



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

---

Σύνθεση και χαρακτηρισμός προστατευτικών  
επιστρώσεων με αντιρρυπαντικές (antifouling)  
ιδιότητες για θαλάσσιες εφαρμογές

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Θεμιστοκλή Παρούση

**Επιβλέπων:** Κωνσταντίνος Α. Χαριτίδης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2014



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

---

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Σύνθεση και χαρακτηρισμός προστατευτικών  
επιστρώσεων με αντιρρυπαντικές (antifouling)  
ιδιότητες για θαλάσσιες εφαρμογές

**Θεμιστοκλής Παρούσης**

A.M. 05108610

**Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:**

1. Κωνσταντίνος Α. Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)
2. Λουκάς Ζουμπουλάκης, Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.
3. Πετρούλα Ταραντίλη, Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

## Περίληψη

Η βιορύπανση στα ύφαλα των πλοίων αποτελεί ένα μείζον θέμα για τη ναυτιλία και οι επιπτώσεις της είναι οικονομικές και περιβαλλοντικές. Για την αντιμετώπιση της βιορύπανσης χρησιμοποιούνται διαφορετικών ειδών αντιρρυπαντικές επιστρώσεις. Με την αύξηση, όμως, των περιβαλλοντικών περιορισμών η έμφαση για τεχνολογικές καινοτομίες εστιάζεται στα μη τοξικά υφαλοχρώματα τα οποία εκμεταλλεύονται τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειάς τους, είτε για να αποτρέψουν τους οργανισμούς να εγκατασταθούν στην επιφάνεια, είτε για να μειώσουν την πρόσφυση τους σε αυτήν.

Στην παρούσα διπλωματική διατριβή πραγματοποιήθηκε σύνθεση και χαρακτηρισμός προστατευτικών επιστρώσεων με αντιρρυπαντικές (antifouling) ιδιότητες για θαλάσσιες εφαρμογές. Συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν επιστρώσεις πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS) με διαφορετικές περιεκτικότητες σε **νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs)**, ως **εγκλείσματα με στόχο να ενισχυθούν οι ιδιότητες (επιφανειακές και μηχανικές) του PDMS**. Η επιλογή του συγκεκριμένου συστήματος υλικών πραγματοποιήθηκε καθώς παρουσιάζεται ως μία πιθανή καινοτόμα λύση στο τομέα των αντιρρυπαντικών επιστρώσεων.

Η προσθήκη των CNTs στο PDMS πραγματοποιήθηκε σε μορφή διαλύματος. Διαλύτες διαφορετικής πολικότητας (απιονισμένο νερό, αιθανόλη, 2-προπανόλη, μεθύλισοβουτυλκετόνη, διμεθυλοβενζόλιο) μελετήθηκαν ως προς την συμβατότητα με το PDMS και τη διασπορά των CNTs. **Η 2-προπανόλη εμφάνισε τα βέλτιστα αποτελέσματα στα επιθυμητά κριτήρια**. Επίσης, για τη βελτίωση της διασποράς επιλέχθηκε η χρήση των εμπορικών διαπορέων Disperbyk 2150, Disperbyk 2152 και Byk 9077.

Για το χαρακτηρισμό της μορφολογίας των δειγμάτων διεξήχθησαν μετρήσεις με παχύμετρο για να μετρηθεί το τελικό πάχος των επιστρώσεων. Επίσης, τα δείγματα μελετήθηκαν με ψηφιακό μικροσκόπιο και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, ώστε να προσδιοριστεί η μορφολογία και η διασπορά των CNTs στη δομή των επικαλύψεων. Στη συνέχεια, ελέγχθηκε η υδροφοβικότητα των δειγμάτων μέσω του υπολογισμού της γωνίας επαφής. Τέλος, πραγματοποιήθηκε έλεγχος των μηχανικών ιδιοτήτων της επίστρωσης μέσω της μεθόδου της νανοσληρομέτρησης και της νανοεγχάραξης.

Οι MWCNTs έχουν την τάση να δημιουργούν συσσωματώματα κατά τη διαδικασία διασποράς τους σε μία μήτρα. Η αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωλήνων

αυξάνει την πιθανότητα δημιουργίας συσσωματωμάτων με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται μία **οριακή συγκέντρωση ( 0.1% κ.β. )** πέρα από την οποία η αύξηση της περιεκτικότητας αντιστέεται σε αντίστοιχη βελτίωση των επιφανειακών και μηχανικών ιδιοτήτων της επίστρωσης. Επίσης η προσθήκη του εμπορικού διασπορέα **Disperbyk 2152 μειώνει την τάση δημιουργίας συσσωματωμάτων και συμβάλει στην ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων στη μήτρα του πολυμερούς.** Το μικρό μέγεθος των συσσωματωμάτων και η ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων στη μήτρα του πολυμερούς συμβάλει καθοριστικά στη βελτίωση των ιδιοτήτων του υλικού. Παρόλα αυτά, προσδιορίστηκε ότι **η προσθήκη των MWCNTs επηρέασε ελάχιστα την υδροφοβικότητα της επιφάνειας.** Ελάχιστα αυξημένη γωνία επαφής, υποδηλώνοντας βελτίωση της υδροφοβικότητας του υλικού παρουσίασε η οριακή περιεκτικότητα (0.1% κ.β.).

**Οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού όγκου των σύνθετων επιστρώσεων παραμένουν κατά κύριο λόγο σταθερές,** ανεξάρτητα από την ενσωμάτωση των νανοσωλήνων άνθρακα. Σημαντική διαφοροποίηση παρατηρείται στα επιφανειακά βάθη, **έως 500nm,** στα οποία οι σύνθετες επιστρώσεις παρουσιάζουν **αυξημένη σκληρότητα (H) και μέτρο ελαστικότητας (E).** Επίσης, παρουσιάζουν **καλύτερη αντίσταση στη φθορά και υψηλότερη ελαστική απόκριση στα επιβαλλόμενα φορτία** σε σύγκριση με το PDMS. Το γεγονός αυτό καθιστά τα δείγματα κατάλληλα για θαλάσσιες εφαρμογές καθώς συνδυάζουν την **επιφανειακή σκληρότητα που αυξάνει το χρόνο ζωής της επίστρωσης, με την ελαστικότητα που επιδρά θετικά στην απομάκρυνση της βιορύπανσης.** Η αντίσταση στη φθορά σχολιάζεται και μέσω των τριβολογικών ιδιοτήτων. Ο μικρός συντελεστής τριβής υποδηλώνει ότι το σύστημα παρουσιάζει μειωμένη αντίσταση και συνεπώς μειωμένη φθορά. Την **ελάχιστη φθορά εμφανίζει η οριακή συγκέντρωση** η οποία κρίνεται συνολικά ως καταλληλότερη για εφαρμογή σε πλοία. Η ενσωμάτωση **0.1% κ.β CNTs στο PDMS** βελτίωσε τις ιδιότητες (επιφανειακές και μηχανικές) του PDMS καθιστώντας τη σύνθετη επίστρωση μία **βελτιωμένη λύση σε σύγκριση με το PDMS.** Για την εμπορική εφαρμογή σύνθετων επιστρώσεων PDMS με CNTs είναι **αναγκαία η περαιτέρω μελέτη της τοξικότητας τους,** καθώς η ανάπτυξη ενός προϊόντος μη φιλικού προς το περιβάλλον δεν εμπίπτει στους κανονισμούς της παγκόσμιας κοινότητας (οικολογικό, μη-τοξικό και νανοδομημένα υλικά).

## Abstract

The development of biofouling on ships hulls is a major problem for marine industry due to its economic and environmental impacts. Different types of antifouling coatings are used to prevent biofouling. However, with the increasing environmental regulations, the emphasis on technological innovations focuses on non-toxic antifouling coatings, which exploit the physicochemical properties of the surface, either to prevent the organisms from settling onto the surface or to reduce the adhesion with it.

The present work reports on the preparation and characterization of protective antifouling coatings for marine applications. Silicone – based coatings (PDMS) filled with different percentage of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) were prepared. **The CNTs were added in order to enhance the properties (surface and mechanical) of PDMS.** These coatings present advantages in the field of antifouling paints, hence, they are thought as potential candidates in marine paint industry.

The coatings were prepared by adding to the PDMS a solution of MWCNTs. Solvents of different polarities (deionized water, ethanol, 2-propanol, xylene, methyl-isobutyl-ketone (MIBK)) were examined for their compatibility with the PDMS and the dispersion of CNTs. **2-propanol exhibited the optimal results** in the desired criteria. The commercial dispersers Disperbyk 2150, Disperbyk 2152 and Byk 9077 were selected for the improvement of dispersion.

The morphology of the samples was studied using a coating thickness gauge, to measure the thickness of the final coating. In addition to this, the coatings' morphology and the dispersion of CNTs in their structure were studied by digital microscopy and scanning electron microscopy. Furthermore, hydrophobicity was tested by measuring the contact angle of the samples. Finally, the mechanical properties of the coatings were studied through nanoindentation and nanoscratch tests.

The MWCNTs tend to create agglomerates during the process of dispersion. The increase of nanotubes percentage increases the likelihood of agglomerates creation, thus **a threshold concentration (0.1 wt%)** is presented beyond which the increase in content of CNTs, opposes corresponding improvement of the surface and mechanical properties of the coating. Furthermore, the use of **Disperbyk 2152 reduces the agglomeration tendency and significantly contributes to the uniform dispersion of the nanotubes in the polymer matrix.** Consequently, it was observed that the agglomerates size reduction and the uniform distribution of CNTs in the PDMS matrix

enhances the properties (surface and mechanical) of the composite. Nevertheless, it was determined that the addition of **MWCNTs slightly affected the hydrophobicity of the surface**. The threshold concentration (0.1 wt%) showed minimally increased contact angle, indicating improvement of the hydrophobicity of the surface of the material.

The mechanical properties of **the bulk material remain primarily unchangeable**, regardless of the incorporation of CNTs. The results showed a significant change in the surface area, **up to 500 nm**, in which the composite coatings exhibited **increased hardness (*H*) and elastic modulus (*E*)**. They also exhibited **better wear resistance and higher elastic response to imposed loads compared to PDMS**. These characteristics make the samples suitable for marine applications, as they combine the **surface hardness which increases the life performance of the coating, in combination with elasticity that positively influences the removal of biofouling**. Wear resistance is also studied through tribology test. The low friction coefficient values indicated that the system has reduced resistance and thus reduced wear. The **threshold concentration displayed minimal wear** and rendered this sample more appropriate for marine applications. The incorporation of **0.1 wt% MWCNTs in the PDMS matrix** showed improved (surface and mechanical) properties indicating a **better performance** behavior in respect of their mechanical properties, **compared to PDMS coating**. However, for the commercial application of these composite coatings it is **necessary to further study their toxicity**, as development of materials that are not eco-friendly do not abide with the international community regulations (ecological, non-toxic and nanostructure materials)

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Κων/νο Α. Χαριτίδη για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την διπλωματική μου εργασία στην Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων και Σύνθετων Νανοϋλικών και Νανοτεχνολογίας, καθώς επίσης και για την υποστήριξη του κατά την εκπόνησή της.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Ηλία Κούμουλο, για την καθοδήγηση του και την πολύτιμη συμβολή του, τόσο σε επίπεδο εργαστηρίου όσο και σε επίπεδο γνώσεων.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στη Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια Αμαλία Σκαρμούτσου, για τη διεξαγωγή των μετρήσεων νανομηχανικών ιδιοτήτων και τις εποικοδομητικές συζητήσεις μας στο τομέα των νανομηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερικών υλικών.

Οφείλω επίσης, ένα ευχαριστώ στον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή κ. Ιωάννη Καρτσωνάκη, για τη βοήθεια του στο χαρακτηρισμό των δειγμάτων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτωρ Ελένη Μηλιώνη, και τον Μεταπτυχιακό φοιτητή Δημήτρη Περιβολιώτη, για τη βοήθεια τους στις εργαστηριακές τεχνικές που πραγματοποιήσαμε για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το ευχάριστο κλίμα εργασίας που δημιούργησαν και το οποίο συνέβαλε καθοριστικά στην ολοκλήρωση της εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους ανθρώπους που ήταν δίπλα μου και με στήριξαν στην προσπάθειά μου. Τους φίλους μου και κυρίως την οικογένειά μου, τους γονείς μου, Παναγιώτη και Χαρά και τα αδέρφια μου, Ράνια και Γιώργο που θα είναι δίπλα μου σε κάθε κομμάτι της ζωής μου.

Η παρούσα διπλωματική πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος BYEFOULING: Low-toxic cost-efficient environment-friendly antifouling materials, αρ. συμβ.612717, κωδ. 63/2022, FP7-KBBE, OCEAN 2013.3 καθώς και στα πλαίσια του προγράμματος ΔΡΑΣΗ ΕΘΝΙΚΗΣ ΕΜΒΕΛΕΙΑΣ «Συνεργασία 2011» με τίτλο “Καινοτόμα Αυτοϊάσιμα Οικολογικά Υφαλοχρώματα με Αντιδιαβρωτική και Αντιβιοεπιστρωτική Δράση” (MARIPAINTS) και κωδικό αριθμό 11ΣΥΝ\_5\_1274.

# Περιεχόμενα

Περίληψη.....	3
Abstract.....	5
Ευχαριστίες.....	7
<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>10</b>
<b>Εισαγωγή</b> .....	<b>11</b>
Το πρόβλημα της Βιορύπανσης.....	11
Τα σημερινά δεδομένα και καινοτόμες λύσεις.....	12
Στόχος της διπλωματικής εργασίας.....	13
Οργάνωση της διπλωματικής εργασίας.....	13
<b>Κεφάλαιο 1</b> .....	<b>14</b>
<b>Βιορύπανση από Θαλάσσιους Οργανισμούς</b> .....	<b>14</b>
1.1 Διαδικασία Αποικισμού.....	14
<b>Κεφάλαιο 2</b> .....	<b>17</b>
<b>Υφαλοχρώματα</b> .....	<b>17</b>
2.1 Σύστημα βαφής για τα ύφαλα των πλοίων.....	17
2.1.1 Μέθοδοι εναπόθεσης υφαλοχρωμάτων.....	18
2.2 Κατηγορίες αντιρρυπαντικών επιστρώσεων.....	19
2.2.1 Χημικώς ενεργά αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα.....	20
2.2.2 Μη τοξικά αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα.....	21
2.2.3 Υβριδικά Υφαλοχρώματα.....	23
2.3 Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS).....	26
2.3.1 Αντιρρύπανση (Antifouling) και Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS).....	27
2.4 Νανοσύνθετα υλικά.....	27
2.4.1 Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs).....	29
2.3.1.1 Ιδιότητες.....	29
2.4.2 Επιστρώσεις και υμένια με CNTs.....	30
<b>Κεφάλαιο 3</b> .....	<b>31</b>
<b>Βιβλιογραφική επισκόπηση</b> .....	<b>31</b>
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>35</b>
<b>Κεφάλαιο 4</b> .....	<b>36</b>
<b>Υλικά και Σύνθεση</b> .....	<b>36</b>
4.1 Επίστρωση.....	36
4.2 Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs).....	37
4.3 Μελέτη διασποράς CNTs.....	39
4.4 Εμπορικοί Διασπορείς.....	43
4.5 Πειραματική Διαδικασία.....	44
4.5.1 Εναπόθεση επίστρωσης.....	45
4.5.1.1 Μέθοδος εναπόθεσης με χειροκίνητο φιλμογράφο.....	45
<b>Κεφάλαιο 5</b> .....	<b>48</b>
<b>Πειραματικές τεχνικές χαρακτηρισμού</b> .....	<b>48</b>
5.1 Μελέτη μορφολογίας επιφάνειας.....	48
5.1.1 Παχύμετρο.....	48
5.1.2 Ψηφιακό μικροσκόπιο.....	49



5.1.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ (SEM) .....	49
5.1.3.1 Εισαγωγή.....	49
5.1.3.2 Βασικές αρχές και μεγέθη του SEM.....	49
5.1.3.3 Αρχή λειτουργίας.....	50
5.1.3.4 Προετοιμασία του δείγματος .....	51
5.2 Μελέτη γωνίας επαφής (Contact Angle) .....	51
5.2.1 Εισαγωγή.....	51
5.2.2. Βασικές αρχές.....	51
5.3 Μελέτη νανομηχανικών ιδιοτήτων.....	54
5.3.1 Νανοδιείσδυση.....	54
5.3.1.1 Εισαγωγή.....	54
5.3.1.2 Βασικές αρχές και μεγέθη της νανοδιείσδυσης .....	54
5.3.1.3 Μοντέλο των Oliver & Pharr: Υπολογισμός σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας .....	56
5.3.1.4 Τα πλεονεκτήματα της νανοδιείσδυσης .....	59
5.3.2 Νανοεγχάραξη .....	60
5.3.2.1 Εισαγωγή.....	60
5.3.2.2 Βασικές αρχές και μεγέθη της νανοεγχάραξης .....	60
5.3.2.3 Τριβή στα πολυμερή.....	61
5.3.2.4 Εγχάραξη πολυμερών.....	62
<b>Κεφάλαιο 6 .....</b>	<b>65</b>
<b>Συζήτηση αποτελεσμάτων .....</b>	<b>65</b>
6.1 Χαρακτηρισμός μορφολογίας επιφάνειας .....	65
6.1.1 Πάχος επιφάνειας.....	65
6.1.2 Ψηφιακό μικροσκόπιο.....	66
6.1.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....	70
6.1.4 Γωνία επαφής.....	72
6.2 Νανοσκληρομέτρηση .....	74
6.2.1 Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης.....	74
6.2.2 Τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας.....	78
6.2.3 Αντοχή στη φθορά και ελαστική-πλαστική συμπεριφορά.....	80
6.2.4 Μελέτη επίδρασης των διαφορετικών ρυθμών φόρτισης.....	81
6.2.5 Επίδραση των ρυθμών φόρτισης και του χρόνου παραμονής στον ερπυσμό .....	83
6.3 Νανοεγχάραξη.....	85
6.3.1 Συντελεστής τριβής .....	85
<b>Κεφάλαιο 7 .....</b>	<b>89</b>
<b>Συμπεράσματα και Μελλοντική Μελέτη .....</b>	<b>89</b>
<b>Παράρτημα.....</b>	<b>92</b>
<b>Πίνακας Συντομεύσεων .....</b>	<b>93</b>
<b>Πίνακας Εικόνων .....</b>	<b>94</b>
<b>Πίνακας πινάκων .....</b>	<b>97</b>
<b>Πίνακας διαγραμμάτων .....</b>	<b>98</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>100</b>

## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

# Εισαγωγή

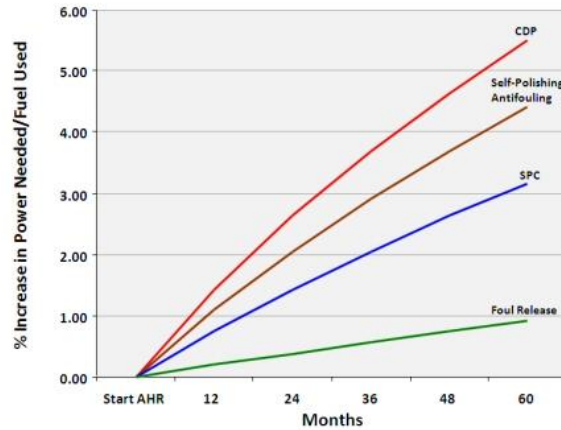
## Το πρόβλημα της Βιορύπανσης

Βιορύπανση χαρακτηρίζεται ο ανεπιθύμητος αποικισμός επιφανειών, βυθισμένες στο νερό, από οργανισμούς όπως βακτήρια, πεταλίδες (barnacles) και άλγη (Lewis, Watson and ten Hove 2006). Η Βιορύπανση είναι ευρύτατα διαδεδομένη στο θαλάσσιο περιβάλλον, επηρεάζει σημαντικά την ναυτιλιακή βιομηχανία και οι επιπτώσεις της είναι οικονομικές και περιβαλλοντικές (Townsin 2003).



**Εικόνα 1.** Πρόβλημα βιορύπανσης στα ύφαλα ενός εμπορικού πλοίου (T&C Marine 2012).

Η αύξηση της βιορύπανσης στα ύφαλα των πλοίων αυξάνει το βάρος και την τριβή, λόγω αύξησης της τραχύτητας, και έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας άνω του 10% (Townsin 2003) και της ικανότητας ελιγμών του πλοίου. Η βιορύπανση στα ύφαλα των πλοίων αυξάνει την κατανάλωση των καυσίμων ~40% (Champ 2000), το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των εκπεμπόμενων αερίων, συμβάλλοντας στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Εκτιμάται ότι η συνολική ποσότητα των αερίων ανέρχεται στους 20 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Τα βιορυπασμένα πλοία είναι επίσης υπεύθυνα και για την εξάπλωση ξένων ειδών σε οικοσυστήματα όπου δεν θα ήταν φυσικά παρόντα, απειλώντας έτσι την ισορροπία των ευαίσθητων οικοσυστημάτων (Brancato 1999) (Reise, Gollasch and Wolff 1998).



**Διάγραμμα 1. Διάγραμμα % αύξησης των καταναλισκόμενων καυσίμων σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής του πλοίου στο νερό για διαφορετικές αντιρρυπαντικές τεχνολογίες (International Marine Coatings 2004).**

Λύση στο πρόβλημα της βιορύπανσης αποτελούν οι αντιρρυπαντικές επιστρώσεις. Εκτιμάται ότι η χρήση αντιρρυπαντικών επιστρώσεων εξοικονομεί στον κλάδο της ναυτιλίας περίπου 20 δις €/ετησίως. Γεγονός που αποτελεί την κινητήρια δύναμη πίσω από την ανάπτυξη αντιρρυπαντικών τεχνολογιών, μια παγκόσμια βιομηχανία που εκτιμάται περίπου 4 δις \$/ετησίως (Wright 2009).

### **Τα σημερινά δεδομένα και καινοτόμες λύσεις**

Οι δύο κύριες προσεγγίσεις για τη δημιουργία εμπορικών βαφών κατά της βιορύπανσης είναι τα «αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα», τα οποία δεν επιτρέπουν την εγκατάσταση των οργανισμών και τα «υφαλοχρώματα που απομακρύνουν την βιορύπανση», στα οποία οι μικροοργανισμοί απομακρύνονται από την επιφάνεια υπό την επίδραση υδροδυναμικών δυνάμεων, επειδή είναι ασθενώς προσκολλημένοι σε αυτήν. Οι αντιρρυπαντικές επιστρώσεις βασίζονται συνήθως στην ελεγχόμενη απελευθέρωση βιοκτόνων, τα οποία έχουν στόχο να σκοτώσουν τους εποικιστικούς οργανισμούς. Με την αύξηση, όμως, των περιβαλλοντικών περιορισμών που επιβάλλονται για τα βιοκτόνα, όπως η οδηγία του E.K. για τα προϊόντα που περιέχουν βιοκτόνα (EC 1998), η δημιουργία νέων δραστικών συστατικών για χρήση σε αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα είναι μια χρονοβόρα διαδικασία, η οποία αυξάνει το κόστος και το χρόνο που απαιτείται για την ανάπτυξη μιας νέας επίστρωσης. Για αυτό το λόγο η έμφαση για τεχνολογικές καινοτομίες εστιάζεται στα μη τοξικά υφαλοχρώματα τα οποία εκμεταλλεύονται τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας τους, είτε για να αποτρέψουν τους οργανισμούς να εγκατασταθούν στην επιφάνεια, είτε για να μειώσουν την πρόσφυση τους στην επιφάνεια.

Η βιορύπανση είναι το αποτέλεσμα του επιφανειακού αποικισμού και της διαδικασίας πρόσφυσης των οργανισμών. Η κρίσιμη διαδικασία αλληλεπίδρασης επιφάνειας - ρυπαντικού οργανισμού από την οποία προκύπτει η βιορύπανση λαμβάνει χώρα στη νανο- και μικρο- κλίμακα. Μπορεί να εξαχθεί δηλαδή ως συμπέρασμα, ότι και οι

επιφανειακές ιδιότητες που ελέγχουν τη βιοεπίστρωση πρέπει να είναι στις ίδιες κλίμακες μήκους. Για αυτό το λόγο η δημιουργία καινοτόμων μη τοξικών υφαλοχρωμάτων που ενσωματώνουν στοιχεία νανοτεχνολογίας και ταυτόχρονα οι ιδιότητες τους ελέγχονται μέσω νανοεφαρμογών αποτελούν αυτή την στιγμή την μεγαλύτερη καινοτομία στη βιομηχανία των αντιρρυπαντικών επιστρώσεων.

## Στόχος της διπλωματικής εργασίας

Στόχος της παρούσας διπλωματικής αποτελεί η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μιας προστατευτικής επίστρωσης με αντιρρυπαντικές ιδιότητες για θαλάσσιες εφαρμογές. Η επίστρωση αυτή πρέπει είναι καινοτόμα και να ακολουθεί αυτά που επιτάσσει η παγκόσμια κοινότητα. Συγκεκριμένα, στόχος της διπλωματικής είναι η σύνθεση μιας μη τοξικής σύνθετης επίστρωσης που θα έχει ως κύριο συστατικό την πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) και ως εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), τα οποία θα είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένα χωρίς την εμφάνιση συσσωματωμάτων. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ο χαρακτηρισμός της επίστρωσης αναφορικά με τις μηχανικές και επιφανειακές τους ιδιότητες.

## Οργάνωση της διπλωματικής εργασίας

Η διπλωματική χωρίζεται σε 8 κεφάλαια. Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται μία γνωριμία με το φαινόμενο της βιορύπανσης, παρουσιάζεται η διαδικασία αποικισμού που ακολουθείται από τους οργανισμούς από την αρχική επαφή μέχρι και την εγκατάσταση τους στην επιφάνεια και γίνεται μια σύντομη αναφορά στους οργανισμούς που την προκαλούν. Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται οι τρόποι αντιμετώπισης της βιορύπανσης με τη χρήση υφαλοχρωμάτων διαφορετικών τεχνολογιών. Δίνεται έμφαση στις καινοτόμες τεχνολογίες, τις σύνθετες επιστρώσεις και στα συστατικά που θα χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση της επίστρωσης στο πειραματικό μέρος. Στο Κεφάλαιο 3, ολοκληρώνεται το «Θεωρητικό Μέρος», και γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση στο επίπεδο γνώσης και ανάπτυξης έρευνας για το PDMS και τα CNTs

Το «Πειραματικό Μέρος» περιλαμβάνει τα υπόλοιπα 5 κεφάλαια. Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, οι τεχνικές για την σύνθεση και την εναπόθεση των επιστρώσεων, καθώς και παρατηρήσεις που έγιναν κατά την πειραματική διαδικασία. Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Γίνονται αναφορές στις βασικές αρχές και τα μεγέθη της κάθε μεθόδου, τη διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των χαρακτηρισμών και παρουσιάζονται βιβλιογραφικά δεδομένα παρόμοιων δειγμάτων. Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα, αξιολογώντας τις αντίστοιχες ιδιότητες της επίστρωσης και στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα και η προτεινόμενη μελλοντική μελέτη.

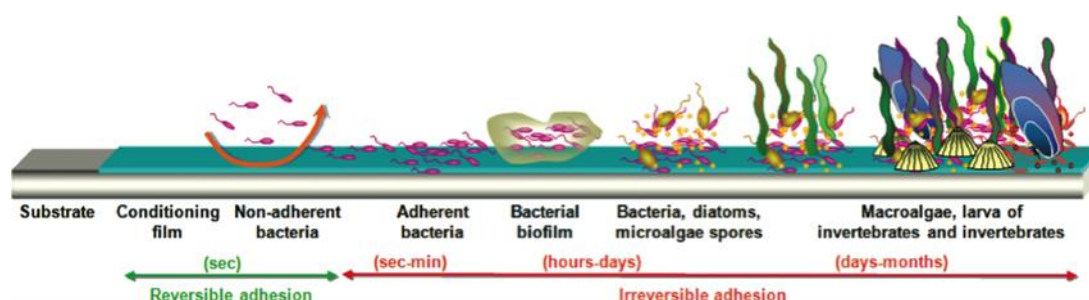
# Κεφάλαιο 1

## Βιορύπανση από Θαλάσσιους Οργανισμούς

Η Βιορύπανση ορίζεται ως η ανεπιθύμητη αποίκηση και ανάπτυξη μίας κοινότητας θαλάσσιων οργανισμών, στις εξωτερικές επιφάνειες βυθισμένων ή ημιβυθισμένων αντικειμένων στο νερό της θάλασσας. Οι επιφάνειες αυτές μπορεί να είναι είτε φυσικές είτε τεχνητές (Lewis, Watson and ten Hove 2006). Εντός ωρών από τη βύθιση ενός αντικειμένου, αναπτύσσεται ένα βιολογικό υμένιο που αποτελείται από μικροσκοπικούς οργανισμούς δεσμευμένους σε ένα εξωκυτταρικό πολυμερικό πλέγμα (Steinberg, De Nys and Kjelleberg 2002), (Zobell and Allen 1935). Αυτό το πλέγμα διευκολύνει την εγκατάσταση και προσκόλληση μακροοργανισμών παρέχοντας τις κατάλληλες βιοχημικές προϋποθέσεις για τη εγκατάσταση και την αύξηση της δύναμης προσκόλλησης στο υπόστρωμα.

### 1.1 Διαδικασία Αποικισμού

Από τη στιγμή που ένα μη τοξικό υλικό βυθιστεί στο νερό αρχίζει ο επιφανειακός βιολογικός αποικισμός από χιλιάδες θαλάσσιους μικροοργανισμούς, που βρίσκονται στη διαδικασία ολοκλήρωσης του κύκλου ζωής τους (Lejars, Margailan and Bressy 2012). Το μοντέλο της βιοεπίστρωσης αποτελείται από τέσσερα βασικά βήματα ανάπτυξης (Qian, et al. 2007).



Εικόνα 2. Διαδικασία ανάπτυξης του μοντέλου της βιοεπίστρωσης από θαλάσσιους μικροοργανισμούς (Lejars, Margailan and Bressy 2012).

Στο πρώτο βήμα δημιουργείται μία στρώση προετοιμασίας, που αποτελείται από φυσικά προσροφημένα οργανικά μόρια, όπως πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες και γλυκοπρωτεΐνες (Lejars, Margailan and Bressy 2012). Η προσρόφηση γίνεται με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δυνάμεις van der Waals και κίνηση Brownian (τυχαία κίνηση λόγω συγκρούσεων). Το στάδιο αυτό έχει μέσο χρόνο διάρκειας το ένα λεπτό και προετοιμάζει την βυθισμένη επιφάνεια για το δεύτερο βήμα (Almeida, Diamantino and de Sousa 2007).

Στο δεύτερο βήμα παρουσιάζεται ο πρωτοβάθμιος αποικισμός με την εγκατάσταση και την ανάπτυξη βακτηρίων, τα οποία δημιουργούν λεπτό υμένιο που παρουσιάζει τη δομή πλέγματος. Αρχικά, απομονωμένα πλαγκτονικά βακτήρια γίνονται σταθερά δημιουργώντας στοίβες πάνω στην επιφάνεια. Η συγκόλληση αυτή είναι αναστρέψιμη καθώς δημιουργούνται μόνο ασθενείς και μη ομοιοπολικοί δεσμοί, όπως van der Waals

και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Στη συνέχεια, γίνεται η οριστική και μη αναστρέψιμη εγκατάσταση των βακτηριδίων και μονοκυτταρικών άλγεων στην επιφάνεια. Αυτό επιτυγχάνεται με την παραγωγή, από τα βακτήρια, πολυμερών (exopolymers), που βοηθούν στη συγκόλληση και στην προστασία από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και την δημιουργία μίας κυτταρικής μεμβράνης. Η βιολογική επίστρωση που δημιουργείται έχει τη μορφή λεπτού υμενίου και την δομή πλέγματος. Με την ωρίμανση βιοϋμενίου, υπάρχει η δυνατότητα να διέρχονται μέσω αυτού υγρά ρεύματα που περιέχουν θρεπτικά συστατικά με αποτέλεσμα να μπορεί να αναπτυχθεί, σε μακροσκοπική κλίμακα, έως και αρκετά μέτρα, υπό τις βέλτιστες συνθήκες (Lejars, Margailan and Bressy 2012). Το πρώτο στάδιο αυτού του βήματος διαρκεί έως μερικά λεπτά ενώ η ωρίμανση και ανάπτυξη του βιοϋμενίου έως και μία μέρα.

Η ύπαρξη του βιοϋμενίου παρέχει επαρκή τροφή ώστε να επιτρέπει τη δημιουργία του δευτεροβάθμιου αποικισμού, που αποτελεί και το τρίτο βήμα στην διαδικασία ανάπτυξης της βιοεπίστρωσης. Κατά το βήμα αυτό παρατηρείται η εγκατάσταση πολυκύτταρων ειδών, όπως σπόρια μακροφυκών και κάποια πρωτόζωα (microfouling). Με την εγκατάσταση των πολυκύτταρων οργανισμών επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση του βιοϋμενίου, καθώς παρέχεται προστασία από τους θηρευτές, τα τοξικά και τις περιβαλλοντικές αλλοιώσεις, καθιστώντας το περιβάλλον κατάλληλο για την παροχή θρεπτικών συστατικών που απαιτούνται για την προσκόλληση των άλλων μικροοργανισμών. Το στάδιο αυτό μπορεί να διαρκέσει από μερικές μέρες έως μία εβδομάδα (Almeida, Diamantino and de Sousa 2007).

Το τέταρτο και τελικό βήμα αποτελείται από τον τριτοβάθμιο αποικισμό. Σε αυτό το στάδιο επιτυγχάνεται αυξημένη πρόσληψη σωματιδίων και οργανισμών, όπως προνύμφες θαλάσσιων μακροοργανισμών, ως συνέπεια της προϋπαρξής του βιοϋμενίου και της τραχύτητας που δημιουργείται από τις ακανόνιστες μικροβιακές αποικίες που το απαρτίζουν. Το στάδιο αυτό ξεκινά από τη δεύτερη εβδομάδα και μπορεί να διαρκέσει έως και ένα μήνα. (Lejars, Margailan and Bressy 2012)

Η ακολουθία του μοντέλου της βιοεπίστρωσης που περιγράφεται παραπάνω θα πρέπει να αντιμετωπιστεί με προσοχή, υπολογίζοντας όλες τις απλοποιήσεις και τους περιορισμούς που συνεπάγονται. Έτσι τα χρονικά διαστήματα κάθε βήματος μπορεί να διαφοροποιούνται ελαφρά, παραμένοντας όμως στην ίδια τάξη μεγέθους, ενώ υπάρχει και η περίπτωση κάποιο βήμα να παραλείπεται (Wahl 1989). Στην πράξη, το μοντέλο αυτό, ισχύει μόνο για ένα συγκεκριμένο αριθμό οργανισμών. Η παρουσία και άλλων μικροοργανισμών μπορεί να προσπεράσει ένα εκ' των βημάτων, λόγω της εκμετάλλευσης κάποιων εγκοπών της επιφάνειας που θα έχει ως αποτέλεσμα την πρόωρη εγκατάσταση τους. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία του βιοϋμενίου είναι ένα αρχικό στάδιο εναπόθεσης υλικού, για τη μετέπειτα δημιουργία της βιοεπίστρωσης από μεγαλύτερους πολυκύτταρους οργανισμούς. Ωστόσο, η παρουσία του βιοϋμενίου δεν είναι πάντοτε απαραίτητη, καθώς μερικά θαλάσσια είδη μπορούν να εγκατασταθούν ταυτόχρονα με το σχηματισμό του βιοϋμενίου. Είδη που μπορούν να εγκατασταθούν σε παρθένες επιφάνειες είναι οι ζωόσποροι του φυκιού *Ulvalinza* και στρειδιού

*Amphibalanus Amphitrite* (*A. amphitrite*) (Clare and Hoeg 2008).

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένας πίνακας με μία σύντομη περιγραφή των βημάτων του μοντέλου της βιοεπίστρωσης και τους κύριους οργανισμούς που συμμετέχουν στη διαδικασία αυτή. (Almeida, Diamantino and de Sousa 2007).

**Πίνακας 1. Βήματα του μοντέλου της βιοεπίστρωσης από θαλάσσιους οργανισμούς σε επιφάνεια εμβαπτισμένη σε θαλασσινό νερό**

Βήματα	Διαδικασία	Προσκολλούμενοι οργανισμοί	Είδος της επίστρωσης	Εκτιμώμενος χρόνος έναρξης
Βήμα 1	Προσρόφηση με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δυνάμεις van der Waals και κίνηση Brownian	Πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, γλυκοπρωτεΐνες και πιθανώς μερικά μη οργανικά μόρια	Στρώμα προετοιμασίας	1 λεπτό
Βήμα 2	Πρωτοβάθμιος αποικισμός με την εγκατάσταση και την ανάπτυξη βακτηριδίων, τα οποία δημιουργούν ένα βιοϋμένιο σε μορφή πλέγματος	Βακτήρια, όπως τα <i>Pseudomonas putrefaciens</i> και <i>Vibrio alginolyticus</i> και μονοκυτταρικά άλγη όπως τα <i>Achnantes brevipes</i> , <i>Amphora coffeaeformis</i> , <i>Amphiprora paludosa</i> , <i>Nitzschia pusilla</i> and <i>Licmophora abbreviata</i>	Δημιουργία ενός βιοφίλμ σε μορφή πλέγματος	1-24 ώρες
Βήμα 3	Δευτεροβάθμιος αποικισμός, εγκατάσταση πολυκύτταρων ειδών	Σπόρια από μικρόαλγη, όπως τα <i>Ulothrix zonata</i> και <i>Enteromorpha intestinalis</i> και πρωτόζωα, όπως <i>Vaginicola</i> sp., <i>Zoolhamnium</i> sp. και <i>Vorticella</i> sp.	Μικροβιοεπίστρωση (σταθεροποίηση του βιοφίλμ με πολυκύτταρους οργανισμούς)	1 βδομάδα
Βήμα 4	Τριτοβάθμιος αποικισμός, αυξημένη πρόσληψη σωματιδίων και οργανισμών	Προνύμφες μακροοργανισμών όπως <i>Balanus amphitrite</i> (Crustacea), <i>Laomedea flexuosa</i> (Coelenterata), <i>Electra crustulenta</i> (Briozoa), <i>Spirorbis borealis</i> (Polychaeta), <i>Mytilus edulis</i> (Mollusca) και <i>Styelac oriacea</i> (Tunicata)	Φιλμ που αποτελείται από την επικόλληση και ανάπτυξη θαλάσσιων μαλάκιων και φυκιών (μακροάλγη)	2-4 βδομάδες

Ο κύριος τρόπος αντιμετώπισης της βιορύπανσης στα ύφαλα των πλοίων είναι οι αντιρρυπαντικές επιστρώσεις, γνωστές και ως υφαλοχρώματα. Οι επιστρώσεις αυτές είναι αποτέλεσμα συνδυασμένης επιστημονικής έρευνας, και απαιτεί τη συμβολή βιολόγων, χημικών, μηχανικών και περιβαλλοντολόγων. Επομένως, επιτυγχάνεται η ανάπτυξη επιστρώσεων που διατηρούν την επιφάνεια των υφάλων καθαρή.



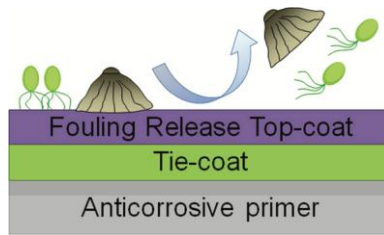
## Κεφάλαιο 2

### Υφαλοχρώματα

Τις τελευταίες δεκαετίες τα συστήματα βαφών που χρησιμοποιούνται στην ναυπηγική βιομηχανία έχουν γνωρίσει τεράστια ανάπτυξη, η οποία είναι σε αντιστοιχία με τις συνεχώς μεταβαλλόμενες νομοθεσίες, ιδιαίτερα εκείνες που σχετίζονται με την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας. Οι εξελίξεις αυτές έχουν επικεντρωθεί στην μείωση των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds -VOC) και την εξάλειψη των τοξικών και καρκινογόνων συστατικών από τα παραδοσιακά συστήματα βαφής. Οι επιφάνειες των πλοίων που βρίσκονται βυθισμένες στο θαλασσινό νερό απαιτούν ένα σύστημα βαφής που θα παρέχει αντιδιαβρωτική και αντιρρυπαντική προστασία (Almeida, Diamantino and de Sousa 2007). Οι αντιρρυπαντικές επιστρώσεις μπορούν να χωριστούν με βάση τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις σε τοξικές και μη τοξικές. Επίσης, ο συνδυασμός τεχνολογιών και η ενσωμάτωση νέων υλικών δημιούργησε τα υβριδικά υφαλοχρώματα. Μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες υβριδικών υφαλοχρωμάτων αποτελούν τα σιλικονούχα υφαλοχρώματα που απομακρύνουν τη βιορύπανση. Συγκεκριμένα, τα σύνθετα υλικά από πολυδιμεθυλοσιλοξάνη και νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν καινοτόμα προϊόντα των οποίων οι ιδιότητες (μηχανικές και αντιρρυπαντικές) είναι υπό διερεύνηση, λόγω του χαμηλού επιπέδου γνώσης για τα συγκεκριμένα υλικά, επομένως, η συγκεκριμένη έρευνα αποτελεί μελέτη της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

#### 2.1 Σύστημα βαφής για τα ύφαλα των πλοίων

Είναι υποχρεωτικό τα προστατευτικά συστήματα βαφής για τα ύφαλα του πλοίου να περιέχουν ένα αντιδιαβρωτικό υπόστρωμα και μια τελική αντιρρυπαντική επίστρωση. Σε πολλές περιπτώσεις είναι αναγκαία και η χρήση μιας συνδετικής επίστρωσης μεταξύ του αντιδιαβρωτικού ασταριού και της αντιρρυπαντικής επίστρωσης (Tie-coat). Ο λόγος ύπαρξης της συνδετικής επίστρωσης είναι η εξασφάλιση της πρόσφυσης μεταξύ των διαφορετικών στρώσεων. Συγκεκριμένα, η ενδιάμεση στρώση παρουσιάζει μικρότερες μηχανικές ιδιότητες από το αστάρι και μεγαλύτερες από την αντιρρυπαντική επίστρωση, βοηθώντας στη βελτίωση της συνοχής μεταξύ των επικαλύψεων (Almeida, Diamantino and de Sousa 2007).

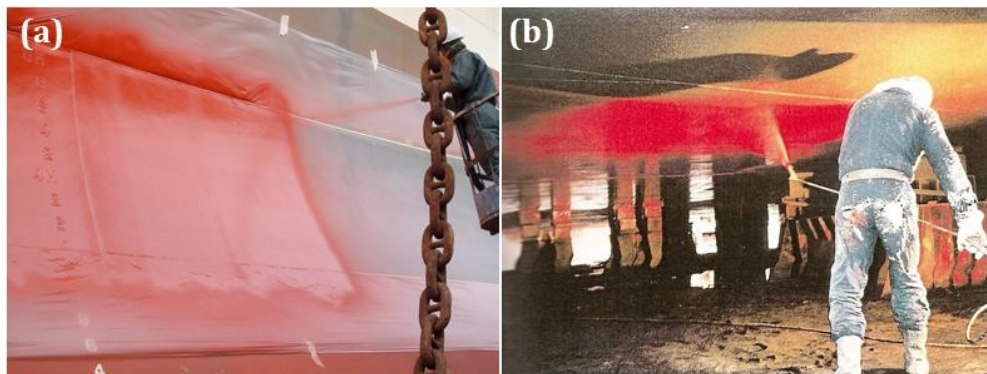


Εικόνα 3. Χαρακτηριστικό σύστημα βαφής υφαλοχρωμάτων που περιλαμβάνει το αντιδιαβρωτικό υπόστρωμα ( anticorrosive primer), την συνδετική επίστρωση (Tie-coat) και την τελική αντιρρυπαντική επίστρωση (Lejars, Margaillan and Bressy 2012).

### 2.1.1 Μέθοδοι εναπόθεσης υφαλοχρωμάτων

Οι συνήθεις τρόποι εφαρμογής εμπορικών υφαλοχρωμάτων στα ύφαλα των πλοίων περιλαμβάνουν τη χρήση πινέλου, ρολού, συμβατικού εκνεφωτή (σπρέι) αέρα, συμβατικού εκνεφωτή (σπρέι) με δοχείο πίεσης και χωρίς χρήση αέρα εκνεφωτή (airlessσπρέι). Ανάλογα με τη μορφολογία της επιφάνειας, το μέγεθός της και το είδος της, επιλέγεται ο κατάλληλος τρόπος βαφής.

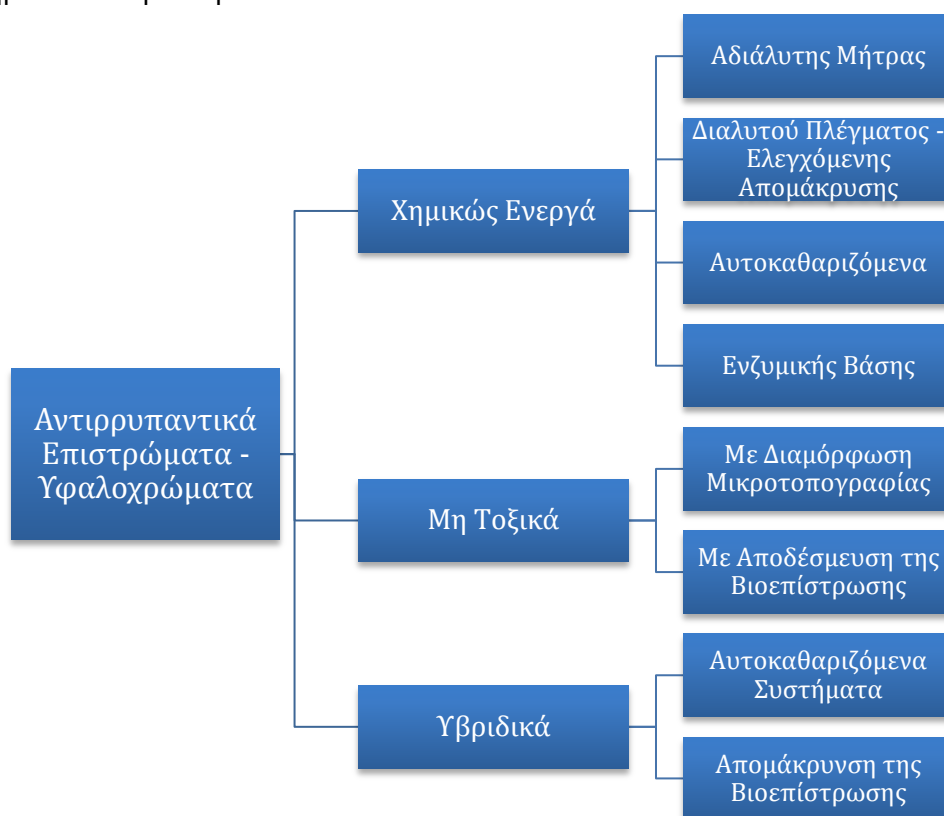
Οι προηγούμενοι τρόποι βαφής μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δυο ομάδες. Η πρώτη περιλαμβάνει τη χρήση πινέλου ή ρολού και εφαρμόζεται κυρίως σε μικρότερες επιφάνειες ή επιφάνειες που χρίζουν ιδιαίτερης προσοχής λόγω της μορφολογίας τους. Αποτελεί μία ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία με αυξημένο κόστος. Το αποτέλεσμα της επιφάνειας είναι ομοιόμορφο με σταθερό πάχος ενώ η απώλεια χρώματος είναι ελάχιστη. Είναι επίσης δυνατή η χρήση αυτόματων μηχανικών ρολών για εφαρμογή σε πλατιές επιφάνειες. Η δεύτερη περιλαμβάνει τη χρήση εκνεφωτών. Οι εκνεφωτές διαφέρουν ως προς τον τρόπο εκτόξευσης του χρώματος, ο οποίος μπορεί να είναι με και χωρίς την χρήση αέρα (airless). Η μέθοδος της εκνέφωσης είναι ταχύτερη από την πρώτη μέθοδο και η επίστρωση που επιτυγχάνεται είναι επίσης ομοιόμορφη. Αρνητικό της μεθόδου αποτελεί η απώλεια υλικού που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες με κύριους την ένταση του ανέμου που επικρατεί στο σημείο της βαφής, την εμπειρία του χειριστή, την πίεση ψεκασμού, τα γεωμετρικά και φυσικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας, τις ιδιότητες του υλικού και την απόσταση της διάταξης από την επιφάνεια που επικαλύπτεται.



Εικόνα 4. Χρήση εκνεφωτή για την βαφή (Α) της εξωτερικής επιφάνειας του πλοίου και (Β) του πυθμένα του πλοίου

## 2.2 Κατηγορίες αντιρρυπαντικών επιστρώσεων

Για την αντιμετώπιση της βιοεπίστρωσης, σε ύφαλα των πλοίων, χρησιμοποιούνται εξειδικευμένες βαφές, που ονομάζονται υφαλοχρώματα. Δύο είναι οι κύριες κατηγορίες στις οποίες μπορούν να χωριστούν τα υφαλοχρώματα, με βάση τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις. Συγκεκριμένα, μετά την απαγόρευση της χρήσης του τριβουτιλοκασσίτερου (TBT) σε υφαλοχρώματα από τον Διεθνή Ναυτιλιακό Οργανισμό (International Maritime Organization, IMO) και την Επιτροπή Προστασίας του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (Marine Environmental Protection Committee, MEPC) (Banerjee, Pangule and Kane 2011), οι φόρμουλες για υφαλοχρώματα χωρίς κασσίτερο ήρθαν στο προσκήνιο.



Διάγραμμα 2. Κατηγοριοποίηση των Υφαλοχρωμάτων

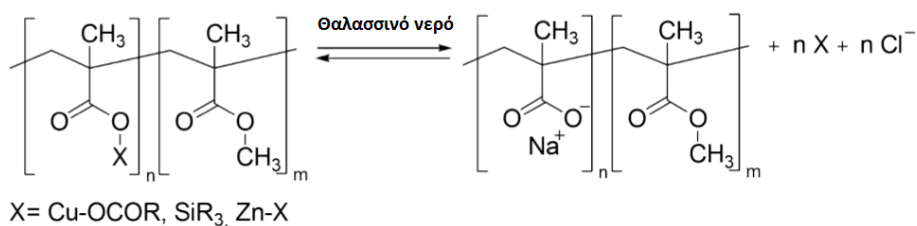
Η πρώτη κατηγορία υφαλοχρωμάτων αναφέρεται σε χημικώς ενεργές επιστρώσεις, οι οποίες δρουν στους θαλάσσιους οργανισμούς, πετυχαίνοντας την αναστολή ή τον περιορισμό τους, χρησιμοποιώντας χημικώς δραστικές ενώσεις, τα βιοκτόνα. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τα μη τοξικά επιστρώματα, τα οποία αναστέλλουν την προσκόλληση των οργανισμών ή αυξάνουν την ευκολία απομάκρυνσης των ήδη προσκολλημένων οργανισμών, χωρίς τη χρήση χημικών αντιδράσεων. Κατά τη μεταβατική περίοδο από επιστρώσεις με βάση τον κασσίτερο σε μη τοξικές αντιβιοεπιστρωτικές επιστρώσεις, τα χημικώς ενεργά αυτοκαθαριζόμενα υφαλοχρώματα, χωρίς κασσίτερο, θεωρήθηκαν ως η πιο αποτελεσματική προσωρινή λύση (Lejars, Margailan and Bressy 2012). Τέλος η ανάπτυξη νέων προϊόντων και η δυνατότητα συνδυασμού τεχνολογιών δημιούργησε τα υβριδικά υφαλοχρώματα.

Στο τέλος του κεφαλαίου 2.2 παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικός πίνακας με τις τεχνικές αντιρρύπανσης, τις ρητίνες που χρησιμοποιούνται και τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους (Πίνακας 2).

### 2.2.1 Χημικώς ενεργα αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα

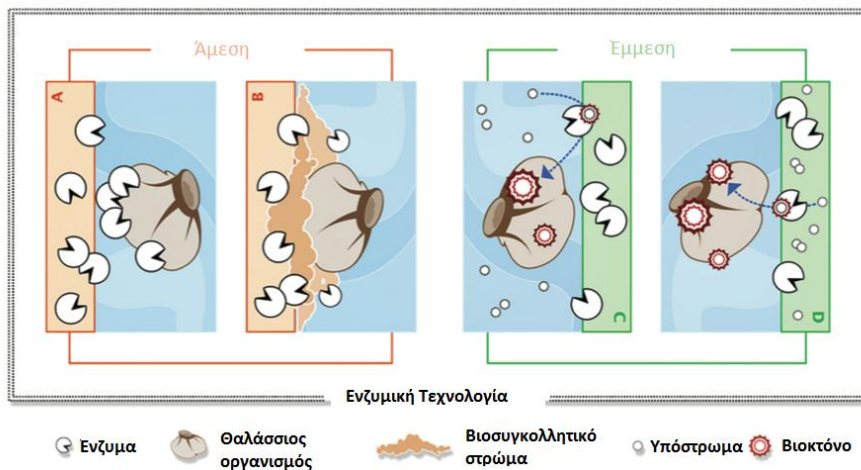
Στόχος τους είναι η σταδιακή απελευθέρωση των βιοκτόνων, τα οποία βρίσκονται ενσωματωμένα σε μία μήτρα πολυμερούς, για την καταπολέμηση των ζωντανών οργανισμών. Ανάλογα με τις ιδιότητες του κύριου συστατικού τους χωρίζονται σε (Lejars, Margailan and Bressy 2012):

- Επιστρώσεις αδιάλυτης μήτρας: ονομάζονται και σκληρά υφαλοχρώματα. Η ονομασία αυτή οφείλεται στις καλές μηχανικές τους ιδιότητες που τους δίνει τη δυνατότητα να περιέχουν μεγάλες ποσότητες από τοξικές ουσίες. Για την κατασκευή τους χρησιμοποιούνται μήτρες υψηλού μοριακού βάρους οι οποίες είναι αδιάλυτες στο νερό όπως ακρυλικές, εποξειδικές, βινυλικές ή χλωριωμένου καουτσούκ. Επίσης, μπορούν να περιέχουν και μικρές ποσότητες από κολοφώνιο.
- Επιστρώσεις διαλυτού πλέγματος και πολυμερών ελεγχόμενης απομάκρυνσης: γνωστές και ως διαβρώσιμες βαφές. Είναι επιστρώσεις διαλυτής μήτρας που περιέχουν βιοκτόνα, τα οποία αναμιγνύονται σε ένα μεγάλο ποσοστό με ένα συνδετικό μέσο που βασίζεται σε υψηλές ποσότητες κολοφωνίου και παραγώγων του. Το συνδετικό μέσο είναι μη τοξικό, διαλυτό στο θαλασσινό νερό και στεγνώνει φυσικά. Η βασική διαφορά μεταξύ των επιστρώσεων διαλυτού πλέγματος και των αυτοκαθαριζόμενων επιστρώσεων έγκειται στο γεγονός ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης βασίζεται στην ενυδάτωση και στη διάλυση και όχι στην υδρόλυση.
- Αυτοκαθαριζόμενες Επιστρώσεις Συμπολυμερών: οι συγκεκριμένες επιστρώσεις βασίζονται σε ακρυλικά ή μεθακρυλικά συμπολυμερή που εύκολα υδρολύονται στο θαλασσινό νερό (Εικόνα 5). Αυτά τα συμπολυμερή αναμιγνύονται με βιοκτόνα και αποδίδουν μια λεία επιφάνεια επίστρωσης. Επίσης, παρουσιάζουν ελεγχόμενο και ρυθμιζόμενο ρυθμού απομάκρυνσης του βιοκτόνου, το οποίο επιτυγχάνεται μέσω του ελεγχόμενου ρυθμού διάβρωσης του συνδετικού μέσου. Οι σύγχρονοι φορείς μιμούνται τα γνωστά οργανομεταλλικά μεθακρυλικά συμπολυμερή κασιτέρου, χρησιμοποιώντας εστερικές ομάδες χαλκού, πυριτίου ή ψευδαργύρου.



Εικόνα 5. Αντίδραση υδρόλυσης του πολυ(μεθ)ακρυλικού συμπολυμερούς από το θαλασσινό νερό

- Επιστρώσεις ενζυμικής βάσης: Η τεχνολογία επανήλθε στο προσκήνιο με την απαγόρευση του TBT. Τα ένζυμα (Olsen, et al. 2007) έχουν την ικανότητα να υποβαθμίσουν τον μικροοργανισμό (Εικόνα 6A) ή το βιοσυγκολλητικό του (Εικόνα 6B) ή να παράγουν βιοκτόνες ενώσεις, από συστατικά του θαλασσινού νερού (Εικόνα 6C) ή της επίστρωσης (Εικόνα 6D). Τα πιο ευρέως προτεινόμενα υφαλοχρώματα χρησιμοποιούν πρωτεάσες (proteases) και γλυκοζυλάσες (glycosylases) για να αποικοδομήσουν το βιοσυγκολλητικό, που αποτελείται κυρίως από πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες. Τα κύρια προβλήματα που αντιμετωπίζουν τα υφαλοχρώματα με ένζυμα είναι η σταθερότητα και η πιθανότητα αυτο-υποβάθμισης των ενζύμων (πχ. τις πρωτεάσες).

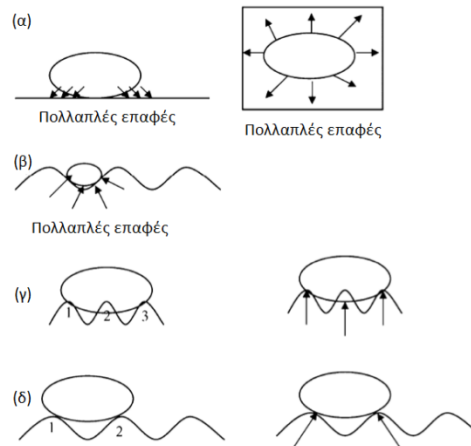


Εικόνα 6. Παρουσίαση της άμεσης και έμμεσης ενζυμικής αντιβιοεπιστρωτικής τεχνολογίας.

### 2.2.2 Μη τοξικά αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα

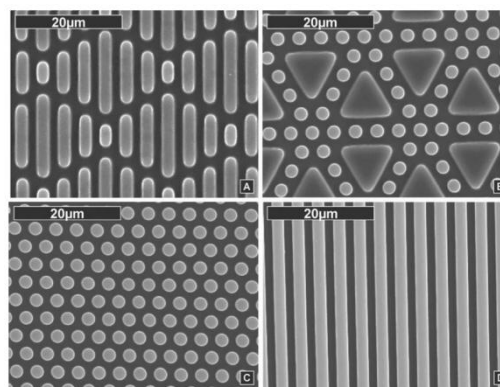
Στο μηχανισμό των συγκεκριμένων υφαλοχρωμάτων δεν περιλαμβάνονται χημικές αντιδράσεις και μπορούν να χωριστούν ανάλογα με την αντιβιοεπιστρωτική τεχνική σε:

- Αντιρρυπαντικές επιφάνειες με μικροτοπογραφία: στόχος της επίστρωσης, είναι η δημιουργία μίας τοπογραφίας στην επιφάνεια ανάλογη με αυτή που υπάρχει στους φυσικούς οργανισμούς, όπως το δέρμα του καρχαρία (Bers and Wahl 2004). Η επικρατέστερη θεωρία υποθέτει ότι η δύναμη προσκόλλησης σχετίζεται με τον αριθμό των σημείων «σύνδεσης» του θαλάσσιου οργανισμού στην επιφάνεια (Scardino, Harvey and De Nys 2006).



Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση της θεωρίας των σημείων επαφής για διάτομα. (α) Πολλά σημεία επαφής, δυνατή προσκόλληση, (β) Πολλά σημεία επαφής άρα μεγάλη δύναμη προσκόλλησης. (γ) και (δ) Μόνο 2 και 3 σημεία επαφής αντίστοιχα άρα ελάχιστη δύναμη προσκόλλησης (Scardino, Harvey και De Nys 2006).

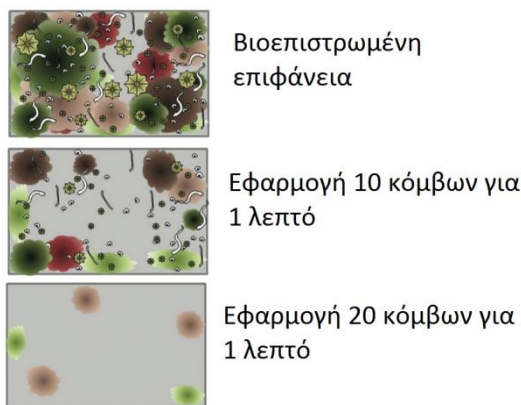
Σημειώνεται ότι μια μεμονωμένη μικροτοπογραφία σε μία επιφάνεια είναι δύσκολο να έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογής (Genzer and Efimenko 2006), καθώς οι οργανισμοί είναι διαφορετικών μεγεθών.



Εικόνα 8. Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM που δείχνουν την τοπογραφία σε μία επιφάνεια από PDMS. (A) Νευρώσεις πάχους 2  $\mu\text{m}$  και μήκους 4,8,12 και 16  $\mu\text{m}$  συνδυάζονται για τη δημιουργία μίας επιφάνειας όπως το δέρμα το καρχαρία. (B) Ισόπλευρα τρίγωνα πλευράς 10  $\mu\text{m}$  συνδυάζονται με κυκλικούς πυλώνες διαμέτρου 2  $\mu\text{m}$  (C) Κυκλικοί πυλώνες διαμέτρου 2  $\mu\text{m}$  με εξαγωνική διάταξη (D) Ραβδώσεις πλάτους 2  $\mu\text{m}$  οι οποίες χωρίζονται από κανάλια πλάτους 2  $\mu\text{m}$  (Schumacher, et al. 2007).

- Επιστρώσεις που απομακρύνουν τη ρύπανση (fouling release): Οι συγκεκριμένες επιστρώσεις είναι μη τοξικές και στοχεύουν στην ελαχιστοποίηση της πρόσφυσης μεταξύ του θαλάσσιου οργανισμού και της επιστρωμένης επιφάνειας, έτσι ώστε όταν εφαρμοστεί υδροδυναμική πίεση, κατά την κίνηση του πλοίου, η βιοεπίστρωση να αφαιρείται με ευκολία. Για να επιτευχθεί αυτό πρέπει η επιφάνεια να είναι λεία και να έχει χαμηλή επιφανειακή ενέργεια.





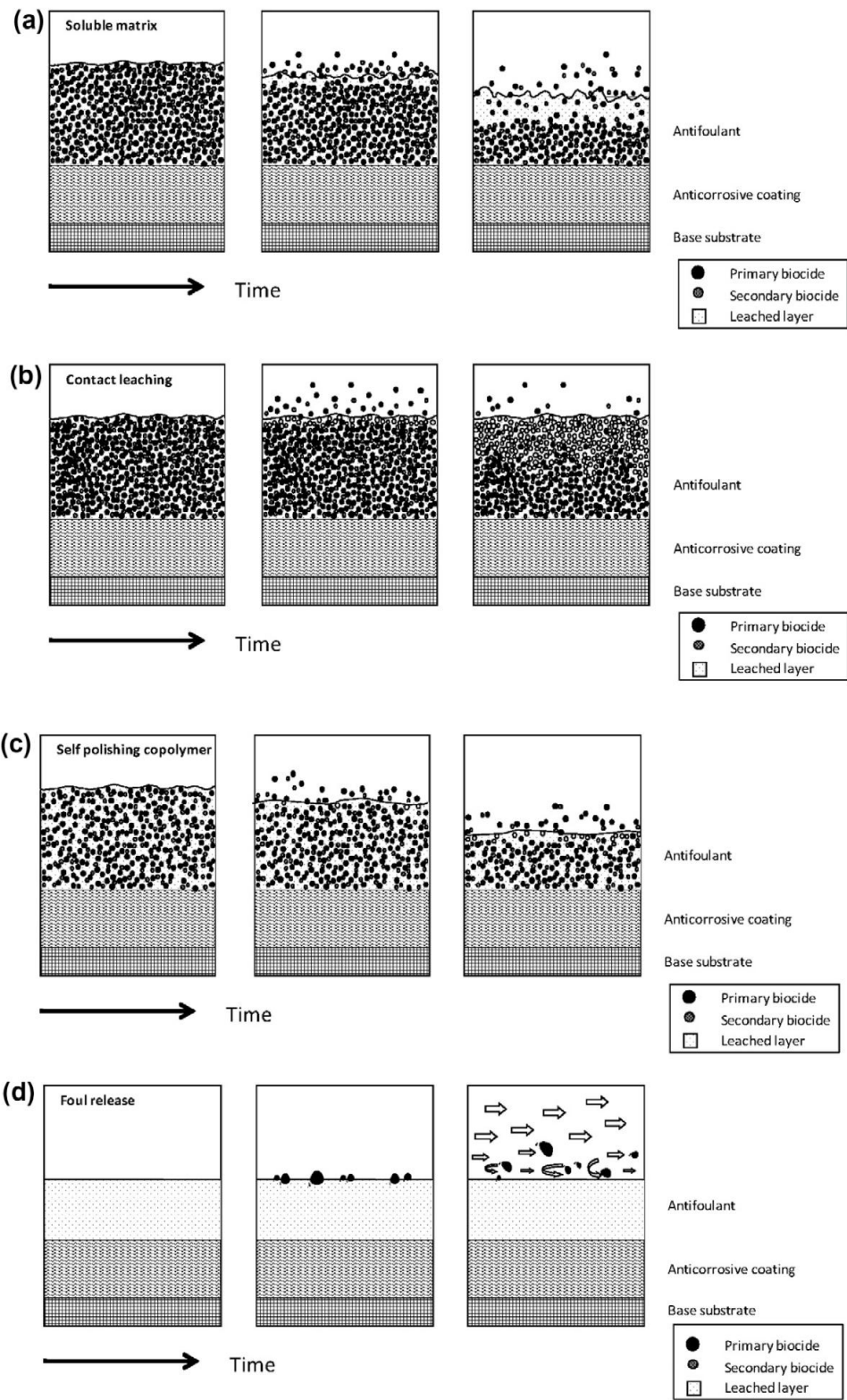
Εικόνα 9. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας αυτοκαθαρισμού

Οι βαφές αυτές αποτελούνται κυρίως από σιλικονούχες και φθοριωμένες ρητίνες, καθώς είναι τα δύο κύρια πολυμερή υλικά που παρουσιάζουν ιδιότητες αυτοκαθαρισμού. Οι ιδιότητες αυτές συνδέονται παραδοσιακά με την υδροφοβικότητα της επιφάνειας και τη χαμηλή επιφανειακή ενέργεια αλλά επηρεάζονται επίσης και από άλλες παραμέτρους, όπως η επιφανειακή τραχύτητα, το μέτρο ελαστικότητας και το πάχος της στρώσης της βαφής.

### 2.2.3 Υβριδικά Υφαλοχρώματα

Τα υβριδικά συστήματα συνδυάζουν διαφορετικές τεχνολογίες για να βελτιώσουν τις ιδιότητες των υφαλοχρωμάτων. Μπορεί να είναι ο συνδυασμός δύο τεχνολογιών που ήδη προϋπάρχουν σε διαφορετικές κατηγορίες υφαλοχρωμάτων ή η ενσωμάτωση καινοτόμων προϊόντων σε ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες. Η δεύτερη κατηγορία βρίσκεται στο επίκεντρο της παγκόσμιας έρευνας, κυρίως για τα μη τοξικά υφαλοχρώματα, που θεωρούνται το μέλλον των περιβαλλοντικά φιλικών υφαλοχρωμάτων. Τα υβριδικά υφαλοχρώματα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε:

- Υβριδικά αυτοκαθαριζόμενα συστήματα (self-polishing): Η απελευθέρωση των βιοκτόνων στηρίζεται τόσο στην υδρόλυση, όπως συμβαίνει στις αυτοκαθαριζόμενες βαφές, όσο και στους μηχανισμούς ενυδάτωσης, όπως συμβαίνει στις επιστρώσεις πολυμερών ελεγχόμενης απομάκρυνσης. Ο συνδυασμός των δύο τεχνολογιών προσφέρει την ενισχυμένη επιφάνεια και το μεγάλο όγκο στερεών, σε συνδυασμό με τα οφέλη του σταθερού ρυθμού καθαρισμού και του ελέγχου απελευθέρωσης των βιοκτόνων.
- Υβριδικά σιλικονούχα υφαλοχρώματα που απομακρύνουν τη ρύπανση: οι καινοτόμες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στα σιλικονούχα υφαλοχρώματα περιλαμβάνουν την προσθήκη νανοϋλικών (Beigbeder, Degee, et al. 2008), (Carl, et al. 2012), (Beigbeder, Micheva, et al. 2010), την μετατροπή της μήτρας σιλικόνης με πολυουρεθάνια (Fang, Zhou and Wu 2006) (Ge and Luo 2013), εποξειδικά (Rath, et al. 2010) (Lejars, Margailan and Bressy 2012) και φθοριωμένα τμήματα ή την εισαγωγή αντιρρυπαντικών ουσιών. Στόχος είναι η αλλαγή των ιδιοτήτων της επιφάνειας και η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των επιστρώσεων.



Εικόνα 10. Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών τεχνολογιών του μηχανισμού αντιρρύπανσης: (a) επιστρώσεις διαλυτού πλέγματος και πολυμερών ελεγχόμενης απομάκρυνσης, (b) επιστρώσεις αδιάλυτης μήτρας, (c) αυτοκαθαριζόμενες επιστρώσεις συμπολυμερών (d)επιστρώσεις που απομακρύνουν τη ρύπανση (Dafforn, Lewis and Johnston 2011).

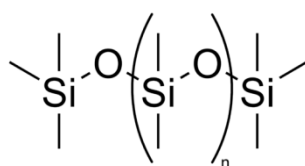


Πίνακας 2. Συγκριτικός πίνακας των εμπορικά εφαρμόσιμων τεχνικών αντιρρύπανσης με βάση την ρητίνη που περιέχουν (Lejars, Margaillan and Bressy 2012)

Είδος Ρητίνης	Περιγραφή	Τεχνική Αντιρρύπανσης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Χρόνος Ζωής (Χρόνια)	Συνολικό Κόστος Εφαρμογής (\$)
<b>Ακρυλικές, εποξειδικές, βινυλικές ή χλωριωμένου καουτσούκ (Μπορεί να περιέχονται μικρές ποσότητες από κολοφώνιο)</b>	Μήτρες υψηλού μοριακού βάρους οι οποίες είναι αδιάλυτες στο νερό	Διάλυση των υδατοδιαλυτών βιοκτόνων τα οποία βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες	Καλές μηχανικές αντοχές	Ο ρυθμός απελευθέρωσης των βιοκτόνων μειώνεται σε βάθος χρόνου άρα και η αντιρρυπαντική προστασία Απελευθέρωση βιοκτόνων στο περιβάλλον	1-2	
<b>Μήτρα που βασίζεται σε υψηλές ποσότητες κολοφωνίου και των παραγώγων του</b>	Διαλυτή στο νερό	Βασίζεται στη διάλυση της μήτρας για την απελευθερώνονται των βιοκτόνων	Μικρότερο αρχικό κόστος από τις αυτοκαθαριζόμενες επιστρώσεις	Η απελευθέρωση των βιοκτόνων δεν είναι σταθερή Ασθενής προστασία σε περιόδους ελλειμνισμού Απελευθέρωση βιοκτόνων στο περιβάλλον Δυσκολίες κατά την επαναβαφή	≤3	50 \$/m <sup>2</sup> 15.2 \$/m <sup>2</sup> /year
<b>Μήτρα που βασίζεται σε ακρυλικά ή μεθακρυλικά συμπολυμερή</b>	Υδρολύσιμο στο νερό	Βασίζεται στη υδρόλυση της μήτρας για την απελευθερώνονται των βιοκτόνων	Σταθερός ρυθμός απελευθέρωσης βιοκτόνων Προστασία σε περιόδους ελλειμνισμού Μεγάλος χρόνος ζωής (5 χρόνια) Μείωση της κατανάλωσης καυσίμου (λόγο της λείας επιφάνειας που προκύπτει με την διαδικασία καθαρισμού)	Λιγότερο αποδοτικά από τα υφαλοχρώματα με TBT Απελευθέρωση βιοκτόνων στο περιβάλλον	5	75 \$/m <sup>2</sup> 15 \$/m <sup>2</sup> /year
<b>Μήτρα που βασίζεται σε σιλικονούχες και φθοριωμένες ρητίνες</b>	Μικρή επιφανειακή ενέργεια Λείες επιφάνειες με ελάχιστη πρόσφυση	Αυτοκαθαρισμός	Μειωμένη ικανότητα πρόσφυσης των οργανισμών Δεν απελευθερώνει βιοκτόνα Μείωση της κατανάλωσης καυσίμου Μεγάλος χρόνος ζωής (5-10 χρόνια)	Υψηλότερο αρχικό κόστος αγοράς και εφαρμογής Αδυναμία αυτοκαθαρισμού σε ταχύτητες μικρότερες των 8 κόμβων Ευπαθές σε μηχανικές καταπονήσεις	5-10	116 \$/m <sup>2</sup> 11.6 \$/m <sup>2</sup> /year

## 2.3 Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS)

Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) είναι ένα πολυμερές που ανήκει στην ευρύτερη οικογένεια των προϊόντων οργανοσιλοξάνης, γνωστά και ως σιλικόνες. Βασικό χαρακτηριστικό τους είναι η κύρια αλυσίδα από εναλλασσόμενα άτομα πυριτίου (Si) και οξυγόνου (O). Τα οργανικά πρόσθετα, τα οποία συνδέονται στο άτομο του πυριτίου είναι αυτά που προσδίδουν στο πολυμερές τις διαφορετικές ιδιότητες. Τα πιο απλά και κοινά χρησιμοποιούμενα προϊόντα οργανοσιλοξάνης είναι τα πολυμερή από διμεθυλοσιλοξάνη, όπως το PDMS, του οποίου όλες οι πλευρικές ομάδες είναι μεθύλια. Ο συντακτικός τύπος του PDMS είναι  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , όπου  $n$  είναι ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων  $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]$  (Stevens, et al. 2001).



Εικόνα 11. Συντακτικός τύπος της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS)

Σε αντίθεση με τα οργανικά πολυμερή της μορφής  $-\text{C}-\text{C}-/\text{-C}-\text{O}-$  που συνήθως χρησιμοποιούνται στα χρώματα, οι πολυσιλοξάνες εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στη θερμότητα, στη γήρανση, στην υγρασία και στα χημικά (Chen, et al. 2012). Αυτό είναι αποτέλεσμα του δεσμού πυριτίου – οξυγόνου της κύριας αλυσίδας, που παρουσιάζει σταθερότητα και αντίσταση στην οξείδωση. Παράλληλα, οι οργανικές πλευρικές ομάδες που είναι προσδεμένες στο άτομο του πυριτίου, δρουν ως οργανικός ενεργοποιητής, προσδίδοντας στη πολυσιλοξάνη μηχανικές ιδιότητες, υδροφοβικότητα/ υδροφιλικότητα, θερμική σταθερότητα και ιδιότητες φραγμού (Chen, et al. 2012). Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες το PDMS έχει ιδιαίτερα μικρό μέτρο ελαστικότητας, το οποίο οφείλεται στην ευκαμψία της κύριας αλυσίδας και έχει ως αποτέλεσμα να παρουσιάζει μειωμένες μηχανικές αντοχές. Επίσης το PDMS με 10 ή περισσότερα μονομερή είναι μη πτητικό σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και πρακτικά αδιάλυτο στο νερό. Ακόμη είναι οπτικά διαυγές, αδρανές, μη τοξικό και μη εύφλεκτο.

Πίνακας 3. Ιδιότητες του PDMS (Livermore and Voldman 2004)

Ιδιότητα	Τιμή
Πυκνότητα	0.97 kg/m <sup>3</sup>
Μέτρο του Young	360-870 KPa
Λόγος Poisson	0.5
Εφελκυσμός ή αντοχή σε θραύση	2.24 MPa
Ειδική θερμότητα	1.46 kJ/kg K
Θερμική Αγωγιμότητα	0.15 W/m K
Διηλεκτρική σταθερά	2.3-2.8
Δείκτης διάθλασης	1.4

Ηλεκτρική αγωγιμότητα	$4 \times 10^{13} \Omega m$
Μαγνητική διαπερατότητα	$0.6 \times 10^6 \text{cm}^3/\text{g}$
Υδροφοβικότητα	Εξαιρετικά υδρόφοβο, γωνία επαφής 90-120°

Αποτελεί ένα σημαντικό συστατικό για πολλές εμπορικές εφαρμογές, όπως τα χρώματα, γυαλιστικά, απορρυπαντικά, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, τρόφιμα (με τον κωδικό E900) και φάρμακα.

### 2.3.1 Αντιρρύπανση (Antifouling) και Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS)

Τα μη τοξικά υφαλοχρώματα αποτελούν το μέλλον των υφαλοχρωμάτων καθώς συνδυάζουν την ικανότητα αντιρρύπανσης με την προστασία του θαλάσσιου οικοσυστήματος. Η χρήση των ελαστομερών σιλοξάνης ως κύριο συστατικό για αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα αποτελεί μια μη τοξική εναλλακτική, που κινείται προς αυτή την κατεύθυνση. Ήδη αρκετές εταιρίες έχουν δημιουργήσει εμπορικά υφαλοχρώματα που απομακρύνουν την βιοεπίστρωση, όπως το Intersleek 700® της International Paint Ltd (International Paint Ltd 2010), το Sealion® της Jotun (Jotun 2014) και το Bioclean® της Shugoku Marine Paints Ltd (Shugoku Samhwa Paints 2006).

Οι ιδιότητες που καθιστούν το PDMS μια κατάλληλη βάση για τα αντιρρυπαντικά χρώματα είναι οι εξής (Dafforn, Lewis and Johnston 2011):

- Χαμηλή επιφανειακή ενέργεια: λόγω της χαμηλής επιφανειακής ενέργειας επιτυγχάνεται αναστολή ή μείωση της πρόσφυσης των μικροοργανισμών όπως και των συγκολλητικών που χρησιμοποιούν.
- Λεία επιφάνεια: συμβάλλει στην εύκολη απομάκρυνση των ρυπαντικών οργανισμών, λόγω της αδυναμίας συγκράτησής τους στην επιφάνεια.
- Χαμηλός συντελεστής τριβής: αποτρέπει την μακροχρόνια παραμονή ρυπαντικών μικροοργανισμών στην επιφάνεια.
- Ελαστικότητα: συμβάλλει στη δημιουργία μιας ασταθούς επιφάνειας με αποτέλεσμα να μειώνεται η ικανότητα του οργανισμού να προσδεθεί στην επιφάνεια.

Από τις ιδιότητες του PDMS προκύπτουν και άλλα πλεονεκτήματα του χρώματος, όπως είναι η μεγάλη διάρκεια ζωής και το μικρότερο κόστος συντήρησης. Το πάχος των αντιρρυπαντικών επιστρώσεων, που αποτελούν τις τελικές επιστρώσεις, κυμαίνεται μεταξύ 100 – 200 μm και έπεται των υποστρωμάτων, τα οποία είναι υπεύθυνα για την αντιδιαβρωτική προστασία και την πρόσφυση στην επιφάνεια.

## 2.4 Νανοσύνθετα υλικά

Τα σύνθετα υλικά δημιουργούνται όταν δύο (ή περισσότερα) υλικά ενωθούν για να δώσουν συνδυασμό ιδιοτήτων που δεν μπορούν να επιτευχθούν από τα αρχικά υλικά.

Τα σύνθετα υλικά μπορούν να δώσουν ασυνήθιστους συνδυασμούς ανελαστικότητας, αντοχής, βάρους, επιδόσεις σε υψηλές θερμοκρασίες, αντίσταση στη διάβρωση, σκληρότητα ή αγωγιμότητα. Οι δύο διακριτές φάσεις από τις οποίες αποτελούνται τα σύνθετα υλικά είναι η μητρική και η ενισχυτική φάση. Η μήτρα μπορεί να είναι μεταλλική, κεραμική ή πολυμερική. Την ενισχυτική φάση αποτελούν τα εγκλείσματα τα οποία διαχωρίζονται με βάση τη μορφή και το μέγεθός τους.

Τα σύνθετα υλικά των οποίων τα εγκλείσματα έχουν τουλάχιστον μία διάσταση στην περιοχή των νανομέτρων (1-100 nm) ονομάζονται νανوسύνθετα. Τα νανوسύνθετα υλικά είναι μια νέα κατηγορία υλικών, τα οποία έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον. Ο λόγος είναι η ικανότητα τους να προσφέρουν σημαντικές βελτιώσεις σε διάφορες ιδιότητες σε σχέση με τα παραδοσιακά σύνθετα υλικά, όπως μαγνητικές, ηλεκτρικές, μηχανικές, θερμικές και ιδιότητες φραγμού. Παράλληλα περιορίζουν και κάποια μειονεκτήματα των συμβατικών σύνθετων, όπως η οπτική αδιαφάνεια. Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται συνοπτικά τα βασικότερα πλεονεκτήματα των νανوسύνθετων υλικών.

Τα εγκλείσματα νανوسύνθετων υλικών ή νανοεγκλείσματα χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- Μηδενικής διάστασης: όπου ανήκουν τα νανοσωματίδια σε μορφή κόκκου
- Μίας διάστασης (1D): όπου ανήκουν οι νανοσωλήνες ή νανοϊνες
- Δύο διαστάσεων (2D): τα οποία είναι σε μορφή φύλλων ή πλακιδίων
- Τριών διαστάσεων (3D): τα οποία είναι συμπολυμερή και ενσωματωμένα δίκτυα (Embedded Networks).

Τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα νανοεγκλείσματα είναι οι φυλλόμορφοι πηλοί, τα μεταλλικά νανοσωματίδια, τα κεραμικά νανοσωματίδια, τα φουλερένια, το POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes), η αιθάλη, η πυρίτια και οι νανοσωλήνες άνθρακα που αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής και περιγράφονται αναλυτικά στην παράγραφο 2.4.1.

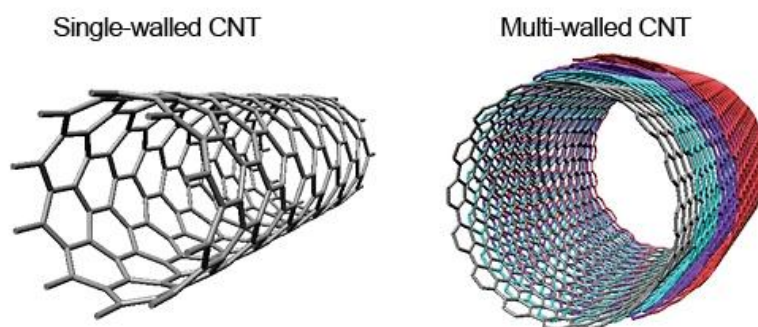
**Πίνακας 4. Βασικότερα πλεονεκτήματα νανوسύνθετων υλικών**

Πλεονεκτήματα	Παρατηρήσεις
Βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες	
Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα	Μπορεί να ξεπεράσει και αυτή των μετάλλων
Υψηλή αντοχή σε έντονα τοξικό περιβάλλον	Κατάλληλα για εφαρμογές στη βιοτεχνολογία και τη βιοϊατρική
Θερμική σταθερότητα	
Δυνατότητα λείας και στιλπνής επιφάνειας	Κατάλληλα για καλαίσθητες εφαρμογές
Δύνανται να είναι άφλεκτα	Σε περίπτωση που επέλθει καύση είναι λιγότερο τοξικά
Χαμηλή πυκνότητα	

### 2.4.1 Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν αποτελέσει θέμα εκτενούς έρευνας και μελέτης για την παγκόσμια ερευνητική κοινότητα μετά την ανακάλυψή τους από τον Sumio Iijima το 1991 (Iijima 1991). Είναι ομόκεντροι κύκλοι γραφίτη, κλειστοί ή ανοιχτοί σε κάθε άκρο τους με πενταμελείς δακτυλίους. Ανάλογα με τα στρώματα γραφίτη που έχει κάθε νανοσωλήνας χωρίζονται σε (Choudhary and Gupta 2011), (Χαριτίδης 2012):

- Πολυφλοιϊκούς (multi – wall carbon nanotubes, MWCNTs), όπου ο κεντρικός σωλήνας περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη
- Μονοφλοιϊκούς (single – wall carbon nanotubes, SWCNTs), όπου υπάρχει μόνο ένας σωλήνας και καθόλου επιπλέον στρώματα γραφίτη



Εικόνα 12. Σχηματική απεικόνιση των μονοφλοιϊκών (SWCNT) και πολυφλοιϊκών (MWCNT) νανοσωλήνων άνθρακα (Foldvari 2012).

Επίσης ξεχωριστή κατηγορία αποτελούν οι νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος ή διτοιχωματικοί (double wall carbon nanotubes, DWCNTs), οι οποίοι αποτελούνται από δύο στρώματα γραφίτη, ενώ όταν οι νανοσωλήνες ομαδοποιούνται προκύπτουν οι συστοιχίες νανοσωλήνων (nanotubes bundles) (Χαριτίδης 2012). Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφονται οι τυπικές διαστάσεις νανοσωλήνων άνθρακα.

Πίνακας 5. Τυπικές Διαστάσεις Νανοσωλήνων Άνθρακα (De Volder, et al. 2013)

Είδος	Τυπικό Μήκος ( $\mu\text{m}$ )	Διάμετρος (nm)
SWCNTs	0.1-50	0.8-2
MWCNTs	0.1-100	3-50

#### 2.3.1.1 Ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν αξιοσήμαντα υλικά καθώς παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, έχει μετρηθεί ότι για MWCNTs το μέτρο ελαστικότητας ( $E$ ) πλησιάζει το 1 TPa (Yu, et al. 2000) και το όριο αντοχής σε εφελκυσμό τα 100 GPa (Peng, et al. 2008), ανατρέποντας προηγούμενες μετρήσεις οι οποίες έδιναν αποτελέσματα έως και 3 φορές μικρότερα (Yu, et al. 2000). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο χάλυβας υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό δεν ξεπερνάει τα 1-2 GPa. Οι ιδιότητες αυτές κάνουν τους νανοσωλήνες ιδανικά ενισχυτικά για υλικά κατώτερων ιδιοτήτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα

αποτελούν οι πολυμερικές ρητίνες, για τις οποίες έχει παρατηρηθεί ότι ο εγκλεισμός νανοσωλήνων άνθρακα οδηγεί σε αύξηση της δυσκαμψίας.

Με την εφαρμογή τους οι νανοσωλήνες άνθρακα κατάφεραν να ξεπεράσουν το διαμάντι, το οποίο διατηρούσε την πρωτιά ως θερμικός αγωγός. Παρουσιάζουν δηλαδή εξαιρετικές θερμικές ιδιότητες με την τιμή της θερμικής τους αγωγιμότητας να μπορεί να υπολογισθεί στα 3500 W/mK (Pop, et al. 2006), για SWCNT. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 2800 °C στο κενό και 750 °C στον αέρα, επηρεάζεται η δομή των νανοσωλήνων. Επίσης υπάρχει η πιθανότητα να υποστούν θερμική οξειδωση σε θερμοκρασίες ακόμη και μικρότερες των 750 °C, όταν βρίσκονται στον αέρα.

Εκτός από τις μηχανικές και τις θερμικές ιδιότητες των νανοσωλήνων, η χρήση τους ως εγκλείσματα μπορεί να επιφέρει αύξηση της αγωγιμότητας ακόμη και σε μονωτικά υλικά. Ανάλογα με την διάταξη τους οι νανοσωλήνες εμφανίζουν μεταλλική συμπεριφορά (διάταξη «armchair») ή συμπεριφορά ημιαγωγού. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να ξεπεράσει αυτή του χαλκού κατά 1000 φορές. Επίσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσιάζουν ειδική αντίσταση  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  και επιτυγχάνουν μεταφορά πυκνότητας φορτίου  $10^9 \text{ A/m}^2$  (Wei, Vajtai and Ajayan 2001). Οι τιμές αυτές αφορούν νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος και είναι ενδεικτικές.

#### 2.4.2 Επιστρώσεις και υμένα με CNTs

Η χρήση CNTs για τη δημιουργία σύνθετων επικαλύψεων έχει αποφέρει σημαντικά ερευνητικά αποτελέσματα, καθιστώντας τους νανοσωλήνες άνθρακα ένα πολυλειτουργικό επικαλυπτικό υλικό. Όσον αφορά τις αντιρρυπαντικές επιστρώσεις, που αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής, η προσθήκη MWCNTs σε υφαλοχρώματα φαίνεται να αποφέρει θετικά αποτελέσματα στο τομέα της καταπολέμησης της βιοεπίστρωσης (Beigbeder, Degee, et al. 2008). Εκτενής επισκόπηση της βιβλιογραφίας παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 3.

Η ενσωμάτωση νανοσωλήνων σε αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις για μέταλλα μπορεί να ενισχύσει την σκληρότητα και την αντοχή του χρώματος, ενώ παράλληλα παρέχει ένα ηλεκτρικό μονοπάτι για καθοδική προστασία.

Ένας άλλος τομέας στον οποίο βρίσκουν εφαρμογή οι CNTs είναι τα διαφανή αγωγίμα υμένα, ως αντικαταστάτες για τα οξειδία ίνδιου κασσιτέρου (ITO) (Wu, et al. 2004). Ο λόγος είναι η συνεχής αύξηση της τιμής του ITO, η οποία οφείλεται στη σπανιότητα του ίνδιου, σε συνδυασμό με την αυξανόμενη ζήτηση για οθόνες, συσκευές με οθόνη αφής και φωτοβολταϊκά. Εκτός από το κόστος, η ευκαμψία των σύνθετων αγωγών με CNTs αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με τις εύθραυστες επιστρώσεις με ITO, όταν πρόκειται για εφαρμογές σε εύκαμπτες οθόνες. Μια άλλη πρωτοποριακή εφαρμογή είναι η χρήση των νανοσωλήνων σε λεπτά υμένα, με στόχο την δημιουργία θερμαντήρων που χρησιμοποιούνται για την απόψυξη παραθύρων ή πεζοδρομίων.



## Κεφάλαιο 3

### Βιβλιογραφική επισκόπηση

Οι επιστρώσεις με κύριο συστατικό την πολυδιμεθυλοσιλοξάνη παρουσιάζουν, λόγω των εγγενών ιδιοτήτων του PDMS, την ικανότητα να απομακρύνουν με ευκολία την βιοεπίστρωση. Για την βελτίωση των ικανοτήτων αυτών και ταυτόχρονα της ανθεκτικότητας της επίστρωσης επιχειρείται η ενσωμάτωση στοιχείων νανοτεχνολογίας. Ο έλεγχος της βελτίωσης των ικανοτήτων αυτών γίνεται μέσω της εξέτασης των μηχανικών, των επιφανειακών και των αντιρρυπαντικών ιδιοτήτων του υλικού.

Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού όγκου σύνθετων επιστρώσεων με εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα, αυτές παρέμειναν ουσιαστικά ανεπηρέαστες από την ενσωμάτωση των νανοσωλήνων. Η ενσωμάτωση χαμηλών ποσοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) (έως 0.2% κ.β.) (Beigbeder, Degee, et al. 2008) δεν επηρεάζει το μέτρο ελαστικότητας ( $E$ ) του υλικού όγκου, ενώ η αύξηση του ποσοστού (1 και 2 % κ.β) επιφέρει ελάχιστες μεταβολές (Irani, Jannesari and Bastani 2013). Αξιοσημείωτες μεταβολές παρατηρούνται σε επιφανειακά βάθη, έως 400nm, με την χρήση της μεθόδου της νανοσκληρομέτρησης, όπου η προσθήκη 0.3% κ.β. MWCNTs στο PDMS παρουσιάζει τριπλάσια τιμή μέτρου ελαστικότητας σε σύγκριση με το PDMS. Η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας (έως 3% κ.β.) έχει τα αντίθετα αποτελέσματα για το μέτρο ελαστικότητας. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και η σκληρότητα ( $H$ ) για την οποία η περιεκτικότητα 0.2% κ.β. εμφανίζει πενταπλάσια τιμή από το ο PDMS (Koumoulos, et al. 2014). Για τον υπολογισμό των μηχανικών ιδιοτήτων δοκιμίων πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με ή χωρίς την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα έχουν εφαρμοστεί διαφορετικές τεχνικές χαρακτηρισμού. Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται συνοπτικά οι μετρούμενες μηχανικές ιδιότητες καθώς και η διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε. Ανεξάρτητα από τις μηχανικές ιδιότητες του κύριου όγκου του υλικού, οι μεταβολές στις επιφανειακές ιδιότητες επηρεάζουν τη βιοεπίστρωση και συγκεκριμένα την ευκολία αποδέσμευσης των οργανισμών (Beigbeder, Degee, et al. 2008).

Οι επιφανειακές ιδιότητες ελέγχονται όσον αφορά την υδροφοβικότητα του υλικού. Ο έλεγχος της υδροφοβικότητας γίνεται με τον υπολογισμό της γωνίας επαφής. Για το PDMS η γωνία επαφής είναι  $101^\circ$  με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μια υδροφοβική συμπεριφορά. Η προσθήκη των MWCNTs δεν παρουσίασε ουσιαστικές αλλαγές με τη μέση γωνία επαφής να κυμαίνεται στις  $102^\circ \pm 2^\circ$ . Διαφορές παρουσιάστηκαν με την εμφάνιση των επιστρώσεων στο νερό. Συγκεκριμένα η γωνία επαφής για το PDMS μειώθηκε στις  $89^\circ \pm 2^\circ$  υποδεικνύοντας μείωση στη υδροφοβικότητα της επιφάνειας. Σημαντικά μικρότερη μείωση παρουσίασε η σύνθετη επίστρωση (0.2% κ.β.) με τιμή  $95^\circ \pm 3^\circ$  (Beigbeder, Degee, et al. 2008). Οι συγγραφείς υπέθεσαν ότι λόγω των εξαιρετικά ευνοϊκών CH-π ηλεκτρονικακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ομάδων μεθυλίου του

PDMS και του αρωματικού δακτυλίου των MWCNTs, η κινητικότητα των αλυσίδων του PDMS μειώνεται με αποτέλεσμα η αναδιοργάνωση της επιφάνειας της επίστρωσης να μην παρατηρείται, ή τουλάχιστον να μειώνεται σημαντικά, όταν οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι διεσπαρμένοι στην επίστρωση.

Οι αντιρρυπαντικές ιδιότητες των σύνθετων επιστρώσεων επικεντρώνονται στην ικανότητα τους να απομακρύνουν την βιορύπανση. Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων MWCNTs βελτίωσε την απομάκρυνση των ζωοσπόρων του φυκίου *Ulva*, το οποίο αντιπροσωπεύει την «ελαφριά» βιοεπίστρωση. Η προσθήκη MWCNTs σε ποσοστό 0.05% κ.β. στο PDMS μείωσε κατά το ήμισυ την κρίσιμη τάση απομάκρυνσης των ενηλίκων πεταλίδων *A. Amphitriete*, το οποίο είναι αντιπροσωπευτικό της «σκληρής» βιοεπίστρωσης (Beigbeder, Degee, et al. 2008). Η προσθήκη όμως MWCNTs ήταν αναποτελεσματική στη βελτίωση των αντιρρυπαντικών ιδιοτήτων και της μείωσης της πρόσφυσης απέναντι σε μικροοργανισμούς *Mytilus galloprovincialis* (Carl, et al. 2012). Προκύπτει δηλαδή το συμπέρασμα ότι η αποδοτικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα στην βελτίωση των αντιρρυπαντικών ιδιοτήτων της επίστρωσης εξαρτάται από τη περιεκτικότητα των νανοσωλήνων στη πολυμερική μήτρα, τον τρόπο διασποράς τους και διαφέρουν ανάλογα με τον επικαθούμενο οργανισμό (Beigbeder, Degee, et al. 2008).

Η επιτυχημένη διασπορά των νανοσωλήνων όπως και η κατάλληλη ενεργοποίησή τους αποτελούν σημαντικά στάδια για την δημιουργία μίας αποτελεσματικής επίστρωσης. Για παράδειγμα οι φθοριωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα αποδεικνύονται πιο αποτελεσματικοί στη μείωση της πρόσφυσης της θαλάσσιας βιοεπίστρωσης με τα βέλτιστα αποτελέσματα να εμφανίζονται στη περιεκτικότητα 0.1% κ.β. Για μέτρηση της δύναμης πρόσφυσης χρησιμοποιήθηκε το σύστημα των ψευδο-οστρακοειδών που έχει αποδειχτεί ότι έχει άμεση σχέση με τη δύναμη πρόσφυσης των πεταλίδων (barnacle) (Irani, Jannesari και Bastani 2013). Επίσης η αποφυγή της δημιουργίας συσσωματωμάτων, λόγω των ισχυρών διασωματιδιακών π-π ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων, μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση της ισοπροπανόλης (Carl, et al. 2012), (Irani, Jannesari και Bastani 2013) ως μέσο βελτιστοποίησης της διασποράς. Βελτιωμένα αποτελέσματα παρουσίασε και η χρήση ενός βιομηχανικά προανεμιγμένου μείγματος. Η παρασκευή μιας επίστρωσης 0.1% κ.β. με αραίωση ενός βιομηχανικά προανεμιγμένου μείγματος 2.5% κ.β. (BioCyl, Nanosyl S.A., Belgium) παρουσίασε περίπου 40% βελτιωμένες αντιρρυπαντικές ιδιότητες σε σχέση με τα δείγματα όπου η διασπορά έγινε άμεσα στο πολυμερές (Beigbeder, Micheva, et al. 2010). Η δημιουργία συσσωματωμάτων έχει ως αποτέλεσμα η περιεκτικότητα των επιστρώσεων σε νανοσωλήνες άνθρακα να εμφανίζει ένα σημείο «κορεσμού» πέρα από το οποίο η περαιτέρω προσθήκη νανοσωλήνων να μειώνει τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Το όριο αυτό βρίσκεται σε ένα εύρος συγκεντρώσεων μεταξύ 0.05 και 0.2% κ.β.. (Beigbeder, Micheva, et al. 2010), (Beigbeder, Degee, et al. 2008), (Carl, et al. 2012), (Ajmani, et al. 2012), (Koumoulos, et al. 2014), (Irani, Jannesari and Bastani 2013).

Για τον υπολογισμό των μηχανικών ιδιοτήτων δοκιμίων πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με ή χωρίς την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα έχουν εφαρμοστεί διαφορετικές τεχνικές



χαρακτηρισμού. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι μετρούμενες μηχανικές ιδιότητες καθώς και η διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε.

**Πίνακας 6. Συγκριτική παρουσίαση των μηχανικών ιδιοτήτων**

Μέθοδος χαρακτηρισμού	Διαδικασία χαρακτηρισμού	Δείγματα	Ιδιότητες		Σχόλια	Βιβλιογραφία
			Σκληρότητα, <i>H</i>	Μέτρο ελαστικότητας, <i>E</i>		
<b>Νανοσκληρομέτρηση</b>	Tribo Indenter (Hysitron Inc., MN, USA)  Ακίδα Berkovich σε βάθος 1μm	PDMS 0 w.t% MWCNTs	2.168 ± 0.658 MPa	Er: 6.667 ± 1.204 MPa	Η προσθήκη CNTs αύξησε τις τιμές	(C.-L. Wu, et al. 2009)
		PDMS 4 w.t% MWCNTs	2.761 ± 0.153 MPa	Er: 8.911 ± 0.683 MPa		
<b>Νανοσκληρομέτρηση</b>	Hysitron TriboLab  Ακίδα Berkovich σε βάθος 400 nm	PDMS 0 w.t% MWCNTs	≈ 5 ± 2.5 MPa	≈ 15 ± 5 MPa	Τα αποτελέσματα έχουν εξαχθεί από το αντίστοιχο διάγραμμα	(Koumoulos, et al. 2014)
		PDMS 0.1 w.t% MWCNTs	≈ 10 ± 2.5 MPa	≈ 22 ± 5 MPa		
		PDMS 0.2 w.t% MWCNTs	≈ 25 ± 2.5 MPa	≈ 50 ± 5 MPa		
		PDMS 0.3 w.t% MWCNTs	≈ 20 ± 2.5 MPa	≈ 55 ± 5 MPa		
		PDMS 0.4 w.t% MWCNTs	≈ 20 ± 2.5 MPa	≈ 25 ± 5 MPa		
		PDMS 0.5 w.t% MWCNTs	≈ 18 ± 2.5 MPa	≈ 45 ± 5 MPa		
		PDMS 1 w.t% MWCNTs	≈ 5 ± 2.5 MPa	≈ 15 ± 5 MPa		
		PDMS 1.5 w.t% MWCNTs	≈ 5 ± 2.5 MPa	≈ 15 ± 5 MPa		
		PDMS 2 w.t% MWCNTs	≈ 5 ± 2.5 MPa	≈ 15 ± 5 MPa		
		PDMS 2.5 w.t% MWCNTs	≈ 8 ± 2.5 MPa	≈ 25 ± 5 MPa		
PDMS 3 w.t% MWCNTs	≈ 12 ± 2.5 MPa	≈ 28 ± 5 MPa				
<b>Νανοσκληρομέτρηση</b>	Hysitron TriboLab  Βάθος 500 nm Βάθος 1000 nm	PDMS 0 w.t% MWCNTs		≈ 10 ± 5 MPa	Τα αποτελέσματα έχουν εξαχθεί από το αντίστοιχο διάγραμμα	(Charitidis, C.A. 2011)
		PDMS 0 w.t% MWCNTs		≈ 5 ± 2.5 MPa		
<b>Μικροσκληρομέτρηση</b>	Βάθος 10 μm	PDMS 0 w.t% MWCNTs		≈ 6.75 ± 0.125 MPa		(Vast, et al. 2009)
		PDMS 0.2 w.t% MWCNTs		≈ 6.875 ± 0.125 MPa		
		PDMS 0.5 w.t% MWCNTs		≈ 7.75 ± 0.125 MPa		

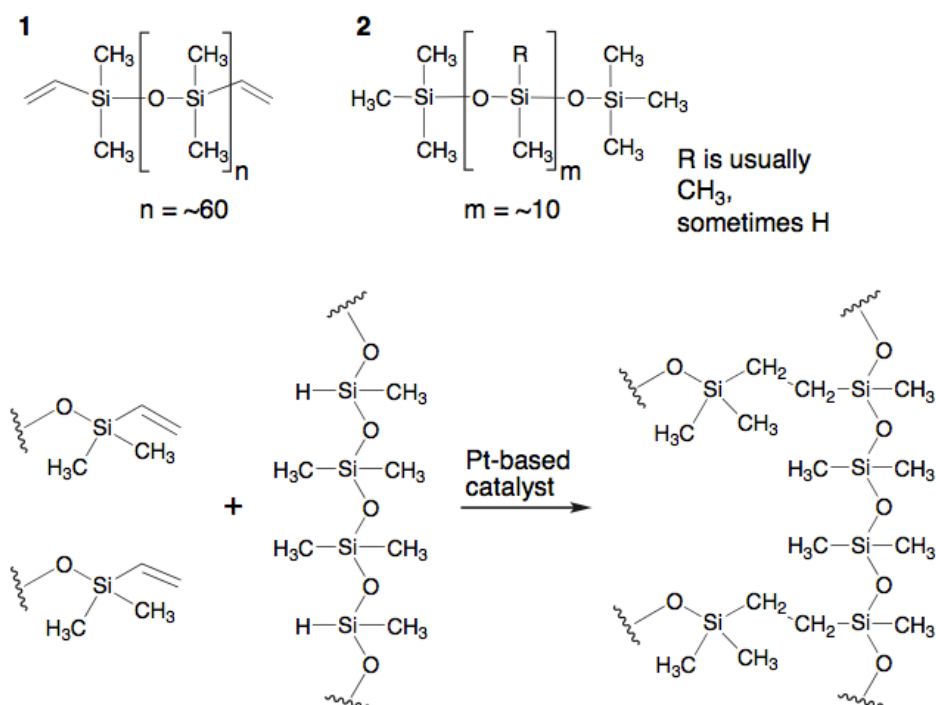
## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## Κεφάλαιο 4

### Υλικά και Σύνθεση

#### 4.1 Επίστρωση

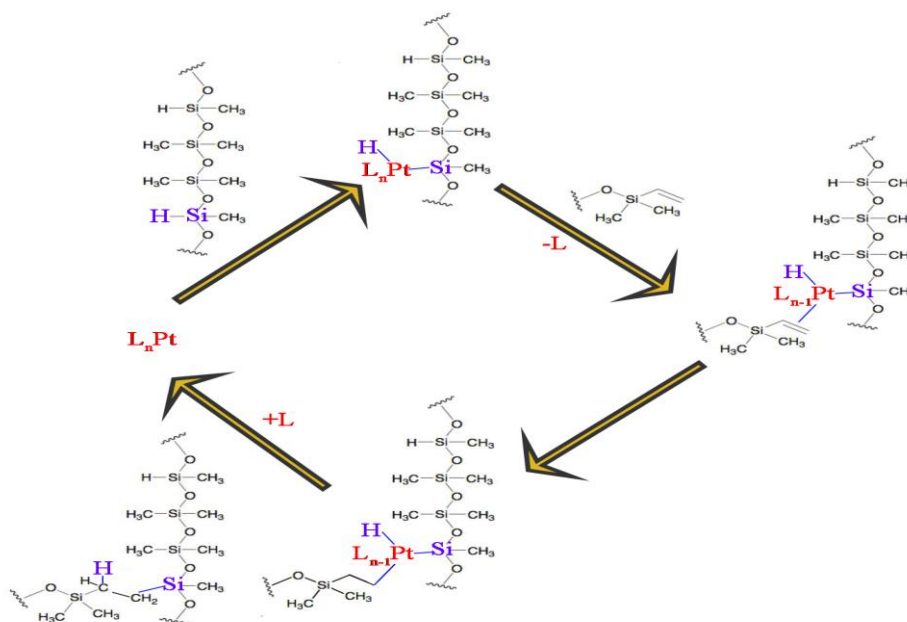
Για την παρασκευή της επίστρωσης επιλέχθηκε η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS). Χρησιμοποιήθηκε το ελαστομερές σιλοξάνης της εταιρίας Dow Corning με εμπορική ονομασία Sylgard 184. Αποτελείται από δύο μέρη, τη «Βάση» (Μέρος Α) και το «Διασταυρωτή - Σκληρυντή» (Curing agent). Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται και η αντίδραση που πραγματοποιείται (Campbell, et al. 1999), (Vast, et al. 2009) για τη σύνθεση του σταυροδεσμευμένου πολυμερούς περιγράφεται στην εικόνα 13.



**Εικόνα 13.** Συνοπτική παρουσίαση της διαδικασίας με την οποία προκύπτει το σταυροδεσμευμένο πολυμερές σιλοξάνης (Campbell, et al. 1999)

Και τα δύο μέρη του Sylgard 184 περιέχουν ολιγομερή σιλοξάνης τα οποία τερματίζονται με ομάδες βινυλίου (Εικόνα 13.1). Ο παράγοντας σκλήρυνσης (Μέρος Β) περιέχει επίσης και ολιγομερή σιλοξάνης, που δρουν ως διασταυρωτές (Εικόνα 13.2). Καθένα από αυτά τα ολιγομερή περιέχει τουλάχιστον 3 δεσμούς πυριτίου - υδρογόνου (Si-H). Το Μέρος Α περιέχει επίσης και έναν καταλύτη από πλατίνα που πολυμερίζει το μονομερές, διασταυρώνοντάς το με μια οργανομεταλλική αντίδραση. Όταν λοιπόν τα δύο μέρη αναμιγνύονται ο καταλύτης συμβάλει στη σκλήρυνση του ελαστομερούς. Ο μηχανισμός που ακολουθείται ονομάζεται "Chalk-Harrod" και προϋποθέτει ένα ενδιάμεσο μεταλλικό σύμπλοκο, το οποίο περιέχει ένα υδρίδιο, έναν υποκαταστάτη πυριτίου και ένα αλκένιο ή υπόστρωμα αλκενίου. Τα προϊόντα συνήθως

περιλαμβάνουν anti-Markovnikov προσθήκη (Sakaki, Mizoe and Musashi 1999). Ο μηχανισμός περιγράφεται σχηματικά στην Εικόνα 14. Με την ολοκλήρωση της αντίδρασης έχουν σχηματιστεί Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si δεσμοί και ο καταλύτης επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση. Αυτή η διαδικασία αναφέρεται ως υδροπυριτίωση των διπλών δεσμών. Το γεγονός ότι οι Si-H δεσμοί (Εικόνα 13.2) βρίσκονται σε πολλαπλές θέσεις επιτρέπει τριδιάστατες διασταυρώσεις.



Εικόνα 14. Μηχανισμός "Chalk-Harrod" (Sakaki, Mizoe and Musashi 1999)

Ένα πλεονέκτημα της αντίδρασης προσθήκης είναι ότι δεν παράγεται κανένα προϊόν ως απόβλητο, όπως για παράδειγμα νερό. Με αλλαγή της αναλογίας [Μέρος Α]:[Μέρος Β], αλλάζουν οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα, με αύξηση της ποσότητας του «Μέρους Β» προκύπτει ένα πιο σκληρό και με μεγαλύτερο ποσοστό διασταυρώσεων/σταυροδεσμών πολυμερές (Carrillo, et al. 2005). Κατά την παρασκευή των δοκιμών επιλέχθηκε αναλογία 10:1 κ.β.. Η αναλογία αυτή είναι η ενδεδειγμένη αναλογία του κατασκευαστή, όπως προκύπτει από τις τεχνικές προδιαγραφές του προϊόντος. Επίσης με βάση βιβλιογραφική έρευνα (Carrillo, et al. 2005) που έχει πραγματοποιηθεί για διαφορετικές αναλογίες, προκύπτει ότι η μείωση της ποσότητας του «Μέρους Β» μεταβάλλει σημαντικά τις ιδιότητες του PDMS, με αποτέλεσμα οι τιμές που προκύπτουν να μην αντιστοιχούν σε βιβλιογραφικές αναφορές για το PDMS (Κουμουλος, et al. 2014). Επίσης, η αντίδραση σκλήρυνσης μπορεί να επιταχυνθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας, δεν είναι όμως απαραίτητη καθώς η σκλήρυνση επιτυγχάνεται και σε θερμοκρασία δωματίου σε 48h .

#### 4.2 Νανοςωλήνες άνθρακα (CNTs)

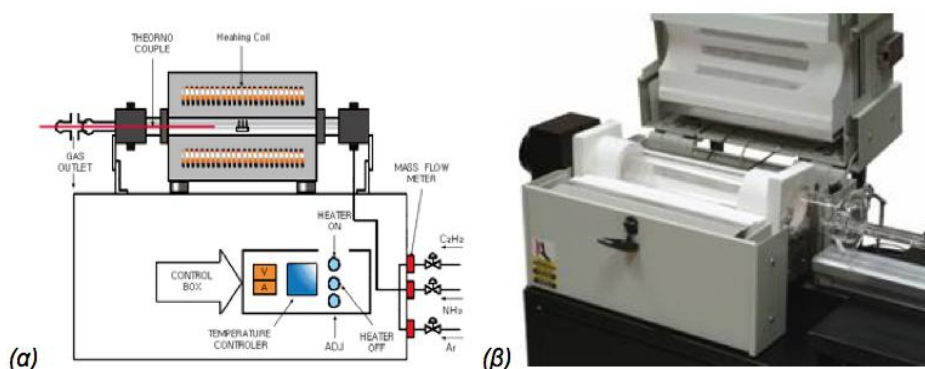
Οι νανοςωλήνες άνθρακα αποτέλεσαν τα εγκλείσματα για τη μήτρα πολυμερούς. Χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά παρασκευασμένοι νανοςωλήνες της εταιρίας NanoThinX.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν και οι εμπορικές τους ονομασίες.

**Πίνακας 7. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παραγωγική διαδικασία**

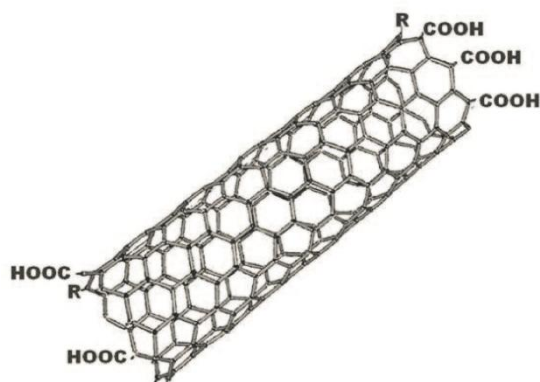
Προϊόν	Προμηθευτής	Παρατηρήσεις
MWCNTs	NanothinX	NTX1, 97%
MWCNTs -COOH	NanothinX	NTX5, 97%-COOH

Οι MWCNTs έχουν παραχθεί με τη μέθοδο καταλυτικής χημικής απόθεσης από ατμό (catalytical chemical vapor deposition, CCVD). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί αέριες ενώσεις του άνθρακα, όπως μείγμα υδρογονανθράκων ή μονοξειδίου του άνθρακα, οι οποίες διασπώνται καταλυτικά με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών υποστηριγμένων σε υποστρώματα οξειδίων μετάλλων ή αιωρούμενων στην αέρια φάση. Οι κατάλληλοι μεταλλικοί καταλύτες είναι ο σίδηρος (Fe), το κοβάλτιο (Co) και το νικέλιο (Ni) (Deck and Vecchio 2006). Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από χαμηλότερες θερμοκρασίες, της τάξης των 500 – 1100 °C και καλύτερη ικανότητα ελέγχου της δομής του τελικού προϊόντος.



**Εικόνα 15. Σχηματική απεικόνιση (α) και φωτογραφία (β) της διάταξης CVD**

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την δημιουργία των ενεργοποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs -COOH), είναι η ομοιοπολική ενεργοποίηση τους (Choudhary and Gupta 2011). Σε σύγκριση με ένα επίπεδο φύλλο γραφενίου, οι νανοσωλήνες είναι πιο δραστικοί, λόγω του φαινομένου πυραμιδίωσης (pyramidalization) ή της κακής ευθυγράμμισης των π-τροχιακών των sp<sup>2</sup> υβριδικών ατόμων άνθρακα, ανοίγοντας έτσι το δρόμο για ομοιοπολική σύνδεση χημικών μορίων στην επιφάνεια τους. Η ομοιοπολική ενεργοποίηση των CNTs μπορεί να επιτευχθεί με την εισαγωγή ορισμένων λειτουργικών ομάδων σε "ελαττωματικές" θέσεις (Εικόνα 16) των νανοσωλήνων χρησιμοποιώντας οξειδωτικούς παράγοντες, όπως ισχυρά οξέα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται καρβοξυλομάδες (-COOH) ή υδροξυλομάδες (-OH) στην επιφάνεια του νανοσωλήνα. Αυτού του είδους η ενεργοποίηση είναι γνωστή και ως ενεργοποίηση ελαττωματικής ομάδας. Μια τέτοιου είδους ενεργοποίηση βελτιώνει τη διασπορά των νανοσωλήνων σε διαλύτες και πολυμερή και προσδίδει υψηλή σταθερότητα σε πολικούς διαλύτες.



Εικόνα 16. Ομοιοπολική ενεργοποίηση νανοσωλήνα άνθρακα σε ελαττωματικές θέσεις (Choudhary and Gupta 2011)

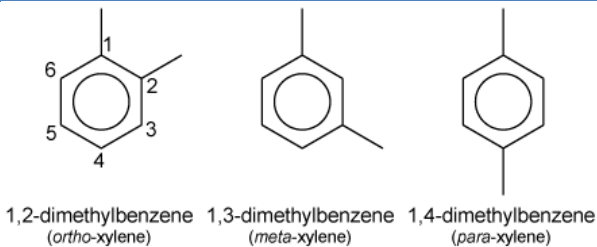
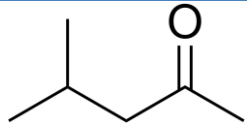
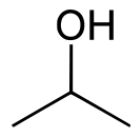
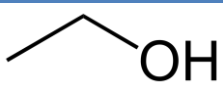
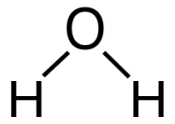
### 4.3 Μελέτη διασποράς CNTs

Η προσθήκη των νανοσωλήνων στο PDMS πραγματοποιήθηκε μέσω διαλύματος, έτσι ώστε να υπάρχει επιτυχής διασπορά. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται και η ομοιόμορφη κατανομή τους στο PDMS και η μείωση των συσσωματωμάτων. Για την επιλογή του διαλύτη εξετάστηκε η συμβατότητα 5 διαλυτών με το PDMS. Επιλέχθηκαν διαλύτες διαφορετικής πολικότητας και δημιουργήθηκαν 5 δείγματα PDMS - Διαλύτη σε αναλογία όγκων 4:1, τα οποία αναμίχθηκαν με χρήση λουτρό υπερήχων. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, ο συντακτικός τους τύπος και η διηλεκτρική τους σταθερά παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 8).

Εκτός από τη συμβατότητα του διαλύτη με το PDMS είναι αναγκαία και η απομάκρυνση του κατά τη διαδικασία της σύνθεσης. Η μη απομάκρυνση του διαλύτη κατά τη διαδικασία της σύνθεσης θα είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του κατά την συμπύκνωση που πολυμερούς γεγονός που θα επηρέαζε τις ιδιότητες της επίστρωσης. Για τον έλεγχο του ρυθμού απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία:

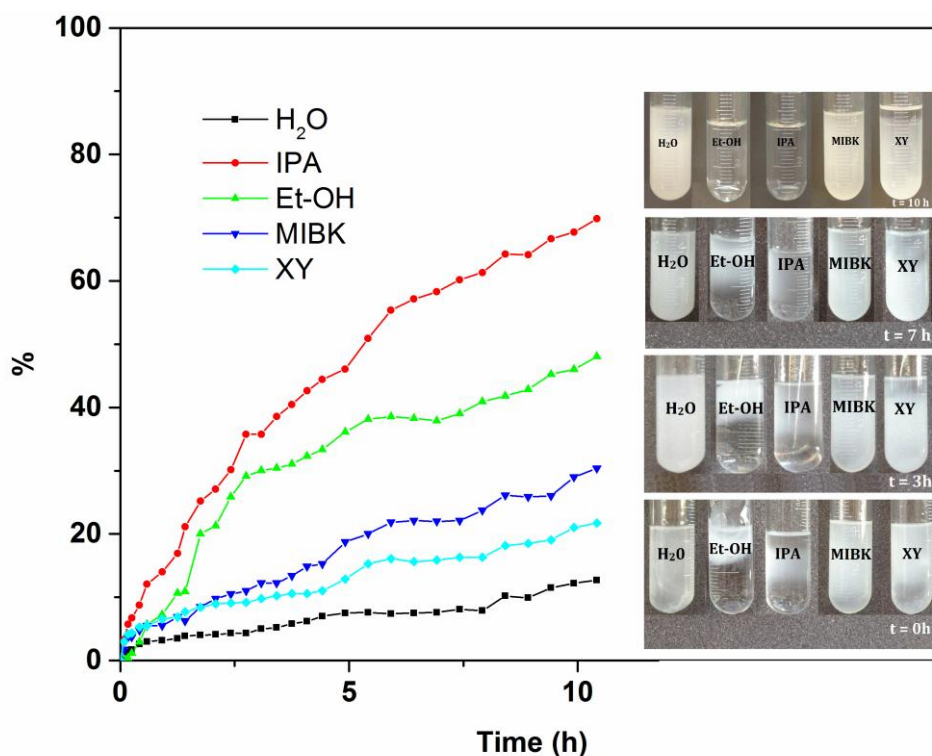
- Τα μίγματα τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων (37.5 kHz) και σε θερμοκρασία 50°C.
- Κάθε 30min ζυγίζονται, αφού σφραγιστούν ώστε να μην υπάρχουν απώλειες από την εξάτμιση του διαλύτη
- Το πείραμα ολοκληρώνετε όταν παρατηρηθεί σταθερό βάρος μεταξύ διαδοχικών μετρήσεων.

Πίνακας 8. Πίνακας διαλυτών

Διαλύτης	Συντακτικός Τύπος	Διηλεκτρική Σταθερά (20°C)
Μίγμα ισομερών διμεθυλοβενζόλιου (Ξυλολιο, XY)	 <p>1,2-dimethylbenzene (<i>ortho</i>-xylene)    1,3-dimethylbenzene (<i>meta</i>-xylene)    1,4-dimethylbenzene (<i>para</i>-xylene)</p>	2.2
Μεθύλισοβουτυλ κετόνη (MIBK)		13.1
2 - Προπανόλη (Ισοπροπανόλη, IPA)		18.3
Αιθανόλη (Et-OH)		24.5
Απιονισμένο νερό (H <sub>2</sub> O)		80

Το σταθερό βάρος δεν υποδηλώνει υποχρεωτικά την ολοκληρωτική απομάκρυνση του διαλύτη. Αυτό δικαιολογείται καθώς είναι δυνατόν η συγκεκριμένη θερμοκρασία να μην ευνοεί την περαιτέρω απομάκρυνση. Είναι πιθανό ο διαλύτης με την ανάμιξη, να έχει προσροφηθεί στη δομή του PDMS και να έχει δημιουργήσει δεσμούς, όπως πχ. δεσμούς υδρογόνου.



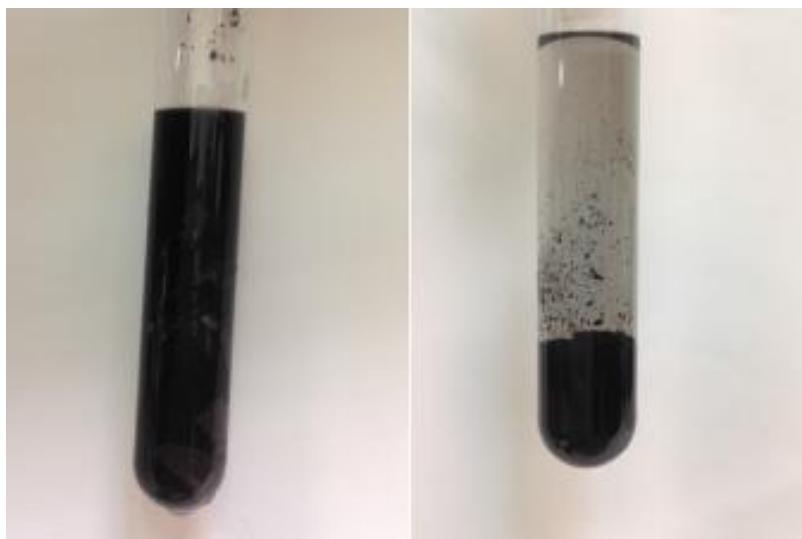


Διάγραμμα 3. Διάγραμμα % απομάκρυνσης διαλυτών από το PDMS σε σύγκριση με τον χρόνο.

Όπως παρουσιάζεται και στο διάγραμμα ο πιο συμβατός διαλύτης είναι η 2-προπανόλη. Η 2-προπανόλη παρουσιάζει τη λιγότερη θόλωση, είναι ομοιόμορφα αναμεμιγμένη με το PDMS και απομακρύνεται ταχύτερα από τους υπόλοιπους διαλύτες. Έχει μια μέση τιμή διηλεκτρικής σταθεράς σε σχέση με τις τιμές των υπόλοιπων διαλυτών και μαζί με την αιθανόλη της οποίας η διηλεκτρική σταθερά είναι παραπλήσια παρουσιάζουν τα καλύτερα αποτελέσματα, όσον αφορά την απομάκρυνση τους από το PDMS. Το γεγονός ότι μετά από 10h δεν έχει ολοκληρωθεί η απομάκρυνση πιθανώς να οφείλεται σε δεσμούς υδρογόνου που έχει δημιουργήσει με τις αλυσίδες του PDMS. Ένας άλλος παράγοντας που είναι πιθανόν να έχει συμβάλει, είναι η αδύναμη ανάδευση η οποία γίνεται με το λουτρό υπερήχων σε σύγκριση με τη μηχανική ανάδευση που λειτουργεί στις 1200 rpm. Επίσης η μικρή διατομή του δοκιμαστικού σωλήνα και η μεγάλη απόσταση από την επιφάνεια του μίγματος μέχρι την έξοδο αυτού είναι δύο παράγοντες που μειώνουν το ρυθμό εξάτμισης των διαλυτών.

Όσον αφορά τον έλεγχο της διασποράς, εκτός από την 2-προπανόλη επιλέχθηκαν ως μέτρο σύγκρισης η αιθανόλη και το απιονισμένο νερό, το οποίο είναι ένας πολικός και οικολογικός διαλύτης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε την παρασκευή διασπορών 1% βάρους κατ' όγκο και την ανάμιξη του μείγματος για 60 min σε λουτρό υπερήχων (ultrasonic bath) (37.5 kHz). Οπτικές φωτογραφίες των δειγμάτων ελήφθησαν αμέσως μετά την έξοδό τους από το λουτρό υπερήχων και 7 μέρες αργότερα.

Η πρώτη διασπορά που επιλέχθηκε να ελεγχθεί ήταν η διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα χωρίς τροποποίηση σε αιθανόλη. Η διασπορά δεν ήταν σταθερή οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι απαιτείται επιφανειακή τροποποίηση των νανοσωλήνων ώστε να επιτευχθούν σταθερές διασπορές. Στην εικόνα 17 που ακολουθεί παρουσιάζεται η διασπορά σε αιθανόλη των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων χωρίς τροποποίηση. Η διασπορά δεν είναι σταθερή και φαίνεται ξεκάθαρα στη δεύτερη εικόνα όπου έχουν δημιουργηθεί δύο φάσεις, με τους νανοσωλήνες να έχουν καθιζάνει στον πυθμένα του δοκιμαστικού σωλήνα (εικόνα 17).



**Εικόνα 17. Α. Εικόνα του μείγματος αιθανόλης-MWCNTs 1% w/v σε χρόνο ίσο με το 0 και Β. σε χρόνο 7 ημερών μετά την δημιουργία του.**

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων με καρβοξυλομάδες. Οι καρβοξυλομάδες συμβάλουν στη σταθεροποίηση διασπορών σε πολικούς διαλύτες, λόγω των δεσμών υδρογόνου που δημιουργούν με τους διαλύτες. Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι οπτικές φωτογραφίες των δειγμάτων μετά την έξοδό τους από το λουτρό υπερήχων (Α) και μετά από επτά ημέρες από την παρασκευή τους.

Τα δείγματα παρουσίασαν σταθερή διασπορά σε βάθος χρόνου. Η επιλογή των ενεργοποιημένων νανοσωλήνων με καρβοξυλομάδες (-COOH) συνέβαλε καθοριστικά στην σταθεροποίηση του διαλύματος. Με βάση τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν η 2-προπανόλη συνδύαζε τα επιθυμητά αποτελέσματα στην συμβατότητα με το PDMS, στο χρόνο απομάκρυνσης της από τη μήτρα του πολυμερούς και στη διασπορά των νανοσωλήνων με αποτέλεσμα να επιλεγεί ως ο κατάλληλος διαλύτης. Η τελική διασπορά που χρησιμοποιήθηκε ήταν μείγμα 2-προπανόλης με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων τροποποιημένων με καρβοξυλικές ομάδες (MWCNTs-COOH) σε περιεκτικότητα 1% βάρος κατ' όγκο.



Εικόνα 18. Α. Στην πρώτη στήλη παρουσιάζονται τα μείγματα αιθανόλης, απιονισμένου νερού και 2-προπανόλης - MWCNTs-COOH 1% w/v σε χρόνο ίσο με το 0 και Β. σε χρόνο 7 ημερών μετά την δημιουργία τους.

#### 4.4 Εμπορικοί Διασπορείς

Για τη βελτίωση της διασποράς των νανοσωλήνων επιλέχθηκαν οι εξής εμπορικοί διασπορείς της εταιρίας BYK (Altana Gr.). Να σημειωθεί ότι τα στοιχεία που αναγράφονται για τις πληροφορίες των εμπορικών διασπορέων προέρχονται από τις τεχνικές προδιαγραφές των προϊόντων.

##### DISPERBYK 2150

###### *Σύνθεση*

Είναι ένα διάλυμα συμπολυμερούς κατά συστάδες με βασικές ομάδες συγγένειας προς τα πιγμέντα (pigment affinic groups).

###### *Τρόπος Δράσης*

Το πρόσθετο απο-κροκιδώνει τα πιγμέντα με στερεοχημική σταθεροποίηση και παράγει ένα ομοιόμορφο ηλεκτρικό φορτίο στα σωματίδια του πιγμέντου. Το φαινόμενο της άπωσης όπως και της στερεοχημικής σταθεροποίησης που προκύπτει, συμβάλουν στην αποτροπή της επανα-συσσωμάτωσης των σωματιδίων του πιγμέντου.

## DISPERBYK 2152.

### *Σύνθεση*

Υπερδιακλαδωμένος πολυεστέρας (Hyperbranched Polyester).

### *Τρόπος Δράσης*

Κατά την ανάμιξη με τα πιγμέντα ή τα πληρωτικά υλικά οι πλευρικές αλυσίδες του πολυεστέρα συμπιέζονται και οι δυνάμεις προσκόλλησης των αμινομάδων προς την επιφάνεια του πιγμέντου αυξάνονται. Στη συνέχεια η ομάδα συγγένειας προς το πιγμέντο (pigment affinic group) προσροφάται στην επιφάνεια του, ενώ οι πλευρικές ομάδες του πολυεστέρα εξακολουθούν να προστατεύουν τις αμινομάδες από την ρητίνη. Αυτό οδηγεί σε ισχυρή μείωση του ιξώδους και καμία αντίδραση με την ρητίνη που επιτρέπει την σταθερότητα μακροπρόθεσμης αποθήκευσης.

## BYK – 9077.

### *Σύνθεση*

Συμπολυμερές υψηλού μοριακού βάρους με ομάδες συγγένειας προς τα πιγμέντα.

### *Τρόπος Δράσης*

Το πρόσθετο απο-κροκιδώνει τα πιγμέντα με στερεοχημική σταθεροποίηση και παράγει ένα ομοιόμορφο ηλεκτρικό φορτίο στα σωματίδια του πιγμέντου. Το φαινόμενο της απώθησης όπως και η στερεοχημική σταθεροποίηση που προκύπτει συμβάλλει στην αποτροπή κάθε επανα-συσσωμάτωσης των σωματιδίων του πιγμέντου.

## **4.5 Πειραματική Διαδικασία**

Αρχικά παρασκευάστηκαν επιστρώσεις με τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα (0, 0.05, 0.1, και 0.2% κ.β.). Συγκεκριμένα η διαδικασία που ακολουθήθηκε συνοψίζεται στα επόμενα βήματα:

1. Προσθήκη Sylgard 184 – A σε ποτήρι ζέσεως.
2. Προσθήκη ποσότητας διαλύματος 2-προπανόλης-MWCNTs.
3. Ανάμιξη στις 1200 rpm και θέρμανση στους 50°C μέχρις ότου να απομακρυνθεί ο διαλύτης.
4. Προσθήκη Sylgard 184 – B και ανάμιξη για 20 min στις 1200 rpm.
5. Εναπόθεση με φιμογράφο.
6. Ξήρανση σε συνθήκες δωματίου για μία μέρα και στους 120°C για 4 ώρες.

Η αναλογία Sylgard 184 – A/ Sylgard 184 – B που επιλέχθηκε ήταν 10:1 κ.β.. Η εναπόθεση έγινε με τη χρήση φιμογράφου σε πλάκες αλουμινίου (9.5 cm x 3.5 cm x 1 mm) και σε γυάλινες πλάκες (6 cm x 2 cm x 5 mm).

Στη συνέχεια, έγινε προσπάθεια βελτίωσης της διασποράς των νανοσωλήνων άνθρακα στην πολυμερική μήτρα με χρήση εμπορικών διασπορέων. Παρασκευάστηκαν επιστρώσεις με περιεκτικότητα 0.1% κ.β. νανοσωλήνων άνθρακα και 0.05% κ.β. εμπορικού διασπορέα. Η περιεκτικότητα του εμπορικού διασπορέα επιλέχθηκε μετά από βιβλιογραφική έρευνα. Η αλλαγή στην πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την προσθήκη του εξής βήματος μετά το πρώτο βήμα:

- Προσθήκη ποσότητας εμπορικού διασπορέα στην ένωση Sylgard 184-A και ανάδευση του μίγματος για 30 min στα 950 rpm (ή μέχρις να ομογενοποιηθεί το μείγμα)

Τα δοκίμια που δημιουργήθηκαν θα αναφέρονται στο εξής με τις παρακάτω συντομογραφίες, που αναγράφονται στον Πίνακα 9:

**Πίνακας. Σύντομες ονομασίες δοκιμίων**

Περιεκτικότητα σε MWCNTs (% κ.β.)	Διασπορέας	Σύντομη Ονομασία
0	-	PDMS 0%
0.05	-	PDMS 0.05%
0.1	-	PDMS 0.1%
0.2	-	PDMS 0.2%
0.1	DISPERBYK-2150	PDMS/2150 0.1%
0.1	DISPERBYK-2152	PDMS/2152 0.1%
0.1	BYK - 9077	PDMS/9077 0.1%

#### 4.5.1 Εναπόθεση επίστρωσης

Εκτός από τις εμπορικές μεθόδους εναπόθεσης υφαλοχρωμάτων, υπάρχουν και αυτές οι οποίες απευθύνονται σε εργαστηριακές μελέτες. Αυτές στοχεύουν στην παρασκευή επικαλύψεων ομοιόμορφου πάχους σε δοκίμια μικρής, σχετικά, επιφάνειας. Οι πρακτικές εναπόθεσης γίνονται με:

- Συσσκευή αυτόματου εκνεφωτή (σπρέι)
- Μηχανοκίνητη συσκευή εμβάπτισης
- Μηχανοκίνητη συσκευή φιλμογράφου
- Χειροκίνητο εκνεφωτή (σπρέι)
- Χειροκίνητο φιλμογράφο

Στην παρούσα εργασία έγινε εναπόθεση των δειγμάτων με χειροκίνητο φιλμογράφο.

##### 4.5.1.1 Μέθοδος εναπόθεσης με χειροκίνητο φιλμογράφο

Η μέθοδος εφαρμογής με φιλμογράφο είναι μια κατάλληλη μέθοδος για χρήση σε εργαστηριακή κλίμακα. Η εναπόθεση είναι δυνατό να γίνει σε δείγματα μικρού μεγέθους και το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι μία ομοιόμορφη στρώση χρώματος.

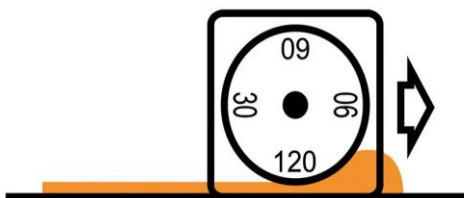


**Εικόνα 19. Φωτογραφία χειροκίνητου κυλινδρικού φιλμογράφου από ανοξείδωτο χάλυβα σε 3 διαφορετικά μεγέθη**

Η διαδικασία εφαρμογής ακολουθεί τα επόμενα βήματα:

1. Επιλογή του κατάλληλου φιλμογράφου, ανάλογα με το επιθυμητό πάχος επίστρωσης και καλός καθαρισμός αυτού.
2. Τοποθέτηση του φιλμογράφου κοντά στην μία άκρη του δοκιμίου
3. Τοποθέτηση ποσότητας υλικού πάνω στο δοκίμιο ακριβώς μπροστά από τον φιλμογράφο
4. Χειροκίνητη μετακίνηση του φιλμογράφου κατά μήκος του δοκιμίου με ταχύτητα 250 – 300 mm/s και στη συνέχεια καθαρισμός του φιλμογράφου.
5. Ξήρανση του δείγματος ανάλογα με τις εκάστοτε ιδιότητες του υλικού
6. Μέτρηση του τελικού πάχους της επίστρωσης

Αν το τελικό πάχος είναι διαφορετικό από το επιθυμητό επιλέγεται φιλμογράφος διαφορετικού πάχους και η διαδικασία επαναλαμβάνεται.



**Εικόνα 20. Παράδειγμα εφαρμογής χειροκίνητου φιλμογράφου για πάχος 120 μm.**

Το τελικό πάχος της επίστρωσης εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Το ρυθμό με τον οποίο ο φιλμογράφος σύρεται κατά μήκος του δοκιμίου.
- Το ιξώδες του υλικού
- Την ποσότητα των μη πτητικών συστατικών του υλικού και τις ιδιότητες τους
- Την καθαρότητα του φιλμογράφου

Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως σε υποστρώματα τα οποία είναι λεία και άκαμπτα, δηλαδή υλικά όπως το μέταλλο ή το γυαλί. Μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλες λείες επιφάνειες, όπως ειδικά χαρτόνια με την προϋπόθεση ότι διασφαλίζεται η επίπεδη επιφάνεια τους. Κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η ικανότητα ρύθμισης του πάχους και του πλάτους της επίστρωσης. Πρέπει να τονισθεί ότι το

στεγνό πάχος της επίστρωσης διαφέρει από την αρχική εναπόθεση, κυρίως εξαιτίας της εξάτμισης των διαλυτών που υπάρχουν στο υλικό, γεγονός που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στην επιλογή του αρχικού πάχους. Επόμενο πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η τελική επιφάνεια, η οποία είναι ομοιόμορφη και λεία. Η μέθοδος υπερτερεί σε σύγκριση με την μέθοδο εκνέφωσης, στην οποία η τελική επίστρωση μπορεί να παρουσιάζει όψη πορτοκαλιού, αλλά και με την μέθοδο εμβάπτισης όπου μπορεί να παρουσιαστούν ανομοιομορφίες στην επιφάνεια.

## Κεφάλαιο 5

### Πειραματικές τεχνικές χαρακτηρισμού

#### 5.1 Μελέτη μορφολογίας επιφάνειας

##### 5.1.1 Παχύμετρο

Για την μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το όργανο Dualscope® MPO της εταιρείας Fischer (Fischer 2014).



Εικόνα 21. Παχύμετρο Dualscope® MPO για την μέτρηση επίστρωσης σε σίδηρο (Fischer 2014).

Το όργανο μέτρησης λειτουργεί σύμφωνα με τη μέθοδο μαγνητικής επαγωγής (magnetic induction method, DIN EN ISO 2178), για τη μέτρηση επιστρώσεων με σιδηρούχα υποστρώματα, καθώς και τη μέθοδο δινორρευμάτων (eddy current method, DIN EN ISO 2360), για μη σιδηρούχα υποστρώματα. Η κατάλληλη μέθοδος μέτρησης επιλέγεται από το όργανο καθώς υπάρχει η δυνατότητα αυτόματης ανίχνευσης του υποστρώματος. Στον πίνακα 10 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του οργάνου μέτρησης:

Πίνακας 9. Τεχνικά χαρακτηριστικά Dualscope® MPO. (NF: μη σιδηρούχα υλικά (non - ferrous), Iso: απομονωμένα (πχ. βαφή))

Εφαρμογή μέτρησης και κλίμακες εφαρμογής	NF, Iso/Fe 0-2000 $\mu\text{m}$		Iso/NF 0-2000 $\mu\text{m}$	
Ορθότητα με βάση τα πρότυπα Fischer	Μέχρι 75 $\mu\text{m}$	$\pm 1.5 \mu\text{m}$	Μέχρι 50 $\mu\text{m}$	$\pm 1 \mu\text{m}$
	75 - 1000 $\mu\text{m}$	$\leq 2 \%$	75 - 1000 $\mu\text{m}$	$\leq 2 \%$
	1000 - 2000 $\mu\text{m}$	$\leq 3 \%$	1000 - 2000 $\mu\text{m}$	$\leq 3 \%$
Επαναληψιμότητα με βάση τα πρότυπα Fischer	Μέχρι 50 $\mu\text{m}$	$\leq 0.25 \mu\text{m}$	Μέχρι 50 $\mu\text{m}$	$\leq 0.5 \mu\text{m}$
	50 - 2000 $\mu\text{m}$	$\leq 0.5 \%$	50 - 2000 $\mu\text{m}$	$\leq 0.5 \%$
Διαθέσιμες μεθόδους μέτρησης	Μέθοδος μαγνητικής επαγωγής (DIN EN ISO 2178)		Μέθοδος δινორρευμάτων (DIN EN ISO 2360)	
Θερμοκρασία λειτουργίας	5-60 $^{\circ}\text{C}$		5-60 $^{\circ}\text{C}$	



Για την μελέτη του πάχους των επιστρώσεων δημιουργήθηκε ένα μοτίβο διαστάσεων 3.5 x 6. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε τρισδιάστατα διαγράμματα με τη χρήση του λογισμικού Origin.

### **5.1.2 Ψηφιακό μικροσκόπιο**

Για τη μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το μικροσκόπιο Mighty Scope 500x USB Digital Microscope της εταιρίας Aven. Το συγκεκριμένο μικροσκόπιο έχει την δυνατότητα μεγέθυνσης του δείγματος 500x, ενώ έχει ενσωματωμένο ρυθμιζόμενο φωτισμό LED. Επίσης παρέχει τη δυνατότητα σύνδεσης, μέσω του κατάλληλου λογισμικού, με Η/Υ και επεξεργασία των εικόνων (AVEN 2014).

### **5.1.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (SEM)**

#### **5.1.3.1 Εισαγωγή**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ή SEM (Scanning Electron Microscope), το οποίο είναι παραλλαγή του οπτικού μικροσκοπίου, είναι ένα από τα πιο ισχυρά και αποτελεσματικά όργανα για τη μελέτη της μικροδομής στερεών δειγμάτων. Έχει την διακριτική ικανότητα της τάξης των nm και δίνει μεγεθυμένες απεικονίσεις του προς εξέταση δείγματος ως και 100.000 φορές. Το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ήταν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

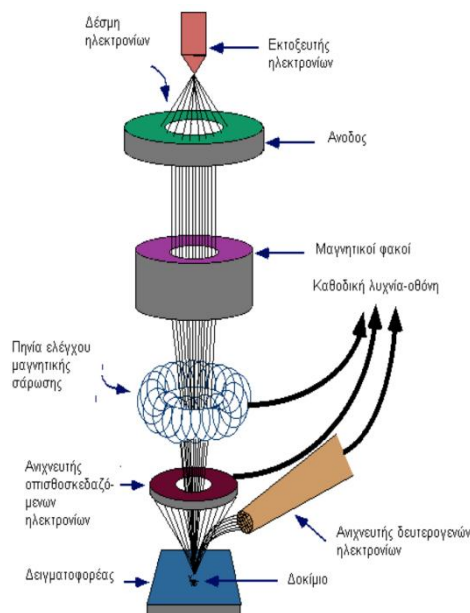
#### **5.1.3.2 Βασικές αρχές και μεγέθη του SEM**

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) δίνει τη δυνατότητα για παρατήρηση και χαρακτηρισμό επιφανειών. Το δείγμα βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων ορισμένης ενέργειας από 5 ως 40 keV (Skoog, Holler and Nieman 2002). Κατά τον βομβαρδισμό, παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια, σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger και ακτίνες-X. Στη μελέτη με σαρωτικό μικροσκόπιο ιδιαίτερη σημασία έχουν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια και τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, καθώς με αυτά παράγεται το είδωλο της εικόνας που παρατηρείτε με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται από ανελαστικές κρούσεις ανάμεσα στα ηλεκτρόνια της δέσμης και τα άτομα του στόχου. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες X, δίνουν πληροφορίες για την χημική σύσταση του δείγματος. Έτσι, αφού στο προς εξέταση δείγμα πραγματοποιηθεί η κατάλληλη προετοιμασία προκειμένου να καταστεί αγωγική η επιφάνειά του και τοποθετηθεί στο θάλαμο όπου υπάρχει υψηλό κενό, βομβαρδίζεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων και λαμβάνεται η εικόνα με τη βοήθεια της οποίας γίνονται οι οπτικές παρατηρήσεις του δείγματος (Watt 1997). Για τη μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το Nova Nano Sem 230 της εταιρίας FEI.

### 5.1.3.3 Αρχή λειτουργίας

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα (Skoog, Holler και Nieman 2002). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά και από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας με αποτέλεσμα να προκύπτουν πληροφορίες αναφορικά με την μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Ακόμη είναι δυνατή μία ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη. Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης συνθέτει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος παρέχοντας τρισδιάστατες εικόνες υψηλής ανάλυσης.

Τα βασικά τμήματα ενός μικροσκοπίου SEM είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.



Σχήμα 1. Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

Το σύστημα κενού είναι αναγκαίο για να μπορεί να παραχθεί και να διατηρηθεί μια σταθερή ακτίνα ηλεκτρονίων. Σε αντίθετη περίπτωση τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών και είναι της τάξης των  $2 \times 10^{-3}$  Pa. Επομένως, αφού το προς εξέταση δείγμα επικαλυφθεί με ένα λεπτό μεταλλικό στρώμα προκειμένου να καταστεί αγωγίμη η επιφανεία του και τοποθετηθεί στο θάλαμο όπου υπάρχει υψηλό κενό, βομβαρδίζεται

με μια δέσμη ηλεκτρονίων και λαμβάνεται η εικόνα με τη βοήθεια της οποίας γίνονται οι οπτικές παρατηρήσεις του δείγματος (Watt 1997).

#### 5.1.3.4 Προετοιμασία του δείγματος

Η προετοιμασία του δείγματος είναι ελάχιστη, γεγονός που αποτελεί πλεονέκτημα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Η προετοιμασία διαφέρει ανάλογα με το δείγμα αλλά το προς εξέταση δείγμα πρέπει να παρουσιάζει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Καθαρές από μόλυνση επιφάνειες
- Αντίσταση στο υψηλό κενό
- Αντίσταση στην ηλεκτρονική ακτίνα
- Απουσία ηλεκτρικής φόρτισης
- Αρκετά υψηλή παροχή ηλεκτρονίων

Σε περίπτωση που το δείγμα αποτελείται από μη αγωγικά υλικά, μπορεί να παρατηρηθεί φόρτιση της επιφάνειας και ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας με αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων και αλλοίωση της εικόνας. Για την αποφυγή αυτού του φαινομένου γίνεται χρήση ανιχνευτή για μη αγωγικά υλικά σε περιβάλλον χαμηλού κενού ή χρήση αγωγικών επικαλυπτικών στρωμάτων. Το στρώμα πρέπει να είναι αρκετά παχύ ούτως ώστε να δημιουργεί ένα αγωγικό μονοπάτι, αλλά και όσο γίνεται πιο λεπτό, για να αποφευχθεί η κάλυψη των λεπτομερειών. Τα συνήθως χρησιμοποιούμενα υλικά είναι ο χρυσός, γραφίτης και ο λευκόχρυσος. Στην παρούσα διπλωματική δεν πραγματοποιήθηκε επιχρυσώση των δειγμάτων, λόγω της μεγάλης διακριτικής ικανότητας του SEM. Παρόλα αυτά, σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε παραμόρφωση λόγω υψηλής φόρτισης του δείγματος.

## 5.2 Μελέτη γωνίας επαφής (Contact Angle)

### 5.2.1 Εισαγωγή

Η στατική γωνία επαφής όπως και η υστέρηση της γωνίας επαφής είναι δύο μεγέθη που περιγράφουν τον υδρόφοβο ή υδρόφιλο χαρακτήρα μιας στερεής επιφάνειας. Η εισαγωγή και μαθηματική περιγραφή της γωνίας επαφής έγινε από τον Thomas Young το 1805 (Lam, et al. 2002). Έκτοτε, και ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν δημιουργηθεί πολλές τεχνικές για την μέτρηση της γωνίας επαφής οι οποίες έχουν στηριχθεί στην αρχική θεωρία. Η θεωρία του Young, η οποία είναι γνωστή εδώ και 200 χρόνια, περιγράφει την κατάσταση ισορροπίας μεταξύ μιας σταγόνας, η οποία έρχεται σε επαφή με μια στερεή επιφάνεια. Η επιφάνεια όμως, με βάση τη θεωρία, πρέπει να είναι λεία, ομοιογενής, άκαμπτη και να είναι χημικώς και φυσικώς αδρανής σε σχέση με τα υγρά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν.

### 5.2.2. Βασικές αρχές

Τα επιφανειακά άτομα ή μόρια των υγρών ή στερεών δημιουργούν λιγότερους δεσμούς με τα γειτονικά άτομα, και ως εκ τούτου έχουν υψηλότερη ενέργεια από παρόμοια άτομα και μόρια στο εσωτερικό. Αυτή η πρόσθετη ενέργεια χαρακτηρίζεται ποσοτικά

με την επιφανειακή τάση ή την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια,  $\gamma$ , η οποία αντιστοιχεί στο έργο που απαιτείται για την δημιουργία μίας μονάδας επιφάνειας από την επιφάνεια σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Οι μονάδες της  $\gamma$  είναι  $J/m^2$  ή  $N/m$  και μπορεί να ερμηνευθεί είτε ως ενέργεια ανά μονάδα εμβαδού επιφάνειας, είτε ως τάση ανά μονάδα μήκους μίας γραμμής στην επιφάνεια. Όταν ένα στερεό είναι σε επαφή με ένα υγρό, η έλξη μεταξύ των μορίων θα μειώσει την ενέργεια του συστήματος κάτω από τη τιμή των δύο ενεργειών ξεχωριστά. Αυτό εκφράζεται με την εξίσωση Dupré:

$$W_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad \text{Εξ. 5.1}$$

όπου  $W_{SL}$  είναι το έργο της πρόσφυσης ανά μονάδα επιφάνειας,  $\gamma_s$  και  $\gamma_{SL}$  είναι οι επιφανειακές ενέργειες του στερεού έναντι του αέρα και του υγρού αντίστοιχα, και  $\gamma_L$  είναι η επιφανειακή ενέργεια του υγρού έναντι στο αέρα.

Αν μια σταγόνα υγρού τοποθετηθεί πάνω σε μία στερεή επιφάνεια επέρχεται ισορροπία σε μία χαρακτηριστική γωνία η οποία ονομάζεται στατική γωνία επαφής. Αυτή η γωνία επαφής μπορεί να υπολογισθεί με την ελαχιστοποίηση της απόλυτης (net) ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας του συστήματος. Η συνολική ενέργεια ( $E_{tot}$ ) δίνεται από τη σχέση:

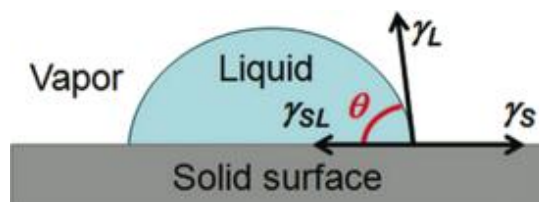
$$E_{tot} = \gamma_L(A_L + A_{SL}) - W_{SL}A_{SL} \quad \text{Εξ. 5.2}$$

όπου  $A_L$  και  $A_{SL}$  είναι η επιφάνεια επαφής του υγρού με τον αέρα και το στερεό, αντίστοιχα. Εικάζεται ότι η σταγόνα, πυκνότητας  $\rho$ , είναι μικρότερη από το τυπικό μήκος (capillary length),  $(\gamma_L/\rho g)^{1/2}$ , με αποτέλεσμα η βαρυτική δυναμική ενέργεια (gravitational potential energy) να μπορεί να αγνοηθεί. Υποτίθεται επίσης ότι ο όγκος και η πίεση παραμένουν σταθερά, έτσι ώστε η ογκομετρική ενέργεια να μην αλλάζει. Κατά την ισορροπία  $dE_{tot}=0$  από το οποίο προκύπτει:

$$\gamma_{LA}(dA_L + dA_{SL}) - W_{SL}dA_{SL} = 0 \quad \text{Εξ. 5.3}$$

Για μία σταγόνα σταθερού όγκου προκύπτει με τη χρήση γεωμετρικών θεωρήσεων, ότι:

$$\frac{dA_L}{dA_{SL}} = \cos \theta_0 \quad \text{Εξ. 5.4}$$



**Εικόνα 22.** Θεωρία υπολογισμού της γωνίας επαφής.  $\theta$ : είναι η γωνία επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια του στερεού (deg),  $\gamma_L$  είναι η επιφανειακή τάση υγρού ( $mN \cdot m^{-1}$ ),  $\gamma_s$ : είναι η επιφανειακή ενέργεια του στερεού ( $mN \cdot m^{-1}$ ),  $\gamma_{SL}$ : είναι η διεπιφανειακή τάση στερεού-υγρού ( $mN \cdot m^{-1}$ ) (Lejars, Margailan and Bressy 2012).

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (5.1), (5.3) και (5.4) προκύπτει η εξίσωση του Young για τον υπολογισμό της γωνίας επαφής:

$$\gamma_{LV}\gamma_L * \cos \theta = \gamma_{SV}\gamma_S - \gamma_{SL} \quad \text{Εξ. 5.5}$$

όπου:

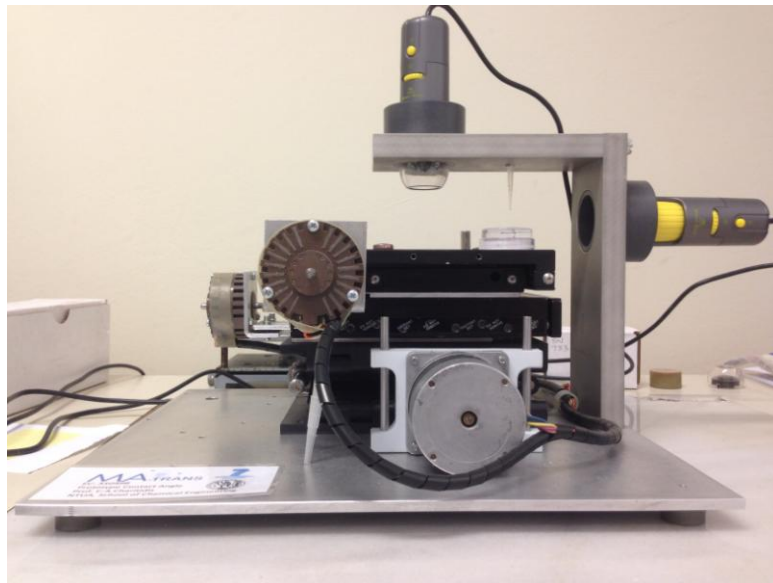
$\theta$  : είναι η γωνία επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια του στερεού (deg)

$\gamma_L$  : είναι η επιφανειακή τάση υγρού ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )

$\gamma_S$  : είναι η επιφανειακή ενέργεια του στερεού ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )

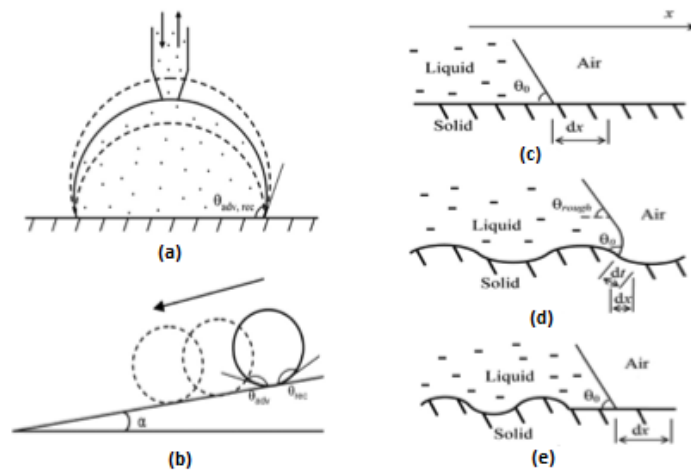
$\gamma_{SL}$  : είναι η διεπιφανειακή τάση στερεού-υγρού ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )

Σημειώνεται ότι ανάλογη ανάλυση ακολουθείται στην περίπτωση που η σταγόνα περιβάλλεται από αέριο διαφορετικό του ατμοσφαιρικού αέρα (πχ υδρατμοί).



Εικόνα 23. Διάταξη μέτρησης της γωνίας επαφής.

Με βάση τον ορισμό της γωνίας επαφής έχουν δημιουργηθεί πολλές θεωρίες οι οποίες υπολογίζουν τις απλοποιήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί στη θεωρία του Young. Ανομοιόμορφες επιφάνειες με μεγάλη τραχύτητα παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση μεταξύ της αριστερής και της δεξιάς γωνίας επαφής. Ο υπολογισμός της γωνίας επαφής σε κεκλιμένο επίπεδο και της υστέρησης της γωνίας επαφής συμβάλουν σε μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών. Παραδείγματα παρουσιάζονται στην εικόνα 22 (Bhushan and Jung 2011).



Εικόνα 24. Σχηματική αναπαράσταση (a) της υστέρησης της γωνίας επαφής, (b) της γωνίας επαφής σε κεκλιμένο επίπεδο και μεγέθυνση της σταγόνας σε επαφή με (c) μια λεία στερεή επιφάνεια και (d) μία επιφάνεια με μεγάλη τραχύτητα. Η επιφανειακή τραχύτητα κάτω από το μεγαλύτερο μέρος της σταγόνας (e) δεν επηρεάζει την γωνία επαφής (Bhushan and Jung 2011).

Η χρήση νερού στη συγκεκριμένη μέθοδο βοηθά στο χαρακτηρισμό της επιφάνειας ως υδρόφοβη ή υδρόφιλη (Lejars, Margaillan and Bressy 2012). Μέσω της γωνίας επαφής είναι επίσης δυνατός ο υπολογισμός της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση διαφορετικών υγρών με γνωστές επιφανειακές τάσεις, για τα οποία εξετάζονται οι πολικές αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια υγρού/πολυμερούς. Τα πολικά και μη-πολικά υγρά που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της γωνίας επαφής είναι το νερό, η αιθυλενογλυκόλη, το μεθαναμίδιο, η γλυκερίνη, το διωδομεθάνιο και ο φωσφορικός τρικρεζυλεστέρας (TCP) (Carre 2007).

## 5.3 Μελέτη νανομηχανικών ιδιοτήτων

### 5.3.1 Νανοδιείσδυση

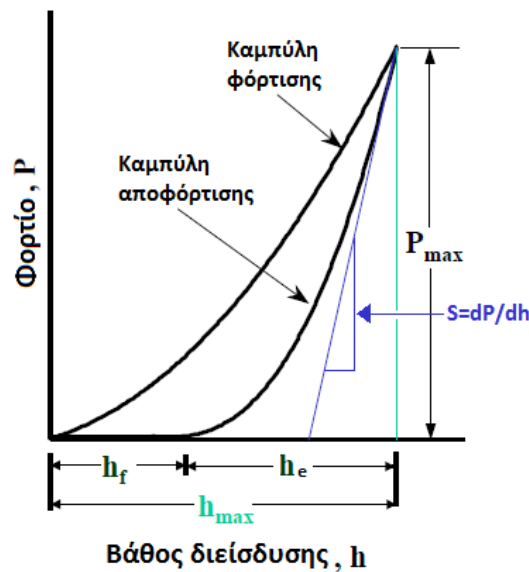
#### 5.3.1.1 Εισαγωγή

Η τεχνική της νανοδιείσδυσης έχει ευρέως υιοθετηθεί και χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών στην μικρο- και νάνο- κλίμακα. Με την μέθοδο αυτή, και με την χρήση του κατάλληλου μαθηματικού μοντέλου (μέθοδος Oliver&Pharr) καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός τόσο της σκληρότητας όσο και του μέτρου ελαστικότητας του μελετώμενου υλικού. (Oliver and Pharr 2004).

#### 5.3.1.2 Βασικές αρχές και μεγέθη της νανοδιείσδυσης

Κατά τη διάρκεια μελέτης δειγμάτων μέσω της τεχνικής της νανοδιείσδυσης μια ακίδα γνωστής γεωμετρίας διεισδύει στο προς μελέτη δείγμα και καταγράφεται διαρκώς το επιβαλλόμενο φορτίο και το βάθος διείσδυσης. Στα πειράματα χρησιμοποιούνται ακίδες γνωστής γεωμετρίας με αποτέλεσμα να είναι δυνατός ο υπολογισμός του μεγέθους του αποτυπώματος που αφήνει η ακίδα στο δείγμα και στη συνέχεια ο

προσδιορισμός των μεγεθών από τα δεδομένα της καμπύλης αποφόρτισης (Fischer - Cripps 2011). Κατά τις δοκιμές της νανοδιείσδυσης, τα δεδομένα (φορτίο και βάθος διείσδυσης) αποτυπώνονται σε καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης, οι οποίες είναι καμπύλες του εφαρμοζόμενου φορτίου ( $P$ ) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης ( $h$ ) της ακίδας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 25. Η ανάλυση των συγκεκριμένων καμπυλών συνήθως βασίζεται στη θεωρία των Oliver & Pharr (Oliver and Pharr 1992). Από το άνω τμήμα της καμπύλης αποφόρτισης, στο οποίο ισχύει η ελαστική θεώρηση των υλικών, υπολογίζεται η ακαμψία (stiffness -  $S$ ) του υλικού του δείγματος και, στη συνέχεια, η σκληρότητα (hardness -  $H$ ) και το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας (reduced modulus -  $E_r$ ) (Oliver and Pharr 1992), (VanLandingham, Villarrubia, et al. 2001).



Εικόνα 25. Τυπική καμπύλη φόρτισης - αποφόρτισης και απεικόνιση βασικών μεγεθών.

Στην Εικόνα 25 παρουσιάζονται τα βασικά στοιχεία-δεδομένα που λαμβάνονται από τις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης, και αυτά έχουν ως εξής:

$P_{max}$ : το μέγιστο φορτίο που επιβάλλεται στο δείγμα

$h_{max}$ : το μέγιστο βάθος διείσδυσης της ακίδας

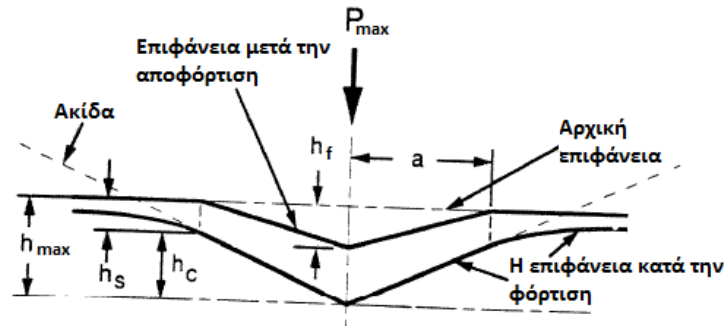
$h_f$ : το τελικό βάθος διείσδυσης που παραμένει μετά την απομάκρυνση της ακίδας.

Ισοδυναμεί με το βάθος διείσδυσης που οφείλεται στην πλαστική παραμόρφωση

$h_e$ : η μετατόπιση που σχετίζεται με την ελαστική επαναφορά κατά την αποφόρτιση

Στην Εικόνα 26 απεικονίζεται η παραμόρφωση του δείγματος κατά τη δοκιμή νανοδιείσδυσης και κάποια χαρακτηριστικά μεγέθη, όπως είναι το βάθος επαφής (contact depth -  $h_c$ ), το οποίο υποδηλώνει το βάθος διείσδυσης στο οποίο έρχεται η ακίδα σε επαφή με το δείγμα. Το συγκεκριμένο μέγεθος, το οποίο δεν είναι άμεσα μετρήσιμο, είναι αρκετά σημαντικό για τον υπολογισμό των νανομηχανικών ιδιοτήτων. Το μέγεθος  $h_s$  είναι η μετατόπιση της επιφάνειας περιμετρικά της ακίδας, όπως φαίνεται στην εικόνα. Ως  $a$  στην εικόνα συμβολίζεται η ακτίνα της ακίδας.





Εικόνα 26. Απεικόνιση της διατομής της ακίδας κατά τη νανοδιείσδυση και κάποιων χαρακτηριστικών στοιχείων της γεωμετρίας του αποτυπώματος (Oliver and Pharr 2004).

### 5.3.1.3 Μοντέλο των Oliver & Pharr: Υπολογισμός σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας

Οι Oliver & Pharr ανέπτυξαν ένα μοντέλο για τον υπολογισμό των νανομηχανικών ιδιοτήτων στηριζόμενοι στη σχέση μεταξύ βάθους διείσδυσης και φορτίου, η οποία για απλές γεωμετρίες ακίδων δίνεται από τον τύπο:

$$P = a(h - h_f)^m \quad \text{Εξ. 5.6}$$

Όπου  $a$  είναι σταθερά και  $m$  σταθερά που σχετίζεται με τη γεωμετρία της ακίδας.

Η ακαμψία ( $S$ ) προσδιορίζεται από τα πειραματικά δεδομένα. Υπολογίζεται από το άνω τμήμα της καμπύλης αποφόρτισης και ισούται με την κλίση του γραμμικού τμήματος, δηλαδή της περιοχής που αντιστοιχεί στο ελαστικό τμήμα.

$$S = \frac{dP}{dh} \quad \text{Εξ. 5.7}$$

Ο προσδιορισμός του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας ( $E_r$ ) του συστήματος ακίδα-δείγμα πραγματοποιείται από την Εξ. 5.8 στην οποία η τιμή της ακαμψίας που χρησιμοποιείται προκύπτει από την Εξ. 5.7.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A}} \quad \text{Εξ. 5.8}$$

όπου  $A$  είναι το εμβαδόν της επιφάνειας επαφής στο μέγιστο βάθος διείσδυσης. Η Εξ. 5.8 προέρχεται από τη θεωρία της ελαστικής επαφής και αρχικά προσδιορίστηκε για κωνική ακίδα, αλλά στη συνέχεια διαπιστώθηκε ότι ισχύει αντίστοιχα για κυλινδρική και για σφαιρική ακίδα. Ωστόσο, για ακίδες οι οποίες δεν παρουσιάζουν αξονοσυμμετρία –όπως είναι η τριγωνικής και τετράγωνης διατομής- χρησιμοποιείται ένας διορθωτικός παράγοντας  $\beta$  και η Εξ. 5.8 λαμβάνει τη μορφή:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \cdot \frac{S}{\sqrt{A}} \quad \text{Εξ. 5.9}$$

Από το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας ( $E_r$ ), προκύπτει το μέτρο ελαστικότητας του υλικού χρησιμοποιώντας την Εξ. 5.10:



$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad \text{Εξ. 5.10}$$

όπου  $E$  και  $\nu$  είναι το μέτρο ελαστικότητας και ο λόγος Poisson του δείγματος, αντίστοιχα, ενώ  $E_i$  και  $\nu_i$  είναι το μέτρο ελαστικότητας και ο λόγος Poisson του υλικού της ακίδας, αντίστοιχα. Επομένως, για τον υπολογισμό του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας από την εξίσωση (5.8) –ή (5.9)- αρκεί να υπολογισθεί το εμβαδόν της επιφάνειας επαφής στο μέγιστο βάθος διείσδυσης. Το εμβαδόν  $A$ , καθορίζεται από τη γεωμετρία της ακίδας και το βάθος επαφής  $h_c$ . Δεδομένου ότι η ακίδα δεν παραμορφώνεται σημαντικά, το εμβαδόν  $A$  μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι μία συνάρτηση του βάθους επαφής, δηλαδή:

$$A = F(h_c) \quad \text{Εξ. 5.11}$$

Επομένως, όταν υπολογιστεί το βάθος επαφής  $h_c$ , μπορεί να γίνει υπολογισμός του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας και στη συνέχεια της σκληρότητας. Από την Εικόνα 28 παρατηρείται ότι το βάθος επαφής δίνεται από την Εξ.5.12:

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad \text{Εξ. 5.12}$$

Το μέγιστο βάθος διείσδυσης  $h_{\max}$  υπολογίζεται πειραματικά. Επομένως, ο υπολογισμός του  $h_s$  εξαρτάται από τη γεωμετρία της ακίδας. Ο Sneddon το υπολόγισε για κωνική ακίδα και, χρησιμοποιώντας τις σχέσεις του, είναι δυνατή η συσχέτιση του  $h_s$  με το μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο και την ακαμψία:

$$h_s = \frac{(\pi-2)}{\pi} (h - h_f) \left. \vphantom{h_s} \right\} h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad \text{Εξ. 5.13}$$

$$(h - h_f) = 2 \frac{P}{S}$$

όπου  $\varepsilon = \frac{2}{\pi}(\pi - 2) = 0.72$  για κωνική ακίδα. Έχειδειχθεί ότι η Εξ. 5.13 ισχύει και για διαφορετικές γεωμετρίες ακίδων (για τη σφαιρική  $\varepsilon=0.75$  (VanLandingham 2003)). Σύμφωνα με τις Εξ. 5.12 και 5.13, υπολογίζεται το εμβαδόν της επιφάνειας επαφής  $A$  και κατά συνέπεια το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας (Εξ. 5.9). Σύμφωνα με το μοντέλο των Oliver&Pharr, η σκληρότητα, που ορίζεται ως η μέση πίεση που θα υποστηρίξει το υλικό κάτω από την επιβολή φορτίου, υπολογίζεται από την Εξ. 5.14, χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα και την Εξ. 5.11:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad \text{Εξ. 5.14}$$

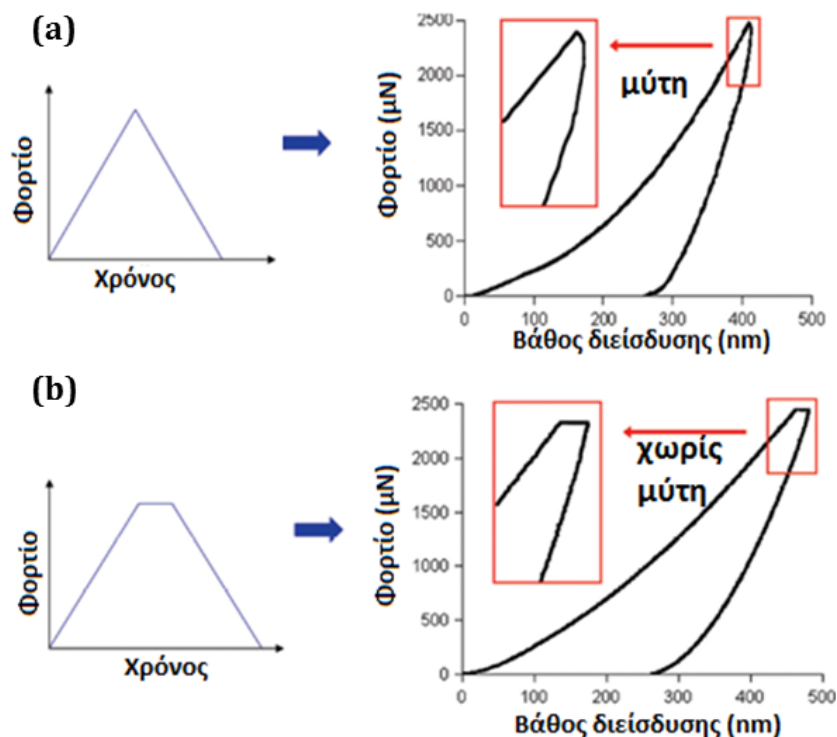
όπου  $P_{\max}$  είναι το μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο και  $A$  είναι το εμβαδό της προκύπτουσας επιφάνειας επαφής. Όπως φαίνεται από την Εξ. 5.14, η τιμή της συγκεκριμένης σκληρότητας υπολογίζεται με βάση την επιφάνεια επαφής στο μέγιστο φορτίο. Αυτό έχει ως συνέπεια κάποιες φορές η τιμή της σκληρότητας να διαφέρει από τη συμβατική σκληρότητα (μικροσκληρότητα), διότι στην περίπτωση της μικροσκληρομέτρησης η επιφάνεια του αποτυπώματος υπολογίζεται μέσω παρατήρησης του αποτυπώματος, με αποτέλεσμα στις περιπτώσεις που είναι έντονη η

ελαστική επαναφορά, το εμβαδόν να είναι μικρότερο (Oliver and Pharr 1992), (VanLandingham, Villarrubia, et al. 2001), (Li and Vlassak 2009).

Από τη θεωρία της νανοδιείσδυσης γίνεται αντιληπτό ότι η νανοδιείσδυση είναι μια τεχνική που προσφέρει ιδιαίτερα οφέλη για τη μελέτη καινοτόμων υλικών που βρίσκονται σε πολύ μικρή κλίμακα-διαστάσεις, για σύνθετα υλικά, αλλά και υλικά με έντονα ελαστική ή ιξώδη συμπεριφορά, όπου κατά τη συμβατική μικροσκοπική μετρηση είναι αδύνατος ο προσδιορισμός του αποτυπώματος της ακίδας στην επιφάνεια του δείγματος.

Κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν οι νανομηχανικές ιδιότητες των επιστρώσεων που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της νανοσκληρομέτρησης/ νανοδιείσδυσης. Η διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του οργάνου Hysitron TriboLab®. Το Hysitron TriboLab® είναι εξοπλισμένο με έναν αισθητήρα μετατόπισης σε δύο άξονες (x και y), ο οποίος έχει την δυνατότητα να πραγματοποιεί μετρήσεις νανοδιείσδυσης και νανοεγχάραξης, σε εφαρμοζόμενα φορτία 1-10000  $\mu\text{N}$  με υψηλή ανάλυση φορτίου, 1nN και σε μέγιστο βάθος διείσδυσης 3000 nm, με ανάλυση 0.04nm. Η διάταξη έχει επίσης τη δυνατότητα να συλλέγει εικόνες από την επιφάνεια του δείγματος μέσω της μικροσκοπίας σάρωσης ακίδας (Scanning probe microscope), κατά την οποία η ακίδα κινείται σε ένα μοτίβο κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος με τη χρήση ενός πιεζοηλεκτρικού στοιχείου τριών αξόνων. Για την διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε μια ακίδα γεωμετρίας Berkovich, η οποία είναι πυραμίδα τριών πλευρών, με ακτίνα καμπυλότητας 120 nm (Skarmoutsou, Charitidis and Gnanappa, et al. 2012). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ελέγχου κάθετης μετατόπισης (displacement control) για εύρος βάθους 0-1700 nm, με αρχικό φορτίο (pre-load) 0.1  $\mu\text{N}$ . Ακολουθήθηκε μια τραπεζοειδής καμπύλη, η οποία χωρίζεται σε 3 στάδια. Στο πρώτο στάδιο η ακίδα διεισδύει στο δείγμα μέχρι όπου φτάσει στο επιθυμητό βάθος διείσδυσης, στη συνέχεια παραμένει στο μέγιστο βάθος με στόχο να μειωθούν τα σφάλματα ερπυσμού και τέλος επιστρέφει στην επιφάνεια. Το διάστημα κάθε σταδίου είναι αντίστοιχα 10 ,1 και 10 s. Για κάθε ελεγχόμενο βάθος διείσδυσης (ή κάθε επιβαλλόμενο φορτίο) πραγματοποιήθηκαν συνολικά 5 μετρήσεις και οι τιμές μέτρου ελαστικότητας και σκληρότητας που παρουσιάζονται είναι μέσος όρος των δοκιμών. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε όλο το εύρος της επιφάνειας των δειγμάτων με στόχο τον προσδιορισμό της ανομοιογένειας τους. Τέλος, σημειώνεται ότι ελέγχθηκε η ιξωδοελαστική και χρονοεξαρτώμενη συμπεριφορά των υλικών (Carrillo, et al. 2005). Τέτοια υλικά παρουσιάζουν το φαινόμενο του ερπυσμού, δηλαδή κατά το χρόνο παραμονής τους στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο παρατηρείται συνεχής αύξηση του βάθους διείσδυσης. Η έντονη αύξηση του βάθους διείσδυσης, επηρεάζει την καταγραφή της ελαστικής απόκρισης του υλικού κατά την αποφόρτιση, καθώς παρουσιάζεται αρνητική ακαμψία, δηλαδή, η εμφάνιση του φαινομένου «μύτης» (nose effect) στο άνω τμήμα της καμπύλης αποφόρτισης (Bembey, et al. 2006). Παρατηρείται δηλαδή, ότι μετά την επιβολή του μέγιστου φορτίου και κατά τα αρχικά στάδια της αποφόρτισης, το βάθος διείσδυσης αυξάνεται λόγω του ερπυσμού, καθώς ο ρυθμός του

είναι μεγαλύτερος από αυτόν του ρυθμού αποφόρτισης, όπως φαίνεται στην εικόνα 26. Αυτό έχει ως συνέπεια να επηρεάζονται οι τιμές των ιδιοτήτων που προκύπτουν σύμφωνα με το μοντέλο των Oliver και Pharr. Για την διόρθωση του σφάλματος που προκύπτει χρησιμοποιούνται είτε κατάλληλα μαθηματικά μοντέλα, είτε μια τροποποίηση στη καμπύλη φόρτισης – αποφόρτισης, κατά την οποία προστίθεται ένας χρόνος παραμονής του υλικού στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο, έτσι ώστε να φτάσει σε ισορροπία ο ρυθμός ερπυσμού πριν ξεκινήσει η αποφόρτιση (Ebenstein and Pruitt 2004). Η συνάρτηση δηλαδή του επιβαλλόμενου φορτίου σε σχέση με το χρόνο λαμβάνει μια τραπεζοειδή μορφή (εικόνα 26).



Εικόνα 27. (α) Εμφάνιση του φαινομένου «μύτης» κατά την ναοσκληρομέτρηση ενός ιξωδοελαστικού υλικού όταν ακολουθείται τριγωνική διαδικασία επιβολής φορτίου. (β) Απαλοιφή του φαινομένου «μύτης» με την προσθήκη χρόνου παραμονής στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο (Ebenstein and Pruitt 2004).

Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε μέσω μεταβολής των πειραματικών συνθηκών. Επιλέχθηκαν τρεις διαφορετικοί ρυθμοί φόρτισης (10, 20 και 50  $\mu\text{N/s}$ ), για συγκεκριμένο χρόνο παραμονής (5s) στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο (100  $\mu\text{N}$ ), ενώ εξετάστηκε και η μεταβολή του βάθους διείσδυσης για χρόνο παραμονής (50s) στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο (100  $\mu\text{N}$ ) για ρυθμό φόρτισης (10  $\mu\text{N/s}$ ), ώστε να προσδιοριστούν οι ιδιαιτερότητες που παρουσιάζει η μαλακή ύλη.

#### 5.3.1.4 Τα πλεονεκτήματα της ναοδιείσδυσης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ναοδιείσδυση είναι μια τεχνική που προσφέρει πλεονεκτήματα για τη μελέτη των ναομηχανικών ιδιοτήτων συμβατικών, καινοτόμων υλικών και δειγμάτων μαλακής ύλης, όπως είναι τα πολυμερή. Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι:

- Για την τεχνική της νανοδιείσδυσης απαιτείται ελάχιστη προετοιμασία δείγματος και συνήθως είναι μη καταστρεπτική (Kaufman, Song and Klapperich 2007).
- Τα πολυμερή παρουσιάζουν ετερογένεια στη δομή τους, γεγονός που οφείλεται στους σταυροδεσμούς, στη μη ολοκληρωμένη διαδικασία συμπίκνωσης ή στη σχετική θέση των πολυμερικών αλυσίδων στο χώρο. Επομένως, η τεχνική της νανοδιείσδυσης παρέχει τη δυνατότητα της τοπικής χαρτογράφησης της ανομοιογένειας των υλικών αυτών, όπως είναι οι ανομοιογενείς ιστοί και τα πορώδη ικρίσματα.
- Ακόμα, λόγω του μικρού όγκου δείγματος που απαιτείται για τη μελέτη μέσω της τεχνικής της νανοδιείσδυσης, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην περίπτωση εξέτασης πολύτιμων δειγμάτων, όπως είναι τα απολιθώματα (Oyen 2011). Ενώ παράλληλα είναι δυνατός ο προσδιορισμός της επίδρασης των εγκλεισμάτων στις μετρούμενες μηχανικές ιδιότητες, στην περίπτωση των σύνθετων υλικών
- Επίσης, τα περισσότερα συστήματα που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των νανομηχανικών ιδιοτήτων παρέχουν ένα σύστημα ελέγχου κατά το οποίο δίνεται η δυνατότητα για μελέτη διαφορετικών τρόπων επιβολής φορτίων αλλάζοντας τις πειραματικές παραμέτρους, όπως για παράδειγμα τη γεωμετρία της ακίδας και τις συνθήκες φόρτισης (Oyen and Cook 2009).

### 5.3.2 Νανοεγχάραξη

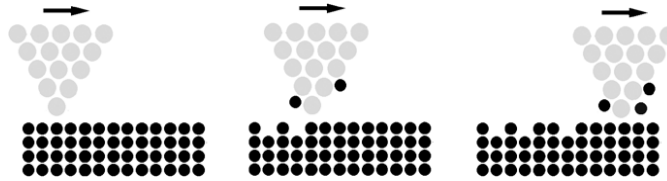
#### 5.3.2.1 Εισαγωγή

Η μέθοδος της νανοεγχάραξης χρησιμοποιεί την ίδια πειραματική διάταξη με την νανοσκληρομέτρηση. Η διαφορά έγκειται στον τρόπο λειτουργίας της διάταξης. Πιο συγκεκριμένα η ακίδα μετακινείται κατά μήκος του δείγματος και προκύπτουν συμπεράσματα αναφορικά με τις τριβολογικές ιδιότητες του δείγματος.

#### 5.3.2.2 Βασικές αρχές και μεγέθη της νανοεγχάραξης

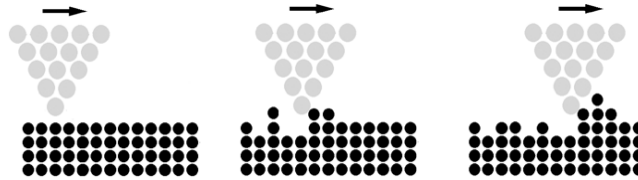
Μοριακή τριβολογία ή νανοτριβολογία καλείται η μελέτη των φαινομένων που συμβαίνουν στην ατομική κλίμακα και των βασικών ιδιοτήτων των επιφανειών που βρίσκονται σε κίνηση. Μέσω της νανοτριβολογίας επιτυγχάνεται η μελέτη των διεπιφανειακών φαινομένων σε μικρο- και νανο-δομές (MEMS, NEMS) και σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Επομένως, προσδιορίζονται με μεγάλη ακρίβεια οι επιφανειακές αλληλεπιδράσεις των υλικών και συστημάτων. Τα εξαρτήματα που χρησιμοποιούνται στις μικρο- και νανο-δομές είναι πολύ ελαφριά και λειτουργούν κάτω από μικρά φορτία. Επομένως, η τριβή και η φθορά (στη νανοκλίμακα) κάτω από μικρά φορτία εξαρτώνται σημαντικά από τις αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας (μερικές ατομικές στοιβάδες). Κατά τα πειράματα νανοτριβολογίας γενικά, παρατηρείται φθορά σε ατομική κλίμακα στην επιφάνεια του προς μελέτη υλικού. Η φθορά κατά την οποία οι μηχανισμοί κίνησης αποκολλούν άτομα (ιοντικά ζευγάρια) από τις αρχικές τους θέσεις καλείται ρυθμός ατομικής φθοράς. Η ατομική φθορά χωρίζεται σε δυο κατηγορίες:

1. Φθορά Συνάφειας (adhesive wear), η οποία αναφέρεται στις περιπτώσεις κατά τις οποίες οι κάθετες δυνάμεις (van der Waals) είναι κυρίαρχες και τα άτομα μεταφέρονται από τη μια επιφάνεια στην άλλη (Εικόνα 28).



Εικόνα 28. Σχηματική αναπαράσταση της φθοράς συνάφειας κατά την οποία μεταφέρονται άτομα από το υλικό στην επιφάνεια της ακίδας.

2. Φθορά Τριβής (abrasive wear), η οποία αναφέρεται στις περιπτώσεις κατά τις οποίες οι διατμητικές δυνάμεις είναι κυρίαρχες, οδηγώντας στη μετακίνηση των ατόμων σε διπλανές θέσεις από την αρχική τους (Εικόνα 29), δηλαδή δεν παρατηρείται μεταπήδηση των ατόμων από τη μια επιφάνεια στην άλλη.



Εικόνα 29. Σχηματική αναπαράσταση της φθοράς τριβής κατά την οποία μεταφέρονται άτομα του υλικού σε διπλανές θέσεις.

### 5.3.2.3 Τριβή στα πολυμερή

Ο συντελεστής τριβής για επιλεγμένα πολυμερή που χρησιμοποιούν για τριβολογικές εφαρμογές, που κινούνται ενάντια στον εαυτό τους ή μέταλλα ή κεραμικά κυμαίνεται από 0.15 έως 0.6, εκτός από το πολυτεταφθοροαιθυλένιο (PTFE) που κατέχει πολύ χαμηλό συντελεστή τριβής περίπου 0.05, ο οποίος είναι συγκρίσιμος με αυτό των συμβατικών στερεών λιπαντικών (Bhushan and Gupta 1991), (Lancaster 1972), (Santner and Czichos 1989), (Bhushan and Dashnaw 1981).

Η τριβή στα πολυμερή διαφέρει από τα μέταλλα και τα κεραμικά. Το κριτήριο του Tabor (Tabor 1970), (Tabor 1986), δηλαδή ο λόγος μηχανικών ιδιοτήτων  $E/H$  μαζί με την επιφανειακή τραχύτητα καθορίζει την έκταση της πλαστικότητας στο σημείο επαφής. Για τα μέταλλα και τα κεραμικά ο λόγος  $E/H$  λαμβάνει τυπικές τιμές  $\sim 100$  ή και μεγαλύτερες, ενώ για τα πολυμερή είναι της τάξης του  $1/10$  από αυτό των μετάλλων ή των κεραμικών, άρα η επαφή είναι κατά κύριο λόγο ελαστική (εκτός από πολύ τραχείες επιφάνειες).

Παράγοντες της τριβής είναι κυρίως η συνάφεια, η παραμόρφωση και η ελαστική υστέρηση. Στα πολυμερή η υπεύθυνη συνάφεια προέρχεται από τις ασθενείς δυνάμεις συνοχής όπως δυνάμεις van der Waals και δεσμοί υδρογόνου, οι οποίες είναι επίσης υπεύθυνες για τη συνοχή μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων στο υλικό όγκου.

Σύμφωνα με την ανάλυση της συνάφειας, η επιφανειακή τραχύτητα και το κανονικοποιημένο φορτίο επηρεάζουν το συντελεστή τριβής (Bhushan and Gupta, Handbook of Tribology - Materials, Coatings and Surface Treatments 1991), (Santner and Czichos 1989), (Bhushan and Wilcock, Frictional Behavior of Polymeric Compositions in Dry Sliding 1981). Για λείες επιφάνειες, ο συντελεστής τριβής μειώνεται συναρτήσει του φορτίου.

Τα πολυμερή ανήκουν στην κατηγορία των ιξωδοελαστικών υλικών, επομένως η ταχύτητα ολίσθησης (χρόνος φόρτισης) έχει σημαντική επίδραση στην τριβή (Santner and Czichos 1989), (Ludema and Tabor 1966), (B. Bhushan 1996). Για τα ιξωδοελαστικά υλικά η παραμόρφωση λόγω αύξησης της θερμοκρασίας ισοδυναμεί με μείωση της ταχύτητας ολίσθησης και αντίστροφα. Αυτή η ισοδυναμία του χρόνου και των επιδράσεων της θερμοκρασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ερμηνεύσει την τριβολογική συμπεριφορά συγκεκριμένων πολυμερικών υλικών.

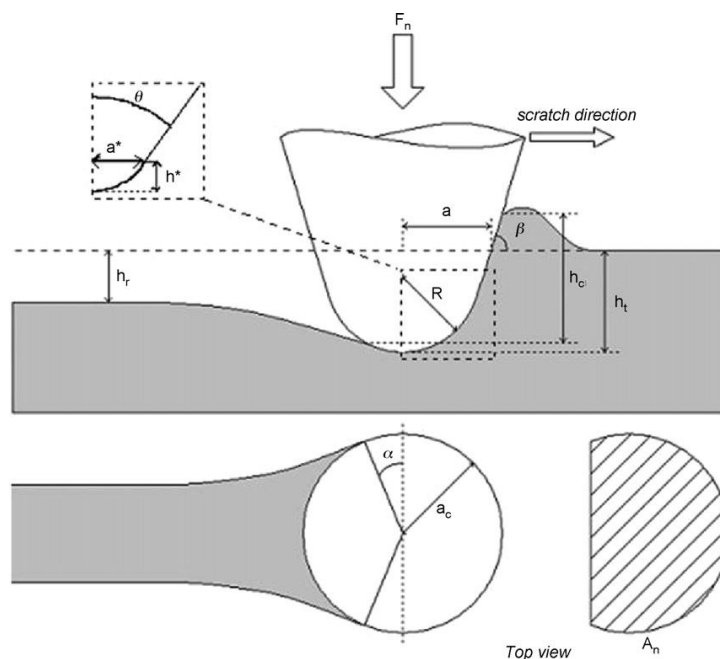
#### **5.3.2.4 Εγχάραξη πολυμερών**

Τα πολυμερή λόγω των ιξωδοελαστικών και ιξωδοπλαστικών ιδιοτήτων τους είναι σχεδόν δύσκολο να εκτιμηθεί και να ποσοτικοποιηθεί η αντοχή τους σε εγχάραξη, διότι η συμπεριφορά τους εξαρτάται ισχυρά από τις συνθήκες φόρτισης (γεωμετρία επαφής, μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο, ρυθμός φόρτισης, ταχύτητα ολίσθησης, επιφανειακή τραχύτητα). Αυτή η εξάρτηση, κατά τη διάρκεια ενός πειράματος εγχάραξης, οδηγεί σε διαφορετικές συνθήκες παραμόρφωσης του εξεταζόμενου υλικού γύρω από την ακίδα (Pelletier, Mendibide and Riche 2008). Συνήθως παρατηρούνται φαινόμενα όπως ανασήκωμα (pile-up) ή βύθιση (sink-in) και ιξωδοελαστική επαναφορά στην περιοχή επαφής. Επομένως, σε διαφορετικές συνθήκες επαφής μεταξύ της ακίδας και της προς εξέταση επιφάνειας, παρατηρείται από πλήρως ελαστική, ελαστοπλαστική σε πλήρως πλαστική συμπεριφορά, όπως περιέγραψαν οι Gauthier et al. (Gauthier and Schirrer 2000), (Gauthier, Lafaye and Schirrer 2001).

Η ποσοτικοποίηση της αντοχής σε εγχάραξη ή της φθοράς της επιφάνειας των πολυμερών μέσω μιας καθολικής μεθόδου είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί καθώς υπάρχουν δυο βασικά εμπόδια για την ανάπτυξη και τη χρήση βασικών τεχνικών μέτρησης για τον καθορισμό της αντοχής σε φθορά. Πρώτον, η συσχέτιση μεταξύ των γνωρισμάτων της εμφάνισης και της επιφανειακής παραμόρφωσης ή ζημιάς, που συνδέονται με την εγχάραξη, είναι ελάχιστα κατανοητά (Lin, Blackman and Matheson 2000). Δεύτερον, ένα αναλυτικό μοντέλο απαιτείται για να προβλέψει τη γεωμετρία επαφής μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας, έτσι ώστε να εκτιμηθούν οι σχετικές παράμετροι από τις μηχανικές δοκιμές που διεξάγονται με συστήματα απεικόνισης, που συμπεριλαμβάνουν επίσης τεχνικές νανοδιείσδυσης και νανοεγχάραξης. Μέσω αυτού του μοντέλου θεωρητικά περιγράφεται πως η επιφάνεια ενός υλικού κυλάει/ρέει γύρω από την ακίδα διείσδυσης, λαμβάνοντας υπόψη την κανονική γεωμετρία επαφής, η οποία καθορίζεται από το κανονικό βάθος επαφής,  $h_c$ , και την αντίστοιχη καμπυλότητα επαφής  $\alpha_c$ . Οι Gauthier et al. (Gauthier, Durier, et al. 2006)

μελέτησαν μερικές άμορφες πολυμερικές επιφάνειες και βρήκαν ότι υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ της μηχανικής συμπεριφοράς και του υλικού κάτω από την ακίδα και συγκεκριμένες παράμετροι χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τη γεωμετρία επαφής, όπως τη γωνία επαφής πίσω ή το φαινόμενο pile-up στο μπροστινό μέρος της επαφής.

Γενικά οι δοκιμές νανοεγχάραξης χρησιμοποιούνται με επιτυχία για τον προσδιορισμό των κύριων παραμέτρων της αντίστασης σε φθορά των επιφανειών των υλικών. Οι δοκιμές εγχάραξης φαίνονται χρήσιμες για το χαρακτηρισμό των πολυμερικών υλικών κάτω από έναν αριθμό συνθηκών επαφής. Λαμβάνονται διαφορετικά αποτελέσματα όταν μεταβάλλεται η γεωμετρία της ακίδας, η ταχύτητα ολίσθησης, η θερμοκρασία και το κάθετο επιβαλλόμενο φορτίο (Jardret and Morel 2003). Η χρήση διαφορετικής γεωμετρίας ακίδα είναι συνήθως απαραίτητη για να χαρακτηριστεί καλύτερα η έναρξη του φαινομένου θραύσης για ένα υλικό (Pelletier, Mendibide and Riche 2008). Η χρήση διαφορετικής καμπυλότητας ακίδα επιτρέπει για συγκεκριμένο βάθος διείσδυσης να τροποποιείται η γωνία επίθεσης  $\beta$  (attack angle), όπως φαίνεται και στην Εικόνα 30, η οποία συνδέεται με την εκτίμηση ( $\alpha \ll R$ ) του λόγου  $\alpha/R$  (με  $\alpha$  την καμπυλότητα επαφής).



**Εικόνα 30. Σχηματική αναπαράσταση της παραμόρφωσης ενός πολυμερούς κατά τη διάρκεια ενός πειράματος εγχάραξης (Pelletier, Mendibide and Riche 2008).**

Σε όλα τα πειράματα, ανεξάρτητα από τη φύση τους (σταθερό ή αυξανόμενο κάθετο φορτίο, με σταθερή ταχύτητα της ακίδας καθώς διεισδύει) μπορεί να περιγραφεί από τρία διαδοχικά βήματα στο ίδιο σημείο (Jardret and Morel 2003):

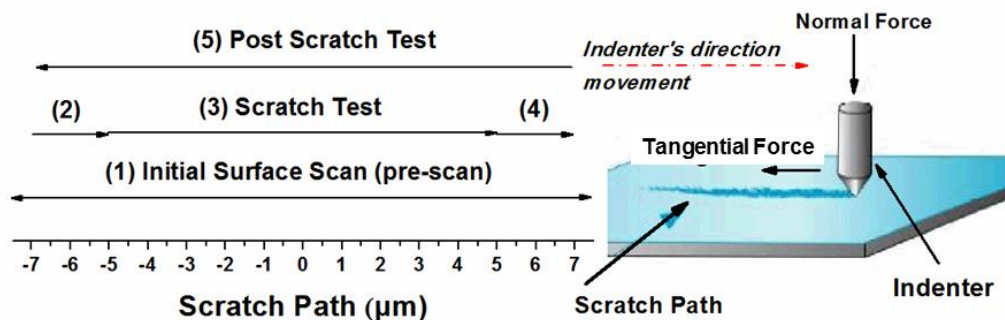
1. Η κατατομή της επιφάνειας αρχικά καθορίζεται από μια δοκιμή εγχάραξης σε ένα σταθερό πολύ μικρό κάθετο φορτίο, η τραχύτητα και η κλίση της επιφάνειας λαμβάνονται υπόψη για τον υπολογισμό του βάθους διείσδυσης (pre-scan).
2. Πραγματοποιείται η δοκιμή εγχάραξης.



3. Η εναπομένουσα κατατομή της αυλάκωσης καθορίζεται από μια εγχάραξη με σταθερό και μικρό επιβαλλόμενο φορτίο (post-scan).

Το κάθετο επιβαλλόμενο φορτίο κατά τα στάδια του prescan και postscan είναι πολύ μικρά, ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε πλαστική παραμόρφωση, ιδιαίτερα στην περίπτωση μαλακών επιφανειών όπως των πολυμερών. Το βάθος διείσδυσης της ακίδας κατά τη δοκιμή καθορίζεται συγκρίνοντας την αρχική κατατομή (prescan) με την κάθετη θέση της ακίδας κατά τη δοκιμή εγχάραξης. Συγκρίνοντας με άλλες διατάξεις νανοεγχάραξης, δεν παρέχεται επιπλέον πληροφορία σε αυτά τα στάδια όπου το επιβαλλόμενο φορτίο είναι μικρό, παρά μόνο για τη διαδρομή εγχάραξης. Κατά το postscan επιτρέπεται ο προσδιορισμός της εναπομένουσας αυλάκωσης κατά την εγχάραξη, η μέτρηση του βάθους της εγχάραξης, το πλάτος και το ύψος του pile-up (Jardret and Morel 2003) σε συγκεκριμένη θέση της ακίδας κατά το πείραμα της εγχάραξης. Όμως, για πολυμερικές επιφάνειες που επιδεικνύουν μεγάλη ελαστική και μετά ιξωδοελαστική επαναφορά κατά τη φάση της αποφόρτισης, η μέτρηση της κάθετης τομής με την ίδια ακίδα που χρησιμοποιείται για την εγχάραξη, δίνει λάθος δεδομένα και εσφαλμένη πληροφορία για την πραγματική γεωμετρία επαφής.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων εγχάραξης χρησιμοποιήθηκε το όργανο Hysitron TriboLab® όπως παρουσιάστηκε για την νανοσκληρομέτρηση. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων περιλάμβανε την εγχάραξη της επιφάνειας για ένα μονοπάτι 10  $\mu\text{m}$  και χρόνο 50s, στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο (50  $\mu\text{N}$ ). Για να φτάσει η ακίδα στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο προηγείται φόρτιση της και ταυτόχρονη εγχάραξη της επιφάνειας, για χρονικό διάστημα 20s και απόσταση 3 $\mu\text{m}$ . Μετά την διαδικασία της εγχάραξης πραγματοποιείται σάρωση της επιφάνειας, για χρόνο 30s, με πολύ μικρό φορτίο ( $\sim 0.1\mu\text{N}$ ), ώστε να προσδιοριστούν τυχόν πλαστικές παραμορφώσεις. Τα πειράματα επαναλήφθηκαν για κάθε δείγμα, συνολικά 5 φορές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα του μοτίβου νανοεγχάραξης παρουσιάζεται στην εικόνα 31.



Εικόνα 31. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της νανοεγχάραξης. (1) Συνολική επιφάνεια εγχάραξης, (2) διαδικασία φόρτισης, (3) εγχάραξη του δείγματος, (4) απομάκρυνση της ακίδας από το δείγμα και (5) σάρωση της επιφάνειας με πολύ μικρό φορτίο για τον προσδιορισμό της επαναφοράς του δείγματος (Skarmoutsou and Charitidis 2014).



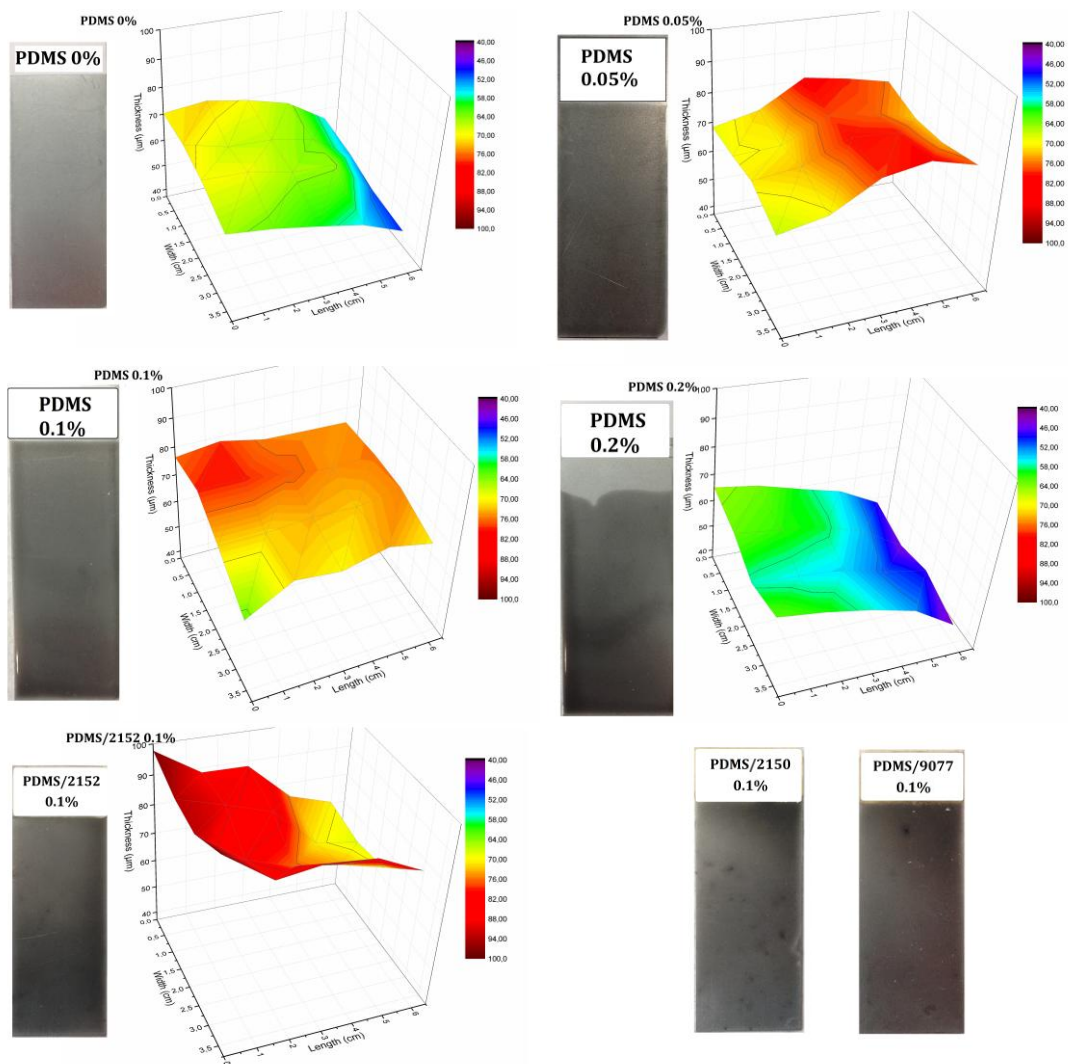
# Κεφάλαιο 6

## Συζήτηση αποτελεσμάτων

### 6.1 Χαρακτηρισμός μορφολογίας επιφάνειας

#### 6.1.1 Πάχος επιφάνειας

Το πάχος της επιφάνειας των δειγμάτων υπολογίστηκε με τη χρήση παχυμέτρου τα χαρακτηριστικά του οποίου αναγράφονται στο κεφάλαιο 5.1.1. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τρισδιάστατα διαγράμματα της επιφάνειας και ενδεικτικές φωτογραφίες των δειγμάτων.



Εικόνα 32. Ενδεικτικές οπτικές εικόνες και τρισδιάστατα διαγράμματα της επιφάνειας των δειγμάτων PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2% και PDMS/2152 0.1%. Ενδεικτικές οπτικές εικόνες των δειγμάτων PDMS/2150 0.1% και PDMS/9077 0.1%.

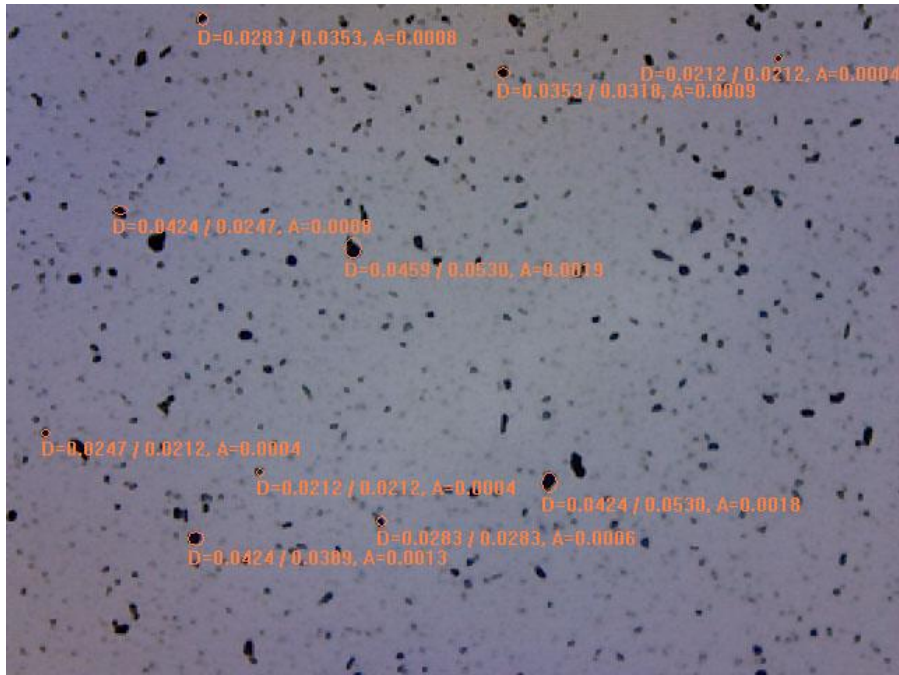
Όπως παρουσιάζεται και στα διαγράμματα η εναπόθεση με τη χρήση του χειροκίνητου φιλμογράφου δημιουργεί μια επιφάνεια ομοιόμορφου πάχους. Είναι πιθανό να υπάρχουν μικρές διαφοροποιήσεις στο πάχος στην άνω και κάτω άκρη του δείγματος, το οποίο οφείλεται στη διαδικασία εναπόθεσης. Για αυτό τον λόγο οι μετρήσεις έγιναν

στα ενδιάμεσα τμήματα του δείγματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με φιλμογράφο 200 μm, οι τελικές επιστρώσεις παρουσιάζουν υποδιπλάσιες μέσες τιμές πάχους. Ο κύριος λόγος είναι η συρρίκνωση του πολυμερούς με βάση την αντίδραση της εικόνας 14, ενώ δευτερεύοντες λόγοι μπορεί να είναι ανομοιομορφίες στην επιφάνεια του μετάλλου ή του φιλμογράφου, ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση και η εξάτμιση ποσότητας της ισοπροπανόλης, η οποία δεν είχε απομακρυνθεί κατά την διάρκεια της σύνθεσης. Παρατηρείτε, όμως διαφορά στο ποσοστό συρρίκνωσης, γεγονός που οφείλεται στην διασπορά των νανοσωλήνων στο PDMS. Συγκεκριμένα συγκρίνοντας το πάχος των επιφανειών με τα αποτελέσματα του κεφαλαίου 6.1.2, προκύπτει ότι **μεγαλύτερο τελικό πάχος αντιστοιχεί σε επιστρώσεις με καλύτερη διασπορά νανοσωλήνων**. Έτσι το PDMS 0.5% και PDMS 0.1% παρουσιάζουν μεγαλύτερο μέσο πάχος από το PDMS 0.2% και μικρότερο μέσο πάχος από το PDMS/2152 0.1%. Η αναδίπλωση των αλυσίδων του PDMS στα τοιχώματα των CNTs οδηγεί στην απομόνωση τους και στην αύξηση του όγκου του υλικού (Beigbeder, Linares, et al. 2008). Συμπεραίνεται ότι η παρουσία συσσωματωμάτων επιδρά αρνητικά στον παραπάνω μηχανισμό, με αποτέλεσμα το τελικό μέσο πάχος των επιστρώσεων να είναι μικρότερο.

Τα αποτελέσματα για τα δείγματα PDMS/2150 0.1% και PDMS/9077 0.1% δεν παρουσιάζονται. Ο λόγος είναι η κολλώδη τους επιφάνεια που καθιστούσε την μέτρηση με το παχύμετρο αδύνατη. Με την προσθήκη των εμπορικών διαπορέων DISPERBYK 2150 και BYK 9077 στα δείγματα, επηρεάστηκε αρνητικά η διαδικασία συμπίκνωσης του πολυμερούς. Εκτιμάται ότι αυτό είχε ως αποτέλεσμα να μην ολοκληρωθεί η αντίδραση υδροπυριτίωσης των διπλών δεσμών και η τελική επίστρωση να παρουσιάζει μια κολλώδη επιφάνεια. Το γεγονός αυτό είναι ένδειξη για **πιθανή ακαταλληλότητα των διαπορέων DISPERBYK 2150 και BYK 9077 ως προς τη χρήση τους σε επιστρώσεις με κύριο συστατικό το PDMS**.

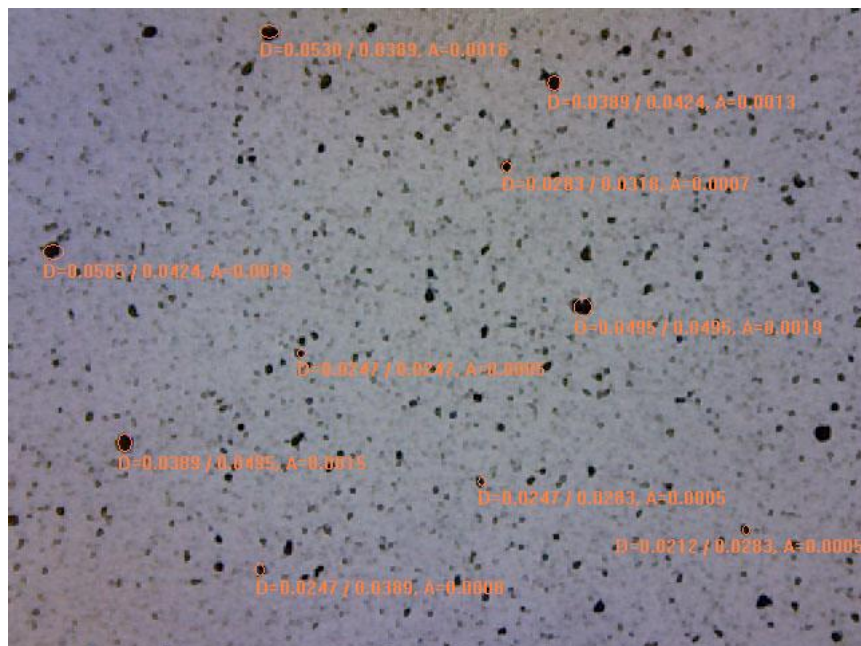
### 6.1.2 Ψηφιακό μικροσκόπιο

Το ψηφιακό μικροσκόπιο χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο της διασποράς και της μελέτης δημιουργίας συσσωματωμάτων. Τα δείγματα τα οποία επιστρώθηκαν στα γυάλινα πλακίδια τοποθετήθηκαν κάτω από το ψηφιακό μικροσκόπιο και μεγεθύνθηκαν 500 φορές. Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τυπικές εικόνες που ελήφθησαν με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις CNTs.



Εικόνα 33. Εικόνα ψηφιακού μικροσκοπίου (500x) της επίστρωσης PDMS 0.05%

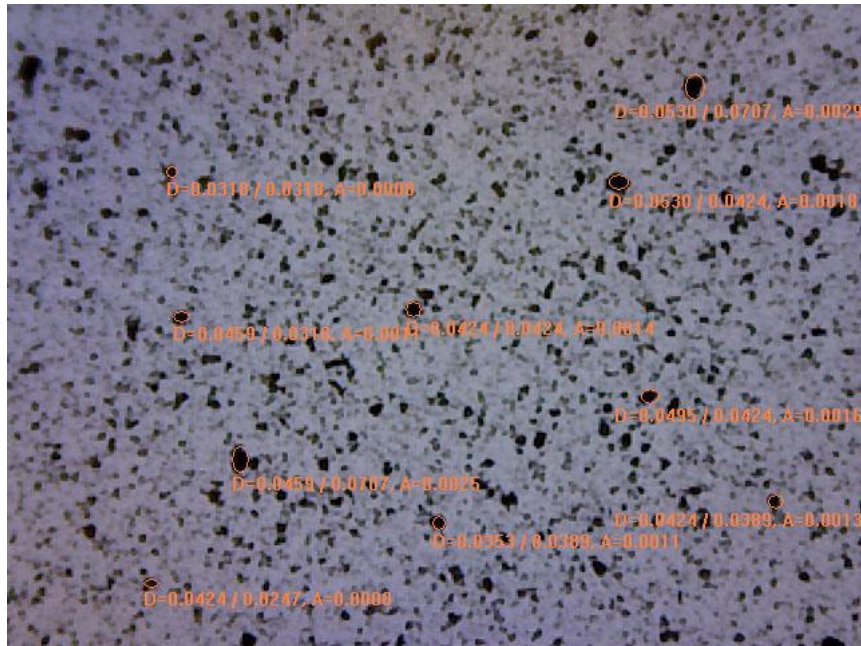
Με βάση την εικόνα 33 παρατηρείται ότι οι νανοσωλήνες σχηματίζουν συσσωματώματα στην ρητίνη, τα μεγαλύτερα από αυτά έχουν διάμετρο της τάξης των 50  $\mu\text{m}$ . Παρόλο αυτά η διασπορά αυτών των συσσωματωμάτων είναι ομοιόμορφη. Ανάλογα αποτελέσματα παρουσιάζονται και στην περίπτωση που η περιεκτικότητα των MWCNTs είναι 0.1% (εικόνα 34), με την πυκνότητα όμως των συσσωματωμάτων να είναι εμφανώς μεγαλύτερη.



Εικόνα 34. Εικόνα ψηφιακού μικροσκοπίου (500x) της επίστρωσης PDMS 0.1%

Στη συνέχεια ακολουθεί η τελευταία εικόνα για την περιεκτικότητα 0.2%.

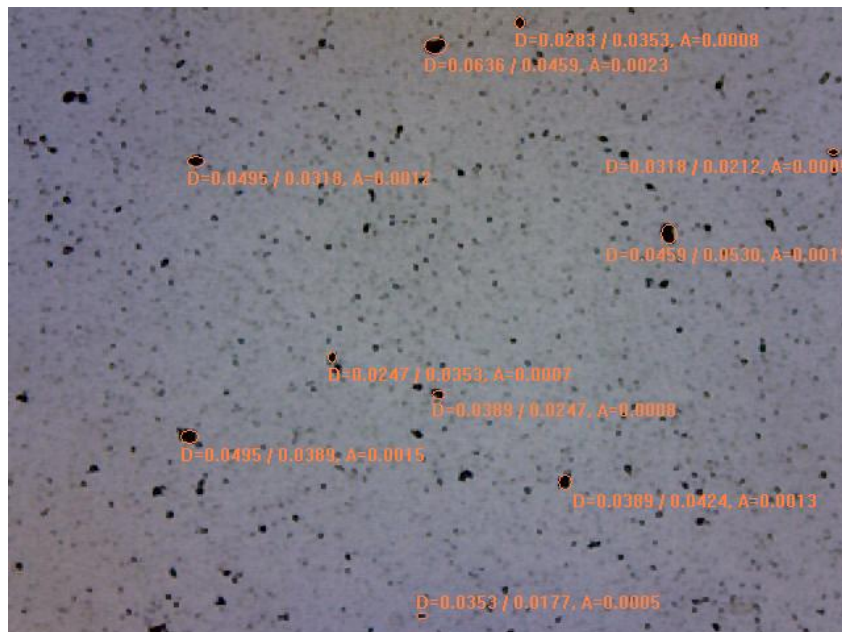




Εικόνα 35. Εικόνα ψηφιακού μικροσκοπίου (500x) της επίστρωσης PDMS 0.2%

Στην περίπτωση που η περιεκτικότητα σε MWCNTs αυξηθεί σε 0.2% παρατηρούνται (εικόνα 35) πολλά συσσωματώματα με μέγεθος της τάξης 50 - 60 μm ομοιόμορφα διασπαρμένα στην μήτρα. Συγκρίνοντας τα τρία πρώτα δείγματα προκύπτει το συμπέρασμα ότι η βέλτιστη διασπορά επιτυγχάνεται στο δείγμα περιεκτικότητας 0.1%.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι εικόνες του ψηφιακού μικροσκοπίου για τα δείγματα που περιέχουν τους εμπορικούς διασπορείς.



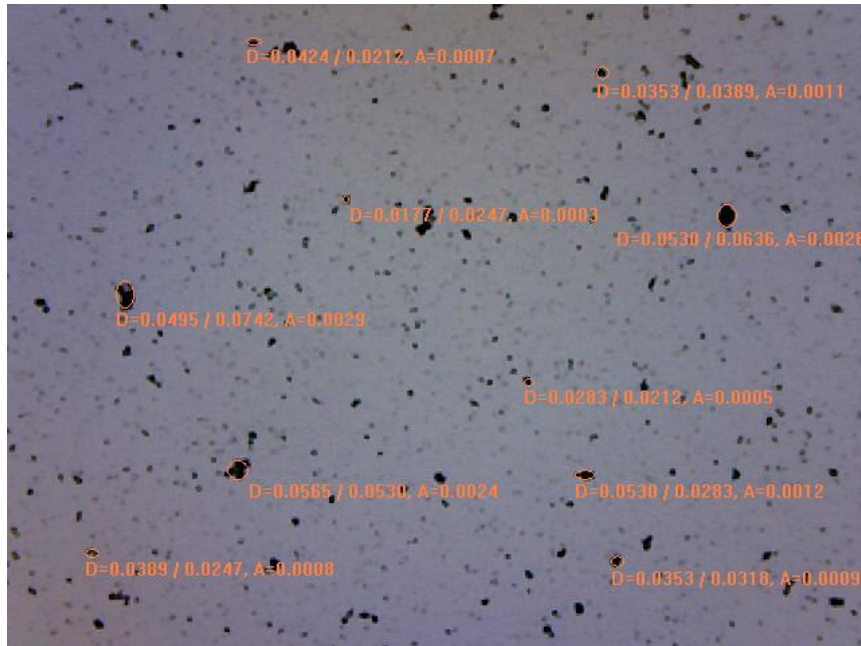
Εικόνα 36. Εικόνα ψηφιακού μικροσκοπίου (500x) της επίστρωσης PDMS/2150 0.1%

Στην επίστρωση PDMS/2150 0.1% (εικόνα 36 ) παρατηρείται μια γενικώς ομοιόμορφη διασπορά. Τα συσσωματώματα που έχουν δημιουργηθεί έχουν μέγιστη διάμετρο 50  $\mu\text{m}$ . Βελτιωμένα αποτελέσματα παρατηρούνται στην επίστρωση PDMS/2152 0.1% (εικόνα 37), καθώς τα συσσωματώματα είναι της τάξης των 30-40  $\mu\text{m}$ , και λιγότερα σε πλήθος.



Εικόνα 37. Εικόνα ψηφιακού μικροσκοπίου (500x) της επίστρωσης PDMS/2152 0.1%

Το τρίτο δοκίμιο με κωδική ονομασία PDMS/9077 0.1% παρουσιάζει τα μεγαλύτερα συσσωματώματα, σε σύγκριση με τα προηγούμενα, της τάξης των 55-65  $\mu\text{m}$ . Αποτέλεσμα αυτού είναι η διασπορά να παρουσιάζει ανομοιομορφίες.



Εικόνα 38. Εικόνα ψηφιακού μικροσκοπίου (500x) της επίστρωσης PDMS/9077 0.1%

Συγκρίνοντας τα 3 δείγματα το PDMS/9077 0.1% εμφανίζει τα χειρότερα αποτελέσματα διασποράς. Τα δείγματα PDMS/2150 0.1% και PDMS/2152 0.1% παρουσιάζουν παρόμοιες εικόνες ομοιόμορφης διασποράς με την διαφορά ότι το PDMS/2152 0.1% εμφανίζει συσσωματώματα μικρότερης διαμέτρου, της τάξης των 10 μm.

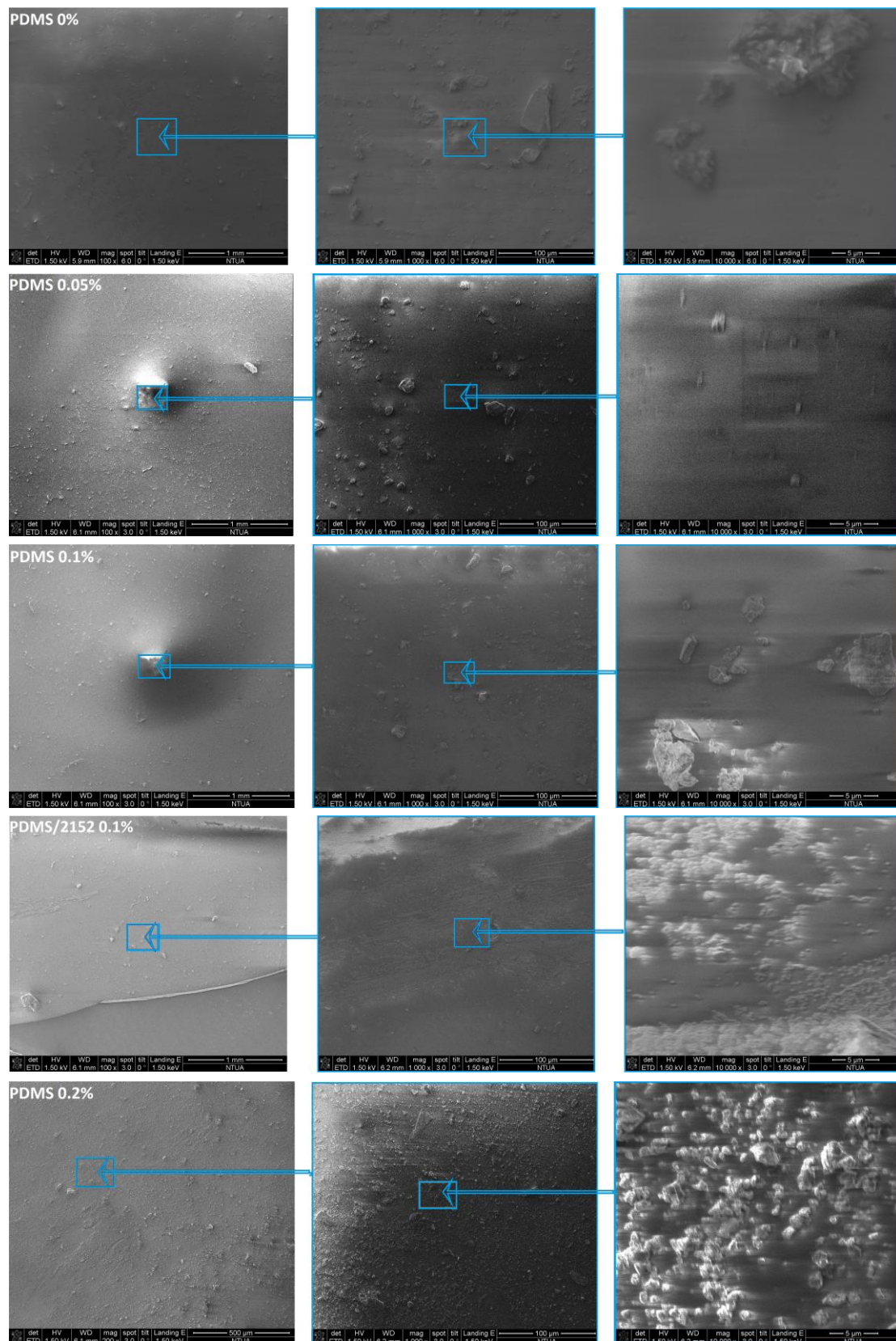
Από την τελική αποτίμηση των αποτελεσμάτων του ψηφιακού μικροσκοπίου προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα:

- Τα δείγματα PDMS 0.05% και PDMS 0.1% παρουσιάζουν ομοιόμορφη διασπορά και συσσωματώματα μέγιστης διαμέτρου της τάξης των 50 μm.
- Το **PDMS 0.1%** χαρακτηρίζεται ως η **οριακή συγκέντρωση**, καθώς η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας των MWCNTs είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των συσσωματωμάτων και την εμφάνιση έντονης ανομοιομορφίας στη διασπορά.
- Η προσθήκη του εμπορικού διασπορέα **DISPERBYK 2152 βελτίωσε την ομοιομορφία της διασποράς και μείωσε τα συσσωματώματα κατά 10 μm.**

### 6.1.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Οι εικόνες που λαμβάνονται από το SEM παρέχουν πληροφορίες για την μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις εικόνες που ακολουθούν.



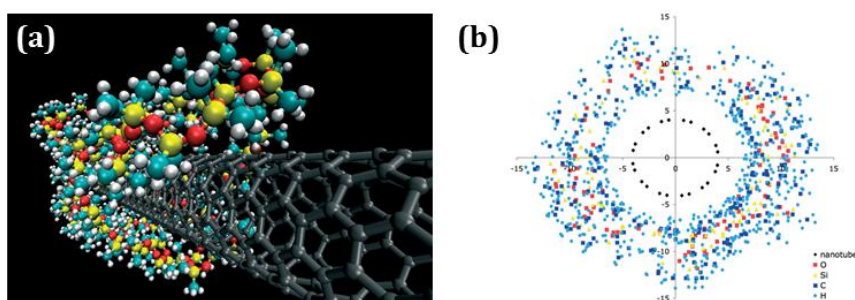


**Εικόνα 39.** Εικόνες από το SEM για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS/2152 0.1% και PDMS 0.2%. Οι μεγεθύνσεις σε αντιστοιχία με την σειρά εμφάνισης είναι 100x (200 x για το δείγμα PDMS 0.2%), 1000x και 10000x.

Αξιολογώντας τις εικόνες συνολικά παρατηρείται ότι οι επιφάνειες:

- **Παρουσιάζουν ομοιογένεια, δηλαδή δεν εμφανίζουν ρωγμές και αυλακώσεις ενώ ταυτόχρονα δεν υπάρχουν ακάλυπτες περιοχές**
- Παρουσιάζουν ανομοιομορφίες, οι οποίες οφείλονται κυρίως σε εξωγενείς ρυπαντικούς παράγοντες, όπως σκόνη

Συγκρίνοντας τις εικόνες SEM που ελήφθησαν από τα δείγματα παρατηρείται ότι με την προσθήκη των MWCNTs εμφανίζεται αύξηση των λαμπερών και σκοτεινών περιοχών, δηλαδή παρατηρείται μια αύξηση της επιφανειακής ανομοιογένειας. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο για το PDMS 0.2%. Εστιάζοντας στη μεγέθυνση x10000 παρατηρείται έντονη φόρτιση της επιφάνειας λόγω της επιφανειακής ανομοιογένειας που οφείλεται στο μεγαλύτερο μέγεθος των συσσωματωμάτων. Οι λαμπερές περιοχές οφείλονται σε στοιχεία της επίστρωσης με μεγάλο ατομικό αριθμό όπως είναι το Si, ενώ οι σκοτεινές περιοχές οφείλονται σε αντίστοιχα στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό όπως είναι ο C. Με βάση έρευνες που έχουν γίνει (Beigbeder, Linares, et al. 2008) εκτιμάται ότι όταν το PDMS έρθει σε επαφή με MWCNTs, αυτό προσροφάται στην επιφάνεια των MWCNT.



Εικόνα 40. α) Η αλυσίδα του PDMS ολοκληρωτικά τυλιγμένη γύρω από το νανοσωλήνα άνθρακα. β) Προβολή των ατομικών συντεταγμένων σε κάθετο επίπεδο προς τον άξονα των νανοσωλήνων. Οι αποστάσεις είναι σε Å. (Beigbeder, Linares, et al. 2008)

#### 6.1.4 Γωνία επαφής

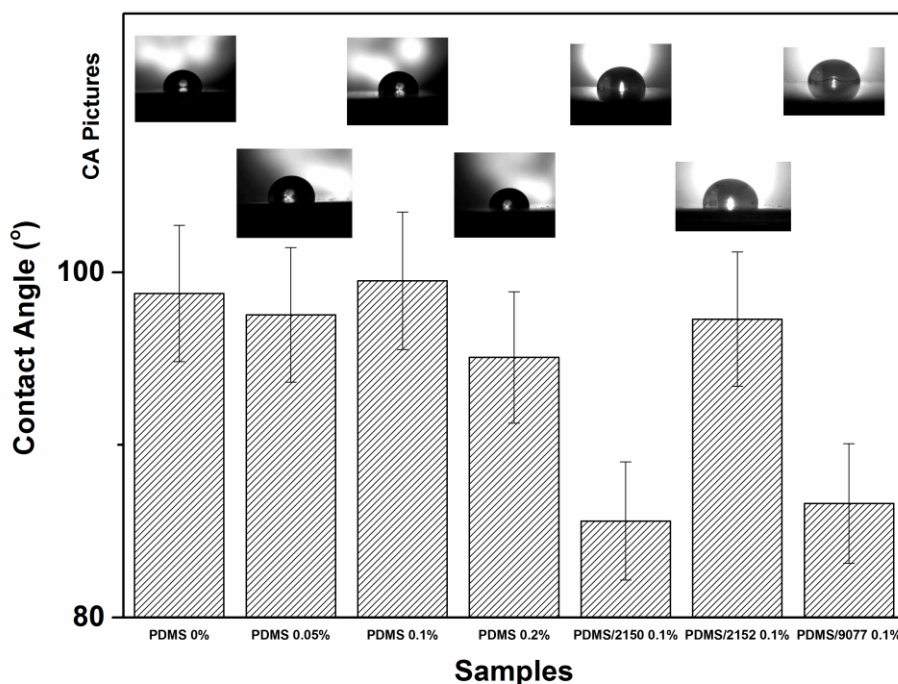
Ο υπολογισμός της στατικής γωνίας επαφής έγινε με την εναπόθεση μίας σταγόνας απιονισμένου νερού πάνω στο δείγμα. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέσες τιμές συνολικά 5 μετρήσεων στο εύρος της επιφάνειας του δείγματος που προέκυψαν για την γωνία επαφής:

Πίνακας 10. Μέση τιμή γωνίας επαφής για τα δείγματα.

Όνομασία	Γωνία Επαφής [°]	Σφάλμα [°]
PDMS 0%	98.8	2.9
PDMS 0.05%	97.5	2.9
PDMS 0.1%	99.5	3
PDMS 0.2%	95.1	3.9
PDMS/2150 0.1%	85.6	2.6
PDMS/2152 0.1%	97.3	3.9
PDMS/9077 0.1%	86.6	3



Οι τιμές του πίνακα 11 σε συνδυασμό με ενδεικτικές εικόνες για κάθε μέτρηση παρουσιάζονται στο γράφημα που ακολουθεί.



Εικόνα 41. Μέσες τιμές γωνίας επαφής και αντιπροσωπευτικές εικόνες της σταγόνας απιονισμένου νερού στην επιφάνεια των δειγμάτων.

Το σφάλμα που μπορεί να έχει ένα όργανο μέτρησης της γωνίας επαφής δεν είναι σταθερό και εξαρτάται από το μέγεθος και το είδος της σταγόνας, την ευκρίνεια της κάμερας και τη θερμοκρασία του δωματίου. Για παράδειγμα, μια μεταβολή στο μέγεθος της σταγόνας, αλλάζει την απαιτούμενη μεγέθυνση και κατ' επέκταση την ευκρίνεια της φωτογραφίας, δηλαδή τα Pixel που αντιστοιχούν στο σημείο επαφής όπου και υπολογίζεται η γωνία επαφής (Konduzu 2010). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το PDMS είναι υδρόφοβο και έχει γωνία επαφής με εύρος από 90-120° (Armani, Liu and Aluru 1999).

Με βάση τον πίνακα 11 η γωνία επαφής για το σύστημα απιονισμένο νερό και PDMS χωρίς προσθήκες υπολογίστηκε 98.8° το οποίο επαληθεύεται από τη βιβλιογραφία (Armani, Liu and Aluru 1999). Τα αποτελέσματα για τα δείγματα που περιέχουν νανοσωλήνες βρίσκονται στο ίδιο εύρος τιμών, με τις προσδιοριζόμενες αποκλίσεις να κυμαίνονται στο εύρος του σφάλματος. Παρόλα αυτά παρατηρείται ότι η προσθήκη CNTs σε ποσοστό 0.1% αύξησε την υδροφοβικότητα της επιφάνειας. Τα δείγματα PDMS 0.05% και PDMS 0.2% παρουσιάζουν μικρότερη γωνία επαφής από το PDMS 0%, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη CNTs σε ποσοστό 0.1% αποτελεί όριο (threshold concentration) για την αύξηση της υδροφοβικότητας της επιφάνειας, μετά το οποίο η γωνία επαφής μειώνεται. Τα αποτελέσματα αυτά υποστηρίζονται και από τη βιβλιογραφία (Martinelli, et al. 2011), όπου παρασκευάστηκαν δείγματα σύνθετου PDMS/CNTs 0.1% και παρατηρήθηκε μία ελάχιστη αύξηση στη γωνία επαφής την τάξης των 4°.

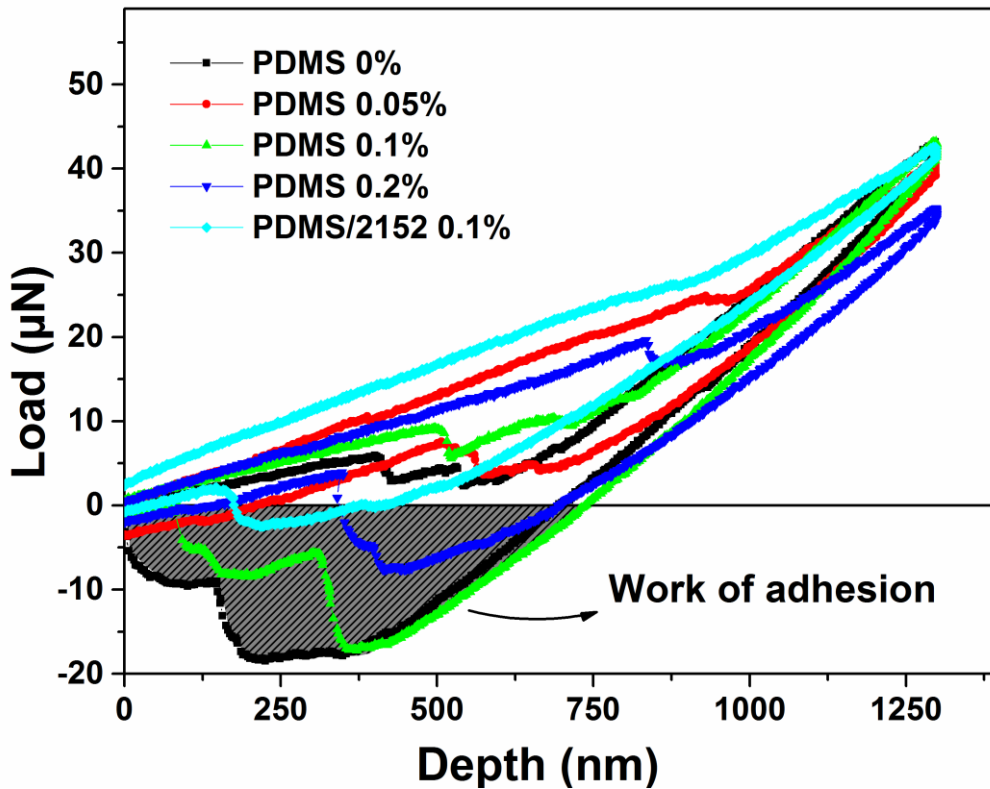
Τα δείγματα που περιείχαν τους εμπορικούς διασπορείς εμφάνισαν μικρότερη γωνία επαφής σε σύγκριση με το PDMS 0.1%, προκύπτει, δηλαδή το συμπέρασμα, ότι η προσθήκη των εμπορικών διασπορέων, μπορεί να βελτιώνει την διασπορά αλλά επηρεάζει τις ιδιότητες της επιφάνειας της επίστρωσης. Το PDMS/2150 0.1% και το PDMS/9077 0.1% εμφάνισαν μικρότερη γωνία επαφής σε σύγκριση με το PDMS/2152 0.1%. Η γωνία επαφής του PDMS/2152 0.1% υπολογίστηκε στις 97.3° και είναι μικρότερη από το PDMS 0.1% γεγονός που επιβεβαιώνει την αλλαγή στις επιφανειακές ιδιότητες της επίστρωσης. Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω **τα δυο δείγματα με τους διασπορείς DISPERSBYK-2150 και BYK-9077 εμφανίζουν μια κολλώδη επιφάνεια (sticky), η οποία οδηγεί στον προσδιορισμό μικρότερων τιμών γωνίας επαφής.** Επομένως, γίνεται αντιληπτό ότι ο περιεχόμενος διασπορέας επηρεάζει τον υδρόφοβο χαρακτήρα του PDMS.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι **η προσθήκη CNTs επηρέασε ελάχιστα την υδροφοβικότητα της επιφάνειας.** Η επίστρωση **PDMS 0.1%** παρουσίασε **την μεγαλύτερη γωνία επαφής**, ενώ η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης δεν οδηγεί σε αύξηση της γωνίας επαφής. Επίσης η χρήση του εμπορικού διασπορέα **Disperbyk 2152**, ο οποίος βελτιώνει την διασπορά των νανοσωλήνων, επηρεάζει τις ιδιότητες της επιφάνειας, καθιστώντας τη **λιγότερο υδρόφοβη σε σύγκριση με το PDMS 0.1%.**

## 6.2 Νανοσκληρομέτρηση

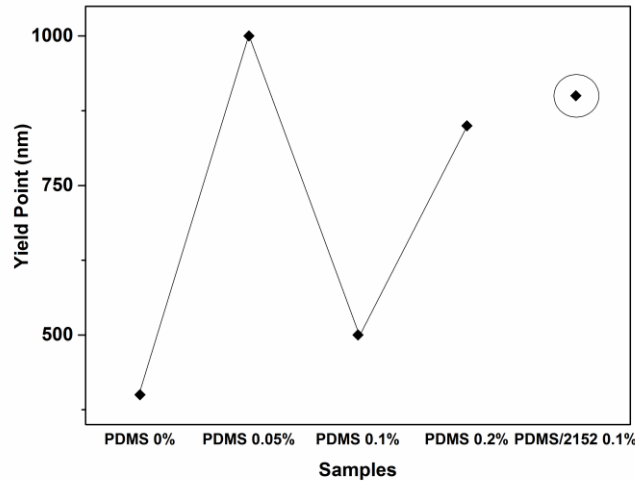
### 6.2.1 Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης

Στη συνέχεια της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν, όπως περιγράφηκε, μελέτη των νανομηχανικών ιδιοτήτων των δειγμάτων. Αρχικά παρουσιάζονται οι καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης, στις οποίες παρατηρείται η ελαστική ή πλαστική συμπεριφορά, η πρόσφυση της ακίδας στην επιφάνεια των δειγμάτων και ατέλειες στην καμπύλη φόρτισης που συμβολίζουν ατέλειες ή ανομοιομορφία στη δομή των δειγμάτων.



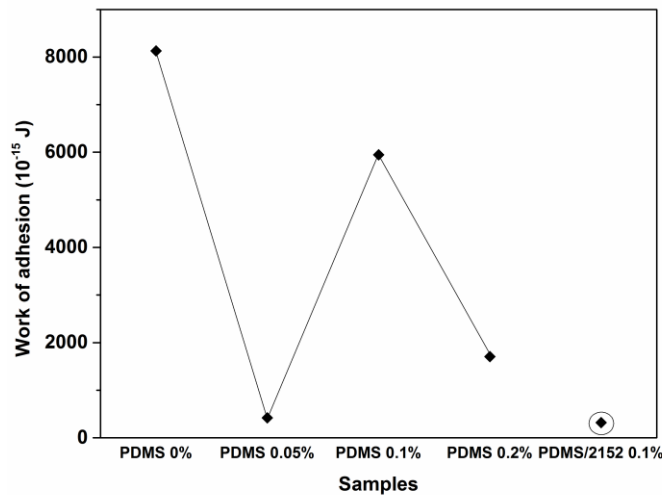
Διάγραμμα 4. Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2% και PDMS/2152 0.1%.

Η παραμόρφωση η οποία υφίσταται το PDMS, για τις συγκεκριμένες συνθήκες διείδυσης, είναι ελαστοπλαστική. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τα σύνθετα PDMS δείγματα με CNTs. Για το PDMS παρατηρείται ότι περίπου στα 400 nm παρουσιάζεται αλλαγή στην καμπύλη φόρτισης οδηγώντας σε μείωση της αντίστασης, ενώ στη συνέχεια αυξάνει μέχρι το τελικό βάθος διείδυσης. Παρόμοια αλλαγή παρατηρείται στην κλίση της καμπύλης φόρτισης και για τα σύνθετα δείγματα PDMS με CNTs, αλλά η αλλαγή αυτή παρατηρείται σε διαφορετικό βάθος διείδυσης. Για το PDMS 0.1% εμφανίζεται στα 500 nm, για το PDMS 0.2% στα 850 nm, ενώ για τα PDMS 0.05% και PDMS/2152 0.1% εμφανίζεται περίπου στα 1000 nm και 900 nm αντίστοιχα (Διάγραμμα 5).



**Διάγραμμα 5.** Σημείο αλλαγής κλίσης της καμπύλης φόρτισης-αποφόρτισης για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2% και PDMS/2152 0.1%.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η προσθήκη CNTs αυξάνει την ελαστική περιοχή (το σημείο αλλαγής κλίσης είναι η μετάβαση από ελαστική σε ελαστοπλαστική περιοχή). Την μικρότερη αύξηση παρουσιάζει το δείγμα PDMS 0.1%, ενώ το σύστημα PDMS/2152 0.1% είναι κοντά στις τιμές του PDMS 0.05%. Επίσης η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνει την πλαστική παραμόρφωση (επιφάνεια που περικλείεται μεταξύ των καμπυλών φόρτισης-αποφόρτισης και υποδηλώνει την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό κατά τη διάρκεια του πειράματος νανοσκληρομέτρησης).

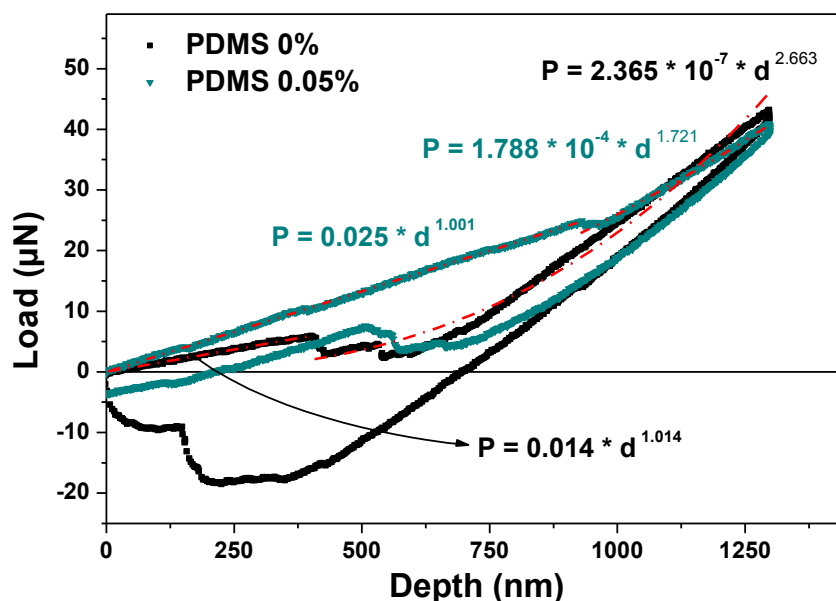


**Διάγραμμα 6.** Έργο της πρόσφυσης (Work of adhesion) για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2% και PDMS/2152 0.1%.

Κατά την απομάκρυνση της ακίδας από τη δομή των δειγμάτων παρατηρείται πρόσφυση, η οποία εκφράζεται με αρνητικές τιμές φόρτισης στο διάγραμμα 4. Η υστέρηση της πρόσφυσης πιστεύεται ότι οφείλεται στη διάδοση της ενέργειας στο υλικό όγκου και στην αιχμή της ακίδας. Σύμφωνα με έρευνες (Silberzan, et al. 1994), (Choi, Kang, et al. 1999), (Choi, Kim and Ulman 1997), (Choi, Zurawsky and Ulman 1999), (Kim, et al. 1997), (Mason, Emerson and Koberstein 2004), (Perutz, Kramer, et

al. 1997), (Perutz, Kramer, et al. 1998) που έχουν πραγματοποιηθεί πιστεύεται ότι οι δεσμοί υδρογόνου, οι σταυροδεσμοί και η φυσική πλέξη (entanglements) των αλυσίδων κυριαρχούν στην υστέρηση της πρόσφυσης. Επίσης από διάφορες μελέτες (Pickering and Vancso 2001), (Vakarelski, et al. 2001), (Noel, et al. 2004), (Gillies, Prestidge and Attard 2002) εξετάστηκε η υστέρηση της πρόσφυσης μέσω Ατομικής Μικροσκοπίας Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM), και προέκυψε το συμπέρασμα ότι η ιξωδοελαστικότητα του υλικού είναι ο κυρίαρχος παράγοντας για την εμφάνισή της. Η πρόσφυση που καταγράφεται στο διάγραμμα 4 παρουσιάζει διαφορετικά αποτελέσματα για τα δείγματα με και χωρίς MWCNTs. Πιο συγκεκριμένα **η προσθήκη των CNTs μειώνει την πρόσφυση που καταγράφεται**. Για την ποσοτικοποίηση της πρόσφυσης υπολογίστηκε το έργο της πρόσφυσης (work of adhesion). Το δείγμα PDMS 0.05% παρουσιάζει, σε σύγκριση με το PDMS 0%, την μεγαλύτερη μείωση στο έργο της πρόσφυσης σε ποσοστό 95% (Διάγραμμα 6). Επίσης σημαντική διαφορά καταγράφεται μεταξύ των δειγμάτων PDMS 0.1% και PDMS/2152 0.1%. Η προσθήκη του εμπορικού διασπορέα συνέβαλε στη μείωσή του έργου της πρόσφυσης σε ποσοστό 94%, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 6. Αυτή **η αλλαγή στη συμπεριφορά της πρόσφυσης αποδίδεται στη διασπορά των CNTs στη δομή των υλικών**. Επίσης, παρατηρείται αλλαγή και στην κλίση των καμπυλών φόρτισης με την προσθήκη CNTs στη δομή του υλικού.

Στο διάγραμμα 7 που ακολουθεί παρουσιάζεται πιο αναλυτικά η αλλαγή κλίσης που εντοπίζεται για το PDMS και για το σύνθετο PDMS 0.05%, το οποίο εμφάνισε την στο μεγαλύτερο βάθος τη μετάβαση από ελαστική σε ελαστοπλαστική περιοχή. Για να προσδιοριστεί πιο αναλυτικά η αλλαγή στην κλίση της καμπύλης φόρτισης πραγματοποιείται μαθηματική προσαρμογή, με βάση τη μαθηματική θεώρηση του Sneddon (Sneddon 1965), εφαρμόζοντας τον εκθετικό νόμο  $P = a * d^n$  όπου  $P$  είναι το εφαρμοζόμενο φορτίο,  $a$  είναι η σταθερά που εξαρτάται από τη γεωμετρία της ακίδας εντύπωσης και τις ιδιότητες του υλικού,  $d$  είναι το βάθος διείσδυσης και  $n$  ο εκθετικός παράγοντας παραμόρφωσης (indentation index). Η φυσική σημασία του εκθετικού παράγοντα  $n$  είναι ότι αποτελεί μέτρο αντίστασης του υλικού στην παραμόρφωση.



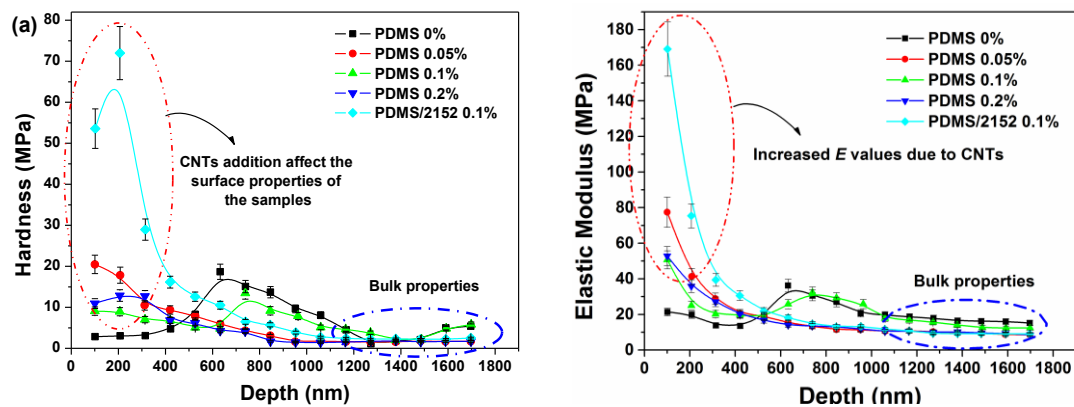
Διάγραμμα 7. Καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης για τα δείγματα PDMS 0% και PDMS 0.05% με έμφαση στην αλλαγή κλίσης των καμπυλών. Παρουσιάζονται οι τιμές που προέκυψαν από την μαθηματική προσαρμογή στον εκθετικό νόμο  $P = a * h^n$

Για τα ιξωδοελαστικά πολυμερή, ο εκθετικός παράγοντας δεν μπορεί να προσαρμοστεί σε ένα γενικό κανόνα με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται ο δείκτης ιξωδοελαστικότητας  $n$ , ο οποίος υπολογίζεται μέσω της θεώρησης του νόμου των Norton-Hoff, που συνδέει τη μέση πίεση επαφής και το μέσο ποσοστό παραμόρφωσης (Temam 1986). Όταν οι τιμές του δείκτη  $n$  είναι κοντά στη μονάδα το πολυμερές επιδεικνύει ιξώδη συμπεριφορά, ενώ όσο αυξάνεται η τιμή του  $n$  η συμπεριφορά του υλικού τείνει να είναι πλαστική. Από το διάγραμμα 5 παρατηρείται ότι ο εκθετικός παράγοντας λαμβάνει τιμές περίπου ίσες με 1 για το πρώτο τμήμα της καμπύλης φόρτισης, στο οποίο εμφανίζεται η ιξώδη συμπεριφορά. Μετά την αλλαγή της κλίσης ο εκθετικός παράγοντας λαμβάνει τιμές 2.663 και 1.721 για το PDMS 0% και το PDMS 0.05%, αντίστοιχα, υποδηλώνοντας την πλαστική παραμόρφωση των δειγμάτων.

### 6.2.2 Τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας όπως προσδιορίστηκαν μέσω της καμπύλης αποφόρτισης με την μέθοδο των Oliver και Pharr (Oliver and Pharr 2004). Στα διαγράμματα 8 (a) και (b) παρουσιάζονται, αντίστοιχα, οι τιμές σκληρότητας ( $H$ ) και μέτρου ελαστικότητας ( $E$ ) για διαφορετικά βάθη διείδυσης. Βιβλιογραφικά (Koumoulos, et al. 2014), (C. Wu, et al. 2009), αναφέρεται ότι οι τιμές  $H$  και  $E$  εμφανίζονται αυξημένες στην επιφάνεια του υλικού, ενώ όσο το βάθος διείδυσης αυξάνεται οι τιμές μειώνονται. Συνεπώς **πραγματοποιείται διάκριση μεταξύ των νανομηχανικών ιδιοτήτων της επιφάνειας του υλικού και του υλικού όγκου**, η οποία στην περίπτωση των σύνθετων πολυμερών, μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα μεγέθους, σε διαφορές στη μικροδομή, την πυκνότητα των σταυροδεσμών και την διασπορά των CNTs (Pharr, Herbert and Gao 2010), (Shen, Wei and Lin 2008).

Για το PDMS παρατηρείται ότι επιφανειακά (μέχρι βάθος 500 nm) οι τιμές  $H$  είναι περίπου σταθερές στα 3 MPa, ενώ οι τιμές  $E$  στα 20 MPa. Στην συνέχεια παρατηρείται μια αύξηση και πτώση στις αρχικές τιμές. Στα μεγάλα βάθη διείσδυσης ( $> 1200$  nm) οι τιμές  $H$  και  $E$  σταθεροποιούνται υποδηλώνοντας τις τιμές του υλικού όγκου PDMS (C. Wu, et al. 2009). Η τοπική αύξηση των τιμών που υπολογίστηκαν στο εύρος 500-700nm πιθανόν να οφείλεται στη διεργασία ξήρανσης του δείγματος. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία ξήρανσης για όλα τα δείγματα και ότι παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται για το δείγμα PDMS 0.1%, προκύπτει ότι η διαδικασία ξήρανσης που ακολουθήθηκε αποτέλεσε ένα συστηματικό σφάλμα και κατά συνέπεια τα αποτελέσματα για τα βάθη 500-700nm σχολιάζονται με επιφύλαξη.



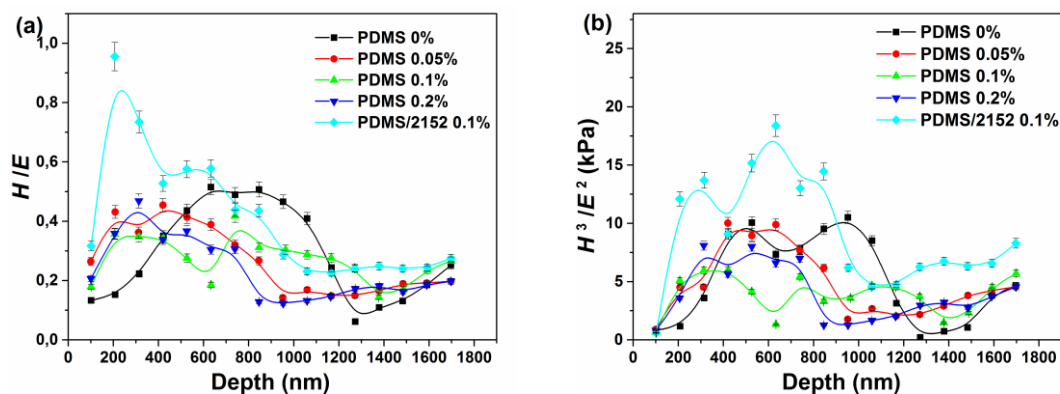
Διάγραμμα 8. Τιμές (a) σκληρότητας ( $H$ ) και (b) μέτρου ελαστικότητας ( $E$ ) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2% και PDMS/2152 0.1%.

Για τα σύνθετα PDMS δείγματα με CNTs παρατηρείται ότι επιφανειακά, δηλαδή για βάθος διείσδυσης **μέχρι 500 nm**, οι υπολογιζόμενες τιμές  $H$  και  $E$  είναι **υψηλότερες σε σύγκριση με το PDMS**. Τη μεγαλύτερη αύξηση παρουσιάζει το δείγμα PDMS/2152 0.1%. Το δείγμα αυτό περιέχει τον εμπορικό διασπορέα και η τάση που παρουσιάζει οφείλεται στην καλύτερη διασπορά των CNTs. Όσον αφορά τα δείγματα χωρίς εμπορικούς διασπορείς, το δείγμα PDMS 0.05% εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές που οφείλεται στην ομοιογενή διασπορά και το μικρότερο ποσοστό συσσωματωμάτων. Η αύξηση της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας επιφανειακά, επαληθεύεται και από τη βιβλιογραφία (Koumoulos, et al. 2014). Έχει αναφερθεί ότι οι μηχανικές ιδιότητες επιδεινώνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας των CNTs, μετά από ένα βέλτιστο όριο συγκέντρωσης, λόγω της έντονης παρουσίας του μηχανισμού “tube – tube slip”. Παρουσιάζεται δηλαδή ολίσθηση μεταξύ μεμονωμένων CNTs, οι οποίοι έρχονται σε επαφή καθώς βρίσκονται ενωμένοι σε ένα συσσωμάτωμα. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από την βέλτιστη συγκέντρωση, η επαφή των CNTs και η δημιουργία συσσωματωμάτων είναι εντονότερη, γεγονός που ενεργεί ως μηχανικό ελάττωμα για το σύνθετο υλικό (C. A. Charitidis, et al. 2013). **Τέλος, καθώς η ακίδα διεισδύει στη δομή των δειγμάτων παρατηρείται σταθεροποίηση στις καταγραφόμενες τιμές  $H$  και  $E$ , προσδιορίζοντας τις ιδιότητες του υλικού όγκου του PDMS.** Οι τιμές αυτές επαληθεύονται και από τη βιβλιογραφία, όπου η σκληρότητα έχει υπολογισθεί στα  $2.761 \pm 0.153$  MPa (C. Wu, et al. 2009) και το μέτρο ελαστικότητας στα  $\approx 6.75 \pm 0.125$  MPa (Vast, et al. 2009).



### 6.2.3 Αντοχή στη φθορά και ελαστική-πλαστική συμπεριφορά

Από τις τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας είναι δυνατός ο υπολογισμός των λόγων  $H/E$  («δείκτης πλαστικότητας») και  $H^3/E^2$  που είναι ενδεικτικοί για την αντίσταση στη φθορά (wear resistance) και την ελαστική-πλαστική συμπεριφορά, αντίστοιχα. Το διάγραμμα 6 (a) παρέχει πληροφορίες για την αντίσταση στη φθορά των δειγμάτων. Η προσθήκη MWCNTs – COOH στα δείγματα παρουσίασε επιφανειακά αύξηση στην αντίσταση στη φθορά συγκριτικά με το PDMS 0%. Η βέλτιστη συμπεριφορά αντιστοιχεί στο δείγμα 0.1 % CNTs με διασπορέα 2152. Ανάλογες τιμές για τα δείγματα χωρίς τον εμπορικό διασπορέα παρουσιάζονται και στη βιβλιογραφία για βάθος έως 500 nm (Koumoulos, et al. 2014). Προχωρώντας στη δομή των υλικών όγκου παρατηρείται μείωση της αντίστασης στη φθορά, υποδηλώνοντας την επίδραση του υλικού όγκου στα σύνθετα PDMS με CNTs. Παρόλα αυτά η επιφάνεια τείνει να είναι πιο ανθεκτική, πιθανότατα λόγω μεγαλύτερης συγκέντρωσης των CNTs στην επιφάνεια των δειγμάτων. Το γεγονός αυτό καθιστά **τα δείγματα κατάλληλα για θαλάσσιες εφαρμογές καθώς συνδυάζουν την επιφανειακή σκληρότητα που αυξάνει το χρόνο ζωής, με την ελαστικότητα που επιδρά θετικά στην αντιρρόπηση.**



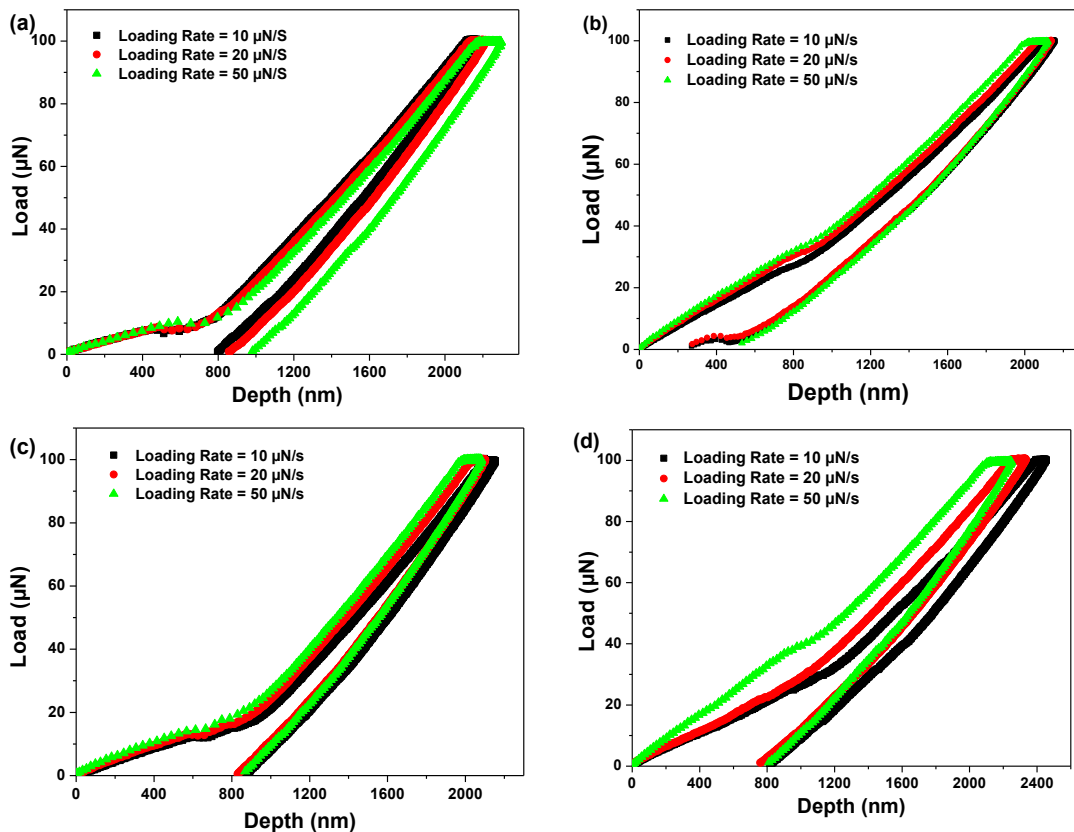
Διάγραμμα 9. (a) Λόγος  $E/H$  και (b) Λόγος  $H^3/E^2$  συναρτήσει του βάθους διεισδυσης για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2% και PDMS/2152 0.1%.

Από το διάγραμμα 6 (b) παρέχονται πληροφορίες σχετικά με την ελαστική ή πλαστική συμπεριφορά του υλικού. Από το λόγο  $H^3/E^2$  παρατηρείται ότι το δείγμα PDMS/2152 0.1% παρουσιάζει πιο ελαστική συμπεριφορά συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα. Για τα υπόλοιπα δείγματα με προσθήκη CNTs παρατηρείται ότι σε μια επιφανειακή ζώνη των 300 nm παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές, υποδηλώνοντας πιο ελαστική συμπεριφορά σε σχέση με το PDMS. Επομένως, **συμπεραίνεται ότι τα σύνθετα με CNTs επιφανειακά παρουσιάζουν καλύτερη αντίσταση στη φθορά και υψηλότερη ελαστική απόκριση στα επιβαλλόμενα φορτία.** Όλα τα δείγματα όσο πιο βαθιά διεισδύει η ακίδα στη δομή τους παρουσιάζουν διακυμάνσεις στις υπολογιζόμενες τιμές του λόγου  $H^3/E^2$ , παρόμοια με το λόγο  $H/E$ , μέχρι που σταθεροποιούνται, υποδηλώνοντας την επίδραση κυρίως του bulk PDMS.



## 6.2.4 Μελέτη επίδρασης των διαφορετικών ρυθμών φόρτισης

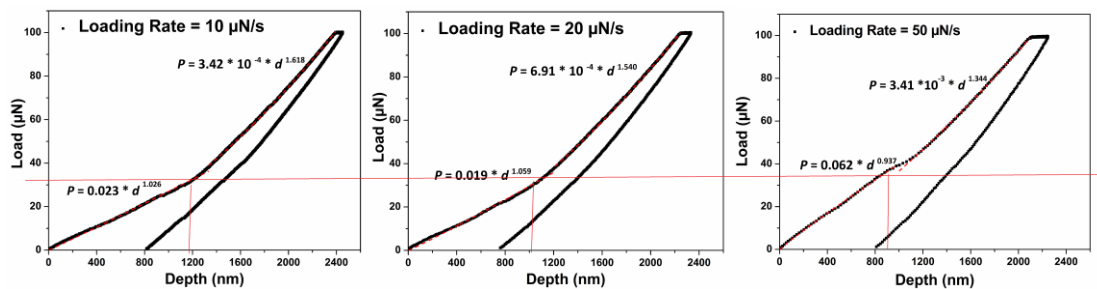
Ο ρυθμός φόρτισης είναι μία πολύ σημαντική μεταβλητή που επηρεάζει την απόκριση των υλικών, ιδιαίτερα των μαλακών υλικών, στα επιβαλλόμενα φορτία. Η αλλαγή του ρυθμού φόρτισης μπορεί να μεταβάλει σημαντικά την κλίση των καμπυλών φόρτισης - αποφόρτισης με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι υπολογίσιμες τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας. Στην παρούσα διπλωματική, πραγματοποιήθηκε έλεγχος για τρεις διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης (10,20 και 50  $\mu\text{N/s}$ , μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο 100  $\mu\text{N}$ ) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



Διάγραμμα 10. Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης για τα δείγματα (a) PDMS 0%, (b) PDMS 0.05%, (c) PDMS 0.1% και (d) PDMS 0.2 %

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα η αλλαγή του ρυθμού φόρτισης επηρεάζει τις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης, μεταβάλλοντας την κλίση της καμπύλης φόρτισης, όπως σχολιάστηκε στα διαγράμματα 4 και 7. Επίσης, παρατηρείται ότι οι ρυθμοί φόρτισης επηρεάζουν το τελικά καταγραφόμενο βάθος διείσδυσης. Δηλαδή, παρατηρείται ότι δείγματα που παρουσιάζουν έντονα χρονοεξαρτώμενη συμπεριφορά, εμφανίζουν μικρότερα τελικά βάθη διείσδυσης για μεγάλους ρυθμούς φόρτισης, και μεγαλύτερα βάθη διείσδυσης για μικρούς ρυθμούς φόρτισης. Τα δείγματα PDMS, PDMS 0.05% και PDMS 0.1% δεν παρουσιάζουν έντονα χρονοεξαρτώμενη συμπεριφορά, δηλαδή, η μεταβολή του ρυθμού φόρτισης δεν επιδρά στο καταγραφόμενο τελικό βάθος διείσδυσης. Αντίθετα, το PDMS 0.2% παρουσιάζει μικρότερο καταγραφόμενο βάθος διείσδυσης για το ίδιο φορτίο (100  $\mu\text{N}$ ) για

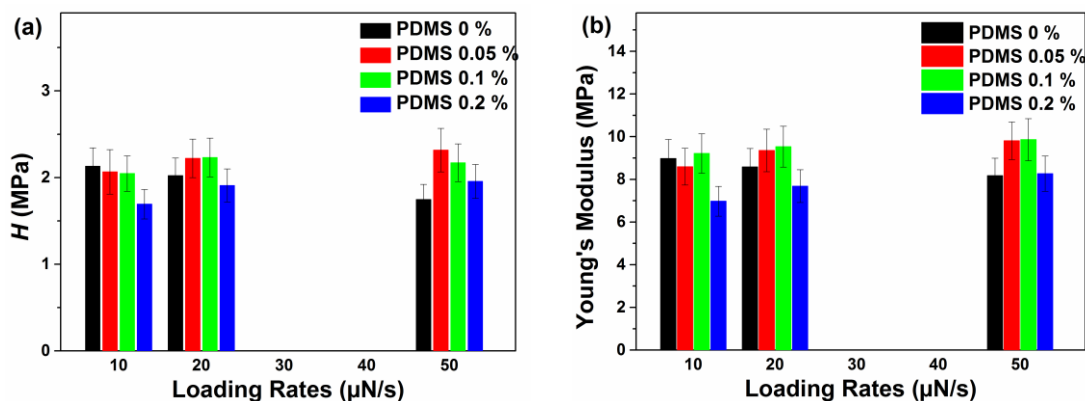
μεγαλύτερους ρυθμούς φόρτισης, ενώ για το μικρό ρυθμό φόρτισης παρατηρείται ότι η ακίδα διεισδύει πιο βαθιά στη δομή του δείγματος, υποδηλώνοντας μικρότερη αντίσταση στα επιβαλλόμενα φορτία, γεγονός που οφείλεται στη μη ικανοποιητική διασπορά των CNTs. Επομένως, συμπεραίνεται ότι **η μη ικανοποιητική διασπορά του μεγάλου ποσοστού των CNTs (0.2% κ.β.) επιδρά στη χρονοεξαρτώμενη συμπεριφορά του δείγματος.** Όμοια με την ανάλυση για το διάγραμμα 5 παρατηρείται ότι η αλλαγή της κλίσης της καμπύλης φόρτισης για το δείγμα PDMS παρατηρείται να συμβαίνει για βάθος διείσδυσης ~ 700 nm και για επιβαλλόμενη δύναμη ~ 10 μN για όλους τους ρυθμούς φόρτισης. Η προσθήκη CNTs φαίνεται να μεταφέρει την αλλαγή της κλίσης της καμπύλης φόρτισης σε μεγαλύτερα βάθη και δύναμη, σε σχέση με το PDMS. Πιο συγκεκριμένα για το δείγμα PDMS 0.05% συμβαίνει ~ 900 nm και 35 μN, ενώ για το PDMS 0.1% ~ 800 nm και 20 μN, υποδηλώνοντας μετάβαση από την ελαστική στην ελαστοπλαστική περιοχή σε μεγαλύτερα βάθη. Παρόλα αυτά για το PDMS 0.2% παρατηρείται ότι η αλλαγή της κλίσης συμβαίνει για δύναμη 30 μN ενώ για κάθε ρυθμό φόρτισης καταγράφεται μεταβολή σε διαφορετικό βάθος διείσδυσης, λόγω της χρονοεξαρτώμενης συμπεριφοράς, όπως περιγράφηκε παραπάνω (Διάγραμμα 10). Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι για όλα τα δείγματα εκτός του PDMS 0.05%, καταγράφεται παρόμοια ελαστική απόκριση των υλικών. Δηλαδή, καταγράφεται ότι τα δείγματα που μελετήθηκαν επανέρχονται μέχρι τελικό πλαστικό βάθος 800 nm από το μέγιστο βάθος διείσδυσης. Αντίθετα, το δείγμα PDMS 0.05% παρουσιάζει μεγαλύτερη ελαστική επαναφορά μέχρι βάθος 250 nm.



**Διάγραμμα 11. Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης για το δείγμα PDMS 0.2 %**

Τέλος, η αλλαγή στο ρυθμό φόρτισης οδηγεί σε μικρές μεταβολές στη μορφολογία των καμπυλών, επομένως, υπολογίζεται η επίδραση των τιμών σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας. Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας για τους διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης. Στο διάγραμμα 12 παρουσιάζονται οι τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας όπως αυτές προέκυψαν για τους διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης για κάθε υλικό. Όσον αφορά το PDMS 0 %, με αύξηση του ρυθμού φόρτισης παρατηρείται πιο έντονη μείωση των τιμών  $H$  και λιγότερη επίδραση στις τιμές  $E$ . Συγκρίνοντας τους ρυθμούς 10μN/s και 50μN/s η μείωση αυτή ανέρχεται στο 18% για τη σκληρότητα και στο 9% για το μέτρο ελαστικότητας. Τα δείγματα PDMS 0.05% και PDMS 0.1% παρουσίασαν ήπιες μεταβολές με κύρια διαφορά ότι η αύξηση του ρυθμού επιφέρει αύξηση στις τιμές  $H$  και  $E$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι τιμές  $H$  και  $E$  να παρουσιάζονται υψηλότερες από

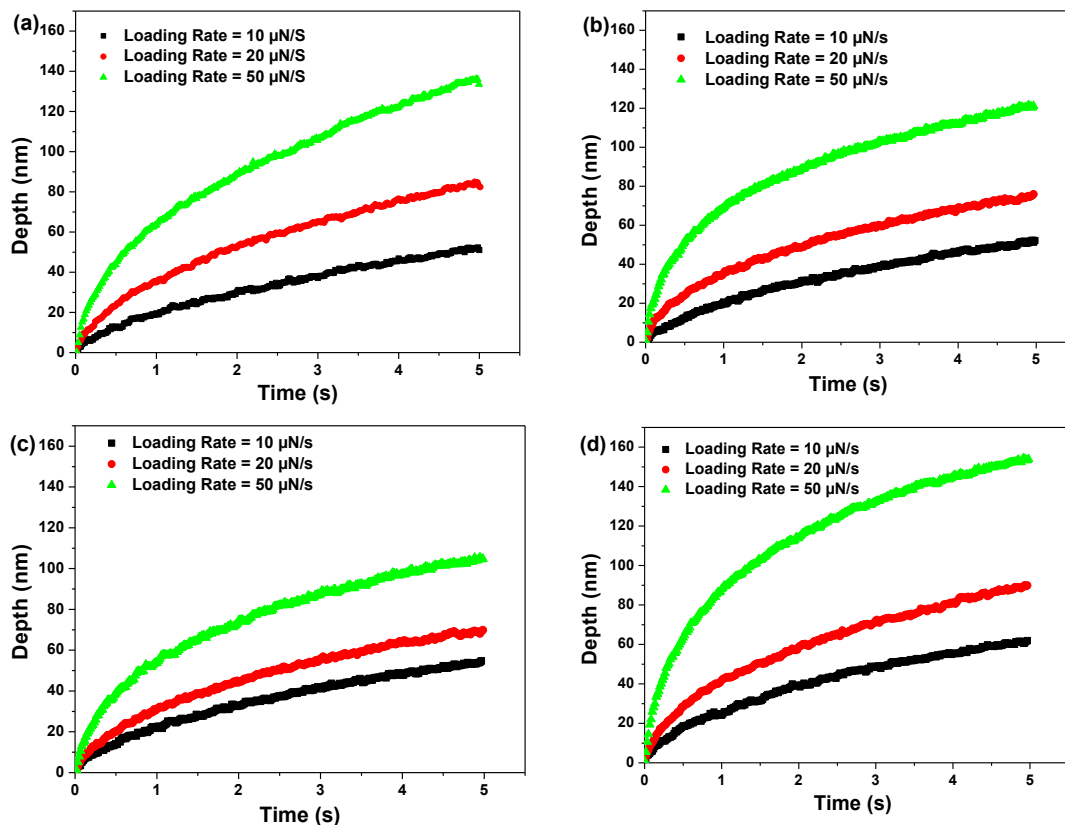
αυτές που προσδιορίζονται για το PDMS. Η μεταβολή που παρατηρείται στην επίδραση του ρυθμού φόρτισης οφείλεται στη μεταβολή της δομής του PDMS με την προσθήκη των νανοσωλήνων. Τέλος, αναφέρεται ότι το δείγμα PDMS 0.2% παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές  $H$  και  $E$ , σε σχέση με τα υπόλοιπα σύνθετα δείγματα, όπως είχε παρατηρηθεί και από τις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης. Καθώς επίσης, υπολογίζεται εντονότερη μεταβολή των καταγραφόμενων τιμών σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας για το δείγμα PDMS 0.2%, γεγονός που οφείλεται στην πιο έντονη χρονοεξαρτώμενη συμπεριφορά όπως σχολιάστηκε και παραπάνω.



Διάγραμμα 12. Τιμές σκληρότητας ( $H$ ) και μέτρου ελαστικότητας ( $E$ ) για τους διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης.

### 6.2.5 Επίδραση των ρυθμών φόρτισης και του χρόνου παραμονής στον ερπυσμό

Οι ιδιότητες που παρουσιάζουν τα πολυμερικά υλικά, όπως το PDMS, είναι ιξωδοελαστικές και χρονοεξαρτώμενες (Carrillo, et al. 2005). Αυτό έχει ως συνέπεια τα υλικά αυτά να παρουσιάζουν το φαινόμενο του ερπυσμού, δηλαδή κατά το χρόνο παραμονής τους στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο παρατηρείται συνεχής αύξηση του βάθους διείδυσης. Στις καμπύλες που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή του βάθους διείδυσης συναρτήσει του χρόνου παραμονής (5s) στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο (100 μN), για διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης (10,20 και 50 μN/s). Στόχος είναι να ελεγχθεί ο βαθμός στον οποίο η αύξηση του ρυθμού φόρτισης και η προσθήκη των CNTs επηρεάζει τα φαινόμενα ερπυσμού στα δείγματα. Παρατηρείται ότι η αύξηση του ρυθμού φόρτισης οδηγεί σε πιο έντονο φαινόμενο ερπυσμού. **Μικρότερα καταγραφόμενα βάθη προσδιορίστηκαν για το δείγμα PDMS με 0.1 % CNTs, ως αποτέλεσμα της ομοιογενούς διασποράς.** Επιπλέον, για το δείγμα με 0.05% MWCNTs παρατηρείται μικρότερος ερπυσμός, σε σχέση με το PDMS 0% και το PDMS 0.2%. Αυτό οφείλεται στην ομοιογενή κατανομή των CNTs και στην υψηλότερη αντίσταση που παρουσιάζουν σε σχέση με το δείγμα PDMS 0.2%. **Το δείγμα PDMS με 0.2% CNTs παρουσιάζει τον υψηλότερο ερπυσμό,** ιδιαίτερα στον υψηλότερο ρυθμό φόρτισης, λόγω της μεγάλης πλαστικής παραμόρφωσης που προκαλείται κάτω από την επιφάνεια της ακίδας, την ανομοιογενή διασπορά των CNTs που προκαλούν συσσωματώματα, τα φαινόμενα “tube-tube slip” και μεταβολή στη δομή του υλικού όγκου του PDMS.

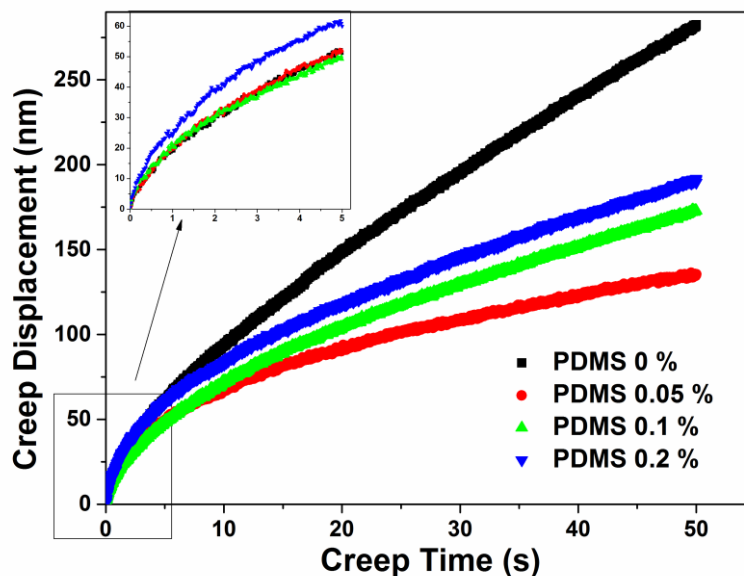


Διάγραμμα 13. Καμπύλες μεταβολής του βάθους διείσδυσης, σε χρόνο παραμονής 5s, για διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης (10,20 και 50  $\mu\text{N/s}$ ) στα δείγματα (a) PDMS 0%, (b) PDMS 0.05%, (c) PDMS 0.1%, (d) PDMS 0.2%

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η εξέλιξη του ερπυσμού για σταθερό ρυθμό φόρτισης (10  $\mu\text{N/s}$ ) και χρόνο παραμονής (50s) στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο (διάγραμμα 14). Ο χρόνος παραμονής επιλέχθηκε ώστε να προσδιοριστεί το σημείο στο οποίο σταματάει η αύξηση του καταγραφόμενου βάθους διείσδυσης. Γενικά, σε δείγματα μαλακής ύλης αποφεύγονται πολύ μεγάλοι χρόνοι παραμονής (> 120 s), διότι έχει δειχθεί ότι η τοπική διαφορά της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται λόγω της διαδικασίας (thermal drift) επηρεάζει την εξέλιξη του φαινομένου του ερπυσμού (Fischer-Cripps 2000).

Για χρόνο ερπυσμού μέχρι 10 s παρατηρείται ότι σχεδόν όλα τα δείγματα παρουσιάζουν την ίδια μεταβολή στο βάθος διείσδυσης. Από 10 μέχρι 50 s παρατηρείται ότι τα σύνθετα με CNTs παρουσιάζουν μείωση του ρυθμού ερπυσμού συγκριτικά με το PDMS. Το PDMS παρουσιάζει έντονο φαινόμενο ερπυσμού, καθώς σε χρόνο παραμονής 50s έχει παρουσιάσει σχεδόν διπλάσια μετατόπιση από τα σύνθετα δείγματα. Συγκρίνοντας τα σύνθετα δείγματα, το σύνθετο PDMS 0.05%, που παρουσιάζει ομοιογενή διασπορά των CNTs, εμφανίζει το μικρότερο ρυθμό ερπυσμού. Με βάση τα αποτελέσματα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι **η ομοιόμορφη προσθήκη CNTs στο PDMS επηρεάζει και συγκεκριμένα εμποδίζει, σε αντίστοιχο βαθμό, την κίνηση των αλυσίδων του PDMS**. Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι λόγω των εξαιρετικά ευνοϊκών CH-π ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ομάδων μεθυλίου του PDMS και του αρωματικού δακτυλίου των MWCNTs, η κινητικότητα των αλυσίδων του PDMS μειώνεται με αποτέλεσμα η ιξώδηελαστική συμπεριφορά της

επίστρωσης να μειώνεται σημαντικά, όταν οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι διεσπαρμένοι στην επίστρωση (Beigbeder, Micheva, et al. 2010).

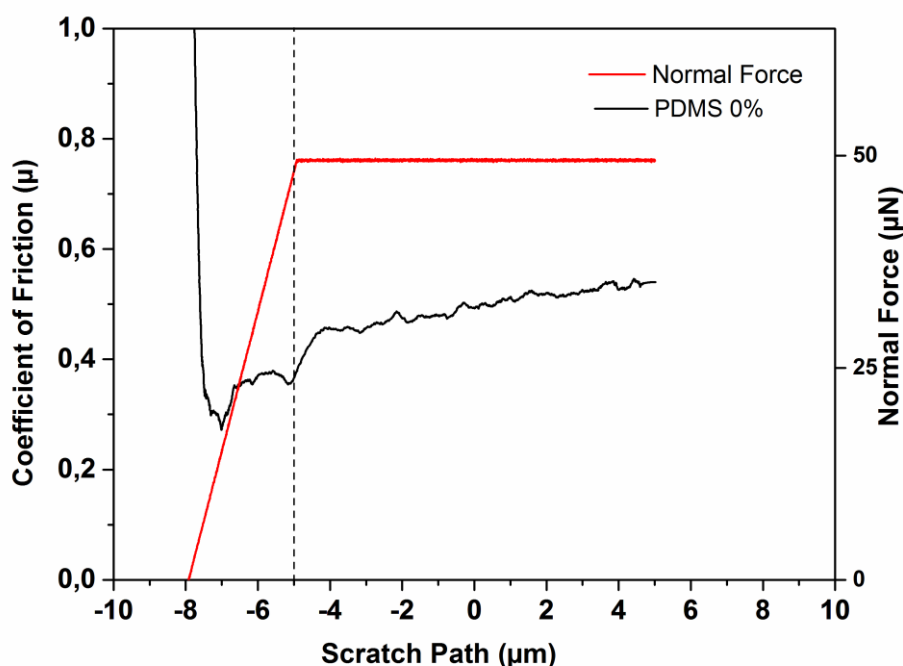


Διάγραμμα 14. Εξέλιξη φαινομένου ερπυσμού για χρόνο παραμονής 50 s στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2%.

## 6.3 Νανοεγχάραξη

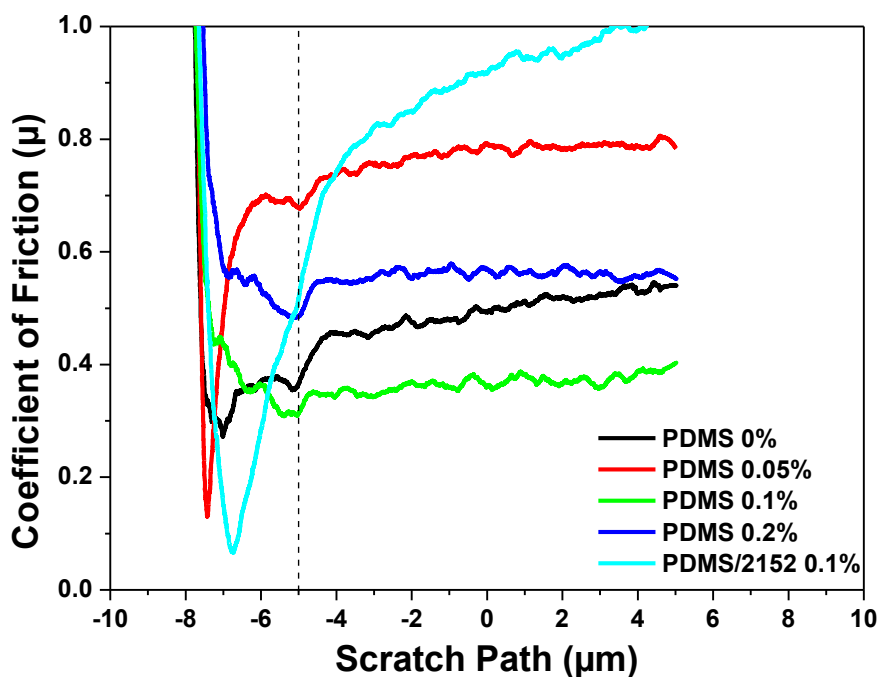
### 6.3.1 Συντελεστής τριβής

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε αναφέρεται στο κεφάλαιο 5.3.2. Επίσης μετά το τέλος των δοκιμών εγχάραξης πραγματοποιήθηκε σάρωση της επιφάνειας με τη χρήση του SPM. Παρόλα αυτά από τις σαρώσεις της επιφάνειας που πραγματοποιήθηκαν δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός ατελειών και παραμορφώσεων, οι οποίες μπορεί να είχαν δημιουργηθεί κατά τις δοκιμές εγχάραξης. Επομένως, δεν είναι δυνατόν να εκτιμηθεί η ελαστική επαναφορά των δειγμάτων από τις εικόνες SPM και να συγκριθούν τα αποτελέσματα των δοκιμών εγχάραξης με τα αποτελέσματα που υπολογίστηκαν από τις δοκιμές νανοσκληρομέτρησης. Επίσης, κατά την επιστροφή της ακίδας στο στάδιο του post-scratch (τα στάδια έχουν περιγραφεί στο Κεφάλαιο 5.3.2) δεν καταγράφεται ακριβής πληροφορία για την ελαστική επαναφορά των δειγμάτων, λόγω της πρόσφυσης που παρουσιάζει η ακίδα με τα δείγματα. Στο διάγραμμα 15 παρουσιάζεται η μεταβολή της κάθετης δύναμης κατά τα στάδια της εγχάραξης. Το διάστημα -8 έως -5, αποτελεί το διάστημα φόρτισης της ακίδας και από το -5 έως το 5 η δύναμη παραμένει σταθερή σε τιμή 50  $\mu\text{N}$ .



Διάγραμμα 15. Διάγραμμα μεταβολής της κάθετης δύναμης κατά την εγχάραξη και του συντελεστή τριβής του PDMS 0%.

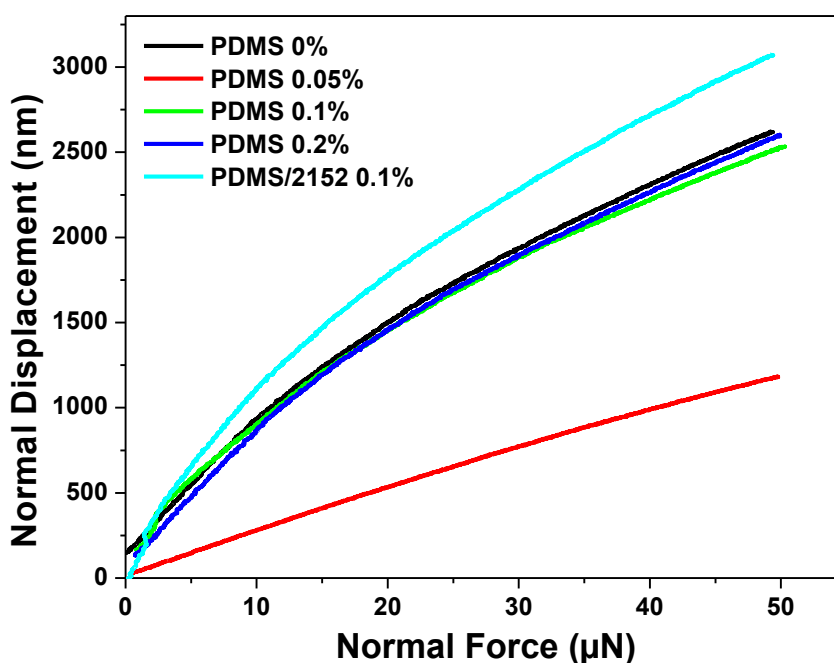
Στο διάγραμμα 16 παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής συγκριτικά για όλα τα δείγματα. Ο συντελεστής τριβής (CoF) ορίζεται ως ο λόγος του μέτρου της πλευρικής δύναμης προς το μέτρο της κάθετης δύναμης και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως οι ιδιότητες του υλικού του δείγματος, η γεωμετρία της ακίδας και η τραχύτητα της επιφάνειας.



Διάγραμμα 16. Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή τριβής (μ) για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2%, PDMS/2152 0.1%.

Στο αρχικό στάδιο της εγχάραξης ο συντελεστής τριβής που υπολογίζεται είναι ο συντελεστής στατικής τριβής με αποτέλεσμα οι τιμές που υπολογίζονται να είναι υψηλές. Στη συνέχεια παρουσιάζει μια απότομη πτώση η οποία εμφανίζεται εντονότερα στα δείγματα PDMS/2152 0.1% και PDMS 0.05%, τα οποία αγγίζουν το 0.05 και 0.1 αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται στην παρουσία μικρού ποσοστού συσσωματωμάτων, που επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων. Το αποτέλεσμα αυτό υποστηρίζεται και από το διάγραμμα  $H/E$  (διάγραμμα (a)) για τα αρχικά βάθη διείδυσης. Η συνεχόμενη μεταβολή του συντελεστή τριβής μέχρις ότου σταθεροποιηθεί οφείλεται στο στάδιο φόρτισης (-8 έως -5  $\mu\text{m}$ ). Το μέσο μέτρο CoF προκύπτει από τις τιμές που υπολογίζονται κατά τη διάρκεια της διαδρομής εγχάραξης (-5 έως 5  $\mu\text{m}$ ). Το PDMS 0.1% είναι το μόνο που εμφανίζει μικρότερη τιμή από το PDMS 0%, με τιμές 0.35 και 0.5 αντίστοιχα, ενώ τα δείγματα PDMS/2152 0.1% και PDMS 0.05% κατέχουν τις υψηλότερες τιμές.

Από το διάγραμμα 17 εξάγονται συμπεράσματα αναφορικά με τα μέγιστα βάθη εγχάραξης που επετεύχθησαν κατά την εγχάραξη των επιφανειών. Παρατηρείται ότι τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.1% και PDMS 0.2% παρουσιάζουν παρόμοια καταγραφόμενα βάθη εγχάραξης (2500 nm). Αντίθετα, το δείγμα PDMS/2152 0.1% εμφανίζει το μεγαλύτερο βάθος διείδυσης (3000nm) και το PDMS 0.05% το μικρότερο (1200 nm), σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Άρα συμπεραίνεται ότι, η προσθήκη καλά διασπαρμένων CNTs μπορεί να αυξάνει τον καταγραφόμενο συντελεστή τριβής, αλλά αυτό δε σημαίνει απόλυτα ότι οδηγεί σε μικρότερη παραμόρφωση (PDMS/2152 0.1%). Εικάζεται ότι η προσθήκη του εμπορικού διαπορέα στη επίστρωση βελτίωσε επιφανειακά τις ιδιότητες του πολυμερούς, επηρέασε όμως τη δομή του υλικού όγκου προκαλώντας εντονότερη ελαστοπλαστική παραμόρφωση.



Διάγραμμα 17. Διάγραμμα κάθετης μετατόπισης συναρτήσει του κάθετου φορτίου

Συνολικά αν εκτιμηθούν τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τις δοκιμές εγχάραξης συμπεραίνεται ότι η μικρή διασπορά των CNTs 0.05%, η χρήση διασπορέα Disperbyk 2152 με ποσοστό 0.1% CNTs και η προσθήκη μεγάλου ποσοστού CNTs (0.2%) οδηγούν στην καταγραφή υψηλότερων τιμών του συντελεστή τριβής κατά τις δοκιμές εγχάραξης, σε σύγκριση με το εμπορικό PDMS. Επομένως, συμπεραίνεται ότι τα παραπάνω δείγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση στην κίνηση της ακίδας κατά τη δοκιμή εγχάραξης. Δηλαδή, **η ύπαρξη των CNTs, τόσο ομοιογενώς διασπαρμένων αλλά και σε μεγάλο ποσοστό εμποδίζουν την εγχάραξη της επιφάνειας.** Η μεγάλη αντίσταση που παρουσιάζουν σε συνδυασμό με την ελαστοπλαστική παραμόρφωση, η οποία διαφέρει για τα δείγματα με και χωρίς εμπορικό διασπορέα, υποδηλώνει την αλλαγή στην δομή του υλικού όγκου. Η έντονη ελαστοπλαστική παραμόρφωση που υπολογίστηκε για το δείγμα PDMS/2152 0.1% υποδηλώνει ότι η επίστρωση θα φθείρεται σε μεγαλύτερη έκταση σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. **Το PDMS 0.1% παρουσιάζει τον μικρότερο συντελεστή τριβής ( $\mu$ ), άρα κρίνεται καταλληλότερη επίστρωση για εφαρμογή σε πλοία, διότι θα εμφανίζει μικρότερη φθορά κατά την κίνηση τους.**

Το παραπάνω συμπέρασμα δεν μπορεί να συγκριθεί με τα αποτελέσματα που υπολογίστηκαν από τις δοκιμές νανοδιείσδυσης, καθώς η διαφορετική πειραματική διαδικασία μεταξύ των πειραμάτων της νανοσκληρομέτρησης (στατικό πείραμα) και της νανοεγχάραξης (πείραμα κίνησης σε δύο άξονες) και τα διαφορετικά βάθη διείσδυσης καθιστούν τα αποτελέσματα μη συγκρίσιμα. Η συσχέτιση είναι δυνατή μόνο μεταξύ ομοιογενών υλικών, στα οποία έχει επιβληθεί όμοιο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο και η ακίδα διεισδύει σε όμοια βάθη.



## Κεφάλαιο 7

### Συμπεράσματα και Μελλοντική Μελέτη

Στη παρούσα διπλωματική πραγματοποιήθηκε σύνθεση και χαρακτηρισμός προστατευτικών επιστρώσεων με αντιρρυπαντικές (antifouling) ιδιότητες για θαλάσσιες εφαρμογές. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η ικανότητα των νανοσωλήνων άνθρακα να μεταβάλουν τις επιφανειακές και μηχανικές ιδιότητες μιας επίστρωσης πολυδιμεθυλοσιλοξάνης. Από τα ευρήματα της έρευνας μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η βέλτιστη διασπορά νανοσωλήνων έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερο τελικό μέσο πάχος επίστρωσης.
- Η τελική επίστρωση των PDMS/2150 0.1% και PDMS/9077 0.1% παρουσιάζει μια κολλώδη επιφάνεια. Το γεγονός αυτό είναι ένδειξη για πιθανή ακαταλληλότητα των διασπορέων DISPERBYK 2150 και BYK 9077 ως προς τη χρήση τους σε επιστρώσεις με κύριο συστατικό το PDMS.
- Το PDMS 0.1% χαρακτηρίζεται ως η οριακή συγκέντρωση, καθώς η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας των MWCNTs είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των συσσωματωμάτων και την εμφάνιση έντονης ανομοιομορφίας στη διασπορά.
- Η προσθήκη του εμπορικού διασπορέα Disperbyk 2152 βελτίωσε την ομοιομορφία της διασποράς και μείωσε τα συσσωματώματα κατά 10  $\mu\text{m}$ .
- Τα δείγματα παρουσιάζουν ομοιογένεια, δηλαδή δεν εμφανίζουν ρωγμές και αυλακώσεις ενώ ταυτόχρονα δεν υπάρχουν ακάλυπτες περιοχές.
- Η προθήκη CNTs επηρέασε ελάχιστα την υδροφοβικότητα της επιφάνειας. Η επίστρωση PDMS 0.1% παρουσίασε την μεγαλύτερη γωνία επαφής, ενώ η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης δεν οδηγεί σε αύξηση της γωνίας επαφής. Επίσης η χρήση του εμπορικού διασπορέα Disperbyk 2152, ο οποίος βελτιώνει την διασπορά των νανοσωλήνων, επηρεάζει τις ιδιότητες της επιφάνειας, καθιστώντας τη οριακά λιγότερο υδρόφοβη σε σύγκριση με το PDMS 0.1%. Σημειώνεται ότι τα δείγματα που περιέχουν τους διασπορείς DISPERBYK-2150 και BYK-9077 εμφανίζουν μια κολλώδη επιφάνεια (sticky), η οποία οδηγεί στον προσδιορισμό μικρότερων τιμών γωνίας επαφής
- Η προσθήκη CNTs αυξάνει την ελαστική περιοχή (το σημείο αλλαγής κλίσης είναι η μετάβαση από ελαστική σε ελαστοπλαστική περιοχή). Την μικρότερη αύξηση παρουσιάζει το δείγμα PDMS 0.1%, ενώ το σύστημα PDMS/2152 0.1% είναι κοντά στις τιμές του PDMS 0.05%. Επίσης η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνει την πλαστική παραμόρφωση (επιφάνεια που περικλείεται μεταξύ των καμπυλών φόρτισης-αποφόρτισης και υποδηλώνει την ενέργεια

που αποθηκεύεται στο υλικό κατά τη διάρκεια του πειράματος ναυοσκληρομέτρησης).

- Η προσθήκη των CNTs μειώνει την πρόσφυση που καταγράφεται. Το δείγμα PDMS 0.05% παρουσιάζει, σε σύγκριση με το PDMS 0%, την μεγαλύτερη μείωση στο έργο της πρόσφυσης σε ποσοστό 95% (Διάγραμμα 6). Η προσθήκη του εμπορικού διασπορέα συνέβαλε στη μείωσή του έργου της πρόσφυσης σε ποσοστό 94%, σε σύγκριση με το PDMS 0.1%. Η αλλαγή στη συμπεριφορά της πρόσφυσης αποδίδεται στη διασπορά των CNTs στη δομή των υλικών.
- Πραγματοποιείται διάκριση μεταξύ των ναυομηχανικών ιδιοτήτων της επιφάνειας του υλικού και του υλικού όγκου. Μέχρι 500 nm, οι υπολογιζόμενες τιμές  $H$  και  $E$  των επιστρώσεων με CNTs είναι υψηλότερες σε σύγκριση με το PDMS. Καθώς η ακίδα διεισδύει στη δομή των δειγμάτων παρατηρείται σταθεροποίηση στις καταγραφόμενες τιμές  $H$  και  $E$ , προσδιορίζοντας τις ιδιότητες του υλικού όγκου του PDMS. Τη μεγαλύτερη αύξηση παρουσιάζει το δείγμα PDMS/2152 0.1%. Το δείγμα αυτό περιέχει τον εμπορικό διασπορέα και η τάση που παρουσιάζει οφείλεται στην καλύτερη διασπορά των CNTs. Όσον αφορά τα δείγματα χωρίς εμπορικούς διασπορείς, το δείγμα PDMS 0.05% εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές που οφείλεται στην ομοιογενή διασπορά.
- Τα σύνθετα με CNTs επιφανειακά παρουσιάζουν καλύτερη αντίσταση στη φθορά και υψηλότερη ελαστική απόκριση στα επιβαλλόμενα φορτία. Την βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει το δείγμα PDMS/2152 0.1%. Προχωρώντας στη δομή των υλικών όγκου παρατηρείται μείωση της αντίστασης στη φθορά, υποδηλώνοντας την επίδραση του υλικού όγκου στα σύνθετα PDMS με CNTs.
- Τα δείγματα PDMS, PDMS 0.05% και PDMS 0.1% δεν παρουσιάζουν έντονα χρονοεξαρτώμενη συμπεριφορά, αντίθετα η μη ικανοποιητική διασπορά του μεγάλου ποσοστού των CNTs (0.2%) επιδρά στη χρονοεξαρτώμενη συμπεριφορά του δείγματος.
- Μικρότερα καταγραφόμενα βάρη κατά τον έλεγχο του ερπυσμού προσδιορίστηκαν για το δείγμα PDMS με 0.1 % CNTs, ως αποτέλεσμα της ομοιογενούς διασποράς. Το δείγμα PDMS με 0.2% CNTs παρουσιάζει τον υψηλότερο ερπυσμό, ιδιαίτερα στον υψηλότερο ρυθμό φόρτισης, λόγω της μεγάλης πλαστικής παραμόρφωσης που προκαλείται κάτω από την επιφάνεια της ακίδας, την ανομοιογενή διασπορά των CNTs που προκαλούν συσσωματώματα, τα φαινόμενα “tube-tube slip” και μεταβολή στη δομή του υλικού όγκου του PDMS.
- Η ομοιόμορφη προσθήκη CNTs στο PDMS επηρεάζει και συγκεκριμένα εμποδίζει, σε αντίστοιχο βαθμό, την ιξώδη κίνηση των αλυσίδων του PDMS.
- Η ύπαρξη των CNTs, τόσο ομοιογενώς διασπαρμένων αλλά και σε μεγάλο ποσοστό εμποδίζουν την εγχάραξη της επιφάνειας. Το PDMS 0.1% παρουσιάζει

τον μικρότερο συντελεστή τριβής ( $\mu$ ), άρα κρίνεται καταλληλότερη επίστρωση για εφαρμογή σε πλοία, διότι θα εμφανίζει μικρότερη φθορά κατά την κίνηση τους.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί έναυσμα για μελλοντική μελέτη καθώς δημιουργήθηκαν πολλά ζητήματα τα οποία δεν ήταν δυνατό να απαντηθούν στα πλαίσια μίας διπλωματικής εργασίας. Συγκεκριμένα, όπως έχει ήδη αναφερθεί το ζήτημα της διασποράς είναι ύψιστης σημασίας για τις ιδιότητες μίας σύνθετης επίστρωσης, επομένως είναι αναγκαία η έρευνα για την εύρεση τεχνολογιών, οι οποίες επιτυγχάνουν περαιτέρω μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων, χωρίς να επηρεάζουν αρνητικά τις υπόλοιπες ιδιότητες της επίστρωσης. Επίσης για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων είναι σημαντικό να προστεθούν στην αντιρρυπαντική επίστρωση τα υπόλοιπα συστατικά της βαφής και τα τελικά δείγματα να περιέχουν το ολοκληρωμένο σύστημα υφαλοχρωμάτων (αντιδιαβρωτικό υπόστρωμα, συνδετικό μέσο, αντιρρυπαντική επίστρωση) ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα με τα εμπορικά συστήματα υφαλοχρωμάτων. Επιπροσθέτως, είναι αναγκαία η εναπόθεση της επιφάνειας να πραγματοποιηθεί με τη χρήση εκνεφωτή ή ρολού, ακολουθώντας την εμπορική διαδικασία εναπόθεσης, σε κάθετο και οριζόντιο επίπεδο, ώστε να πραγματοποιηθεί αξιόπιστος έλεγχος των επιφανειακών ιδιοτήτων της επίστρωσης και της συμπεριφοράς της επίστρωσης κατά την σκλήρυνση του υλικού. Επίσης ο έλεγχος των επιφανειακών και μηχανικών ιδιοτήτων της επίστρωσης είναι σημαντικό να πραγματοποιηθεί υπό την παρουσία θαλασσινού νερού, καθώς η παρουσία του θαλασσινού νερού προκαλεί αλλαγή στον προσανατολισμό των αλυσίδων του PDMS με αποτέλεσμα να διαφοροποιούνται οι ιδιότητες (υδροφοβικότητα, σκληρότητα, φθορά) της επίστρωσης. Ακόμη, ο έλεγχος της βιορύπανσης, θα ήταν θετικό να πραγματοποιηθεί για ένα μεγάλο εύρος θαλάσσιων μικροοργανισμών και οργανισμών, καθώς έχουν παρατηρηθεί διαφοροποιήσεις στη συμπεριφορά των υλικών για τους εκάστοτε μικροοργανισμούς. Τέλος είναι αναγκαίος ο έλεγχος της τοξικότητας των επιστρώσεων. Οι επιστρώσεις με βάση τις κατευθύνσεις της παγκόσμιας κοινότητας πρέπει να είναι περιβαλλοντικά φιλικές και ο έλεγχος της τοξικότητας της επίστρωσης είναι επιτακτικός, καθώς η τοξικότητα των CNTs είναι ακόμη υπό διερεύνηση.

## **Παράρτημα**

## Πίνακας Συντομεύσεων

CNTs	Νανοσωλήνες άνθρακα
MWCNTs	Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων
MWCNTs-COOH	Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων ενεργοποιημένοι με καρβοξυλομάδες
PDMS	Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη
PDMS 0%	Επίστρωση πολυδιμεθυλοσιλοξάνης χωρίς προσθήκη CNTs
PDMS 0.05%	Επίστρωση πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με προσθήκη 0.05% κ.β. MWCNTs-COOH
PDMS 0.1%	Επίστρωση πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με προσθήκη 0.1% κ.β. MWCNTs-COOH
PDMS 0.2%	Επίστρωση πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με προσθήκη 0.2% κ.β. MWCNTs-COOH
PDMS/2150 0.1%	Επίστρωση πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με προσθήκη 0.1% κ.β. MWCNTs-COOH και 0.05% κ.β. Disperbyk 2150
PDMS/2152 0.1%	Επίστρωση πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με προσθήκη 0.1% κ.β. MWCNTs-COOH και 0.05% κ.β. Disperbyk 2152
PDMS/9077 0.1%	Επίστρωση πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με προσθήκη 0.1% κ.β. MWCNTs-COOH και 0.05% κ.β. Byk 9077

## Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1. Πρόβλημα βιορύπανσης στα ύφαλα ενός εμπορικού πλοίου (T&C Marine 2012).....	11
Εικόνα 2. Διαδικασία ανάπτυξης του μοντέλου της βιοεπίστρωσης από θαλάσσιους μικροοργανισμούς (Lejars, Margaillan and Bressy 2012).....	14
Εικόνα 3. Χαρακτηριστικό σύστημα βαφής υφαλοχρωμάτων που περιλαμβάνει το αντιδιαβρωτικό υπόστρωμα ( anticorrosive primer), την συνδετική επίστρωση (Tie-coat) και την τελική αντιρρυπαντική επίστρωση (Lejars, Margaillan and Bressy 2012).....	18
Εικόνα 4. Χρήση εκνεφωτή για την βαφή (A) της εξωτερικής επιφάνειας του πλοίου και (B) του πυθμένα του πλοίου.....	18
Εικόνα 5. Αντίδραση υδρόλυσης του πολυ(μεθ)ακρυλικού συμπολυμερούς από το θαλασσινό νερό.....	20
Εικόνα 6. Παρουσίαση της άμεσης και έμμεσης ενζυμικής αντιβιοεπιστρωτικής τεχνολογίας.....	21
Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση της θεωρίας των σημείων επαφής για διάτομα. (α) Πολλά σημεία επαφής, δυνατή προσκόλληση, (β) Πολλά σημεία επαφής άρα μεγάλη δύναμη προσκόλλησης. (γ) και (δ) Μόνο 2 και 3 σημεία επαφής αντίστοιχα άρα ελάχιστη δύναμη προσκόλλησης (Scardino, Harvey και De Nys 2006).....	22
Εικόνα 8. Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM που δείχνουν την τοπογραφία σε μία επιφάνεια από PDMS. (A) Νευρώσεις πάχους 2 μm και μήκους 4,8,12 και 16 μm συνδυάζονται για τη δημιουργία μίας επιφάνειας όπως το δέρμα το καρχαρία. (B) Ισόπλευρα τρίγωνα πλευράς 10 μm συνδυάζονται με κυκλικούς πυλώνες διαμέτρου 2 μm (C) Κυκλικοί πυλώνες διαμέτρου 2 μm με εξαγωνική διάταξη (D) Ραβδώσεις πλάτους 2μm οι οποίες χωρίζονται από κανάλια πλάτους 2μm (Schumacher, et al. 2007).....	22
Εικόνα 9. Σχηματική αναπαράστασης της διαδικασίας αυτοκαθαρισμού.....	23
Εικόνα 10. Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών τεχνολογιών του μηχανισμού αντιρρύπανσης: (a) επιστρώσεις διαλυτού πλέγματος και πολυμερών ελεγχόμενης απομάκρυνσης, (b) επιστρώσεις αδιάλυτης μήτρας, (c) αυτοκαθαριζόμενες επιστρώσεις συμπολυμερών (d) επιστρώσεις που απομακρύνουν τη ρύπανση (Dafforn, Lewis and Johnston 2011).....	24
Εικόνα 11. Συντακτικός τύπος της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS).....	26
Εικόνα 12. Σχηματική απεικόνιση των μονοφλοιϊκών (SWCNT) και πολυφλοιϊκών (MWCNT) νανοσωλήνων άνθρακα (Foldvari 2012).....	29
Εικόνα 13. Συνοπτική παρουσίαση της διαδικασίας με την οποία προκύπτει το σταυροδεσμευμένο πολυμερές σιλοξάνης (Campbell, et al. 1999).....	36

Εικόνα 14. Μηχανισμός "Chalk-Harrod" (Sakaki, Mizoe and Musashi 1999) .....	37
Εικόνα 15. Σχηματική απεικόνιση (α) και φωτογραφία (β) της διάταξης CVD .....	38
Εικόνα 16. Ομοιοπολική ενεργοποίηση νανοσωλήνα άνθρακα σε ελαττωματικές θέσεις (Choudhary and Gupta 2011) .....	39
Εικόνα 17. Α. Εικόνα του μείγματος αιθανόλης-MWCNTs 1% w/v σε χρόνο ίσο με το 0 και Β. σε χρόνο 7 ημερών μετά την δημιουργία του. ....	42
Εικόνα 18. Α. Στην πρώτη στήλη παρουσιάζονται τα μείγματα αιθανόλης, απιονισμένου νερού και 2-προπανόλης – MWCNTs-COOH 1% w/v σε χρόνο ίσο με το 0 και Β. σε χρόνο 7 ημερών μετά την δημιουργία τους.....	43
Εικόνα 19. Φωτογραφία χειροκίνητου κυλινδρικού φιλογογράφου από ανοξείδωτο χάλυβα σε 3 διαφορετικά μεγέθη.....	46
Εικόνα 20. Παράδειγμα εφαρμογής χειροκίνητου φιλογογράφου για πάχος 120 μm....	46
Εικόνα 21. Παχύμετρο Dualscope® MPO για την μέτρηση επίστρωσης σε σίδηρο (Fischer 2014). ....	48
Εικόνα 22. Θεωρία υπολογισμού της γωνίας επαφής. $\theta$ : είναι η γωνία επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια του στερεού (deg), $\gamma_L$ είναι η επιφανειακή τάση υγρού ( $mN*m^{-1}$ ), $\gamma_S$ : είναι η επιφανειακή ενέργεια του στερεού ( $mN*m^{-1}$ ), $\gamma_{SL}$ : είναι η διεπιφανειακή τάση στερεού-υγρού ( $mN*m^{-1}$ ) (Lejars, Margailan and Bressy 2012).....	52
Εικόνα 23. Διάταξη μέτρησης της γωνίας επαφής.....	53
Εικόνα 24. Σχηματική αναπαράσταση (a) της υστέρησης της γωνίας επαφής, (b) της γωνίας επαφής σε κεκλιμένο επίπεδο και μεγέθυνση της σταγόνας σε επαφή με (c) μια λεία στερεή επιφάνεια και (d) μία επιφάνεια με μεγάλη τραχύτητα. Η επιφανειακή τραχύτητα κάτω από το μεγαλύτερο μέρος της σταγόνας (e) δεν επηρεάζει την γωνία επαφής (Bhushan and Jung 2011).....	54
Εικόνα 25. Τυπική καμπύλη φόρτισης – αποφόρτισης και απεικόνιση βασικών μεγεθών.....	55
Εικόνα 26. Απεικόνιση της διατομής της ακίδας κατά τη νανοδιείσδυση και κάποιων χαρακτηριστικών στοιχείων της γεωμετρίας του αποτυπώματος (Oliver and Pharr 2004).....	56
Εικόνα 27. (α) Εμφάνιση του φαινομένου «μύτης» κατά την νανοσκληρομέτρηση ενός ιξωδοελαστικού υλικού όταν ακολουθείται τριγωνική διαδικασία επιβολής φορτίου. (β) Απαλοιφή του φαινομένου «μύτης» με την προσθήκη χρόνου παραμονής στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο (Ebenstein and Pruitt 2004). .....	59
Εικόνα 28. Σχηματική αναπαράσταση της φθοράς συνάφειας κατά την οποία μεταφέρονται άτομα από το υλικό στην επιφάνεια της ακίδας.....	61

Εικόνα 29. Σχηματική αναπαράσταση της φθοράς τριβής κατά την οποία μεταφέρονται άτομα του υλικού σε διπλανές θέσεις.....	61
Εικόνα 30. Σχηματική αναπαράσταση της παραμόρφωσης ενός πολυμερούς κατά τη διάρκεια ενός πειράματος εγχάραξης (Pelletier, Mendibide and Riche 2008).....	63
Εικόνα 31. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της νανοεγχάραξης. (1) Συνολική επιφάνεια εγχάραξης, (2) διαδικασία φόρτισης, (3) εγχάραξη του δείγματος, (4) απομάκρυνση της ακίδας από το δείγμα και (5) σάρωση της επιφάνειας με πολύ μικρό φορτίο για τον προσδιορισμό της επαναφοράς του δείγματος (Skarmoutsou and Charitidis 2014).....	64
Εικόνα 32. Ενδεικτικές οπτικές εικόνες και τρισδιάστατα διαγράμματα της επιφάνειας των δειγμάτων PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2% και PDMS/2152 0.1%. Ενδεικτικές οπτικές εικόνες των δειγμάτων PDMS/2150 0.1% και PDMS/9077 0.1%.....	65
Εικόνα 33. Εικόνα ψηφιακού μικροσκοπίου (500x) της επίστρωσης PDMS 0.05%.....	67
Εικόνα 34. Εικόνα ψηφιακού μικροσκοπίου (500x) της επίστρωσης PDMS 0.1%.....	67
Εικόνα 35. Εικόνα ψηφιακού μικροσκοπίου (500x) της επίστρωσης PDMS 0.2%.....	68
Εικόνα 36. Εικόνα ψηφιακού μικροσκοπίου (500x) της επίστρωσης PDMS/2150 0.1% .....	68
Εικόνα 37. Εικόνα ψηφιακού μικροσκοπίου (500x) της επίστρωσης PDMS/2152 0.1% .....	69
Εικόνα 38. Εικόνα ψηφιακού μικροσκοπίου (500x) της επίστρωσης PDMS/9077 0.1% .....	70
Εικόνα 39. Εικόνες από το SEM για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS/2152 0.1% και PDMS 0.2%. Οι μεγεθύνσεις σε αντιστοιχία με την σειρά εμφάνισης είναι 100x (200 x για το δείγμα PDMS 0.2%), 1000x και 10000x. ....	71
Εικόνα 40. a) Η αλυσίδα του PDMS ολοκληρωτικά τυλιγμένη γύρω από το νανοσωλήνα άνθρακα. b) Προβολή των ατομικών συντεταγμένων σε κάθετο επίπεδο προς τον άξονα των νανοσωλήνων. Οι αποστάσεις είναι σε Å. (Beigbeder, Linares, et al. 2008).....	72
Εικόνα 41. Μέσες τιμές γωνίας επαφής και αντιπροσωπευτικές εικόνες της σταγόνας απιονισμένου νερού στην επιφάνεια των δειγμάτων.....	73



## Πίνακας πινάκων

Πίνακας 1. Βήματα του μοντέλου της βιοεπίστρωσης από θαλάσσιους οργανισμούς σε επιφάνεια εμβαπτισμένη σε θαλασσινό νερό.....	16
Πίνακας 2. Συγκριτικός πίνακας των εμπορικά εφαρμόσιμων τεχνικών αντιρρύπανσης με βάση την ρητίνη που περιέχουν (Lejars, Margailan and Bressy 2012) .....	25
Πίνακας 3. Ιδιότητες του PDMS (Livermore and Voldman 2004) .....	26
Πίνακας 4. Βασικότερα πλεονεκτήματα νανοσύνθετων υλικών.....	28
Πίνακας 5. Τυπικές Διαστάσεις Νανοςωλήνων Άνθρακα (De Volder, et al. 2013) .....	29
Πίνακας 6. Συγκριτική παρουσίαση των μηχανικών ιδιοτήτων.....	34
Πίνακας 7. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παραγωγική διαδικασία .....	38
Πίνακας 8. Πίνακας διαλυτών.....	40
Πίνακας 9. Τεχνικά χαρακτηριστικά Dualscope® MPO.(NF: μη σιδηρούχα υλικά (non - ferrous), Iso: απομονωμένα (πχ. βαφή)) .....	48
Πίνακας 10. Μέση τιμή γωνίας επαφής για τα δείγματα.....	72

## Πίνακας διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Διάγραμμα % αύξησης των καταναλισκόμενων καυσίμων σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής του πλοίου στο νερό για διαφορετικές αντιρρυπαντικές τεχνολογίες (International Marine Coatings 2004). .....	12
Διάγραμμα 2. Κατηγοριοποίηση των Υφαλοχρωμάτων .....	19
Διάγραμμα 3. Διάγραμμα % απομάκρυνσης διαλυτών από το PDMS σε σύγκριση με τον χρόνο. ....	41
Διάγραμμα 4. Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2% και PDMS/2152 0.1%.....	75
Διάγραμμα 5. Σημείο αλλαγής κλίσης της καμπύλης φόρτισης-αποφόρτισης για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2% και PDMS/2152 0.1%. .....	76
Διάγραμμα 6. Έργο της πρόσφυσης (Work of adhesion) για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2% και PDMS/2152 0.1%.....	76
Διάγραμμα 7. Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης για τα δείγματα PDMS 0% και PDMS 0.05% με έμφαση στην αλλαγή κλίσης των καμπυλών. Παρουσιάζονται οι τιμές που προέκυψαν από την μαθηματική προσαρμογή στον εκθετικό νόμο $P = a * hn$ .....	78
Διάγραμμα 8. Τιμές (a) σκληρότητας ( $H$ ) και (b) μέτρου ελαστικότητας ( $E$ ) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2% και PDMS/2152 0.1%.....	79
Διάγραμμα 9. ( a) Λόγος $E/H$ και (b) Λόγος $H^3/E^2$ συναρτήσει του βάθους διείσδυσης για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2% και PDMS/2152 0.1%.....	80
Διάγραμμα 10. Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης για τα δείγματα (a) PDMS 0%, (b) PDMS 0.05%, (c) PDMS 0.1% και (d) PDMS 0.2 %.....	81
Διάγραμμα 11. Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης για το δείγμα PDMS 0.2 % .....	82
Διάγραμμα 12. Τιμές σκληρότητας ( $H$ ) και μέτρου ελαστικότητας ( $E$ ) για τους διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης. ....	83
Διάγραμμα 13. Καμπύλες μεταβολής του βάθους διείσδυσης, σε χρόνο παραμονής 5s, για διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης (10,20 και 50 $\mu\text{N/s}$ ) στα δείγματα (a) PDMS 0%, (b) PDMS 0.05%, (c) PDMS 0.1%, (d) PDMS 0.2% .....	84

Διάγραμμα 14. Εξέλιξη φαινομένου ερπυσμού για χρόνο παραμονής 50 s στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2%.....	85
Διάγραμμα 15. Διάγραμμα μεταβολής της κάθετης δύναμης κατά την εγχάραξη και του συντελεστή τριβής του PDMS 0%. .....	86
Διάγραμμα 16. Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή τριβής ( $\mu$ ) για τα δείγματα PDMS 0%, PDMS 0.05%, PDMS 0.1%, PDMS 0.2%, PDMS/2152 0.1%.....	86
Διάγραμμα 17. Διάγραμμα κάθετης μετατόπισης συναρτήσει του κάθετου φορτίου ...	87

## Βιβλιογραφία

Ajmani, G. S., et al. "Modification of low pressure membranes with carbon nanotube layers for fouling control." *Water Research*, 2012: 5645-5654.

Almeida, E., T.C. Diamantino, and O. de Sousa. "Marine paints: The particular case of antifouling paints." *Progress in Organic Coatings*, 2007: 2-20.

Armani, D., C. Liu, and N. Aluru. "Re-configurable fluid circuits by pdms elastomer micromachining." *12th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, 1999: 222-227.

AVEN. *aventools.com*. 2014. [www.aventools.com/avens-complete-product-line/microscopy-and-inspection/digital-microscopes/mighty-scope/mighty-scope-500x-1-3m-usb-digital-microscope#.U7Zh16hCXQ4](http://www.aventools.com/avens-complete-product-line/microscopy-and-inspection/digital-microscopes/mighty-scope/mighty-scope-500x-1-3m-usb-digital-microscope#.U7Zh16hCXQ4) (πρόσβαση 6 23, 2014).

Banerjee, I., R.C. Pangule, and R.S. Kane. "Antifouling Coatings: Recent Developments in the Design of Surfaces That Prevent Fouling by Proteins, Bacteria, and Marine Organisms." *Advanced Materials*, 2011: 690-718.

Beigbeder, A., et al. "CH-p Interactions as the Driving Force for Silicone-Based Nanocomposites with Exceptional Properties." *Advanced Materials*, 2008: 1003-1007.

Beigbeder, A., et al. "Preparation and characterisation of silicone-based coatings filled with carbon nanotubes and natural sepiolite and their application as marine fouling- release coatings." *Biofouling*, 2008: 291-302.

Beigbeder, A., et al. "Marine Fouling Release Silicone/Carbon Nanotube Nanocomposite Coatings: On the Importance of the Nanotube Dispersion State." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010: 2972-2978.

Bembey, A. K., M. L. Oyen, A. J. Bushby, και A. Boyde. «Viscoelastic properties of bone as a function of hydration state determined by nanoindentation.» *Philosophical Magazine*, 2006: 5691-5703.

Bers, A.V., and M. Wahl. "The influence of natural surface microtopographies on fouling." *Biofouling*, 2004: 43-51.

Bhushan, B., and B. K. Gupta. *Handbook of Tribology - Materials, Coatings and Surface Treatments*. Reprinted with corrections, Krieger, Malabar, FL (1997). New York: McGraw-Hill, 1991.

Bhushan, B., and Y.C. Jung. "Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction." *Progress in Materials Science*, 1 2011: 1-108.

Bhushan, B. *Tribology and Mechanics of Magnetic Storage Devices*. 2nd edition. New York: Springer-Verlag, 1996.

Bhushan, B., and D. F. Wilcock. "Frictional Behavior of Polymeric Compositions in Dry Sliding." In *Proc. Seventh Leeds-Lyon Symp. in Tribology*, by D. Dowson, C. M. Taylos, M. Godet and D. Berthe, 103-113. Guildford: IPC Business Press, 1981.

Bhushan, B., and F. Dashnaw. "Material Study for Advanced Stern-Tube Bearings and Face Seals." *ASLE Transactions*, 1981: 398-409.

Brancato, M. S. «Riding the Crest into the 21st Century.» *OCEANS '99 MTS/IEEE*. Seattle: Holland Publications, 1999. 676.

Campbell, D.J., et al. "Replication and Compression of Bulk Surface Structures with Polydimethylsiloxane Elastomer." *Journal of Chemical Education*, 1999: 537-541.

Carl, C., A.J. Poole, M.J. Vucko, M.R. Williams, S. Whalan, and R. de Nys. "Enhancing the efficiency of fouling-release coatings against fouling by *Mytilus galloprovincialis* using nanofillers." *Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 2012: 1077-1091.

Carre, A. «Polar interactions at liquid/polymer interfaces.» *J. Adhesion Sci. Technol.* , 2007: 961-981.

- Carrillo, F., et al. "Nanoindentation of polydimethylsiloxane elastomers: Effect of crosslinking, work of adhesion, and fluid environment on elastic modulus." *Journal of Materials Research*, 2005: 2820-2830.
- Champ, M.A. "A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits." *Science of The Total Environment*, 2000: 21-71.
- Charitidis, C.A. "Nanoscale Deformation and Nanomechanical Properties of Polydimethylsiloxane (PDMS)." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011: 565-570.
- Charitidis, C.A., E.P. Koumoulos, M. Giorcelli, S. Musso, P. Jagadale, and A. Tagliaferro. "Nanomechanical and Tribological Properties of Carbon Nanotube/Polyvinyl Butyral Composites." *Polymer Composites*, 2013: 1950-1960.
- Chen, X., S. Zhou, B. You, and L. Wu. "Mechanical properties and thermal stability of ambient-cured thick polysiloxane coatings prepared by a sol-gel process of organoalkoxysilanes." *Progress in Organic Coatings*, 2012: 540-548.
- Choi, G.Y., J.F. Kang, A. Ulman, and W. Zurawsky. "Acid-Base Interaction in the Adhesion between Two Solid Surfaces." *Langmuir*, 1999: 8783-8786.
- Choi, G.Y., S. Kim, and A. Ulman. "Adhesion hysteresis studies of extracted poly(dimethylsiloxane) using contact mechanics." *Langmuir*, 1997: 6333-6338.
- Choi, G.Y., W. Zurawsky, and A. Ulman. "Molecular Weight Effects in Adhesion." *Langmuir*, 1999: 8447-8450.
- Choudhary, V., and A. Gupta. «Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites.» *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, S. Yellampalli (Ed.), 66-80. InTech, 2011.
- Clare, A.S., and J.T. Hoeg. "Balanus amphitrite or Amphibalanus amphitrite? A note on barnacle nomenclature." *Biofouling*, 2008: 55-57.
- Dafforn, K.A., J.A. Lewis, and E.L. Johnston. "Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation." *Marine Pollution Bulletin*, 2011: 453-465.
- De Volder, Michael F. L., Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman, και A. John Hart. «Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications.» *Science*, 12 2013: 535-539.
- Deck, C.P., and K Vecchio. «Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams.» *Carbon*, 2 2006: 267-275.
- Ebenstein, D.M., and L.A. Pruitt. «Nanoindentation of soft hydrated materials for application to vascular tissues.» *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2004: 222-232.
- EC. «Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market.» *Official Journal of the European Communities* L 123 (Feb. 1998): 1-63.
- Fang, Hongxia, Shuxue Zhou, και Limin Wu. «Microphase separation behavior on the surfaces of PEG-MDI-PDMS multiblock copolymer coatings.» *Applied Surface Science*, 2006: 2978-2983.
- Fischer - Cripps, A.C. *Nanoindentation Testing*. Vol. Mechanical Engineering Series, in *Nanoindentation*, by A.C. Fischer-Cripps, 21-37. Springer, 2011.
- Fischer. *Helmut Fischer*. 2014. www.helmut-fischer.com (πρόσβαση 6 23, 2014).
- Fischer-Cripps, A. C. «Factors Affecting Nanoindentation Data.» Στο *Introduction to Contact Mechanics*, του/της A. C. Fischer-Cripps, 77-104. New York: Springer, 2000.
- Foldvari, M. *Design, fabrication and characterization of drug-delivery systems and biomolecular devices*. 2012. <https://uwaterloo.ca/foldvari-group/research-program/drug-delivery> (πρόσβαση 6 7, 2014).
- Gauthier, C., A.-L. Durier, C. Fond, and R. Schirrer. "Scratching of a coated polymer and mechanical analysis of a scratch resistance solution." *Tribology International*, 2006: 88-98.
- Gauthier, C., and R. Schirrer. "Time and temperature dependence of the scratch properties of poly (methylmethacrylate) surfaces." *Journal of Materials Science*, 2000: 2121-2130.

- Gauthier, C., S. Lafaye, and R. Schirrer. "Elastic recovery of a scratch in a polymeric surface: experiments and analysis." *Tribology International*, 2001: 469-479.
- Ge, Zhen, and Yunjun Luo. «Synthesis and characterization of siloxane-modified two-component waterborne polyurethane.» *Progress in Organic Coatings*, 11 2013: 1522-1526.
- Genzer, J., και K. Efimenko. «Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review.» *Biofouling*, 2006: 339-360.
- Gillies, G., C.A. Prestidge, and P. Attard. "An AFM Study of the Deformation and Nanorheology of Cross-Linked PDMS Droplets." *Langmuir*, 2002: 1674-1679.
- Harris, Petter J. F. «Synthesis II: catalytic chemical vapour deposition and related methods.» Στο *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications*, του/της PETER J. F. HARRIS, 46-50. New York: Cambridge University Press, 2009.
- Iijima, Sumio. «Helical Microtubules of graphitic carbon.» *Nature*, 7 11 1991: 56-58.
- International Marine Coatings. «Hull Roughness Penalty Calculator.» *International*. 11 2004. <http://www.international-marine.com/foulingcontrol/hull-roughness.aspx>.
- International Paint Ltd. «Intersleek 700.» *International Marine*. 8 2010. <http://www.international-marine.com/Literature/Intersleek700PIC.pdf>.
- Irani, F., A. Jannesari, and S. Bastani. «Effect of fluorination of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on the surface properties of fouling-release silicone/MWCNTs coatings.» *Progress in Organic Coatings*, 2013: 375-383.
- Jardret, V., and P. Morel. "Viscoelastic effects on the scratch resistance of polymers: relationship between mechanical properties and scratch properties at various temperatures." *Progress in Organic Coatings*, 2003: 322-331.
- Jotun. *Jotun*. 2014. [www.jotun.com/ww/en/b2b/paintsandcoatings/products/sealion-resilient.aspx](http://www.jotun.com/ww/en/b2b/paintsandcoatings/products/sealion-resilient.aspx).
- Kaufman, J.D., J. Song, and C.M. Klapperich. "Nanomechanical analysis of bone tissue engineering scaffolds." *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007: 611-23.
- Kim, S., G.Y. Choi, A. Ulman, and C. Fleischer. "Effect of Chemical Functionality on Adhesion Hysteresis." *Langmuir*, 1997: 6850-6856.
- Konduru, Vinaykumar. *Static and Dynamic Contact Angle Measurement on Rough Surfaces Using Sessile Drop Profile Analysis with Application to Water Management in Low Temperature Fuel Cells*. Master Thesis, Michigan: Michigan Technological University, 2010.
- Koumoulos, E.P., P. Jagdale, I.A. Kartsonakis, M. Giorcelli, A. Tagliaferro, and C.A. Charitidis. "Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites: A Study on Mechanical Integrity Through Nanoindentation." *Polymer Composites*, 4 19, 2014.
- Lam, C.N.C., R. Wu, D. Li, M.L. Hair, and A.W. Neumann. "Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis." *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002: 169-191.
- Lancaster, J.K. *Friction and wear*. Vol. 2, chap. 14 in *Polymer Science: A Material Science Handbook*, by A.D. Jenkins (Ed.), 959-1046. Amsterdam: North Holland Publishing, 1972.
- Lau, K.K.S., et al. "Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests." *NanoLetters*, 2003: 1701-1705.
- Lejars, M., A. Margailan, and C. Bressy. "Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings." *Chem. Rev.*, 2012: 4347-4390.
- Lewis, J. A., C. Watson, and H.A. ten Hove. "Establishment of the Caribbean serpulid tubeworm *Hydroides sanctaecrucis* Kroyer [in] Morch, 1863, in Northern Australia." *Biological Invasions*, 2006: 665-671.
- Li, H., and J.J. Vlassak. "Determining the Elastic Modulus and Hardness of an Ultrathin Film on a Substrate Using Nanoindentation." *Journal of Materials Research*, 2009: 1114-1126.

- Lin, L., G. S. Blackman, and R. R. Matheson. "A new approach to characterize scratch and mar resistance of automotive coatings." *Progress in Organic Coatings*, 2000: 85-91.
- Livermore, C., and J. Voldman. *Material Property Database*. 20 2 2004. <http://www.mit.edu/~6.777/matprops/pdms.htm>.
- Ludema, K. C., and D Tabor. "The Friction and Viscoelastic Properties of Polymeric Solids." *Wear*, 1966: 329-348.
- Martinelli, E., et al. "Amphiphilic block copolymer/poly(dimethylsiloxane) (PDMS) blends and nanocomposites for improved fouling-release." *Biofouling*, 2011: 529-541.
- Mason, R., J. Emerson, and J.T. Koberstein. "Self- Adhesion Hysteresis In Polydimethylsiloxane Elastomers." *Journal of Adhesion*, 2004: 119-143.
- Noel, O., M. Brogly, G. Castelein, and J. Schultz. "In situ estimation of the chemical and mechanical contributions in local adhesion force measurement with AFM: the specific case of polymers." *European Polymer Journal*, 2004: 965-974.
- Oliver, W.C., and G.M. Pharr. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments." *Journal of Materials Research*, 1992: 1564-1583.
- Oliver, W.C., and G.M. Pharr. "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology." *Journal of Materials Research*, 2004: 3-20.
- Olsen, S. M., L. T. Pedersen, M. H. Laursen, S. Kiil, and K. Dam- Johansen. "Enzyme-based antifouling coatings: a review." *Biofouling* 23, no. 5-6 (2007): 369-83.
- Oyen, M.L. "Nanoindentation of Biological and Biomimetic Materials." *Experimental Techniques*, 2011: 73-87.
- Oyen, M.L., and Cook R.F. "A practical guide for analysis of nanoindentation data." *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2009: 396-407.
- Pelletier, H., C. Mendibide, and A. Riche. "Mechanical characterization of polymeric films using depth-sensing instrument: Correlation between viscoelastic-plastic properties and scratch resistance." *Progress in Organic Coatings*, 2008: 162-178.
- Peng, B., et al. «Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements.» *Nature Nanotechnology*, 2008: 626-631.
- Perutz, S., E.J. Kramer, J. Baney, and C.Y. Hui. "Adhesion between Hydrolyzed Surfaces of Poly(dimethylsiloxane) Networks." *Macromolecules*, 1997: 7964-7969.
- Perutz, S., E.J. Kramer, J. Baney, C.Y. Hui, and C. Cohen. "Investigation of adhesion hysteresis in poly(dimethylsiloxane) networks using the JKR technique." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1998: 2129-2139.
- Pharr, G. M., E. G. Herbert, και Y. Gao. «The Indentation Size Effect: A Critical Examination of Experimental Observations and Mechanistic Interpretations.» *Annual Review of Materials Research*, 2010: 271-292.
- Pickering, J.P., and G.J. Vancso. "Influence of tip indentation depth on the adhesive behavior of viscoelastic polydimethylsiloxane networks studied by atomic force microscopy." *Macromolecular Symposia*, 2001: 189-199.
- Pop, E., D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, και H. Dai. «Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature.» *Nano Letters*, 2006: 96-100.
- Qian, P.Y., S.C. Lau, H.U. Dahms, S. Dobretsov, and T. Harder. "Marine biofilms as mediators of colonization by marine macroorganisms: implications for antifouling and aquaculture." *Marine Biotechnology*, 2007: 399-410.
- Rath, S.K., et al. "Two component silicone modified epoxy foul release coatings: Effect of modulus, surface energy and surface restructuring on pseudobarnacle and macrofouling behavior." *Applied Surface Science*, 2010: 2440-2446.



- Reise, K., S. Gollasch, και W. J. Wolff. «Introduced marine species of the North Sea coasts.» *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 1998: 219-234.
- Sakaki, S., N. Mizoe, M. Sugimoto and Y. Musashi . «Pt-catalyzed hydrosilylation of ethylene. A theoretical study of the reaction mechanism.» *Coordination Chemistry Reviews*, 1999: 933-960 .
- Santner, E., and H. Czichos. "Tribology of Polymers." *Tribology International*, 1989: 103-109.
- Scardino, A., E. Harvey, και R. De Nys. «Testing attachment point theory: diatom attachment on microtextured polyimide bioimics.» *Biofouling*, 2006: 55-60.
- Schumacher, J.F., και συν. «Engineered antifouling microtopographies - effect of feature size, geometry, and roughness on settlement of zoospores of the green alga *Ulva*.» *Biofouling*, 2007: 55-62.
- Shen, Y. X., P. J. Wei, και J. F. Lin. «Initial and adhesive contact between a diamond indenter and polydimethylsiloxane.» *Rev. Sci. Instrum.*, 2008: 1-3.
- Shugoku Samhwa Paints. *CMP. 2* 2006. [www.supalux.com.au/downloads/CMP\\_Product\\_Manual\\_Version\\_4.pdf](http://www.supalux.com.au/downloads/CMP_Product_Manual_Version_4.pdf).
- Silberzan, P., S. Perutz, E.J. Kramer, and M.K. Chaudhury. "Study of the Self- Adhesion Hysteresis of a Siloxane Elastomer Using the JKR Method." *Langmuir*, 1994: 2466-2470.
- Skarmoutsou, A., and C. A. Charitidis. «Tribological performance of hybrid organo-silicate coatings.» *Progress in Organic Coatings*, 2014: 1037-1044.
- Skarmoutsou, A., C. A. Charitidis, A. K. Gnanappa, A. Tserepi, και E. Gogolides. «Nanomechanical and nanotribological properties of plasma nanotextured superhydrophilic and superhydrophobic polymeric surfaces.» *Nanotechnology*, 2012: 1-11.
- Skoog, D.A., F.J. Holler, και T.A. Nieman. *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*. Τόμ. 5η Μετάφραση. Αθήνα: Εκδόσεις Κωστανάκη, 2002.
- Sneddon, I.N. "The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile." *International Journal of Engineering Science*, 1965: 47 -57.
- Steinberg, P.D., R. De Nys, και S. Kjelleberg. «Chemical cues for surface colonization.» *J. Chem. Ecol.* 28, αρ. 10 (2002): 1935-1951.
- Stevens, Christine, David E. Powell, Petteri Makela, Karman, and Chris. "Fate and Effects of polydimethylsiloxane (PDMS) in Marine Environments." *Marine Pollution Bulletin*, 2001: 536-543.
- T&C Marine. *tcmarine*. 2012. <http://www.tcmarine.com.au/a/53.html>.
- Tabor, D. «Indentation Hardness and its Measurement: Some Cautionary Comments.» *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*, P.J. Blau και P.R. Lawn, 129-159. Philadelphia: ASTM, 1986.
- Tabor, D."The hardness of solids." *Review of Physics in Technology*, 1970: 145-179.
- Temam, R. «A generalized Norton-Hoff model and the Prandtl-Reuss law of plasticity.» *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 1986: 137-183.
- Townsin, R. L. «The Ship Hull Fouling Penalty.» *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 2003: 9-15.
- Vakarelski, I.U., A. Toritani, M. Nakayama, and K. Hisashitani. "Deformation and adhesion of elastomer microparticles evaluated by AFM." *Langmuir*, 2001: 4739-4745.
- VanLandingham, M.R. "Review of Instrumented Indentation." *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2003: 249-265.
- VanLandingham, M.R., J.S. Villarrubia, W.F. Guthrie, and G.F. Meyers. "Nanoindentation of Polymers: An Overview." *Macromolecular Symposia*, 2001: 15-44.

- Vast, L., et al. "Multiwalled carbon nanotubes functionalized with 7-octenyltrichlorosilane and n-octyltrichlorosilane: dispersion in Sylgard 184 silicon and Young's modulus." *J. Material Science*, 2009: 3476-3482.
- Wahl, M. «Marine epibiosis. I. Fouling and antifouling: some basic aspects.» *Marine ecology progress series*, 1989: 175-189.
- Watt, I.M. *The principles and practice of electron microscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- Wei, B. Q., R. Vajtai, και P. M. Ajayan. «Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes.» *Applied Physics Letters*, 2001: 1172-1174.
- Woods Hole Oceanographic Institution. *Marine fouling and its prevention*. MD, United States Navy Department Bureau of Ships, Annapolis: U.S. Naval Institute, 1952, 118.
- Wright, Tim. *Marine Coatings Market*. 5 2009. [http://www.coatingsworld.com/issues/2009-05/view\\_features/marine-coatings-market-2009-05-07-09-18-13/](http://www.coatingsworld.com/issues/2009-05/view_features/marine-coatings-market-2009-05-07-09-18-13/) (πρόσβαση 6 12, 2014).
- Wu, C.L., H.C. Lin, J.S. Hsu, M.C. Yip, and W. Fang. "Static and dynamic mechanical properties of polydimethylsiloxane/carbon nanotube nanocomposites." *Thin Solid Films: 4th International Conference on Technological Advances of Thin Films and Surface Coatings*, 2009: 4895-4901.
- Wu, Chung-Lin, Hsueh-Chu Lin, Jiong-Shiun Hsu, Ming-Chuen Yip, και Weileun Fang. «Static and dynamic mechanical properties of polydimethylsiloxane/carbon nanotube nanocomposites.» *Thin Solid Films*, 2009: 4895-4901 .
- Wu, Zhuangchun, et al. «Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films.» *Science*, 2004: 1273-1276.
- Yu, M.-F., O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff. «Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load.» *Science*, 28 January 2000: 637-640.
- Zobell, C.E., and E.C. Allen. «The significance of marine bacteria in the fouling of submerged surfaces.» *J. Bacteriol. Virol.*, 1935: 239-251.
- Χαριτίδης, Κ.Α. «Νανοσωλήνες Ανθρακα.» Στο *Νανοδομές και Ναυούλικά*, του Κ.Α. Χαριτίδη, 125-129. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2012.