του ρεύματος και επιτρέπει την δημιουργία ενός κλειστού κυκλώματος συνεχούς ρεύματος DC χρησιμοποιώντας ως αντίσταση το ίδιο το δοκίμιο.



Οι μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δοκιμίων πραγματοποιήθηκαν στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα, εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα περνάει μέσα από κάποιο υλικό. Χαρακτηρίζεται ως το αντίστροφο μέγεθος της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης ενός υλικού. Στην έξοδο του πολύμετρου καταγράφεται η ωμική αντίσταση R του δοκιμίου η τιμή της οποίας στην συνέχεια χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης του υλικού ρ σύμφωνα με την παρακάτω Εξ.(4). Ο υπολογισμός της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης ρ γίνεται με την χρήση του τύπου:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} \quad (4)$$

οπού,

- ρ η ηλεκτρική αγωγιμότητα, σε S/m
- L η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, σε m
- R η μετρούμενη ηλεκτρική αντίσταση, σε Ω
- A η μετρούμενη επιφάνεια, σε m^2

Οι μετρήσεις των δοκιμίων έγιναν και στις δυο πλευρές από κάθε δοκίμιο για τον καλύτερο χαρακτηρισμό τους. Οι διαστάσεις των δοκιμίων αυτών ήταν 25x25x5 (mm) και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν ως προς το πάχος του δοκιμίου.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η διασπορά των εγκλεισμάτων στο εσωτερικό του μιας θερμοπλαστικής μήτρα και η ορθή ανάμειξη επηρεάζουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός συνθέτου. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα πολυμερικών συνθέτων επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα αγωγίμης φάσης όπως είναι λογικό, υποβαθμίζοντας όμως άλλες ιδιότητες σε μεγάλες προσθήκες [61]–[64]. Σύμφωνα με τις περισσότερες έρευνες, έχει αποδειχτεί ότι για χαμηλές τιμές περιεκτικότητας % w.t. γραφενίου, η ηλεκτρική αγωγιμότητα παραμένει στα ίδια περίπου επίπεδα με αυτή ενός μη αγωγίμου υλικού. Με την αύξηση της, όμως επιτυγχάνεται σταδιακή αύξηση της αγωγιμότητας.

Κρίσιμη περιεκτικότητα ή κατώφλι αγωγιμότητας (Percolation Threshold) χαρακτηρίζεται η παράμετρος που ορίζει τη μετάβαση της συμπεριφοράς του υλικού από μονωτή σε αγωγό. Σύμφωνα με την Θεωρία της Δικτύωσης - Διήθησης (Percolation Theory), με την εμφάνιση της κρίσιμης περιεκτικότητας του εγκλείσματος δημιουργείται στο σύνθετο υλικό ένα ‘μονοπάτι’ ή διαδρομή μέσω του οποίου το ρεύμα μπορεί να διέλθει και να χαρακτηριστεί ως αγωγίμο. [65], [66]

Έχει παρατηρηθεί ότι επιλέγεται χρήση νανοσωματιδίων με υψηλό λόγο διαστάσεων (Aspect Ratio) προκειμένου το υλικό να μεταβεί σε αγωγίμο πιο γρηγορά και το ρέμα να ρέει πιο ομαλά στο εσωτερικό του υλικού [67], [68]. Επιπλέον μια

ακόμη παράμετρος που φαίνεται να βελτιώνει σημαντικά την ηλεκτρικής αγωγιμότητα του υλικού είναι ο βαθμός αποφλοΐωσης (Degree of Exfoliation) των γραφιτικών νάνο-σωματιδίων. Ο αριθμός των γραφιτικών επιπέδων που διαθέτουν τα νάνο-σωματίδια. Καλύτερή επιρροή εμφανίζει το μονοστρωματικό γραφένιο συγκριτικά με τα υπόλοιπα νάνο-σωματίδια γραφενίου ωστόσο η χρήση του είναι ασύμφορη. Επομένως οι ερευνητές έχουν εστιάσει στα ολιγοστρωματικά ή πολυστρωματικά γραφιτικά νάνο-σωματίδια. [69]

6.2.1 State of the Art

Συνεχίζοντας στην έρευνα των A.U. Chaudhry και Sunil P. Lonkar [56] τα αποτελέσματα της ηλεκτρικής αντίστασης έδειξαν μεγάλη μείωση αντίστασης σε όλα τα νανοςύνθετα. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση στα νανοςύνθετα, με περιεκτικότητες 10, 20% w.t. GNPs να έχουν $5,7 \times 10^{10}$ και $8,7 \times 10^{06}$ αντίστοιχα και με αποκορύφωμα στην περιεκτικότητά 40 % w.t. GNPs όπου η υπήρξε μείωση από $1,6 \times 10^{14}$ Ω-cm για καθαρό HDPE σε $3,0 \times 10^{04}$ Ω-cm.

Οι Xian Jiang, Lawrence T. Drza [70] περιέγραψαν σε βάθος την επίδραση της ηλεκτρικής αντίστασης σε νανοςύνθετα με GNP-15 (διάμετρο περίπου 15 μm και πάχος 10 nm) και GNP-1 (διάμετρο περίπου 1 μm και πάχος 10 nm) σε διάφορες ποσότητες στην μήτρα του υλικού. Συγκεκριμένα μελέτησαν την ηλεκτρική ‘In-Plane’ (flow direction) και ‘Through-Plane’ (thickness direction) συμπεριφορά των νανοςύνθετων HDPE/GNP. Για την ηλεκτρική in-plane (flow direction), φάνηκε ότι μεταξύ 10% και 15% vol της περιεκτικότητας σε GNP για τα νανοςύνθετα HDPE/GNP-1 και HDPE/GNP-15 υπήρξε μεγάλη μείωση στην ειδική αντίσταση, ορίζοντας αυτό το εύρος περιεκτικότητας ως όριο διήθησης. Σε συγκέντρωση 15% vol και πάνω, τα νανοςύνθετα HDPE/GNP-15 παρουσίασαν χαμηλότερη ηλεκτρική αντίσταση από τα δείγματα HDPE/GNP-1, πράγμα που τους οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα νανοςύνθετα HDPE/GNP-15 είναι περισσότερα ηλεκτρικά αγωγιμα. Στην περίπτωση της through-plane (αντίστασης) με ίδια φόρτωση GNP, τα δείγματα HDPE/GNP-1 εμφανίζουν ελαφρώς χαμηλότερη ηλεκτρική ειδική αντίσταση, η οποία οφείλεται στη δομή των αιμοπεταλίων των σωματιδίων GNP. Σχετικά με την ηλεκτρική αγωγιμότητα εξέφρασαν το συμπέρασμα πως ιδιαίτερη σημασία για την αγωγιμότητα έχει η μέθοδος κατασκευής και οι συνθήκες επεξεργασίας των σύνθετων υλικών, επειδή μπορούν να επηρεάσουν τον προσανατολισμό, τη διασπορά και την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων των αγωγίμων πληρωτικών εντός της πολυμερούς μήτρας.

Οι You Zeng και Guixia Lu [71] ετοιμάσανε σύνθετα υλικά υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (HDPE) ενισχυμένα με νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs)

χρησιμοποιώντας συμβατικές μεθόδους ανάμειξης τήγματος (melt mixing). Συγκεκριμένα προσπάθησαν να συγκρίνουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες ενός θερμίστορ που βασίζεται σε CNT με έναν εμπορικό θερμίστορ HDPE με πλήρωση μαύρου άνθρακα (CB). Αρχικά τα δοκίμια τους δεν εμφάνισαν συσσωμάτωση CNTs, υποδηλώνοντας μια ομοιομορφία. Τα αποτελέσματα τους έδειξαν ότι η παρουσία CNTs παρουσιάζουν δραστική μείωση στην ηλεκτρική ειδική αντίσταση, κυρίως μετά από επιπλέον προσθήκη 4 % w.t. CNTs. Ακόμα χαρακτηριστική ήταν η αύξηση της ηλεκτρικής ειδικής αντίστασης σε υψηλές θερμοκρασίες για όλες τις περιεκτικότητες με κυρία αίτια την διάσπαση των δικτύων CNTs από την ογκομετρική διαστολή της μήτρας.

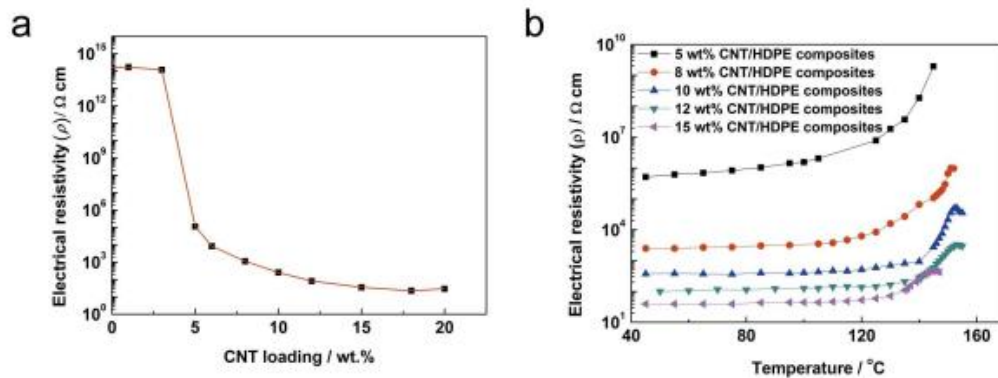


Figure 38: Διαγράμματα Ηλεκτρικής αντίστασης [71]

Οι J. Che et al. [72] παρατήρησαν ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται αρκετές τάξεις μεγέθους σε ορισμένη περιεκτικότητα πληρωτικού CNTs προσδιορίζοντας το όριο διήθησης να είναι περίπου στο 1,5 % w.t. για σύνθετα HDPE/CNTs. Η μέγιστη αγωγιμότητα εμφανίστηκε σε 3% w.t. προσθήκη νανοσωληνων κατακτώντας την τιμή 10^1 S/m .

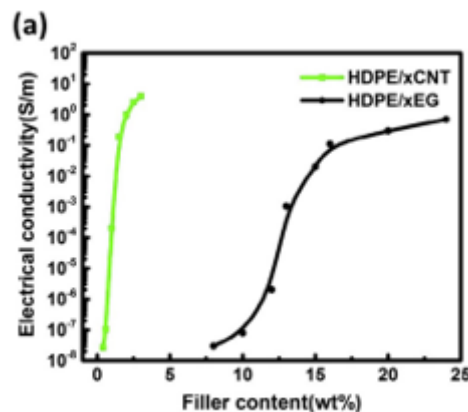


Figure 39: Διάγραμμα μετρήσεων ηλεκτρικής αγωγιμότητας [72]

Συνεπώς παρατηρούμε με βάσει τις βιβλιογραφικές αναφορές πως η προσθήκη νανοσωματιδίων σε πολυμερή έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση την ηλεκτρικής αγωγιμότητας κατά 6 έως 10 τάξης μεγέθους ανάλογα με την προσθήκη.

6.3 ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Πειραματική διάταξη

Για τη μελέτη της θερμικής αγωγιμότητας των νανοςυνθετων υλικών, που παρασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκε η τυποποιημένη διάταξη 'Mathis Tci'. Η διάταξη αυτή έχει σχεδιαστεί ώστε να παρέχει γρήγορα και με ακρίβεια το θερμικό χαρακτηρισμό και τον ποιοτικό έλεγχο ενός υλικού. Η διαδικασία προσδιορισμού των ιδιοτήτων των υλικών είναι μη καταστρεπτική, που σημαίνει ότι μπορεί να επαναληφθεί η διαδικασία χωρίς κάποιο κόστος στο υλικό και εξίσου σημαντικό είναι ότι δεν απαιτείται κάποια διεργασία πριν την μελέτη των δοκιμίων. Η λειτουργία του βασίζεται στη τροποποιημένη μέθοδο «Transient Plane Source». Χρησιμοποιείται για την ακριβή θερμική ανάλυση στέρων και άλλων υλικών σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και έχει εξαιρετικές ικανότητες ελέγχου σε αρκετά μεγάλο φάσμα (από -50° έως 200°C).



Figure 40 : Διάταξη μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας Mathis Tci μέσω μεθόδου transient plane source

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από έναν αισθητήρα, στον οποίο εφαρμόζεται το δοκίμιο. Ο αισθητήρας αποτελείται από μία αντίσταση, η οποία, όταν διαρρέεται από ρεύμα, θερμαίνεται, με αποτέλεσμα να εκλύει θερμότητα.

Table 10: Προδιαγραφές Λειτουργίας Mathis Tci.

ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ Mathis Tci	
<u>Εύρος μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας</u>	0 έως 100W/mK
<u>Θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας</u>	<u>-50° έως 200°C</u>
<u>Χρόνος μέτρησης</u>	0.8 έως 5sec
<u>Ελάχιστη διάμετρος δοκιμίου</u>	17mm
<u>Μέγιστη διάμετρος δοκιμίου</u>	Απεριόριστη
<u>Ελάχιστο πάχος δοκιμίου</u>	0.5mm
<u>Μέγιστο πάχος δοκιμίου</u>	Απεριόριστο

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός της θερμικής αγωγιμότητας νάνο-ενισχυμένης θερμοπλαστικής μήτρας, ώστε να γίνει οι απαραίτητες συγκρίσεις και να προκύψουν δομημένα συμπεράσματα. Για τον προσδιορισμό αυτό μετρήθηκαν τρία δοκίμια σε κάθε υλικό. Τα δοκίμια είχαν διαστάσεις 25x25x5 (mm). Τα δοκίμια εξετάστηκαν και από τις δυο επιφάνειες καθώς η ποιότητα της επιφάνειας των δοκιμών παίζει σημαντικό ρόλο στην εξαγωγή των μετρήσεων της θερμικής αγωγιμότητας ενός υλικού και χρησιμοποιήθηκε ο μέσος ορός των τιμών τους.

Κατά την προσπάθεια βελτίωσης της Θερμικής Αγωγιμότητας ενός συνθέτου και λαμβάνοντας υπόψη τις υπάρχουσες αναφορές, η προσθήκη γραφιτικών νανο-σωματιδίων φαίνεται να λειτουργεί αρκετά αποδοτικά ως αγωγίμα εγκλείσματα στο εσωτερικό των θερμοπλαστικών. Παρατηρήθηκε ότι με τη προσθήκη υψηλής περιεκτικότητας γραφιτικών νανο-σωματιδίων σε πολυμερικές μήτρες επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας[73]. Διάφορες αναφορές, προσδίδουν αυτή την ιδιότητα λόγω της δισδιάστατης (2D) γεωμετρίας των γραφιτικών νανοσωματιδίων και συγκεκριμένα λόγω μιας αγωγίμης διαδρομής που δημιουργείται ώστε να γίνεται πιο ευκολά η μετάδοση φωτονίων στο εσωτερικό του πολυμερούς σε σύγκριση με το αντίστοιχο μονοδιάστατο γραφείο. [74]

Material	Thermal Conductivity at 25 °C (W/m K)
Low density polyethylene (LDPE)	0.30
High density polyethylene (HDPE)	0.44
Polypropylene (PP)	0.11
Polystyrene (PS)	0.14
Polymethylmethacrylate (PMMA)	0.21
Nylon-6 (PA6)	0.25
Nylon-6.6 (PA66)	0.26
Poly(ethylene terephthalate) (PET)	0.15
Poly(butylene terephthalate) (PBT)	0.29
Polycarbonate (PC)	0.20
Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) copolymer (ABS)	0.33
Polyetheretherketone (PEEK)	0.25
Polyphenylene sulfide (PPS)	0.30
Polysulfone (PSU)	0.22
Polyphenylsulfone (PPSU)	0.35
Polyvinyl chloride (PVC)	0.19
Polyvinylidene difluoride (PVDF)	0.19
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	0.27
Poly(ethylene vinyl acetate) (EVA)	0.34
Polyimide, Thermoplastic (PI)	0.11
Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)	0.25
Epoxy resin	0.19

Figure 41: Θερμική Αγωγιμότητα Πολυμερών

Για να μπορέσουν να κατανοήσουμε πως αυξάνεται η θερμική αγωγιμότητα, διευκρινίζουμε ότι η μετάδοση θερμότητας αποδίδεται κυρίως στις θερμικές ταλαντώσεις των ατόμων ενός στερεού που συνδέονται μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς. Επομένως λόγω των ταλαντώσεων των ατόμων που συγκρίνονται λόγω εσωτερικών δυνάμεων, δημιουργούνται σύνθετα ταλαντωτικά κύματα, είτε διαμήκη είτε εγκάρσια. Κάθε ένα από αυτά τα κύματα αποτελεί μια αρμονική ταλάντωση συχνότητας ω , η οποία δεν είναι συζευγμένη με κανένα άλλο κύμα πλέγματος. Η ενέργεια της πλεγματικής ταλάντωσης είναι κβαντισμένη (κβαντικός αριθμός $n=1, 2, 3, 4, \dots$) και σύμφωνα με τη ‘Θεωρία του Einstein’ είναι ακέραιο πολλαπλάσιο μιας ποσότητας της ενέργειας (quantum), η οποία ονομάζεται φωτόνιο. Η ικανότητα των πολυμερικών υλικών να απορροφούν θερμότητα, αυξάνοντας το πλάτος των πλεγματικών ταλαντώσεων των ατόμων τους, προκαλεί μια νέα δημιουργία φωτονίων. Η ικανότητα μετάδοσης θερμότητας οφείλεται σε αυτά τα νέα φωτόνια, καθώς μεταφέρουν την νέα ενέργεια πλέγματος στο εσωτερικό του υλικού κινούμενα σε όλες τις περιοχές του υλικού. Χαρακτηριστικό μέγεθος της θερμικής αγωγιμότητας είναι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας ο οποίος είναι ανάλογος του ρυθμού (μέση ταχύτητά τους) με τον οποίο μεταφέρονται τα φωτόνια.

Σύμφωνα λοιπόν με την βιβλιογραφία, η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας των πολυμερών με προσθήκη γραφιτικών νάνο σωματιδίων είναι εξαιρετικά σημαντική καθώς η έως τώρα προσθήκη διαφορετικών νάνο-σωματιδίων άνθρακα δεν είχε επιφέρει κάποια αξιοσημείωτη αλλαγή [75]. Συνοψίζοντας τα συμπεράσματα που

προέκυψαν από την βιβλιογραφική ερευνά, η βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας ενός ενισχυμένου πολυμερούς εξαρτάται κυρίως από τρεις παράγοντες :

- Τα μορφολογικά και γεωμετρικά χαρακτηριστικά των εγκλεισμάτων
- Η επίτευξη ‘καλής’ ενσωμάτωσης των νανοεγκλεισμάτων στο εσωτερικό
- Η Θερμική Διεπιφανειακή Αντίσταση, γνωστή και ως Kapitza Resistance R_K , η οποία θέτει ένα επιπλέον εμπόδιο στη ροή θερμότητας.[76]

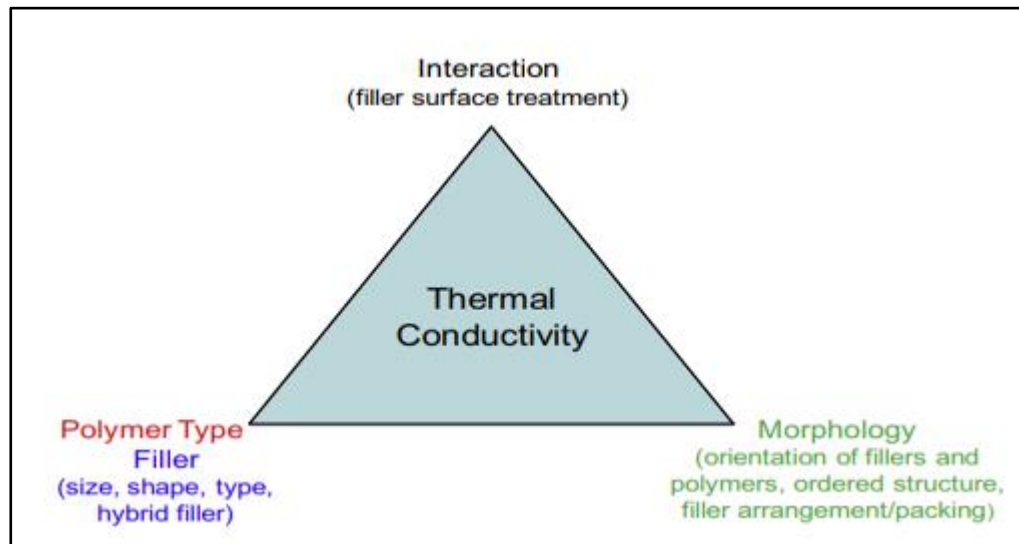


Figure 42 : Παράγοντες που επηρεάζουν την Θερμική Αγωγιμότητα

6.3.1 State of the Art

Στην έρευνα των A.U.Chaudhry και Sunil P.Lonkar[56], κατασκευάστηκαν νανοςύνθετα με περιεκτικότητες 10 , 20 ,40 % σε GNPs, για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων έγινε ανάλυση TGA. Η ανάλυση TGA έδειξε πως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) αυξάνεται σημαντικά κατά 2,66% και 1,95%, με την προσθήκη 20%w.t. και 40%w.t. GNPs αντίστοιχα. Η αυξημένη T_c δείχνει ότι η παρουσία GNPs δρα ως ‘nucleating agents’, οι οποίοι διευκολύνουν την κρυστάλλωση του [77]. Στα 20%w.t. και 40%w.t GNPs παρατηρήθηκε επίσης σημαντική μείωση στους 136 °C και 131,9 °C αντίστοιχα για την θερμοκρασία Τήξης (T_m) του HDPE (δηλαδή μειώθηκαν κατά 2,2% και 5,17%). Επιπροσθέτως το ποσοστό της κρυσταλλικότητας μειώθηκε με όμοιες φορτώσεις GNPs στα νανοςύνθετα σημειώνοντας μεγαλύτερη μείωση (52,5%) στην ενίσχυση με 40%w.t GNPs. Η θερμική αγωγιμότητα (κ) του HDPE και των σύνθετων υλικών παρουσίασε βελτίωση με της υψηλές φορτίσεις των GNPs. Η αγωγιμότητα αυξήθηκε από 0.36 W/mK σε 1,32 W/mK σε 40%w.t GNPs, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι τα GNPs μπορούν να σχηματίζουν αγωγίμες διαδρομές στη μήτρα του πολυμερούς λόγω της μορφολογίας της πολυστρωματικής πλάκας γραφενίου.

Σε μια παρόμοια ερευνά οι Xian Jiang, Lawrence T. Drza [70] κατασκεύασαν νανοςύνθετα GNP-15 με διάμετρο περίπου 15 μm και πάχος 10 nm και GNP-1 με διάμετρο περίπου 1 μm πάχος 10 nm. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν πως η ενσωμάτωση του GNP έχει μια σημαντική επίδραση στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του HDPE, καθώς η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξάνεται, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε GNP. Για τα νανοςύνθετα GNP-1 και GNP-15, το ποσοστό κρυσταλλικότητας πρώτα αυξάνεται με την προσθήκη σε GNP και στη συνέχεια πέφτει σε μια σχεδόν σταθερή τιμή. Παρόλο αυτά όσο η συγκέντρωση του GNP φτάνει σε υψηλά επίπεδα, η παρουσία των άφθονων σωματιδίων GNP εμποδίζει σημαντικά τη διάχυση των πολυμερών αλυσίδων στους κρυστάλλους επομένως έχουμε μείωση της κρυσταλλοτητας. Ένα ακόμα φαινόμενο που παρατήρησαν είναι ότι για την ίδια φόρτωση GNP στα δυο νανοςύνθετα, η συμπεριφορά του HDPE/GNP-1 παρουσίαζε πάντα υψηλότερες τιμές κρυσταλλοτητας, γεγονός που δηλώνει ότι το γραφένιο με μικρότερο μέγεθος διαμέτρου παρέχει περισσότερες θέσεις πυρηνοποίησης.

Επίσης στην μελέτη των E. Tarani et al.[78] προκειμένου να εξετασουν την επίδραση του μεγέθους του γραφενίου στις θερμικές ιδιότητες των νανοςύνθετων υλικών γραφενίου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας (K) με την μέθοδο λάμπης λείζερ. Κατά τις δοκιμές, τα GNP με μεγάλη διάμετρο μείωσαν την κινητικότητα της αλυσίδας στην ημι-κρυσταλλική μήτρα HDPE και κατά συνέπεια καθυστέρησαν της υποβαθμίσεις του πολυμερούς, αυξάνοντας τη θερμική αγωγιμότητα, σε σύγκριση με τα μικρότερα GNP, με δεδομένο ότι η συγκέντρωση του πληρωτικού είναι η ίδια. Επομένως η παρουσία των GNP μπορεί να ενισχύει τη θερμική αγωγιμότητα της πολυμερούς μήτρας σε θερμοκρασία δωματίου λόγω της καλής διεπαφής μεταξύ αυτών και της μήτρας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν πως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c των νανοςύνθετων υλικών HDPE/γραφενίου βελτιώθηκαν σημαντικά και με την αύξηση της διαμέτρου των συνθέτων. Χρησιμοποίησαν νανοςύνθετα διαφορετικής διαμέτρου (M5, M15, M25) σε περιεκτικότητες έως και 5 %mass. Η θερμική αγωγιμότητα (k) των σύνθετων υλικών, φάνηκε να έχει αυξηθεί σημαντικά με αξιοσημείωτη διαφορά με αυτά που είχαν μεγαλύτερη διάμετρο γραφενίου σε ίδιες περιεκτικότητες GNPs στο νανοςύνθετα υλικό.

Οι Tuba Evgin, Halil Dogacan et al.[79], ερευνήσαν πειραματικά την επίδραση που έχουν τα MWCNTs σε διάφορες συγκέντρωσης και λογούς διαστάσεων στην θερμική αγωγιμότητα νανοσυνθετων με βάση το HDPE. Χρησιμοποίησαν κυρίως 2 τύπους πληρωτικών, με την διάμετρος των MWCNTs να είναι $d = 12\text{ nm}$ για το HDPE/M12 και $d = 58\text{ nm}$ για το HDPE/M58, ενώ η περιεκτικότητα έφτασε μέχρι το 19% w.t.. Όπως αναφέρουν, η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται με την προσθήκη MWCNTs με μέγιστη αύξηση στην συγκέντρωση 10 %vol οπου η μέγιστη τιμή είναι 0,76 W/mK για HDPE/M12 και 0,63 W/mK για HDPE/M58, που αντιστοιχεί σε αύξηση 97% και 63%, αντίστοιχα, σε σχέση με το καθαρό HDPE. Σε μικροσκοπική κλίμακα παρατήρησαν ότι η υψηλότερη αναλογία διαστάσεων των MWCNTs, συγκεκριμένα τα MWCNT με υψηλότερο λόγο διαστάσεων (M12), ευνοούν την δημιουργία ενός

δικτύου που επιτρέπει τη διέλευση φωτονίων σε μεγαλύτερη απόσταση, όπως αναφέρεται και από τους Gojny et al. [80].

Table 11: Απεικόνιση μεταβολών που σημειώθηκαν βάση βιβλιογραφίας στην Θερμική αγωγιμότητα ενισχυμένων πολυμερών με γραφιτικά νανο-σωματίδια

THERMAL CONDUCTIVITY (k)				
Ref	Author	Matrix	Content Filler (%)	(k)Increase (%)
[81]	G. Konstantopoulos et al.	PE	10% w.t. GNPs	66.20%
			20% w.t. GNPs	60%
			40% w.t. GNPs	68%
[55]	A.U. Chaudhry et. al.	HDPE	1% GNPs com	125%
			1% w.t. GNPs	175%
			2% w.t. GNPs	266%
[78]	E. Tarani et. al.	HDPE	1 % CNTs com	24,5%
			1% w.t. CNTs	31%
			2% w.t. CNTs	44.40%
[79]	T.Evgin et. al	HDPE	10% w.t MWCNTs	97%
			13% w.t MWCNTs	63%

7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Στα πλαίσια της ερευνητικής εργασίας στο εργαστήριο Τεχνικής Μηχανικής του Πανεπιστημίου Πατρών πραγματοποιήθηκε η ανάλυση των ιδιοτήτων πολυμερών και συνθέτων πολυμερών με στόχο την σύγκριση με την αντίστοιχη βιβλιογραφία αλλά και την επιβεβαίωση της μεθοδικής διαδικασίας.

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται η ανάλυση του πολυμερούς υλικού με επώνυμη ονομασία Griltex και η ανάλυση της ενισχυμένης πολυμερικής μήτρας με προσθήκη 13% w.t MWCNTs. Εδώ πρέπει να επισημάνουμε ότι η αναμίξη των υλικών αυτών για την δημιουργία του συνθέτου έγινε από επώνυμη κατασκευαστική εταιρία για αυτόν τον λόγο χαρακτηρίζονται και ως “commercial”. Τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων προέκυψαν έπειτα από συλλογή δεδομένων καθώς χρησιμοποιήθηκαν τουλάχιστον 3 δοκίμια από κάθε περίπτωση.

Μηχανικές Ιδιότητες

Table 12: Μετρήσεις Μηχανικών Ιδιοτήτων του υλικού και του νανο-ενισχυμένου υλικού

<u>Πολυμερή</u>	<u>Ενίσχυση</u>	<u>Young Modulus E (Mpa)</u>	<u>Tensile Streght σ (Mpa)</u>	<u>Strain (ε)</u>
<u>Griltex D1330A</u>	Neat	451.1	31.21	2.1
<u>Griltex D1330A +13% MWCNTs Commercial</u>	13%wt. MWCNTs	1278.8	46.34	0.54

Έπειτα από τις δοκιμές εφελκυσμού μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το μέτρο ελαστικότητας, την μέγιστη τιμή της τάσης και την παραμόρφωση που δέχεται το υλικό σε συνάρτηση με την περιεκτικότητά τους σε MWCNTs. Η μέγιστη τιμή της τάσης που αναπτύσσεται στο υλικό προκύπτει έως την παραμόρφωση 10%, που είναι και η οριακή τιμή λειτουργίας του επιμηκυνσιομέτρου.

Στην συνέχεια, ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων.

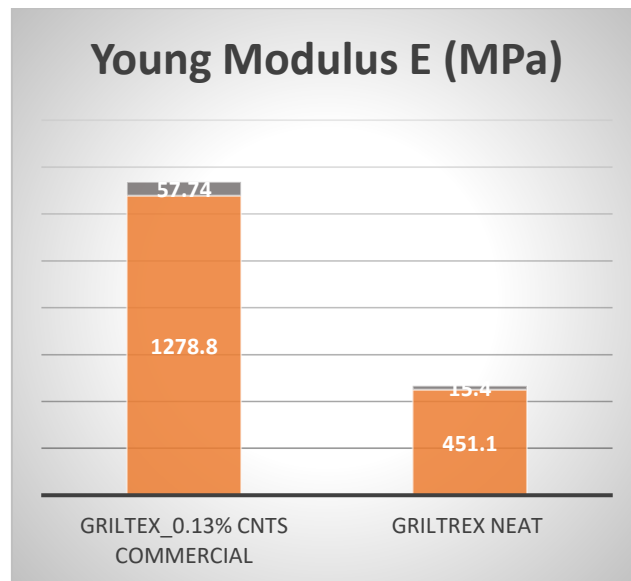


Figure 43: Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των μετρήσεων του μέτρου ελαστικότητας των δοκιμίων

Αρχικά, από το παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές ότι υπάρχει μεγάλη αύξηση του μέτρου ελαστικότητας με προσθήκη 13% περιεκτικότητας σε MWCNTs. Συγκεκριμένα, το καθαρό GrilTEX έχει κατά μέσο όρο μέτρο ελαστικότητας $E=451,1$ MPa, ενώ με την προσθήκη 13% κατά βάρος σε MWCNTs παρουσιάζει μέτρο ελαστικότητας $E=1278$ MPa, δηλαδή φαίνεται να αυξάνεται κατά 183%. Μια ερμηνεία για την βελτίωση στο μέτρο ελαστικότητας, σύμφωνα και με την βιβλιογραφία, είναι ότι η αύξηση αυτή οφείλεται στον υψηλό λόγο μήκους προς διάμετρο (Aspect Ratio), στην εξαιρετική αντοχή και μέτρο ελαστικότητας που εμφανίζουν τα MWCNTs.

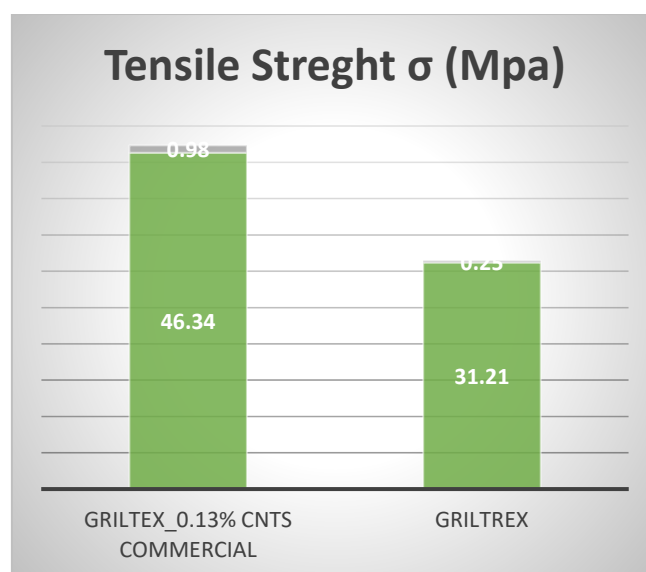


Figure 44: : Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των μετρήσεων της θερμικής αγωγιμότητας των δοκιμίων

Όσον αφορά την μέγιστη εφελκυστική αντοχή, UTS (Ultimate Tensile Strength), η οποία αναφέρεται στο πρότυπο 527-2 ως η μέγιστη τάση αντί αυτής προσδιορίζεται η μέγιστη τάση που αναπτύσσεται έως στο σημείο 10% της παραμόρφωσης του υλικού. Αυτό οφείλεται λόγο ότι στο παρόν πείραμα το μηχανοκίνητο μπορεί να καταγράψει μέχρι εκείνη τιμή κατά την διάρκεια του εφελκυσμού

Με βάση λοιπόν τα δεδομένα αυτά, σε παραμόρφωση 10%, η αναπτυσσόμενη τάση δείχνει μια σημαντική αύξηση σε περιεκτικότητα 13% w.t. MWCNTs, κατά 48%. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, όταν επιτυγχάνεται καλή διασπορά των MWCNTs στην πολυμερική μήτρα, η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό τείνει να αυξάνεται, καθώς η περιεκτικότητα αυξάνεται, ενώ σε αντίθετη περίπτωση, μπορεί να παρατηρηθεί σημαντική μείωση.

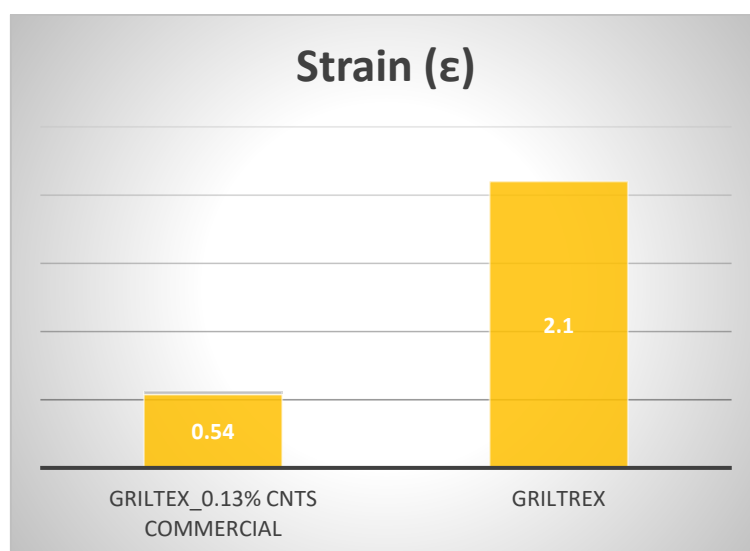


Figure 45 : Μέσος όρος των μετρήσεων της παραμόρφωσης των δοκιμών

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα, η προσθήκη νανοσωληνων στο πολυμερές επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την παραμόρφωσή θραύσης του. Καθώς γνωρίζουμε ότι τα πολυμερή έχουν μεγάλη ικανότητα να παραμορφώνονται η προσθήκη CNTs υποβαθμίζει κατά 74% την συμπεριφορά αυτή.

Θερμική αγωγιμότητα

Table 13: Μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας του υλικού και του νανο-ενισχυμένου υλικού

Πολυμερή	Ενίσχυση	K (W/mK)
<u>Griltex D1330A</u>	Neat	0.388
<u>Griltex D1330A +13% MWCNTs Commercial</u>	13%wt. MWCNTs	0.65

Στην συνέχεια, ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων.

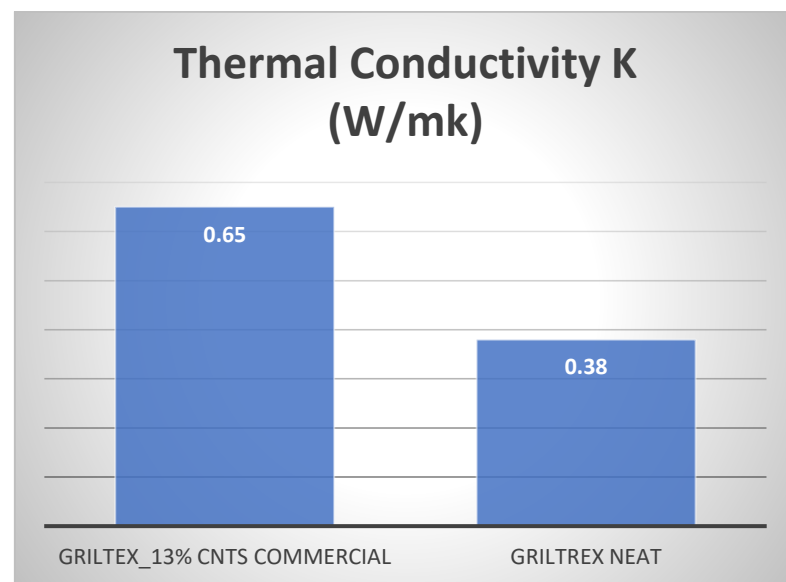


Figure 46: Μέσος όρος και τυπική απόκλιση των μετρήσεων της θερμικής αγωγιμότητας των δοκιμών

Όπως παρατηρείται από τον παραπάνω πίνακα και το παραπάνω διάγραμμα η θερμική αγωγιμότητα έχει αυξηθεί σε σύγκριση με την καθαρή θερμοπλαστική μήτρα. Η ενσωμάτωση νανοσωλήνων άνθρακα σε περιεκτικότητα 13% στο θερμοπλαστικό υλικό αποδεικνύεται βελτίωσε την ανάπτυξη των πολυλειτουργικών χαρακτηριστικών του οδήγησε σε αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας κατά 71%.

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Table 14: : Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας του υλικού και του νανο-ενισχυμένου υλικού

Πολυμερή	Ενίσχυση	Electrical Cond (S/m)
<u>Griltex D1330A</u>	Neat	1.00E-12
<u>Griltex D1330A +13% CNTs</u> <u>Commercial</u>	13%wt. MWCNTs	1.88E-02

Στην συνέχεια, ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων.

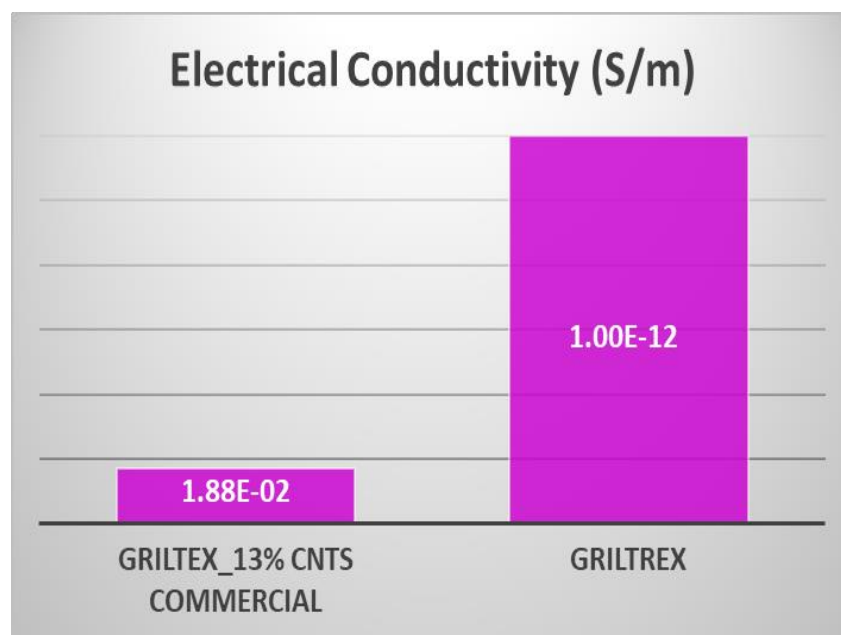


Figure 47: Μέσος όρος των μετρήσεων της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δοκιμίων

Από το παραπάνω διάγραμμα είναι φανερό ότι η ενίσχυση με νανοςωλήνες άνθρακα της θερμοπλαστικής μήτρας οδήγησε σε μεγάλη αύξηση της αγωγιμότητάς, μετατρέποντάς το από μονωτικό υλικό σε αγώγιμο. Συγκεκριμένα, η αύξηση αυτή, δέκα τάξεις μεγέθους, παρατηρήθηκε ύστερα από την ενσωμάτωση πολυ-φλοϊκών νανοςωλήνων άνθρακα περιεκτικότητας 13%wt. στο εσωτερικό του υλικού αναφοράς

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την μελέτη και ερευνά θεωρητικών και πειραματικών εργασιών θα μπορούσε κανείς να επισημάνει τα εξής:

- Απαραίτητη είναι η εξασφάλιση καλής διασποράς των νάνο-εγκλεισμάτων στο εσωτερικό του θερμοπλαστικού υλικού για την δημιουργία ενός πολυλειτουργικού συνθέτου.
- Έλεγχος του συνθέτου μεσώ μικροσκοπίου SEM για την ανίχνευση συσσωματωμάτων στο εσωτερικό του υλικού που δημιουργούν περιοχές συσσωρεύσεις τάσεων.
- Η ενίσχυση με νανοσωλήνες άνθρακα και πολυστρωματικό γραφένιο ενισχύουν την πολύ-λειτουργικότητα του θερμοπλαστικού πολυμερές μεσώ σωστών τεχνικών ενισχύσεις.
- Η προσθήκη νανοσωματιδίων γραφενίου σε πολυμερική μήτρα, παρουσιάζει θετική επίδραση στην σκληρότητα και στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.
- Από τα πειράματα εφελκυσμού, με προσθήκη 13% w.t MWCNTs προέκυψε γενική αύξηση του μέτρου ελαστικότητας (κατά 183%) και της αντοχής σε εφελκυσμό (κατά 48%).
- Σε γενικές γραμμές, τα πολυμερή παρουσιάζουν βελτίωση στις ηλεκτρικές και θερμικές τους ιδιότητες με την αύξηση της περιεκτικότητας γραφενίου.
- Με προσθήκη 13% w.t MWCNTs, η θερμική αγωγιμότητα αυξήθηκε κατά 71%, ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξήθηκε κατά δέκα τάξεις μεγέθους
- Από την άλλη στα σύνθετα παρατηρήθηκε ότι μειώθηκε η παραμόρφωση θραύσης, με την προσθήκη ενισχύσεων γραφενίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J. M. Juran, 1904-, and F. M. Gryna, ‘Quality planning and analysis’, p. 629, 1980, doi: 10.3/JQUERY-UIJS.
- [2] F. C. Campbell, ‘Manufacturing Processes for Advanced Composites’, *Manufacturing Processes for Advanced Composites*, pp. 1–517, 2003, doi: 10.1016/B978-1-85617-415-2.X5000-X.
- [3] ‘ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ / ΠΑΠΑΝΙΚΟΛΑΟΥ ΓΙΩΡΓΟΣ (Καθηγητής Πανεπιστημίου), ΜΟΥΖΑΚΗΣ Δ. ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ’.
- [4] ‘ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ / CALLISTER D. WILLIAM, RETHWISCH G. DAVID’.
- [5] Zeineb Wahada, ‘Introduction to polymer science and technology’, *Introduction to Polymer Science and Technology*, p. 89, 2012, Accessed: Sep. 21, 2022.
- [6] D. Braun, ‘H. S. Kaufman und J. J. Falcetta (Eds.): Introduction to Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto 1978. 421 Seiten, Preis: £ 17,50, S 35.’, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 83, no. 2, pp. 177–177, Feb. 1979, doi: 10.1002/BBPC.19790830217.
- [7] S. C. (Subhash C.) Sharma, ‘Composite materials’, p. 135, 2000.
- [8] D. Hull and T. W. Clyne, ‘An Introduction to Composite Materials’, *An Introduction to Composite Materials*, Aug. 1996, doi: 10.1017/CBO9781139170130.
- [9] ‘ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε. ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΞΩΘΗΤΗ ΜΙΚΡΩΝ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΩΣ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ 3D PRINTING ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΚΥΡΙΑΚΟΠΟΥΛΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ’.
- [10] ‘ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ» ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ» ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ Ανάπτυξη και Μελέτη Νανοσύνθετων Πολυμερικών Υλικών με Νανοδομές Οξειδίου του Χαλκού’.
- [11] N. G. McCrum, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, ‘The Elastic Properties of Rubber’, *Principles of Polymer Engineering*, pp. 84–116, 1997, Accessed: Sep. 28, 2022.
- [12] ‘Principles of Polymer Engineering - N. G. McCrum, C. P. Buckley, C. B. Bucknall - Oxford University Press’.

- [13] ‘ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ MEMBRANΩΝ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΒΙΔΑΛΗΣ ΦΡΑΓΚΙΣΚΟΣ ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ ΠΑΤΡΑ 2018’.
- [14] H. Dai, ‘Carbon nanotubes: opportunities and challenges’, *Surf Sci*, vol. 500, no. 1–3, pp. 218–241, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0039-6028(01)01558-8.
- [16] Q. L. Zhang *et al.*, ‘Reactivity of large carbon clusters: Spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot’, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 4, pp. 525–528, 1986, doi: 10.1021/J100276A001/ASSET/J100276A001.FP.PNG_V03.
- [17] S. Iijima, ‘Helical microtubules of graphitic carbon’, *Nature* 1991 354:6348, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991, doi: 10.1038/354056a0.
- [18] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, ‘A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites’, *Prog Polym Sci*, vol. 36, no. 5, pp. 638–670, May 2011, doi: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2010.11.003.
- [19] D. Galpaya, M. Wang, M. Liu, N. Motta, E. Waclawik, and C. Yan, ‘Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites’, *Graphene*, vol. 01, no. 02, pp. 30–49, 2012, doi: 10.4236/GRAPHENE.2012.12005.
- [20] H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. MacOsco, ‘Graphene/polymer nanocomposites’, *Macromolecules*, vol. 43, no. 16, pp. 6515–6530, Aug. 2010, doi: 10.1021/MA100572E/ASSET/IMAGES/MEDIUM/MA-2010-00572E_0012.GIF.
- [21] K. S. Novoselov *et al.*, ‘Two-dimensional atomic crystals’, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, Jul. 2005, doi: 10.1073/PNAS.0502848102.
- [22] K. S. Novoselov *et al.*, ‘Electric field in atomically thin carbon films’, *Science* (1979), vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/SCIENCE.1102896/SUPPL_FILE/NOVOSELOV.SOM.PDF.
- [23] A. K. Geim and K. S. Novoselov, ‘The rise of graphene’, *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, pp. 11–19, Jan. 2009, doi: 10.1142/9789814287005_0002.
- [24] Y. Zhu *et al.*, ‘Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications’, *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, Sep. 2010, doi: 10.1002/ADMA.201001068.
- [25] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, ‘Honeycomb carbon: A review of graphene’, *Chem Rev*, vol. 110, no. 1, pp. 132–145, Jan. 2010, doi: 10.1021/CR900070D.

- [26] J. Li, X. Cheng, A. Shashurin, and M. Keidar, ‘Review of Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotubes and Graphene’, *Graphene*, vol. 01, no. 01, pp. 1–13, 2012, doi: 10.4236/GRAPHENE.2012.11001.
- [27] ‘Applied Sciences | Free Full-Text | Graphene Nanoplatelets’. <https://www.mdpi.com/2076-3417/10/5/1753> (accessed Sep. 21, 2022).
- [28] A. Jiménez-Suárez and S. G. Prolongo, ‘Graphene Nanoplatelets’, *Applied Sciences* 2020, Vol. 10, Page 1753, vol. 10, no. 5, p. 1753, Mar. 2020, doi: 10.3390/APP10051753.
- [29] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, ‘Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene’, *Science* (1979), vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, Jul. 2008, doi: 10.1126/SCIENCE.1157996/SUPPL_FILE/LEE-SOM.PDF.
- [30] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, and P. L. McEuen, ‘Mechanical properties of suspended graphene sheets’, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 25, no. 6, p. 2558, Dec. 2007, doi: 10.1116/1.2789446.
- [31] J. E. Fischer and T. E. Thompson, ‘Graphite intercalation compounds’, *Phys Today*, vol. 31, no. 7, p. 36, Dec. 2008, doi: 10.1063/1.2995104.
- [32] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kang, ‘Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review’, <https://doi.org/10.1080/10408430903505036>, vol. 35, no. 1, pp. 52–71, Jan. 2010, doi: 10.1080/10408430903505036.
- [33] M. Taghioskoui, ‘Trends in graphene research’, *Materials Today*, vol. 12, no. 10, pp. 34–37, Oct. 2009, doi: 10.1016/S1369-7021(09)70274-3.
- [34] Y. Zhu *et al.*, ‘Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications’, *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, Sep. 2010, doi: 10.1002/ADMA.201001068.
- [35] D. C. Elias *et al.*, ‘Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane’, *Science*, vol. 323, no. 5914, pp. 610–613, Jan. 2009, doi: 10.1126/SCIENCE.1167130.
- [36] X. Li *et al.*, ‘Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes’, *Nano Lett*, vol. 9, no. 12, pp. 4359–4363, Dec. 2009, doi: 10.1021/NL902623Y/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NL-2009-02623Y_0006.GIF.
- [37] E. A. Belenkov and V. A. Greshnyakov, ‘Structures and properties of diamond-like phases derived from carbon nanotubes and three-dimensional graphites’, *J Mater Sci*, vol. 50, no. 23, pp. 7627–7636, Dec. 2015, Accessed: Sep. 29, 2022. [Online]. Available: <https://go.gale.com/ps/i.do?p=AONE&sw=w&issn=00222461&v=2.1&it=r&id=GALE%7CA428917189&sid=googleScholar&linkaccess=fulltext>

- [38] P. J. F. Harris, ‘Carbon nanotubes and other graphitic structures as contaminants on evaporated carbon films’, *J Microsc*, vol. 186, no. 1, pp. 88–90, Apr. 1997, doi: 10.1046/J.1365-2818.1997.1930754. X.
- [39] M. Mirzaei, ‘Nanotechnology for Science and Engineering’, *Advanced Journal of Science and Engineering*, vol. 1, no. 3, pp. 67–68, Sep. 2020, doi: 10.22034/AJSE2013067.
- [40] P. Dimoka, S. Psarras, C. Kostagiannakopoulou, and V. Kostopoulos, ‘Assessing the damage tolerance of Out of Autoclave manufactured carbon fibre reinforced polymers modified with multi-walled carbon nanotubes’, *Materials*, vol. 12, no. 7, 2019, doi: 10.3390/MA12071080.
- [41] A. K. T. Lau and D. Hui, ‘The revolutionary creation of new advanced materials—carbon nanotube composites’, *Compos B Eng*, vol. 33, no. 4, pp. 263–277, Jun. 2002, doi: 10.1016/S1359-8368(02)00012-4.
- [42] G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, and R. S. Ruoff, ‘Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method’, *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 1, pp. 260–267, 1998, doi: 10.1021/CM970412F.
- [43] Y. Zhang and S. Iijima, ‘Formation of single-wall carbon nanotubes by laser ablation of fullerenes at low temperature’, *Appl Phys Lett*, vol. 75, no. 20, p. 3087, Nov. 1999, doi: 10.1063/1.125239.
- [44] A. Szabó, C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono, and J. B. Nagy, ‘Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials’, *Materials*, vol. 3, no. 5, p. 3092, 2010, doi: 10.3390/MA3053092.
- [45] Z. P. Huang, J. W. Xu, Z. F. Ren, J. H. Wang, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, ‘Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition’, *Appl Phys Lett*, vol. 73, no. 26, p. 3845, Dec. 1998, doi: 10.1063/1.122912.
- [46] J. C. Kearns and R. L. Shambaugh, ‘Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes’, *J Appl Polym Sci*, vol. 86, no. 8, pp. 2079–2084, Nov. 2002, doi: 10.1002/APP.11160.
- [47] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T. W. Chou, ‘Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review’, *Compos Sci Technol*, vol. 61, no. 13, pp. 1899–1912, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0266-3538(01)00094-X.
- [48] ‘Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων πολυπροπυλενίου / τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα Μεταπτυχιακή Εργασία Γκουβιέρου Ναταλία’.
- [49] P. Pötschke *et al.*, ‘Melt mixing as method to disperse carbon nanotubes into thermoplastic polymers’, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 13, no. SUPPL. 1, pp. 211–224, 2005, doi: 10.1081/FST-200039267.

- [50] J. M. Henshaw, ‘Recycling and Disposal of Polymer-Matrix Composites’, *Composites*, pp. 1006–1012, Dec. 2001, doi: 10.31399/ASM.HB.V21.A0003471.
- [51] J. M. Henshaw, W. Han, and A. D. Owens, ‘An Overview of Recycling Issues for Composite Materials’, <http://dx.doi.org/10.1177/089270579600900102>, vol. 9, no. 1, pp. 4–20, Aug. 2016, doi: 10.1177/089270579600900102.
- [52] Y. Yang, R. Boom, B. Irion, D. J. van Heerden, P. Kuiper, and H. de Wit, ‘Recycling of composite materials’, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 51, pp. 53–68, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.CEP.2011.09.007.
- [53] J. Howarth, S. S. R. Mareddy, and P. T. Mativenga, ‘Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite’, *J Clean Prod*, vol. 81, pp. 46–50, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2014.06.023.
- [54] A. M. Cunliffe, N. Jones, and P. T. Williams, ‘Pyrolysis of composite plastic waste’, <http://dx.doi.org/10.1080/09593330309385599>, vol. 24, no. 5, pp. 653–663, May 2008, doi: 10.1080/09593330309385599.
- [55] G. v. Seretis, D. E. Manolakos, and C. G. Provatidis, ‘On the graphene nanoplatelets reinforcement of extruded high-density polyethylene’, *Compos B Eng*, vol. 145, pp. 81–89, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2018.03.020.
- [56] A. U. Chaudhry, S. P. Lonkar, R. G. Chudhary, A. Mabrouk, and A. A. Abdala, ‘Thermal, electrical, and mechanical properties of highly filled HDPE/graphite nanoplatelets composites’, *Mater Today Proc*, vol. 29, pp. 704–708, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.04.168.
- [57] E. Tarani *et al.*, ‘Influence of Graphene Platelet Aspect Ratio on the Mechanical Properties of HDPE Nanocomposites: Microscopic Observation and Micromechanical Modeling’, *Polymers 2020, Vol. 12, Page 1719*, vol. 12, no. 8, p. 1719, Jul. 2020, doi: 10.3390/POLYM12081719.
- [58] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal, ‘Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites’, *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 38, no. 7, pp. 1675–1682, Jul. 2007, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2007.02.003.
- [59] N. Salah, A. M. Alfawzan, A. Saeed, A. Alshahrie, and W. Allafi, ‘Effective reinforcements for thermoplastics based on carbon nanotubes of oil fly ash’, *Scientific Reports 2019 9:1*, vol. 9, no. 1, pp. 1–13, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-56777-1.
- [60] ‘ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΔΠΜΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ» ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ’.

- [61] E. Tuncer, Y. v. Serdyuk, and S. M. Gubanski, 'Dielectric mixtures: electrical properties and modeling', *undefined*, vol. 9, no. 5, pp. 809–828, Oct. 2001, doi: 10.1109/TDEI.2002.1038664.
- [62] G. C. Psarras, 'Charge transport properties in carbon black/polymer composites', *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 45, no. 18, pp. 2535–2545, Sep. 2007, doi: 10.1002/POLB.21278.
- [63] G. C. Psarras, 'Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites', *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 37, no. 10, pp. 1545–1553, Oct. 2006, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2005.11.004.
- [64] G. M. Tsangaris, G. C. Psarras, and N. Kouloumbi, 'Evaluation of dielectric behaviour of particulate composites consisting of polymeric matrix and conductive filler', <https://doi.org/10.1179/mst.1996.12.7.533>, vol. 12, no. 7, pp. 533–538, 2013, doi: 10.1179/MST.1996.12.7.533.
- [65] V. I. Roldughin and V. v. Vysotskii, 'Percolation properties of metal-filled polymer films, structure and mechanisms of conductivity', *Prog Org Coat*, vol. 39, no. 2–4, pp. 81–100, 2000, doi: 10.1016/S0300-9440(00)00140-5.
- [66] F. Lux, 'Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials', *Journal of Materials Science* 1993 28:2, vol. 28, no. 2, pp. 285–301, Jan. 1993, doi: 10.1007/BF00357799.
- [67] J. Guo *et al.*, 'Aspect ratio effects of multi-walled carbon nanotubes on electrical, mechanical, and thermal properties of polycarbonate/MWCNT composites', *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 52, no. 1, pp. 73–83, Jan. 2014, doi: 10.1002/POLB.23402.
- [68] K. Shehzad *et al.*, 'Influence of carbon nanotube dimensions on the percolation characteristics of carbon nanotube/polymer composites', *J Appl Phys*, vol. 116, no. 6, p. 064908, Aug. 2014, doi: 10.1063/1.4892156.
- [69] R. B. Morles *et al.*, 'Polymer-Graphene Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications', *Nanocomposites - New Trends and Developments*, vol. 1, pp. 1–16, 2012, Accessed: Sep. 30, 2022. [Online]. Available: https://www.academia.edu/33582385/Polymer_Graphene_Nanocomposites_Preparation_Characterization_Properties_and_Applications
- [70] X. Jiang and L. T. Drzal, 'Multifunctional high density polyethylene nanocomposites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets 1: Morphology and mechanical properties', *Polym Compos*, vol. 31, no. 6, pp. 1091–1098, Jun. 2010, doi: 10.1002/PC.20896.
- [71] Y. Zeng, G. Lu, H. Wang, J. Du, Z. Ying, and C. Liu, 'Positive temperature coefficient thermistors based on carbon nanotube/polymer composites', *Scientific Reports* 2014 4:1, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, Oct. 2014, doi: 10.1038/srep06684.

- [72] J. Che, K. Wu, Y. Lin, K. Wang, and Q. Fu, ‘Largely improved thermal conductivity of HDPE/expanded graphite/carbon nanotubes ternary composites via filler network-network synergy’, *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 99, pp. 32–40, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2017.04.001.
- [73] J. Ordonez-Miranda and J. J. Alvarado-Gil, ‘Thermal conductivity of nanocomposites with high volume fractions of particles’, *Compos Sci Technol*, vol. 72, no. 7, pp. 853–857, Apr. 2012, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2012.02.016.
- [74] A. Yu, P. Ramesh, X. Sun, E. Bekyarova, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, ‘Enhanced Thermal Conductivity in a Hybrid Graphite Nanoplatelet – Carbon Nanotube Filler for Epoxy Composites’, *Advanced Materials*, vol. 20, no. 24, pp. 4740–4744, Dec. 2008, doi: 10.1002/ADMA.200800401.
- [75] Y. Hu *et al.*, ‘Comparison of the thermal properties between composites reinforced by raw and amino-functionalized carbon materials’, *Compos Sci Technol*, vol. 70, no. 15, pp. 2176–2182, Dec. 2010, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2010.08.020.
- [76] S. U. S. Choi, Z. G. Zhang, W. Yu, F. E. Lockwood, and E. A. Grulke, ‘Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions’, *Appl Phys Lett*, vol. 79, no. 14, p. 2252, Sep. 2001, doi: 10.1063/1.1408272.
- [77] Y. Peneva and L. Minkova, ‘Non-isothermal and isothermal crystallization of nanocomposites based on functionalized polyethylenes’, *Polym Test*, vol. 25, no. 3, pp. 366–376, May 2006, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2005.11.013.
- [78] E. Tarani, Z. Terzopoulou, D. N. Bikiaris, T. Kyratsi, K. Chrissafis, and G. Vourlias, ‘Thermal conductivity and degradation behavior of HDPE/graphene nanocomposites’, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2017 129:3*, vol. 129, no. 3, pp. 1715–1726, Mar. 2017, doi: 10.1007/S10973-017-6342-0.
- [79] T. Evgin *et al.*, ‘Effect of aspect ratio on thermal conductivity of high-density polyethylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites’, *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 82, pp. 208–213, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2015.12.013.
- [80] F. H. Gojny *et al.*, ‘Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites’, *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 6, pp. 2036–2045, Mar. 2006, doi: 10.1016/J.POLYMER.2006.01.029.
- [81] G. Konstantopoulos, P. Maroulas, D. A. Dragatogiannis, S. Koutsoumpis, A. Kyritsis, and C. A. Charitidis, ‘The effect of interfacial resistance and crystallinity on heat transfer mechanism in carbon nanotube reinforced polyethylene’, *Mater Des*, vol. 199, p. 109420, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.MATDES.2020.109420.