



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΤΟΥ ABS ΜΕ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑΣ Ι. ΣΤΑΘΗ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Π. ΤΑΡΑΝΤΙΔΗ

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.



ΑΘΗΝΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2014

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΤΟΥ ABS ΜΕ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑΣ Ι. ΣΤΑΘΗ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. ΔΕΡΒΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΚΟΛΛΙΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Π. ΤΑΡΑΝΤΙΛΗ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2014

Ευχαριστίες

Θα ήθελα, αρχικά, να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κυρία Πετρούλα Ταραντίλη για την συνεχή υποστήριξη από τον καιρό εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας έως σήμερα, και την ευκαιρία που μου παρείχε ώστε να πραγματοποιήσω την πτυχιακή μου εργασία υπό την επίβλεψή της.

Ιδιαίτερος θερμά, ευχαριστώ την υποψήφια διδάκτορα Μαριάννα Τριάντου για την ανεκτίμητη βοήθειά της, την αμέριστη συμπαράσταση και υπομονή της κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς και την ψυχολογική υποστήριξη που ευγενικά μου προσέφερε σε όλη την διάρκεια της συνεργασίας μας. Επιπρόσθετα, ευχαριστώ όλα τα μέλη του εργαστηρίου τεχνολογίας πολυμερών, όπως επίσης και τον Δρ. Χημικό Μηχανικό Δημήτριο Κορρέ για την βοήθειά του κατά την εκπόνηση των πειραμάτων DSC και TGA.

Για την καθοδήγηση και βοήθειά τους κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των παρασκευασθέντων νανοσυνθέτων της παρούσας μελέτης, ευχαριστώ πολύ, πρωτίστως, τον Καθηγητή κύριο Κωνσταντίνο Δέρβο καθώς και τον Δρ. Αργυρόπουλο Θεόδωρο-Γεώργιο του εργαστηρίου ηλεκτροτεχνικών υλικών της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών ΕΜΠ.

Ευχαριστώ, επιπλέον, τον κύριο Κωνσταντίνο Δέρβο Καθηγητή ΕΜΠ και την κυρία Κωνσταντίνα Κόλλια Καθηγήτρια ΕΜΠ για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς την οικογένειά μου που στέκεται δίπλα μου σε κάθε μου επιλογή, και ειδικά, τον σύντροφό μου Καλούδη Ηλία χωρίς την συμπαράσταση του οποίου θα ήταν πιο δύσκολο να ολοκληρωθεί η συγκεκριμένη προσπάθεια.

Κωνσταντίνα Στάθη

Αθήνα 2014

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η παραγωγή νανοσυνθέτων μιγμάτων ABS/PP και ABS/PC με γραφένιο, και η μελέτη της επίδρασης του γραφενίου στην παραγωγική διαδικασία καθώς και στις ρεολογικές, θερμικές, μηχανικές και διηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερικών αυτών συστημάτων. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν μίγματα συμπολυμερούς ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου/πολυπροπυλενίου (ABS/PP) και μίγματα συμπολυμερούς ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου/πολυανθρακικού (ABS/PC) σε διαφορετικές αναλογίες με τη χρήση δικόχλιου συστήματος εκβολής. Μελετήθηκε η επίδραση της ενσωμάτωσης γραφενίου στα μίγματα ABS/PP και ABS/PC, ενώ συνδυασμένη χρήση γραφενίου και συμβατοποιητή εξετάστηκε για τα μίγματα ABS/PC. Ο συμβατοποιητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν ABS τροποποιημένο με μαλεϊκό ανυδρίτη (ABS-g-MAH).

Το πολυπροπυλένιο (PP) ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών πολυμερών και χρησιμοποιείται σε μεγάλο πεδίο εφαρμογών το οποίο διευρύνεται σημαντικά όταν αυτό αναμιγνύεται με άλλα πολυμερή. Η μεγάλη επιμήκυνση που παρουσιάζει, η υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, η υψηλή θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης, η καλή ηλεκτρική συμπεριφορά, η καλή αντίσταση σε οργανικούς διαλύτες, η ευελιξία κατά την επεξεργασία του αλλά και το χαμηλό του σχετικά κόστος, το καθιστούν ιδιαίτερα δημοφιλές. Εντούτοις, η χαμηλή αντοχή του PP στην κρούση και η υψηλή συρρίκνωση που συναντάται κατά την μορφοποίηση του, μπορούν να εξομαλυνθούν αναμιγνύοντάς το με συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (ABS). Η κάθε φάση του ABS ξεχωριστά, προσδίδει στο πολυπροπυλένιο μία διαφορετική ιδιότητα. Αναλυτικότερα, η χημική αντίσταση και η θερμική σταθερότητα ενισχύονται από τη φάση του ακρυλονιτριλίου, το βουταδιένιο προσδίδει καλύτερη αντοχή στην κρούση και σκληρότητα, ενώ το στυρένιο εξασφαλίζει ακαμψία και ευχέρεια κατά την επεξεργασία. Το PC, που επίσης μελετήθηκε, είναι ένα άμορφο και διαφανές πολυμερές που συνδυάζει σκληρότητα, αντοχή, ακαμψία και εξαιρετικές διηλεκτρικές ιδιότητες.

Νανοσύνθετα μίγματα ABS/PP και ABS/PC με γραφένιο (σε περιεκτικότητα 2 phr) σε αναλογίες: 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100 w/w, παρασκευάστηκαν σε δικόχλιο ομόστροφο σύστημα εκβολής. Ομοίως, στις ίδιες αναλογίες, με την ίδια διαδικασία προετοιμάστηκαν νανοσύνθετα μίγματα γραφενίου με ABS/PC και συμβατοποιητή (ABS-g-MAH). Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των παρασκευασθέντων μιγμάτων, κατά τον οποίο η ρεολογική συμπεριφορά παρατηρήθηκε με την μέθοδο MFI, ενώ οι θερμικές μεταπτώσεις και η θερμική συμπεριφορά με τη βοήθεια των μεθόδων DSC και TGA αντίστοιχα. Σε δοκίμια που μορφοποιήθηκαν με την τεχνική της έγχυσης, εξετάστηκε η μορφολογία με τη χρήση SEM, οι μηχανικές ιδιότητες μέσω δοκιμών εφελκυσμού και τέλος έγινε εκτίμηση των διηλεκτρικών τους ιδιοτήτων.

Από τη μελέτη των ρεολογικών χαρακτηριστικών των νανοσυνθέτων μιγμάτων ABS/PP με γραφένιο διαπιστώθηκε μείωση του δείκτη ροής τήγματος παρουσία του γραφενίου σε όλες τις αναλογίες των εξεταζομένων συστημάτων, εκτός από την περίπτωση του καθαρού ABS όπου ελάχιστα αυξάνεται. Ενδεχομένως, το γραφένιο βοηθά στο σχηματισμό πιο συμπαγών δομών με μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή, και η

παρατηρούμενη τάση αύξησης του ιξώδους των νανοσυνθέτων να εξηγείται από την παρεμπόδιση της κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων από τα νανοσωματίδια του γραφενίου καθώς και την ανάπτυξη διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ γραφενίου και πολυμερούς. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για τα μίγματα ABS/PC, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις το γραφένιο κατά την ενσωμάτωση του στα μίγματα οδήγησε σε μείωση του MFI. Η περαιτέρω προσθήκη του συμβατοποιητή δεν είχε ξεκάθαρο αποτέλεσμα στα νανοςύνθετα ABS/PC με γραφένιο. Μόνο συγκριτικά με τα παρθένα μίγματα ο συμβατοποιητής οδήγησε σε μείωση του MFI.

Εξετάζοντας τα δείγματα ABS/PP με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, συμπεραίνεται ότι η συνεχής φάση αφορά το πολυπροπυλένιο και η διεσπαρμένη το ABS, ακόμα και όταν το δεύτερο υπερισχύει σε αναλογία στο μίγμα. Διαπιστώθηκε, επίσης, ότι η δομή των νανοσυνθέτων με γραφένιο είναι περισσότερο φολιδωτή από εκείνη των αντίστοιχων μη ενισχυμένων, ενώ το μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων της φάσης του ABS είναι μεγαλύτερο στα νανοςύνθετα με γραφένιο από ότι στα μη ενισχυμένα μίγματα. Πάραυτα, η παρουσία του γραφενίου δεν κατέστη αντιληπτή γι' αυτό και προτείνεται η περαιτέρω μελέτη των νανοσυνθέτων με τη βοήθεια του TEM.

Οι μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης των μιγμάτων ABS/PP έδειξαν ότι η ενσωμάτωση του γραφενίου δεν επηρεάζει αισθητά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του SAN. Συμπεραίνεται, επίσης, ότι η παρουσία του γραφενίου δεν επηρεάζει τις θερμοκρασίες τήξης της φάσης του PP. Αξίζει, όμως, να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξήθηκε στα νανοςύνθετα μίγματα με την προσθήκη του γραφενίου, ιδίως στην περίπτωση του καθαρού πολυπροπυλενίου. Όσον αφορά την ενθαλπία τήξης των μιγμάτων ABS/PP παρατηρείται ότι η ενθαλπία τήξης αυξάνεται στο πλούσιο σε ABS μίγμα, ενώ το γραφένιο αυξάνει την ΔH_m του μίγματος 50/50. Η ενθαλπία κρυστάλλωσης είναι μεγαλύτερη στο πλούσιο σε ABS μίγμα, ενώ η προσθήκη του γραφενίου μειώνει την ΔH_c στα αντίστοιχα νανοςύνθετα.

Ανάλογες μετρήσεις DSC για τα μίγματα ABS/PC, κατέγραψαν μικρή μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του ABS με την ενσωμάτωση του γραφενίου στα μίγματα 70/30 και 30/70. Ο συμβατοποιητής που προστέθηκε δεν οδήγησε σε αξιοσημείωτες μεταβολές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του ABS. Εξετάζοντας, εντούτοις, την επίδραση του γραφενίου διαπιστώνεται ότι το γραφένιο αυξάνει λίγο τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του ABS σε σχέση με τα αντίστοιχα συμβατοποιημένα μίγματα αναφοράς. Ωστόσο, στο νανοςύνθετο μίγμα PC-γραφενίου με συμβατοποιητή, παρατηρήθηκε αρκετά μεγαλύτερη τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης η οποία και αποδίδεται στην αντίστοιχη τιμή που προέρχεται από τη φάση ABS του συμβατοποιητή. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του PC αυξάνεται με την ενσωμάτωση του γραφενίου στο μίγμα 50/50 αλλά και στο καθαρό PC. Η προσθήκη του συμβατοποιητή στα εξεταζόμενα μίγματα οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του PC στα μίγματα 50/50 και 30/70, σε σχέση με τα αντίστοιχα μίγματα αναφοράς, ενώ τα νανοςύνθετά τους με γραφένιο δεν παρουσιάζουν αισθητή διαφοροποίηση στις τιμές της μετάπτωσης αυτής.

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση των μιγμάτων ABS/PP έδειξε ότι τα μίγματα υψηλής περιεκτικότητας σε PP (50/50 και 70/30 ABS/PP), εμφανίζουν αισθητή βελτίωση στην τιμή της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, η οποία ξεπερνά και αυτή του καθαρού PP. Η προσθήκη του γραφενίου προκαλεί αξιοσημείωτες αλλαγές μόνο στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου, αυξάνοντας αισθητά τις θερμοκρασίες έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Το υπόλειμμα καύσης τείνει να αυξηθεί παρουσία του γραφενίου. Για τα μίγματα ABS/PC, διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης μειώνεται σημαντικά όταν προστίθεται το γραφένιο, ιδίως όταν στο νανοςύνθετο προστίθεται και ο συμβατοποιητής. Παρόμοια συμπεριφορά ακολούθησε και η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Το υπόλειμμα καύσης των μιγμάτων ABS/PC αυξάνει με την αύξηση της αναλογίας του PC στο μίγμα. Παρόμοια τάση ακολουθεί το υπόλειμμα και με την ενσωμάτωση του γραφενίου, εκτός από την περίπτωση του καθαρού PC. Ωστόσο, μείωση του υπολείμματος παρατηρήθηκε στα νανοςύνθετα με συμβατοποιητή. Εξετάζοντας την επιρροή του γραφενίου μόνο στα συμβατοποιημένα μίγματα παρατηρείται ότι το γραφένιο μειώνει τις θερμοκρασίες έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, ενώ αυξάνει σε μικρό βαθμό το υπόλειμμα σε σχέση με τα συμβατοποιημένα μίγματα χωρίς γραφένιο.

Ο έλεγχος των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων ABS/PP με γραφένιο, έδειξε ότι αύξηση στην αντοχή τους σε εφελκυσμό επέδειξαν τα νανοςύνθετα των καθαρών ABS και PP, με την πιο σημαντική να εντοπίζεται στο πολυπροπυλένιο. Διαπιστώθηκε, επιπλέον, ότι η ενσωμάτωση του γραφενίου βελτιώνει αισθητά το μέτρο ελαστικότητας των αντίστοιχων νανοσυνθέτων, ενώ προκαλεί μείωση της παραμόρφωσής τους ιδίως στην περίπτωση των νανοσυνθέτων ABS και PP. Η δοκιμή σε εφελκυσμό των νανοσυνθέτων ABS/PC, έδειξε ότι όσο αυξάνεται η αναλογία του PC αυξάνεται και η αντοχή σε εφελκυσμό. Η ενσωμάτωση του γραφενίου οδήγησε σε μικρή μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό, αύξησε το μέτρο ελαστικότητας στα πλούσια σε PC μίγματα, ενώ στο νανοςύνθετο 70/30 φάνηκε να το μειώνει αισθητά. Τέλος, η παραμόρφωση στη θραύση αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του PC στα μίγματα. Ωστόσο δεν είναι σαφής η περαιτέρω επίδραση του γραφενίου στο μέγεθος αυτό για τα νανοςύνθετα ABS/PC, καθώς επέρχεται μικρή μείωση της παραμόρφωσης στα νανοςύνθετα 70/30 και 30/70, ενώ στο μίγμα 50/50 η παραμόρφωση αυξάνεται σημαντικά.

Από την εξέταση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων που πραγματοποιήθηκε στα μίγματα ABS, ABS/PP 50/50 και PP καθώς και στα αντίστοιχα νανοςύνθετα με γραφένιο, παρατηρήθηκε όπως ήταν αναμενόμενο ότι η διηλεκτρική σταθερά του ABS είναι πολύ μεγαλύτερη του PP. Η ενσωμάτωση του γραφενίου στα νανοςύνθετα προκάλεσε αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς, κυρίως στην περίπτωση του PP. Η εφαπτομένη απωλειών των νανοσυνθέτων μιγμάτων φάνηκε να είναι μικρότερη εκτός της περίπτωσης του ABS όπου προκλήθηκε αύξηση της $\tan\delta$. Εντούτοις, η παρουσία του γραφενίου δεν προκάλεσε ιδιαίτερες μεταβολές στην εφαπτομένη απωλειών συναρτήσει της συχνότητας. Ωστόσο, μετά τα 10^7 Hz, η εφαπτομένη απωλειών σχεδόν μηδενίζεται. Οι τελικές τιμές αγωγιμότητας των νανοσυνθέτων μιγμάτων ήταν λίγο μεγαλύτερες από εκείνες των μη ενισχυμένων.

Συνοψίζοντας, η ενσωμάτωση του γραφενίου σε μίγματα του ABS με πολυανθρακικό (PC) και πολυπροπυλένιο (PP), παρατηρήθηκε ότι αυξάνει το ιξώδες των αντίστοιχων συστημάτων, ιδίως στην περίπτωση των μιγμάτων με PC. Η δοκιμή TGA σε αδρανή ατμόσφαιρα, έδειξε υποβάθμιση της θερμικής σταθερότητας των μιγμάτων ABS/PC, σε αντίθεση με την αναβάθμιση που παρατηρήθηκε για το PP και η οποία μεταφέρεται στα αντίστοιχα μίγματά του με το ABS. Από τα αποτελέσματα της δοκιμής σε εφελκυσμό, προέκυψε ότι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων γραφενίου, ενώ δεν επιφέρει αισθητή βελτίωση στα μίγματα ABS/PC, αναβαθμίζει σημαντικά την συμπεριφορά του PP, καθώς και το μέτρο ελαστικότητας όλων των μιγμάτων του με το ABS. Συνεπώς, από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας διαπιστώνεται ότι οι νανοδομές γραφενίου αποτελούν ένα αποτελεσματικό μέσο ενίσχυσης του PP καθώς και των μιγμάτων του με το ABS.

Abstract

The purpose of this thesis is to produce ABS/PP and ABS/PC graphene nanocomposites and study the effect of graphene on the rheological, thermal, mechanical and dielectric properties of these polymer systems. More specifically, copolymer blends of acrylonitrile-butadiene-styrene/polypropylene (ABS/PP) and mixtures of acrylonitrile-butadiene-styrene/polycarbonate (ABS/PC) with different compositions were prepared using a twin-screw extruder system. The effect of the incorporation of graphene mixtures ABS/PP and ABS/PC was examined, as well as the combined use of graphene and compatibilizer for ABS/PC blends. The used compatibilizer was ABS modified with maleic anhydride (ABS-g-MAH).

Polypropylene (PP) belongs to the class of the thermoplastics and finds a wide range of applications, which expand when mixing PP with other polymers. The high elongation that PP exhibits, high tensile strength, high heat distortion temperature, good electrical properties, excellent resistance to organic solvents, flexibility during processing and its low cost, make it especially popular. However, the low impact strength of PP and high shrinkage that occurs during formatting can be normalized by mixing PP with acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS). Each of the three monomers consisting ABS, impart to PP a different property. In more detail, chemical resistance and thermal stability are enhanced by acrylonitrile, better impact resistance and hardness are provided by butadiene, while styrene ensures rigidity and ease during processing. PC which also examined is an amorphous, transparent polymer that combines hardness, strength, stiffness and excellent dielectric properties.

ABS/PP and ABS/PC graphene nanocomposites mixtures (with graphene at a concentration of 2% by weight) and at compositions 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100 w/w), were prepared in a twin screw extruder system. Similarly, in the same ratios and by the same process, ABS/PC graphene nanocomposites blends with compatibilizer ABS-g-MAH were, also, produced. Characterization of the prepared mixtures was followed, in which rheological behavior was observed by MFI method, while thermal transitions and thermal stability by means of DSC and TGA methods respectively. In specimens prepared by injection moulding technique, morphology and microstructure of nanocomposites were tested by SEM method, mechanical properties were examined by tensile tests and the study of their electric behavior was performed by dielectric measurements.

From the study of rheological characteristics of graphene nanocomposites mixtures ABS/PP it was found a decrease of melt flow index in the presence of graphene in all composition mixtures, except in the case of net ABS where MFI was slightly increased. Possibly, graphene helps in the formation of a more compact structure with higher resistance to flow, and the observed increasing trend of nanocomposites viscosity can be explained by the inhibition of polymeric chains movement from graphene nanoparticles and the development of interfacial interactions between graphene and polymer matrix. Similar results were obtained for mixtures of ABS/PC, since in general, graphene by its integrating into the mixtures led to a decrease in MFI, except for ABS once again. The

further addition of compatibilizer for ABS/PC graphene nanocomposites did not result in clear conclusions, since compatibilizer reduced MFI only compared to pristine mixtures.

Examining ABS/PP specimens by scanning electron microscopy, it was concluded that the continuous (constant) phase concerns polypropylene and the dispersed phase involves ABS, even when the second one prevails. It was, also, found that graphene nanocomposites structure is more lamellar than their respective referenced ones, whereas the particle size of the dispersed ABS phase is higher in graphene nanocomposites than in unstimulated (unreinforced) mixtures. However, presence of graphene has not been perceived. For this reason, it is proposed further study of nanocomposites mixtures by TEM method.

Differential scanning calorimetry measurements of ABS/PP mixtures, showed that the incorporation of graphene did not significantly affect the glass transition temperature of the phase of SAN. It was, also, concluded that the presence of graphene does not affect the melting temperatures of the phase of PP. However, it should be noted that crystallization temperature was increased for nanocomposites blends with the addition of graphene, especially in the case of pristine polypropylene. As regards the enthalpy of melting for mixtures ABS/PP, it is observed that enthalpy of melting is increased in ABS-rich blend, while graphene increases the enthalpy of melting for mixture 50/50. Enthalpy of crystallization is higher in rich ABS blend, while addition of graphene reduces ΔH_c of the corresponding nanocomposites. Analogous DSC measurements for ABS/PC mixtures, recorded a slight decrease of glass transition temperature of the phase of ABS by integrating graphene to 70/30 and 30/70 blends. The addition of the compatibilizer resulted in no appreciable changes in the glass transition of the ABS phase. Examining, however, the effect of graphene, it was found that graphene increases the glass transition temperature of ABS, compared to the compatibilized referenced blends. However, it was observed that the compatibilized graphene/PC nanocomposite had sufficiently higher glass transition temperature, which is attributed to the corresponding value that derives from the compatibilizer's phase. PC's phase glass transition temperature is reduced by the incorporation of graphene, especially in 50/50 blend as well as in pure PC. Further addition of compatibilizer, leads to an increase of glass transition of PC in 50/50 and 30/70 mixtures in comparison with respective referenced blends, while in graphene nanocomposites glass transition temperature does not exhibit significant diversification at this transition's values.

Thermogravimetric analysis of ABS/PP mixtures revealed that blends with high concentration of PP (50/50 και 70/30 ABS/PP), displayed obvious improvement at maximum rate degradation temperature value, which surpasses that one of pure PP. The addition of graphene causes notable changes only in the case of polypropylene, increasing significantly onset and maximum rate of degradation temperatures (T_{onset} and T_{peak}). Additionally, residue tends to increase presence of graphene. For ABS/PC blends, it was found that onset temperature of degradation is significantly reduced when graphene was added, particularly when compatibilizer is also added to nanocomposite. Similar behavior was followed by the maximum degradation rate temperature. Residue

of ABS/PC blends increases by increasing the PC ratio at the mixture. Residue followed similar trend by integrating graphene, except in the case of pure PC. However, reduction of residue was observed in compatibilized nanocomposites. Furthermore, examining the influence of graphene only on compatibilized blends, follows that graphene reduces T_{onset} and T_{peak} , while slightly increases residue in comparison with compatibilized blends without graphene.

The control of the mechanical properties of graphene ABS/PP nanocomposites, showed that increased tensile strength demonstrated by ABS and PP nanocomposites, with the most important one to be localized in polypropylene. It was, moreover, found that the incorporation of graphene improves the Young's modulus of the corresponding nanocomposites, whereas causes reduction of elongation at break on them, especially at ABS and PP nanocomposites. Tensile tests of ABS/PC nanocomposites led to the conclusion that increasing PC ratio tensile strength increases too. The incorporation of graphene resulted in a small decrease of tensile strength, increase of elastic modulus to mixtures with high concentration of PC, while for the 70/30 nanocomposite modulus seemed to significantly decrease. Finally, elongation at break increases by increasing the amount of PC in the mixtures. However, it is unclear how graphene further affects elongation at ABS/PC nanocomposites, since occurs slight decrease of elongation in 70/30 and 30/70 nanocomposites and considerable increase of it in 50/50 blend.

The examination of the dielectric properties which carried out for ABS, ABS/PP 50/50 and PP blends, as well as for the corresponding graphene nanocomposites, led to the expected conclusion that dielectric constant of ABS is much higher than the respective one of PP. The incorporation of graphene onto nanocomposites caused an increase in the dielectric constant, especially in the case of PP. The loss tangent ($\tan\delta$) of nanocomposites blends appeared to be lower, except for ABS where an increase of $\tan\delta$ was occurred. Nevertheless, graphene did not cause specific changes in $\tan\delta$ as a function with frequency, whereas the final conductivity values of nanocomposites were slightly higher than those ones of unreinforced samples.

In conclusion, the integration of graphene into ABS blends with polycarbonate (PC) and polypropylene (PP), was observed to increase the viscosity of the respective systems, especially in the case of mixtures with PC. TGA tests under an inert atmosphere, showed downgrading of the thermal stability for ABS/PC blends, unlike upgrading observed for PP and which is transported to the corresponding mixtures with ABS. From tensile tests results, appears that the incorporation of graphene nanoparticles, although it had no significant improvement in ABS/PC blends, considerably enhances behavior of PP and the Young's modulus of all its mixtures with ABS. Therefore, from the results of this study is established that graphene nanostructures constitute an effective enhancing agent of PP and its mixtures with ABS.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Πολυμερικά μίγματα ABS/PP ΚΑΙ ABS/PC	13
1.1 Πολυπροπυλένιο (PP)	13
1.2 Συμπολυμερές Ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (ABS).....	16
1.3 Πολυανθρακικά (PC)	17
1.4 Μίγματα πολυμερών	20
1.4.1 Εισαγωγή.....	20
1.4.2 Μέθοδοι παρασκευής μιγμάτων.....	21
1.4.3 Ανάμιξη τήγματος.....	21
1.4.4 Είδη πολυμερικών μιγμάτων.....	22
1.4.5 Πλήρως αναμίξιμα πολυμερή.....	22
1.4.6 Μερικώς αναμίξιμα πολυμερή	23
1.4.7 Μη αναμίξιμα μίγματα	24
1.4.8 Συμβατά πολυμερή.....	24
1.4.9 Μη συμβατά πολυμερή	25
1.4.10 Συμβατοποίηση μιγμάτων	26
1.5 Γραφίτης.....	27
1.5.1 Ο συνθετικός γραφίτης.....	28
1.6 Γραφένιο	28
1.6.1 Εισαγωγή.....	28
1.6.2 Η ηλεκτρονιακή δομή	29
1.7 Σύνθεση γραφενίου	31
1.7.1 Μηχανική αποφλοιώση	31
1.7.2 Θερμική διάσπαση SiC	32
1.7.3 Χημική εναπόθεση ατμών.....	33
1.7.4 Εναπόθεση μέσω μοριακής ακτίνας (δέσμης).....	35
1.7.5 Κατά μήκος τομή του τοιχώματος των νανοσωλήνων άνθρακα.....	36
1.7.6 Πυρόλυση Νατρίου-Αιθανόλης.....	36
1.7.7 Άλλες μέθοδοι	36
1.8 Το οξείδιο του γραφενίου.....	36
1.8.1 Η χημική σύνθεση υγρής φάσης	37
1.8.2 Τροποποίηση – εισαγωγή ομάδων με πλάσμα.....	40
1.9 Επιφανειακή τροποποίηση γραφενίου	40
1.9.1 Χημική τροποποίηση γραφενίου	41

1.9.2 Ηλεκτροχημική τροποποίηση γραφενίου	43
1.9.3 π-π αλληλεπίδραση.....	43
1.10 Εφαρμογές γραφενίου	43
1.11 Νανοσύνθετα πολυμερών με γραφένιο	44
1.11.1 Εισαγωγή.....	44
1.11.2 Μέθοδοι παρασκευής νανοσυνθέτων πολυμερών με γραφένιο	47
1.12 Σύνθετα μιγμάτων ABS/PP με σωματίδια γραφενίου.....	48
1.12.1 Μίγματα ABS/PP	48
1.12.2 Νανοσύνθετα μιγμάτων ABS/PP	50
1.12.3 Νανοσύνθετα ABS με σωματίδια γραφενίου	50
1.12.4 Νανοσύνθετα PP με σωματίδια γραφενίου	52
1.13 Σύνθετα μιγμάτων ABS/PC με σωματίδια γραφενίου	57
1.13.1 Νανοσύνθετα μιγμάτων και συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC	57
1.13.2 Νανοσύνθετα PC με σωματίδια γραφενίου.....	60
1.14 Βιβλιογραφία.....	63
Κεφάλαιο 2 : Πειραματική Μεθοδολογία	69
2.1 Εισαγωγή.....	69
2.2 Πρώτες ύλες	70
2.2.1 ABS	70
2.2.2 PP	70
2.2.3 PC.....	71
2.2.4 ABS-g-MAH	71
2.2.5 Γραφένιο.....	72
2.3 Πειραματικές διατάξεις.....	72
2.3.1 Δικόχλιο σύστημα εκβολής.....	72
2.3.2 Κοκκοποιητής	77
2.3.3 Μηχανή Έγχυσης	78
2.3.4 Υδραυλική πρέσα.....	84
2.3.7 Δείκτης Ροής Τήγματος (MFI).....	85
2.3.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	87
2.3.5 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	88
2.3.6 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA).....	91
2.3.9 Δοκιμή σε Εφελκυσμό	92
2.3.10 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία	95
2.4 Βιβλιογραφία.....	100

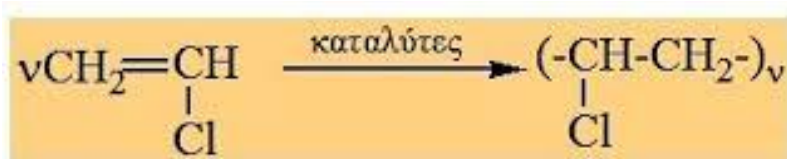
Κεφάλαιο 3: Χαρακτηρισμός νανοσυνθέτων μιγμάτων γραφενίου ABS/PP	101
3.1 Μελέτη εκβολής μέσω διαγραμμάτων ροπών στρέψης και πίεσης	101
3.2 Δείκτης ροής τήγματος (MFI)	106
3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	107
3.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	111
3.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)	115
3.6 Εφελκυσμός.....	119
3.7 Διηλεκτρική φασματοσκοπία	125
Κεφάλαιο 4 : Χαρακτηρισμός νανοσυνθέτων μιγμάτων γραφενίου ABS/PC και συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC/ABS-g-MAH	128
4.1 Μελέτη εκβολής μέσω διαγραμμάτων ροπών στρέψης και πίεσης	128
4.1.1 Νανοσύνθετα μιγμάτων ABS/PC με γραφένιο	128
4.1.2 Νανοσύνθετα μιγμάτων ABS/PC με γραφένιο και συμβατοποιητή ABS-g-MAH..	133
4.2 Δείκτης ροής τήγματος (MFI)	139
4.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	140
4.4 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)	144
4.5 Εφελκυσμός.....	151
Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα.....	155

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Πολυμερικά μίγματα ABS/PP ΚΑΙ ABS/PC

1.1 Πολυπροπυλένιο (PP)

Το πολυπροπυλένιο είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές που χρησιμοποιείται σε μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών καθώς έχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως η υψηλή αντοχή στην επιμήκυνση, υψηλή θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης, καλή επεξεργασιμότητα, καλή χημική αντίσταση και χαμηλό κόστος.

Στα σημαντικά του, ωστόσο, μειονεκτήματα συμπεριλαμβάνονται οι κακές όλκιμες ιδιότητες, η χαμηλή αντοχή σε κρούση και η σημαντική συρρίκνωση που παρατηρείται κατά την τελική μορφοποίηση με ψύξη. Για την βελτίωση αυτών των ιδιοτήτων, το PP αναμιγνύεται συχνά με ελαστικά πολυμερή, όπως το ABS. Επειδή, όμως, το μίγμα ABS/PP είναι μη συμβατό και παρουσιάζει κακές μηχανικές ιδιότητες, γίνεται χρήση συμβατοποιητών (Hyung Gon Lee, 2008).



Σχήμα 1.1 : Χημική δομή πολυπροπυλενίου (e-books.gr)

Μέχρι το 1954 η παραγωγή πλαστικών από πολυολεφίνες είχε μικρή εμπορική επιτυχία. Το 1955 ο ερευνητής Giulio Natta – ο οποίος μοιράστηκε το 1963 το Νόμπελ Χημείας με τον Karl Ziegler - ανακοίνωσε την παρασκευή του ισοτακτικού πολυπροπυλενίου και το 1957 ξεκίνησε η εμπορική του παραγωγή. Το ατακτικό πολυπροπυλένιο ανακαλύφθηκε το 1950 από τον Fontana.

Το πολυπροπυλένιο παράγεται από τον πολυμερισμό του προπυλενίου κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίες και πίεσης παρουσία οργανομεταλλικών καταλυτών Ziegler-Natta. Ανάλογα με το καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιείται παράγεται το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (i-PP), το συνδυοτακτικό πολυπροπυλένιο (syn-PP) και το ατακτικό πολυπροπυλένιο (a-PP). Στο ισοτακτικό όλες οι μεθυλοομάδες βρίσκονται από την ίδια πλευρά του επιπέδου της κύριας ανθρακικής αλυσίδας του πολυμερούς, γεγονός που το κάνει ικανό να κρυσταλλώνεται εύκολα. Η κρυσταλλική φύση του ισοτακτικού, του δίνει αντοχή στους διαλύτες και τη θέρμανση. Η πρόσφατη εξέλιξη της τεχνολογίας στον τομέα των καταλυτών, ελαχιστοποίησε το σχηματισμό ατακτικού πολυπροπυλενίου και εξάλειψε το στάδιο απομάκρυνσής του από το πολύτιμο ισοτακτικό πολυπροπυλένιο. Το εμπορικό PP είναι κατά κύριο λόγο

ισοτακτικό (90-95%), με μέσο μοριακό βάρος σε αριθμό 40000-60000 με δείκτη διασποράς 6-12. Το ομοπολυμερές PP αποτελείται συνήθως από ένα μίγμα άμορφου και κρυσταλλικού υλικού σε αναλογία 50:50 με πυκνότητα 0.85 και 0.94 αντίστοιχα. Κατ' επέκταση η πυκνότητα του εμπορικού PP είναι γύρω στο 0.90 πάντα μικρότερη του νερού, με αποτέλεσμα τα σχοινιά πολυπροπυλενίου να επιπλέουν στη θάλασσα.

Το ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο (PP-H) έχει πολλές ομοιότητες με το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας αλλά και διαφορές όπως μεγαλύτερο σημείο τήξης, σκληρότητα και αντοχή σε εφελκυσμό, ενώ παρουσιάζει χαμηλότερη αντοχή στην κρούση και υψηλότερο κόστος. Στους 0°C γίνεται εύθραυστο γι' αυτό και χρησιμοποιούνται τα συμπολυμερή του με 5-15% συστάδες αιθυλενίου στη μακρομοριακή αλυσίδα. Με το συμπολυμερισμό η κρυσταλλικότητα μειώνεται αισθητά και κατ' επέκταση και το σημείο τήξης, ενώ όταν το ποσοστό του συμπολυμεριζόμενου αιθυλενίου ξεπεράσει το 15% αναφερόμαστε πλέον στο ελαστομερές αιθυλενίου-προπυλενίου (EPR)

Το PP παρουσιάζει πολύ καλή αντοχή στους διαλύτες και υψηλή ηλεκτρική αντίσταση. Η παρουσία, ωστόσο, του τριτοταγούς υδρογόνου σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα το κάνει ευαίσθητο στην οξειδωτική αποικοδόμηση. Είναι συνήθως αδιαφανές, αλλά με τη μορφή διαξονικά προσανατολισμένων φιλμ (BOPP) γίνεται διαφανές με πολλές εφαρμογές. Το μονοαξονικά προσανατολισμένο φιλμ (UOPA) σχίζεται εύκολα κατά την κατεύθυνση του προσανατολισμού με αποτέλεσμα την παραγωγή ταινιών (sellotape) ή νήματα. Τα αντικείμενα PP που παράγονται, με την διαδικασία της έγχυσης, αντέχουν μέχρι τους 140°C (αποστείρωση) γι' αυτό και χρησιμοποιούνται σε διάφορες ιατρικές εφαρμογές.

Στα «Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε.» στη Θεσσαλονίκη παράγεται ισοτακτικό (96%) πολυπροπυλένιο με την χρήση καταλυτών Ziegler-Natta. Η ετήσια παραγωγή φτάνει τους 200000 τόνους και η εμπορική ονομασία του προϊόντος είναι Ecolen.

Το πολυπροπυλένιο έχει παραπλήσιες φυσικές ιδιότητες με το HDPE, αλλά οι διαφορές που παρουσιάζουν αφορούν στα σημεία που ακολουθούν :

- Το PP έχει πυκνότητα 0.90, ενώ το πολυαιθυλένιο από 0.941 έως 0.965
- Το PP έχει μεγαλύτερο χρόνο χρησιμοποίησης
- Το PP είναι πιο σκληρό, πιο δύσκαμπτο και με υψηλότερο σημείο θραύσης
- Το PP είναι πιο ανθεκτικό στην περιβαλλοντική ρηγμάτωση τάσεων

Τα δύο υλικά έχουν παρόμοιες ηλεκτρικές και χημικές ιδιότητες, ωστόσο το πολυπροπυλένιο είναι πιο ευαίσθητο στην οξείδωση και στο φως και διασπάται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες του πολυπροπυλενίου δίνονται στον παρακάτω πίνακα 1.1

Πίνακας 1.1 : Χαρακτηριστικές ιδιότητες του πολυπροπυλενίου

Ιδιότητα	Πολυπροπυλένιο
Ικανότητα μορφοποίησης σε καλούπι	Εξαιρετική
Πυκνότητα (g/cm ³)	0.902–0.906
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	31–38
Αντοχή σε συμπίεση (MPa)	38–35
Αντοχή σε κρούση (Jzod/J/mm)	0.025–0.1
Σκληρότητα, Rockwell	R85–R110
Θερμική διαστολή (10 ⁻⁴ /°C)	14.7-25.9
Αντοχή σε θέρμανση (°C)	110-150
Διηλεκτρική ισχύς (V/mm)	20000-26000
Διηλεκτρική σταθερά (60Hz)	2.2-2.6
Απορρόφηση νερού (% , 24h)	0.01
Ταχύτητα καύσης	Αργή
Αντοχή στο φως	Απαιτείται σταθεροποίηση
Αντοχή στα οξέα	Πολύ καλή
Αντοχή στα αλκάλια	Πολύ καλή
Αντοχή στους υδρογονάνθρακες	Μέτρια
Αντοχή στις αλκοόλες	Πολύ καλή
Διαφάνεια	Διαυγές προς αδιαφανές

Τα πλεονεκτήματα του πολυπροπυλενίου είναι τα εξής :

- Μπορεί να μορφοποιηθεί με όλες τις θερμοπλαστικές μεθόδους
- Έχει χαμηλό συντελεστή τριβής
- Παρουσιάζει εξαιρετική ηλεκτρική μόνωση
- Έχει καλή αντοχή σε κόπωση
- Εξαιρετική αντοχή στην υγρασία
- Αντέχει στην τριβή
- Διατίθεται σε καλή ποιότητα
- Η θερμοκρασία χρησιμοποίησής του είναι μέχρι τους 125°C
- Έχει πολύ καλή χημική αντοχή
- Εξαιρετική αντοχή σε κάμψη
- Καλή αντοχή στην κρούση

Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει, ωστόσο, είναι τα παρακάτω:

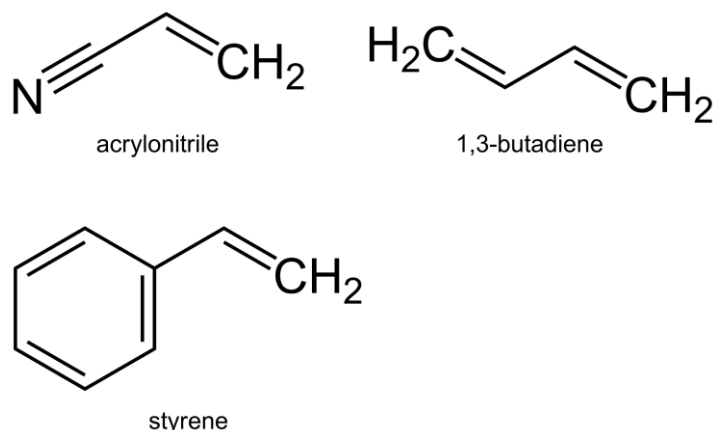
- Διασπάται από την υπεριώδη ακτινοβολία
- Παρουσιάζει μικρή αντοχή στην γήρανση με την πάροδο του χρόνου (weatherability)
- Είναι εύφλεκτο (αν και διατίθενται στην κυκλοφορία και άφλεκτες ποιότητες)
- Προσβάλλεται από χλωριωμένους και αρωματικούς διαλύτες

- Κολλάει δύσκολα με άλλα υποστρώματα
- Υφίσταται οξειδωτική διάσπαση καταλυόμενη από διάφορα μέταλλα

Οι χρήσεις του πολυπροπυλενίου είναι ανταγωνιστικές αυτών του πολυαιθυλενίου, καθώς όπως προαναφέρθηκε πλεονεκτεί στο γεγονός ότι έχει υψηλότερη θερμοκρασία χρησιμοποίησης. Οι εφαρμογές στις οποίες συναντάται είναι, συνήθως, ιατρικά εξαρτήματα που δύναται να αποστειρωθούν, δοχεία και οικιακά σκεύη, δίσκοι φαγητού για φούρνους μικροκυμάτων, είδη εξοχής, εξαρτήματα πλυντηρίων πιάτων και εσωτερικά τμήματα αυτοκινήτων. Αξιοσημείωτη είναι η χρήση του πολυπροπυλενίου με τη μορφή ινών επειδή βάφεται εύκολα, είναι φθηνό και ανθεκτικό σε φθορά και χημικά. Μερικές ίνες βρίσκουν αυξανόμενη εφαρμογή σε υφάσματα και σε ταπέτα εξωτερικού χώρου ή αυτοκινήτων. Τα φιλμ (προσανατολισμένα και μη) είναι η επόμενη χρήση του στην εύκαμπτη και δύσκαμπτη συσκευασία. Τα εύκαμπτα φιλμ προπυλενίου πλεονεκτούν συγκριτικά με το σελοφάν και το χαρτί, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται για την συσκευασία τροφίμων και ειδών ζαχαροπλαστικής, καπνού και ενδυμάτων. Τα δύσκαμπτα φύλλα χρησιμοποιούνται σε επαναχρησιμοποιούμενα στοιβαζόμενα καφάσια που βοηθούν στην εύκολη αποθήκευση και μεταφορά προϊόντων. Δοχεία πολυπροπυλενίου με λεπτό τοίχωμα συνηθίζονται, πλέον, στην συσκευασία γιαουρτιού, ενώ δοχεία από PP συναντώνται και στη συσκευασία αρτυμάτων, απορρυπαντικών και ειδών προσωπικής υγιεινής. (Καραγιαννίδης 2009)

1.2 Συμπολυμερές Ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (ABS)

Το ABS είναι ένα πολύ ισχυρό συμπολυμερές και από τα πιο διαδεδομένα με ελαστομερές πολυμερή (Kum 2007). Επιδεικνύει χαμηλή αντοχή στην επιμήκυνση αλλά η αντοχή του σε κρούση είναι υψηλή (Patel, 2000). Οι καλές μηχανικές του ιδιότητες και η υψηλή χημική του αντίσταση το καθιστούν δημοφιλές στον τομέα των θερμοπλαστικών. Ωστόσο, παρουσιάζονται κάποιες δυσκολίες στη μορφοποίησή του που σχετίζονται με τη ρεολογική του συμπεριφορά (Xiang-fang 2009).



Σχήμα 1.2 : Χημική δομή του ABS

Το ABS παράγεται από τον πολυμερισμό στυρενίου, ακρυλονιτριλίου και πολυβουταδιενίου. Οι αναλογίες κυμαίνονται μεταξύ 15-30% για το ακρυλονιτρίλιο, 5-

30% για το βουταδιένιο και 40-60% για το στυρένιο. Κάθε συστατικό επηρεάζει το σύνολο των ιδιοτήτων στο συμπολυμερές. Χημική αντοχή και θερμική σταθερότητα προσδίδεται από το ακρυλονιτρίλιο. Το βουταδιένιο προσφέρει αντοχή και ισχύ σε κρούση, καθώς και ελαστικότητα ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ το στυρένιο δίνει δυσκαμψία, ικανότητα για μορφοποίηση και μια λεία και αδιαπέραστη επιφάνεια. Το ABS μπορεί να χρησιμοποιηθεί από 25°C έως 60°C.

Τα συμπολυμερή ABS αποτελούν ένα διφασικό σύστημα. Μία ελαστομερής φάση, προερχόμενη από το βουταδιένιο, είναι διεσπαρμένη μέσα σε μία συνεχή φάση αποτελούμενη από το συμπολυμερές SAN. Ουσιαστικά, μικρές ποσότητες στυρενίου και ακρυλονιτρίλιου συμπολυμερίζονται και εμβολιάζονται πάνω στα μακρομόρια του πολυβουταδιενίου. Κατά συνέπεια, το δύσκαμπτο SAN και το ελαστομερές πολυβουταδιένιο συμβατοποιούνται, ενώ η συμβατοποίησή τους αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως η πρώτη επιτυχής δημιουργία πολυμερικού κράματος.

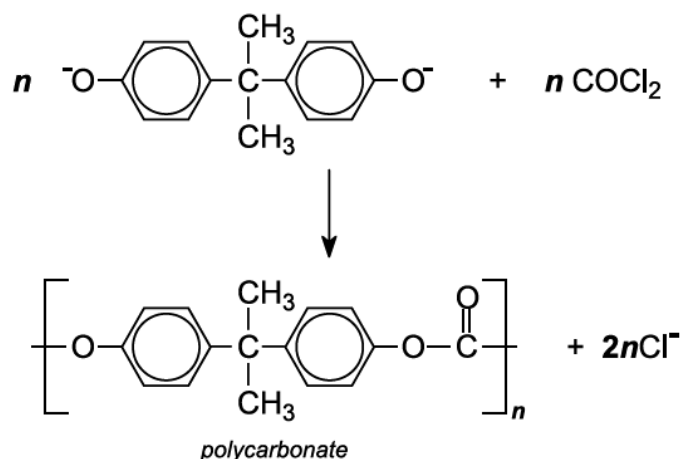
Τα ABS παρουσιάζει ανθεκτικότητα σε υδατικά διαλύματα οξέων, πυκνό υδροχλωρικό και φωσφορικό οξύ, αλκάλια, αλκοόλες και ζωικά, φυτικά και ορυκτά έλαια. Ωστόσο, διογκώνεται από το οξικό οξύ, τον τετραχλωράνθρακα και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ενώ προσβάλλεται από το πυκνό θειικό και το νιτρικό οξύ. Τα συμπολυμερή ABS είναι, επίσης, διαλυτά σε εστέρες, κετόνες, αιθυλενοχλωρίδιο και ακετόνη. Η ανθεκτικότητα του ABS στις περιβαλλοντικές συνθήκες εξαρτάται από την περιεκτικότητά του σε πολυβουταδιένιο, γι' αυτό προσθέτονται και αντιοξειδωτικά για την προστασία του. Το κόστος παραγωγής του είναι περίπου διπλάσιο από εκείνο του πολυστυρενίου, υπερτερεί όμως αυτού όσον αφορά στη σκληρότητα, τη γυαλάδα, την αντοχή και τις ηλεκτρομονωτικές ιδιότητες (Καραγιαννίδης, 2009).

1.3 Πολυανθρακικά (PC)

Οι πολυ(ανθρακικοί εστέρες) ή πολυανθρακικές ρητίνες (PC) είναι γραμμικοί άμορφοι πολυεστέρες του ανθρακικού οξέος με διάφορες δισφαινόλες.

Το PC είναι ένα πολυμερές άμορφο και διαφανές. Οι πολυανθρακικές ρητίνες (PC) συνδυάζουν σκληρότητα, οπτική διαφάνεια, αντοχή και ακαμψία. Οι ηλεκτρικές και διηλεκτρικές τους ιδιότητες είναι, επίσης, εξαιρετικές. Επειδή το PC είναι ένα από τα πιο διάφανα πολυμερή, έχει την δυνατότητα να διαμορφωθεί σε διάφορα χρώματα ευρείας κλίμακας χαρίζοντας την υψηλότερη αισθητική στο σύνολο των μηχανικών πολυμερών. Παρουσιάζει, επίσης, υψηλή διαστατική σταθερότητα, καθώς υφίσταται μικρές αλλαγές στις διαστάσεις του κατά την μορφοποίησή του.

Η παραγωγή του διεξάγεται, κυρίως, μέσω μιας αντίδρασης συμπύκνωσης πολυμερισμού και συνίσταται στην αντίδραση της BPA (δισ-φαινόλης Α) με το φωσγένιο ή χλωριούχο καρβονύλιο (COCl₂). Οι διαδικασίες τήξης των πολυανθρακικών ρητινών αναπτύχθηκαν την δεκαετία του 1990.



Σχήμα 1.3 : Αντίδραση παραγωγής και χημικός τύπος πολυανθρακικών ρητινών.
(chemicalindustry.org)

Η ανθρακική ομάδα κάνει τους πολυανθρακικούς εστέρες ένα από τα πιο ανθεκτικά πλαστικά, ενώ η ομάδα της δισφαινόλης συνεισφέρει στο υψηλό σημείο $T_g=150^\circ\text{C}$. Τα μοριακά βάρη για τα συνήθη εμπορικά δείγματα κυμαίνονται από 20.000 μέχρι 35.000 με ένα δείκτη πολυδιασποράς $(M_w/M_n)=2,2-2,5$. (Καραγιαννίδης 2009) Το επιθυμητό μοριακό βάρος της αλυσίδας του PC μπορεί να σχεδιαστεί κατά τον πολυμερισμό, ώστε να δώσει στο πολυμερές ποικίλα ποσοστά ροής τήγματος (MFR ή MFI). Ο ρυθμός ροής τήγματος του PC, συνήθως, κυμαίνεται από 3-80 g/10 min. (en.wikipedia.org)

Το PC είναι ένα πολυμερές κατάλληλο να υποστεί τόσο χύτευση με έγχυση όσο και εκβολή. Μορφοποιείται με όλες τις συνήθεις θερμοπλαστικές μεθόδους. Η υψηλή θερμοκρασία τήγματος απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες μορφοποίησης. Επειδή όμως είναι ευαίσθητοι στην υδρόλυση, στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες μορφοποίησης θα πρέπει να προξηραίνονται καλά. Σε γενικές γραμμές, οι πολυανθρακικές ρητίνες μπορούν να ικανοποιούν πολλά χαρακτηριστικά, όπως τεχνολογία επιβράδυνσης καύσης φιλική προς το περιβάλλον, ανθεκτικότητα σε γρατζουνιές, σκληρότητα, αντοχή στη θερμότητα, ανθεκτικότητα στις καιρικές συνθήκες, βιοσυμβατότητα, οπτική καλαισθησία και συμφωνία με αυστηρές απαιτήσεις όπως των οργανισμών FDA και USP. Οι PC ρητίνες, επίσης, έχουν υψηλή σταθερότητα έναντι της UV ακτινοβολίας, που βελτιώνεται ακόμα περισσότερο με την χρήση UV σταθεροποιητών. Βελτίωση των χαρακτηριστικών του πολυμερούς μπορεί να γίνει με ενισχυτικά θερμότητας, με βελτιωτικά αντοχής στις ρωγμές από περιβαλλοντική καταπόνηση αλλά και με ίνες υάλου ώστε να επιτευχθεί περαιτέρω αύξηση της ακαμψίας του.

Οι πολυανθρακικοί εστέρες έχουν υψηλή αντοχή σε κρούση, διαφάνεια, εξαιρετική αντοχή στον ερπυσμό, ευρεία όρια θερμοκρασιών χρησιμοποίησης και υψηλή σταθερότητα διαστάσεων όπως προαναφέρθηκε. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τους -170°C μέχρι $+130^\circ\text{C}$. Μερικές από τις ιδιότητες τους παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί. (Καραγιαννίδης 2009)

Πίνακας 1.2 : Ιδιότητες PC

Ιδιότητα	PC	PC ενισχυμένο με υαλοΐνες (25%)
Πυκνότητα (g/cm ³)	1.2	1.24-1.52
Αντοχή στον εφλεκυσμό (MPa)	55-65	83-172
Αντοχή στην συμπίεση (MPa)	71-75	90-145
Αντοχή στην κρούση Izod (J/mm)	12-18	1.2-6.5
Σκληρότητα, Rockwell	M73-78, R115, R125	M88-M95
Θερμική διαστολή (10 ⁻⁴ /°C)	16.8	4.3-10
Αντοχή στη θέρμανση (°C)	120	135
Διηλεκτρική αντοχή (V/mm)	15.500	18.000
Διηλεκτρική σταθερά (60 Hz)	2.97-3.17	3.0-3.53
Απορρόφηση νερού (24h,%)	0.15-0.18	0.07-0.20
Επίδραση φωτός Επίδραση οξέων	Ελαφρά Προσβάλλεται αργά	Ελαφρά Προσβάλλεται από οξειδωτικά οξέα
Επίδραση αλκαλίων Επίδραση διαλυτών	Προσβάλλεται Διαλυτό σε αρωματικούς και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες	Προσβάλλεται Διαλυτό σε αρωματικούς και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες

Το PC είναι ανθεκτικό ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις ανόργανων οξέων, σε μεγάλο αριθμό οργανικών οξέων, σε πολλά οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα, ουδέτερα και όξινα διαλύματα αλατόνευρου, ορισμένα λίπη και έλαια, σε κορεσμένους αλειφατικούς και κυκλοαλειφατικούς υδρογονάνθρακες, και στις περισσότερες αλκοόλες. Ωστόσο, το PC αποικοδομείται από αλκαλικά διαλύματα, από την αμμωνία και τα διαλύματά της αλλά και από αμίνες. Το PC, διαλύεται επίσης, σε ορισμένο αριθμό αλογονωμένων και αρωματικών υδρογονανθράκων, ενώ διόγκωση ή ρωγμές μπορεί να προκληθούν σε αυτό από ενώσεις όπως η κετόνη και η μεθυλοαιθυλοκετόνη. (en.wikipedia.org)

Οι εφαρμογές του PC είναι ενδιαφέρουσες και εντοπίζονται σε διάφορους τομείς όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία (προβολείς, παράθυρα ασφαλείας, παρμπρίζ), σε φύλλα και προφίλ που χρήζουν προστασίας από βανδαλισμούς και καταστροφές (οροφές, παράθυρα), στον ηλεκτρικό εξοπλισμό (πρίζες, βύσματα, μετρητές, ασφάλειες) αλλά και σε εξοπλισμό προστασίας όπως κράνη, γυαλιά κλπ. Χρησιμοποιούνται, επίσης, σε φακούς, φιλμ, βάσεις λαμπτήρων, δοχεία, σωλήνες, θήκες εργαλείων. Λόγω της αντοχής τους σε κρούση και τον εφλεκυσμό χρησιμοποιούνται στα πτερύγια των αντλιών, σε κράνη ασφαλείας όπως προαναφέρθηκε, δοχεία αναψυκτικών, μικρές συσκευές, πινακίδες, τμήματα αεροσκαφών, κάμερες και διάφορες συσκευασίες.

Επιπρόσθετα, το PC μπορεί να συναντηθεί σε οικιακές συσκευές (μπολ, πόρτες φούρνων μικροκυμάτων, μέρη πολυ-μίξερ, περιβλήματα ξυριστικών μηχανών), σε ιατρικές εφαρμογές όπως τα περιβλήματα συσκευών αιμοκάθαρσης, στον φωτισμό (φανάκια) και στην μουσική βιομηχανία (δίσκοι CD, CD-ROM, CD-R, DVD. (en.wikipedia.org) Πρόσφατα ένας νέος πολυ(ανθρακικός εστέρας) βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή φακών που βελτιώνουν την όραση, είναι ελαφρύτεροι από το καθαρό γυαλί και με περιορισμένο πάχος εξαιτίας του μεγαλύτερου δείκτη διάθλασης. (Καραγιαννίδης 2009)

1.4 Μίγματα πολυμερών

1.4.1 Εισαγωγή

Κατά το δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα, η παραγωγή συνθετικών πολυμερών γνώρισε εκρηκτική ανάπτυξη, με αποτέλεσμα ο συνολικός όγκος σημερινής παραγωγής τους να ξεπερνά τον αντίστοιχο εκείνης του χάλυβα. Η τάση αυτή ενισχύθηκε από το γεγονός ότι τα συνθετικά πολυμερή παρουσιάζουν πλεονεκτήματα συγκριτικά με παραδοσιακά, συμβατικά υλικά όπως το ξύλο, το χαρτί, τα μέταλλα και το γυαλί. Επιπλέον, τροποποιούνται εύκολα οι ιδιότητές τους, μεταβάλλοντας απλά την χημική τους σύσταση. Οι συνεχώς, ωστόσο, αυξανόμενες απαιτήσεις της αγοράς σε νέα και πιο εξελιγμένα προϊόντα εντελώς διαφορετικών ιδιοτήτων, δημιουργούν συνεχώς νέα δεδομένα στις βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών. Σε πολλές περιπτώσεις δηλαδή, είναι απαραίτητο ένα υλικό να έχει τις ιδιότητες ενός πολυμερούς αλλά ταυτόχρονα να παρουσιάζει τις ιδιότητες και κάποιου άλλου πολυμερούς επίσης.

Ωστόσο, αυτές οι ανάγκες υλικών υψηλών απαιτήσεων, είναι γνωστό ότι δεν μπορούν να ικανοποιηθούν με την παραγωγή νέων συνθετικών και ιδιαίτερα εξειδικευμένων πολυμερών, καθώς το κόστος παραγωγής και έρευνας ανάπτυξής τους είναι εξαιρετικά υψηλό με αποτέλεσμα τα νέα αυτά πολυμερή να θεωρούνται οικονομικά ασύμφορα. Μία διέξοδος στο συγκεκριμένο πρόβλημα, δίνει η ανάπτυξη μιγμάτων ή κραμάτων μεταξύ διαφορετικών πολυμερών.

Μίγματα πολυμερών χαρακτηρίζονται τα υλικά που παράγονται από την ανάμιξη δύο ή περισσότερων πολυμερών. Στόχος αυτών είναι να αξιοποιηθούν στο μέγιστο οι αρχικές ιδιότητες των επιμέρους συστατικών και να παραχθούν προϊόντα με συνδυασμένες ιδιότητες, οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να είναι τελείως διαφορετικές από τις αρχικές. Αξιοσημείωτο είναι, επίσης, το γεγονός ότι ήδη εκτιμάται πως σε ορισμένες εφαρμογές τα υλικά αυτά θα υποσκελίσουν εντελώς τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ήδη. Επιπρόσθετο πλεονέκτημα των πολυμερικών μιγμάτων είναι ότι οι ιδιότητες των παραγόμενων υλικών εξαρτώνται από το συνδυασμό των επιμέρους πολυμερών, αλλά και την μεταξύ τους αναλογία κατά βάρος.

Η πρώτη απόπειρα σύνθεσης πολυμερικών μιγμάτων πραγματοποιήθηκε το 1950 όταν προστέθηκαν ελαστομερή σε διάφορες πολυμερικές μήτρες στοχεύοντας στην βελτίωση της αντοχής σε κρούση των τελευταίων. Έκτοτε, η ανάμιξη πολυμερών απέκτησε μία δυναμική για γενικότερη βελτίωση των ιδιοτήτων τους.

1.4.2 Μέθοδοι παρασκευής μιγμάτων

Η δυνατότητα ανάμιξης δύο πολυμερών ή συμπολυμερών για την παραγωγή ενός νέου χρήσιμου προϊόντος είναι πολύ σημαντική. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για την παραγωγή των μιγμάτων που κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- ✓ Ανάμιξη τήγματος πολυμερών
- ✓ Διάλυση των πολυμερών σε κοινό διαλύτη και εν συνεχεία απομάκρυνση αυτού
- ✓ Ανάμιξη πολυμερικών γαλακτωμάτων
- ✓ Φυσική ανάμιξη με χρήση σκόνης πολυμερών
- ✓ Χρήση μονομερούς ως διαλύτη-πολυμερισμός

1.4.3 Ανάμιξη τήγματος

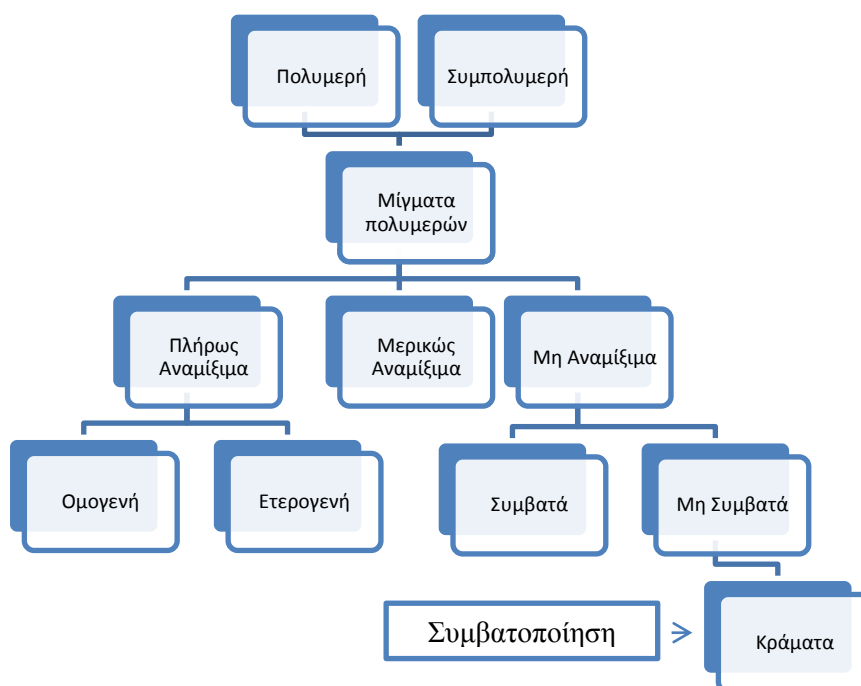
Η τεχνική ανάμιξης τήγματος είναι περισσότερο εύχρηστη από την τεχνική ανάμιξης διαλύματος επειδή είναι πιο απλή. Τα δύο πολυμερή αναμιγνύονται αρχικά με φυσικό τρόπο και στην συνέχεια οδηγούνται σε μία συσκευή ανάμιξης ή σε κάποιον εκβολέα όπου γίνεται η τήξη και ομογενοποίησή τους με τη βοήθεια του περιστρεφόμενου κοχλία και των υψηλών διατμητικών τάσεων που αναπτύσσονται. Η θερμοκρασία εξώθησης ρυθμίζεται ανάλογα με τα πολυμερή, τα οποία θα αναμιχθούν, και θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ή τη θερμοκρασία τήξης των δύο πολυμερών. Πρακτικά επιλέγεται θερμοκρασία κατάλληλη ώστε τα δύο πολυμερή να μπορούν να είναι αναμίξιμα στο τήγμα τους και να δημιουργήσουν μία φάση. Το μίγμα του πολυμερούς εξωθείται από τη μήτρα για περαιτέρω χρήση. Άλλα πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι τα παρακάτω:

- ✓ Χαμηλό κόστος
- ✓ Βελτιωμένες διαδικασίες παραγωγής
- ✓ Ομοιομορφία των παραγόμενων προϊόντων
- ✓ Βελτιωμένες διαδικασίες παραγωγής
- ✓ Δυνατότητα γρήγορης αλλαγής συστάσεων
- ✓ Ευελιξία προγραμματισμού
- ✓ Παραγωγή υψηλών ταχυτήτων
- ✓ Δεν δημιουργούνται παραπροϊόντα
- ✓ Εύκολη εφαρμογή σε βιομηχανικό επίπεδο

1.4.4 Είδη πολυμερικών μιγμάτων

Τα πολυμερικά μίγματα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- ✓ Πλήρως αναμίξιμα μίγματα (miscible blends)
- ✓ Μερικώς αναμίξιμα μίγματα (partly miscible blends)
- ✓ Μη αναμίξιμα μίγματα (immiscible blends)



Σχήμα 1.4 : Είδη πολυμερικών μιγμάτων

1.4.5 Πλήρως αναμίξιμα πολυμερή

Πλήρως αναμίξιμα μίγματα χαρακτηρίζονται τα μίγματα στα οποία σχηματίζεται μόνο μία φάση μετά την ανάμιξη των πολυμερών και διακρίνονται σε ομογενή και ετερογενή. Ομογενή είναι τα μίγματα τα οποία προέρχονται από την ανάμιξη ίδιων πολυμερών αλλά με διαφορετικά χαρακτηριστικά όπως π.χ. η ανάμιξη πολυαιθυλενίων με διαφορετικά μοριακά βάρη. Ετερογενή είναι τα μίγματα τα οποία προέρχονται από την ανάμιξη δύο διαφορετικών πολυμερών όπως πολυβινυλοπυρρολιδόνης και πολυαιθυλενογλυκόζης ή του πολυφαινυλενοσουλφιδίου και πολυστυρενίου τα οποία όμως παράγουν μία φάση. Η ομοιογένεια των συστατικών παρατηρείται τουλάχιστον σε κλίμακα νανομέτρων.

Οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν εάν ένα μίγμα θα είναι αναμίξιμο ή όχι εξαρτώνται από τη χημική δομή, την κατανομή μοριακών βαρών, τη μοριακή διαμόρφωση, καθώς και από την ανάμιξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων ομάδων που περιέχουν τα πολυμερή.

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) έχει χρησιμοποιηθεί για να καθορίσει το διάγραμμα φάσης των πολυμερικών μιγμάτων και από την ύπαρξη ή όχι μίας ενιαίας

θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να διαπιστωθεί εάν τα πολυμερή είναι αναμίξιμα ή όχι. Αυτός ο τύπος μιγμάτων εμφανίζει μόνο μία θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Το εύρος της περιοχής της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης απεικονίζει την έκταση των φαινομένων μικροχαλάρωσης που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή αυτή. Όσο μεγαλύτερο είναι αυτό, τόσο τα δύο πολυμερή έχουν την τάση να διαχωριστούν και να σχηματίσουν μη αναμίξιμα μίγματα. Κατά το παρελθόν έχουν προταθεί διάφορες θεωρητικές και εμπειρικές εξισώσεις για να περιγράψουν επαρκώς την εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ενός αναμιξιμού μίγματος από τα μέρη βάρους και τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των αρχικών πολυμερών. Επίσης, οι εξισώσεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν και για τον υπολογισμό της έκτασης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφορετικών συστατικών. Μεταξύ των εξισώσεων, αυτή που προτάθηκε από τον Fox, παρόλο που ήταν ίσως η πρώτη θεωρητική προσέγγιση, συνεχίζει ακόμα και σήμερα να έχει ευρεία αποδοχή και εκτεταμένη χρήση.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (1.1)$$

Όπου το T_g είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του μίγματος, w_1 και w_2 είναι το κλάσμα βάρους των αρχικών πολυμερών που σχηματίζουν το μίγμα και T_{g1} , T_{g2} είναι οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης τους αντίστοιχα.

1.4.6 Μερικώς αναμίξιμα πολυμερή

Ως μερικώς αναμίξιμα πολυμερή χαρακτηρίζονται τα μίγματα στα οποία τα πολυμερή σχηματίζουν διαφορετικές φάσεις αλλά η κάθε φάση περιέχει και ένα μικρό ποσοστό του άλλου πολυμερούς. Κατά συνέπεια υπάρχει μικρή διαλυτότητα και αναμιξιμότητα του ενός πολυμερούς με το άλλο. Τα μίγματα αυτά διακρίνονται από ιδιαίτερα λεπτή κατανομή της διασπειρόμενης φάσης στην πολυμερική μήτρα, η οποία είναι μικρότερη από 1 μm .

Το ποσοστό του πολυμερούς που θα διαλυθεί σε κάθε φάση εξαρτάται από την έκταση των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων. Στην περίπτωση αυτή, η ενδιάμεση φάση είναι ευρεία και η διεπιφανειακή πρόσφυση σχετικά καλή. Εξαιτίας αυτού, το πολυμερές το οποίο βρίσκεται σε διασπορά μέσα στην πολυμερική μήτρα, σχηματίζει πάρα πολύ μικρά σφαιρίδια τα οποία συνήθως είναι μικρότερα από 1 μm . Τα μίγματα αυτά εμφανίζουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες.

Κάθε φάση παρουσιάζει το δικό της σημείο υαλώδους μετάπτωσης, το οποίο όμως σε σχέση με το καθαρό πολυμερές εμφανίζει μια μικρή απόκλιση και είναι συνήθως μετατοπισμένο σε ελαφρώς υψηλότερη ή χαμηλότερη θερμοκρασία. Με βάση το μέγεθος της απόκλισης μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια το ποσό από το κάθε πολυμερές που εισέρχεται στη φάση του άλλου πολυμερούς. Για την καλύτερη κατανόηση της μελέτης αυτής, η φάση που υπερिशύει το κάθε συστατικό αναφέρεται

ως «πλούσια φάση». Ο προσδιορισμός μπορεί να βασιστεί στην ακόλουθη εμπειρική εξίσωση:

$$T_g = w_1 T_{g_1} + w_2 T_{g_2} \quad (1.2)$$

Όπου T_g είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του μίγματος, w_1 το κατά βάρος κλάσμα του πολυμερούς 1 που έχει T_{g_1} και w_2 το κατά βάρος κλάσμα του πολυμερούς 2 που έχει T_{g_2} .

Τέτοια μερικώς αναμίξιμα πολυμερή αποτελούν τα συμπολυμερή στυρενίου με περιεκτικότητες σε μαλεϊκό ανυδρίτη 8 wt% (SMA-8) και 14 wt% (SMA-14).

1.4.7 Μη αναμίξιμα μίγματα

Ως μη αναμίξιμα μίγματα χαρακτηρίζονται τα μίγματα στα οποία επέρχεται πλήρης διαχωρισμός των πολυμερών και το καθένα διατηρεί αναλλοίωτη τη φάση του. Τα μίγματα αυτά είναι διφασικά και διακρίνονται σε συμβατά τα οποία έχουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων και σε μη συμβατά, τα οποία δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Στα μη αναμίξιμα μίγματα φαίνεται ότι τα δύο πολυμερή δεν «συμπαθούν» το ένα το άλλο. Το πολυμερές το οποίο βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία σχηματίζει μήτρα, ενώ αυτό που είναι σε μικρότερη συγκέντρωση βρίσκεται σε διασπορά. Το μέγεθος των σωματιδίων που βρίσκονται σε διασπορά εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική συνάφεια των δύο πολυμερών, και από την διεπιφανειακή τάση. Κάθε φάση διατηρεί αμετάβλητη την αρχική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των επιμέρους συστατικών ή τη θερμοκρασία τήξης εάν αυτά είναι ημικρυσταλλικά. Θεωρητικά, έχει γίνει σαφές ότι η δυνατότητα ανάμιξης των πολυμερών καθορίζεται από τη χημική τους δομή κατά κύριο λόγο, τη σύσταση και το μοριακό βάρος του κάθε συστατικού. Σε μερικές, βέβαια, περιπτώσεις, οι συνθήκες παραγωγής των μιγμάτων είναι επίσης καθοριστικής σημασίας.

Τα μη αναμίξιμα πολυμερή διακρίνονται σε συμβατά και μη συμβατά με βάση τη μορφολογία τους αλλά κυρίως με βάση τις μηχανικές τους ιδιότητες.

1.4.8 Συμβατά πολυμερή

Τα συμβατά πολυμερή είναι μη αναμίξιμα και διακρίνονται σε αυτά δύο ξεχωριστές φάσεις, ωστόσο έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων. Ένα τέτοιο μίγμα αποτελούν το πολυστυρένιο με το πολυβουταδιένιο.

Εάν γίνει ανάμιξη αυτών των δύο πολυμερών, η φάση του πολυβουταδιενίου θα ξεχωρίσει από τη φάση του πολυστυρενίου με τη μορφή σφαιριδίων μέσα στην πολυμερική μήτρα του πολυστυρενίου. Ωστόσο, παρόλο που τα πολυμερή είναι μη συμβατά μεταξύ τους, αυτές οι μικρές σφαίρες του πολυβουταδιενίου προσφέρουν

σημαντική βελτίωση στο υλικό. Το πολυστυρένιο είναι ένα εύθραυστο πολυμερές ενώ το πολυβουταδιένιο είναι ελαστομερές που μπορεί να απορροφήσει την ενέργεια κρούσης με αποτέλεσμα το μίγμα αυτό να καταστεί άθραυστο.

Ένα άλλο μη αναμίξιμο μίγμα παράγεται από την ανάμιξη του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστερά) (PET) με την πολυ(βινυλική αλκοόλη) (PVAI). Τα πολυμερή αυτά όταν αναμιχθούν σε κατάλληλη αναλογία, διαχωρίζονται και κρυσταλλώνονται σε ξεχωριστά στρώματα σχηματίζοντας λεπτά φυλλίδια. Αυτό το ιδιαίτερο, μη αναμίξιμο μίγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα πλαστικά μπουκάλια των ανθρακούχων ποτών όπου απαιτούνται υψηλές απαιτήσεις ιδιοτήτων φραγής στη διαπερατότητα του CO₂. Το PET καθιστά τη φιάλη ισχυρή, ενώ τα στρώματα PVAI την κάνουν σχεδόν αδιαπέραστη από το διοξείδιο του άνθρακα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διάρκεια ζωής των ανθρακούχων αναψυκτικών.

1.4.9 Μη συμβατά πολυμερή

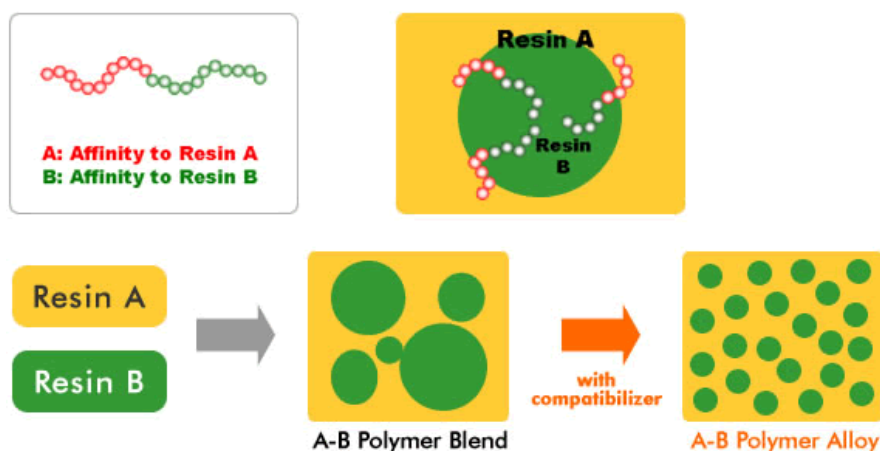
Τα περισσότερα από τα μη αναμίξιμα πολυμερή χαρακτηρίζονται ως μη συμβατά μεταξύ τους αφού είναι ιδιαίτερα ψαθυρά και δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή κάποιου προϊόντος. Εκτός από τα διαφορετικά πολυμερή, σημαντική επίδραση στη μορφολογία έχει και η σύσταση του μίγματος. Εάν για παράδειγμα αναμιχθούν δύο πολυμερή A (έστω πολυαιθυλένιο) και B (έστω πολυπροπυλένιο), όπου το B θα είναι σε πολύ μικρή αναλογία, τότε αυτό θα διασπαστεί στην πολυμερική μήτρα σε μορφή σφαιριδίων. Το πολυμερές το οποίο βρίσκεται σε περίσσεια θα δημιουργήσει, σαφώς, την μήτρα. Εάν αυξηθεί η ποσότητα του πολυμερούς B στο μίγμα, οι σφαίρες θα γίνουν όλο και μεγαλύτερες έως ότου ενωθούν μεταξύ τους. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχουν απομονωμένες σφαίρες αλλά μία συνεχής φάση. Τότε είναι πολύ δύσκολο να σχηματιστούν σφαιρίδια από κάποιο πολυμερές και σχηματίζονται μεγάλες και ακανόνιστες φάσεις. Όταν κυριαρχήσει το πολυμερές B σε ποσότητα, τότε αυτό θα σχηματίσει τη μήτρα και το πολυμερές A θα βρεθεί σε διασπορά με τη μορφή σφαιριδίων.

Στα μη αναμίξιμα μίγματα δεδομένου ότι τα δύο συστατικά διαχωρίζονται στις επιμέρους φάσεις, η κάθε μία διατηρεί τη δική της θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Εάν εμφανίζονται δύο T_g, τότε το μίγμα θεωρείται σίγουρα ως μη αναμίξιμο, ενώ όταν καταγράφεται ένα μόνο T_g, τότε το μίγμα είναι πιθανό να είναι αναμίξιμο. Το ίδιο συμβαίνει, περίπου, με την ανάμιξη δύο ημικρυσταλλικών πολυμερών όπως το PET και το PP. Τα πολυμερή αυτά δεν αναμιγνύονται, ενώ στα μίγματά τους παρατηρούνται δύο σημεία τήξεως (T_m) ακριβώς στις ίδιες θερμοκρασίες με τα αρχικά πολυμερή. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά τον διαχωρισμό των φάσεων το κάθε πολυμερές σχηματίζει το δικό του κρυσταλλικό πλέγμα ανεξάρτητα από το άλλο πολυμερές. (Καραγιαννίδης 2009)

1.4.10 Συμβατοποίηση μιγμάτων

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος να γίνουν τα μη αναμίξιμα μίγματα πιο ισχυρά και κατ' επέκταση περισσότερο χρήσιμα, είναι να προστεθεί ένας συμβατοποιητής. Ο συμβατοποιητής είναι μία ένωση που παίζει το ρόλο του γαλακτωματοποιητή στα υδατικά διαλύματα και βοηθά να συνδεθούν οι δύο φάσεις πιο ισχυρά μεταξύ τους. Η ουσιαστική λειτουργία του συμβατοποιητή είναι να αυξηθεί η διεπιφανειακή τάση και να μειωθεί το μέγεθος της διασπειρόμενης φάσης στην πολυμερική μήτρα. Τέτοιους συμβατοποιητές αποτελούν συχνά τα συσταδικά πολυμερή, όπου η κάθε συστάδα είναι παρόμοιας χημικής σύστασης με ένα από τα δύο πολυμερή, τα οποία αποτελούν το μη αναμίξιμο μίγμα. Για παράδειγμα εάν πρέπει να συμβατοποιηθεί ένα μίγμα πολυαιθυλενίου/πολυπροπυλενίου μπορεί να προστεθεί ένα συμπολυμερές αιθυλενίου/προπυλενίου. Σε αυτήν την περίπτωση, το τμήμα του συμπολυμερούς αποτελούμενο από συστάδα αιθυλενίου θα διεισδύσει στη φάση του πολυαιθυλενίου και η άλλη συστάδα στη φάση του πολυπροπυλενίου. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η διεπιφανειακή πρόσφυση μεταξύ των δύο φάσεων και τα συμπολυμερή επιτρέπουν την ενέργεια να μεταφερθεί από τη μία φάση στην άλλη.

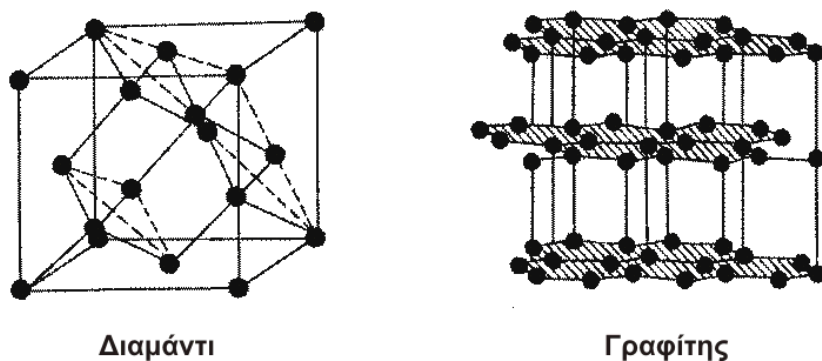
Ως συμβατοποιητές χρησιμοποιούνται, επίσης, εμβολιασμένα συμπολυμερή. Για παράδειγμα στην περίπτωση των μιγμάτων PET/PP τα οποία είναι μη συμβατά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συμβατοποιητής το εμβολιασμένο συμπολυμερές του PP με μαλεϊκό ανυδρίτη (PP-g-MAH). Το αποτέλεσμα είναι η σημαντική μείωση του μεγέθους των διασπειρόμενων φάσεων. Έτσι ενώ σε ένα μίγμα PET/PP 80:20 w/w οι σφαίρες του PP είναι περίπου διαμέτρου 5-10 μm, όταν γίνει χρήση του PP-g-MAH, το μέγεθος των σφαιριδίων πολυπροπυλενίου μειώνεται σε περίπου 1 μm. Αυτό συμβαίνει επειδή οι ακραίες υδροξυλικές ολάδες PET αντιδρούν με τις μαλεϊκές ομάδες του ανυδρίτη και παράγεται ένα εμβολιασμένο συμπολυμερές με μακρομοριακές αλυσίδες PP και διακλαδώσεις από μόρια PET. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη σημαντική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του μη αναμίξιμου μίγματος. (Καραγιαννίδης 2009)



Σχήμα 1.5 : Διαδικασία συμβατοποίησης 2 πολυμερών. (otsukac.co)

1.5 Γραφίτης

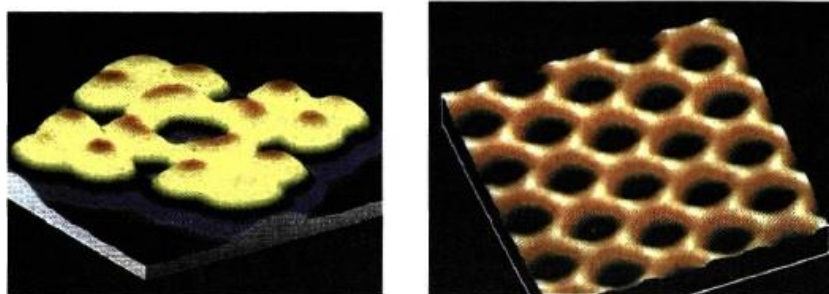
Το όνομα του υλικού γραφίτης προέρχεται από το ελληνικό ρήμα «γράφω». Ο γραφίτης χρησιμοποιείται ως υλικό γραφής από τα μέσα του 15^{ου} αιώνα. Εκείνη την εποχή θεωρήθηκε ότι ο γραφίτης περιέχει μαύρο μόλυβδο και ονομάστηκε μαύρος μόλυβδος (plumbago). Για τον λόγο αυτό το ευρέως γνωστό μέσο γραφής καλείται μολύβι. Ο γραφίτης υπάρχει ως φυσικό μέταλλευμα και εξορύσσεται σχεδόν σε όλο τον κόσμο. Οι χρήσεις του γραφίτη στον σύγχρονο κόσμο είναι τόσο πολυάριθμες που απαιτούν την παραγωγή συνθετικού γραφίτη. Είναι ένα διαστρωματωμένο υλικό τα φύλλα του οποίου, σε εξάγωνα διευθετημένων ατόμων άνθρακα, είναι σε πολύ μικρές αποστάσεις και διατηρούνται σε συνοχή. Ο άνθρακας όταν υπόκειται σε sp^2 υβριδισμό περιέχει τρεις ισχυρούς π δεσμούς και σχηματίζουν ένα τριγωνικό επίπεδο, με τη γωνία των δεσμών να είναι 120° μεταξύ των και έναν ασθενή π δεσμό κάθετο στο επίπεδο. Κάθε άτομο άνθρακα στο επίπεδο συνδέεται ομοιοπολικά με τρία άλλα μέσω των ισχυρών σ δεσμών του sp^2 υβριδισμού. Αυτό το δίκτυο διαμορφώνει ένα συνεχές φύλλο (επίπεδο) άνθρακα. Τα φύλλα από άνθρακα συσσωρεύονται με δυνάμεις van der Waal's, οι οποίες είναι ασθενείς, κάνοντας τα να ρηγνύονται εύκολα. Ο γραφίτης είναι ένα ιδιαίτερα ανισότροπο στερεό : δομικά το διάστημα μεταξύ των φύλλων (επιπέδων) του (3.35 \AA) είναι αρκετά μεγάλο έναντι του έσω διατομικού διαστήματος (1.42 \AA) (σχήμα 1.6). Η ακαμψία του κατά μήκος του επιπέδου είναι αρκετά μεγάλη λόγω των ισχυρών σ δεσμών και στην κάθετη διεύθυνση γίνεται μικρότερη λόγω των ασθενών δυνάμεων van der Waal's. Τα φύλλα μπορούν να διασπαστούν εύκολα καθιστώντας το γραφίτη ένα αρκετά μαλακό υλικό. Επίσης, ηλεκτρονικά είναι ανισότροπο, λόγω της επικάλυψης των π και π^* ζωνών. Αυτό προσδίδει τη μεταλλική αγωγιμότητα κατά μήκος του φύλλου και την ημιαγωγιμότητα κάθετα στο επίπεδο του γραφίτη φύλλου. Η ανισοτροπία στην αγωγιμότητα είναι περίπου 10^3 . Η διαμαγνητική ανισοτροπία που παρουσιάζεται στο γραφίτη παρατηρήθηκε αρχικά και μετρήθηκε επακριβώς από το K. S. Krishnan και το N. Ganguly το 1939 και ακόμα αναφέρεται και θεωρείται ως πρωτοποριακή εργασία στην επιστήμη του άνθρακα.



Σχήμα 1.6 : Κρυσταλλική δομή του διαμαντιού και του γραφίτη (dlefkad.gr)

1.5.1 Ο συνθετικός γραφίτης

Κατά την διεργασία παρασκευής συνθετικού γραφίτη, το στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα από την πυρόλυση του πετρελαίου αναμιγνύεται σε μία πάστα με πίσσα άνθρακα και θερμαίνεται έπειτα γύρω στους 1200°C - 1400°C. Σε αυτή τη φάση απομακρύνεται όλο το πτητικό υλικό από το υπόλειμμα του πετρελαίου. Περαιτέρω θέρμανση στους 2500°C - 3000°C οδηγεί σε οργάνωση των ατόμων άνθρακα ώστε να γραφίτοποιηθούν και το ανθρακούχο μίγμα παίρνει μία απολύτως καθαρή γραφιτική δομή (Εικόνα 1.1). Ο φυσικός γραφίτης εξορύσσεται, υποβάλλεται σε επεξεργασία και χρησιμοποιείται σε μία σειρά εφαρμογών όπως σε λιπαντικά, παρεμβύσματα στεγανοποίησης, μονώσεις, πληρωτικά υλικά, πυρίμαχες ύλες και στα μολύβια γραφής. Η κυριότερη βιομηχανική χρήση του συνθετικού γραφίτη είναι στα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στους φούρνους κατεργασίας χάλυβα και αργιλίου. Άλλες χαρακτηριστικές χρήσεις του συνθετικού γραφίτη είναι σε ηλεκτρόδια μπαταριών, ψήκτρες επαφών, πυρίμαχες ύλες, αεροδιαστημικές εφαρμογές, πυρηνικούς αντιδραστήρες, και ως αγώγιμα επιστρώματα μέσα στους καθοδικούς σωλήνες οθονών.



Εικόνα 1.1 : Εικόνα AFM γραφίτη (HOPG) (physiclessons)

1.6 Γραφένιο

1.6.1 Εισαγωγή

Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο ανθρακικό μέσο πλήρωσης με ένα επίπεδο μονοατομικού πάχους φύλλο από άτομα άνθρακα, που συνδέονται με sp^2 δεσμούς, και είναι πυκνά πακεταρισμένα σε ένα πλέγμα κυψελών. Είναι βασικό στοιχείο για την οικοδόμηση γραφιτικών υλικών όλων των διαστάσεων. Μπορεί να είναι κλεισμένο σε φουλερένια, σε νανοσωλήνες ή να στοιβάζεται στην μορφή του γραφίτη. Το γραφένιο έχει υψηλές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες κατάλληλες για θερμικά και ηλεκτρικά αγώγιμα, ενισχυμένα, νανοςύνθετα, ηλεκτρονικά, κυκλώματα, αισθητήρες, διάφανα και ευέλικτα ηλεκτρόδια για οθόνες, ηλιακά κελιά (solar cells) και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Οι ιδιότητες που συνδυάζει είναι εξαιρετική θερμική, μηχανική και ηλεκτρική σταθερότητα, όπως επίσης και εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού. Αναλυτικότερα, το παρθένο γραφένιο είναι πολύ αγώγιμο θερμικά και η γεωμετρία των

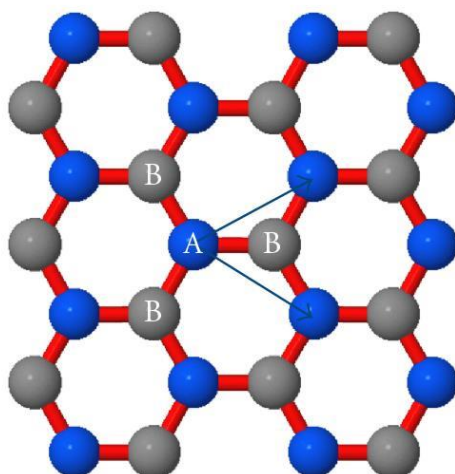
επίπεδων φύλλων του μπορεί να παρέχει χαμηλότερη θερμική αντίσταση στη διεπιφάνεια και να παρέχει συνεπώς βελτιωμένη αγωγιμότητα στα πολυμερικά σύνθετα όπως θα αναλυθεί παρακάτω. Οι ιδιότητες φραγμού που παρουσιάζει, οφείλονται στα πλακίδια (platelets ή αλλιώς φυλλίδια) που μπορεί να δημιουργήσουν ένα δίκτυο σαν «δαιδαλώδες» μονοπάτι, αναστέλλοντας την διάχυση αέριων μορίων στην μήτρα του πολυμερούς στο οποίο προστίθεται το γραφένιο και μειώνοντας σημαντικά την διαπερατότητα. (Potts 2010)

1.6.2 Η ηλεκτρονική δομή

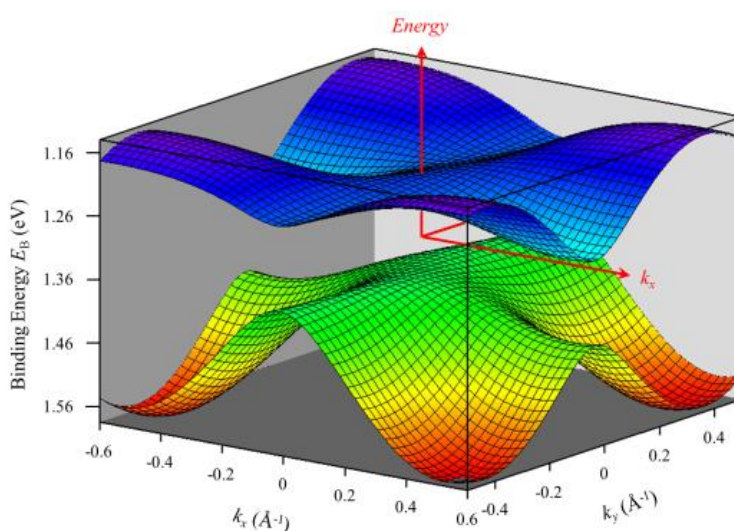
Το γραφένιο έχει μια αξιοπρόσεκτη ηλεκτρονική και κρυσταλλική δομή χάρη στην δομή του κρυστάλλου του. Τα άτομα άνθρακα διαμορφώνουν ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα σε ένα δισδιάστατο επίπεδο. Κάθε άτομο άνθρακα απέχει περίπου $a = 1.42\text{\AA}$ από τα τρία γειτονικά του άτομα, και με κάθε ένα από τα οποία μοιράζεται ένα σ -δεσμό. Ο τέταρτος δεσμός είναι ένας π -δεσμός, ο οποίος είναι προσανατολισμένος στην Z-διεύθυνση (έξω από το επίπεδο). Το π -τροχιακό μπορεί να απεικονιστεί ως ζευγάρι των συμμετρικών λοβών που προσανατολίζεται κατά μήκος του Z-άξονα και κεντροθετείται στον πυρήνα. Κάθε άτομο σχηματίζει έναν από τους π -δεσμούς, και υβριδοποιούνται έπειτα για να διαμορφώσουν ότι αναφέρεται ως π και π^* - ζώνες. Οι ζώνες αυτές ευθύνονται για τις περισσότερες από τις ιδιαίτερες ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου.

Το εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα του γραφενίου μπορεί να θεωρηθεί ως σύστημα δύο τριγωνικών πλεγμάτων που αλληλοσυνδέονται (Σχήμα 1.7). Η προσέγγιση αυτή χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία το 1947 όταν ο Wallace υπολόγισε τη δομή ζωνών για ένα μονό στρώμα γραφίτη χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο (ή προσέγγιση) ισχυρής δέσμευσης (tight-binding model). (Wallace, 1947)

Η δομή ζωνών συνήθως μελετάται από τη σκοπιά της σχέσης μεταξύ της ενέργειας και της ορμής των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα δεδομένο υλικό. Δεδομένου ότι το γραφένιο περιορίζει την κίνηση των ηλεκτρονίων σε δύο διαστάσεις, ο διανυσματικός χώρος εκδήλωσης ορμής των ηλεκτρονίων περιορίζεται επίσης σε δύο διαστάσεις. Ένα γράφημα της σχέσης ενέργειας και διασποράς ορμής για το γραφένιο δίνεται στο σχήμα 1.8 χρησιμοποιώντας την ισχυρής-δέσμευσης προσέγγιση που συναντάται παρακάτω.



Σχήμα 1.7 : Τριγωνικά υποπλέγματα γραφενίου. [Κάθε άτομο (A) σε ένα υποπλέγμα έχει 3 πλησιέστερα άτομα (B) στο υποπλέγμα και αντιστρόφως.] (hindawi /journals 1)



Σχήμα 1.8 : Η πρώτη ζώνη Brillouin και η δομή ζωνών του γραφενίου. Ο κάθετος άξονας αντιστοιχεί στην ενέργεια, και οι οριζόντιοι στο κυματόνισμα της ορμής στο χώρο του αντιστρόφου πλέγματος του γραφενίου. Η προβολή της ζώνης Brillouin απεικονίζεται στο οριζόντιο επίπεδο. K και K' είναι οι δύο μη ισοδύναμες γωνίες της ζώνης και M το μέσο. Γ είναι το κέντρο της ζώνης. Τα K και K' είναι επίσης γνωστά και ως σημεία Dirac, τα σημεία μετάπτωσης μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. (wordpress/organic-semiconductors)

Το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού-χάσματος επειδή οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους συναντούνται στα σημεία Dirac (Σχήμα 1.8). Τα σημεία Dirac είναι θέσεις στο χώρο της ορμής, στην άκρη της ζώνης Brillouin. Υπάρχουν δύο σύνολα τριών σημείων Dirac. Κάθε σύνολο δεν είναι ισοδύναμο με το άλλο σύνολο των τριών. Τα δύο σύνολα ονομάζονται K και K'. Τα δύο σύνολα σημείων Dirac δίνουν στο γραφένιο ίδιας ενεργειακής κατάστασης κοίλα κβαντικά επίπεδα με $g_v=2$. Τα σημεία K και K' είναι τα αρχικά σημεία ενδιαφέροντος κατά τη μελέτη των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του γραφενίου. Αυτό είναι αξιοσημείωτο σε σύγκριση με τους παραδοσιακούς

ημιαγωγούς όπου το αρχικό σημείο ενδιαφέροντος είναι γενικά το Γ, όπου η ορμή είναι μηδέν.

1.7 Σύνθεση γραφενίου

Δεδομένου ότι το γραφένιο απομονώθηκε το 2004 από τους Geim και Novoselov χρησιμοποιώντας την διάσημη πλέον στις μέρες μας μέθοδο κολλητικών ταινιών (Scotch tape), έχουν αναπτυχθεί πολλές διεργασίες για την παραγωγή των μερικών έως μονού στρώματος γραφενίων. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στη σύνθεση γραφενίων είναι η παραγωγή δειγμάτων με υψηλή κινητικότητα φορέων και χαμηλή πυκνότητα ατελειών. Μέχρι στιγμής δεν υπάρχει μέθοδος που να συνδυάζει τη μηχανική αποφλοίωση (διόγκωση) για την παραγωγή υψηλής ποιότητας, υψηλής κινητικότητας φυλλιδίων γραφενίων. Εντούτοις, η μηχανική αποφλοίωση είναι χρονοβόρα διεργασία που περιορίζεται σε μικρής κλίμακας παραγωγή. Υπάρχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για παραγωγή γραφενίων μεγάλης κλίμακας κατάλληλων για εύκαμπτα, διαφανή ηλεκτρονικά, κρυσταλλολυχνίες κ.λπ. .

Χαρακτηριστική, ωστόσο, είναι η ύπαρξη προβληματισμών στην παραγωγή μεγάλης κλίμακας γραφενίων όσον αφορά στην ποιότητα και τη συνέπεια μεταξύ των δειγμάτων, καθώς επίσης και στο κόστος και το βαθμό δυσκολίας που εμπεριέχεται στη μέθοδο. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται μερικές από τις πιο σημαντικές μεθόδους σύνθεσης, ενώ παρατίθενται ο χαρακτηριστικός αριθμός στρωμάτων γραφενίου που παράγονται όπως και οι επιτευχθείσες διαστάσεις μέχρι σήμερα. Για σύγκριση οι κινητικότητες που απαριθμούνται είναι για τα γραφένια που μεταφέρονται σε επιφάνειες Si/SiO₂, δεδομένου ότι η κινητικότητα των ηλεκτρονίων στο γραφένιο είναι εξαρτώμενη σε μεγάλο βαθμό από το υπόστρωμα.

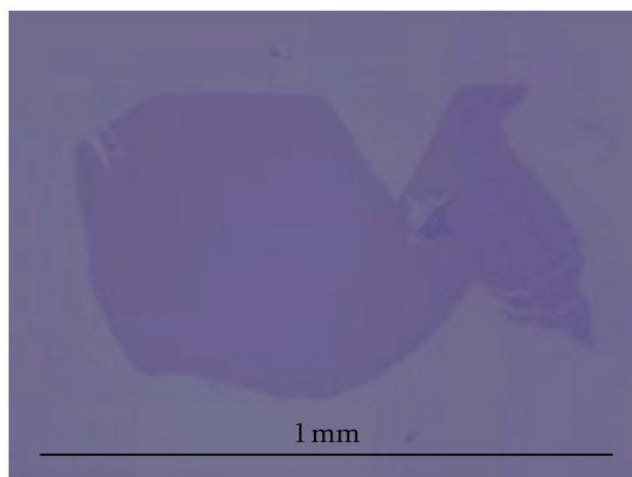
Πίνακας 1.3 : Σύγκριση των μεθόδων σύνθεσης γραφενίου. Απεικονίζονται χαρακτηριστικοί αριθμοί στρωμάτων που παράγονται, το μέγεθος των στρωμάτων γραφενίου (η μεγαλύτερη διάσταση) και η κινητικότητα σε υπόστρωμα Si/SiO₂. . a: (Geim 2009), b: (Novoselov 2005), c: (Emtsev 2009), d: (Kim 2009), e: (Bae 2010), f: (Li 2010b).

Μέθοδος	Αριθμός στρωμάτων	Μέγεθος	Κινητικότητα (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Αποφλοίωση	1 έως 10+	1 mm ^a	15000 ^b
Θερμική SiC	1 έως 4	50μm ^c	2000 ^c
Ni-CVD	1 έως 4	1 cm ^d	3700 ^d
Cu-CVD	1	65cm ^e	16000 ^f

1.7.1 Μηχανική αποφλοίωση

Η διεργασία αποφλοίωσης αναπτύχθηκε από τους Geim και Novoselov, και χρησιμοποιεί HOPG (υψηλά προσανατολισμένο πυρολυτικό γραφίτη) ως πρόδρομο. Το

HOPG υποβλήθηκε σε επίδραση πλάσματος οξυγόνου για την δημιουργία mesas βάθους 5 μm , τα οποία στην συνέχεια συμπιέστηκαν σε ένα στρώμα φωτοανθεκτικού υλικού. Το φωτοανθεκτικό στρώμα εψήθη και ο HOPG αποκολλήθηκε από αυτό. Η κολλητική ταινία χρησιμοποιήθηκε για να αποφλοιώσει επανειλημμένως φυλλίδια γραφίτη από τα mesas. Τα λεπτά αυτά φυλλίδια απελευθερώθηκαν στην συνέχεια σε ακετόνη και συλλέχθηκαν σε επιφάνεια Si/SiO₂ (Novoselov 2004) (εικόνα 1.2). Τα μερικών στρωμάτων φυλλίδια (FLG) γραφενίων ταυτοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας διαφορά αντίθεσης σε οπτικό μικροσκόπιο και τα μονού στρώματος με τη χρήση SEM. Χρησιμοποιώντας αυτήν την τεχνική οι Geim και Novoselov είχαν την δυνατότητα να παραγάγουν μερικών και μονού στρώματος γραφένια με διαστάσεις μέχρι 10 μm (Novoselov et al., 2004). Τα μερικών στρωμάτων φυλλίδια γραφενίων βρέθηκε να έχουν βαλλιστικές μεταφορές σε θερμοκρασία δωματίου και κινητικότητες τόσο υψηλές όσο $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ επάνω σε επιφάνειες Si/SiO₂ (Novoselov 2005). Με την μέθοδο των κολλητικών ταινιών μπορούν να παραχθούν φυλλίδια με πλευρές μέχρι 1 mm στο μήκος (Geim 2009), άριστης ποιότητας και κατάλληλων για βασική έρευνα. Ωστόσο, η διαδικασία είναι περιορισμένη σε μικρά μεγέθη και δεν μπορεί να κλιμακωθεί σε βιομηχανική παραγωγή.



Εικόνα 1.2 : Μονού στρώματος γραφένιο παραγόμενο από μηχανική αποφλοιώση. Μεγάλο δείγμα μήκους 1 mm σε Si/SiO₂. (hindawi/journals 2)

1.7.2 Θερμική διάσπαση SiC

Η θερμική διάσπαση του καρβιδίου του πυριτίου είναι μια τεχνική που αποτελείται από θέρμανση του SiC σε πολύ υψηλό κενό (UHV) και θερμοκρασίες μεταξύ 1000°C και 1500°C, προκαλώντας εξάχνωση του Si από το υλικό και αφήνοντας πίσω του μια πλούσια σε άνθρακα επιφάνεια. Μελέτες με μικροσκοπία χαμηλής ενέργειας ηλεκτρονίων (LEEM) δείχνουν ότι αυτό το στρώμα άνθρακα είναι γραφιτικής βάσης, και προτείνεται ότι η τεχνική θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την διαμόρφωση γραφενίων (Hass 2008).

Παραγωγή μερικών στρωμάτων γραφενίων με θερμική διάσπαση του SiC πραγματοποιήθηκε από τους Berger και de Heer. Η επιφάνεια του Si από έναν μονό

κρύσταλλο 6H-SiC προετοιμάστηκε αρχικά με οξείδωση ή επίδραση H₂ προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητά της. Το δείγμα θερμάνθηκε με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων σε UHV στους 1000°C για να αφαιρεθεί το στρώμα οξειδίων. Μετά την αφαίρεση του οξειδίου, τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 1250-1450°C, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό λεπτών γραφιτικών στρωμάτων. Χαρακτηριστικά, μεταξύ 1 και 3 στρωμάτων διαμορφώθηκαν ανάλογα με τη θερμοκρασία διάσπασης. Χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο, παρήχθησαν συσκευές με κινητικότητες 1100 cm²V⁻¹s⁻¹ (Berger 2004).

Η τεχνική αυτή δίνει την δυνατότητα παραγωγής στρωμάτων γραφενίων σε κλίμακα wafer (δίσκου) και είναι ενδεχομένως ενδιαφέρουσα για την βιομηχανία ημιαγωγών. Ωστόσο, υπάρχουν κάποια θέματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη, όπως ο έλεγχος του αριθμού των παραχθέντων στρωμάτων, την επαναληψιμότητα της αναπτύξεως σε μεγάλες επιφάνειες και τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα SiC (Choi 2010).

Ο Emtsev και η ομάδα του, διαπίστωσε ότι με τη θέρμανση του SiC σε Ar σε πίεση 900 mbar, σε αντιδιαστολή με τις συνθήκες υψηλού κενού (UHV) ήταν σε θέση να μειώσουν την τραχύτητα της επιφάνειας και να παραγάγουν πολύ μεγαλύτερα συνεχή στρώματα γραφενίων, έως 50 μm στο μήκος. Τα γραφένια στο SiC χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και LEEM. Μέτρησαν κινητικότητες ηλεκτρονίων έως 2000 cm²V⁻¹s⁻¹ (Emtsev 2009).

Η ομάδα του Juang συνέθεσε, σε μέγεθος χιλιοστομέτρου, μερικών έως μονού στρώματος φύλλα γραφενίων χρησιμοποιώντας υπόστρωμα SiC επικαλυμμένο με λεπτό στρώμα Ni. 200 nm Ni εξατμίστηκαν – αποτέθηκαν επάνω στην επιφάνεια του SiC και το δείγμα θερμάνθηκε στους 750°C υπό κενό. Το γραφένιο βρέθηκε να διαχωρίζεται στην επιφάνεια του Ni κατά την ψύξη, δίνοντας ένα συνεχές στρώμα γραφενίου πάνω σε ολόκληρη την επιφάνεια του νικελίου (Juang 2009).

Ο Unarunotai και η ομάδα του ανέπτυξαν μια τεχνική μεταφοράς του γραφενίου που συντίθεται στο SiC επάνω σε ανεξάρτητα υποστρώματα μονωτές. Το γραφένιο αρχικά παράχθηκε χρησιμοποιώντας μια χαρακτηριστική θερμική διάσπαση της τεχνικής SiC. Ένα διστρωματικό υμένιο χρυσού/πολυιμιδίου εναποτέθηκε επάνω στο δίσκο του SiC, αφαιρέθηκε και τοποθετήθηκε επάνω σε ένα νέο υπόστρωμα Si/SiO₂. Τα στρώματα χρυσού/πολυιμιδίου απομακρύνθηκαν με χρήση πλάσματος οξυγόνου (επίδραση δρώντων ιόντων). Με αυτή τη διαδικασία παράχθηκαν μονού στρώματος φυλλίδια γραφενίου με επιφάνειες της τάξεως m² (Unarunotai 2009).

1.7.3 Χημική εναπόθεση ατμών

Αντίθετα με την θερμική διάσπαση του SiC, όπου ο άνθρακας είναι ήδη παρών στο υπόστρωμα, στη χημική εναπόθεση ατμών (CVD), ο άνθρακας παρέχεται υπό μορφή αερίου και ένα μέταλλο χρησιμοποιείται ως καταλύτης και ως υπόστρωμα για να αναπτυχθεί το στρώμα του γραφενίου.

1.7.3.1 Ανάπτυξη σε νικέλιο

Η ανάπτυξη φύλλων γραφενίου μερικών-στρωμάτων σε φύλλα Ni πραγματοποιήθηκε από την ομάδα του Yu. Αρχικά έγινε ανόπτηση των φύλλων Ni σε υδρογόνο, ενώ ακολούθησε έκθεση σε περιβάλλον $\text{CH}_4\text{-Ar}=\text{H}_2$ σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 1000°C για 20 λεπτά. Τα φύλλα νικελίου ψύχθηκαν στη συνέχεια με διαφορετικούς ρυθμούς μεταξύ 20°C/s και 0.1°C/s . Το πάχος των στρωμάτων των γραφενίων βρέθηκε να εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης, με τα μερικών-στρωμάτων γραφένια (χαρακτηριστικά 3-4 στρώματα) να παράγονται με ρυθμό ψύξης 10°C/s . Οι μεγαλύτεροι ρυθμοί ψύξης οδηγούν σε παχύτερα στρώματα γραφίτη, ενώ η πιο αργή ψύξη αποτρέπει τον άνθρακα από το να διαχωριστεί στην επιφάνεια του φύλλου Ni (Yu, 2008). Για να μεταφερθούν τα στρώματα γραφενίων σε ένα υπόστρωμα μονωτή, το φύλλο Ni με το γραφένιο αρχικά αποτέθηκε σε ελαστομερές σιλικόνης, καλύφθηκε με ύαλο μικροσκοπίου και στο τέλος αφαιρέθηκε το Ni με HNO_3 .

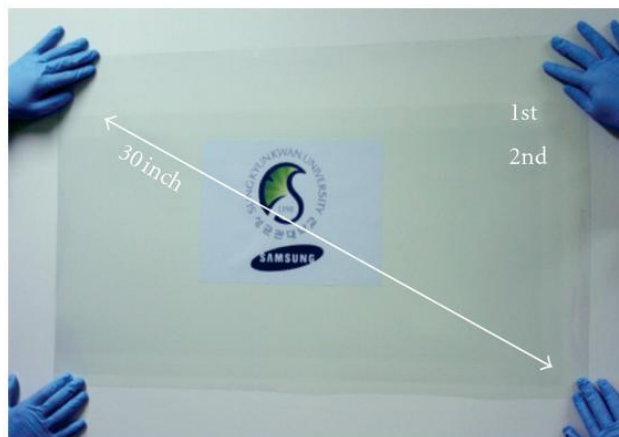
1.7.3.2 Ανάπτυξη σε χαλκό

Οι Li et al χρησιμοποίησαν μια παρόμοια διαδικασία για την παραγωγή μονού στρώματος γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα, σε φύλλα χαλκού. Τα φύλλα χαλκού με $25\ \mu\text{m}$ πάχος θερμάνθηκαν στους 1000°C υπό ροή υδρογόνου $2\ \text{sccm}$ (ανηγμένα κυβικά εκατοστόμετρα ανά λεπτό) σε χαμηλή πίεση και έπειτα εκτέθηκαν σε ροή μεθανίου $35\ \text{sccm}$ και πίεση $500\ \text{mTorr}$. Η φασματοσκοπία Raman και η απεικόνιση με SEM επιβεβαιώνουν ότι το γραφένιο είναι κυρίως μονού-στρώματος ανεξάρτητο του χρόνου ανάπτυξης. Αυτό υποδεικνύει ότι η διεργασία διεξάγεται με μεσολάβηση της επιφάνειας και είναι αυτοπεριοριζόμενη. Δημιούργησαν διπλών εισόδων FET's χρησιμοποιώντας γραφένιο και εξήγαγαν μια κινητικότητα φορέων ίση με $4050\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Li 2009).

Πρόσφατα έγινε δημοσίευση μιας διεργασίας κυλίνδρου σε κύλινδρο να παράγει στρώματα γραφενίων σε διαστάσεις με διαγώνιο έως 30 ίντσες καθώς επίσης και να τα μεταφέρει σε διαφανή εύκαμπτα υποστρώματα (Bae 2010). Η ανάπτυξη του γραφενίου έγινε με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) σε χαλκό, και ένα στρώμα υποστήριξης από πολυμερές επικολλήθηκε στην επιφάνεια γραφενίου-χαλκού.

Ο χαλκός, ακολούθως, απομακρύνθηκε με χημική επίδραση και το υμένιο του γραφενίου μεταφέρθηκε σε υπόστρωμα τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET). Τα συγκεκριμένα υμένια εμφανίζουν άριστες ωμικές αντιστάσεις υπό μορφή φύλλων ίσες με $125\ \Omega/\text{cm}$ για ένα μονό στρώμα. Χρησιμοποιώντας μια επαναλαμβανόμενη διαδικασία μεταφοράς, φύλλα 4 στρωμάτων γραφενίων με ενσωματωμένα ετεροάτομα παρήχθησαν, με ωμικές αντιστάσεις φύλλων τόσο χαμηλές όσο $30\ \Omega/\text{cm}$ και οπτική μετάδοση μεγαλύτερη από 90%. Τα φύλλα γραφενίων με 4 στρώματα είναι ανώτερης ποιότητας από τα εμπορικά διαθέσιμα όπως το οξειδίο ινδίου-κασσιτέρου (ITO) το οποίο χρησιμοποιείται σήμερα σε οθόνες επιπέδων panel και οθόνες αφής με όρους αντίστασης φύλλου ($\approx 100\ \Omega/\text{cm}$ για το ITO) και οπτική μετάδοση ($\approx 90\%$ για το ITO). Η ομάδα του Li παρουσίασε την εξάρτηση του μεγέθους των περιοχών γραφενίων που συντίθενται με CVD σε θερμοκρασία, ροή μεθανίου και πίεση. Η εκτέλεση της

σύνθεσης στους 1035°C με ροή μεθανίου sccm και πίεσης 160 mTorr οδήγησε σε μεγαλύτερες περιοχές γραφενίων με το μέσο όρο της επιφάνειας των περιοχών ίσο με 142 μm^2 . Μια διεργασία δύο σταδίων χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη μεγάλων φύλλων γραφενίων και έπειτα από τροποποίηση των συνθηκών ανάπτυξης επιτυγχάνεται πλήρωση των διακένων της πρώτης εναπόθεσης. Με την χρήση αυτής της τεχνικής είχαν την δυνατότητα να παράγουν δείγματα με κινητικότητα φορέων φορτίων έως 16000 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Li 2010). Σε γενικές γραμμές, το στρώμα γραφενίων τανύζεται ελαφρώς πάνω στο φύλλο χαλκού λόγω της υψηλής θερμοκρασίας αύξησης (Yu 2011).



Εικόνα 1.3 : Πολλαπλά από CVD φύλλα γραφενίων, μεταφερόμενα σε PET. Μια διεργασία κυλίνδρου σε κύλινδρο χρησιμοποιήθηκε για να παράγει φύλλα γραφενίων με διαγώνιο έως 30 ίντσες. (hindawi/journals 3)

Μια πρόσφατη περιγραφή τεχνικής παραγωγής ομοιόμορφου γραφενίου δύο στρωμάτων με χημική εναπόθεση ατμών σε χαλκό, παρουσιάστηκε από τον Lee και τους συνεργάτες του, χρησιμοποιώντας μία παρόμοια διαδικασία αλλά με τροποποιημένες συνθήκες αύξησης. Διαπιστώθηκε, λοιπόν, ότι οι βέλτιστοι όροι αύξησης δύο στρωμάτων είναι : 15 λεπτά στους 1000°C με ροή μεθανίου 70 sccm και πίεση 500 mTorr. Η διστρωματική φύση του γραφενίου επιβεβαιώθηκε από τη φασματοσκοπία Raman, το AFM και την μικροσκοπία μετάδοσης ηλεκτρονίων (TEM). Οι μετρήσεις ηλεκτρικής μεταφοράς σε μία διπλών εισόδων (gated) συσκευή δείχνει ότι ένα χάσμα ζωνών ανοίγεται με CVD γραφενίου δύο στρωμάτων (Lee 2010)

1.7.4 Εναπόθεση μέσω μοριακής ακτίνας (δέσμης)

Η ανάπτυξη στρώμα ανά στρώμα του γραφενίου, επιτεύχθηκε από την ομάδα του Zhan, χρησιμοποιώντας μια τεχνική εναπόθεσης μοριακής ακτίνας. Ξεκινώντας από μια πηγή αερίου αιθυλενίου, το αέριο διασπάστηκε στους 1200°C χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα θερμικής διάσπασης και εναποτέθηκε σε υπόστρωμα νικελίου. Παρήχθησαν μεγάλες περιοχές με υψηλής ποιότητας στρώματα γραφενίων στους 800°C. Με την τεχνική αυτή, μπορεί να δημιουργηθεί ένα στρώμα πάνω από το άλλο, επιτρέποντας τη σύνθεση γραφενίου ενός έως μερικών στρωμάτων.

Ο αριθμός στρωμάτων των παραχθέντων γραφενίων βρέθηκε να είναι ανεξάρτητος από το ρυθμό ψύξης, υποδεικνύοντας ότι ο άνθρακας δεν απορροφήθηκε στη μάζα του Ni όπως στη σύνθεση με CVD σε νικέλιο. Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσε η φασματοσκοπία Raman και η χρήση TEM (Zhan 2011).

1.7.5 Κατά μήκος τομή του τοιχώματος των νανοσωλήνων άνθρακα

Νανοσωλήνες άνθρακα κόπηκαν κατά μήκος αρχικά με αιώρηση τους σε θεϊκό οξύ και έπειτα με χρήση KMnO_4 . Με τον τρόπο αυτό παρήχθησαν οξειδωμένα γραφένια υπό μορφή νανο-ταινιών τα οποία στη συνέχεια ανάχθηκαν με χημικό τρόπο. Το προϊόν, οι νανοταινίες γραφενίων, εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα, αλλά είναι ηλεκτρονικά λιγότερο ποιοτικές σε σχέση με τα μεγάλης κλίμακας φύλλα γραφενίων λόγω της παρουσίας ελαττωματικών θέσεων ατόμων οξυγόνου (Kosynkin 2009).

1.7.6 Πυρόλυση Νατρίου-Αιθανόλης

Παραγωγή γραφενίου πραγματοποιήθηκε με θέρμανση νατρίου και αιθανόλης σε μοριακή αναλογία 1:1 μέσα σε ένα σφραγισμένο σκάφος. Το προϊόν αυτής της αντίδρασης πυρολύεται έπειτα για να παραχθεί υλικό, η σύσταση του οποίου, αποτελείται από πυκνωμένα φύλλα γραφενίων τα οποία ελευθερώνονται-διαχωρίζονται σε δεύτερο στάδιο με χρήση υπερήχων. Με αυτόν τον τρόπο παράγονται φύλλα γραφενίων με διαστάσεις έως 10 μm . Το μεμονωμένο στρώμα και η κρυσταλλική και γραφίτη φύση των δειγμάτων επιβεβαιώνεται από TEM, επιλεγμένης περιοχής σκέδαση ηλεκτρονίων (SAED) και φασματοσκοπία Raman (Choucair 2009).

1.7.7 Άλλες μέθοδοι

Επιπλέον τρόποι παραγωγής γραφενίων αποτελούν η ακτινοβολήση του πολύ μεθακρυλικού μεθυλίου (PMMA) με δέσμη ηλεκτρονίων (Duan 2008), η εκκένωση ηλεκτρικού τόξου ηλεκτροδίων γραφίτη (Subrahmanyam 2009), η θερμική συνένωση (σύντηξη) πολύ-αρωματικών υδρογονανθράκων PAHS (WANG 2008), και η μετατροπή του νανοαδάμαντος (Subrahmanyam 2008).

1.8 Το οξείδιο του γραφενίου

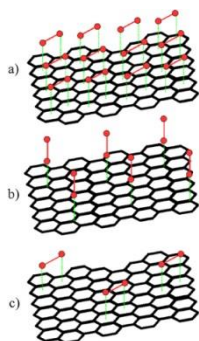
Ένας άλλος τρόπος παραγωγής του γραφενίου είναι η υποβολή σε κατεργασία με υπερήχους και αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου (GO). Οι πολικές ομάδες O και OH που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οξείδωσης καθιστούν το από γραφίτη οξείδιο υδρόφιλο, και μπορεί να αποφλοιωθεί χημικά σε διάφορους διαλύτες, συμπεριλαμβανομένου και του ύδατος (Zhu 2010). Το διάλυμα οξειδίων του γραφίτη

μπορεί έπειτα να υποβληθεί σε υπερήχους προκειμένου να διαμορφώσει GO νανοπλακίδια. Οι ομάδες οξυγόνου μπορούν στη συνέχεια να απομακρυνθούν με μια διεργασία αναγωγής που περιλαμβάνει έναν από πολλούς αναγωγικούς παράγοντες. Την μέθοδο αυτή υιοθέτησε ο Stankovich και οι συνεργάτες του χρησιμοποιώντας υδραζίνη ως αναγωγικό παράγοντα, αλλά η διεργασία αναγωγής κατέληξε ελλιπής, αφήνοντας κάποιες παραμένουσες ομάδες οξυγόνου (Stankovich 2007).

Το οξείδιο του γραφενίου (GO) παράγεται ως πρόδρομος στη σύνθεση γραφενίων και είναι χρήσιμο επειδή τα μεμονωμένα στρώματά του είναι υδρόφιλα, σε αντίθεση με το γραφίτη. Συνήθως, δημιουργούνται αιωρήματά του στο ύδωρ με χρήση υπερήχων (McAllister 2007 – Paredes 2008) που εναποτίθενται στη συνέχεια επάνω σε επιφάνειες με επικάλυψη περιστροφής ή με διήθηση για να σχηματισθεί το μονού ή διπλού στρώματος οξείδιο του γραφενίου. Τα υμένια του γραφενίου δημιουργούνται με αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου είτε θερμικά είτε χημικά (Marcano 2010). Η ακριβής δομή του οξειδίου του γραφενίου εξακολουθεί να αποτελεί θέμα προς διερεύνηση, αν και διαπιστώνεται συμφωνία σε υψηλό βαθμό ως προς τους γενικούς τύπους και το ποσοστό των δεσμών οξυγόνου που είναι παρόντες στο δικτυωτό πλέγμα του γραφενίου (He 1996).

1.8.1 Η χημική σύνθεση υγρής φάσης

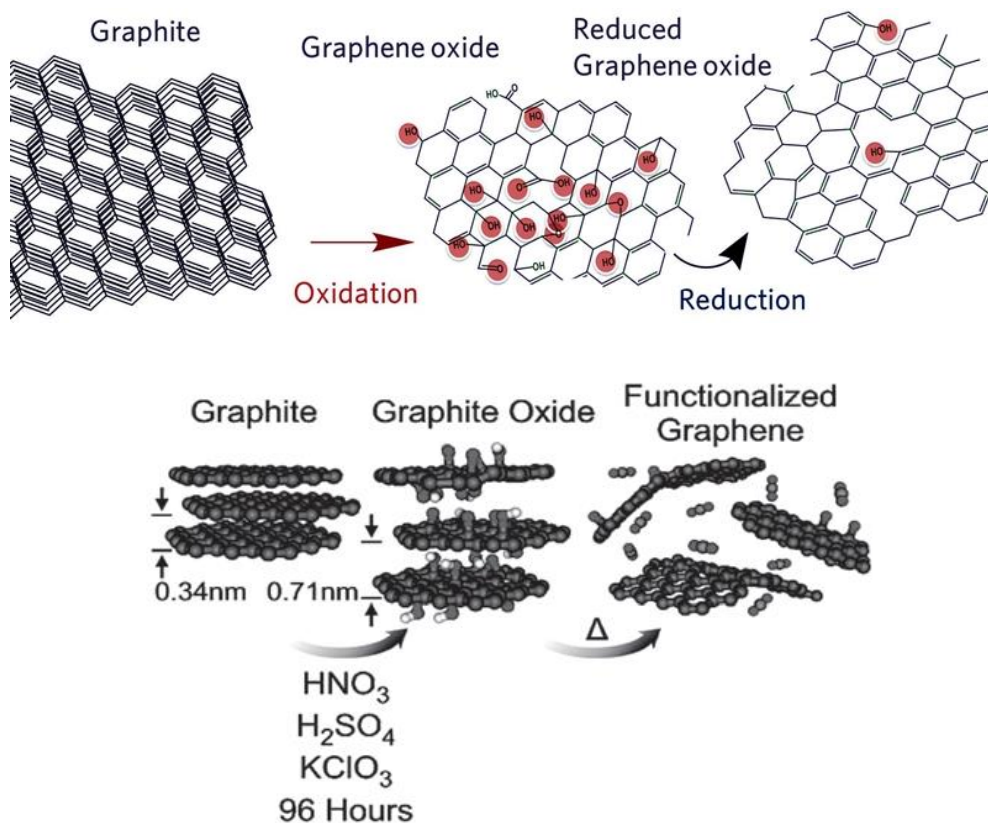
Οι χημικές μέθοδοι παραγωγής GO αναπτύχθηκαν πριν από το 1960. Η πιο πρόσφατη και συνήθως χρησιμοποιούμενη είναι η διεργασία Hummers (Hummers και Offeman, 1958). Σε αυτή τη μέθοδο ο γραφίτης εμβαπτίζεται σε άνυδρο μίγμα θειικού οξέος, νιτρικού άλατος του νατρίου και υπερμαγγανικού καλίου σε για αρκετές ώρες και ακολουθεί προσθήκη ύδατος. Το υλικό που προκύπτει είναι ένυδρο οξείδιο του γραφίτη και περιέχει ύδωρ σε αναλογία περίπου 23 %. Επόμενες μελέτες πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και ακτίνων X της δομής του GO έχουν οδηγήσει σε αρκετά λεπτομερή προτυποποίηση βασισμένη σε έναν συνδυασμό ομάδων υδροξειδίου, καρβονυλίου, καρβοξυλικών και εποξειδίου που συνδέονται ομοιοπολικά με το δικτυωτό πλέγμα του γραφενίου. Στο σχήμα 1.9 παρουσιάζεται η προβλεφθείσα δομή για GO παραχθέν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Hummers (He 1998).



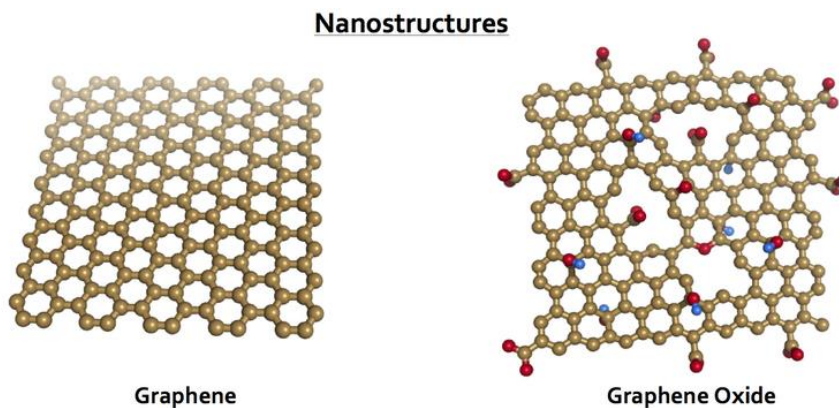
Σχήμα 1.9 : Δομή οξειδίου του γραφίτη (iopscience.org)

Είναι σαφές ότι ο βαθμός οξείδωσης επηρεάζει έντονα την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα του οξειδίου του γραφενίου εντός του επιπέδου. Η αυξανόμενη εισαγωγή

ομάδων οξυγόνου στο δικτυωτό πλέγμα του γραφενίου διακόπτει τον κατά sp^2 υβριδισμό των τροχιακών ηλεκτρονίων. Οι ομάδες εποξειδίου μπορούν να μειωθούν με θερμική επεξεργασία, ή με αντίδραση με ιωδιούχο κάλιο (KI), οδηγώντας σε μια παρόμοια δομή, όπου μόνο οι ομάδες υδροξυλίου είναι παρούσες. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε βελτιωμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα και ανεπηρέαστη υδροφιλικότητα. Σε κάθε περίπτωση η διεργασία απαιτεί τον αυστηρό έλεγχο της θερμοκρασίας και μεγάλους χρόνους αντίδρασης αρκετών ωρών. (Πιλάτος 2013) Η βασική διεργασία, η θερμική επεξεργασία, παρουσιάζεται στο σχήμα 1.10 που ακολουθεί.



Σχήμα 1.10 : Περίληψη της μεθόδου Hummers και της θερμικής αναγωγής. Ποσότητα γραφίτη οξειδώνεται και διαχωρίζεται σε ύδωρ. Έπειτα ανάγεται θερμικά για να σχηματιστεί το γραφένιο μονού στρώματος. (pixgood.com)



Σχήμα 1.11 : Nanoδομές γραφενίου και οξειδίου του γραφενίου (nature.com)

Οι Steuter et al (Steuter 2009) στην μελέτη τους διαπίστωσαν ότι η απολέπιση του διογκωμένου GO αντιπροσωπεύει έναν ελκυστικό τρόπο παραγωγής ενεργοποιημένου γραφενίου ως ευέλικτο δισδιάστατο νανοϋλικό άνθρακα και συστατικό μιας μεγάλης ποικιλίας νανοσυνθέτων πολυμερών. Τα οξειδία γραφίτη που έχουν παραχθεί με θερμική αναγωγή (TrGO) με περιοχές ειδικής επιφάνειας από 600 σε 950 m² g⁻¹, προέκυψαν από οξείδωση του γραφίτη ακολουθούμενη από θερμική εκτόνωση στους 600 °C. Η θερμική επεξεργασία αύξησε την περιεκτικότητα του άνθρακα (από 81 σε 97 % κβ) και μείωσε την αντίσταση (από 1600 σε 50 Ω cm). Κατά την εκβολή με PC, iPP, SAN και PA6, η αποφολίδωση οδήγησε σε ομοιόμορφη διασπορά του γραφενίου με λόγο διάστασης > 200. Συγκριτικά με τα συμβατικά 0D και 1D νανοσωματίδια άνθρακα, το TrGO παρείχε νανοσωματίδια με βελτιωμένη ακαμψία και χαμηλότερο όριο διήθησης. Τα βήματα της οξείδωσης με KMnO₄/NaNO₃ και η ακριβής διαδικασία (Hummers and Offeman Process) που ακολουθήθηκε από τον Steuter, περιγράφεται ως εξής: Το πρώτο βήμα είναι η οξείδωση του γραφίτη με KMnO₄ και NaNO₃ σε πυκνό θειικό οξύ. Η οξείδωση αυτή πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας 250 ml πυκνού θειικού οξέος για 10 g γραφίτη ως μέσο διασποράς. Στο υπό ανάδευση αιώρημα 5 g NaNO₃ προστέθηκαν και μετά από μία ώρα ανάδευσης έγινε ψύξη στους 0 °C με την χρήση λουτρού νερού-πάγου. Κατόπιν, 30 g KMnO₄ προσθέτονταν για 5 h. Μόλις ολοκληρώθηκε η προσθήκη το τελικό αιώρημα αναδεύονταν για 2 h. Η αντίδραση τερματίστηκε με έγχυση του αιωρήματος σε 0.5 l παγωμένου νερού και προσθήκη μερικών ml υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂ 5 % wt) μέχρι την εξουδετέρωση της περίσσειας του KMnO₄. Ακολούθησε διήθηση και έκπλυση του GO από υδατικό διάλυμα HCl μέχρι το σημείο που δεν παρατηρούνταν καθίζηση BaSO₄ παρουσία υδατικού δ/τος BaCl₂. Το GO εκπλύθηκε με νερό έως ότου το τεστ χλωρίωσης με AgNO₃ να βγει αρνητικό. Το καθαρό καφέ GO ξηράνθηκε με λυοφιλοποίηση για την απόδοση GO με τον εμπειρικό τύπο C₆O₃H₂. Στο δεύτερο στάδιο το ξηρό GO (GO 1.5 g) μειώθηκε θερμικά προς απόδοση TrGO με ταχεία θέρμανση του GO στους 600° C σε ατμόσφαιρα αζώτου με χρήση μεταλλικού αντιδραστήρα ο οποίος θερμαίνεται με χρήση καυστήρα (φλόγιστρο αερίου). Το GO προκύπτει σαν μαύρη πούδρα (σκόνη) με πολύ χαμηλή φαινομενική πυκνότητα (πυκνότητα όγκου). Η ισχυρή θέρμανση είναι η πρωταρχική απαίτηση για την επίτευξη αποφολίδωσης των φύλλων γραφενίου. Επιπρόσθετα, μπορεί να γίνει οξείδωση με NaClO₃ (Brodie method) (Steuter 2009) όπου 10 g γραφίτη αναμειγνύονται με 85 g καθαρού NaCl₃. Σε μία φιάλη κυκλικού πυθμένα η οποία ψύχεται από μίγμα πάγου και άλατος, το μίγμα ψύχεται υπό έντονη ανάδευση. Κατόπιν, προστίθεται (100%) HNO₃ πολύ αργά (για 5 h). Μετά από επιπρόσθετη ανάδευση για 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου, η φιάλη αποθηκεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για ένα ολόκληρο βράδυ. Το επόμενο πρωί η πράσινη μάζα θερμαίνεται για 10 h στους 60 °C αφού γίνει μείωση των συσσωματωμάτων σε μικρότερα κομμάτια. Αφού κρυώσει το ακατέργαστο αυτό προϊόν, γίνεται ανάδευση σε 2 l νερού. Μετά από διήθηση και ξηρή ψύξη, η οξείδωση επαναλαμβάνεται και προκύπτει ένα φωτεινό, ελαφρώς κίτρινο υλικό. Διεξάγεται θερμική εκτόνωση όπως περιγράφηκε παραπάνω.

1.8.2 Τροποποίηση – εισαγωγή ομάδων με πλάσμα

Το γεγονός ότι το γραφένιο αποτελεί πιθανόν σπουδαίο αντικαταστάτη των παραδοσιακών ημιαγωγικών υλικών και του οξειδίου του κασσιτέρου-ινδίου (ITO), οδήγησε στην ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων για την παραγωγή γραφενίων. Έχουν εξερευνηθεί άλλες προσεγγίσεις για την παραγωγή της ίδιας υδροφιλικότητας στο γραφίτη χωρίς τις απαιτήσεις σε χρόνο και υλικά της μεθόδου Hummers. Πρόσφατα έχει αποδειχθεί ότι η επεξεργασία με εκκένωση λάμψης εισάγει ομάδες οξυγόνου στα δικτυωτά πλέγματα όλων των μορφών των γραφιτικών υλικών (π.χ. buckyballs, CNTs, γραφένια, νανοίνες άνθρακα και γραφίτη) (Vandsburger 2009). Τα οξείδια γραφενίων/γραφίτη που προκύπτουν, έχουν μια δομή αρκετά συναφή με εκείνη της μεθόδου Hummers (GO), και δύνανται να κατεργασθούν θερμικά ώστε να μειωθεί επιλεκτικά η παρουσία των εποξειδίων. Σε αντίθεση με την μέθοδο Hummers, η εισαγωγή ομάδων – υποκαταστατών με πλάσμα δεν απαιτεί κανένα ισχυρό οξύ, μπορεί να λάβει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου και μπορεί να ολοκληρωθεί πολύ γρήγορα, συχνά εντός λεπτών ή δευτερολέπτων. Εκτός από την δυνατότητά της να αντικαταστήσει την μέθοδο Hummers, η επεξεργασία πλάσματος παρουσιάζει ενδιαφέρον για την τροποποίηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του γραφενίου ή του λεπτού γραφίτη. Το γεγονός αυτό επιτρέπει μελέτες εφαρμοσμένης μηχανικής χάσματος χωνών όπως επίσης και φαινομένων όπως η φωτοφωταύγεια photoluminescence (PL).

1.9 Επιφανειακή τροποποίηση γραφενίου

Το γραφένιο για την ενίσχυση των πολυμερών, προτιμάται έναντι άλλων συμβατικών προσθέτων (όπως Na-MMT, LDH, CNT, CNF, EG κλπ) εξαιτίας της υψηλής ειδικής επιφάνειας, θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας που συνδυάζει αλλά και του υψηλού λόγου διαστάσεων L/D. Οπότε, το γραφένιο θεωρείται το καλύτερο μέσο ενίσχυσης από τα διαθέσιμα παραδοσιακά πληρωτικά υλικά σε νάνο μορφή. Πάραυτα, το παρθένο γραφένιο δεν είναι συμβατό με τα οργανικά πολυμερή και δεν σχηματίζει ομογενή σύνθετα, ενώ καταλήγει σε κατώτερες ιδιότητες. Για αυτόν τον λόγο, το γραφένιο υφίσταται επιφανειακή τροποποίηση με στόχο να βελτιωθεί η διασπορά του γραφενίου στην μήτρα του πολυμερούς αλλά και η αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Επιφανειακές τροποποιήσεις από διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν διεξαχθεί με χρήση διάφορων μεθόδων και ποικίλους οργανικούς φορείς τροποποίησης. Ανάμεσα σε αυτές τις τεχνικές, η πυρηνόφιλη προσθήκη οργανικών μορίων στην επιφάνεια του γραφενίου είναι ο καλύτερος τρόπος επίτευξης μαζικής παραγωγής επιφανειακά τροποποιημένου γραφενίου. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι πολλά, όπως πχ ότι το νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης, ενώσεις αμίνης χαμηλού κόστους μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν επιφανειακοί τροποποιητές. Η αντίδραση,

επίσης, μπορεί να διεξαχθεί στον αέρα και το τροποποιημένο γραφένιο μπορεί εύκολα να διασπαρθεί σε διάφορα οργανικά μέσα. Οι ιδιότητες του διασπειρόμενου διαλύτη του επιφανειακά τροποποιημένου γραφενίου διευκολύνουν την παρασκευή των νανοσυνθέτων πολυμερών με γραφένιο. (Kuilla 2010)

1.9.1 Χημική τροποποίηση γραφενίου

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην τροποποιημένη τεχνική Hummers. Αρχικά, παράγονται οξείδια γραφίτη από φυσικά εξαγόμενο γραφίτη. Μετά την οξείδωση, πολλές χημικές μέθοδοι εξετάζονται για την επίτευξη διαλυτού γραφενίου, όπως αναλύονται παρακάτω.

1.9.1.2 Αναγωγή του οξειδίου του γραφίτη σε σταθερό ενδιάμεσο

Μία απλή μέθοδος για την παραγωγή ενός υδατικού ομογενοποιημένου αιωρήματος χημικά τροποποιημένου γραφενίου με καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, αναφέρθηκε από τους Park et al. (Park 2010). Στην τεχνική αυτή, το αρχικό οξείδιο του γραφενίου διασπείρεται πρώτα σε νερό και στην συνέχεια προστίθεται ένα υδατικό διάλυμα ΚΟΗ. Σύμφωνα με τον Park, το ΚΟΗ σαν ισχυρή βάση, προσδίδει μεγάλη αρνητική φόρτιση στις αντιδράσεις με τις δραστικές υδροξυλικές, εποξειδικές και καρβοξυλικές όξινες ομάδες πάνω στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου, οδηγώντας σε μία εκτενή επικάλυψη των φύλλων του γραφενίου από αρνητικά ιόντα και κατιόντα K^+ .

1.9.1.3 Ομοιοπολική τροποποίηση γραφενίου

Για την οργανική τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου ή του γραφενίου οι περισσότερες μελέτες ακολουθούν τεχνική ομοιοπολικής τροποποίησης. Διάφορες οργανικές αμίνες, αντιδραστήρια αλκυλολιθίου, ισοκυανικές και δι-ισοκυανικές ενώσεις χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό. Οι επιφανειακοί αυτοί τροποποιητές μειώνουν τον υδροφιλικό χαρακτήρα των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου σχηματίζοντας αμιδικούς και καρβαμιδικούς εστερικούς δεσμούς με τις καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες αντίστοιχα.

1.9.1.4 Μη ομοιοπολική τροποποίηση γραφενίου

Στην λειτουργικοποίηση του γραφενίου με αυτήν την τεχνική, η μείωση ενός σταθερού υδατικού αιωρήματος αποφωλιδωμένων νανοπλακιδίων οξειδίου γραφίτη με ένυδρη υδραζίνη καταλήγει στον σχηματισμό συσσωματωμάτων. Τα υλικά υπό μορφή ιζήματος δεν μπορούν να ανα-διασπαρθούν, ακόμα και μετά από παρατεταμένη κατεργασία με υπερήχους σε νερό παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών όπως SDS ή

TRITON X-100. Για την αποφυγή του προβλήματος αυτού, η αναγωγή αυτή διεξάγεται μέσα σε ανιόντα πολυμερών, οδηγώντας σε ένα αιώρημα γραφενίου εμβολιασμένου στο πολυμερές.

Σταθερά υδατικά αιωρήματα γραφιτικών νανοπλακιδίων παρασκευάστηκαν με την επικάλυψη των μειωμένων νανοπλακιδίων οξειδίου του γραφενίου από ένα αμφίφιλλο πολυμερές (PSS). Το 2008, ένα υδατικό αιώρημα γραφενίου παράχθηκε από διογκωμένο γραφίτη χρησιμοποιώντας ένα 7,7,8,8-τετρακυανκινοδιμεθάνιο (TCN ανιόν ως σταθεροποιητή. Αυτό θα μπορούσε να αποτελεί μία εύκολη μέθοδο για την παραγωγή υψηλής ποιότητας φύλλων υδατοδιαλυτών γραφενίων και διαλυτών σε οργανικούς διαλύτες για μια ποικιλία εφαρμογών. Τα ανιόντα TCNQ προσροφώνται στα γραφενικά φύλλα και τα σταθεροποιεί μέσα στο νερό. Τα σταθεροποιημένα με TCNQ φύλλα γραφενίου μπορούν να ανα-διασπαρθούν μέσα σε νερό, DMF και διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO). Οι Xu et al. (Xu 2011), αναφέρθηκαν στην προετοιμασία ενός σταθερού υδατικού αιωρήματος φύλλων γραφενίου χρησιμοποιώντας ένα παράγωγο πυρενίου διαλυτό στο νερό (PB⁻), επειδή η μονάδα του πυρενίου έχει ισχυρή συνάφεια με το βασικό επίπεδο του γραφενίου μέσω π-στοίβαξης. Για αυτόν τον λόγο, ένα αλκαλικό διάλυμα βουτυρικού οξέος πυρενίου (PBA) αντέδρασε με ένα αιώρημα GO και ακολούθως ανάχθηκε με μονοϋδρίτη υδραζίνης στους 80°C για 24 h. Τόσο το τροποποιημένο όσο και το θερμικά αναγόμενο GO διαλύονταν στο νερό και επέδειξαν ηλεκτρική αγωγιμότητα στα $2 \times 10^2 \text{ Sm}^{-1}$.

1.9.1.5 Πυρηνόφιλη υποκατάσταση

Τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου με αλειφατικές αμίνες παράγεται από την αντίδραση αμίνης και υδατικού αιωρήματος GO. Η πυρηνόφιλη υποκατάσταση παρατηρείται στις εποξεικές ομάδες του GO. Για τις μικρού μήκους αρχικές αλυσίδες αμίνης, ο εμβολιασμός ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία δωματίου. Από την άλλη πλευρά, για τις αλειφατικές αμίνες μεγάλου μήκους, το αντιδρών μίγμα υφίσταται θέρμανση υπό αναρροή για 24 h. Παρόλα αυτά, τα παράγωγα GO διαλύονται ευκολότερα σε οργανικούς διαλύτες.

1.9.1.6 Σύζευξη διαζωνικού άλατος (diazonium salt coupling)

Φύλλα γραφενίου χημικά τυλιγμένα με SDBS προκύπτουν από την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου με υδραζίνη και δραστηριοποιούνται μέσω κατεργασίας με διαζωνικά άλατα αρυλίου. Το λειτουργικοποιημένο πλέον γραφένιο διαλύεται εύκολα σε DMF, NMP και DMAc μέχρι και 1 mg/ml με ελάχιστη πιθανότητα ιζήματος.

1.9.2 Ηλεκτροχημική τροποποίηση γραφενίου

Ηλεκτροχημική τροποποίηση γραφίτη χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενός κολλοειδούς εναιωρήματος χημικά τροποποιημένου γραφενίου CMG. Ένα εμπορικό ηλεκτρόδιο γραφίτη αποτελεί την κάθοδο και βυθίζεται μέσα σε ένα μίγμα νερού και ιοντικού υγρού ημιδαζολικής βάσης. Εφαρμόζεται ένα σταθερό δυναμικό 10-20 V στα ηλεκτρόδια και μετά από 30 λεπτά ηλεκτροχημικής αντίδρασης, τα λειτουργικά ιοντικά υγρά γραφενικά φύλλα (GNP^{IL}) κατακάθονται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Επεξεργασία με υπερήχους των ξηρών GNP^{IL} σε DMF οδηγεί σε ομοιόμορφη διασπορά περίπου των 1 mg/ml.

1.9.3 π-π αλληλεπίδραση

Η μελέτη των Liu et al. αναφέρεται σε μία τεχνική τροποποίησης του γραφενίου λαμβάνοντας υπόψη την π-π αλληλεπίδραση των π τριακών του γραφενίου και του poly (N-ισοπροπυλακρυλαμίδιου) (PNPAAm). Στην μέθοδο αυτή, διαλύεται το, τερματισμένο με πυρένιο, PNPAAm σε νερό και στην συνέχεια προσθέτουν ένα υδατικό διάλυμα γραφενίου. Διασπειρόμενο στο νερό γραφένιο παράγεται με υπερήχηση του τελικού μίγματος σε λουτρό νερού-πάγου. (Kuilla 2010)

1.10 Εφαρμογές γραφενίου

Η ανακάλυψη του γραφενίου σαν μέσο ενίσχυσης έχει δώσει νέα διάσταση στην παραγωγή ελαφρύτερων υλικών, χαμηλού κόστους και υψηλών προδιαγραφών για μία ποικιλία εφαρμογών. Είναι δυνατή η χρήση του σε βιοϊατρικές εφαρμογές όπως εξαιρετικά μικροί και οικονομικοί αισθητήρες για αναλύσεις αίματος και ούρων. Σύνθετα αγώγιμων πολυμερών με γραφένιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν υλικά ηλεκτροδίων σε μεγάλο εύρος ηλεκτροχημικών εφαρμογών. Ευέλικτα ηλεκτρόδια πολυμερών γραφενίου βρίσκουν εφαρμογή σε LEDs, διαφανείς αγώγιμες επικαλύψεις σε φωτοβολταϊκά και οθόνες. Άλλες εμπορικές εφαρμογές συνθέτων πολυμερών με γραφένιο είναι σε ελαφρύτερες δεξαμενές βενζίνης, πλαστικά δοχεία, σε τμήματα αεροσκαφών και αυτοκινήτων που οδηγούν σε μεγαλύτερη οικονομία καυσίμου και αύξηση της απόδοσης αυτών, σε ισχυρότερες ανεμογεννήτριες, σε ιατρικά εμφυτεύματα αλλά και στον αθλητικό εξοπλισμό. (Kuilla 2010)

1.11 Νανοσύνθετα πολυμερών με γραφένιο

1.11.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, τα πολυμερικά νανοσύνθετα έχουν ξεπροβάλει ως μία νέα τάξη υλικών, προσελκύοντας σημαντικό ενδιαφέρον και αξιόλογες επενδύσεις στον τομέα της έρευνας και της ανάπτυξης παγκοσμίως. Ο κύριος λόγος που συμβαίνει αυτό, είναι οι πρόσθετες και συχνά κατά πολύ βελτιωμένες μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές και οπτικές τους ιδιότητες, αν τα υλικά αυτά συγκριθούν με τα αντίστοιχα μακρο- και μικρο- ομόλογά τους. Πιο συγκεκριμένα, τα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά συνθέτονται με διασπορά ανόργανων ή οργανικών νανοσωματιδίων σε θερμοσταθερά ή θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Εντούτοις, όσο οι διαστάσεις των ανόργανων σωματιδίων προσεγγίζουν τη νανοκλίμακα, η προσπάθεια για ομοιογενή διασπορά τους στην πολυμερική μήτρα δυσκολεύεται σημαντικά, λόγω της έλλειψης χημικής συγγένειας μεταξύ της ανόργανης φάσης και της οργανικής μήτρας.

Η νανοτεχνολογία σήμερα, σε ότι αφορά την έρευνα, αποτελεί ένα από τα πλέον δημοφιλή ερευνητικά πεδία των ειδικών που εμπλέκονται με αυτή. Τα πιο σημαντικά είναι η επιστήμη και τεχνολογία των πολυμερών, η μικροηλεκτρονική-νανοηλεκτρονική, τα βιοϋλικά σε βάση τα πολυμερή, η βαθμιαία απελευθέρωση φαρμάκων, η ηλεκτροϊονοποίηση ως μέθοδος παραγωγής νανοϊνών, η νανολιθογραφία και τα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά.

Ορισμένες από τις πιο ελκυστικές ιδιότητες που αποκτώνται κατά την δημιουργία ενός νανοσύνθετου υλικού είναι:

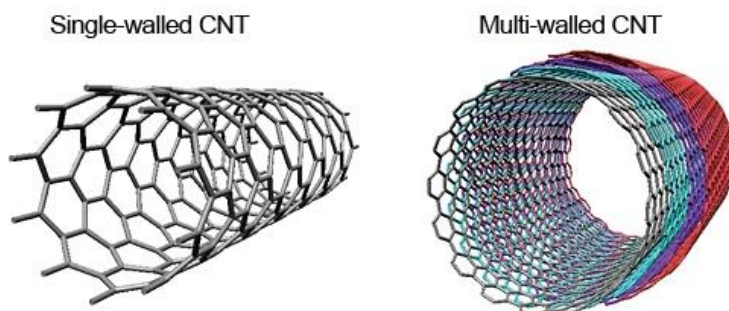
- Οι βελτιωμένες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες
- Οι βελτιωμένες ιδιότητες φραγής στα διάφορα αέρια, υδρατμούς κ.ά.
- Η αυξημένη αντοχή στη θερμότητα, στη φλόγα, στη φθορά και στη θερμική υπό φορτίο παραμόρφωση
- Η αυξημένη διαφάνεια και ιοντική αγωγιμότητα.

Το 1985, μετά την ανακάλυψη του φουλερενίου, ακολούθησε εκτεταμένη έρευνα πάνω στις πολυμορφικές μορφές του άνθρακα για να διαπιστωθεί το 1991 η ύπαρξη των νανοσωλήνων άνθρακα και να διευκρινιστεί στη συνέχεια η δομή τους.

Κάθε μόριο φουλερενίου βρέθηκε ότι αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (C_{60}) ευρισκόμενα στις κορυφές γραφιτοειδών εξαγώνων και πενταγώνων όπως μιας μπάλας ποδοσφαίρου. Τα πεντάγωνα είναι υπεύθυνα για την σφαιρικότητα του μορίου C_{60} , αφού μόνα τους τα εξάγωνα δίνουν την επίπεδη φυλλώδη δομή του γραφίτη. Το υλικό που αποτελείται από φουλερενικά μόρια αποκαλείται buckminsterfullerene προς τιμή του Buckminster Fuller που διευκρίνισε τη θολοειδή δομή του μορίου.

Η άλλη πολυμορφική δομή του άνθρακα είναι τα νανοσωματίδια σε σχήμα σωληνίσκων, γνωστά ως νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) είναι από τα νεότερα εργαλεία της σύγχρονης τεχνολογίας για την δημιουργία νέων σύνθετων

υλικών μαζί με το γραφένιο που θα αναλυθεί στην συνέχεια. Τα CNTs είναι κοίλοι κύλινδροι που αποτελούνται αποκλειστικά από άνθρακα. Η επιφάνεια του κυλίνδρου προσομοιάζει με ένα στρώμα γραφίτιοειδούς άνθρακα και οι νανοσωλήνες αυτοί χαρακτηρίζονται ως νανοσωλήνες απλού τοιχώματος (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs). Όταν δημιουργούνται νανοσωλήνες με δομή πολλαπλών κυλίνδρων, δηλαδή ο ένας μέσα στον άλλο σαν τηλεσκοπική κεραία, τότε δημιουργούνται οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)



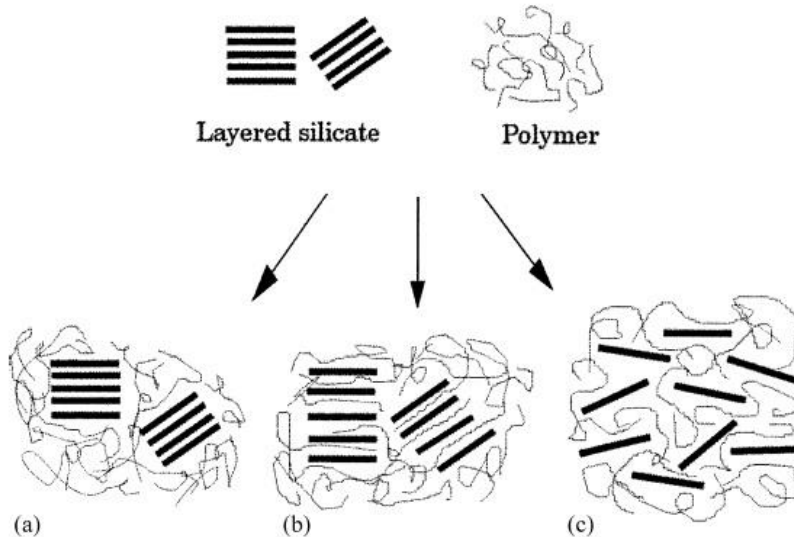
Εικόνα 1.4 : Απεικόνιση νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) (baoteachingcet.com)

Οι διαμέτροι των σωλήνων αυτών είναι της τάξης των νανομέτρων (0.5-2nm), ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει μερικά μικρόμετρα. Κάθε νανοσωλήνας θεωρείται ένα απλό μόριο που αποτελείται από εκατομμύρια άτομα άνθρακα. Είναι γνωστές πλέον οι αντιδράσεις που γίνονται στην επιφάνειά τους και κυρίως στα άκρα, όπου με την διάνοιξή τους προστίθενται διάφορες ομάδες όπως καρβοξύλια κ.ά.

Οι CNTs απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν αρχικά από τον Sumio Iijima. Παράγονται με εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με εφαρμογή ηλεκτρικού τόξου, με φωτοδιάσπαση γραφίτη μέσω χρήσης λέιζερ, ή με καταλυτική διάσπαση ενώσεων του άνθρακα (Υδρογονάνθρακες, μονοξείδιο του άνθρακα κ.λ.π.). Εφαρμογές των CNTs εντοπίζονται σε νέα ενισχυμένα πολυμερικά υλικά, ημιαγώγιμα εξαρτήματα, χημικούς ή υπερευαίσθητους ηλεκτρομηχανικούς αισθητήρες, κυψέλες αποθήκευσης υπερσυμπυκνωμένου υδρογόνου κ.λ.π. (Καραγιαννίδης 2009)

Η διασπορά σωματιδίων γραφενίου διαστάσεων της κλίμακας των νανομέτρων σε μήτρες πολυμερών, έχει αναπτύξει μία ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα περιοχή στην επιστήμη των υλικών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αξιοσημείωτη βελτίωση των ιδιοτήτων αυτών των νανοσυνθέτων υλικών που δεν παρατηρείται στη συμβατικά σύνθετα των παρθένων πολυμερών. Το μέγεθος της βελτίωσης αυτής σχετίζεται άμεσα με τον βαθμό διασποράς του πληρωτικού υλικού που βρίσκεται σε νάνο μορφή στην πολυμερική μήτρα. Στα νανοσύνθετα αυτά, το σημαντικότερο σημείο είναι ότι οι καλύτερες ιδιότητες επιτυγχάνονται σε πολύ χαμηλά ποσοστά πλήρωσης της μήτρας του πολυμερούς από το αντίστοιχο πρόσθετο. Διάφοροι τύποι γραφίτικών νανοδομών όπως ο διογκωμένος γραφίτης και ο αποφωλιδωμένος γραφίτης, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αγωγίμων νανοσυνθέτων με βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες. (Tapas Kuilla 2010)

Συχνά αναφέρεται, ότι το ίδιο ενισχυτικό αποτέλεσμα που πραγματοποιείται με προσθήκη 20 wt % ενισχυτικού μέσου – στα κλασικά σύνθετα υλικά - , μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη μόνο 3-5 wt % νανοσωματιδίων.



Σχήμα 1.12 : Αναπαράσταση διαφόρων δομών συνθέτων υλικών που προκύπτουν από το διαφορετικό τρόπο ενσωμάτωσης του φυλλόμορφου αργιλοπυριτικού ορυκτού. (a) μικροσύνθετο υλικό που προκύπτει από το **διαχωρισμό φάσεων**. (b) νανοσύνθετο υλικό που προκύπτει από την απομάκρυνση των φυλλιδίων και **παρεμβολή (intercalation)** πολυμερικού υλικού ανάμεσά τους. (c) νανοσύνθετο υλικό που προκύπτει από τον πλήρη **διαχωρισμό-απολέπιση (exfoliation)** των φυλλιδίων και ενσωμάτωσή τους μέσα στην πολυμερική μήτρα. (old.vscht)

Προκειμένου, ωστόσο, να πραγματοποιηθεί αυτό με επιτυχία, προϋποτίθεται η ομογενής διασπορά των νανοσωματιδίων μέσα στην πολυμερική μήτρα. Η ομογενής αυτή διασπορά αποτελεί σοβαρό πρόβλημα διότι τα φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά ορυκτά είναι υδρόφιλα σε αντίθεση με τις πολυμερικές μήτρες που συνήθως είναι υδρόφοβες. Έτσι, το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με μία τροποποίηση του αντίστοιχου προσθέτου, όπως στην περίπτωση του γραφενίου που αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1.9. Για παράδειγμα ανάμεσα στα αργιλοπυριτικά στρώματα του μοντοριλλονίτη βρίσκονται κατιόντα νατρίου ή και ασβεστίου. Τα κατιόντα αυτά μπορεί εύκολα να αντικατασταθούν με ογκώδη οργανικά κατιόντα του τεταρτοταγούς αμμωνίου, οπότε τα στρώματα απομακρύνονται μεταξύ τους, αλλά ταυτόχρονα γίνεται το υλικό περισσότερο φιλικό προς το οργανικό πολυμερές, αφού αυτό παρεμβάλλεται ανάμεσα στα στρώματα (intercalation). Με την τροποποίηση αυτή και ανάλογα με την τεχνική που θα ακολουθηθεί (χρησιμοποίηση τήγματος πολυμερούς ή πολυμερισμός μονομερούς *in situ*) μπορούν να παραχθούν διάφορα είδη σύνθετων υλικών όπως αναλύεται και στο σχήμα 1.12.

Νανοσωματίδια σε σχήμα φυλλιδίου (platelet), όπως το γραφένιο στην συγκεκριμένη μελέτη, πάχους 1 nm καταφέρνουν να μειώσουν τη διαπερατότητα αερίων και υγρών

μέσω της πολυμερικής μήτρας και την απορρόφηση διαλυτών από την πολυμερική μήτρα δραματικά. Ένα ποσοστό 2 wt % τέτοιων φυλλιδίων μπορούν πχ να μειώσουν την διαπερατότητα ενός πολυαμιδίου κατά 50 %, αφού είναι τελείως αδιαπέραστα από τα διάφορα αέρια. Είναι προφανές ότι τα μόρια των αερίων αναγκάζονται να διανύσουν μέσα στην πολυμερική μήτρα μία δαιδαλώδη πορεία κατά πολύ μεγαλύτερη από την περίπου ευθεία πορεία, που λογικά ακολουθούν σε ένα μη νανοσύνθετο ή απλά παραδοσιακό σύνθετο υλικό. (Καραγιαννίδης 2009)

1.11.2 Μέθοδοι παρασκευής νανοσυνθέτων πολυμερών με γραφένιο

Οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης στα πολυμερικά νανοσύνθετα με γραφένιο (πτώση πίεσης, αναμιξιμότητα πολυμερούς και διογκωμένου ή αποφωλιδωμένου γραφίτη, ηλεκτροστατικότητα, συντονισμός κλπ) έχουν άμεση εξάρτηση από την πολικότητα, το μοριακό βάρος, την υδροφοβικότητα, τις δραστικές ομάδες κλπ., που υπάρχουν στο πολυμερές, στο γραφένιο ή τον γραφίτη και στον διαλύτη. Υπάρχουν τρεις τρόποι ενσωμάτωσης του προσθέτου στο πολυμερές για την παραγωγή του νανοσυνθέτων αυτών υλικών. Τα νανοσύνθετα πολυμερών που, π.χ. μπορούν να παραχθούν είναι εποξειδικά νανοσύνθετα γραφενίου, νανοσύνθετα γραφενίου με πολυστυρένιο, με πολυανιλίνη, Nafion, νανοσύνθετα πολυβινυλικής αλκοόλης και πολυουρεθάνης με γραφένιο, νανοσύνθετα PVDF/γραφενίου, νανοσύνθετα PET/ ή PEDOT /γραφενίου αλλά και νανοσύνθετα PC ή PP με γραφένιο.

In situ intercalative polymerization (επί τόπου πολυμερισμός εμφωλιασμού)

Σε αυτήν την κατηγορία παραγωγής του νανοσυνθέτων, το γραφένιο ή το τροποποιημένο γραφένιο διαλύεται πρώτα στο υγρό μονομερές. Και αφού προστεθεί ο κατάλληλος εκκινητής, ο πολυμερισμός διεξάγεται είτε με θέρμανση είτε με ακτινοβολία. Με αυτήν την μέθοδο παρασκευάζεται ποικιλία νανοσυνθέτων όπως πολυστυρένιο με γραφένιο (PS/graphene), πολυμεθακρυλικό μεθύλιο με διογκωμένο γραφίτη (PMMA/EG) και διάφορα άλλα όπως PET/LDH, PSS/LDH κλπ.

Solution intercalation (Εμφωλιασμός διαλύματος)

Η συγκεκριμένη στρατηγική βασίζεται σε ένα σύστημα διαλύτη στο οποίο το πολυμερές ή το προ-πολυμερές είναι διαλυτοποιημένο και τα στρώματα (φύλλα) του γραφενίου ή τροποποιημένου γραφενίου έχουν την δυνατότητα να διογκωθούν. Το γραφένιο διασπείρεται εύκολα στον κατάλληλο διαλύτη, όπως νερό, ακετόνη, χλωροφόρμιο, τετραυδροφουράνιο (THF), DMF, λόγω των ασθενών δυνάμεων που συγκρατούν τα φύλλα μεταξύ τους. Το πολυμερές τότε προσροφάται πάνω στα φύλλα που απομακρύνονται μεταξύ τους, και όταν ο διαλύτης εξατμιστεί, τα φύλλα αναδιατάσσονται δίνοντας στρώσεις στο πολυμερές να σχηματίσει το νανοσύνθετο. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την σύνθεση νανοσυνθέτων εποξεικής βάσης, αλλά η

απομάκρυνση του διαλύτη αποτελεί κρίσιμο θέμα προς επίλυση. Η κινητήρια δύναμη για την ενδοπαρεμβολή του πολυμερούς από το διάλυμα είναι η εντροπία που εκλύεται από την εκρόφηση των μορίων του διαλύτη, η οποία αντισταθμίζει την μείωση της εντροπίας διαμόρφωσης των ενδοπαρεμβαλλόμενων πολυμερικών αλυσίδων. Ως εκ τούτου, ένας σχετικά μεγάλος αριθμός μορίων πρέπει να αποβάλλεται από το μέσο πλήρωσης για να μπορέσουν να εισχωρήσουν οι αλυσίδες του πολυμερούς. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι επιτρέπει την σύνθεση ενδοπαρεμβαλλόμενων νανοσυνθέτων από πολυμερή με χαμηλή ή ακόμα και μηδενική πολικότητα. Πολυμερικά νανοσύνθετα που παράγονται με την τεχνική αυτή είναι για παράδειγμα, πολυαιθυλένιο τροποποιημένο με μαλαϊκό ανυδρίτη – γραφίτη (PE-g-MAH), (PVA/graphene) κλπ.

Melt intercalation (Εμφωλιασμός τήγματος)

Σε αυτήν την τεχνική παραγωγής νανοσυνθέτων δεν απαιτείται διαλύτης, ενώ το γραφένιο και το πολυμερές αναμιγνύονται σε κατάσταση τήγματος. Ένα θερμοπλαστικό πολυμερές υπόκειται σε μηχανική ανάμιξη με το γραφένιο ή τον γραφίτη, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας συμβατικές μεθόδους όπως η εκβολή και η χύτευση με έγχυση. Οι αλυσίδες του πολυμερούς με αυτόν τον τρόπο παρεμβάλλονται ή εκφυλίζονται για να σχηματίσουν το νανοσύνθετο. Αυτή η μέθοδος είναι συνήθης στα νανοσύνθετα θερμοπλαστικών πολυμερών, καθώς και για πολυμερή που είναι ακατάλληλα για τις άλλες δύο τεχνικές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Ποικιλία νανοσυνθέτων πολυμερών όπως τα PP/EG, HDPE/EG, PA6/EG, PPS/EG κλπ παράγονται με την συγκεκριμένη διαδικασία. Τα νανοσύνθετα μίγματα ABS/PP και ABS/PC με γραφένιο που παρασκευάστηκαν κατά την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας της εργασίας αυτής, έγιναν με την τεχνική της εκβολής όπως θα αναλυθεί παρακάτω. (Kuilla 2010)

1.12 Σύνθετα μιγμάτων ABS/PP με σωματίδια γραφενίου

1.12.1 Μίγματα ABS/PP

Οι τρεις βασικοί παράγοντες, σύμφωνα με τους Panda et al (Panda, 2011), που επηρεάζουν τη μορφολογία των πολυμερικών μιγμάτων, είναι η διεπιφανειακή τάση των πολυμερών, το ιξώδες και η ελαστικότητά τους. Οι ιδιότητες ενός μίγματος πολυμερών είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων κάθε συστατικού του, του βαθμού διασποράς του συστατικού που βρίσκεται σε μικρότερη ποσότητα στο μίγμα και της έκτασης της πρόσφυσης στη διεπιφάνεια των συστατικών του. Η μέθοδος επεξεργασίας, επίσης, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, καθώς επηρεάζει το σχήμα, το μέγεθος και τον προσανατολισμό της διεσπαρμένης φάσης στη μήτρα. Τα μίγματα ABS/PP κατά τους Panda et al, χαρακτηρίζονται από υψηλότερη αντοχή σε κρούση σε σχέση με το PP, υποδεικνύοντας ότι το ABS επιδρά θετικά στη βελτίωση της

σκληρότητας του PP, με την μέγιστη αντοχή σε κρούση να μεγιστοποιείται σε περιεκτικότητα 10 wt% ABS. Το μέγιστο αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη μιας κρίσιμης τιμής στο μέγεθος των σωματιδίων της διεσπαρμένης φάσης. Τα σωματίδια της διεσπαρμένης φάσης λαμβάνουν το μικρότερο μέγεθός τους όταν οι δύο φάσεις παρουσιάζουν παρόμοιο ιξώδες. Οι Frounchi et al (Frounchi 1993), Markin και Williams (Markin & Williams 1980), διαπίστωσαν ότι κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στα μίγματα PP/ABS, καθώς οι καμπύλες του ιξώδους συναρτήσεως του ρυθμού διάτμησης του PP και του ABS είναι παράλληλες. Το ιξώδες, ωστόσο, του PP είναι μικρότερο από αυτό του ABS κατά ένα παράγοντα ίσο με 2. Το ιξώδες των δύο πολυμερών αυξάνεται, καθώς ελαττώνεται ο ρυθμός διάτμησης, ωστόσο ο λόγος του ιξώδους τους παραμένει σταθερός. Η ψευδοπλαστικότητα του PP αυξάνεται με την αύξηση του περιεχομένου ABS στο μίγμα PP/ABS. Η μείωση της αντοχής σε κρούση στα μίγματα PP/ABS με ποσοστό ABS μεγαλύτερο ή ίσο από 20% οφείλεται, πιθανόν, στη μορφή φλοιού-πυρήνα που παρουσιάζουν τα μίγματα αυτά, την οποία και παρατήρησαν οι Frounchi et al (Frounchi 1993), με το PP να κατανέμεται στην εξωτερική επιφάνεια σε όλες τις αναλογίες μιγμάτων. Η τάση του PP να αποτελεί τη μήτρα ακόμα και σε υψηλές περιεκτικότητες PP, που παρατηρήθηκε και από τους Markin και Williams (Markin & Williams 1980), οφείλεται στο μικρότερο ιξώδες του PP συγκριτικά με το αντίστοιχο του ABS. Από την άλλη πλευρά, ο χαμηλός θερμικός συντελεστής του ABS αποτρέπει την ενσωμάτωση των σωματιδίων του PP στη μήτρα ABS. Στα πλούσια σε PP μίγματα φαίνεται να υπάρχει κάποιου είδους πρόσφυση, καθώς το PP κατά την ψύξη του συρρικνώνεται και εγκλωβίζει τα διεσπαρμένα σωματίδια του ABS, σε αντίθεση με τα πλούσια σε ABS μίγματα που η διεσπαρμένη φάση PP συρρικνώνεται εντονότερα από τη μήτρα. Η αντοχή σε κρούση των μιγμάτων είναι υψηλότερη από αυτή του PP αλλά παραμένει χαμηλή λόγω της έλλειψης πλήρους συμβατότητας.

Οι Hom et al. (Hom 2008) χρησιμοποιώντας την μέθοδο SEM σε μίγματα ABS/PP σε αναλογίες 75/25, 50/50 και 25/70, έδειξαν ότι τα διεσπαρμένα πολυμερικά σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα. Δεν υπάρχει προσκόλληση της ελάσσονος φάσης στη μήτρα διότι η επιφάνεια των διεσπαρμένων σωματιδίων είναι εντελώς καθαρή. Τα κενά στις μικρογραφίες δείχνουν ότι τα σωματίδια συνδέονται μόνο με μηχανική προσκόλληση, η οποία είναι αδύναμη και αποδεικνύει την μη συμβατότητα των μιγμάτων.

Στα μίγματα ABS/PP 20/80 και 30/70 παρατηρείται διεσπαρμένη μήτρα και μορφολογία σταγονιδίων, ενώ το μέγεθος του ABS αυξάνει με την αύξηση της αναλογίας του PP στο μίγμα. Όταν το ABS είναι σε αναλογία από 40 έως 70 wt%, παρατηρείται coarse co-continuous μορφολογία, ενδεχομένως λόγω της διεπιφανειακής τάσης στο μίγμα PP/ABS. Επιπρόσθετα, παρατηρείται έγκλειση της φάσης του ABS στους συνδέσμους του PP στα μίγματα, το οποίο δείχνει μορφολογία συνεχούς φάσης. (Khare, 2008)

Η ρεολογική μελέτη με ροόμετρο, σε διαφορετικές συχνότητες, έδειξε ότι το ιξώδες αυξάνει πιο πολύ, διότι για μεγαλύτερο χρόνο χαλάρωσης (χαμηλή συχνότητα) επηρεάζονται οι διεπιφανειακές ιδιότητες των μιγμάτων. (Hyung Gon Lee 2008)

Τέλος, οι Patel et al. (Patel 2003).στην μελέτη τους αναφέρουν ότι οι μηχανικές και μορφολογικές ιδιότητες εξαρτώνται από την ομοιογένεια, την πρόσφυση και τη διασπορά των φάσεων του πολυμερικού μίγματος. Η ομοιογένεια εξαρτάται από την αμοιβαία συμβατότητα των δύο στοιχείων. Ωστόσο, τα περισσότερα πολυμερικά ζεύγη δεν είναι καλά αναμίξιμα εξαιτίας των διαφορών στις ιξωδοελαστικές τους ιδιότητες, της διεπιφανειακής τάσης και των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Το μέτρο εφελκυσμού αυξάνεται κυρίως από την επίδραση σκλήρυνσης, την ομοιογένεια του τήγματος, την καλύτερη διασπορά και από την διεπιφανειακή συνεργασία. Επίσης, το μέτρο κάμψης και η αντοχή εφελκυσμού αυξάνουν στα μίγματα που έχουν μεγάλη αναλογία σε ABS, λόγω της ισχυροποίησης που προσδίδει η φάση του ABS.

1.12.2 Νανοσύνθετα μιγμάτων ABS/PP

Σύμφωνα με τους Khare et al. (Khare 2008) οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διασπορά των νανοσωματιδίων του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα είναι το ιξώδες του πολυμερούς, η πολικότητα και η αρχική διαμόρφωση συσσωματωμάτων στο νανοσύνθετο. Η διασπορά των νανοσωματιδίων επηρεάζεται από παραμέτρους της θερμοδυναμικής που συνδέονται με τη διαφορά της ελεύθερης ενέργειας ανάμεσα στα νανοσωματίδια και στην πολυμερική μήτρα. Επίσης, σε μίγματα πολυμερών τα νανοσωματίδια συγκεντρώνονται κυρίως στην περισσότερο πολική φάση του συστήματος.

Η ίδια ερευνητική ομάδα, μελετώντας τις ηλεκτρικές ιδιότητες των μιγμάτων ABS/PP, αναφέρει ότι τα νανοσύνθετα με νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) επιλέγονται λόγω των πολύ καλών ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων σε συνδυασμό με τις πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες που παρουσιάζουν, αντικαθιστώντας παραδοσιακά πληρωτικά υλικά όπως η αιθάλη, οι μεταλλικές ίνες αλλά και οι ίνες άνθρακα. Η ύπαρξη, ωστόσο, ισχυρών δυνάμεων van der Waals μεταξύ των νανοσωλήνων οδηγούν σε υψηλότερες τιμές στο όριο ηλεκτρικής αγωγιμότητας (electrical percolation threshold), σε σύγκριση με το θεωρητικά προβλεπόμενο με βάση το λόγο μήκος/διάμετρο (aspect ratio) των νανοσωλήνων. Η δημιουργία πολυμερικών μιγμάτων δεν οδηγεί μόνο σε υλικά με επιθυμητές ιδιότητες αλλά αποτελεί μία αποτελεσματική μέθοδο μείωσης του ορίου ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τη χρήση της θεωρίας “double percolation”. Επιπρόσθετα, η βελτίωση της διασποράς του μίγματος (με την προσθήκη συμβατοποιητή) βελτιώνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού. (Σακελλάρης 2013)

1.12.3 Νανοσύνθετα ABS με σωματίδια γραφενίου

Οι Heo et al. (Heo 2012), στην μελέτη τους πάνω σε νανοσύνθετα ABS και λειτουργικού γραφενίου, αναφέρουν ότι επιτυγχάνεται επιτυχημένη διασπορά του γραφενίου στην μήτρα του πολυμερούς σε όλα τα επίπεδα μεγέθυνσης όπως φάνηκε

στα αποτελέσματα SEM που διεξήγαγαν. Επίσης, παρατήρησαν ότι το γραφένιο παρέμεινε υπό μορφή καθαρών και άκαμπτων πλακιδίων αποδεικνύοντας την εξαιρετική του σκληρότητα. Η θερμική συμπεριφορά των νανοσυνθέτων μελετήθηκε με TGA, και διαπιστώθηκε αύξηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης από 94 σε 103°C με την αύξηση του περιεχόμενου γραφενίου από 0 σε 1% κατά βάρος. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, όπως η αντίστοιχη αύξηση της πυκνότητας διασταύρωσης και στον περιορισμό της τοπικής χαλάρωσης των τμημάτων της αλυσίδας κοντά στα φύλλα του γραφενίου. Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης των φιλμ ABS βρέθηκε να μειώνεται από τους 103 στους 96°C με την αύξηση της περιεκτικότητας του γραφενίου από το 1 έως το 3 % κατά βάρος. Η μείωση, αυτή, του T_g πιθανόν αποδίδεται, κατά τον Heo, στον σχηματισμό συσσωματωμάτων γραφενίου που ενδεχομένως οφείλεται στην προσθήκη του γραφενίου εντός της μήτρας πάνω από ένα κρίσιμο σημείο περιεκτικότητας. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για τις μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων, με αποτέλεσμα η ομάδα του Heo να καταλήξει στο συμπέρασμα ότι μία μικρή ποσότητα ενεργοποιημένου γραφενίου αρκεί για να βελτιώσει την θερμική συμπεριφορά και τις μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων ABS με γραφένιο.

Οι Green et al (Green 2008), μελέτησαν την ηλεκτρική αγωγιμότητα συνθέτων ABS και αποφωλιδωμένων νανοπλακιδίων γραφίτη, συμπεριλαμβανομένων νανο-φυλλιδίων με προσμίξεις βρωμίου. Αναφέρουν ότι αξιοσημείωτη είναι η διττή φύση των νανοσωματιδίων γραφίτη, η οποία περιλαμβάνει ταυτόχρονα και εγγενή ηλεκτρική αγωγιμότητα αλλά και την ικανότητα ενίσχυσης ημιαγώγιμων πολυμερών, όπως το συζευγμένο πολυακρυλονιτρίλιο, να σχηματίζουν σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου. Η αγωγιμότητα ενισχύεται, ιδίως, στα συζευγμένα σύνθετα πολυακρυλονιτρίλιου (με ποσοστό νανοπλακιδίων γραφίτη 6 % κατά βάρος), όπου η τιμή αυξάνεται από 1×10^{-10} 2×10^{-10} S cm⁻¹. Το γεγονός αυτό αντανάκλα από κοινού την αγωγιμότητα του ενισχυμένου ημιαγώγιμου πολυμερούς μαζί με την αγωγιμότητα των νανοσωματιδίων που εντοπίζεται σε συγκεκριμένο όριο περιεκτικότητας (κατώφλι διασποράς-percolation threshold).

Η συνεργιστική επίδραση πολυφωσφορικού αμμωνίου (APP) και διογκωμένου, ωστόσο, γραφίτη (EG-expandable graphite) στις ιδιότητες επιβράδυνσης καύσης του ABS, μελετήθηκε και διαπιστώθηκε από τους Ge et al. (Ge 2012). Αποτελέσματα θερμοβαρυστρικής ανάλυσης έδειξαν ότι η προσθήκη EG και APP στο ABS (3:1 κατά βάρος), οδήγησε σε αύξηση του υπολείμματος κατά 11.8 % κατά βάρος και μείωση της απώλειας μάζας κατά 0.7%/°C σε σύγκριση με το καθαρό ABS. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αποκάλυψε ένα ομογενές, συμπαγές, διογκωμένο στρώμα ABS/EG/APP στα δείγματα που εξετάστηκαν, ενώ από την συνολική έρευνα προέκυψε το συμπέρασμα ότι πραγματοποιείται ένας συνεργιστικός μηχανισμός.

Οι Difallah et al. (Difallah 2011) εξέτασαν την μηχανική και τριβολογική απόκριση πολυμερικής μήτρας ABS ενισχυμένης με πούδρα γραφίτη. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι οι μηχανικές ιδιότητες μειώθηκαν με την αύξηση του ποσού των σωματιδίων γραφίτη. Η προσθήκη γραφίτη στη μήτρα του ABS οδήγησε σε μειωμένο συντελεστή τριβής και χαμηλότερη απώλεια μάζας. Οι τιμές αυτές ήταν ακόμα

μικρότερες όσο αυξανόταν το ποσοστό πλήρωσης του πολυμερούς με γραφίτη. Η παρατήρηση της φθαρμένης επιφάνειας των συνθέτων με την τεχνική του SEM, αποκάλυψε την ανάπτυξη ενός συγκεκριμένου τρίτου σώματος που μειώνει την τριβή και την φθορά. Ο καλύτερος συντελεστής τριβής και η βέλτιστη απώλεια μάζας, εντοπίστηκαν σε ποσοστό γραφίτη 7.5% κατά βάρος πολυμερούς.

Τέλος, οι Hong και Chang (Hong 2011), επίσης μελετώντας την συμπεριφορά στην καύση και στην μηχανική καταπόνηση συνθέτων του ABS με διογκωμένο γραφίτη (EG), συμπέραναν ότι η τροποποίηση του αρχικού γραφίτη με φωσφορικό οξύ και σιλάνιο αυξάνει σημαντικά τον λόγο διόγκωσης. Η παρουσία του EG ενισχύει την επίδοση στην καύση, αλλά μειώνει την αντοχή σε κρούση του ABS. Το γεγονός αυτό, ωστόσο, μπορεί να μειωθεί με την επίτευξη μικρότερου μεγέθους των τροποποιημένων σωματιδίων EG ώστε η πρόσφυση του ABS με τα σωματίδια EG στο σύνθετο να είναι ακόμα καλύτερη αυξάνοντας κατ' επέκταση την αντοχή σε κρούση. Με την προσθήκη ενός επιπλέον επιβραδυντικού καύσης όπως APP ή DECA/Sb₂O₃ αυξάνεται ακόμα περισσότερο η καλή συμπεριφορά στην καύση, ενώ το είδος των επιβραδυντών μπορεί να επηρεάσει τον λόγο διόγκωσης, την αρχική θερμοκρασία απελευθέρωσης ατμού, τον ρυθμό απώλειας μάζας, αλλά και την ποσότητα των πτητικών ουσιών που απελευθερώνεται από το δείγμα που εξελικτικά επηρεάζει και την συμπεριφορά του στην καύση.

1.12.4 Νανοσύνθετα PP με σωματίδια γραφενίου

Οι Kuilla et al (Kuilla 2010), εξέτασαν τις ιδιότητες διαφόρων νανοσυνθέτων με γραφένιο για διάφορα πολυμερή και διαπίστωσαν ότι οι περισσότερες από αυτές ήταν πολύ καλύτερες από εκείνες των αντίστοιχων σκέτων πολυμερών ή ακόμα και από νανοσυνθέτων με άλλα μέσα ενίσχυσης όπως CNT, CNF και γραφίτη. Οι βελτιωμένες ιδιότητες επιτεύχθηκαν και σε πολύ μικρές περιεκτικότητες γραφενίου (<2%wt), ενώ σε ορισμένες μόνο περιπτώσεις για συγκεκριμένους στόχους ιδιοτήτων έπρεπε το ποσοστό πλήρωσης να είναι αρκετά μεγάλο (15%wt), γεγονός όμως που αντισταθμίζεται με την χρήση άλλων συμβατικών μέσων ενίσχυσης. Πιο συγκεκριμένα, η ομάδα του Kuilla διαπίστωσε ότι αξιοσημείωτη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων παρατηρήθηκε στα νανοσύνθετα που είχαν παρασκευαστεί με την διαδικασία ανάμιξης διαλύματος σε αντίθεση με εκείνα που είχαν συντεθεί με την μέθοδο της ανάμιξης τήγματος. Επίσης, όσο μεγαλύτερος ήταν ο λόγος διαστάσεων L/D στο μέσο ενίσχυσης, τόσο μεγαλύτερη ήταν η αύξηση των ιδιοτήτων, πχ για το γραφένιο ήταν >100% ενώ για το EG <42%. Η θερμική σταθερότητα που επέδειξαν τα νανοσύνθετα με γραφένιο ήταν εξαιρετικά υψηλή σε σχέση με τα απλά πολυμερή, επίσης, και σε μερικές περιπτώσεις η βελτίωση της θερμικής σταθερότητας ξεπερνούσε τους 100°C. Η θερμική αγωγιμότητα, επιπρόσθετα, των εποξεικών νανοσυνθέτων με GO ήταν 4 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη αγωγιμότητα της απλής εποξειδικής ρητίνης. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για την ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσυνθέτων με γραφένιο, γεγονός που οφείλεται στον σχηματισμό ενός αγώγιμου δικτύου μεταξύ των φύλλων του γραφενίου στην μήτρα του πολυμερούς. Αξίζει, επιπλέον, να σημειωθεί ότι τα νανοσύνθετα με ομοιόμορφα διεσπαρμένο γραφένιο επέδειξαν καλές ιδιότητες

φραγμού όπως παρατήρησαν οι Kuilla et al., αλλά και καλή θωράκιση (EMI) στα 21 dB που είναι ακόμα υψηλότερος από τον αντίστοιχο που απαιτείται σε εμπορικές εφαρμογές.

Οι Feng Luo et al (Luo 2012) παρασκεύασαν μία νέα δομή πυρήνα-κελύφους υβριδικών σωματιδίων η οποία συναρμολογήθηκε μεταξύ αρνητικά φορτισμένων πολύ λεπτών φύλλων οξειδίου του γραφενίου και θετικά φορτισμένων αμινο-τροποποιημένων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου μέσω απλής ανάμιξη διαλυμάτων. Μετρήσεις SEM, OM, FTIR, TGA, και DMA απέδειξαν ότι τα υβρίδια αυτά έδειξαν καλή διασπορά και ενισχυμένη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση με το PP-g-MA, οδηγώντας σε βελτιωμένη μηχανική συμπεριφορά.

Οι Dongrui Wang et al (Wang 2013), ασχολήθηκαν με τις διηλεκτρικές ιδιότητες νανοσυνθέτων αναγόμενου οξειδίου του γραφενίου και πολυπροπυλενίου (reduced GO/PP) με πολύ χαμηλό όριο αλλαγής διηλεκτρικής και ρεολογικής συμπεριφοράς. Οι μετρήσεις τους με τις μεθόδους SEM και XRD, επίσης, έδειξαν την ομοιόμορφη διασπορά των rGO νανοπλακιδίων στο πολυμερές. Επιπρόσθετα, στην κλίμακα συχνοτήτων από 10^2 έως 10^7 Hz, τα νανοσύνθετα rGO/PP επέδειξαν μία μετάπτωση από μονωτική συμπεριφορά σε αγώγιμη όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα του rGO. Κοντά στο κρίσιμο όριο περιεκτικότητας, η διηλεκτρική σταθερά άλλαξε κατά τρεις τάξεις μεγέθους, ενώ η σταθερά βρέθηκε να εξαρτάται επίσης από την θερμοκρασία.

Οι Sergey Polschikov et al. (Polschikov 2012), μελετώντας σύνθετα από πολυπροπυλένιο με νανοπλακίδια γραφενίου, διαπίστωσαν ότι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του PP αυξάνει στα νανοσύνθετα. Επίσης, παρατήρησαν ότι τα νανοσύνθετα χαρακτηρίζονται από υψηλή ακαμψία, θερμική σταθερότητα και θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ενώ παρουσιάζουν χαμηλή αγωγιμότητα και υψηλές διηλεκτρικές απώλειες στο φάσμα των μικροκυμάτων. Τα νανοσύνθετα επέδειξαν αυξανόμενο μέτρο ελαστικότητας με αύξηση της περιεκτικότητας του γραφενίου, συνοδευόμενο από απότομη μείωση της παραμόρφωσης.

Οι Mounir Achabi et al. (Achabi 2012) παρασκευάζοντας και εξετάζοντας νανοσύνθετα πολυπροπυλενίου με χημικά αναγόμενα φύλλα γραφενίου (GNs) με εκβολή σε δικόχλιο σύστημα, διαπίστωσαν ότι η κρυσταλλικότητα, η κρυστάλλωση και οι θερμοκρασίες τήξης του PP, αυξάνονταν με την αύξηση της αναλογίας των προστιθέμενων GNs, αποδεικνύοντας ότι αυτά δρουν σαν φορείς πυρήνωσης. Όλα τα νανοσύνθετα PP/GNs σημείωσαν βελτίωση στην θερμική σταθερότητα του πολυπροπυλενίου, όπως επίσης και στις μηχανικές τους ιδιότητες, αποδεικνύοντας μία αποδοτική μεταφορά φορτίου μεταξύ των GNs και την μήτρας του πολυμερούς. Όσον αφορά τις ρεολογικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων, ο Mounir παρατήρησε δραματική αλλαγή σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες του κρίσιμου ορίου (0,2-0,4 vol%), ειδικά στην χαμηλή κλίμακα συχνοτήτων όπου το νανοσύνθετο αλλάζει συμπεριφορά από την υγρή στην στερεή κατάσταση.

Οι Pingan Song et al (Song 2011) στα νανοσύνθετα PP/γραφενίου που παρασκεύασαν κατέγραψαν αύξηση 75% στην τάση διαρροής (yield strength) και 74% στο μέτρο ελαστικότητας του PP με μόνο 0,42% κατά όγκο περιεκτικότητα σε γραφένιο. Το

σημείο υαλώδους μετάπτωσης του PP στα νανοσύνθετα, ενισχύθηκε με 2,5°C σε περιεκτικότητα μόλις 0,041% γραφενίου. Η θερμική οξειδωτική σταθερότητα του PP, επίσης παρουσίασε αξιοσημείωτη βελτίωση με την προσθήκη του γραφενίου. Για παράδειγμα, σε σύγκριση με το καθαρό πολυπροπυλένιο, η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης ενισχύεται κατά 26°C, σε περιεκτικότητα μόλις 0,42 % κατ' όγκο σε γραφένιο.

Η ερευνητική ομάδα του Jia-Zhuang (Zhuang 2012) μελετώντας την ισόθερμη και μη-ισόθερμη κρυστάλλωση νανοσυνθέτων ισοτακτικού πολυπροπυλενίου με φύλλα γραφενίου, διαπίστωσε ότι στην μη-ισόθερμη κρυστάλλωση τα γραφενικά φύλλα (GONSs), σε πολύ μικρό ποσοστό προσθήκης, αύξησαν σημαντικά την κορυφή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης του iPP. Από την ισόθερμη κρυστάλλωση προέκυψε ότι τα GONSs μειώνουν σημαντικά την περίοδο επαγωγής και τον χρόνο ημικρυστάλλωσης. Τέλος, ο Zhuang παρατήρησε ότι τα GONSs δεν επηρεάζουν τον πολυμορφισμό του iPP, αποδεικνύοντας ότι τα γραφενικά αυτά φύλλα είναι ένας ισχυρός φορέας α-πυρήνωσης για το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο.

Οι Young Soo Yun et al (Soo Yun 2011), εξέτασαν τα ενισχυτικά αποτελέσματα αλκυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου (AGO-alkylated graphene oxide) σε μη-πολική μήτρα πολυπροπυλενίου. Οι θερμοκρασίες αποδόμησης, οι θερμοκρασίες ανακρυστάλλωσης και το μέτρο ελαστικότητας του PP αυξήθηκε με την ενσωμάτωση του AGO. Πιο συγκεκριμένα, οι θερμοκρασίες αποδόμησης αυξήθηκαν περισσότερο από 33°C με την προσθήκη AGO 1% κατά βάρος στο PP. Η προσθήκη, μόλις 0,1% AGO κατά βάρος οδήγησε σε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας του PP περισσότερο από 70%. Η ενισχυτική αυτή επιρροή του αλκυλιωμένου γραφενίου παρατήρησε ο Yun ότι, είναι διαφορετική από εκείνη των μονοδιάστατων αλκυλιωμένων νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs), γεγονός που αποδίδεται στην δισδιάστατη δομή του AGO και στην καλή διεπιφανειακή πρόσφυση μεταξύ αυτού και της μήτρας του πολυπροπυλενίου.

Οι Bettina Dittrich et al. (Dittrich 2013) , μελέτησαν την επιρροή του λειτουργικού (ή ενεργοποιημένου) γραφενίου (functionalized graphene-FG), του διακριτά διογκωμένου γραφίτη, πολλαπλών τοιχωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα και της αιθάλης στις μηχανικές και μορφολογικές ιδιότητες του PP, σε συνδυασμό με ένα συμβατικό επιβραδυντικό καύσης. Ανάμεσα στα οργανικά πρόσθετα, το FG αλλά και το πολυστρωματικό γραφένιο (multilayered graphene-MLG) που περιέχει λιγότερες από 10 στρώσεις, διασπείρονται ευκολότερα κατά την εκβολή σε δικόχλιο σύστημα και συμπεριλαμβάνονται για την ενίσχυση του οπλισμού της μήτρας του πολυμερούς, όπως διαπιστώθηκε από την έρευνά τους. Επιπρόσθετα για τα σύνθετα που είχαν FG και MLG, σε αντίθεση με τα σύνθετα που είχαν τα υπόλοιπα πρόσθετα, δεν ανιχνεύθηκαν μεγάλα συσσωματώματα όπως φάνηκε και από την ηλεκτρονική μικροσκοπία. Προσθέτοντας FG σε PP με επιβραδυντή φλόγας, αποφεύγεται η δημιουργία σταγόνων σε χαμηλές διατμητικές τάσεις και μετατοπίζεται η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης σε θερμοκρασίες αυξημένες κατά 40°C. Η συγκεκριμένη αύξηση συσχετίζεται με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας (BET) των στρωματικών ανθρακικών προσθέτων αλλά και την μειωμένη διαπερατότητα των αερίων (φαινόμενο λαβυρίνθου). Τα ανθρακικά πρόσθετα, επίσης, φάνηκε ότι δρουν σαν εσωτερικά φίλτρα που αυξάνουν το υπόλειμμα

χωρίς να αλλάζουν την διαδρομή της πυρόλυσης. Τέλος, διαπιστώθηκε από την εργασία τους ότι το λειτουργικό ή αλλιώς ενεργοποιημένο γραφένιο (FG) αποτελεί το ισχυρότερο επιβραδυντικό καύσης ανάμεσα στα εξεταζόμενα πρόσθετα, ενώ η εξέταση των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων με το λειτουργικό γραφένιο επέδειξε αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας κατά 53% και παράλληλη αύξηση στην τάση διαρροής (yield stress) κατά 11% επιδεικνύοντας έντονη ακαμψία. Τα FG και MLG οδηγούν σε καλύτερα αποτελέσματα επειδή συνδυάζουν καλύτερη διασπορά και υψηλό λόγο διάστασης L/D, ενώ η ενίσχυση της πολυμερικής μήτρας παραλληλίζεται με την ουσιαστική μείωση της παραμόρφωσης στη θραύση.

Οι Shevchenko et al. (Shevchenko 2012), μελετώντας επίσης νανοσύνθετα γραφενίου-πολυπροπυλενίου, αναφέρουν ότι η επεξεργασία των νανοπλακιδίων του γραφενίου με υπερήχους, οδηγεί σε πιο ομοιόμορφη κατανομή, όπου στο νανοσύνθετο είναι ευρέως εξατομικευμένη, και σε μικρότερο λόγο διάστασης. Η αλλαγή αυτή του λόγου διάστασης του μέσου ενίσχυσης, καταλήγει και σε διαφορετικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων. Ενώ τα νανοσύνθετα με τα παρθένα νανοπλακίδια γραφενίου παρουσιάζουν κρίσιμο κατώφλι διασποράς 0,25vol%, τα αντίστοιχα που έχουν υποστεί κατεργασία με υπερήχους εμφανίζουν όριο στο 2-3vol%. Γεγονός που οφείλεται στην μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων του μέσου πλήρωσης και στην περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων του γραφενίου στην μήτρα του πολυμερούς μετά την υπερηχητική επεξεργασία.

Νανοσύνθετα πολυπροπυλενίου με φύλλα γραφενίου παρασκευάστηκαν και ερευνήθηκαν επίσης από τους Milani et al. (Milani 2013) Διαπίστωσαν, λοιπόν, ότι τα μοριακά χαρακτηριστικά του PP (μοριακό βάρος, πολυδιασπορά και τακτικότητα), δεν επηρεάστηκαν από την παρουσία των νανοσωματιδίων. Οι θερμικές ιδιότητες που μετρήθηκαν με τις μεθόδους DSC και TGA, επέδειξαν ότι τα φύλλα του γραφενίου βελτίωσαν σημαντικά την μήτρα, αυξάνοντας τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και αποδόμησης. Από μηχανική άποψη, κατέγραψαν μία εξαιρετική ισορροπία μεταξύ σημαντικής αύξησης του μέτρου ελαστικότητας και ελαφριάς μείωσης στην παραμόρφωση στη θραύση. Η ενισχυτική επίδραση της ενσωμάτωσης του γραφενίου επιβεβαιώθηκε, επίσης, από την αύξηση του μέτρου αποθήκευσης με την περιεκτικότητα των φύλλων γραφενίου. Ανιχνεύθηκε, επιπλέον, μία ενίσχυση της διαστατικής σταθερότητας, και η παραμόρφωση των νανοσυνθέτων ήταν σημαντικά μικρότερη από εκείνη του ομοπολυμερούς. Τέλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσυνθέτων αυξήθηκε κατά έναν παράγοντα 10^8 συγκριτικά με το αγνό πολυπροπυλένιο. Το νανοσύνθετο γραφενίου-PP υιοθετεί, δηλαδή, μία ημιαγώγιμη συμπεριφορά από την αντίστοιχη μονωτική που είχε στην αρχή.

Την παραγωγή και τις ιδιότητες νανοσυνθέτων πολυπροπυλενίου με αποφωλιδωμένο γραφένιο, εξέτασε και η ερευνητική ομάδα του Ji-Eun An. (An 2012) Οι μετρήσεις SEM που διεξήγαγαν, επιβεβαίωσαν την επιτυχή διασπορά των πλακιδίων του γραφενίου στην μήτρα του PP στα νανοσύνθετα που είχαν περιεκτικότητα μικρότερη του 1,0 % κατά βάρος σε αποφωλιδωμένο γραφένιο (EG). Βρέθηκε ότι η θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση των νανοσυνθέτων επιβραδύνεται αισθητά με την αύξηση του περιεχόμενου EG. Η ηλεκτρική αντίσταση των νανοσυνθέτων φιλμ άλλαξε

δραματικά από 10^{16} σε $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ από τον σχηματισμό ηλεκτρικού κρίσιμου ορίου (electrical percolation threshold) σε ένα συγκεκριμένο περιεχόμενο EG μεταξύ 1-3 % κατά βάρος. Οι μετρήσεις εφελευσμού, επίσης, απέδειξαν ότι η αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας των νανοσυνθέτων βελτιώνεται πάρα πολύ με την αύξηση του περιεχόμενου γραφενίου.

Οι Milani και Quijada (Milani & Quijada 2013) ασχολήθηκαν με την επιρροή του τύπου του γραφίτη στην σύνθεση των νανοσυνθέτων πολυπροπυλενίου-γραφενίου. Τα φύλλα γραφενίου (GNS) προέκυψαν από 2 πηγές γραφίτη [graphite Nacional (GN) και graphite Aldrich (GA)]. Οι μετρήσεις SEM, TEM και XRD που πραγματοποιήθηκαν για τα σύνθετα αυτά, έδειξαν ότι τα GN φύλλα είχαν μικρότερο μέγεθος κρυστάλλων και διάμετρο από τα GA και διασπείρονταν καλύτερα στην μήτρα του PP. Τα αποτελέσματα DSC και των δύο τύπων νανοσυνθέτων έδειξαν αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης με αύξηση της περιεκτικότητας του γραφενίου.

Οι Ping' an Song et al. (Song 2012), στην εργασία τους, αποδεικνύουν ότι τα νανοπλακίδια αναγόμενου γραφενίου (RGO-reduced graphene oxide) μπορούν να οδηγήσουν σε μεγαλύτερη μείωση στην διαπερατότητα αερίων (περίπου 73%) και την ικανότητα ανάφλεξης (μείωση της PHRR-peak heat release rate περίπου 78%), καθώς και σε υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας και ιξώδες τήγματος της μήτρας του πολυμερούς σε σύγκριση με την άργιλο και τους νανοσωλήνες άνθρακα στην ίδια αναλογία. Το γεγονός αυτό οφείλεται στον υψηλότερο λόγο διάστασης L/D που παρουσιάζουν.

Η ερευνητική ομάδα του Jun Ma (Ma 2014) συνέθεσε ομοιοπολικά τροποποιημένο γραφένιο πάχους 3 nm, μέσω της αντίδρασης των εποξεικών ομάδων των νανοπλακιδίων του γραφενίου και των ακραίων αμινομάδων ενός εμπορικού μακριάς αλυσίδας επιφανειοδραστικού. Συνδύασε, λοιπόν, το τροποποιημένο γραφένιο (m-GnPs) με ένα πρότυπο εποξικό πολυμερές και μελέτησε την δομή και τις ιδιότητες και των δύο. Ένα κρίσιμο όριο ηλεκτρικής αγωγιμότητας (percolation threshold) παρατηρήθηκε σε περιεκτικότητα m-GnPs 0,32vol% και σε αντίστοιχη περιεκτικότητα 0,98vol% παρατηρήθηκε βελτίωση στο μέτρο ελαστικότητας, στον ρυθμό απελευθέρωσης ενέργειας (fracture release rate) και στην θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης κατά 14, 387 και 13% αντίστοιχα. Η αξιοσημείωτη αύξηση των ιδιοτήτων αυτών, αποδίδεται στην χαμηλή αναλογία Raman I_D/I_G του m-GnPs που μεγιστοποιεί την δομική ακεραιότητα και κατ' επέκταση την αγωγιμότητα, την ακαμψία και αντοχή, στο χαμηλό πάχος του GnPs, στο επιφανειοδραστικό υψηλού μοριακού βάρους που οδηγεί σε ομοιόμορφη διασπορά του GnPs στην μήτρα, και στην ομοιοπολικού δεσμού διεπιφάνεια μεταξύ του m-GnPs και της μήτρας που μεταφέρει δραστικά το φορτίο και τα ηλεκτρόνια κατά μήκος της διεπιφάνειας αυτής.

Οι Zhao et al (Zhao 2013), μελέτησαν την μορφολογική δομή νανοσυνθέτων PP με γραφένιο κατά την διαδικασία ανόπτησης, συνθέτοντας ένα διαπεραστικό δίκτυο. Παρατήρησαν αξιοσημείωτη αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κατά αρκετές τάξεις μεγέθους μετά τον σχηματισμό του διαπεραστικού πλέγματος. Σε πολύ μικρή περιεκτικότητα γραφενίου, παρόλο που το μακροσκοπικό δίκτυο δεν μπορεί να

σχηματιστεί, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορεί να ενισχυθεί επίσης με ανόπτηση. Αυτό συνεπάγεται ότι η ανακατάταξη των συσσωματωμάτων ήταν απαραίτητη και ότι ευνοεί τον σχηματισμό του πλέγματος. Από τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας φάνηκε ότι μετά την ανόπτηση των δειγμάτων (στους 200°C για 120 min) τα φύλλα του γραφενίου όχι μόνο δεν απομακρύνθηκαν μαζί με το iPP, αλλά αντιθέτως παρέμειναν επάνω ή κοντά στις θέσεις που κατείχαν αρχικά. Παρατηρήθηκε, επίσης, ότι η ολική κρυστάλλωση βελτιώθηκε με την παρουσία του γραφενίου, αλλά μειώθηκε μετά τον σχηματισμό του πλέγματος. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στον περιορισμό του διαθέσιμου χώρου και στην μείωση της διαθέσιμης ειδικής επιφάνειας για ετερογενή πυρήνωση.

Οι Xuyu Yang et al (Yang 2013), διαπίστωσαν ότι η θερμοκρασία μέγιστης αποδόμησης και η θερμοκρασία λήξης αποδόμησης ήταν σημαντικά υψηλότερες στα νανοςύνθετα με το λειτουργικό γραφένιο. Η διασπορά και η μορφολογική δομή των νανοσυνθέτων PP και του ενεργοποιημένου γραφενίου μελετήθηκαν με SEM. Διαπιστώθηκε πλήρη αποφωλίδωση και ομοιόμορφη διασπορά των φύλλων του γραφενίου στην μήτρα του PP. Αποτελέσματα DSC επιβεβαίωσαν ότι η κορυφή της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης και η κρυσταλλικότητα αυξάνονται σημαντικά με την αύξηση του RGO. Τα νανοςύνθετα, επίσης, επέδειξαν θερμική σταθερότητα λόγω του φραγμού των δισδιάστατων δομών. Τέλος, συγκρίνοντας τις μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων με RGO με εκείνες του καθαρού PP, προκύπτει αύξηση στην αντοχή σε εφελκυσμό, στο μέτρο ελαστικότητας και στην επιμήκυνση στη θραύση σε ποσοστά 19.7, 16.5 και 26.8 % αντίστοιχα.

Οι Cao, Feng και Wu, στην εργασία τους (Cao 2010), αναφέρουν ότι φύλλα γραφενίου εμφωλιασμένα με μακριές αλυσίδες αλκυλίων μέσω μιας απλής αντίδρασης αμιδοποίησης, επιδεικνύουν σημαντική ενίσχυση της λιποφιλικότητάς τους όπως φαίνεται από την επιτυχημένη διασπορά τους σε μη πολικούς διαλύτες και σε μήτρα πολυπροπυλενίου. Τα νανοςύνθετα με τα αλκυλιωμένα φύλλα γραφενίου, παρουσίασαν επίσης, θερμική σταθερότητα, αποτελώντας δυναμική πρόταση για την ανάπτυξη συνθέτων υψηλών προδιαγραφών.

1.13 Σύνθετα μιγμάτων ABS/PC με σωματίδια γραφενίου

1.13.1 Νανοςύνθετα μιγμάτων και συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC

Το πολυανθρακικό (PC), όπως έχει ήδη αναφερθεί, χρησιμοποιείται σε ειδικές εφαρμογές λόγω της υψηλής σκληρότητας, της υψηλής θερμοκρασίας εργασίας, του υψηλού μέτρου ελαστικότητας και της διαφάνειας που παρουσιάζει. Αυτά τα μειονεκτήματα του, λοιπόν, μπορούν να ξεπεραστούν με την ανάμιξη του PC με άλλα θερμοπλαστικά πολυμερή ή θερμοπλαστικά ελαστομερή, εκ των οποίων το ABS αποτελεί την ιδανικότερη και πιο δημοφιλή επιλογή. Η προσθήκη του ABS, όχι μόνο

ελαχιστοποιεί τα μειονεκτήματα του PC, αλλά διατηρεί τις άλλες μηχανικές ιδιότητες, παρέχοντας, επίσης, στιλπνότητα και ανθεκτικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μίγματα ABS/PC αποτελούν τα μεγαλύτερα σε πωλήσεις κράματα πολυμερών, αντικαθιστώντας κράματα πολυεστέρων αλλά και μίγματα νάιλον βάσης σε διάφορες μηχανικές εφαρμογές.

Οι Balakrishnan et al. (Balakrishnan 1998), αναφέρουν ότι βιβλιογραφικές αναφορές υποδεικνύουν ότι τα μίγματα ABS/PC συγκεκριμένων συνθέσεων έχουν ιξώδες τήγματος ίσο ή μικρότερο από εκείνο του σκέτου ABS. Οι Lee et al. επίσης αναφέρουν ότι η παρουσία υπολειμμάτων μετάλλων (μεταλλικά άλατα), όπως CaCl_2 και MgCl_2 στο ABS, προκαλούν υποβάθμιση του PC κατά την ανάμιξη τήξης, γεγονός που ενθαρρύνει την ανάπτυξη ειδών και πτητικών ουσιών χαμηλού μοριακού βάρους. Τα μίγματα ABS/PC είναι μη αναμίξιμα. Στις πιο δημοφιλείς εμπορικές διεργασίες, όπως η αντιδραστική συμβατοποίηση, ένας συμβατοποιητής πυρήνα-κελύφους χρησιμοποιείται για την συμβατοποίηση μη αναμίξιμων μιγμάτων όπως τα ABS/PC. Για παράδειγμα, συμβατοποιητές πυρήνα-κελύφους βάσης μαλεϊκού ανυδρίτη, μεθακρυλικού μεθυλίου και στυρενίου χρησιμοποιούνται για την συμβατοποίηση συστημάτων ABS/PC. Πρόσφατα δημοσιευμένες μελέτες μεθόδων αντιδράσεων ανάμιξης για την ενίσχυση των πλαστικών, αναφέρονται στην ενίσχυση πολυαμιδίου, πολυπροπυλενίου και PET με την χρήση μαλεϊκού ανυδρίτη εμβολιασμένου με ABS. Αξιοσημείωτο, επίσης, είναι ότι η βελτίωση της σκληρότητας και η συμβατοποίηση των μιγμάτων PC που αναφέρθηκαν, πραγματοποιείται σε μία μεγάλη κλίμακα συνθέσεων των αντίστοιχων μιγμάτων.

Κατά την εξέταση μιγμάτων ABS/PC και ABS/PC με MABS (δηλαδή μαλεϊκό ανυδρίτη εμβολιασμένο με ABS), που παρήχθησαν με διαδικασία σε μονοκόχλιο σύστημα εκβολής, οι Balakrishnan et al. διαπίστωσαν ότι οι καμπύλες σύνθεσης ιξώδους τήγματος των μιγμάτων ABS/PC παρουσίασαν αρνητική απόκλιση από τον κανόνα των μιγμάτων με ελάχιστες τιμές σε ένα ευρύ φάσμα 25-65 wt% PC. Οι αντίστοιχες καμπύλες για τα μίγματα ABS/PC/MABS είχαν επίσης αρνητική απόκλιση αλλά σε μικρότερο βαθμό. Επιπρόσθετα, καταγράφηκε βελτίωση της ικανότητας επεξεργασίας, ενώ μελέτες SEM που χρησιμοποιήθηκαν έδειξαν ότι τα μη τροποποιημένα μίγματα είχαν περισσότερο χονδροειδή διασπορά σε σχέση με τα τροποποιημένα που η διασπορά που παρουσίασαν ήταν περισσότερο φοιιδωτή. Η συμβατοποίηση δηλαδή των μιγμάτων ABS/PC με MABS οδήγησε σε βελτιωμένη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση και κατ' επέκταση καλύτερη μορφολογία.

Σε άλλη έρευνα μιγμάτων ABS/PC οι Balakrishnan και Neelakantan, παρατήρησαν ότι η αντίσταση στις ρωγμές είναι μεγαλύτερη για τα συμβατοποιημένα μίγματα από την αντίστοιχη ανθεκτικότητα των μιγμάτων αναφοράς, καθώς και από την τιμή αυτής των αρχικών συστατικών του μίγματος. (Balakrishnan & Neelakantan 1999)

Οι Farzadfar et al. σε μελέτη που πραγματοποίησαν σε μίγματα ανακυκλωμένου PC με ABS τροποποιημένα με 2 τύπους συμβατοποιητών (ABS-g-MAH δηλαδή ABS τροποποιημένο με μαλεϊκό ανυδρίτη και EVA-g-MAH, δηλαδή αιθυλένιο-οξικού βινυλίου επίσης τροποποιημένο με μαλεϊκό ανυδρίτη), παρατήρησαν ότι η

συμβατοποίηση με ABS-g-MAH δεν είχε κάποια ιδιαίτερη επίδραση στην αντοχή σε εφελκυσμό των μιγμάτων, σε αντίθεση με τον EVA-g-MAH που οδήγησε σε μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό με την μεγαλύτερη μείωση να εντοπίζεται σε ποσοστό 8,6% με χρήση 10 phr συμβατοποιητή. Διαπιστώθηκε επίσης, ότι η αντοχή σε κρούση βελτιώθηκε περισσότερο στα μίγματα που είχαν συμβατοποιηθεί με EVA-g-MAH, ενώ η μέγιστη τιμή αυτής της αύξησης πραγματοποιήθηκε σε ποσοστό 5 phr για κάθε συμβατοποιητή, με αύξηση 54 και 165 % για τα συμβατοποιημένα με ABS-g-MAH και EVA-g-MAH αντίστοιχα μίγματα. Αποτελέσματα SEM έδειξαν, επιπρόσθετα, ότι το μέγεθος των σωματιδίων της διεσπαρμένης φάσης μειωνόταν στην συνεχή φάση του PC με την χρήση των συμβατοποιητών. Τέλος, τα μη συμβατοποιημένα μίγματα επέδειξαν περισσότερο ψαθυρή συμπεριφορά σε σχέση με τα αντίστοιχα συμβατοποιημένα που παρουσίασαν πιο ολκίμη συμπεριφορά στη θραύση. (Farzadfar 2013)

Επίσης, οι Si, Bao και Wu, ομοίως παρασκευάζοντας μίγματα ABS/PC σε δικόχλιο εκβολέα και μελετώντας τις θερμικές και μηχανικές τους ιδιότητες με DSC και δοκιμές εφελκυσμού αντίστοιχα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η συμβατοποίηση με ABS-g-MAH είναι καλύτερη από την ανάλογη με PE-g-MAH. Ο λόγος είναι η παρόμοια μοριακή δομή των μιγμάτων ABS/PC με τον συμβατοποιητή ABS-g-MAH, η οποία οδηγεί σε ενισχυμένη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση και πιθανή αντίδραση εστερικής ανταλλαγής μεταξύ του ανυδρίτη οξέος στο ABS και του PC. (Bao 2008)

Τέλος, οι Song, Hong et al. (Song 2007) σε αντίστοιχη μελέτη συμβατοποιημένων μιγμάτων, παραχθέντων από διαδικασία σε δικόχλιο σύστημα εκβολής, αναφέρουν ότι το ABS-g-MAH αποτελεί έναν αποτελεσματικό φορέα συμβατοποίησης μιγμάτων ABS/PC 70/30 όταν προστίθεται σε αναλογία 5 phr, όπως προέκυψε από αποτελέσματα συντελεστή αποθήκευσης, σύνθετου ιξώδους και αντοχής σε εφελκυσμό.

Οι Liebscher et al. (Liebscher 2013) εξετάζοντας μίγματα PC/SAN με γραφένιο, διαπίστωσαν ότι το μέγεθος και ο λόγος διάστασης των σωματιδίων γραφενίου παίζει σημαντικό ρόλο στον εντοπισμό του γραφενίου στα πολυμερικά αυτά μίγματα. Επίσης, ο μεγαλύτερος χρόνος και η εντονότερη ταχύτητα ανάμιξης κατά την διαδικασία παραγωγής τους με εκβολή σε δικόχλιο σύστημα οδήγησε σε καλύτερη διασπορά των σωματιδίων του γραφενίου στη μήτρα του πολυμερούς. Αναλυτικότερα, αναφέρουν ότι κατά την ανάμιξη τήξης ενός σταδίου, η διασπορά του γραφενίου ήταν φτωχότερη μέσα στην μήτρα του πολυμερούς, ενώ τα σωματίδια του πληρωτικού υλικού ήταν δύσκολο να εντοπιστούν σε ένα από τα δύο συστατικά πολυμερή, σχηματίζοντας ωστόσο το δικό τους συστατικό. Σε διαδικασία ανάμιξης δύο σταδίων, η ομάδα του Liebscher θέλησε να ερευνήσει την υποτιθέμενη μεταφορά πλήρωσης από το SAN στο PC, προ-αναμιγνύοντας τα νανοσωματίδια γραφενίου (GNPs-graphene nanoplatelets) ή στο SAN ή στο PC. Το αποτέλεσμα έδειξε ότι όταν τα GNPs προ-αναμιγνύονταν με το PC, εξακολουθούσαν να εντοπίζονται στο συστατικό PC μετά την ανάμιξή του με το SAN. Αντίθετα, κατά την προ-ανάμιξη των GNPs με το SAN, τα νανοσωματίδια ανιχνεύθηκαν εν μέρει στο SAN ή στην διεπιφάνεια του μίγματος, όπως επίσης και μικρότερου μεγέθους σωματίδια στο συστατικό PC.

1.13.2 Νανοςύνθετα PC με σωματίδια γραφενίου

Οι Gedler et al (Gedler 2012) μελέτησαν την θερμική σταθερότητα νανοσυνθέτων αφρών πολυανθρακικού με γραφένιο, και διαπίστωσαν ότι βελτιώθηκε σε αξιοσημείωτο βαθμό. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως οφείλεται στον συνδυασμό μείωσης μεταφοράς θερμότητας που προωθείται από την μονωτική κυτταρική δομή και την παρουσία των πλακιδίων γραφενίου, η οποία βοήθησε στην δημιουργία ενός φυσικού αποτελέσματος φραγμού καθυστερώντας την διαφυγή των πτητικών προϊόντων που παράγονται κατά την διαδικασία της αποδόμησης.

Οι Hyunwoo Kim et al (Kim 2009), έφτιαξαν σύνθετα PC με γραφίτη και λειτουργικά φύλλα γραφενίου με ανάμιξη τήγματος. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία και η μέθοδος XRD, αποκάλυψαν την σχεδόν πλήρη αποφωλίδωση των φύλλων γραφενίου. Σε αντίθεση με τον γραφίτη που παρέμεινε πολυεπίπεδος ακόμα και μετά την κατεργασία τήξης. Τα σύνθετα με τα αποφωλιδωμένα φύλλα γραφενίου χρειάστηκαν μικρότερο ποσό για ακαμψία και συνδεσιμότητα διήθησης (**connectivity percolation**) όπως προσδιορίστηκε από μετρήσεις ρεολογίας τήγματος και ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Τα φύλλα γραφενίου, επίσης, έδειξαν καλύτερες επιδόσεις όσον αφορά την μείωση της διαπερατότητας σε αέρια, του PC. Ωστόσο, οι βελτιώσεις της διασποράς του γραφενίου στα μεγέθη εφελκυσμού και στην διαστατική σταθερότητα των συνθέτων, δεν ήταν ιδιαίτερα σημαντικές. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε ελαπτώματα στην δομή των φύλλων που σχηματίστηκαν κατά την οξείδωση και την πυρόλυση που χρησιμοποιήθηκε για την αποφωλίδωση.

Η ερευνητική ομάδα του Michael D. Via (Via 2012), μελέτησε την επιρροή πολλαπλών προσθέτων στην ρεολογία των συνθέτων πολυκαρβονικής βάσης. Στην εργασία τους, τρία είδη πληρωτικών υλικών με βάση τον άνθρακα (άνθρακας-CB, νανοσωλήνες άνθρακα-CNT και νανοπλακίδια αποφωλιδωμένου γραφίτη-GNP) προστέθηκαν σε 3 διαφορετικούς συνδυασμούς 2 προσθέτων κάθε φορά. Εξετάστηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα των παραγόμενων συνθέτων και το ιξώδες σταθερής διάτμησης τους. Ο άνθρακας και ο αποφωλιδωμένος γραφίτης επέδειξαν κλασική συμπεριφορά μέσου πλήρωσης, αυξάνοντας το ιξώδες του συνθέτου με αύξηση της περιεκτικότητας τους σε αυτά. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έδρασαν ακριβώς αντίθετα. Όταν προστίθετο CB και GNP, η αύξηση του ιξώδους ήταν προσθετική. Όταν, όμως νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) συνδυάζονταν με CB ή GNP, το τελικό σύνθετο είχε χαμηλότερο ιξώδες από το αντίστοιχο σύνθετο που περιείχε ισοδύναμες ποσότητες μόνο CB ή CNT αρχικά. Αυτό το αποτέλεσμα μείωσης του ιξώδους με τους CNT, ακόμα και σε περιεκτικότητες τόσο χαμηλές (1% κ.β.) επιτρέπει την αύξηση του ποσοστού πλήρωσης των CB και GNP χωρίς να δημιουργούνται προβλήματα στην επεξεργασιμότητα του πολυμερούς.

Οι Okhay et al (Okhay 2013), εξετάζοντας τις ηλεκτρικές ιδιότητες νανοσυνθέτων PC με αναγόμενο οξείδιο του γραφενίου (rGO) διαπίστωσαν σημαντική αύξηση της αγωγιμότητας κατά τρεις τάξεις μεγέθους. Το γεγονός αυτό, καθιστά το συγκεκριμένο σύνθετο κατάλληλο για ηλεκτρονικές και φωτονικές εφαρμογές.

Οι Petra Potschke et al. (Potschke 2010), παρακολούθησαν την επιρροή του τύπου του προσθέτου στο PC. Σφαιρικά σωματίδια άνθρακα, νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων και διογκωμένος γραφίτης υπό μορφή πλακιδίων προστέθηκαν στο PC με ανάμιξη τήγματος μικρής κλίμακας. Οι ηλεκτρικές οριακές συγκεντρώσεις βρέθηκαν αντίστοιχα 2, 4 και 8.75 % κ.β. για τα MWNT, EG και CB. Για τον διογκωμένο γραφίτη παρατηρήθηκε ισχυρή εξάρτηση της μορφολογίας και της ηλεκτρικής αντίστασης από τον χρόνο ανάμιξης, αποδεικνύοντας μία δομική αλλαγή/ατέλεια κατά την έντονη διάτμηση την περίοδο της ανάμιξης. Τα όρια περιεκτικότητας αλλαγής της ρεολογικής συμπεριφοράς είναι χαμηλότερα από τα αντίστοιχα ηλεκτρικά για τα MWNT και CB, ενώ για τον EG ήταν σχεδόν όμοια. Η γενική επίδραση στο ιξώδες τήξης μειώνεται ακολουθώντας την σειρά MWNT, CB, EG. Στην περίπτωση του διογκωμένου γραφίτη (EG), σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 4% κ.β. η αύξηση του ιξώδους με το ποσοστό πλήρωσης καθυστερεί καθώς μειώνεται η ειδική αντίσταση.

Οι King et al. (King 2011), μελετώντας συστήματα συνθέτων αποφωλιδωμένων νανοπλακιδίων γραφίτη (GNP-graphite nanoplatelets) και PC σε διάφορες περιεκτικότητες. Διαπίστωσαν ότι το κατώφλι διασποράς (percolation threshold) ήταν περίπου 4 % κατ' όγκο (6.5% κατά βάρος) και ότι η προσθήκη των GNP στο σύνθετο οδήγησε σε αύξηση της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συνθέτου, καθώς και σε αυξημένο μέτρο ελαστικότητας και κάμψης. Όλκιμη συμπεριφορά στον εφελκυσμό, παρατήρησαν για το καθαρό PC και τα σύνθετα που είχαν έως 8% GNP. Ενώ, το ιξώδες των συνθέτων αυξανόταν με την αύξηση του ποσού των GNP, εξαιτίας της πλήρωσης όγκου λόγω επίδρασης του ενισχυτικού μέσου.

Οι Gedler et al. (Gedler 2013), μελέτησαν αλλαγές στην κρυσταλλικότητα του PC παρουσία νανοπλακιδίων γραφενίου και υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα. Τα νανοςύνθετα παρασκευάστηκαν με ανάμιξη τήξης και χύτευση με συμπίεση, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα διαλυτοποιήθηκε σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Παρατηρήθηκε ότι η διάλυση του CO₂, οδήγησε στον σχηματισμό μιας διατεταγμένης μη-κρυσταλλικής φάσης στο PC κατά την αργή ψύξη υπό πίεση. Μία ταχεία αποσυμπίεση και ψύξη δεν προκαλούσε το ίδιο αποτέλεσμα στους προκύπτοντες αφρούς. Τα νανοπλακίδια γραφενίου προκάλεσαν μία υψηλότερη κρυσταλλικότητα στο PC, ιδίως όταν συνδυάστηκαν με το CO₂, ακόμα και σε συνθήκες γρήγορης ψύξης και αποσυμπίεσης.

Οι Shen et al. (Shen 2013), στην μελέτη τους ισχυρίζονται ότι εάν η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μήτρας και γραφενίου είναι ισχυρή, οι μηχανικές ιδιότητες που επιτυγχάνονται είναι εξαιρετικές ακόμα και εάν η διασπορά του γραφενίου είναι χαμηλή. Συνδυάζοντας μία εποξεική ρητίνη με το οξείδιο του γραφενίου με την μέθοδο του εμφωλιασμού (GO/epoxy), παρατήρησαν ότι εφόσον κάθε εποξειδική αλυσίδα φέρει δύο τερματικές εποξεικές ομάδες είναι αναπόφευκτη η σύνδεση δύο φύλλων οξειδίου του γραφενίου με αποτέλεσμα να δημιουργείται διασταυρούμενη σύνδεση των φύλλων του γραφενίου μέσα στην εποξεική αλυσίδα. Κατά την ανάμιξη του προκύπτοντος αυτού οξειδίου του γραφενίου με το PC, η διασπορά ήταν λιγότερο από ιδανική εξαιτίας αυτών των διασταυρούμενων συνδέσεων. Πάραυτα, οι υπόλοιπες

ενεργές θέσεις στις εμφωλιασμένες εποξεικές αλυσίδες (π.χ. εποξεικές και υδροξυλικές ομάδες που δεν αντέδρασαν) μπορούν να αντιδράσουν περαιτέρω με το PC και να σχηματίσουν χημικούς δεσμούς οδηγώντας σε ισχυρή διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ της μήτρα του πολυμερούς και των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου. Το γεγονός αυτό, οφείλεται και για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων PC/GO/epoxy, τα οποία παρουσιάζουν βελτιωμένη μηχανική απόδοση ακόμα και σε σύγκριση με καλύτερης διασποράς νανοσύνθετα PC και οξειδίου του γραφενίου που έχει υποστεί θερμική αναγωγή (TRG).

1.14 Βιβλιογραφία

- (Alchaby 2012) : Mounir El Achaby, Fatima-Ezzahra Arrakhiz, Sebastien Vaudreuil, Abou el Kacem Qaiss, Mostapha Bousmina, Omar Fassi-Fehri, “Mechanical, thermal and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing”, wileyonlinelibrary.com , Society of plastics engineers, 2012
- (An 2012) : Ji-Eun An, Gil Woo Jeon, Youn Gyu Jeong, “Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene”, *Fibers and polymers* (2012), Vol. 13, No 4, 507-514
- (Bae 2010) : Lee Y., Bae S., Jang H. Jang S., Zhu S. E., Sim S. H., Song Y. I., Hong B. H., Ahn J. H., *Nano let.*, 2010, 10, 490-493
- (Bae 2010) : Sukang Bae, Hycongkeum Kim, Youngbin Lee, Yiangfan Xu, Jae Sung Park, Yi Zheng, Jayakumr Balakrishnan, “ Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes”, *Nature Nanotechnology* 5, 574-578, 2010
- (Balakrishnan & Neelakantan 1999) : S. Balakrishnan and N. R. Neelakantan “Blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS: fracture mechanics”, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 5181– 5185
- (Balakrishnan 1998) : S. Balakrishnan, N.R. Neelakantana,*, D. Nabi Sahebb and Jyoti P. Jogb, “Rheological and morphological behaviour of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS”, *Polymer* Vol. 39 No. 23, pp. 5765–5771, 1998,
- (Bao 2008) : Si, C.-L.^a , Bao, J.-H.^b , Wu, Q.-C., “Research on the modified PC/ABS alloy materials and mechanical performance”, Volume 21, Issue 2, June 2008, Pages 45-47+52
- (baoteachingcet.com):<http://baoteachingcet.com/3.html> (accessed 25/11/2014)
- (Cao 2010) : Yewen Cao, Jiachun Feng, Peiyi Wu, “Alkyl-functionalized graphene nanosheets with improved lipophilicity”, *carbon* 48 (2010) 1670-1692
- (chemicalindustry.org):<http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polycarbonates.html> (accessed 1/12/2014)
- (Choi 2010) : Jae-Young Choi, Keun Soo Kim, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, Kwang S. Kim, Jong-Hyun Ahn, Philip Kim, Byung Hee Hong, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes”, *Nature* 457, 706-710, 2009
- (Choucair 2009) : Mohammad Choucair, Pall Thordarson, John A. Stride, “Gram scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication”, *Nature Nanotechnology* 4, 30-33, 2009
- (Difallah 2011) : B. Ben Difallah, M. Kharrat, M. Dammak, G. Monteil, “Mechanical and tribological response of ABS polymer matrix filled with graphite powder”, *Materials and Design* 34, 2012, 782-787
- (Dittrich 2013) : Bettina Dittrich, Karen-Alessa Wartig, Daniel Hofmann, Rolf Mulhaupt, Bernhard Schartel, “Carbon black, multiwall carbon nanotubes, expanded graphite and functionalized graphene flame retarded polypropylene nanocomposites”, *Polymer advanced technologies*, 2013
- (dlefkad.gr) : dlefkad.blogspot.gr (accessed 25/11/2014)
- (e-books.gr) : e-books.edu.gr (accessed 3/9/2014)
- (Farzadfar 2013) : Alireza Farzadfar, Saied Nouri Khorasani and Shahla Khalili, “Blends of recycled polycarbonate and acrylonitrile-butadiene-styrene: comparing the effect of reactive compatibilizers on mechanical and morphological properties”, 2013 Society of Chemical Industry
- (Frounchi 1993) : M. Frounchi, R. P. Burford, “State of compatibility in crystalline polypropylene/ABS amorphous terpolymer thermoplastic blends. Effect of styrenic

copolymers as compatibilisers,” *Iran. J. Polym. Sci. and Technol.*, vol. 2, pp. 59-68, 1993

(Ge 2012) : Lan Lan Ge, Hong-Ji Duan, Xiao-Guang Zhang, Chen Chen, Jian Hua Tang, Zhong Ming Li, “Synergistic effect of ammonium polyphosphate and expandable graphite on flame retardant properties of acrylonitrile-butadiene-styrene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, DOI 10.1002, app. 36997, wileyonlibrary.com

(Gedler 2012) : G. Gedler, M. Antunes, V. Realinho, J.I. Velasco*, “Thermal stability of polycarbonate-graphene nanocomposite foams”, *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 1297e1304

(Gedler 2013) : G. Gedler, M. Antunes, J. I. Velasco, “Graphene-induced crystallinity of bisphenol A polycarbonate in the presence of supercritical carbon dioxide”, *Polymer* 54, 2013, 6389-6398

(Green 2008) : Maya Green, Gad Marom, Jing Li, Jang-Kyo Kim, *Macromol Rapid Commun.*, “The electrical conductivity of graphite nanoplatelet filled conjugated polyacrylonitrile”, 2008, 29, 1254-1258

(He 1998) : Cheng H. M., Li F., Su G., Pan H. Y., He L. L., Sun X., Dresselhaus M., S., *Applied Physics Letters*, 1998, 72 (250), 3282-3284

(Heo 2012) : Cheol Heo, Hyun-Gon Moon, Choon Sup Yoon, Jin-Hae Chang, “ABS nanocomposites films based on functionalized-graphene Sheets”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, 4663-4670 (2012)

(hindawi/journals1):<http://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/501686/fig1/> (accessed 2/12/2014)

(hindawi/journals2):<http://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/501686/fig7/> (accessed 2/12/2014)

(hindawi/journals3):<http://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/501686/fig/> (accessed 2/12/2014)

(Hom 2008) : Shelleena Hom, Arup R. Bhattacharyya, Rupesh A. Khare, Ajit Kulkarni, Madhoomita Saroop, Amit Biswas, “PP/ABS blends with carbon black : Morphology and electrical properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, 998-1004

(Hong 2011) : Shinn-Gwo Hong, Su-Yao Chang, “Fire performance and mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer/modified expandable graphite composites”, *Fire and Materials*, 2012, 36, 277-287, wileyonlinelibrary.com DOI 10.1002/fam.1109

(Hyung Gon Lee 2008) : Hyung Gon Lee, Yu-Tuck Sung, Yun Kyun Lee, Woo Nyon Kim, “Effects of PP-g-MAH on the mechanical, morphological and rheological properties of Polypropylene and Poly(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) blends”, *Macromolecular Research*, Vol. 17, No. 6, pp 417-423

(iopscience.org) : <http://iopscience.iop.org/0022-3727/42/11/112003/fulltext/> (accessed 3/9/2014)

(Khare 2008) : Rupesh A. Khare, Arup R. Bhatakaryya, Ajit R. Kulkarni, Madhumita Saroop, Amit Biswas, “Influence of multiwall carbon nanotubes on morphology and electrical conductivity of PP/ABS blends”, *Journal of Polymer and Science*, Vol. 46, 2286-2295

(Khare 2010) : Rupesh A. Khare, Arup R. Bhatakaryya, Ajit R. Kulkarni, “Melt-mixed Polypropylene/Acrylonitrile-butadiene-styrene blends with multiwall carbon nanotubes : effect of compatibilizer and modifier on morphology and electrical conductivity”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 120, 2663-2672

(Kim 2009) : Hyunwoo Kim, Christopher W. Macosko*, “Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites”, *Polymer* 50 (2009) 3797–3809,

(King 2011) : Julia A. King, Michael D. Via, Faith A. Morrison, Kyle R. Wiese, Edsel A. Beach, Mark J. Cieslinski, Gregg R. Bogucki, “Characterization of exfoliated graphite nanoplatelets/polycarbonate composites : electrical and thermal conductivity,

and tensile, flexural, and rheological properties”, *Journal of Composite Materials*, 2012, 46(9), 1029-1039

(Kuilla 2010) : Tapas Kuilla, Sambhu Bhadra, Dahu Yao, Nam Hoon Kim, Sawsata Bose, Joong Hee Lee, “Recent advances in graphene based polymer composites”, *Progress in polymer Science* 35 (2010) 1350-1375

(Kum 2006) : Chong K. Kum, Yu-Taeck Sung, Yong Su Kim, Hyung Gon Lee, Woo Nyon Kim, “Effects of compatibilizer on mechanical, morphological and rheological properties of Polypropylene/Poly(Acrylonitrile-butadiene-styrene) blends”, *Macromolecular Research*, Vol. 15, No.4, pp 308-317, 2006,

(Kum 2007) : Chong K. Kum, Yu-Taek Sung, Yong Su Kim, Hyung Gon Lee, Woo Nyon Kim, “Effects of compatibilizer on mechanical, morphological and rheological properties of polypropylene/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends”, *Macromolecular Research*, Vol. 15, No. 4, pp 308-317

(Li 2010) : Zhou G., Wang D. W., Li. F. Zhang L., Li. N., Wu Z. S., Wen L., Lu G. Q., Cheng H. M., *Chem. Mater.*, 2010, 22, 5306

(Liebscher 2013) : Marco Liebscher a,b, Marc-Olivier Blais a,1, Petra Pötschke a,* , Gert Heinrich, “A morphological study on the dispersion and selective localization behavior of graphene nanoplatelets in immiscible polymer blends of PC and SAN”, *polymer* 54 (2013) 5875-5882

(Luo 2012) : Feng Luo, Li Chen, Nanying Ning, Ke Wang, Feng Chen, Qiang Fu, “Interfacial enhancement of maleated polypropylene/silica composites using graphene oxide”, wileyonlinelibrary.com, 2012

(Ma 2014) : Jun Ma, Qingshi Meng, Izzuddin Zaman, Shenmin Zhu, Andrew Michelmore, Nobuyuki Kawashima, Chum H. Wang, Hsu-Chiang Kuan, “Development of polymer composites using modified, high-structural integrity graphene platelets”, *Composites Science and Technology* 91 (2014) 82-90

(Markin & Williams 1980) : C. Markin, H. L. Williams, “Polypropylene/ABS terpolymer blends. mixing and mechanical properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 25, pp. 2451-2466, 1980

(Milani & Quijada 2013) : Marceo Milani, raul Quijada, Nara Basso, Ana Greebin, Griseida Gaillard, “Influence of the graphite type on the synthesis of polypropylene/graphene nanocomposites”, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*

(Milani 2013) : Marceo Milani, Dario Gonzalez, raul Quijada, Nara Basso, Maria Cerrada, Denise Azambuja, Griselda Galland, “polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization : Synthesis, characterization and fundamental properties”, *Composites Science and Technology* 84 (2013) 1-7

(nature.com):http://www.nature.com/srep/2013/130724/srep02273/fig_tab/srep02273_F1.html (accessed 29/11/2014)

(Novoselov 2004) : Novoselov K. S. Geim A. K. Morozov S. V. Jiang D. Zhang Y. Dubonos S. V. Grigorieva I. V. Firsov A. A. “Electric field effect in atomically thin carbon films”, *Science* 2004, 306, 666

(Okhay 2013) : O. Okhay, R. Krishna, M. Salimian, E. Titus, J. Gracio,1 L. M. Guerra and J. Ventura “Conductivity enhancement and resistance changes in polymer films filled with reduced graphene oxide”, *Journal of Applied Physics* 113, 064307 (2013)

(old.vscht) : <http://old.vscht.cz/pol/lindnerova.html> (accessed 2/12/2014)

(otsukac.co): <http://www.otsukac.co.jp/en/advanced/living/use02/> (accessed 1/12/2014)

(Panda 2010) : Biswajit Panda, Arup R. Bhattacharyya, Ajit R. Kulkarni, “Morphology and dielectric relaxation spectroscopy of ternary polymer blends of polyamide6, polypropylene and acrylonitrile butadiene styrene copolymer : influence of compatibilizer and multiwall carbon nanotubes”, *Journal of applied polymer science*, DOI:10.1002/APP.3804

- (Panda 2011) : B. Panda, A. R. Bhattacharyya, A. R. Kulkarni, “Ternary polymer blends of polyamide 6, polypropylene and acrylonitrile-butadiene-styrene: Influence of multi walled carbon nanotubes on phase morphology, electrical conductivity, and crystallization,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 51, pp. 1550-1563, 2011
- (Park 2010). H. J. Park, J. Meyer, S. Roth, V. Skákalová, “Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition,” *Carbon*, vol. 48, pp. 1088-1094, 2010
- (Patel 2000) : Alpesh C. Patel, Ragesh B. Brahmbhatt, B. D. Sarawade, Surekha Devi, “Morphological and mechanical properties of PP/ABS blends compatibilized with PP-g-acrylic acid”, *Journal of applied polymer science*, Vol. 81, 1731-1741
- (Patel 2001) : A. C. Patel, R. B. Brahmbhatt, B. D. Sarawade, S. Devi, “Morphological and mechanical properties of PP/ABS blends compatibilized with PP-g-acrylic acid,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, pp. 1731-1741, 2001
- (Patel 2001) : Alpesh K. Patel, Regesh B. Brahmbhatt, B. D. Sarawade, Surekhs Devi, “Morphological and mechanical properties of PP/ABS blends compatibilized with PP-g-acrylic acid” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, 1731-1741
- (Patel 2003).C. Patel, R. B. Brahmbhatt, S. Devi, “Mechanical properties and morphology of PP/ABS blends compatibilized with PP-g-2-HEMA,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 88, pp. 72-78, 2003
- (physiclessons) : physiclessons.blogspot.com (accessed 25/8/2014)
- (pixgood.com) : <http://pixgood.com/graphite-vs-graphene-structure.html> (accessed 25/9/2014)
- (Polschikov 2012) : Sergey V. Polschikov, Polina M. Nedorezova, Alla N. Klyamkina, Anton A. Kovalchuk, Alexander M. Aladyshev, Alexander N. Shchegolikhin, Vitaliy G. Shevchenko, Vyacheslav E. Muradyan, “Composite materials of graphene nanoplates and polypropylene, prepared by in situ polymerization”, *Journal of applied polymer Science*, 2012, DOI:10.1002
- (Potschke 2010) : Petra Potschke, Mahmoud Abdel-Goad, Sven Pegel, Dieter Jehnicke, James E. Mark, Donghui Zhou and Gert Heinrich, “Comparisons Among Electrical and Rheological Properties of Melt-Mixed Composites Containing Various Carbon Nanostructures”, , Part A: *Pure and Applied Chemistry* (2010) 47, 12–19
- (Potts 2011) : Jeffrey R. Potts, Daniel R. Dreyer, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff, “Graphene-based nanocomposites”, *Polymer* 52 (2011) pp 5-25
- (Shen & Zhai 2013) : Bin Shen, Wentao Zhai †, Mimi Tao, Dingding Lu, Wenge Zheng, “Chemical functionalization of graphene oxide toward the tailoring of the interface in polymer composites”, *Composites Science and Technology* 77 (2013) 87–94
- (Shen 2013) : Bin Shen, Wentao Zhai †, Mimi Tao, Dingding Lu, Wenge Zheng, “Enhanced interfacial interaction between polycarbonate and thermally reduced graphene induced by melt mixing”, *Composites Science and Technology* 86 (2013) 109-116
- (Shevcheko 2012) : Vitaliy Shevchenko, Sergey Polschikov, Polina Nedorezova, Alla Klyamkina, Alexander Shchegolikhin, Alexander Aladyshev, Vyacheslav, E.Muradyan, “In situ polymerized polypropylene/graphene nanoplatelets nanocomposites :Dielectric and microwave properties”, *polymer* 53 (2012) 5330-5335
- (Song 2007) : Song, K.H.^a, Hong, J.H.^a, Sung, Y.T.^a, Kim, Y.H.^a, Han, M.S.^a, Yoon, H.G.^b, Kim, W.N. “Rheological, mechanical and morphological properties of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)/polycarbonate blends with ABS-g-MAH”, *Polymer*, Volume 31, Issue 4, July 2007, Pages 283-288 .
- (Song 2011) : Pingan Song, Zhenhu Cao, Yuanzheng Cai, Liping Zhao, Zhengping Fang, Shenyuan Fu, “Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene

nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties”, *Polymer* 52 (2011) 4001-4010

(Song 2012) : Ping’an Song, Youming Yu, Tao Zhang, Shenyuan Fu, Zhengping Fang, Qiang Wu, “Permeability, viscoelasticity and flammability performances and their relationship to polymer nanocomposites”, *I&EC research*, 2012, 51, 7255-7263

(Soo Yun 2011) : Young Soo Yun, Yo Han Bae, Do Hyeong Kim, Jae Yun Lee, In-Joo Chin, Hyoung-Joon Jin, “reinforcing effects of adding alkylated graphene oxide to polypropylene”, *carbon* 49 (2011) 3553-3559

(Stankovich 2007) : Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohilas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S., *Carbon*. 2007, 45 (7), 1558-65

(Steuter 2009) : Peter Steuter, Rainer Wissert, Ralf Thomann, Rolf Mulhaupt, “Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide”, *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, 30, 316-327, DOI: 10.1002/marc_200800754

(Subrahmanyam 2008) : Gopalakrishnan B., Subrahmanyam S. V., *resonance*, 7 (12), 10-19

(Via 2012) : Michael D. Via,1 Faith A. Morrison,1 Julia A. King,1 Edsel A. Beach,1 Kyle R. Wiese,1 Gregg R. Bogucki, “Effects of Multiple Carbon Fillers on the Rheology of Polycarbonate-Based Composites”, *2 Polymer Composites*, 2012

(Wallace 2007) : Wallace G. G., Li. D., Muller M. B., Gilje S., Caner R. B., *Nat. Nano.*, 3 (2), 101-5

(Wang 2013) : Dongrui Wang, Xiaoman Zhang, Jun-Wei Zha, Jun Zhao, Zhi-Min Dang, Guo-Hua Hu, “Dielectric properties of reduced graphene oxide/polypropylene composites with ultralow percolation threshold”, *Polymer* 54 (2013) 1916-1922

(wikipedia.org) : <http://en.wikipedia.org/wiki/Polycarbonate>

(wordpress/organic-semiconductors) : rchat.wordpress.com/organic-semiconductors/ (accessed 25/8/2014)

(Xiang-fang 2009) : Peng Xiang-fang, Peng Jum, Xie Xiao-li, “Effect of organoclay on the mechanical properties and crystallization behaviors of injection molded PP/ABS/montmorillonite nanocomposites”, *ANTEC 2009/1105-1108*

(Xu 2011), J.-Z. Xu, C. Chen, Y. Wang, H. Tang, Z.-M. Li, B. S. Hsiao, “Graphene Nanosheets and Shear Flow Induced crystallization in isotactic polypropylene nanocomposites,” *Macromolecules*, vol. 44, pp. 2808–2818, 2011

(Yang 2013) : Huyu Yang, Xianbao Wang, Jia Yang, Jing Li, Li Wan, “Functionalization of graphene using trimethoxysilanes and its reinforcement on polypropylene nanocomposites”, *Chemical Physics Letters* 570 (2013) 125-131

(Zhan 2011) : Zhan Y., Yahg X., Meng F., Wei J., Zhao R., Liu X., *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, 363, 98

(Zhao 2013) : Songmei Zhao, Fenghua Chen, Chuanzhuang Zhao, Yingjuan Huang, Jin Yong Dong, Charles C. Han, “Interpenetrating network formation in isotactic polypropylene/graphene composites”, *Polymer* 54 (2013) 3680-3690

(Zhuang 2012) : Jia Zhuang, Xu Yuan Ying, Liang Hua Dong, Huang Gan Ji, Zhong Jun, Lei Chen, Chen Zhong Ming Li, “Isothermal and nonisothermal crystallization of isotactic polypropylene/graphene oxide nanosheet nanocomposites”, *J polymer res* (2012) 19:0075

(Καραγιαννίδης 2009) : Γιώργος Καραγιαννίδης, Ειρήνη Σιδερίδου, Δημήτρης Αχιλιάς, Δημήτρης Μπικιάρης, «Τεχνολογία πολυμερών», Εκδόσεις ΖΗΤΗ., 2009

(Πιλάτος 2013) : Πιλάτος Γεώργιος, «Σύνθεση και τροποποίηση γραφικών νανοδομών και σύνθετων υλικών για παραγωγή προϊόντων με εφαρμογές προηγμένης τεχνολογίας», Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2013

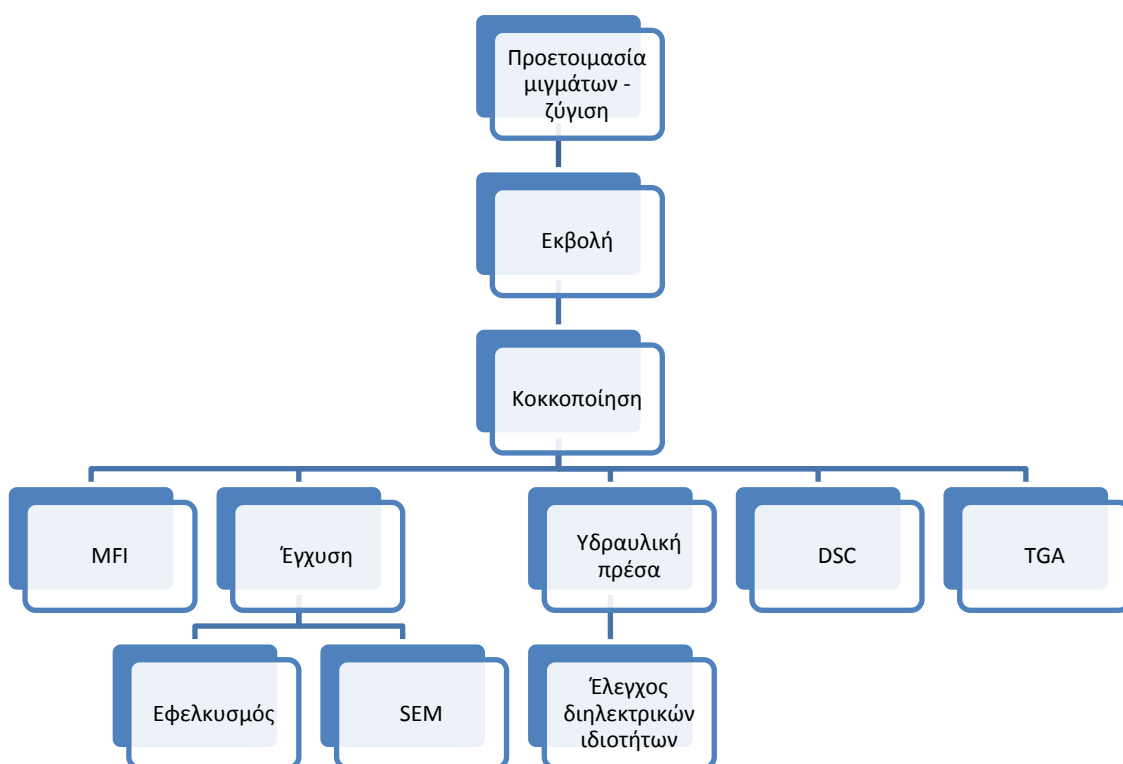
(Σακελλάρης 2013) : Σακελλάρης Παναγιώτης, «Αριστοποίηση των διεργασιών παραγωγής και αναβάθμιση των ιδιοτήτων μιγμάτων ABS/PP», Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2013

Κεφάλαιο 2 : Πειραματική Μεθοδολογία

2.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής εργασίας. Αναφέρονται οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο και, επιπλέον, οι συνθήκες με τις οποίες έγινε η παραγωγή και ο χαρακτηρισμός των μιγμάτων. Οι πειραματικές αυτές διατάξεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αφορά τα *μηχανήματα παραγωγής*, όπως το δικόχλιο σύστημα εκβολής, το σύστημα κοκκοποίησης, το σύστημα μορφοποίησης με έγχυση και την υδραυλική πρέσα. Η δεύτερη αναφέρεται στις *συσκευές χαρακτηρισμού*, που περιλαμβάνει την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), την θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA), την μηχανή εφελκυσμού, το σύστημα μέτρησης ροής τήγματος (MFI), την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και το σύστημα μέτρησης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Μια γενική εικόνα για την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν απεικονίζεται στο διάγραμμα που δίνεται παρακάτω.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας

2.2 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

2.2.1 ABS

Το ABS που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των μιγμάτων ABS/PP και ABS/PC έχει την εμπορική ονομασία Terluran GP-35 και παράγεται από την εταιρεία BASF. Οι κυριότερες ιδιότητές του, όπως παρέχονται από την BASF, παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 2.1: Οι κυριότερες ιδιότητες του ABS Terluran GP-35.

Ιδιότητες του προϊόντος στους 23°C	Μέθοδος	Μονάδες	Τιμές
Πυκνότητα	ISO 1183	Kg/m ³	1040
Ρυθμός ροής όγκου τήγματος (MVR)	ISO 1133	cc/10min	34
Θερμοκρασία τήξης	-	°C	220-260
Μέτρο ελαστικότητας	ISO 527-1/-2	MPa	2300
Yield stress, 50mm/min	ISO 527-1/-2	MPa	44
Yield strain at break, 50mm/min	ISO 527-1/-2	%	2,4
Τάση θραύσης, 50mm/min	ISO 527-1/-2	%	12
Αντοχή σε κρούση (23°C)	ISO 179/1Eu	KJ/m ²	125
Izod notched impact strength (23°C)	ISO 180/A	KJ/m ²	22
Θερμική αγωγιμότητα	DIN 52612-1	W/(mK)	0.17
Ηλεκτρική αντοχή K20/P50, d=0.5-0.8 mm	IEC 60243-1	kV/mm	38
Volume resistivity (αντίσταση όγκου)	IEC 60093	Ohm*m	1E13

2.2.2 PP

Το PP που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των πρότυπων μιγμάτων ABS/PP έχει την εμπορική ονομασία Ecolen[®] HZ40P και είναι της εταιρείας Ελληνικά Πετρέλαια. Οι βασικότερες ιδιότητες του συγκεκριμένου πολυπροπυλενίου δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.2 : Οι κυριότερες ιδιότητες του PP HZ40P

Τυπικές Ιδιότητες PP	Μέθοδος	Μονάδες	Τιμές
MFI (230°C, 2.16 Kg)	ASTM D 1238	g/10min	12
Πυκνότητα	ASTM D 792	g/cm ³	0.9
Μέτρο ελαστικότητας	ASTM D 790	MPa	1550
Αντοχή σε εφελκυσμό	ASTM D 638	MPa	34
Παραμόρφωση	ASTM D 638	%	12
Izod notched impact strength (at 23°C)	ASTM D 256	J/m	30

2.2.3 PC

Το PC που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των μιγμάτων ABS/PC είναι της εταιρείας BAYER και έχει την εμπορική ονομασία Macrolon® 2605,2607,2805,2807 &2856. Μερικές από τις τυπικές του ιδιότητες δίνονται στον πίνακα 2.3 που ακολουθεί.

Πίνακας 2.3: Τυπικές ιδιότητες του PC Macrolon της Bayer.

Ιδιότητα	Μονάδες	Μέθοδος	2605	2607	2805	2807
Πυκνότητα	Kg/m ³	ISO 1183	1200	1200	1200	1200
MVR	cm ³ /10min	ISO 1133	12.5	12.5	9.5	9.5
MFI	g/10min	ISO 1133	13	13	10	10
Μέτρο ελαστικότητας	MPa	ISO 527-1,-2	2400	2400	2400	2400
Yield stress 50mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	66	67	66	67
Yield strain 50mm/min	%	ISO 527-1,-2	6.1	6.1	6.1	6.1
Nominal strain at break, 50mm/min	%	ISO 527-1,-2	>50	>50	>50	>50
Αντοχή σε κρούση (23°C)	KJ/m ²	ISO 179/1eU	Non-break	Non-break	Non-break	Non-break
Izod notched impact strength (23°C)	KJ/m ²	b.o. ISO 180/A	80P(C)	80P (C)	85P	85P (C)
T _g	°C	ISO 11357-1,-2	145	144	145	144
Θερμική αγωγιμότητα	W/(mK)	ISO 8302	0.20	0.20	0.20	0.20
Ηλεκτρική αντοχή	KV/mm	IEC 60243-1	34	34	34	34
Διηλεκτρική σταθερά (60 Hz)		D150	3	3	3	3
Αντίσταση όγκου	Ohm*m	IEC 60093	1E14	1E14	1E14	1E14

2.2.4 ABS-g-MAH

Το ABS-g-MAH που χρησιμοποιήθηκε ως συμβατοποιητής των μιγμάτων ABS/PP και ABS/PC έχει την εμπορική ονομασία GPM400AB και παράγεται από την εταιρεία Ningbo Nengzhiguang New Materials Technology Co. Ltd. Ο συμβατοποιητής βελτιώνει την σταθερότητα και την πρόσφυση στην διεπιφάνεια των πολυμερών,

συνίσταται να προστίθεται σε ποσοστό 5-10%, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μίγματα ABS/PA και ABS/PC. Ορισμένες από τις ιδιότητές του συμβατοποιητή παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.4: Οι κυριότερες ιδιότητες του ABS-g-MAH GPM400AB

Ιδιότητες του προϊόντος	Μονάδες	Τιμές	
Δείκτης ροής τήγματος	g/10min	0,5-0,8	
Βαθμός εμβολιασμού	%	Υψηλός	
Εξετασθείσα ιδιότητα	Μονάδες	PC/ABS (70/30)	PC/ABS (70/30/10)
Αντοχή στον εφελκυσμό	MPa	59,47	56,70
Επιμήκυνση στη θραύση	%	16,11	25,72
Αντοχή στην κρούση, notched	3,2mm KJ	8,78	54,28

2.2.5 Γραφένιο

Το γραφένιο που χρησιμοποιήθηκε έχει την εμπορική ονομασία GRAFEN®-iGP2 και παράγεται από την εταιρεία Grafen Chemical Industries C., ενώ μερικές από τις ιδιότητές του δίνονται στον πίνακα 2.5 .

Πίνακας 2.5 : Ιδιότητες γραφενίου

Ιδιότητα	Τιμή
Πάχος	5-8 nm
Διάμετρος	5 μm
Πυκνότητα	~ 2.3 g/cm ³
Φαινόμενη πυκνότητα – ειδικό βάρος	~0.05 g/cm ³
Καθαρότητα	99% (1% οξυγόνο, όξινες ακαθαρσίες)
BET επιφάνεια (BET surface area)	100 m ² /g
Φάσμα Raman ID/IG αναλογία	0.1
Κορυφή XRD-2θ 26°	Αμελητέα
Θερμική αγωγιμότητα	1000-3000 Watt/meter-K
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	~1000 s/cm

2.3 Πειραματικές διατάξεις

2.3.1 Δικόγλιο σύστημα εκβολής

Η εκβολή είναι μια διαδικασία μορφοποίησης των θερμοπλαστικών πολυμερών, η οποία χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από την βιομηχανία μέχρι τις

εργαστηριακές εφαρμογές, για την ανάπτυξη της τεχνολογίας και της τεχνογνωσίας. Στις βιομηχανικές εφαρμογές μορφοποίησης, χρησιμοποιούνται συνήθως συστήματα μονού κοχλία, διότι δεν απαιτούνται υψηλές ικανότητες ανάμιξης. Για εφαρμογές, ωστόσο, όπου είναι απαραίτητη η ανάμιξη δύο ή περισσότερων συστατικών, χρησιμοποιείται σύστημα δικόχλιου εκβολέα, όπως και στην περίπτωση της διεξαγωγής της παρούσας πτυχιακής πειραματικής διαδικασίας.

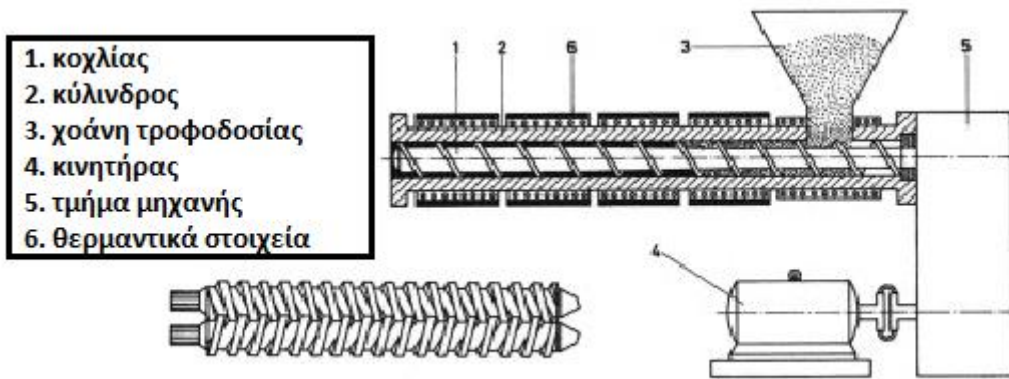
Πιο συγκεκριμένα, ο εκβολέας είναι μια διάταξη τήξης, ανάμειξης και προώθησης του πολυμερούς μέσω μιας μήτρας μορφοποίησης, χρησιμοποιώντας ένα ή δυο περιστρεφόμενους κοχλίες, όπως αναφέρθηκε, μέσα σε ένα θερμαινόμενο κύλινδρο. Η λειτουργία ενός εκβολέα συνίστανται στην μετατροπή των στερεών κόκκων του πολυμερούς τροφοδοσίας σε ομογενές τήγμα το οποίο στη συνέχεια προωθείται με ομοιόμορφο ρυθμό στην μήτρα.

Ο δικόχλιος εκβολέας που χρησιμοποιήθηκε, για την παραγωγή των νανοσύνθετων μιγμάτων της εργασίας αυτής, ήταν μοντέλο Haake PTW 16 (twin screw extruder), όπου οι δύο παράλληλοι κοχλίες περιστρέφονται μέσα σε κατάλληλα σχεδιασμένο κύλινδρο. Οι κοχλίες στο σύστημα αυτό είναι ομόστροφοι, δηλ. περιστρέφονται κατά την ίδια φορά, και έτσι το υλικό μεταφέρεται από τον ένα κοχλία στον άλλο. Επιπλέον, οι κοχλίες είναι τμηματικοί, δηλαδή έχουν διαφορετική κλίση και διαφορετικό πλάτος ανά βήμα. Τέλος, οι κοχλίες είναι και συμπλεκόμενοι, δηλ. οι σπείρες του ενός κοχλία εισχωρούν στην εκγλυφή (στις σπείρες) του άλλου κοχλία. Παρακάτω δίνεται η φωτογραφία του εκβολέα που χρησιμοποιήθηκε.



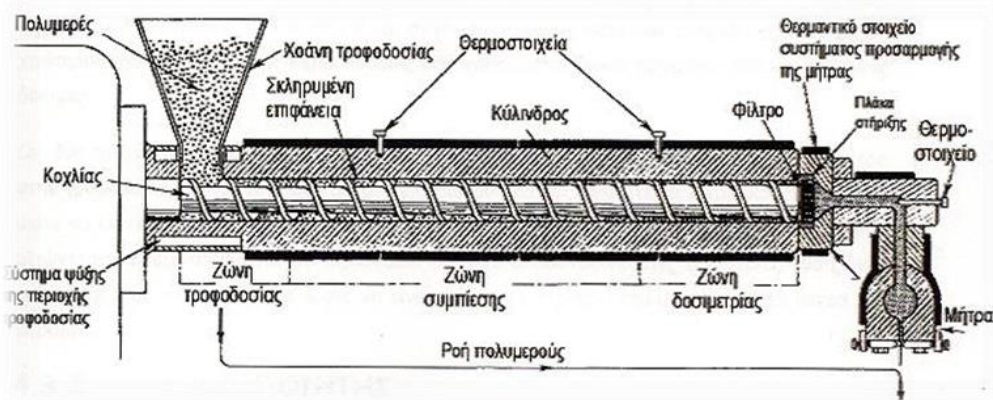
Εικόνα 2.1: Δικόχλιο σύστημα εκβολής Haake PTW 16.

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των κοχλίων του εκβολέα είναι: μήκος $L=400\text{mm}$, διάμετρος $D=16\text{mm}$ και ο λόγος μήκος/διάμετρο είναι $L/D=25$. Οι στροφές ανά λεπτό που γυρνάνε οι κοχλίες ποικίλουν ανάλογα με την εφαρμογή. Στα πειράματα μας χρησιμοποιήθηκαν οι 200 στροφές/λεπτό (rpm). Η τιμή αυτή βιβλιογραφικά αποτελεί τις περιοχές υψηλών διατμητικών τάσεων που αναπτύσσονται μέσα στον κοχλία.



Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση ενός δικόχλιου συστήματος εκβολής.

Στο παρακάτω σχήμα (2.3) φαίνονται οι τρεις ζώνες ενός συστήματος εκβολής. Αναλυτικότερα, σε κάθε εκβολέα διακρίνουμε τρεις ζώνες: 1) τη ζώνη τροφοδοσίας, συνίστανται στην προθέρμανση του πολυμερικού μίγματος και στη μεταφορά του στην επόμενη ζώνη, 2) τη ζώνη συμπίεσης, όπου πραγματοποιείται η τήξη του πολυμερικού μίγματος λόγω της θέρμανσης από τα θερμαντικά στοιχεία αλλά και λόγω της διάτμησης που προκαλεί η κίνηση του κοχλίας (ιξώδης θερμότητα) και τέλος 3) τη ζώνη δοσιμετρίας, όπου το πολυμερικό τήγμα ομογενοποιείται έτσι ώστε με ομοιόμορφη σύσταση, θερμοκρασία και πίεση να οδηγείται με σταθερή παροχή προς την μήτρα εκβολής. Συνοψίζοντας δηλαδή, το μίγμα των πολυμερών με το γραφένιο στην περίπτωση της συγκεκριμένης εργασίας, ξεκινά από τον τροφοδότη, στον οποίο μπαίνει υπό την μορφή κόκκων, εισέρχεται στην ζώνη τροφοδοσίας όπου ξεκινά η θέρμανσή του, περνάει κατόπιν από την ζώνη συμπίεσης, για να καταλήξει στην ζώνη δοσιμετρίας από την οποία κατευθύνεται τελικά στην μήτρα μορφοποίησης.



Σχήμα 2.3: Τρεις ζώνες ενός συστήματος εκβολής.

Σημαντικός παράγοντας στην διαδικασία της εκβολής είναι το θερμοκρασιακό προφίλ των ζωνών του εκβολέα. Όπως προκύπτει και από το σχήμα 2.3, ο εκβολέας χωρίζεται

σε πέντε θερμοκρασιακές ζώνες, όπου κάθε μία μπορεί να οριστεί ξεχωριστά η θερμοκρασία της στο λογισμικό με την βοήθεια H/Y. Ανάλογα της σύνθεσης και της περιεκτικότητας των υλικών στο μίγμα που πραγματοποιείται η εκβολή, γίνεται και η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασιακής κατανομής στις ζώνες του εκβολέα, στην ταχύτητα στρέψης των κοχλιών και στην ταχύτητα στρέψης του τροφοδότη. Οι τελικές θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν από πειραματικά δεδομένα και ανάλογες δοκιμές, ενώ οι συνθήκες εκβολής για όλα τα νανοσύνθετα μίγματα ABS/PP και ABS/PC που παρασκευάστηκαν δίνονται στους πίνακες 2.6 και 2.7 που ακολουθούν.

Πίνακας 2.6: Συνθήκες εκβολής μιγμάτων ABS/PP.

Graphene (phr)	Θερμοκρασία ζωνών εκβολέα (°C)						Ταχύτητα στρέψης κοχλία (2rpm)	Εισαγωγή τροφοδότη	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή κενού	Χρήση λουτρού
	1η	2η	3η	4η	5η	6η					
ABS/PP (100/0 w/w)											
0	210	200	200	195	195	190	200	Ναι	60	Ναι	Όχι
2	190	195	195	200	200	205	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
ABS/PP (70/30 w/w)											
0	190	190	195	195	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Όχι
2	190	190	195	195	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
ABS/PP (50/50 w/w)											
0	190	190	195	195	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Όχι
2	190	190	195	195	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
ABS/PP (30/70 w/w)											
0	190	190	195	195	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
2	190	190	195	195	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
ABS/PP (0/100 w/w)											
0	180	180	185	185	190	190	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
2	180	180	185	185	190	190	200	Ναι	75	Ναι	Ναι

Πίνακας 2.7: Συνθήκες εκβολής μιγμάτων ABS/PC

ABS-g- MAH (wt%)	Graphene (wt %)	Θερμοκρασία ζωνών εκβολέα (°C)						Ταχύτητα στρέψης κοχλίας (rpm)	Εισαγωγή τροφοδότη	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή κενού	Χρήση λουτρού
		1η	2η	3η	4η	5η	6η					
ABS/PC (70/30 w/w)												
-	0	230	215	215	210	210	205	200	Ναι	55-60	Ναι	Όχι
-	2	205	210	210	215	215	230	200	Ναι	55	Ναι	Ναι
10	2	205	210	210	215	215	230	200	Ναι	55	Ναι	Ναι
ABS/PC (50/50 w/w)												
-	0	240	235	235	230	230	225	200	Ναι	50-55	Ναι	Όχι
-	2	225	230	230	235	235	240	200	Ναι	55	Ναι	Ναι
10	2	225	230	230	235	235	240	200	Ναι	55	Ναι	Ναι
ABS/PC (30/70 w/w)												
-	0	260	255	255	250	250	245	200	Ναι	50-55	Ναι	Όχι
-	2	245	250	250	255	255	260	200	Ναι	55	Ναι	Ναι
10	2	245	250	250	255	255	260	200	Ναι	55	Ναι	Ναι
ABS/PC (0/100 w/w)												
-	0	290	280	275	270	265	260	200	Ναι	30	Ναι	Όχι
-	2	260	265	270	275	280	290	200	Ναι	35	Ναι	Ναι
10	2	260	265	270	275	280	290	200	Ναι	35	Ναι	Ναι

Κατά την προανάμιξη των απλών πολυμερικών μιγμάτων ζυγίστηκαν συνολικά 400 g μίγματος πολυμερών. Οι επιμέρους ποσότητες παρουσιάζονται στον πίνακα 2.8 που ακολουθεί.

Πίνακας 2.8: Οι ποσότητες των πολυμερών που ζυγίστηκαν κατά την προανάμιξη.

Μίγματα ABS/PP με 2phr graphene	ABS (g)	PP (g)
100/0	400	0
70/30	280	120
50/50	200	200
30/70	120	280
0/100	0	400
Μίγματα ABS/PC με 2phr graphene	ABS (g)	PC (g)
70/30	280	120
50/50	200	200
30/70	120	180
0/100	0	400
Μίγματα ABS/PC με 2phr graphene και 10% ABS-g-MAH	ABS (g)	PC (g)
70/30	252	108
50/50	180	180
30/70	108	252
0/100	0	360

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του γραφενίου που προστέθηκε, ακολουθήθηκε η εξής μεθοδολογία :

Στα 100g πολυμερούς → 2g γραφένιο (2phr)

Στα 400g πολυμερούς → 8g γραφένιο

Ομοίως και η ποσότητα του συμβατοποιητή ABS-g-MAH υπολογίστηκε ως εξής:

Στα 100g πολυμερούς → 10g συμβατοποιητή

Στα 400g πολυμερούς → 40g συμβατοποιητή

2.3.2 Κοκκοποιητής

Αφού το μίγμα πολυμερών περάσει από τον δικόχλιο εκβολέα, βγαίνει με την μορφή μακαρονιού. Αυτή η μορφή δεν είναι εύχρηστη για την περαιτέρω μορφοποίηση και επεξεργασία του υλικού γι' αυτό χρησιμοποιήθηκε ειδικός εργαστηριακός κοκκοποιητής της εταιρίας Brabender Co, για τον υποβιβασμό του μεγέθους του επεξεργασμένου υλικού. Ο συγκεκριμένος κοκκοποιητής είναι ειδικά σχεδιασμένος για τη μετατροπή μορφοποιημένων πλαστικών τμημάτων σε κόκκους μικρού μεγέθους, οι οποίοι στην συνέχεια μπορούν να τροφοδοτηθούν σε μονάδα μορφοποίησης. Είναι εφοδιασμένος με ένα γρανάζι που φέρει αιχμηρά εξογκώματα, το οποίο λόγω της

περιστροφής του προκαλεί το θρυμματισμό του υλικού, μαζί με έναν ισχυρό κινητήρα, που περιστρέφει το γρανάζι αυτό με μέγιστη ταχύτητα 15 m/min.

Μετά το τέλος της διαδικασίας εκβολής των μιγμάτων πραγματοποιείται η κοκκοποίηση αυτών. Στα πειράματα μας η ταχύτητα περιστροφής του γραναζιού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10.5 – 11 m/min.

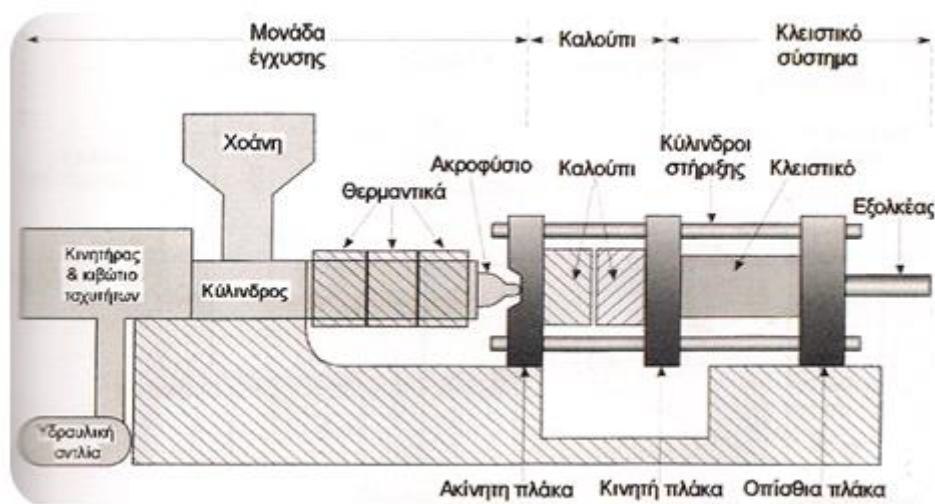
Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα μίγματα, μετά την κοκκοποίηση φυλάσσονται σε ξηραντήρες για την απομάκρυνση της υγρασίας. Στην ακόλουθη εικόνα, απεικονίζεται ο κοκκοποιητής που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.



Εικόνα 2.2: Κοκκοποιητής της εταιρίας Brabender Co

2.3.3 Μηχανή Έγχυσης

Η μορφοποίηση με έγχυση είναι μία τεχνική που εφαρμόζεται σε βιομηχανικό επίπεδο επειδή έχει την δυνατότητα να παράγει μεγάλες ποσότητες υλικών του εκάστοτε επιθυμητού σχήματος, σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Το σχήμα των κομματιών που παράγονται, καθώς και ο αριθμός τους, εξαρτώνται από την γεωμετρία του καλουπιού μορφοποίησης. Η τεχνική της έγχυσης, ειδικότερα, χρησιμοποιείται για την παραγωγή διακριτών αντικειμένων με πολύπλοκο σχήμα και με εξωτερική επιφάνεια που χαρακτηρίζεται από ποικιλία στην υφή της. Η ευρεία χρήση της οφείλεται στην πολύ καλή επαναληψιμότητα των τελικών αντικειμένων καθώς επίσης και στην δυνατότητα αυτοματοποίησης της διεργασίας που επιφέρει υψηλή απόδοση σε χαμηλό κόστος.



Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση της μηχανής έγχυσης.

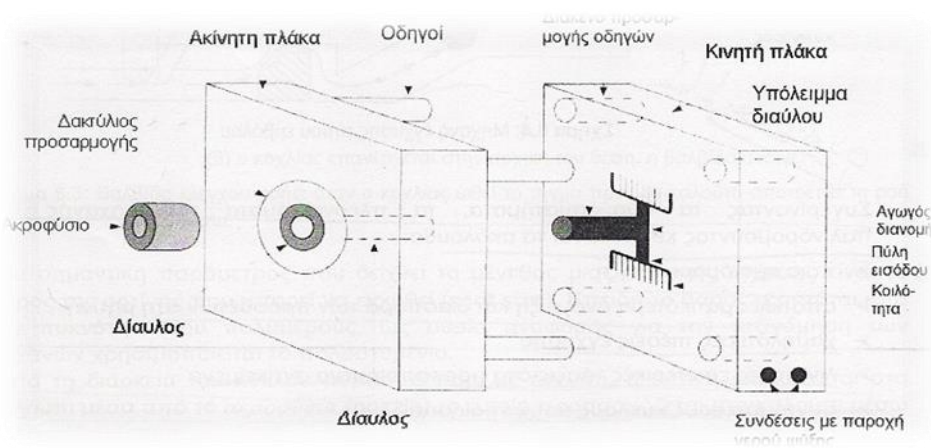
Στο σχήμα 2.4 φαίνεται μια απεικόνιση της μηχανής έγχυσης. Η κατάλληλη ποσότητα πολυμερούς, υπό μορφή κόκκων εισέρχεται μέσω της χοάνης τροφοδοσίας στο θερμαινόμενο κύλινδρο. Το έμβολο, ενεργοποιούμενο με υδραυλική πίεση ωθεί το υλικό κατά μήκος του κυλίνδρου όπου θερμαίνεται και τήκεται υπό πίεση προκειμένου να εγχυθεί στη μήτρα μορφοποίησης. Το τήγμα ωθείται μέσω ενός ακροφύσιου μέσα στην κοιλότητα ενός καλούπιού. Η πίεση διατηρείται μέχρι να στερεοποιηθεί το τήγμα. Τέλος το κινητό μέρος της μήτρας απομακρύνεται και το αντικείμενο ελευθερώνεται και είναι έτοιμο για περισσότερες φορές για χρήση. Το καλούπι κλείνει ξανά και ο κύκλος επαναλαμβάνεται.

Τα κύρια μέρη μιας μονάδας έγχυσης είναι:

1. Η μονάδα έγχυσης
2. Το καλούπι
3. Το κλειστικό σύστημα.

Στην *μονάδα έγχυσης* βρίσκεται η χοάνη, μέσα στην οποία τοποθετείται το υλικό, υπό μορφή κόκκων. Στην συνέχεια το υλικό λιώνει με την βοήθεια των θερμαντικών στοιχείων και τροφοδοτείται στον κοχλία. Ο κοχλίας έχει παρόμοια δομή με αυτήν ενός συστήματος εκβολής. Δηλαδή υπάρχουν τρεις ζώνες: ζώνη τροφοδοσίας, συμπίεσης και δοσιμετρίας. Οι τυπικές τιμές του λόγου L/D είναι από 12:1 έως 20:1. Ο κοχλίας έχει την δυνατότητα να περιστρέφεται για να μεταφέρει το υλικό στο εμπρόσθιο μέρος του και παράλληλα να μετακινείται κατά τον άξονά του, ώστε να τροφοδοτεί και να συμπιέζει το υλικό στο καλούπι.

Το *καλούπι* μορφοποίησης αποτελείται από δύο μέρη, το κινητό και το ακίνητο, στα οποία είναι χαραγμένη η μορφή του δοκιμίου που επιθυμείται (κοιλότητα μορφοποίησης).



Σχήμα 2.5: Μορφολογία καλουπιού μορφοποίησης της μηχανής έγχυσης.

Όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα η κοιλότητα μορφοποίησης του καλουπιού και το ακροφύσιο επικοινωνούν μέσω ενός διαύλου. Μέσα από τον διάυλο το τήγμα διοχετεύεται μέσω των αγωγών διανομής στις κοιλότητες μορφοποίησης. Το ακροφύσιο θερμαίνεται από τον κύλινδρο του κοχλίου, σε αυτό το σημείο γίνεται και η αποκοπή του τελικού προϊόντος κατά την ψύξη του. Το σχήμα της κοιλότητας μορφοποίησης επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο πλήρωσης και τις διαστάσεις του τελικού προϊόντος. Ο αγωγός έγχυσης συνδέεται με την κοιλότητα μορφοποίησης μέσω της πύλης εισόδου. Ο σχεδιασμός αυτής, αποτελεί σημαντικό μέρος του καλουπιού καθώς θα πρέπει να επιτρέπει την ομαλή ροή του τήγματος στο καλούπι αλλά και να είναι εύκολη η αποκοπή των προϊόντων από τους αγωγούς μετά την μορφοποίησή τους. Οι αγωγοί διανομής του τήγματος πρέπει να έχουν το απαραίτητο μέγεθος ώστε να διασφαλίζεται η ομαλή ροή του τήγματος προς τις κοιλότητες μορφοποίησης. Εάν για παράδειγμα οι αγωγοί έχουν μικρή διάμετρο και μεγάλο μήκος τότε θα παρατηρηθεί η στερεοποίηση του πολυμερικού τήγματος με αποτέλεσμα την μη ορθή πλήρωση του καλουπιού μορφοποίησης. Αντίθετα αν έχει μεγάλη διάμετρο, θα πρέπει να εγχυθεί μεγαλύτερη ποσότητα υλικού για την πλήρωση του καλουπιού, οπότε θα αυξηθεί και ο χρόνος του κύκλου μορφοποίησης. Στην περίπτωση όπου το καλούπι μορφοποίησης έχει παραπάνω από μία κοιλότητες τότε οι αγωγοί θα πρέπει να είναι έτσι σχεδιασμένοι ώστε να γίνεται ομοιόμορφα η πλήρωση των καλουπιών.

Όταν έχει γίνει η τήξη του πολυμερούς και η έγχυσή του στο καλούπι, πρέπει να επέλθει και η αποβολή του από αυτό. Η εξώλκευση του προϊόντος γίνεται με την βοήθεια των εξωλκείων. Οι εξωλκείς είναι ένα σύστημα προσαρμοσμένο στο καλούπι, το οποίο αποτελείται από βελόνες οι οποίες και ωθούν το προϊόν έξω από την κοιλότητα μορφοποίησης.

Το κλειστικό σύστημα ασκεί την απαραίτητη πίεση ώστε να μην υπάρχουν διαρροές του τήγματος, από την περιοχή επαφής των δύο τμημάτων του καλουπιού μορφοποίησης, τόσο κατά την διάρκεια της έγχυσης όσο και μετά από αυτήν και μέχρι την ψύξη του υλικού.

Οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία της έγχυσης είναι:

1. Η θερμοκρασία του τήγματος.
2. Η θερμοκρασία του καλουπιού.
3. Η πίεση έγχυσης.
4. Η χρονική διάρκεια του κάθε σταδίου.

Κατά την παραγωγή προϊόντων με την διαδικασία της έγχυσης πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και άλλες παράμετροι των υλικών. Για παράδειγμα η πυκνότητα των πολυμερών μεταβάλλεται με την θερμοκρασία και την πίεση. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία του πολυμερούς, η πυκνότητά του είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτήν που έχει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Άρα εάν η παραγωγή του προϊόντος γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις τότε είναι αναμενόμενη η 'συρρίκνωση' του προϊόντος κατά την μετάβαση του στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όσο περισσότερο διατηρείται υψηλή η πίεση έγχυσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του υλικού που επιτρέπεται να εισέλθει στην κοιλότητα μορφοποίησης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να είναι πιο συμπαγές και με καλύτερη επιφάνεια το τελικό προϊόν, αλλά περιορίζεται και το φαινόμενο της μεταβολής των διαστάσεων του κατά την ψύξη.

Έχει παρατηρηθεί πως σχεδόν σε όλα τα θερμοπλαστικά πολυμερή, που έχουν μορφοποιηθεί με έγχυση, υπάρχει μια ανισοτροπία στις μηχανικές τους ιδιότητες. Αυτή οφείλεται στον προσανατολισμό που παρουσιάζουν τα παραγόμενα δείγματα λόγω της ροής του τήγματος μέσα στις κοιλότητες μορφοποίησης. Όσο μεγαλύτερο προσανατολισμό παρουσιάζει ένα πολυμερές τόσο μεγαλύτερη είναι και η ανισοτροπία του. Ο προσανατολισμός εξαρτάται από τις διατμητικές τάσης, τον ρυθμό ψύξης και από τα ροϊκά πεδία που αναπτύσσονται. Μια ακόμα παράμετρος είναι η θερμοκρασία του τήγματος. Χαμηλή θερμοκρασία τήγματος συνεπάγεται υψηλό ιξώδες και αυτό έχει σαν συνέπεια την αύξηση των διατμητικών τάσεων στο πολυμερές. Αυτή η αύξηση των τάσεων επάγει με την σειρά της την αύξηση του προσανατολισμού κατά την διεύθυνση της ροής του τήγματος. Το ίδιο αποτέλεσμα λαμβάνεται εάν έχουμε γρήγορους ρυθμούς έγχυσης.

Ο χειρισμός της μηχανής έγχυσης συνοψίζεται στα παρακάτω βήματα:

- Αρχικά το μηχάνημα τίθενται σε λειτουργία.
- Φορτώνονται οι δισκέτες λογισμικού που συνοδεύουν το μηχάνημα.
- Εισάγεται η δισκέτα που περιέχει τα προγράμματα με τις τιμές των παραμέτρων έγχυσης για κάθε υλικό. Από τα προγράμματα αυτά, επιλέγεται κάθε φορά εκείνο που αντιστοιχεί στο τροφοδοτούμενο υλικό ή σε υλικό με περίπου ίδιες ποσότητες με το τροφοδοτούμενο. Οι τιμές των παραμέτρων προσδιορίζονται μέσω της δοκιμής και σφάλματος, βασιζόμενες στις τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκβολή των αντίστοιχων υλικών. Οι παράμετροι επιλέγονται τελικά και αποθηκεύονται σε δισκέτα που φέρει το κατάλληλο λογισμικό, ούτως ώστε να μπορεί να επαναληφθεί η διαδικασία με αυτές τις συνθήκες.

- Τίθενται σε λειτουργία ο κινητήρας που κινεί τον κοχλία και τα θερμαντικά στοιχεία που θερμαίνουν το κύλινδρο.
- Διατίθενται ο απαραίτητος χρόνος για την θέρμανση του κυλίνδρου στις προβλεπόμενες θερμοκρασίες. Τροφοδοτείται το υλικό στην χοάνη.
- Πρώτα γίνεται η διαδικασία του καθαρισμού του κυλίνδρου.
- Ακολουθούν οι κύκλοι έγχυσης.
- Ελέγχονται τα δοκίμια να μην φέρουν ατέλειες στην μορφή τους. Απορρίπτονται όσα εμφανίζουν ατέλειες ή ασπρίλες στον λαιμό και κρατούνται όσα δεν εμφανίζουν τέτοιες ατέλειες για την επόμενη διαδικασία του εφελκυσμού.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μηχανή έγχυσης ARBURG 221K ALLROUNDER. Η συγκεκριμένη συσκευή αποτελείται από παλινδρομούν κοχλία διαμέτρου 25mm και δύναμη κλειστικού 350kN. Η διαδικασία της έγχυσης γίνεται αυτοματοποιημένα μέσω λογισμικού και οι παράμετροι της έγχυσης επιλέγονται από τον χειριστή. Υπάρχει επίσης και επιλογή χειροκίνητης χρήσης της συσκευής. Οι συνθήκες της έγχυσης για τα νανοσύνθετα μίγματα πολυμερών ABS/PP και ABS/PC με γραφένιο συνοψίζονται στους πίνακες 2.9 και 2.10 που ακολουθούν. Η συγκεκριμένη διάταξη έγχυσης που χρησιμοποιήθηκε δεν είναι εργαστηριακού αλλά βιομηχανικού επιπέδου και παρατίθεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 2.3: Μονάδα έγχυσης τύπου ARBURG 221K ALLROUNDER.

Πίνακας 2.9: Συνθήκες έγχυσης για όλες τις αναλογίες μιγμάτων ABS/PP

graphene (phr)	Θερμοκρασία ζωνών μηχανής Έγχυσης (°C)					Πίεση έγχυσης (8ccm) (bar)	Πίεση έγχυσης (10ccm) (bar)	Πίεση συμπίεσης (bar)
	1η	2η	3η	4η	5η			
ABS/PP 100/0 w/w								
0	260	260	260	260	265	1000	1150	500
2	260	260	260	260	265	1000	1150	500
ABS/PP 70/30 w/w								
0	190	190	190	195	195	1400	1350	650
2	190	190	190	195	195	1400	1350	650
ABS/PP 50/50 w/w								
0	190	190	190	195	195	1400	1350	650
2	190	190	190	195	195	1400	1350	650
ABS/PP 30/70 w/w								
0	190	190	190	195	195	1400	1350	650
2	190	190	190	195	195	1400	1350	650
ABS/PP 0/100 (w/w)								
0	190	190	190	195	195	1400	1350	650
2	190	190	190	195	195	1400	1350	650

Πίνακας 2.10: Συνθήκες έγχυσης για όλες τις αναλογίες μιγμάτων ABS/PC

graphene (phr)	Θερμοκρασία ζωνών μηχανής Έγχυσης (°C)					Πίεση έγχυσης (8ccm) (bar)	Πίεση έγχυσης (10ccm) (bar)	Πίεση συμπίεσης (bar)
	1η	2η	3η	4η	5η			
ABS/PC 70/30 w/w								
0	260	260	260	260	265	1000	1150	500
2	260	260	260	260	265	1000	1150	500
ABS/PC 50/50 w/w								
0	260	260	260	260	265	1250	1400	800
2	260	260	260	260	265	1250	1400	800
ABS/PC 30/70 w/w								
0	260	260	260	260	265	1250	1400	800
2	260	260	260	260	265	1250	1400	800
ABS/PC 0/100 (w/w)								
0	280	280	285	285	290	1650	1800	500
2	280	280	285	285	290	1650	1800	500

2.3.4 Υδραυλική πρέσα

Με την υδραυλική πρέσα εκτελείται η μορφοποίηση των κόκκων των νανοσυνθέτων σε μορφή λεπτών μεμβρανών, οι οποίες προορίζονται για χαρακτηρισμό μέσω άλλων μεθόδων όπως η ανάλυση XRD και η διηλεκτρική φασματοσκοπία που πραγματοποιήθηκε για την παρούσα πτυχιακή εργασία. Η μορφοποίηση γίνεται υπό πίεση και θερμοκρασία. Η συσκευή αποτελείται από δύο θερμαινόμενες πλάκες, όπου η άνω πλάκα κινείται με την βοήθεια υδραυλικού συστήματος. Ο έλεγχος της πρέσας είναι χειροκίνητος και η θέρμανση των πλακών γίνεται μέσω ηλεκτρικών αντιστάσεων και είναι ανεξάρτητη για κάθε πλάκα. Τέλος η ψύξη των πλακών γίνεται μέσω κυκλώματος νερού.

Τα δοκίμια που μορφοποιήθηκαν στην υδραυλική πρέσα και στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις των διηλεκτρικών ιδιοτήτων τους αφορούσαν το ABS, το μίγμα ABS/PP 50/50, το PP και τα αντίστοιχα νανοσύνθετα τους με γραφένιο, ενώ η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται ως εξής:

- Στερεώνεται τεφλόν στην πάνω και κάτω πλάκα με κολλητική ταινία
- Στερεώνονται οι κατάλληλοι οδηγοί στις κατάλληλες θέσεις ώστε να σχηματίζεται πλακίδιο πάχους 1-2 mm και διαστάσεων 5x5cm περίπου
- Τοποθετείται το υλικό (περίπου 8 g νανοσυνθέτου υπό μορφή κόκκων) σε δύο στρώσεις
- Σκεπάζεται το υλικό που βρίσκεται στην κάτω, με την πάνω πλάκα και τοποθετείται στην πρέσα
- Παραμένει για 4 min εντός των θερμαινόμενων πλακών ώστε να γίνει τήγμα ο όγκος του υλικού
- Μετακινούνται οι πλάκες και συμπιέζουν το τήγμα του νανοσυνθέτου ανάμεσα στα φύλλα του τεφλόν για άλλα 4 min σε πίεση 160-180 bar
- Ακολουθεί ψύξη του δοκιμίου με νερό βρύσης μέχρι να αποκτήσει την θερμοκρασία περιβάλλοντος και να πέσει η πίεση
- Τέλος αφαιρείται το υλικό από την πρέσα και τα προστατευτικά φύλλα του τεφλόν.

Για το δοκίμιο ABS ζυγίστηκαν 8 g υλικού, η θερμοκρασία των πλακών ήταν 230°C και η πίεση που ασκήθηκε ήταν 160 bar. Για το νανοσύνθετο του ABS με γραφένιο (graphene/ABS) οι αντίστοιχες συνθήκες ήταν 12g, 230°C και 180 bar. Για το δοκίμιο ABS/PP 50/50 ζυγίστηκαν περίπου 14g μίγματος, ενώ η θερμοκρασία των πλακών και το φορτίο που επιβλήθηκε ήταν 230°C και 160 bar αντίστοιχα. Για το νανοσύνθετο μίγμα ABS/PP 50/50 με γραφένιο η μάζα ήταν 10g, η θερμοκρασία 240°C και η πίεση 180 bar. Τέλος, για τα δοκίμια PP και graphene/PP ζυγίστηκαν 11-12g υλικού, η θερμοκρασία ήταν 230 και 250°C αντίστοιχα, ενώ η πίεση που ασκήθηκε ήταν 180 bar και στις δύο αυτές περιπτώσεις.



Εικόνα 2.4: Υδραυλική πρέσα

2.3.7 Δείκτης Ροής Τήγματος (MFI)

Ο δείκτης ροής τήγματος είναι μια ιδιότητα που χρησιμοποιείται ευρύτατα στην πράξη κατά την επεξεργασία των πολυμερών. Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του MFI είναι ένα τριχοειδές ιξώδομετρο ή ακριβέστερα ένας εμβολοφόρος εκβολέας. Το δείγμα του πολυμερούς θερμαίνεται στο κυλινδρικό αποθηκευτικό δοχείο και στη συνέχεια εξωθείται μέσω προτύπου τριχοειδούς μήτρας χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο βάρος στο έμβολο. Ο δείκτης ροής τήγματος είναι το ποσό του πολυμερούς σε γραμμάρια, το οποίο εξέρχεται από τον τριχοειδή κύλινδρο σε 10 λεπτά από την εφαρμογή του πρότυπου βάρους.

Το MFI δίνει μια ένδειξη για το μοριακό βάρος και το ιξώδες των πολυμερών, αλλά δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα. Υπάρχουν πολυμερή που έχουν την ίδια τιμή MFI αλλά διαφορετικές τιμές ιξώδους. Παρόλα αυτά οι πολυμερικές ρητίνες κατηγοριοποιούνται με βάση τις τιμές του MFI. Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D1238 οι διαστάσεις της μήτρας είναι: $D=2.095\text{ mm}$, $L=8\text{ mm}$. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο ήταν το μοντέλο 4004 KAYENEES της εταιρίας DYNISCO CO.

Τέλος, από το κοκκοποιημένο υλικό, ελήφθησαν 5gr για τα νανοσύνθετα μίγματα ABS/PP με γραφένιο (graphene/ABS/PP) και 7gr για τα νανοσύνθετα μίγματα ABS/PC με γραφένιο (graphene/ABS/PC) και για τα συμβατοποιημένα νανοσύνθετα (graphene/ABS/PC/ABS-g-MAH) για την μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος (MFI).

Πριν την μέτρηση πραγματοποιήθηκε ξήρανση των μιγμάτων στον φούρνο για 4 ώρες, στους 80°C, στα 600mbar, για τα νανოსύνθετα μίγματα ABS/PP και για 4 ώρες στους 100°C, στα 20 Torr, για τα νανοςύνθετα μίγματα γραφενίου ABS/PC και ABS/PC/ABS-g-MAH. Για την μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος, αρχικά, γίνεται η ρύθμιση της θερμοκρασίας του ροομέτρου στους 260°C για τα μίγματα ABS/PP, και στους 280°C για τα μίγματα ABS/PC/ABS-g-MAH. Αφού φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, γίνεται σχολαστικός καθαρισμός του κυλίνδρου ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα στο εσωτερικό του. Με την ολοκλήρωση του καθαρισμού της συσκευής, ρυθμίζεται η θερμοκρασία στους 230°C ή στους 260°C για την διεξαγωγή των μετρήσεων MFI των νανοσυνθέτων μιγμάτων ABS/PP και ABS/PC, ABS/PC/ABS-g-MAH αντίστοιχα.

Αφού τοποθετηθεί η προζυγισμένη ποσότητα του υλικού στον κυλινδρικό αποθηκευτικό χώρο, τοποθετείται το έμβολο και το βάρος (2.160kg) και προθερμαίνεται για 240 δευτερόλεπτα. Όταν το έμβολο φτάσει στην επιθυμητή χαραγή, αρχίζει να συλλέγεται η ποσότητα που εκβάλλεται κάθε 60 δευτερόλεπτα για τα νανοςύνθετα μίγματα ABS/graphene και κάθε 10 δευτερόλεπτα για τα νανοςύνθετα μίγματα graphene/ABS/PP, graphene/ABS/PC και graphene/ABS/PC/ABS-g-MAH. Μόλις συλλεχθούν τα δείγματα, απομακρύνεται το διάφραγμα με τυχόν υπόλοιπο του υλικού και καθαρίζεται η συσκευή. Τα εκβαλλόμενα δείγματα αφού αφεθούν στην θερμοκρασία περιβάλλοντος για ψύξη, ακολούθως ζυγίζονται.

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η πειραματική διάταξη του MFI που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πτυχιακή εργασία.



Εικόνα 2.5: Πειραματική διάταξη MFI

2.3.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Κατά την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μια δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την εξεταζόμενη επιφάνεια του δείγματος με αποτέλεσμα να παράγονται συνεχώς δευτερογενή ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας, Ταυτόχρονα, η δέσμη ηλεκτρονίων του καθοδικού σωλήνα σαρώνει την οθόνη απεικόνισης σε συγχρονισμό με τη σάρωση που κάνει η δέσμη ηλεκτρονίων του μικροσκοπίου στην εξεταζόμενη περιοχή. Με αυτόν τον τρόπο λαμβάνεται στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα το είδωλο της περιοχής που σαρώνει η δέσμη με συγχρονισμό με το στίγμα της οθόνης του καθοδικού σωλήνα. Αυτό οφείλεται στο ότι ο αριθμός των δευτερογενών ηλεκτρονίων που ανιχνεύονται εξαρτάται άμεσα από την τοπογραφία της επιφάνειας της και από τη χημική σύσταση του δείγματος.

Ένας ανιχνευτής παρακολουθεί την ένταση ενός επιλεγμένου δευτερεύοντος σήματος από το δείγμα και η φωτεινότητα του στίγματος του καθοδικού σωλήνα ελέγχεται από μια ενισχυμένη απόδοση του ανιχνευόμενου σήματος.

Οι εικόνες που παράγονται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μπορούν να ερμηνευθούν άμεσα, γιατί περιέχουν φως και σκιά κατά τρόπο όμοιο με τις καθημερινές εικόνες που είναι οικείες στο ανθρώπινο μάτι. Ο τρόπος με τον οποίο σχηματίζεται η εικόνα μπορεί να είναι ριζικά διαφορετικός από τον τρόπο με τον οποίο το ανθρώπινο μάτι δέχεται μια εικόνα. Μια εμφανής διαφορά είναι ότι δεν υπάρχει “δίοδος ακτινών” μεταξύ του αντικειμένου και της εικόνας, γεγονός που εξηγεί τη σημασία των ηλεκτρονικών στο χειρισμό και την επίδειξη της εικόνας πριν να μετατοπιστεί στο σωλήνα καθοδικών ακτινών. Μια ακόμα σημαντική διαφορά είναι ότι το μάτι ευαισθητοποιείται σε όλα τα σημεία μιας εικόνας ταυτόχρονα, ενώ το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σχηματίζει μια εικόνα σημείο προς σημείο.

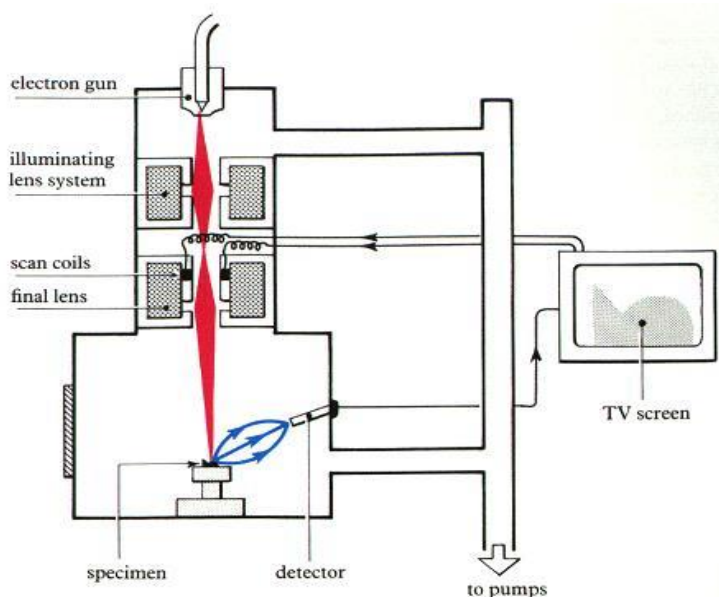
Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης γίνεται βασικά διερεύνηση μόνο της επιφανειακής μορφολογίας του δείγματος, γιατί τα δευτερογενή ηλεκτρόνια για να εξέλθουν από το δείγμα χωρίς να απορροφηθούν, πρέπει να παραχθούν κοντά στην επιφάνεια του δείγματος. Επομένως, το είδωλο που λαμβάνεται στην περίπτωση αυτή είναι μια τρισδιάστατη εικόνα της εξωτερικής επιφάνειας του προς εξέταση δείγματος, που δεν περιέχει πληροφορίες για το εσωτερικό περιεχόμενό του.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένας τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ικανού να παράγει εικόνες υψηλής ευκρίνειας της επιφάνειας ενός δείγματος. Η ευκρίνεια της εικόνας μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 0.5 nm.

Η στήλη παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων, λαμβάνει χώρα σε κενό ($<10^{-3}$ Pa). Η πηγή ηλεκτρονίων η οποία λειτουργεί σε μία περιοχή τάσεων από 0 έως 30 kV, δημιουργεί μια δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), η οποία διερχόμενη μέσω μιας σειράς μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το υπό εξέταση δοκίμιο σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του δοκιμίου συλλέγονται και ενισχύονται, έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα.

Το είδος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού, και μπορεί να είναι:

- A) Ηλεκτρόνια Auger
- B) Δευτερογενή ηλεκτρόνια
- Γ) Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
- Δ) Ακτίνες – X



Σχήμα 2.6: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

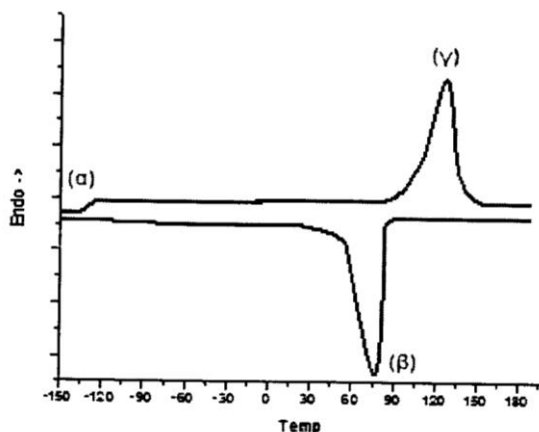
Τα δείγματα που εξετάστηκαν με την μέθοδο του SEM εμβαπτίστηκαν σε μεθυλοαιθυλοκετόνη (MEK) για 4 h στους 65°C, ώστε να απομακρυνθεί η φάση του ABS.

Τα παραπάνω δείγματα, κατόπιν επιχρύσωσής τους για 105 sec, τοποθετήθηκαν στην ειδική βάση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια τέθηκε σε λειτουργία η συσκευή. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης FEI Quanta 200, εξοπλισμένο με ειδικό ανιχνευτή σε τάση 25 kV, ενώ μετά από ένα χρονικό διάστημα σάρωσης ελήφθησαν οι μικροφωτογραφίες.

2.3.5 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι μια τεχνική που προσδιορίζει τις θερμικές ιδιότητες των υλικών που μελετώνται. Σε μια μέτρηση DSC λαμβάνεται ένα διάγραμμα ροής θερμότητας προς την θερμοκρασία. Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου σε πολυμερικά υλικά είναι αρκετά συνηθισμένη για τον υπολογισμό των θερμικών

μεταπτώσεων τους. Πιο συγκεκριμένα γίνεται ο προσδιορισμός των θερμοκρασιών τήξης (T_m), υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και κρυστάλλωσης (T_c) οι οποίες καθορίζουν και τις αλλαγές φάσεων στα πολυμερικά υλικά. Στα ημικρυσταλλικά υλικά το μέγεθος των κρυστάλλων στο εσωτερικό τους ποικίλει, οπότε παρατηρείται μια θερμοκρασιακή περιοχή τήξης και κρυστάλλωσης. Το μέγιστο και το ελάχιστο αυτών των περιοχών καθορίζει την T_m και T_c , αντίστοιχα.

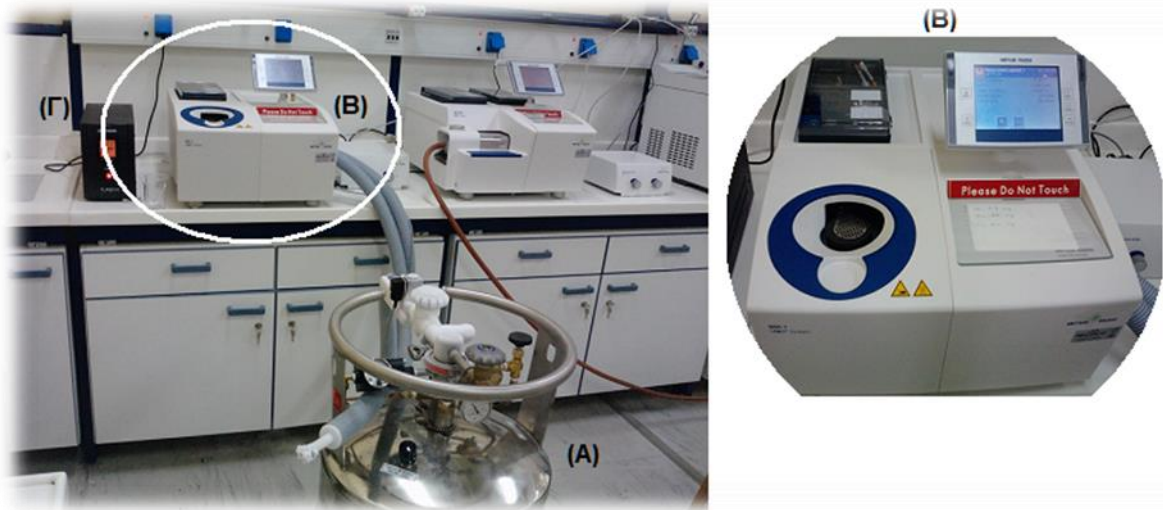


Σχήμα 2.7: Τυπικό φάσμα DSC ημικρυσταλλικού πολυμερούς που παρουσιάζει (α) θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition), (β) θερμοκρασία κρυστάλλωσης (crystallization), (γ) θερμοκρασία τήξης (melting point)

Η κορυφή της καμπύλης τήξης δείχνει την θερμοκρασία στην οποία το μεγαλύτερο ποσοστό του πολυμερούς τήκεται. Το πλάτος της καμπύλης τήξης του πολυμερούς δείχνει την κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων που υπάρχουν μέσα στο δείγμα. Μια κορυφή μεγαλύτερου πλάτους πιθανώς να σημαίνει πως οι κρύσταλλοι του πολυμερούς έχουν μικρότερο μέγεθος από αυτούς που θα είχε το πολυμερές εάν εμφάνιζε πιο οξεία καμπύλη. Το εμβαδόν της καμπύλης τήξης δείχνει την ενέργεια που απαιτείται για να γίνει το πολυμερές από στερεό τήγμα. Όσο μεγαλύτερο εμβαδόν τόσο πιο δύσκολη είναι η τήξη του πολυμερούς και αντίστροφα.

Η κορυφή της καμπύλης κρυστάλλωσης δείχνει την θερμοκρασία στην οποία το μεγαλύτερο ποσοστό του πολυμερούς κρυσταλλώνεται από την κατάσταση του τήγματος. Το εμβαδόν της καμπύλης τήξης είναι ανάλογο της ενθαλπίας κρυστάλλωσης. Όσο μεγαλύτερο είναι το εμβαδόν τόσο πιο δύσκολη είναι η κρυστάλλωση του πολυμερούς και αντίστροφα.

Η συσκευή DSC του εργαστηρίου ήταν της εταιρίας Hellamco, μοντέλο METTLER TOLEDO (STARe System).



Εικόνα 2.6: Πειραματική διάταξη DSC: Α) Σύστημα ψύξης, για παροχή υγρού αζώτου, Β) κύρια μονάδα DSC (φούρνος και πίνακας ελέγχου), Γ) Σύστημα σταθεροποίησης ηλεκτρικής τάσης.

Για την διεξαγωγή των μετρήσεων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, αρχικά ζυγίστηκαν δείγματα μάζας 8-10 mg. Η μάζα για κάθε εξεταζόμενο κάθε φορά νανοσύνθετο, εγκλείστηκε στο ειδικό καψίδιο και στην συνέχεια τοποθετήθηκε στην θέση του DSC. Ανοίχτηκαν οι παροχές αζώτου και νερού ψύξης και εισήχθησαν στον υπολογιστή οι παράμετροι της μέτρησης που αφορούν το βάρος του δείγματος, το θερμοκρασιακό εύρος της σάρωσης. Κατόπιν δίνεται η εντολή για εκκίνηση. Η ροή του αζώτου σε όλα τα πειράματα ήταν 10ml/min. Στο τέλος της ανάλυσης, ο υπολογιστής παρουσιάζει την καμπύλη DSC και από τα δεδομένα προσδιορίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για τα μίγματα ABS/PC και ABS/PC/ABS-g-MAH, καθώς και οι θερμοκρασίες τήξης, κρυστάλλωσης και υαλώδους μετάπτωσης για τα μίγματα ABS/PP, μαζί με τις αντίστοιχες ενθαλπίες τήξης και κρυστάλλωσης.

Ο κύκλος της μεθόδου DSC που εκτελέστηκε για το χαρακτηρισμό των νανοσυνθέτων πολυμερικών μιγμάτων, και των συμβατοποιημένων νανοσυνθέτων της εργασίας, περιελάμβανε τα παρακάτω βήματα:

- Θέρμανση από την θερμοκρασία δωματίου (30°C) στους 200°C με ρυθμό +10°C/min για τα νανοσύνθετα μίγματα ABS/PP, με σκοπό την ομογενοποίηση του δείγματος κατά την τήξη του και την εξάλειψη της θερμικής ιστορίας του υλικού.
- Παραμονή για 3 min στους 200°C
- Ψύξη στους 30°C με ρυθμό -10°C/min
- Θέρμανση από τους 30 στους 250°C με ρυθμό +10°C.

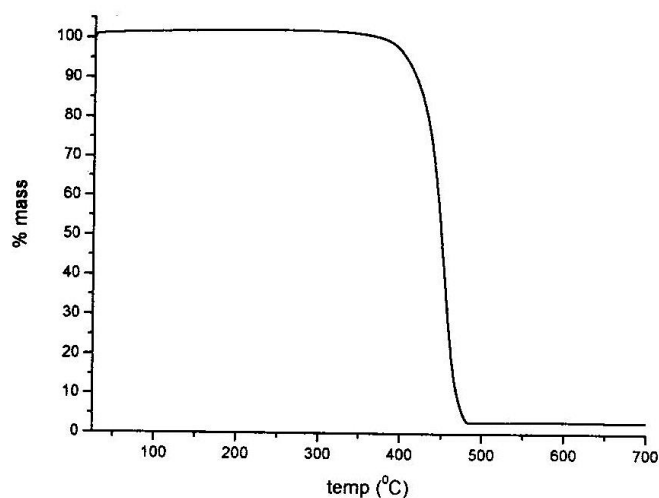
Για τα νανοσύνθετα μίγματα ABS/PC και ABS/PC/ABS-g-MAH με γραφένιο, ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία αλλά μέχρι τους 250°C.

2.3.6 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (thermogravimetric analysis) είναι μια τεχνική μέτρησης με την οποία προσδιορίζονται τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της οξείδωσης και αποδόμησης των δειγμάτων που εξετάζονται. Κατά την εξέταση των δειγμάτων με την τεχνική TGA το δείγμα θερμαίνεται και παράλληλα μετράται το βάρος του κατά την διάρκεια της θέρμανσής του. Η θέρμανση του δοκιμίου γίνεται κυρίως υπό σταθερό ρυθμό θέρμανσης και το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανή).

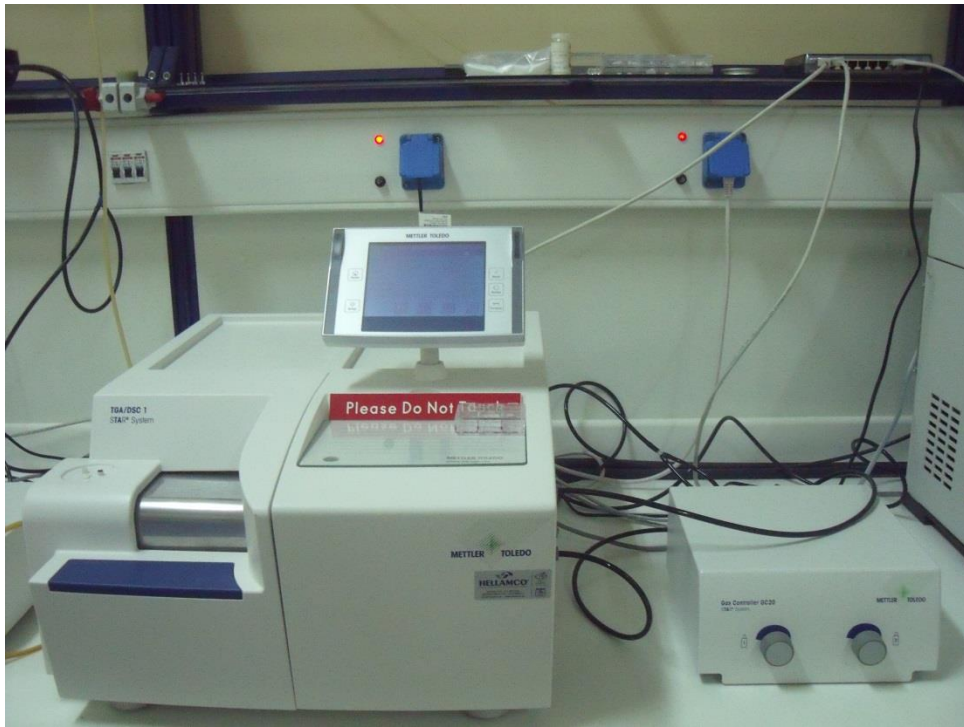
Η συσκευή αποτελείται από έναν φούρνο, μέσα στον οποίο υπάρχει ένας ζυγός ακριβείας. Τα δείγματα μπαίνουν μέσα σε πυρίμαχα κεραμικά δοχεία, τα οποία στην συνέχεια τοποθετούνται μέσα στον ζυγό του φούρνου. Έπειτα ξεκινάει η θέρμανση του φούρνου και η συνεχής μέτρηση του βάρους του δοκιμίου.

Το αποτέλεσμα αυτής της μέτρησης είναι μία καμπύλη της % απώλειας βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία του δείγματος. Η μέτρηση TGA είναι ευρέως εφαρμόσιμη σε δείγματα πολυμερών για τον προσδιορισμό του βαθμού αποικοδόμησης τους συναρτήσει της θερμοκρασίας που εφαρμόζεται σε αυτά. Η συσκευή TGA που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση των δειγμάτων ήταν της εταιρίας Hellamco, μοντέλο METTLER TOLEDO (STARE System).



Σχήμα 2.8: Τυπικό διάγραμμα TGA για μίγμα πολυμερών από πολυολεφίνες.

Τα δείγματα ήταν της τάξης των 8-10 mg. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος 25°C-600°C για τα νανοςύνθετα μίγματα ABS/PP με γραφένιο και στο διάστημα 25 °C-800 °C για τα νανοςύνθετα μίγματα γραφενίου ABS/PC και ABS/PC/ABS-g-MAH, με ρυθμό αύξησης 10 °C/min και με παράλληλη διοχέτευση αδρανούς αερίου αζώτου παροχής 10ml/min. Στο τέλος της κάθε ανάλυσης προέκυπτε η γραφική παράσταση του βάρους του σώματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

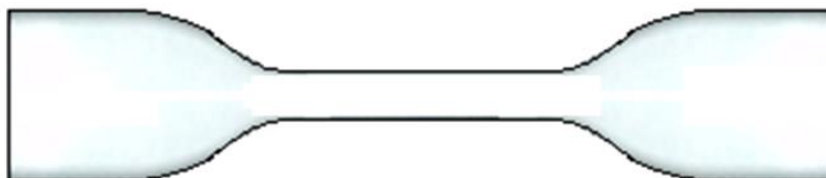


Εικόνα 2.7 : Συσκευή διάταξης TGA

2.3.9 Δοκιμή σε Εφελκυσμό

Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι μια διαδικασία προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Ο εφελκυσμός είναι η διαδικασία με την οποία το δοκίμιο που εξετάζεται τανύζεται και παράλληλα μετρώνται κάποιες μηχανικές του ιδιότητες. Μερικές από αυτές είναι το μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus), η τάση θραύσης, το όριο διαρροής, η μέγιστη παραμόρφωση κ.α.

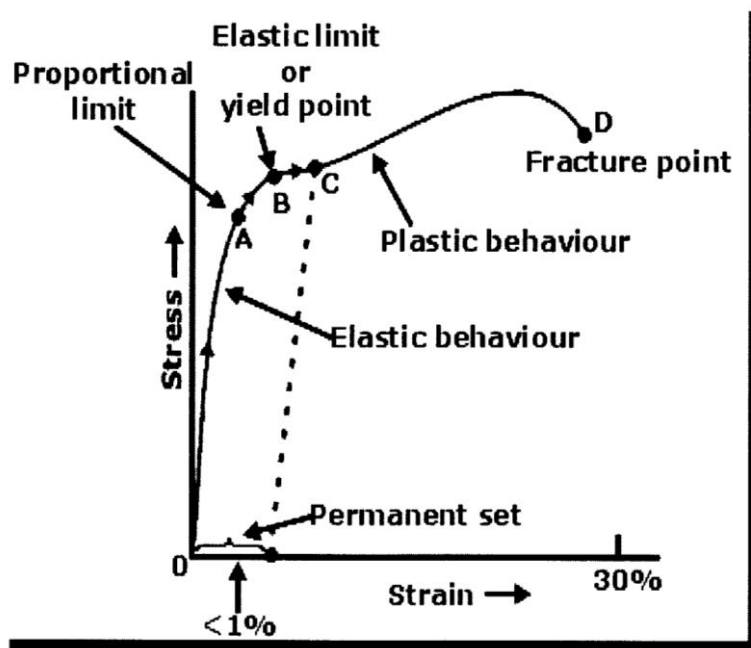
Τα δοκίμια του εφελκυσμού πρέπει να έχουν συγκεκριμένη γεωμετρία, η οποία ακολουθεί το πρότυπο ASTM D638-03 η οποία λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς των διαφόρων ιδιοτήτων του υλικού μετά την μέτρησή του. Η πιο συνηθισμένη γεωμετρία είναι αυτή του σχήματος 2.9. Οι διαστάσεις του δοκιμίου ποικίλουν και καθορίζονται από το πρότυπο το οποίο ακολουθείται κατά την μέτρηση.



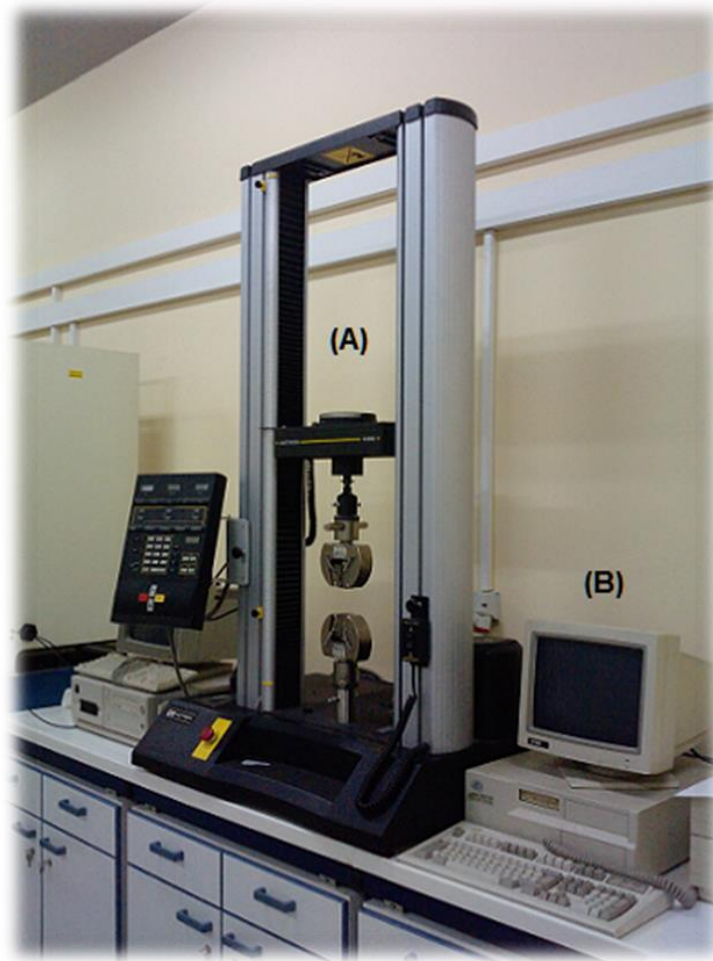
Σχήμα 2.9: Τυπικό δοκίμιο εφελκυσμού κατά τις προδιαγραφές του ASTM D638-03.

Η μηχανή εφελκυσμού είναι της εταιρίας Instron (μοντέλο 4466) και αποτελείται από δύο αρπάγες (ή σφικτήρες), στις οποίες και σταθεροποιείται το δοκίμιο για να μετρηθεί,

όπου η μία είναι σταθερά τοποθετημένη και η άλλη κινείται με την βοήθεια μοτέρ. Η κίνηση είναι κατακόρυφη και μπορεί είτε να απομακρύνεται η μια από την άλλη (δοκιμή εφελκυσμού) είτε να πλησιάζει (δοκιμή θλίψης). Η δύναμη και η ταχύτητα με την οποία κινείται η αρπάγη καθορίζεται μέσω προγράμματος από τον χρήστη. Η μηχανή του εφελκυσμού συνοδεύεται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο υπάρχει το κατάλληλο λογισμικό για τον υπολογισμό των διαφόρων ιδιοτήτων των δοκιμίων καθώς και για την εισαγωγή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δοκιμίων. Το αποτέλεσμα της μέτρησης αυτής είναι ένας αναλυτικός πίνακας με τα στοιχεία των μετρήσεων και τα ανάλογα διαγράμματα τάσης παραμόρφωσης για το δοκίμιο που μετρήθηκε.



Σχήμα 2.10: Τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης, όπου 0-A) Ελαστική συμπεριφορά, B) σημείο διαρροής, C-D) πλαστική συμπεριφορά, D) σημείο θραύσης-αστοχίας.



Εικόνα 2.8: Μηχανή εφελκυσμού Instron. Α) κεντρική μονάδα Instron, Β) ηλεκτρονικός υπολογιστής καταγραφής και χειρισμού της μηχανής.

Τα δοκίμια που μορφοποιήθηκαν με έγχυση υποβλήθηκαν σε δοκιμή εφελκυσμού τουλάχιστον μετά από μια ημέρα, για να μπορέσουν να σταθεροποιηθούν οι διαστάσεις τους. Αυτό έγινε διότι κατά την παραγωγή τους τα δοκίμια ήταν σε υψηλή θερμοκρασία και όταν ψύχονται είναι πιθανό να μην ολοκληρωθεί το φαινόμενο της συστολής τους, με συνέπεια την διαφοροποίηση στις διαστάσεις τους. Σε όλα τα δοκίμια εκτελέστηκε η δοκιμή του εφελκυσμού. Για κάθε εξεταζόμενο δοκίμιο εκτελέστηκαν 4 δοκιμές εφελκυσμού για να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού και εξασκήθηκε εφελκυστική τάση μέχρι την θραύση τους. Από την διαδικασία αυτή λήφθηκε το διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης των δοκιμίων και οι τιμές για τις διάφορες μηχανικές ιδιότητες των υλικών (όπως: μέτρο ελαστικότητας, αντοχή σε θραύση, όριο διαρροής κ.α.).



Εικόνα 2.9: Πραγματοποίηση πειραμάτων εφελκυσμού με τη συγκεκριμένη συσκευή Instron

Για την πραγματοποίηση μιας δοκιμής εφελκυσμού, μετριοούνται το πάχος του λαιμού του δοκιμίου σε τρία σημεία (πάνω, κάτω και μέση) και υπολογίζεται ο μέσος όρος. Το κάθε δοκίμιο, κατόπιν, τοποθετείται στις αρπαγές αφού προηγουμένως έχει ρυθμιστή η σωστή απόσταση μεταξύ αυτών. Ο κύριος άξονας κατά μήκος του δοκιμίου ευθυγραμμίζεται όσο το δυνατόν καλύτερα με τις αρπαγές. Κάθε φορά προτού ξεκινήσει μια δοκιμή μηδενίζονται οι ενδείξεις του φορτίου και της επιμήκυνσης από τον πίνακα ελέγχου. Μέσω του μεταβιβαστή (interface) γίνεται η εισαγωγή δεδομένων στο πρόγραμμα της μέτρησης όπου καταγράφεται το όνομα του δοκιμίου, το πάχος και το πλάτος του. Επιπρόσθετα, δίνεται κάθε φορά η εντολή για την έναρξη της προεπιλεγμένης δοκιμής εφελκυσμού (start test). Μετά το τέλος κάθε δοκιμής απομακρύνεται το δείγμα και το κινητό μέρος επανέρχεται στην αρχική του θέση. Τελικά, παίρνουμε από τον υπολογιστή τα αρχεία με τις καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης και τις χαρακτηριστικές τιμές για τις αντίστοιχες μηχανικές ιδιότητες.

2.3.10 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

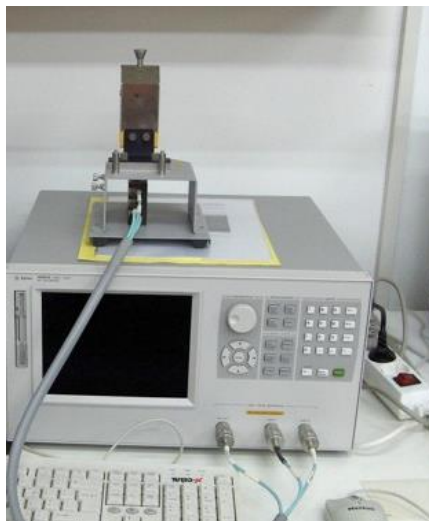
Για την αξιολόγηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων ABS/PP χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, η οποία διερευνά την εξάρτηση της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς από τη συχνότητα και παρέχει πληροφορίες για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό του υλικού, δηλαδή τους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς πολώσεως και τους συνακόλουθους μηχανισμούς χαλαρώσεως, οι οποίοι καθορίζουν τη διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο φάσμα 1 MHz έως 1GHz κατά τις οποίες μετρήθηκαν η ισοδύναμος χωρητικότητα και η παράλληλος σε αυτή αγωγιμότητα των

δοκιμίων ώστε να βρεθεί η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά (k^*) του υλικού συναρτήσει της συχνότητας μετρήσεως. Το πραγματικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς (k') παρέχει την (πραγματική) σχετική διηλεκτρική σταθερά ενώ το φανταστικό μέρος (k'') αντιπροσωπεύει τις διηλεκτρικές απώλειες. Ο λόγος k''/k' αποτελεί το συντελεστή απωλειών, γνωστό και ως εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$).

Για το φάσμα συχνοτήτων 1MHz έως 1GHz που πραγματοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε η υψηλής ακριβείας γέφυρα LCR ραδιοσυχνοτήτων Agilent 4287A σε συνδυασμό με διάταξη ηλεκτροδίων για μετρήσεις σε στερεά μονωτικά Agilent 16453A, με ενεργό επιφάνεια $0,3 \text{ cm}^2$. Με την όλη διάταξη μετρήθηκαν η χωρητικότητα και η αγωγιμότητα των δοκιμίων, ενώ η «εν κενώ» χωρητικότητα υπολογίσθηκε ως $C_{PO} = \epsilon_0 \cdot \left(\frac{S}{\ell}\right)$

όπου ϵ_0 η σχετική διηλεκτρική σταθερά του κενού, S η επιφάνεια του δισκοειδούς ηλεκτροδίου μετρήσεως εντός του δακτυλίου φυλάξεως (εξομαλύνει το πεδίο αποτρέποντας εμφάνιση φαινομένου άκρων) ακτίνας 3,1 mm, και ℓ η απόσταση των ηλεκτροδίων, ίση προφανώς με το πάχος του εξεταζομένου δοκιμίου. Η μέτρηση του πάχους των δοκιμίων έγινε με παχύμετρο υψηλής ακριβείας της Mitutoyo Co. με περιοχή μετρήσεως 0-250 μm .

Η διάταξη διεξαγωγής των μετρήσεων των διηλεκτρικών χαρακτηριστικών των δοκιμίων, αποτελείται από μια γέφυρα ακριβείας LCR, έναν πρότυπο πυκνωτή παράλληλων πλακών και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή (εικόνα 2.10).



Εικόνα 2.10: Η διάταξη μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (γέφυρα υψηλών συχνοτήτων LCR με ενσωματωμένο H/Y, πυκνωτής παράλληλων πλακών)

Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής αναλαμβάνει το χειρισμό της γέφυρας LCR μέσω ειδικού λογισμικού που διαθέτει. Οι παράμετροι και τα αποτελέσματα των μετρήσεων χειρίζονται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή. (Μέργος 2007)

Διεξαγωγή μετρήσεων

Οι μετρήσεις της διηλεκτρικής σταθεράς έγιναν στα πλακίδια των μορφοποιημένων νανοσυνθέτων αφού αυτά παρέμειναν τουλάχιστον 1 εβδομάδα σε ξηραντήρα. Τα πλακίδια που εξετάστηκαν αφορούσαν το ABS, το PP, το ABS/PP 50/50, καθώς και τα αντίστοιχα νανοσύνθετά τους με γραφένιο (graphene/ABS, graphene/PP, graphene/ABS/PP/ 50/50). Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων γίνονται πρώτα οι απαραίτητες ρυθμίσεις και η εισαγωγή των παραμέτρων της μέτρησης.

Από τα δεδομένα C , G , C_0 , f προσδιορίζεται η διηλεκτρική σταθερά (πραγματικό και φανταστικό μέρος) και η εφαπτόμενη απωλειών σε συνάρτηση με τη συχνότητα λειτουργίας f . Το εύρος συχνοτήτων όπως προαναφέρθηκε ήταν : 10^6 - 10^9 Hz (1 MHz-1 GHz)

Διηλεκτρικές ιδιότητες

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες που εξετάζονται στην συγκεκριμένη εργασία είναι η διηλεκτρική σταθερά, η εφαπτομένη απωλειών και η αγωγιμότητα.

Η διηλεκτρική σταθερά

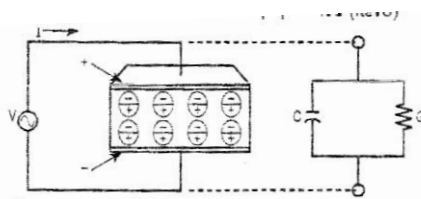
Ένα υλικό χαρακτηρίζεται σαν διηλεκτρικό όταν έχει την ικανότητα να αποθηκεύει ενέργεια κατά την επιβολή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Για παράδειγμα όταν εφαρμόζεται μία τάση DC κατά μήκος των οπλισμών ενός πυκνωτή παράλληλων πλακών, θα αποθηκεύεται περισσότερη ενέργεια όταν υπάρχει κάποιο διηλεκτρικό μεταξύ των οπλισμών, από ότι στην περίπτωση που δεν υπάρχει κανένα υλικό μεταξύ των ηλεκτροδίων (πυκνωτής κενού). Το διηλεκτρικό αυξάνει την ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας του πυκνωτή εξουδετερώνοντας κάποια από τα φορτία των ηλεκτροδίων, τα οποία κανονικά θα συνέβαλαν στη διαμόρφωση της όλης πεδιακής έντασης κατά το μήκος των οπλισμών. Η μετρούμενη χωρητικότητα κατά την παρουσία του διηλεκτρικού σχετίζεται με την διηλεκτρική του σταθερά. (Δέρβος 2001)

$$C = C_0 \cdot \kappa' \leftrightarrow \kappa' = C/C_0 \quad (2.1)$$

Όπου κ' = η διηλεκτρική σταθερά του υλικού,

C = χωρητικότητα με την παρουσία του διηλεκτρικού

C_0 = χωρητικότητα χωρίς την προσθήκη υλικού (κενό)



Σχήμα 2.11: Πυκνωτής παράλληλων πλακών.

Όταν εφαρμοστεί μία εναλλασσόμενη ημιτονοειδής τάση στα άκρα του ίδιου πυκνωτή, το συνολικά παρατηρούμενο ρεύμα θα προέρχεται από το ρεύμα φόρτισης (I_{charge}) και το ρεύμα απωλειών (I_{loss}) που σχετίζεται με την διηλεκτρική σταθερά. Οι απώλειες στο υλικό μπορούν να προσδιορισθούν από την αγωγιμότητα (G) η οποία συνδέεται παράλληλα με πυκνωτή (C). Το συνολικό ρεύμα που διαρρέει το δοκίμιο είναι :

$$I = I_{\text{charge}} + I_{\text{loss}} = V(j\omega C + G) = V(j\omega C_0 \kappa' + G) \quad (2.2)$$

Αντικαθιστώντας, $G = \omega C_0 \kappa''$ λαμβάνουμε

$$I = V(j\omega C_0 \kappa' + \omega C_0 \kappa'') = V(j\omega C_0)(\kappa' - j\kappa'') = V(j\omega C_0)\kappa^* \quad (2.3)$$

όπου $\kappa^* = \kappa' - j\kappa''$

Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά (κ^*) απαρτίζεται από το πραγματικό μέρος (κ') στο οποίο οφείλεται η αποθήκευση φορτίου, και το φανταστικό μέρος (κ'') στο οποίο οφείλονται οι απώλειες φορτίων.

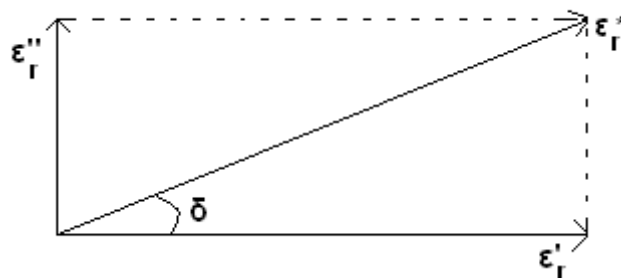
Η εφαπτομένη απωλειών

Όταν η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά σχεδιασθεί σε διανυσματική μορφή, τότε η πραγματική και η φανταστική συνιστώσα εμφανίζουν διαφορά φάσης 90° . Η ανυσματική συνιστώσα σχηματίζει γωνία δ με τον πραγματικό άξονα (ϵ_r'). Τα αναμενόμενα επίπεδα «χαλάρωσης» για το κάθε υλικό προκύπτουν από την αναλογία της απολεσθείσας ενέργειας προς την αποθηκευόμενη ενέργεια. (Δέρβος 2001)

Ισχύει ότι, $\epsilon_f \delta = \text{απολεσθείσα ενέργεια} / \text{αποθηκευόμενη ενέργεια}$, ανά κύκλο συχνότητας

$$\epsilon_f \delta = I_{\text{loss}} / I_{\text{charge}} = \kappa'' / \kappa' = \epsilon_r'' / \epsilon_r' \quad (2.4)$$

όπου $\epsilon_f \delta = \text{απώλειες εφαπτομένης, εφαπτομένη απωλειών, } \tan \delta, \text{ κλπ.}$



Σχήμα 2.12: Η εφαπτομένη απωλειών $\epsilon_f \delta$.

Η αγωγιμότητα

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ) (Παπαλάμπρης 2008) αποτελεί μια έκφραση του ηλεκτρικού χαρακτήρα των ημιαγωγών και οφείλεται στην μετακίνηση φορτισμένων φορέων (ηλεκτρονίων και οπών λόγω μικρής ενεργούς μάζας και αφθονίας) προς συγκεκριμένη κατεύθυνση, υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Τα ηλεκτρόνια που λαμβάνουν μέρος στη μετακίνηση αυτή είναι τα «ελεύθερα ηλεκτρόνια», δηλαδή αυτά

που έχουν χωρικά αποδεσμευτεί από τα άτομα στα οποία ανήκουν, χάνοντας την εντοπιότητά τους. Τα αντίστοιχα ισχύουν και για τις οπές. Οι ελεύθεροι αυτοί φορείς του υλικού βρίσκονται σε αέναη θερμική κίνηση μέσα στο υλικό, ακόμα και κατά την απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Είναι μέγεθος αντίστροφο της ειδικής αντίστασης ρ (ιδιότητας του σώματος να εμποδίζει τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος και να μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια σε θερμότητα), και μετριέται στο SI σε $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Για την επιστήμη των υλικών, βασικό κριτήριο κατάταξης των σωμάτων είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα και η κατηγοριοποίηση έχει ως εξής:

- ✓ Μονωτές ή κακοί αγωγοί, που αφορά υλικά όπως πολυμερή ή κεραμικά που χαρακτηρίζονται από τιμή ειδικής αγωγιμότητας της τάξης του 10^{-10} με $10^{-20} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.
- ✓ Ημιαγωγοί που σχετίζεται με υλικά όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge) με ενδιάμεση τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, που κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 10^{-7} με $10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.
- ✓ Αγωγοί, όπου σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν κυρίως τα μέταλλα και τα κράματα με τιμή ειδικής αγωγιμότητας 10^5 με $10^8 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ και με κυριότερους καθαρά αγώγιμους εκπροσώπους τον άργυρο και τον χαλκό.
- ✓ Υπεραγωγοί, είναι υλικά η ηλεκτρική αγωγιμότητα των οποίων εκδηλώνεται με πρακτικά μηδενική αντίσταση κάτω από μία κρίσιμη θερμοκρασία, τιμή μαγνητικού πεδίου και πυκνότητα ρεύματος με εξαιρετικά υψηλές τιμές μεγαλύτερες των $10^{28} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Αυτά τα υλικά άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα με μηδενικές απώλειες ισχύος.

Συνοψίζοντας, η ύπαρξη ενός συγκεκριμένου συνόλου ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε ένα υλικό, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθιστά το συγκεκριμένο υλικό ημιαγωγό. Ημιαγωγός είναι το στερεό που εμφανίζει ομοιοπολικούς ή ιοντικούς χημικούς δεσμούς και το οποίο παρουσιάζει αγωγιμότητα ελεύθερων φορέων μικρότερη από αυτή των μετάλλων αλλά και μεγαλύτερη από αυτήν που χαρακτηρίζει έναν καλό μονωτή.

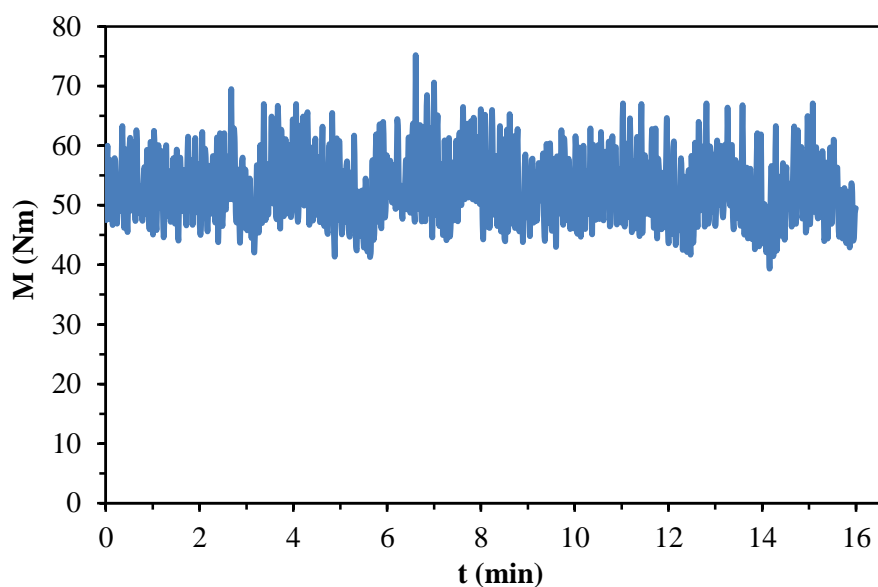
2.4 Βιβλιογραφία

- (Δέρβος 2001) : Μονωτικά υλικά υψηλών τάσεων, Κ. Θ. Δέρβος, Αθήνα 2001
- (Μέργος 2007) : «Διηλεκτρικά υλικά και περιβάλλον», Διδακτορική διατριβή, Ιωάννης Α. Μέργος, Αθήνα 2007
- (Παπαλάμπρης 2008) : «Παραγωγή και χαρακτηρισμός ημιαγώγιμων υμενίων σεληνιούχου καδμίου για ηλεκτρικές εφαρμογές», Διπλωματική εργασία, Παπαλάμπρης Γεώργιος, Αθήνα Σεπτέμβριος 2008

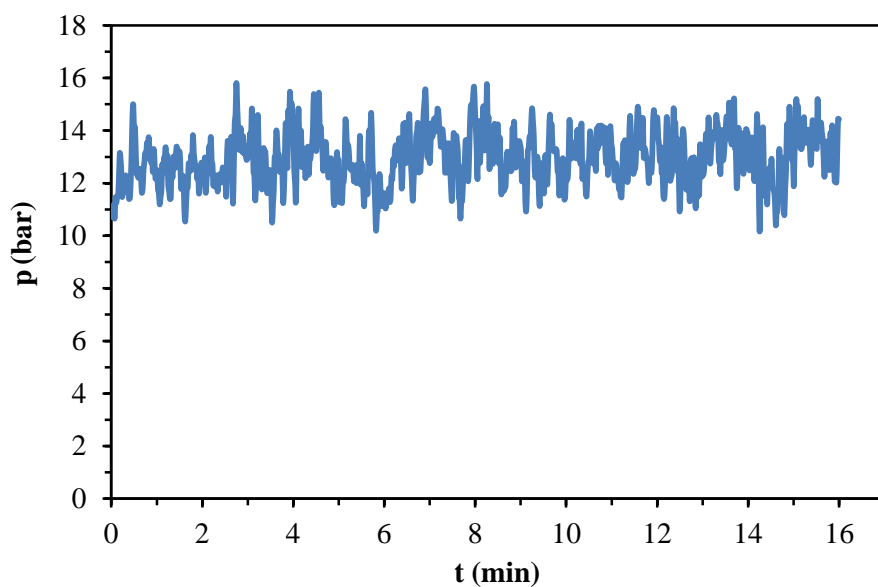
Κεφάλαιο 3: Χαρακτηρισμός νανοσυνθέτων μιγμάτων γραφενίου ABS/PP

3.1 Μελέτη εκβολής μέσω διαγραμμάτων ροπών στρέψης και πίεσης

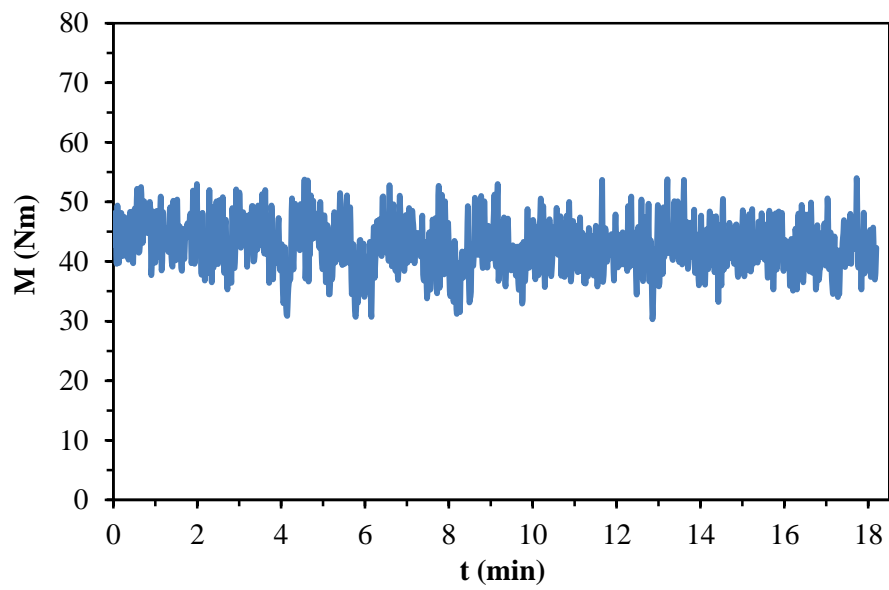
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της ροπής στρέψης των κοχλιών και της πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου της διαδικασίας εκβολής.



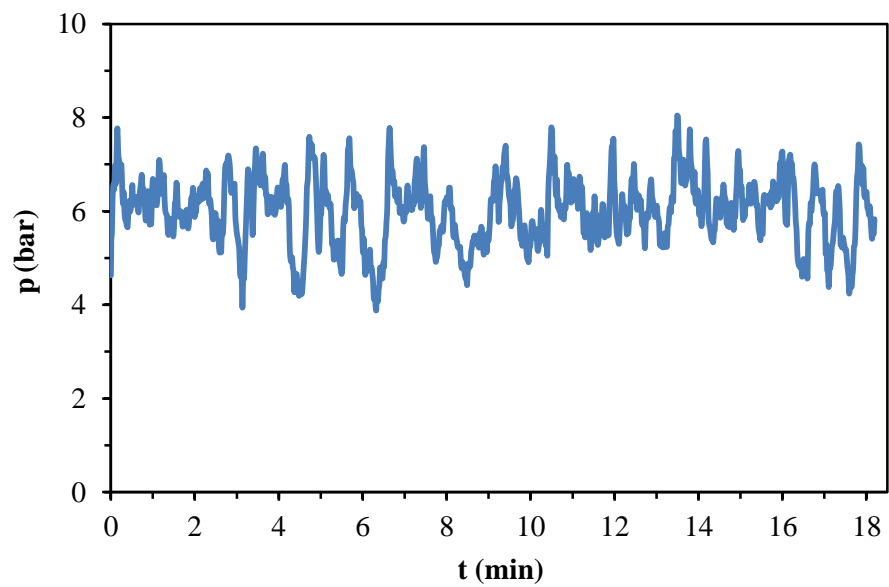
Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ABS.



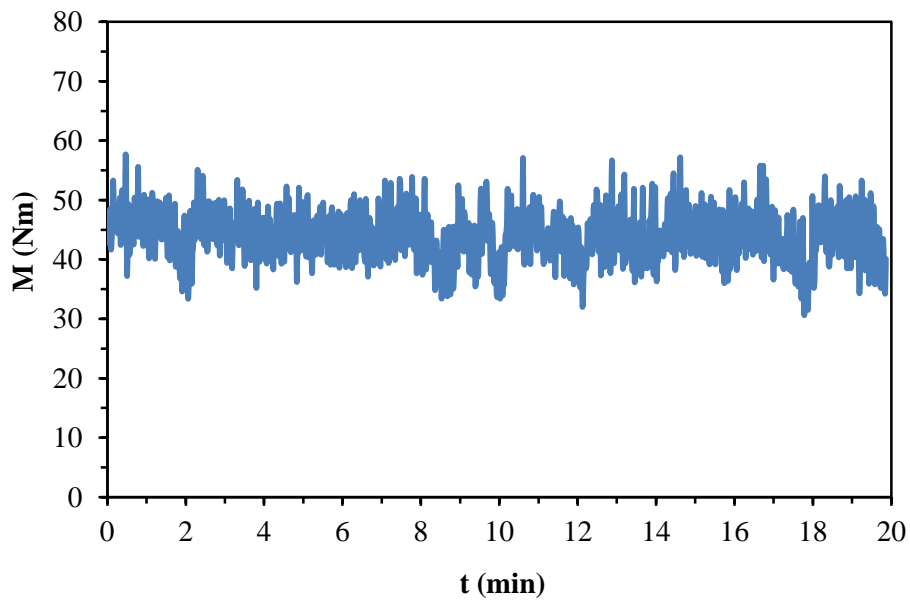
Σχήμα 3.2: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ABS.



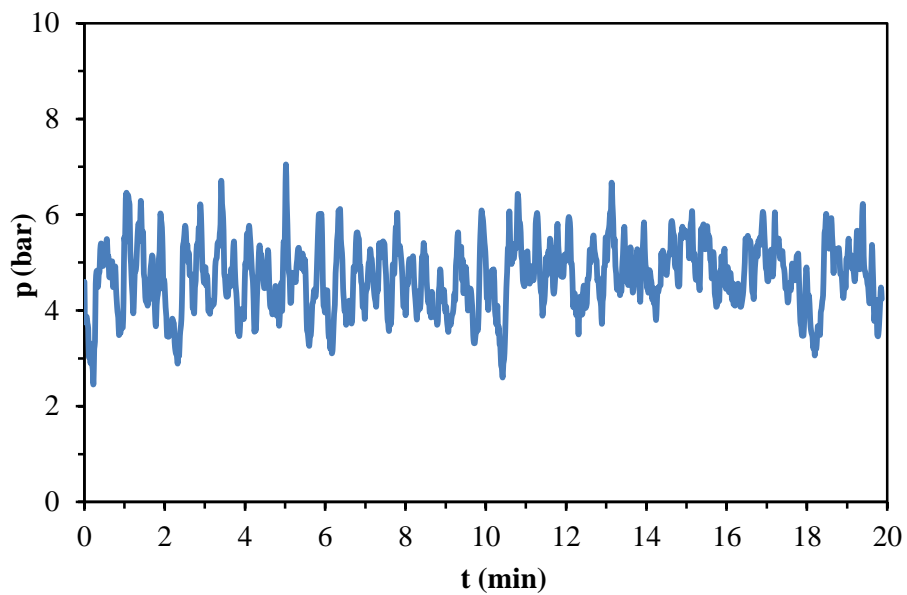
Σχήμα 3.3: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2phr graphene/ 70/30 ABS/PP.



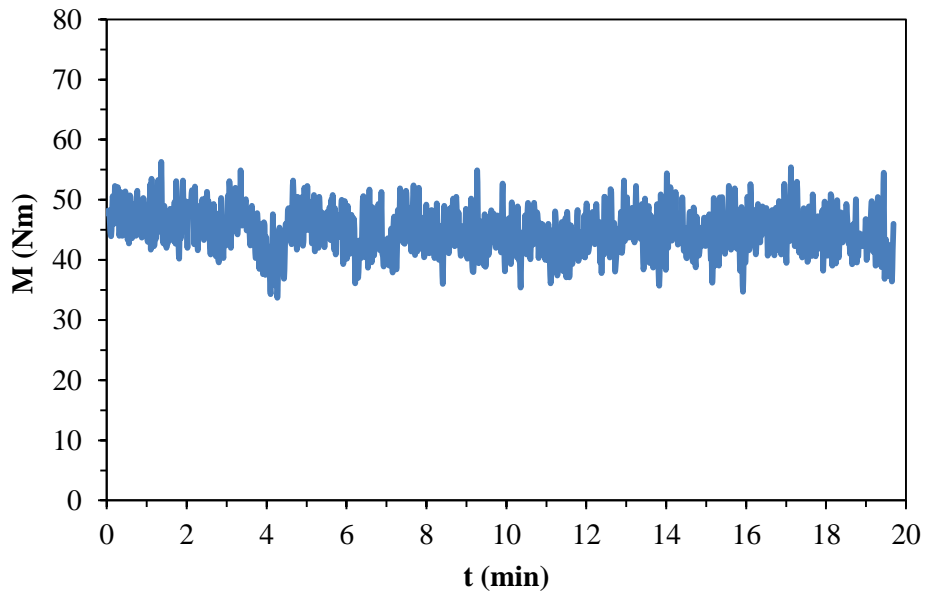
Σχήμα 3.4: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 70/30 ABS/PP.



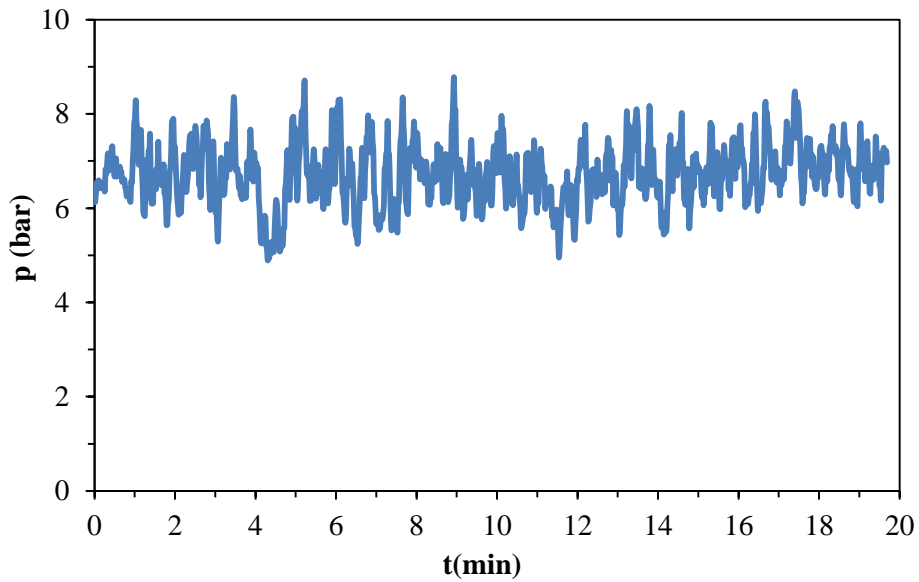
Σχήμα 3.5: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 50/50 ABS/PP.



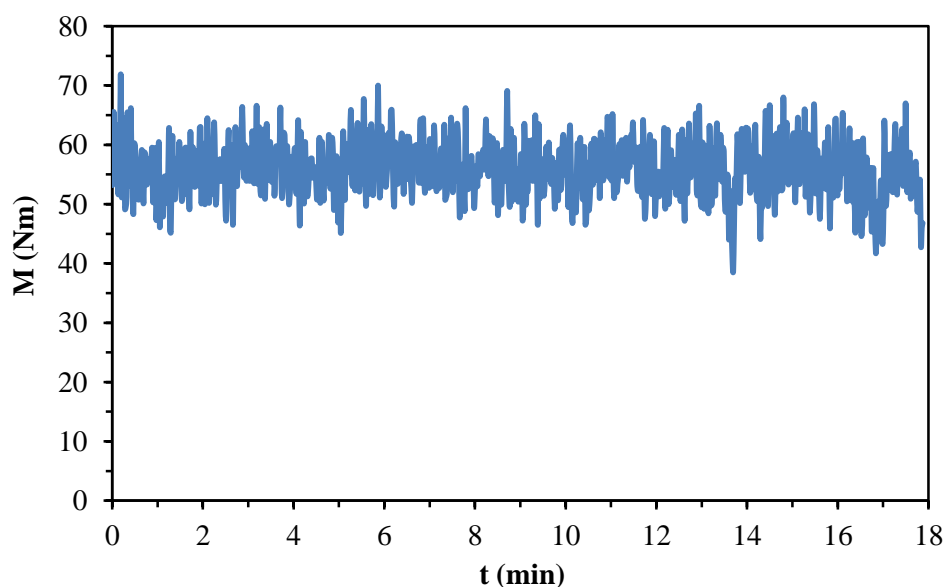
Σχήμα 3.6: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 50/50 ABS/PP.



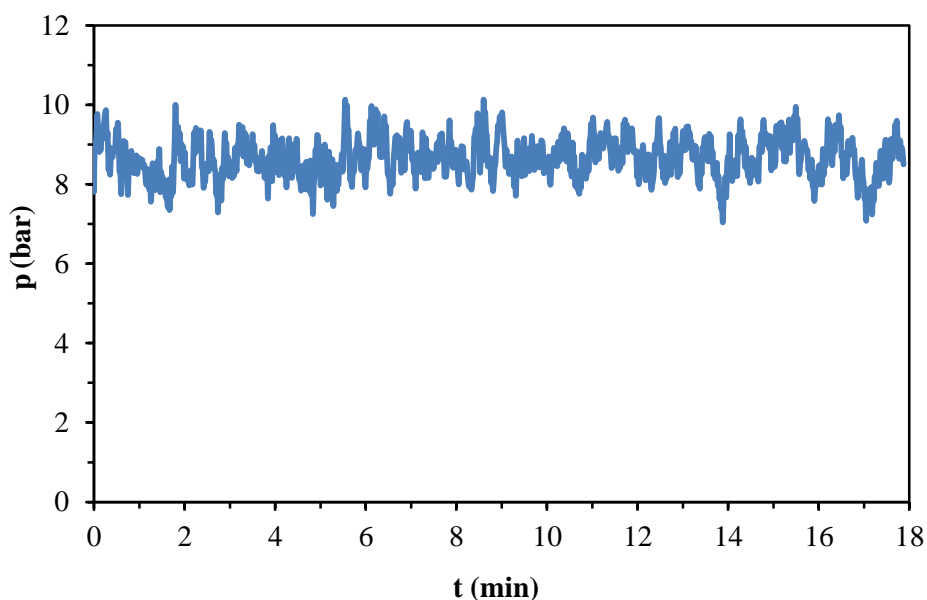
Σχήμα 3.7: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 30/70 ABS/PP.



Σχήμα 3.8: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 30/70 ABS/PP.



Σχήμα 3.9: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ PP.



Σχήμα 3.10: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ PP.

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα δεν παρατηρείται μεγάλη διαφορά στο εύρος ροπής στρέψης των κοχλιών, γεγονός που σημαίνει ότι δεν συναντούσαν μεγάλη αντίσταση κατά την διαδικασία της εκβολής. Επιπλέον, η πίεση στη μήτρα του εκβολέα δεν παρουσιάζει πολύ μεγάλες διακυμάνσεις – με πιθανή εξαίρεση το μίγμα 70/30 - οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι τα νανοσύνθετα μίγματα γραφενίου/ ABS/PP είχαν ικανοποιητική επεξεργασιμότητα.

Πίνακας 3.1: Μέσες τιμές των ροπών στρέψης των κοχλιών και της πίεσης στη μήτρα του εκβολέα

Graphene (phr)	ABS/PP (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
M (Nm)					
0	54.20±9.06	50.20±5.33	49.99±5.96	52.16±6.32	55.45±6.61
2	52.74±5.85	42.47±4.23	43.85±4.30	44.76±3.63	55.74±4.59
p (bar)					
0	14.18±1.59	7.36±0.75	6.31±0.90	6.27±0.71	8.81±0.49
2	12.94±1.01	6.01±0.72	4.70±0.71	6.71±0.64	8.66±0.51

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει μία γενική εικόνα για τις συνθήκες πιέσεων και ροπών στον εκβολέα. Πιο συγκεκριμένα, για το καθαρό ABS η πίεση στη μήτρα του εκβολέα είναι πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με το καθαρό PP, ενώ είναι ακόμα χαμηλότερη στην περίπτωση των μιγμάτων τους. Η προσθήκη του γραφενίου σε ποσοστό 2% κατά βάρος φαίνεται να ελαττώνει την πίεση στη μήτρα σε όλες τις αναλογίες μιγμάτων εκτός από την περίπτωση του 30/70 που δείχνει να προκαλεί αύξηση της πίεσης σε μικρό, ωστόσο, βαθμό. Οι ροπές στους κοχλίες είναι μειωμένες στα μίγματα ABS/PP συγκριτικά με το καθαρό ABS και PP. Στα νανοςύνθετα μίγματα ABS/PP γραφενίου, παρατηρείται μία αρκετά μεγάλη μείωση την ροπών στρέψης των κοχλιών σε σχέση με τα σκέτα μίγματα ABS/PP. Μικρότερη είναι η αύξηση στην ροπή στρέψης για το νανοςύνθετο ABS, ενώ στο καθαρό PP η προσθήκη του γραφενίου δεν οδηγεί σε αξιοσημείωτη μεταβολή της ροπής στρέψης στους κοχλίες. Αξίζει, ωστόσο, να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των ροπών τα σφάλματα είναι αρκετά μεγάλα.

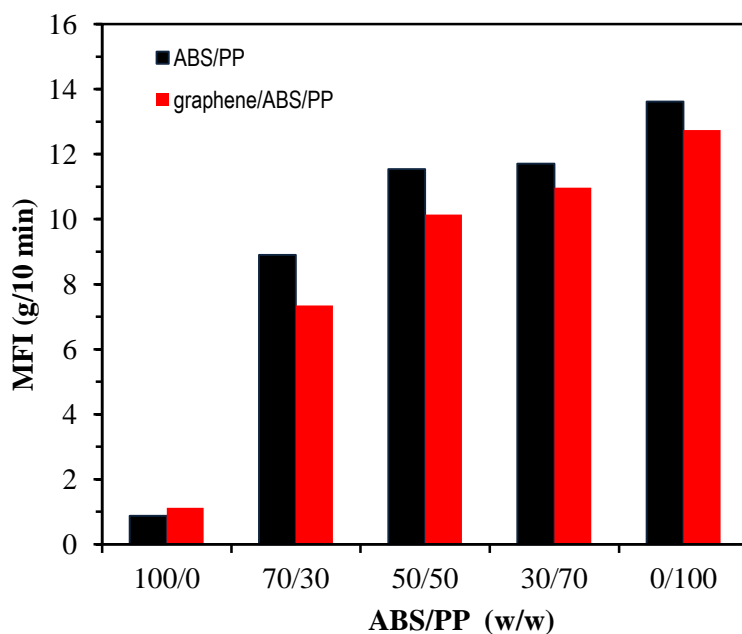
3.2 Δείκτης ροής τήγματος (MFI)

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα MFI για όλες τις αναλογίες μιγμάτων

Graphene phr	MFI (g/10 min) (230 °C, 2.160 kg)				
	ABS/PP (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	0.88±0.06	8.90±0.49	11.54±0.31	11.71±0.25	13.62±0.47
2	1.12±0.06	7.35±0.43	10.14±0.25	10.97±0.25	12.74±0.58

Όπως προκύπτει από τις τιμές του παραπάνω πίνακα, ο δείκτης ροής τήγματος αυξάνει όσο αυξάνεται η αναλογία του PP στα μίγματα. Αναλυτικότερα, το καθαρό ABS έχει μικρή τιμή MFI (0.88g/min) η οποία αυξάνει απότομα (από 8.9 έως 13.6 g/min) με την προσθήκη του PP σε οποιαδήποτε αναλογία. Η προσθήκη του γραφενίου προκαλεί μείωση του δείκτη ροής τήγματος σε όλες τις αναλογίες μιγμάτων, όπως φαίνεται και στο ιστόγραμμα που ακολουθεί, εκτός από την περίπτωση του καθαρού ABS όπου το MFI αυξάνεται σε μικρό, ωστόσο, βαθμό. Σημαντικότερη μείωση παρατηρείται στις αναλογίες μιγμάτων ABS/PP 70/30 και 50/50. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η

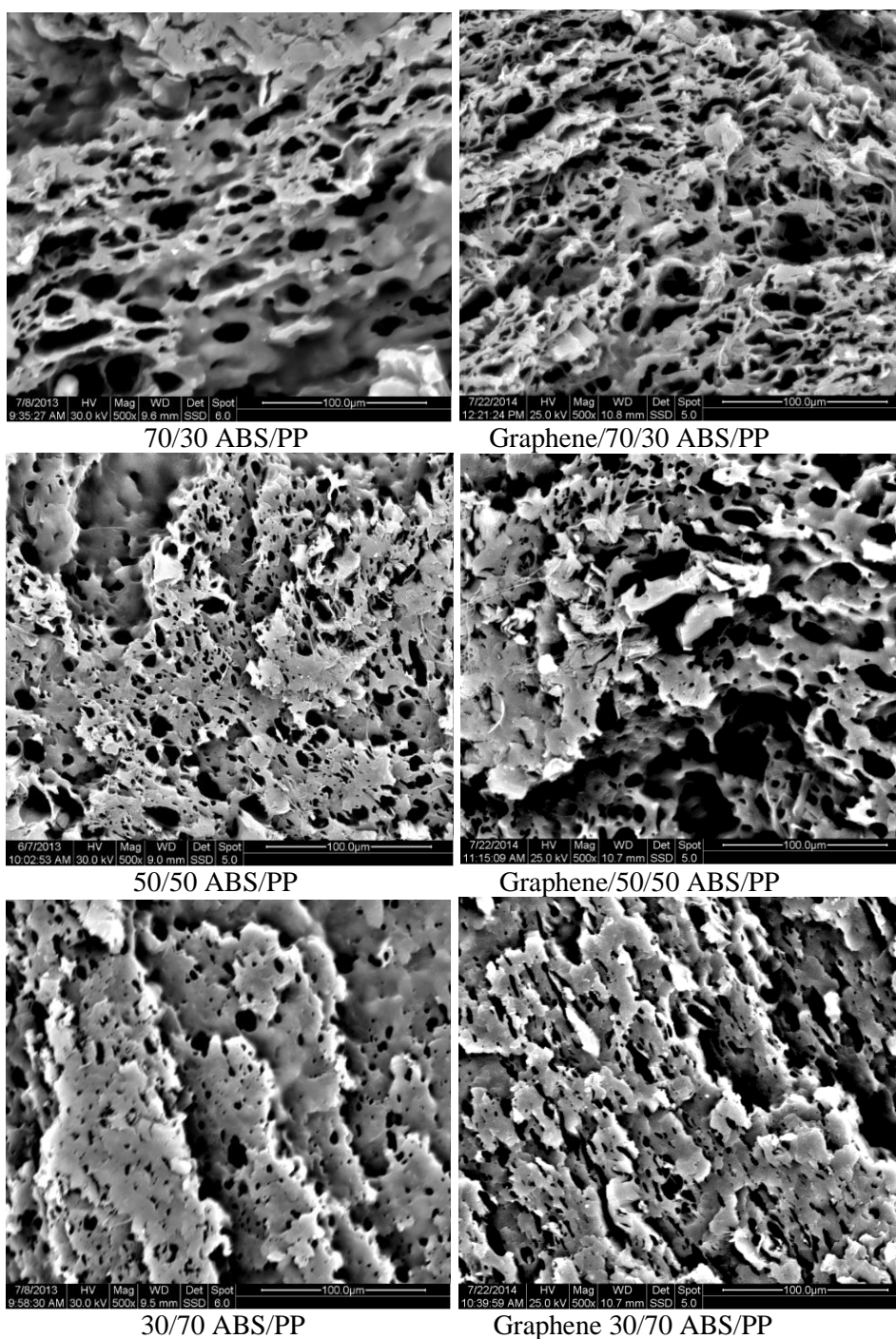
ενσωμάτωση του γραφενίου στα νανοσύνθετα, οδηγεί ενδεχομένως σε πιο συμπαγείς δομές με μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή που καταλήγει σε μειωμένες τιμές του δείκτη ροής τήγματος των αντίστοιχων νανοσυνθέτων μιγμάτων. Η τάση μείωσης του MFI των νανοσυνθέτων μιγμάτων, συμφωνεί σε γενικές γραμμές, με την τάση μείωσης που παρατηρείται στις ροπές στρέψης των κοχλιών και στην πίεση της μήτρας του εκβολέα του πίνακα 2 για τα νανοσύνθετα μίγματα ABS/PP με γραφένιο.



Σχήμα 3.2: Ιστόγραμμα των τιμών MFI των μιγμάτων ABS/PP και των ενισχυμένων μιγμάτων με γραφένιο.

3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

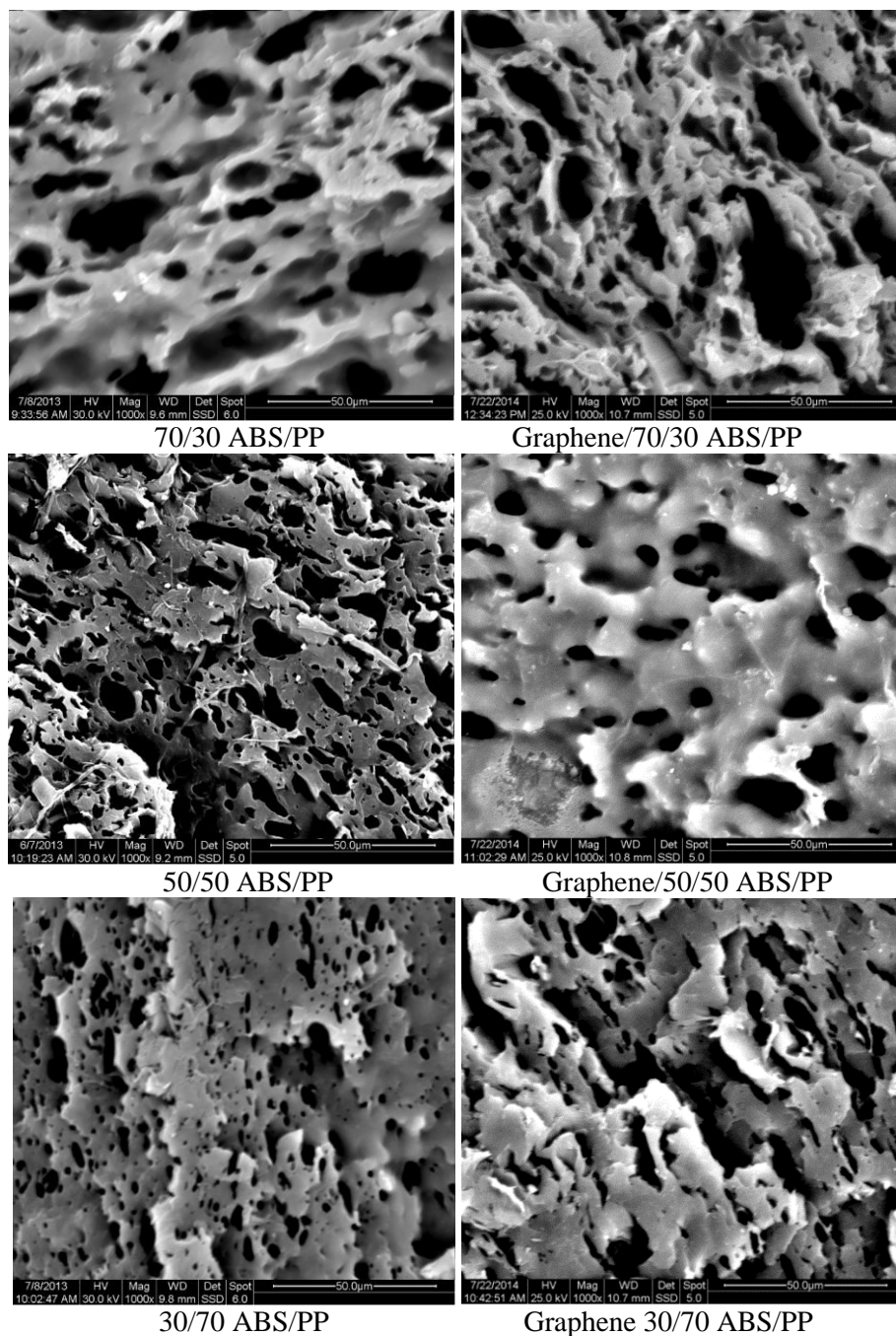
Η μορφολογία και η μικροδομή των μιγμάτων ABS/PP και των νανοσυνθέτων τους με γραφένιο μελετήθηκε με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Οι φωτογραφίες των εξεταζόμενων δοκιμίων παρατίθενται στα σχήματα 3.3.1 και 3.3.2 που ακολουθούν.



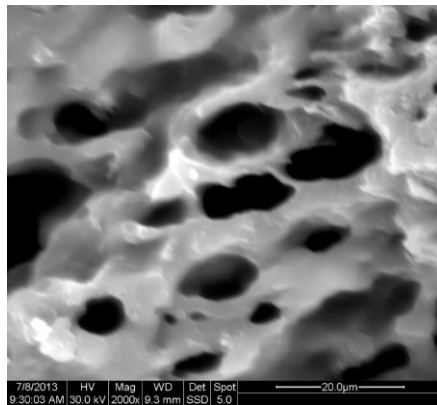
Σχήμα 3.3.1: Μικρογραφίες SEM x500 των μιγμάτων ABS/PP και των νανοσυνθέτων τους με γραφένιο.

Οι οπές, που φαίνονται στην επιφάνεια των δοκιμίων, αντιπροσωπεύουν τις θέσεις που κατείχε το ABS πριν την απομάκρυνσή του από τη μεθυλοαιθυλοκετόνη (MEK). Το μέγεθος των οπών αυτών παρουσιάζει διακυμάνσεις. Συγκρίνοντας τις φωτογραφίες, συμπεραίνεται ότι το PP αποτελεί τη συνεχή φάση, ενώ το ABS τη διεσπαρμένη, ακόμα και σε υψηλές περιεκτικότητες ABS. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι η δομή των

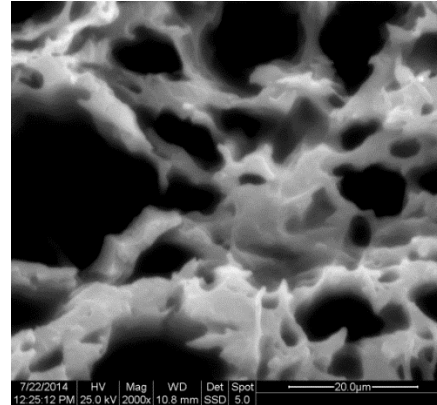
νανοσυνθέτων με γραφένιο είναι περισσότερο φολιδωτή σε σχέση με αυτή των μη ενισχυμένων μιγμάτων. Το μέγεθος των σωματιδίων της διεσπαρμένης φάσης του ABS αυξάνεται με αύξηση της αναλογίας του ABS στα μη ενισχυμένα μίγματα. Επίσης, παρατηρείται ότι το μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων της φάσης ABS στα νανοσύνθετα με γραφένιο είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των μη ενισχυμένων μιγμάτων. Η παρουσία του γραφενίου δεν γίνεται αντιληπτή από τις μέχρι τώρα εικόνες του SEM. Για το λόγο αυτό θα ήταν ωφέλιμη η μελέτη των δοκιμίων αυτών με τη βοήθεια του TEM.



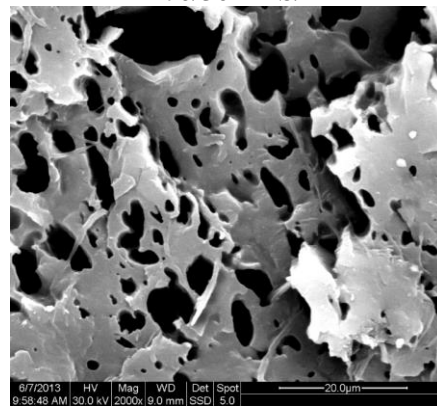
Σχήμα 3.3.2: Μικρογραφίες SEM x1000 των μιγμάτων ABS/PP και των νανοσυνθέτων τους με γραφένιο.



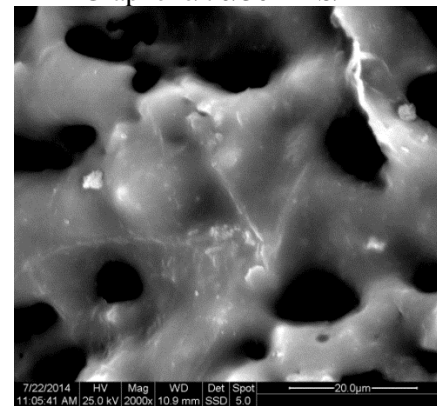
70/30 ABS/PP



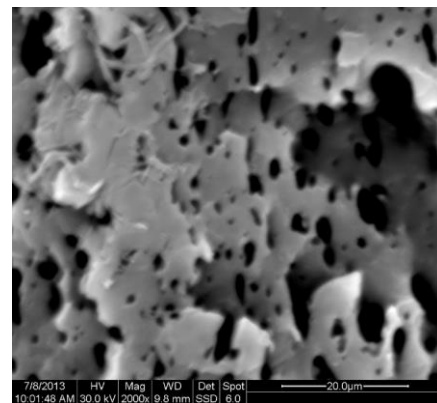
Graphene/70/30 ABS/PP



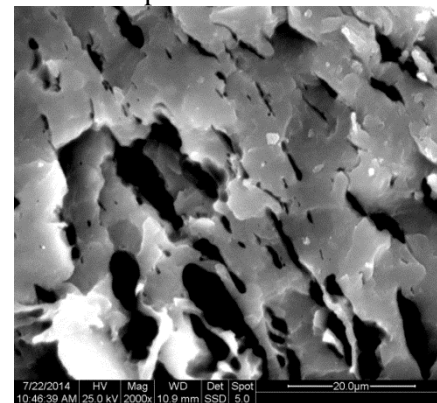
50/50 ABS/PP



Graphene/50/50 ABS/PP



30/70 ABS/PP



Graphene 30/70 ABS/PP

Σχήμα 3.3.3: Μικρογραφίες SEM x2000 των μιγμάτων ABS/PP και των νανοσυνθέτων τους με γραφένιο.

3.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα μετρήσεων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία τήξης, θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ενθαλπία τήξης, ενθαλπία κρυστάλλωσης).

Graphene phr	ABS/PP (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
T_g (°C)					
0	105.0±0.09	105.4±0.70	105.4±0.88	104.9±0.48	-
2	104.4±0.01	104.4±0.71	105.3±0.61	105.5±0.41	-
T_m (°C)					
0	-	164.0±0.71	163.3±0.28	163.5±0.39	164.6±1.13
2	-	163.5±0.34	164.3±0.11	164.3±0.67	164.8±0.38
T_c (°C)					
0	-	116.5±0.20	117.1±0.24	116.5±0.70	113.8±1.34
2	-	118.3±0.09	119.8±0.82	121.6±0.49	125.2±0.54
ΔH_m (J/g)					
0	-	32.2/ 107.1	45.9/ 91.9	64.0/ 91.5	93.5
2	-	31.3/ 106.3	47.5/ 97.0	61.9/ 90.3	93.4
ΔH_c (J/g)					
0	-	34.4/ 114.7	47.8/ 95.6	65.7/ 93.9	95.4
2	-	29.2/ 99.3	47.97/ 97.9	62.4/ 90.9	91.9

Οι μετρήσεις που λήφθηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, μετά την επεξεργασία των αντίστοιχων φασμάτων, αφορούν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), τη θερμοκρασία τήξης, τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c), την ενθαλπία τήξης (ΔH_m) και την ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH_c). Οι τιμές στον παραπάνω πίνακα αναφέρονται στους μέσους όρους των αποτελεσμάτων των μετρήσεων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

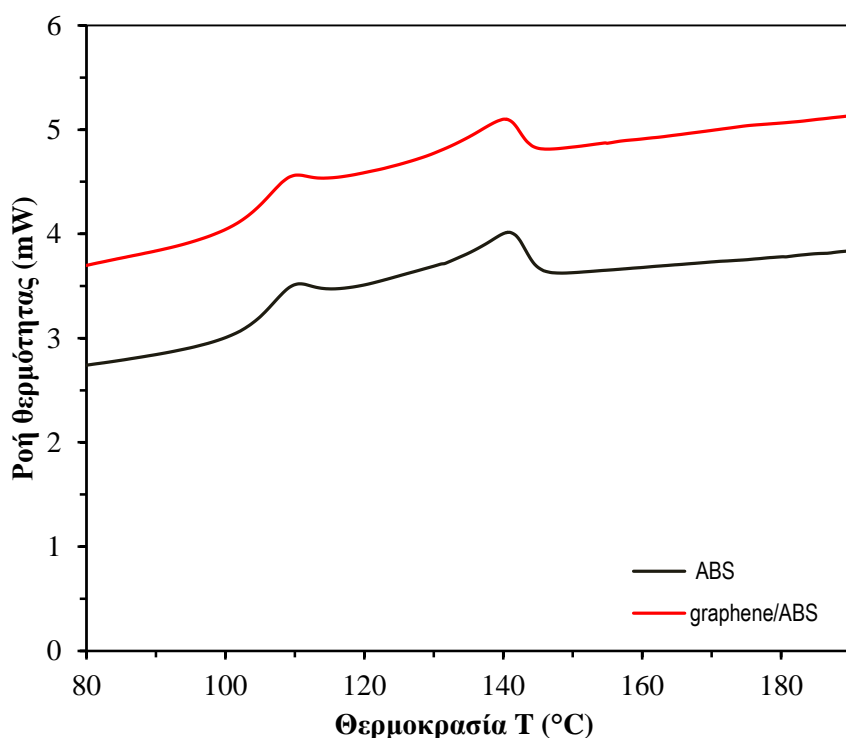
Παρατηρώντας τον πίνακα, προκύπτει ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες μεταβολές σε όλες τις αναλογίες των σκέτων μιγμάτων και παραμένει σχεδόν στους 105°C. Με την προσθήκη του γραφενίου παρατηρείται μείωση της T_g σε όλες τις αναλογίες των νανοσυνθέτων μιγμάτων εκτός του 30/70 στο οποίο διαπιστώνεται η πολύ μικρή αύξηση των 0.6°C. Στην περίπτωση του καθαρού ABS επέρχεται μείωση κατά 0.6°C, στο νανοσύνθετο μίγμα 70/30 μειώνεται ακριβώς 1°C, ενώ για το νανοσύνθετο 50/50 η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παραμένει σχεδόν σταθερή. Αξίζει, επίσης, να σημειωθεί ότι στα ενισχυμένα μίγματα με γραφένιο όταν το ποσοστό του PP αυξάνεται από 50% και πάνω η T_g μεγαλώνει περίπου κατά 1°.

Οι θερμοκρασίες τήξης των μιγμάτων και των νανοσυνθέτων τους παραμένουν σχεδόν σταθερές. Τα νανοσύνθετα μίγματα γραφενίου-ABS/PP έχουν μία ελάχιστη αύξηση στην T_m τους εκτός από το μίγμα 70/30 που έδειξε μία πολύ μικρή μείωση των 0.5°C.

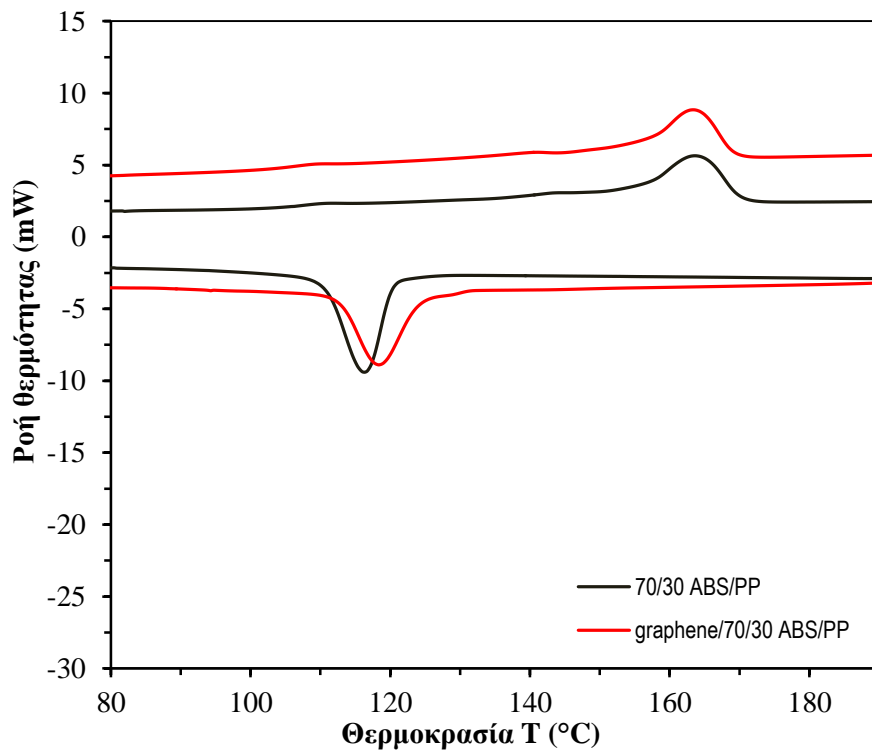
Συνεπώς, η παρουσία του γραφενίου δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την μορφολογία των κρυστάλλων του PP.

Σχετικά με την θερμοκρασία κρυστάλλωσης, παρατηρείται στον πίνακα ότι η τιμή για το PP είναι μικρότερη σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μίγματα στα οποία παραμένει, σχεδόν, σταθερή. Το γραφένιο, όπως φαίνεται, αυξάνει την θερμοκρασία κρυστάλλωσης σε όλες τις περιπτώσεις με την μεγαλύτερη αύξηση να εντοπίζεται στο νανοςύνθετο γραφενίου-PP όπου δεν υπάρχει το ABS. Συνοψίζοντας, στο νανοςύνθετο πολυπροπυλενίου με γραφένιο η κρυστάλλωση γίνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία άρα πιο γρήγορα, και κατά γενική εικόνα το γραφένιο διευκολύνει την κρυστάλλωση των πολυμερών.

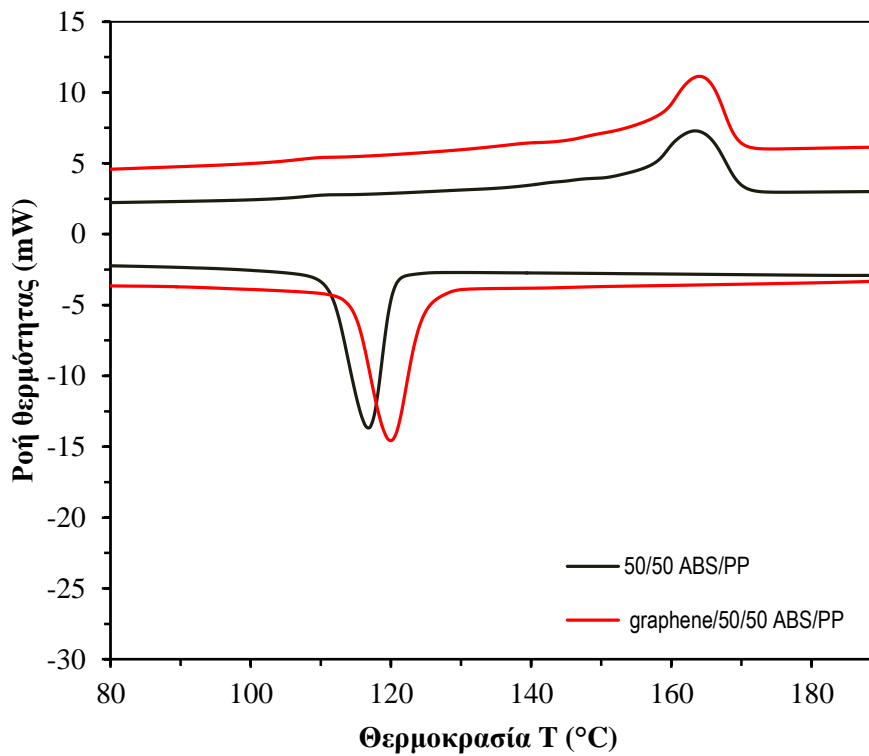
Εξετάζοντας τις κανονικοποιημένες τιμές τις ενθαλπίας ως προς το PP, προκύπτει ότι η ενθαλπία τήξης αυξάνεται στο πλούσιο σε ABS μίγμα, ενώ το γραφένιο αυξάνει την ΔH_m του μίγματος 50/50. Επιπλέον, η ενθαλπία κρυστάλλωσης είναι μεγαλύτερη στο πλούσιο σε ABS μίγμα, ενώ η προσθήκη του γραφενίου μειώνει την ΔH_c στα αντίστοιχα νανοςύνθετα.



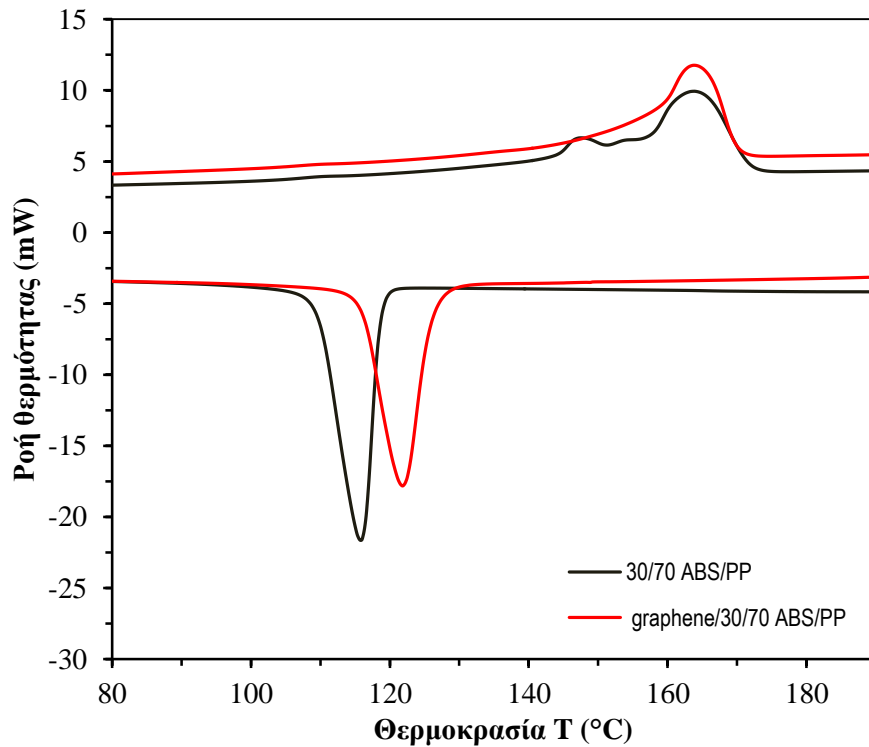
Σχήμα 3.4.1: Διάγραμμα DSC κατά τη θέρμανση του ABS και του ενισχυμένου ABS με γραφένιο



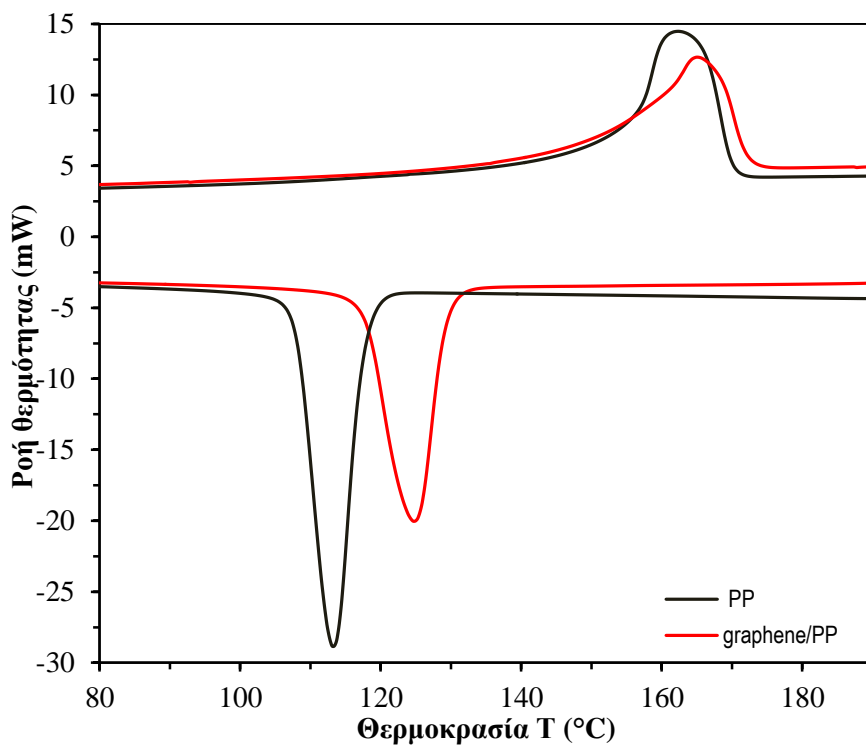
Σχήμα 3.4.2: Διάγραμμα DSC κατά την θέρμανση και ψύξη των μινμάτων ABS/PP 70/30



Σχήμα 3.4.3: Διάγραμμα DSC κατά την θέρμανση και ψύξη των μινμάτων ABS/PP 50/50



Σχήμα 3.4.4*: Διάγραμμα DSC κατά την θέρμανση και ψύξη των μιγμάτων ABS/PP 30/70



Σχήμα 3.4.5: Διάγραμμα DSC κατά την θέρμανση και ψύξη του PP και του PP ενισχυμένου με γραφένιο

Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι κατά την κρυστάλλωση του PP σε μίγματα λαμβάνονται μορφές α -PP, ενώ σε κάποια μίγματα ABS/PP έχει αναφερθεί και ο σχηματισμός β -PP. Πιθανόν μια τέτοια μορφή απεικονίζεται στο μίγμα 30/70 ABS/PP όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4.4 στις καμπύλες θέρμανσης. Αυτή η μορφή του β -PP, έχει διαπιστωθεί ότι

παρουσιάζει αυξημένη επιμήκυνση στη θραύση, βελτιωμένη αντοχή σε κρούση και υψηλότερη θερμοκρασία θερμικής αποσύνθεσης. Το μέτρο ελαστικότητας και η τάση διαρροής του β-PP είναι χαμηλότερα από αυτά του α-PP.

3.5 Θερμοβαρυστρική ανάλυση (TGA)

Η θερμική σταθερότητα των μιγμάτων μελετήθηκε με την μέθοδο της θερμοβαρυστρικής ανάλυσης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατίθενται στον πίνακα 3.5.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.5.1: Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοσταθμικής ανάλυσης (θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης και υπολείμματος καύσης)

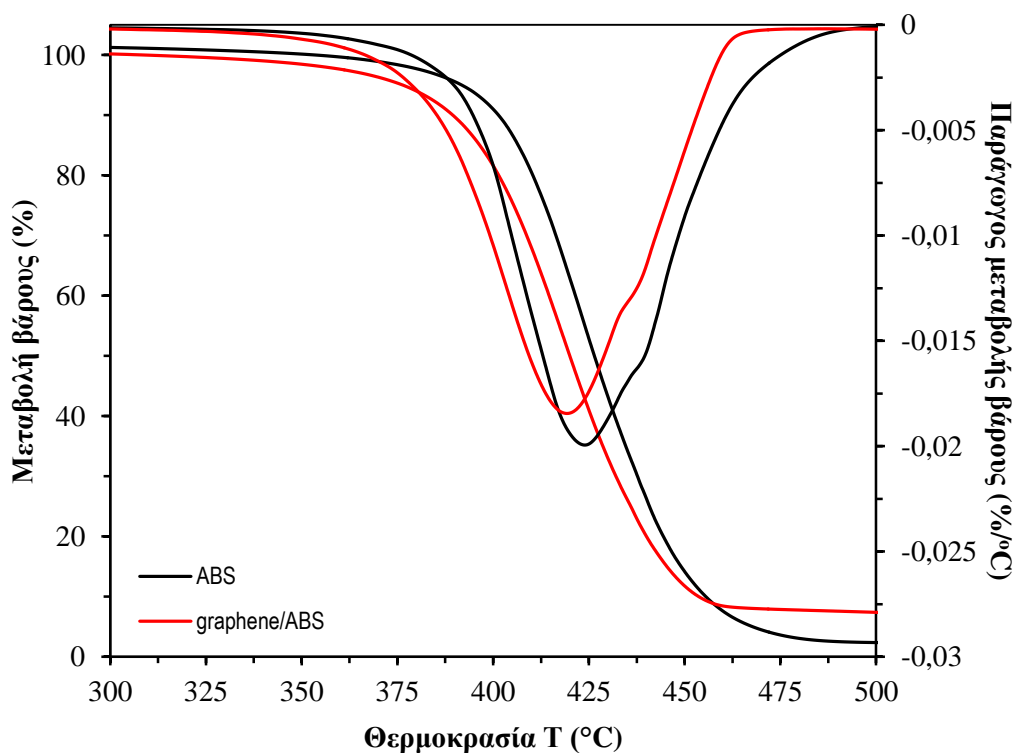
Graphene phr	ABS/PP (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
Θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης (°C)					
0	401.6±1.14	399.8±1.54	402.9±1.02	412.9±0.05	422.4±3.39
2	394.6±1.53	399.2±0.13	401.9±0.59	413.9±1.04	439.3±0.59
Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης (°C)					
0	423.6±0.23	424.1±1.27	424.2±0.29/456.5±2.10	458±1.64	445.1±3.41
2	420.1±1.12	423.9±0.76	427.2±0.62/455.6±0.54	457.0±1.15	457.9±0.31
Υπόλειμμα (%)					
0	1.71±0.14	4.02±0.82	2.20±0.70	3.35±0.24	3.21±0.67
2	5.43±1.66	6.61±1.17	6.89±0.81	5.28±0.31	5.35±0.87

Εξετάζοντας τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται ότι η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης του καθαρού PP είναι σημαντικά μεγαλύτερη των υπολοίπων μιγμάτων και, γενικά, αυξάνεται όσο αυξάνεται η ποσότητα του PP στο μίγμα. Τα νανοσύνθετα μίγματα γραφενίου ABS/PP 70/30 και 50/50 επέδειξαν μικρή μείωση 0.6 και 1°C αντίστοιχα. Το ενισχυμένο με γραφένιο μίγμα του ABS παρουσίασε την σημαντική μείωση των 7°C, το ενισχυμένο μίγμα του καθαρού PP οδήγησε σε αξιοσημείωτη αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης κατά 17°C περίπου, ενώ μικρή αύξηση του 1°C διαπιστώθηκε και στο νανοσύνθετο γραφενίου ABS/PP 30/70.

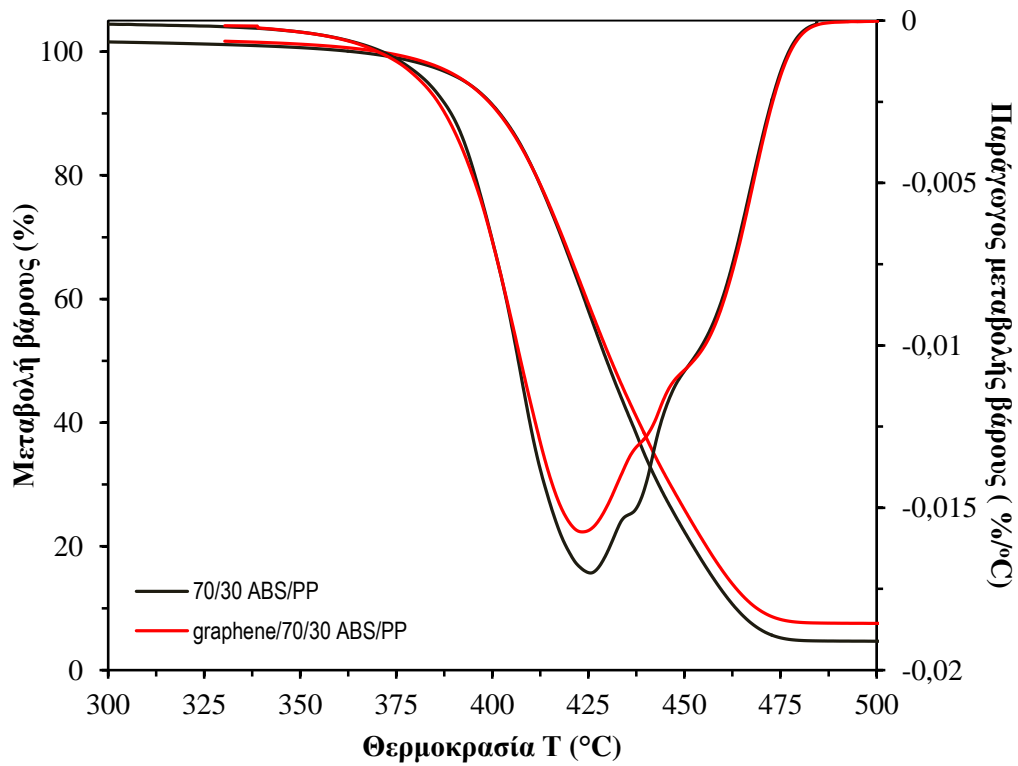
Εξετάζοντας περαιτέρω της τιμές του παραπάνω πίνακα, φαίνεται ότι ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης για το μίγμα 30/70 είναι σημαντικά μεγαλύτερος των υπολοίπων τιμών. Στα μίγματα των 50/50 προέκυψαν δύο κορυφές εκ των οποίων η κορυφή στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών αφορά το ABS και η κορυφή στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών το PP. Η προσθήκη του γραφενίου στα νανοσύνθετα μίγματα δεν δείχνει να επηρεάζει ιδιαίτερα την τιμή του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης για τη φάση του ABS. Ωστόσο, στο νανοσύνθετο ABS επέρχεται μείωση των 3.5°C, ενώ στο νανοσύνθετο PP η πολύ μεγάλη αύξηση των 12.8°C. Η αύξηση της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης του PP γίνεται εμφανής και στα μίγματα 50/50 και 30/70 ABS/PP, όπου οι τιμές της δεύτερης κορυφής που αντιστοιχεί στη φάση του PP είναι

μεγαλύτερες από αυτή που υπολογίστηκε για το καθαρό PP. Συνοψίζοντας, δηλαδή, η ενσωμάτωση του γραφενίου οδηγεί σε πολύ σημαντικές αλλαγές μόνο στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου, αυξάνοντας σημαντικά την θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης και τον μέγιστο ρυθμό αυτής.

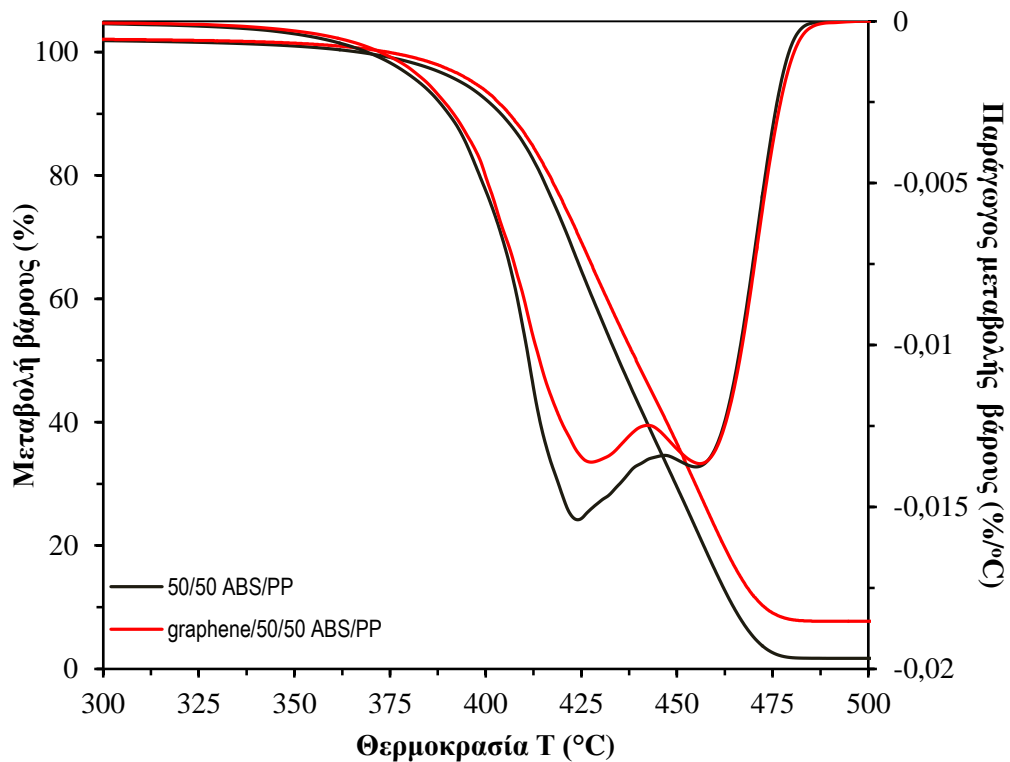
Ακολουθώς, το υπόλειμμα καύσης λαμβάνει την μικρότερη τιμή για το καθαρό ABS και την μεγαλύτερη για το μίγμα 70/30. Τα νανοσύνθετα μίγματα γραφενίου-ABS/PP παρουσιάζουν όλα σημαντική τάση αύξησης στο υπόλειμμά καύσης τους με την μεγαλύτερη να παρατηρείται στο καθαρό ABS και στο νανοσύνθετο 50/50.



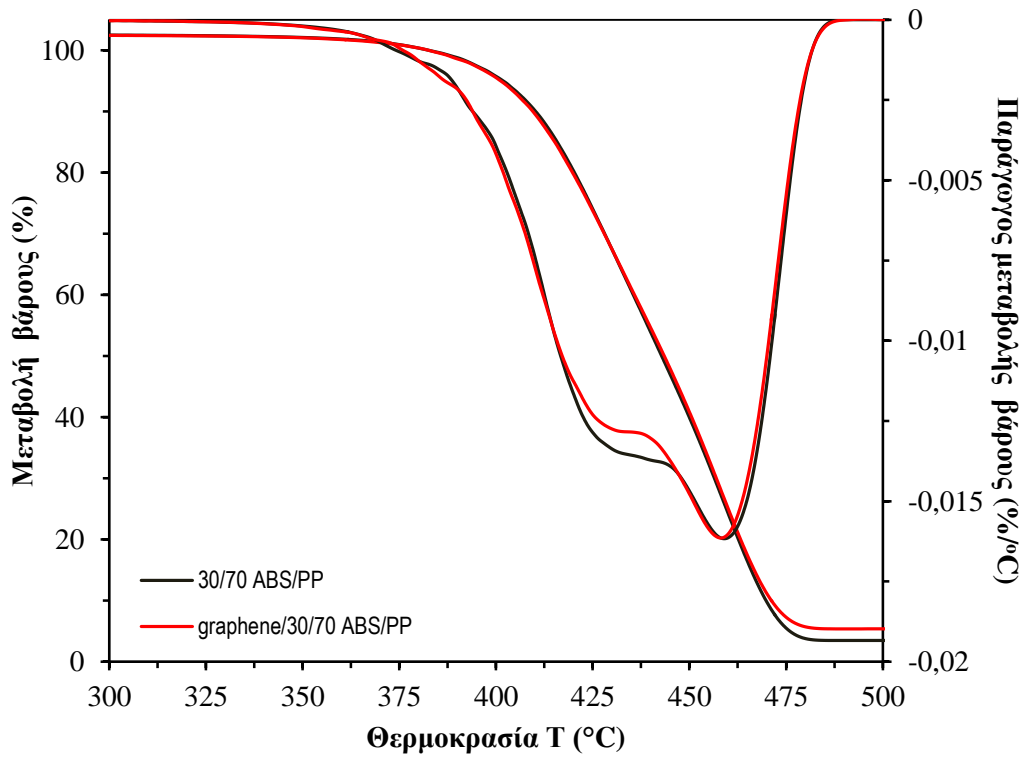
Σχήμα 3.5.1: Διάγραμμα μεταβολής βάρους και παραγώγου μεταβολής βάρους του ABS και του ενισχυμένου ABS με γραφένιο.



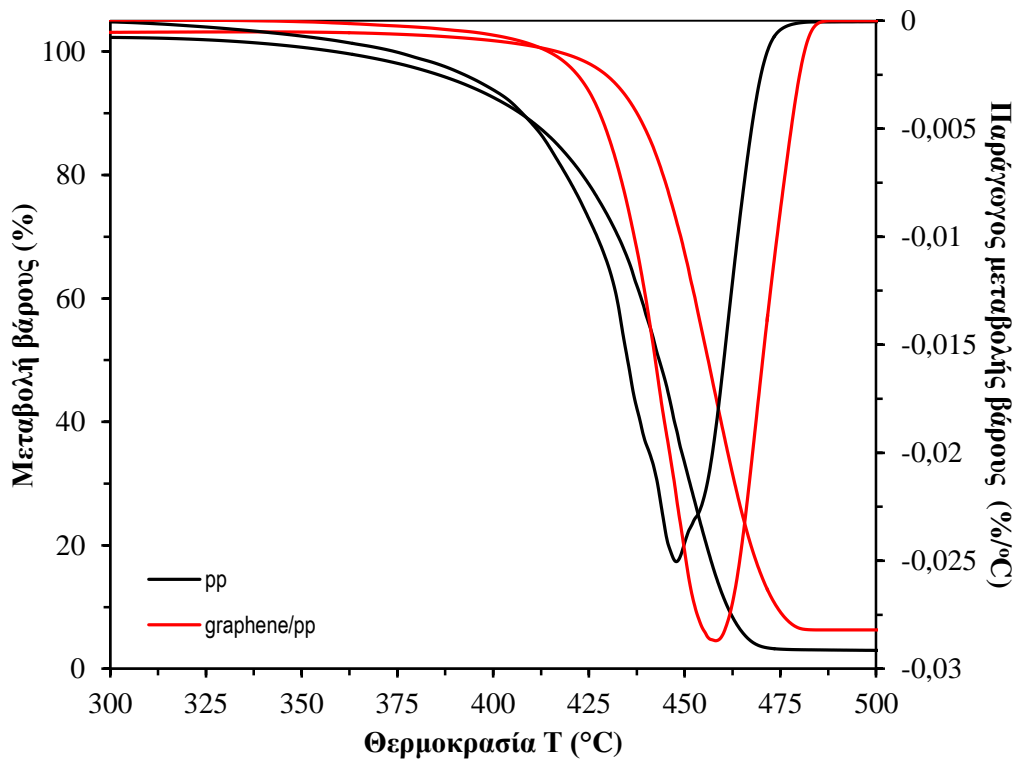
Σχήμα 3.5.2: Διάγραμμα μεταβολής βάρους και παραγώγου μεταβολής βάρους των μιγμάτων ABS/PP 70/30



Σχήμα 3.5.3: Διάγραμμα μεταβολής βάρους και παραγώγου μεταβολής βάρους των μιγμάτων ABS/PP 50/50

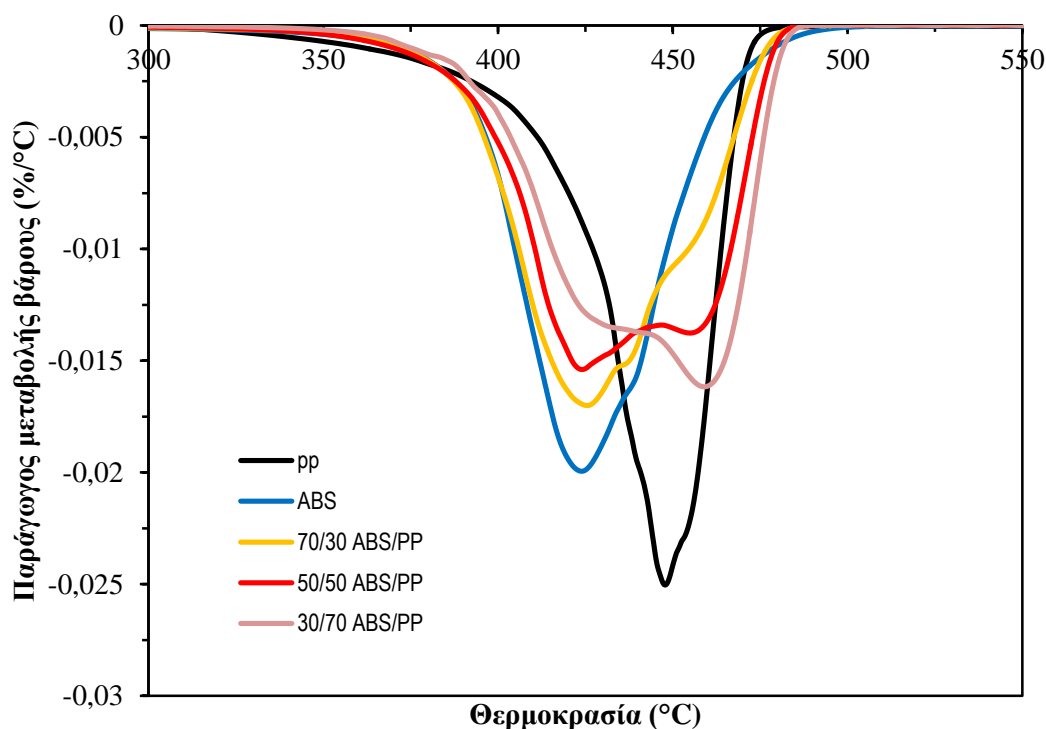


Σχήμα 3.5.4: Διάγραμμα μεταβολής βάρους και παραγώγου μεταβολής βάρους των μιγμάτων ABS/PP 30/70



Σχήμα 3.5.5: Διάγραμμα μεταβολής βάρους και παραγώγου μεταβολής βάρους του PP και του ενισχυμένου PP με γραφένιο.

Από τα διαγράμματα του ρυθμού της μεταβολής βάρους με το χρόνο παρατηρείται ότι η αποδόμηση του ABS πραγματοποιείται σε μικρότερη θερμοκρασιακή περιοχή από εκείνη του καθαρού PP. Επιπρόσθετα, η προσθήκη του γραφενίου στο νανοσύνθετο ABS, φαίνεται να μετατοπίζει την παράγωγο μεταβολής βάρους σε μεγαλύτερες τιμές, ενώ η μεταβολή του βάρους ξεκινά σε λίγο μικρότερη θερμοκρασία. Αυτή η διαφορά στην θερμοκρασία αποδόμησης του ABS και του PP οδηγεί στην ύπαρξη διευρυνμένων κορυφών αποδόμησης, ενώ ο μηχανισμός αποδόμησης αναλύεται σε δύο στάδια που αντιστοιχούν στη φάση του ABS και του PP αντίστοιχα. Για το μίγμα ABS/PP 70/30 η προσθήκη του γραφενίου οδήγησε σε πολύ μικρή μετατόπιση της παραγωγού σε μεγαλύτερες τιμές, ενώ η μεταβολή του βάρους δεν επηρεάστηκε ιδιαίτερα και απλώς οδήγησε σε μικρή αύξηση του υπολείμματος καύσης όπως διαπιστώθηκε και από την ανάλυση του πίνακα 3.5.1. Παρόμοια συμπεριφορά επέδειξαν και όλα τα υπόλοιπα μίγματα ABS/PP παρουσία του γραφενίου με αξιοσημείωτη εκείνη του καθαρού PP όπου η μεταβολή του βάρους στο νανοσύνθετο μίγμα ξεκινά σε αρκετά μεγαλύτερη θερμοκρασιακή περιοχή από το σκέτο PP. Στο σχήμα 3.5.6 που ακολουθεί συγκρίνονται τα μη ενισχυμένα μίγματα ABS/PP



Σχήμα 3.5.6 : Διάγραμμα παραγωγού μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα μη ενισχυμένα μίγματα ABS/PP.

3.6 Εφελκυσμός

Η δοκιμή εφελκυσμού γίνεται παραμορφώνοντας με έναν σταθερό ρυθμό το δοκίμιο και καταγράφοντας ταυτόχρονα την απαιτούμενη τάση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε διαγράμματα τάσεων – ανηγμένων παραμορφώσεων. Ανάλογα με την μορφή της καμπύλης τάσης – παραμόρφωσης, τα υλικά διαχωρίζονται σε ψαθυρά, όλκιμα και ελαστομερή. Στον πίνακα 3.6.1 που ακολουθεί, συγκεντρώνονται τα

αποτελέσματα της δοκιμής εφελκυσμού των μιγμάτων ABS/PP και των νανοσυνθέτων τους με γραφένιο.

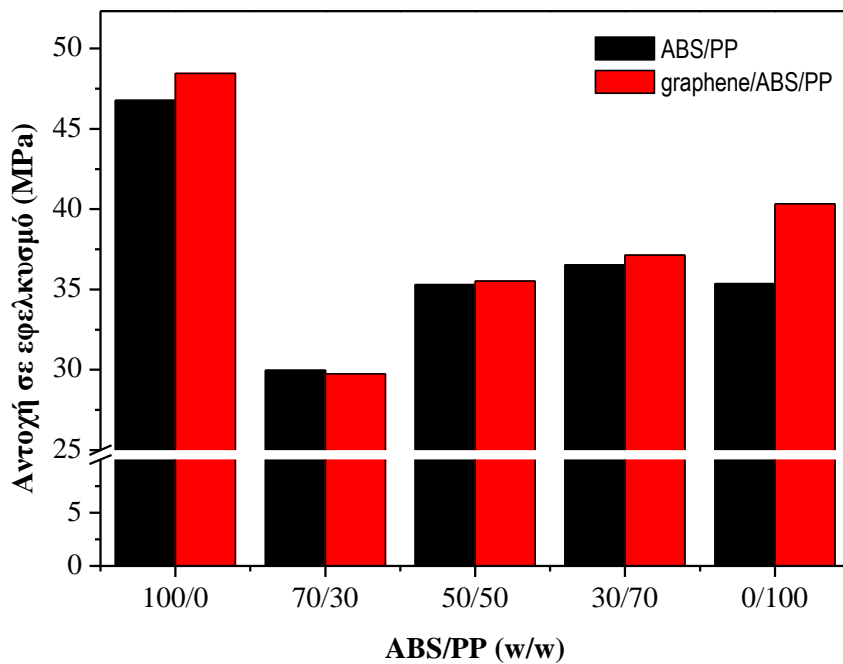
Πίνακας 3.6.1: Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό, μέτρου ελαστικότητας και παραμόρφωσης στη θραύση των μιγμάτων ABS/PP.

Graphene (phr)	ABS/PP (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)					
0	46.77±0.22	29.97±0.95	35.31±0.69	36.53±0.67	35.36±0.47
2	48.45±1.46	29.75±1.36	35.53±1.40	37.13±0.24	40.32±0.23
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)					
0	2105.42±70.44	1882.52±16.25	1694.24±42.38	1730.07±64.19	1408.43±29.38
2	2429.10±49.25	2105.23±1.49	2197.91±25.69	2012.36±59.68	2014.50±60.07
Παραμόρφωση στη θραύση (%)					
0	13.21±3.15	2.65±0.05	4.24±0.63	8.02±1.63	25.15±4.04
2	6.45±2.07	2.76±0.54	3.57±0.56	4.86±0.35	15.09±2.67

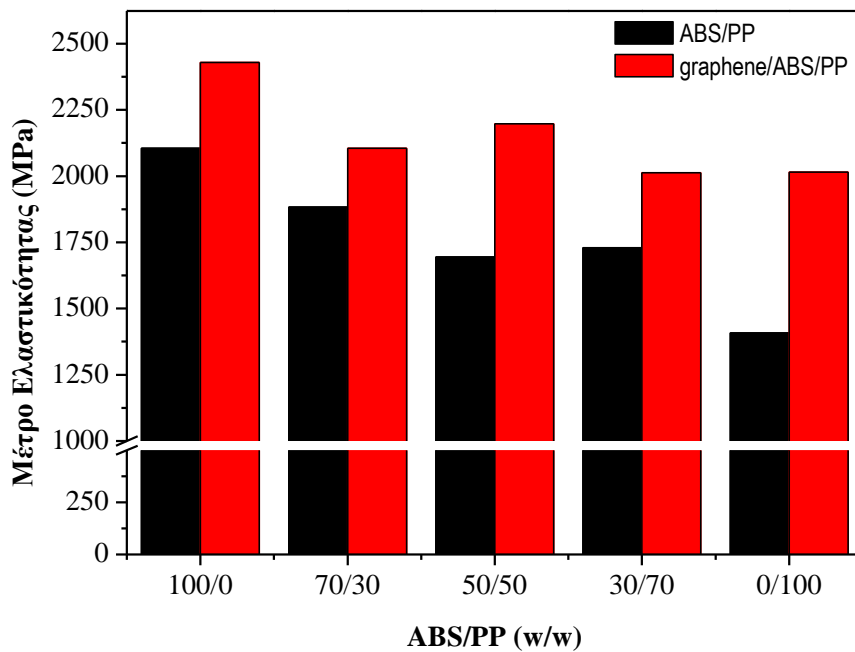
Η ανάλυση του παραπάνω πίνακα και του ιστογράμματος της αντοχής σε εφελκυσμό των μιγμάτων ABS/PP (σχήμα 3.6.1), δείχνει ότι η μεγαλύτερη αντοχή αντιστοιχεί στο ABS και η μικρότερη στο μίγμα 70/30 και στα σκέτα και στα νανοσύνθετα μίγματα με γραφένιο. Η προσθήκη, ωστόσο, του γραφενίου προκάλεσε μικρή αύξηση της αντοχής στην περίπτωση του ABS και σημαντική αύξηση των 5 Mpa στο PP. Στα μίγματα 70/30, 50/50 και 30/70 δεν παρουσιάζονται αξιόλογες μεταβολές στην αντοχή σε εφελκυσμό παρουσία του γραφενίου, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη ενισχυμένα μίγματα.

Το μέτρο ελαστικότητας είναι μεγαλύτερο, ομοίως με πριν, στο ABS και μικρότερο στο PP. Τα νανοσύνθετα μίγματα με γραφένιο παρουσιάζουν συνολικά μια τάση αύξησης στο μέτρο ελαστικότητάς τους, ιδίως στην περίπτωση του PP που ξεπερνά τα 600 Mpa.

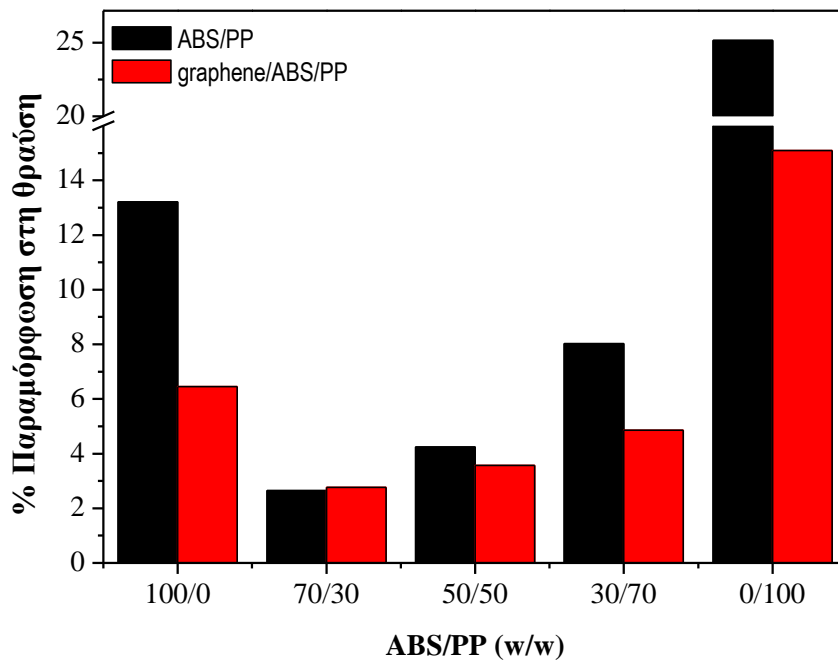
Η παραμόρφωση στη θραύση είναι πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση του PP, ακολουθεί το ABS, ενώ εκείνη των μιγμάτων είναι σημαντικά χαμηλότερη. Επομένως εκτιμάται ότι η προσθήκη του γραφενίου ενισχύει την ψαθυρότητα στα εξεταζόμενα πολυμερικά συστήματα. Η επίδραση του γραφενίου στα νανοσύνθετα μίγματα ABS/PP προκαλεί, όπως φαίνεται, μια τάση μείωσης στην παραμόρφωση, εκτός από το νανοσύνθετο 70/30 που δεν μεταβλήθηκε ιδιαίτερα. Αρκετά μεγάλη μείωση στην παραμόρφωση σε θραύση παρατηρείται στο νανοσύνθετο ABS και, κυρίως, στο νανοσύνθετο PP.



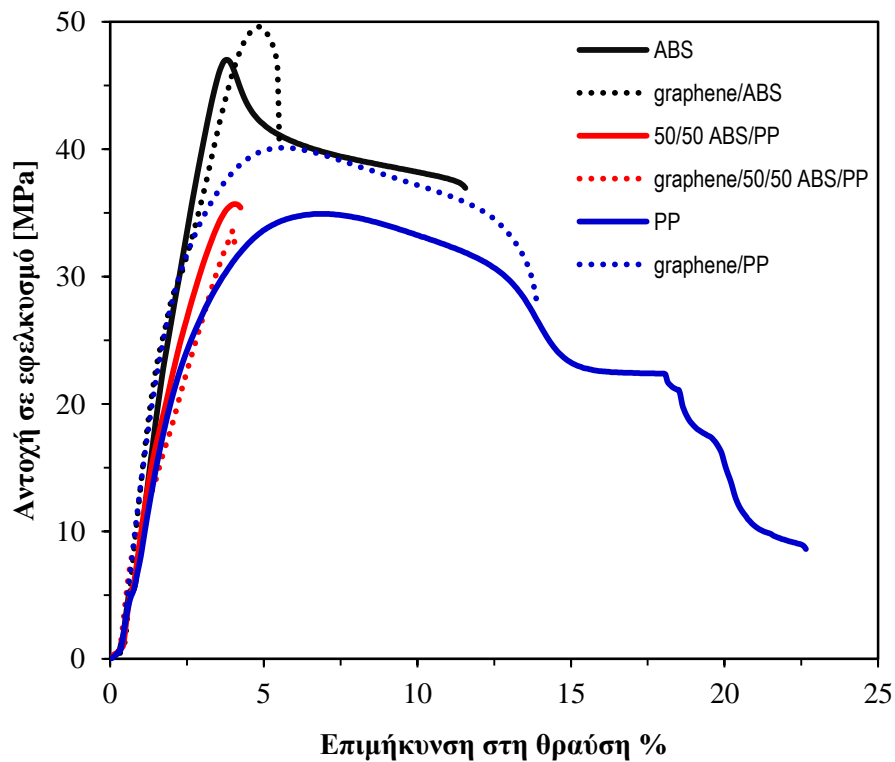
Σχήμα 3.6.1: Ιστόγραμμα αντοχής σε εφέλευσμó των μιγμάτων ABS/PP και των μιγμάτων ενισχυμένων με γραφένιο



Σχήμα 3.6.2: Ιστόγραμμα μέτρου ελαστικóτητας των μιγμάτων ABS/PP και των μιγμάτων ενισχυμένων με γραφένιο



Σχήμα 3.6.3: Ιστόγραμμα παραμόρφωσης στη θραύση των μιγμάτων ABS/PP και των μιγμάτων ενισχυμένων με γραφένιο



Σχήμα 3.6.4: Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης ABS, PP, 50/50 ABS/PP και των νανοσυνθέτων τους με γραφένιο.

Στο διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης (σχήμα 3.6.4), στις χαμηλές παραμορφώσεις, οι καμπύλες έχουν σχεδόν ευθεία μορφή για όλα τα μίγματα. Η περιοχή αυτή, καλείται γραμμική ελαστική περιοχή του υλικού. Από την κλίση αυτής της γραμμής προκύπτει το μέτρο ελαστικότητας του υλικού, το οποίο δείχνει την ακαμψία του. Από το παραπάνω γράφημα, διαπιστώνεται ότι η καμπύλη του ABS παρουσιάζει την μεγαλύτερη κλίση και, κατ' επέκταση έχει και το μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας. Ακολουθεί η καμπύλη του 50/50 ABS/PP, ενώ την μικρότερη κλίση έχει η καμπύλη του PP.

Στην συνέχεια, παρατηρείται η μη γραμμική ελαστική περιοχή. Η καμπύλη του ABS εμφανίζει μέγιστο, το οποίο καλείται σημείο διαρροής (yield point). Η τάση στο σημείο αυτό ονομάζεται τάση διαρροής και η αντίστοιχη επιμήκυνση καλείται επιμήκυνση στο σημείο διαρροής. Αν η εφαρμοζόμενη τάση σταματήσει πριν το σημείο διαρροής, το υλικό επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση. Μετά το σημείο αυτό, με την διακοπή της τάσης αυτής, το υλικό δεν επανέρχεται στην αρχική του μορφή αλλά εμφανίζει μόνιμη παραμόρφωση. Συνεπώς, το όριο διαρροής αποτελεί ένα μέτρο της αντίστασης του υλικού στην πλαστική παραμόρφωση.

Μετά το όριο διαρροής το υλικό εξακολουθεί να παραμορφώνεται. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζεται στένωση ή λαιμός στο δοκίμιο ABS και στο νανοσύνθετο ABS με γραφένιο, ενώ στο δοκίμιο του PP και στο αντίστοιχο νανοσύνθετο δεν παρατηρείται εμφανές σημείο διαρροής αλλά ούτε και κάποια στένωση. Τα δοκίμια 50/50 ABS/PP δεν παρουσιάζουν σημείο διαρροής αλλά υφίστανται κατευθείαν θραύση. Μετά την περιοχή λαιμώσης, το δοκίμιο ABS υφίσταται παραμόρφωση υπό σχεδόν σταθερή τάση και παρουσιάζει μία εύπλαστη συμπεριφορά έως ότου οδηγηθεί σε θραύση μετά από ποσοστιαία επιμήκυνση της τάξεως του 13%. Ομοίως, το δοκίμιο PP, υπό σχεδόν σταθερή τάση αρχικά και ακολούθως μειούμενη, εμφανίζει εύκολη παραμόρφωση μέχρι να υποστεί θραύση κατόπιν επιμήκυνσής του κατά 25%. Το PP δηλαδή, παρουσιάζει όλκιμη συμπεριφορά.

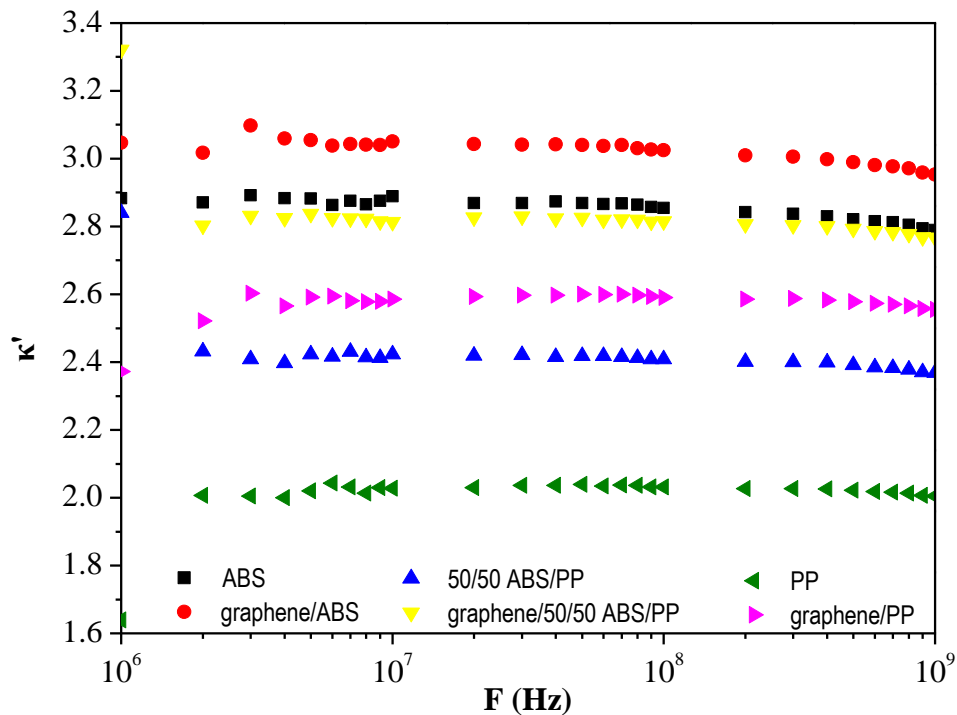
Η τάση στο σημείο θραύσης ονομάζεται τάση θραύσης, ενώ η αντίστοιχη επιμήκυνση αναφέρεται ως επιμήκυνση στο όριο θραύσεως. Συνεπώς, την μεγαλύτερη τάση θραύσης εμφανίζει το νανοσύνθετο ABS με γραφένιο και την μικρότερη το PP. Το νανοσύνθετο graphene/ABS παρουσιάζει μεγαλύτερο σημείο (τάση) διαρροής από το ABS αλλά μετά τον σχηματισμό λαιμού δεν παρουσιάζει πλαστική παραμόρφωση και θραύεται κατευθείαν σε λίγο μεγαλύτερη τάση θραύσης. Η προσθήκη του γραφενίου, ωστόσο, στην περίπτωση του νανοσύνθετου μίγματος graphene/50/50 ABS/PP δεν φαίνεται να έχει ιδιαίτερη επίδραση, καθώς το ενισχυμένο δοκίμιο εμφανίζει λίγο μικρότερη τάση θραύσης από το αντίστοιχο σκέτο (50/50 ABS/PP). Άρα το μίγμα 50/50 ABS/PP χαρακτηρίζεται ψαθυρό ανεξάρτητα από την παρουσία του γραφενίου στην σύστασή του. Τέλος, η τάση θραύσης του νανοσύνθετου PP με γραφένιο, είναι μεγαλύτερη από εκείνη του σκέτου PP. Η επιμήκυνση στο όριο θραύσης για τα νανοσύνθετα ABS και PP με γραφένιο είναι μικρότερη από εκείνη των σκέτων ABS και PP αντίστοιχα. Συμπερασματικά, το πολυπροπυλένιο μετά την προσθήκη του γραφενίου, εμφανίζει μεγαλύτερη κλίση άρα μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας αλλά η

θραύση του πραγματοποιείται σε μικρότερη παραμόρφωση, γίνεται δηλαδή λιγότερο όλκιμο.

Ένα μέγεθος, επίσης, που δίνει πληροφορίες για την μηχανική συμπεριφορά του υπό εξέταση υλικού είναι η ενέργεια θραύσης ή ανθεκτικότητα. Στην ουσία, είναι η ενέργεια που απορροφάται για τη θραύση του υλικού, και ισούται με το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης. Εναλλακτικά καλείται δυσθραυστότητα, και από ότι φαίνεται στο σχήμα τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα εμφανίζουν τα PP και graphene/PP, ακολούθως τα graphene/ABS και ABS, ενώ τη χαμηλότερη ανθεκτικότητα παρουσιάζει το graphene/50/50 ABS/PP.

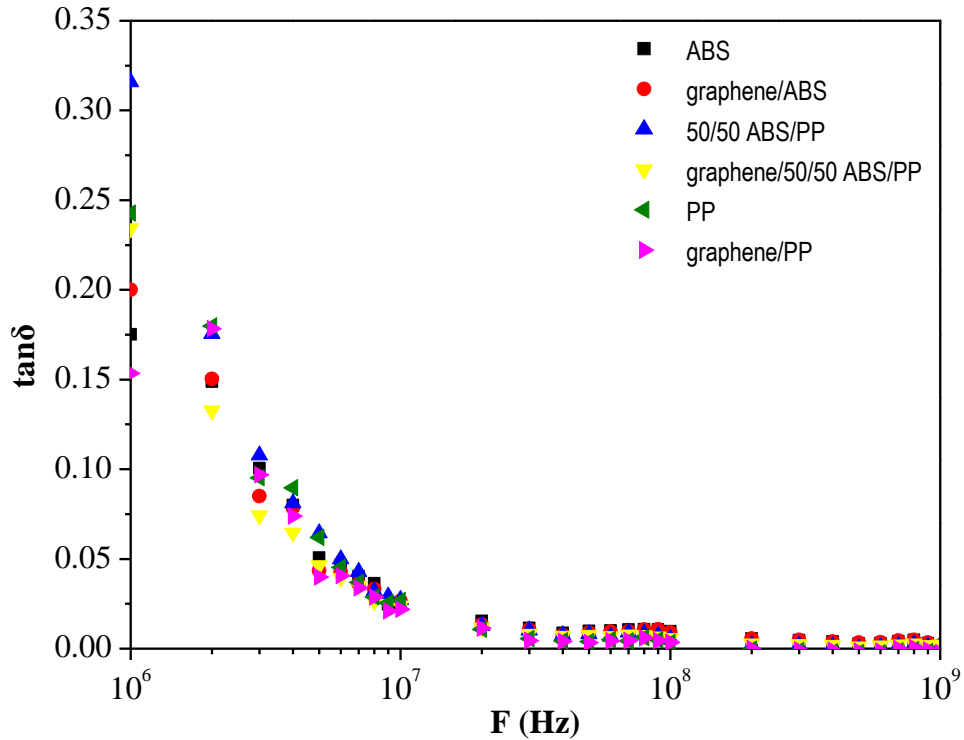
3.7 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες που εξετάστηκαν, για τα δοκίμια ABS, PP, 50/50 ABS/PP και για τα αντίστοιχα νανοσύνθετα μίγματα με γραφένιο, είναι η διηλεκτρική σταθερά κ' , η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) και η αγωγιμότητα τους.



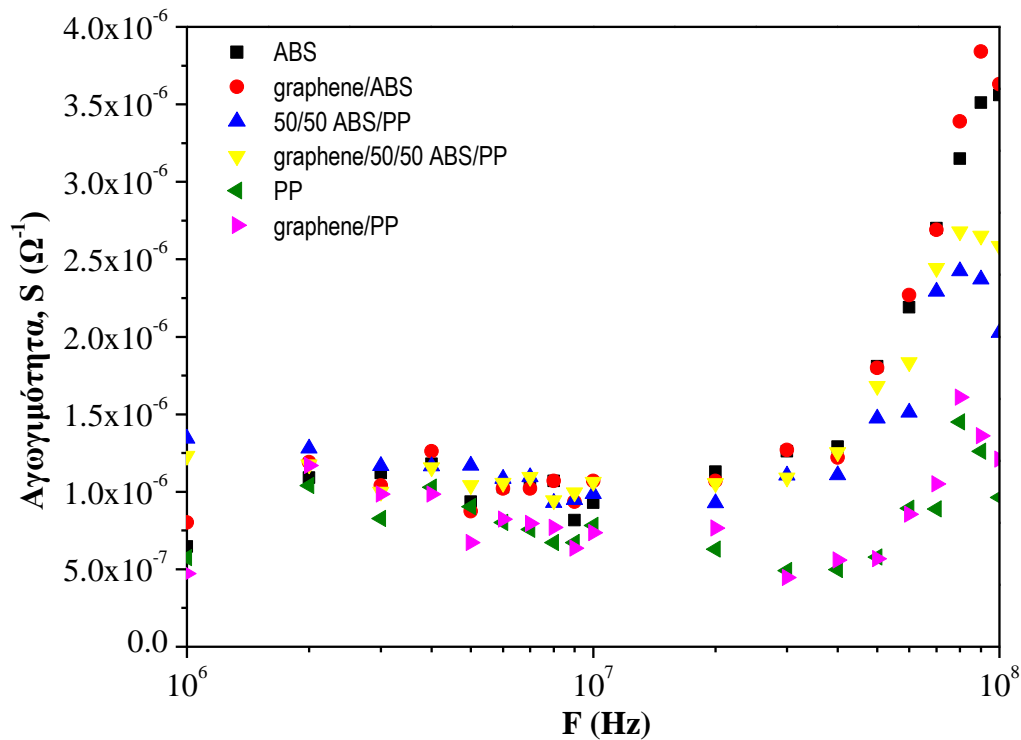
Σχήμα 3.7.1: Διάγραμμα διηλεκτρικής σταθεράς των δοκιμίων ABS, 50/50 ABS/PP, PP και των νανοσυνθέτων τους με γραφένιο, συναρτήσει της συχνότητας

Εξετάζοντας το παραπάνω διάγραμμα (σχήμα 3.7.1), διαπιστώνεται ότι η διηλεκτρική σταθερά (κ') του ABS είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του PP, ενώ τα νανοσύνθετα μίγματα με το γραφένιο επιδεικνύουν αύξηση στην σταθερά αυτή, συγκριτικά με τα μη ενισχυμένα μίγματα. Πιο συγκεκριμένα, μεγαλύτερη αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς παρατηρείται στο PP παρουσία του γραφενίου.



Σχήμα 3.7.2: Διάγραμμα εφαπτομένης απωλειών των δοκιμίων ABS, 50/50 ABS/PP, PP και των νανοσυνθέτων τους με γραφένιο, συναρτήσει της συχνότητας

Από το διάγραμμα του σχήματος 3.7.2 προκύπτει ότι η αρχική τιμή της $\tan\delta$ (εφαπτομένη απωλειών) στα νανοσύνθετα μίγματα γραφενίου είναι μικρότερη από εκείνη των αντίστοιχων σκέτων μιγμάτων, εκτός από το ABS στο οποίο το γραφένιο αυξάνει την τιμή της $\tan\delta$. Με την αύξηση της συχνότητας δεν προκύπτουν αξιόλογες μεταβολές ειδικά μετά τα 10^7 Hz συναρτήσει του γραφενίου, καθώς όλα τα μίγματα παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές.



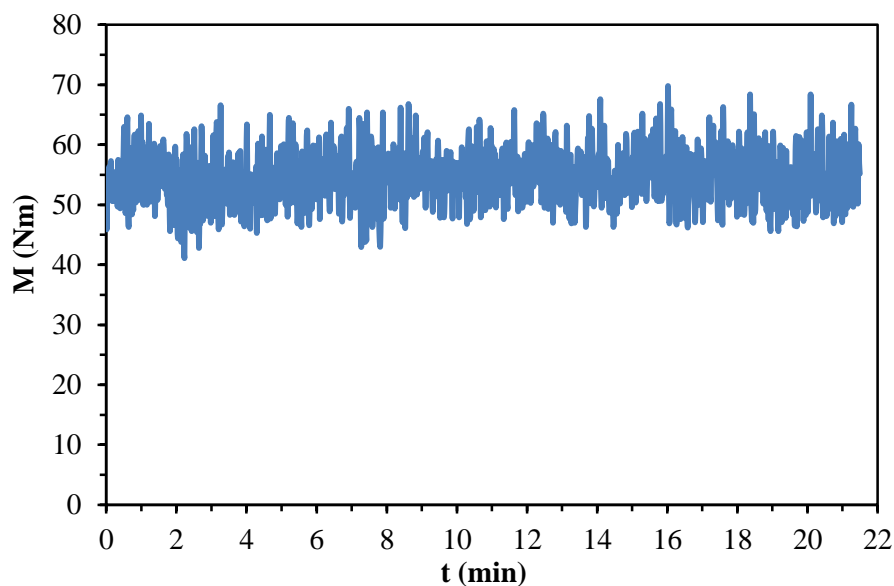
Σχήμα 3.7.3: Αγωγιμότητα των δοκιμίων ABS, 50/50 ABS/PP, PP και των νανοσυνθέτων τους με γραφένιο, συναρτήσει της συχνότητας

Η αγωγιμότητα, όπως προκύπτει από το προηγούμενο διάγραμμα (σχήμα 3.7.3) με την αύξηση της συχνότητας αυξάνει σημαντικά για το καθαρό ABS. Ακολουθεί με μικρότερη αύξηση το μίγμα 50/50, ενώ στην περίπτωση του PP αν και υπάρχουν αξιοσημείωτες διακυμάνσεις στην τιμή της αγωγιμότητας, η τάση αύξησης είναι πολύ μικρότερη. Όσον αφορά, εντούτοις, την επίδραση του γραφενίου στα νανοςύνθετα μίγματα, διαπιστώνεται ότι οι τιμές της αγωγιμότητας είναι παραπλήσιες καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, αν και οι τελικές τιμές των νανοσυνθέτων μιγμάτων γραφενίου είναι λίγο μεγαλύτερες από εκείνες των μη ενισχυμένων.

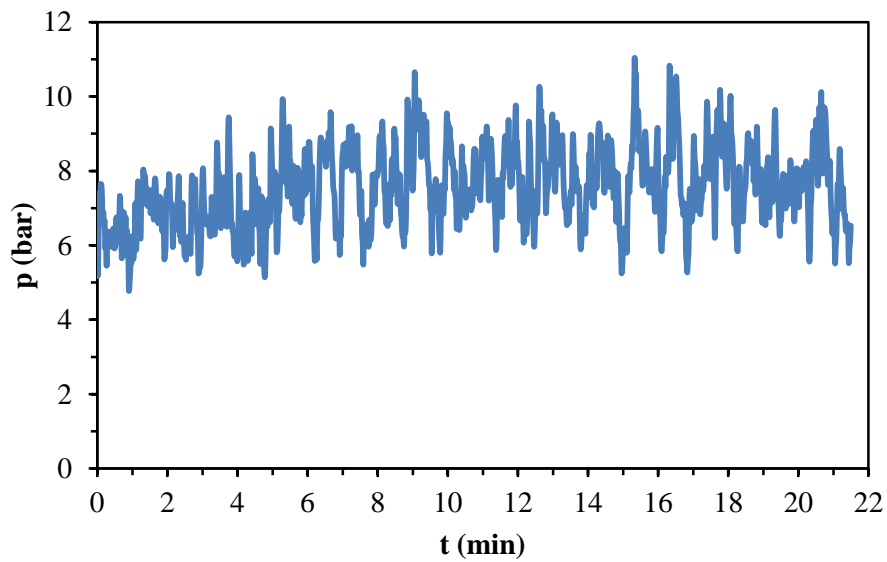
Κεφάλαιο 4 : Χαρακτηρισμός νανοσυνθέτων μιγμάτων γραφενίου ABS/PC και συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC/ABS-g- MAH

4.1 Μελέτη εκβολής μέσω διαγραμμάτων ροπών στρέψης και πίεσης

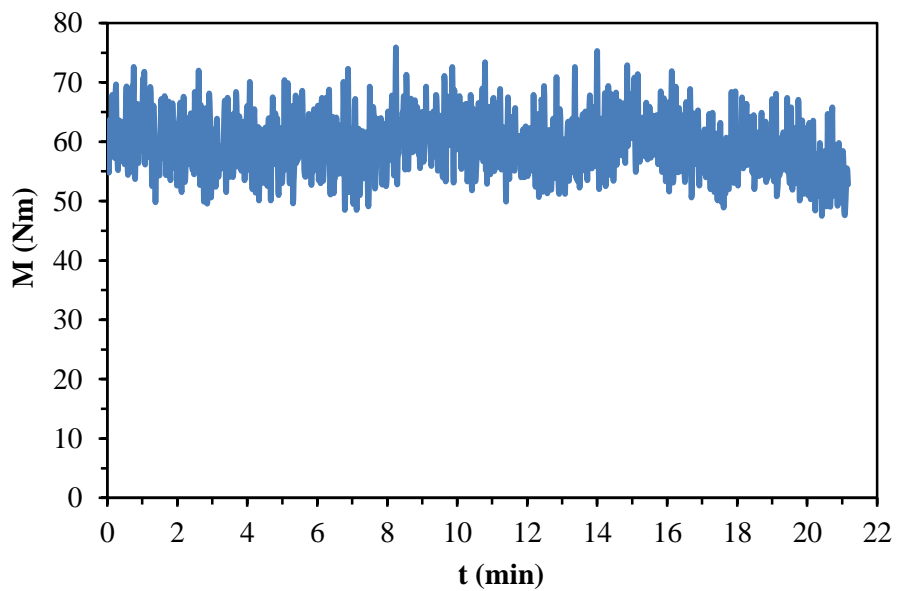
4.1.1 Νανοσύνθετα μιγμάτων ABS/PC με γραφένιο



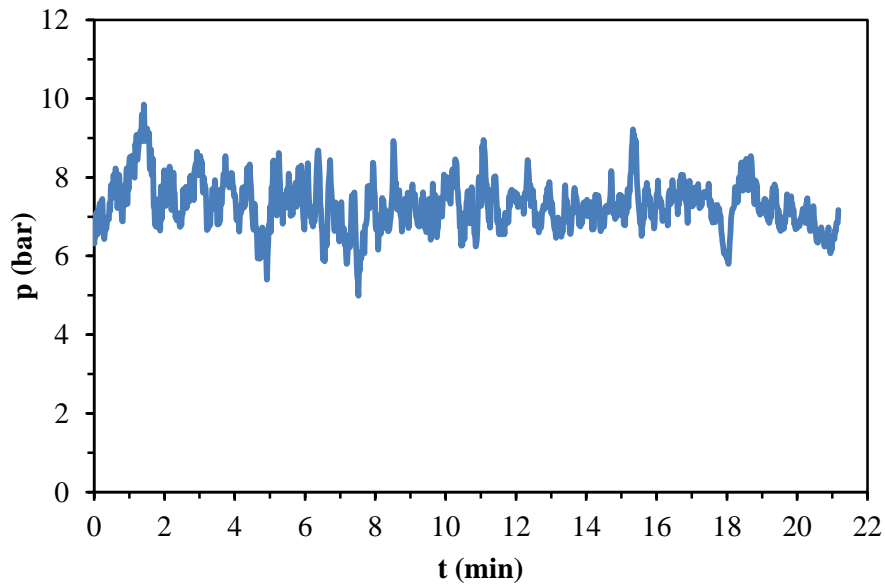
Σχήμα 4.1.1.1: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 70/30 ABS/PC.



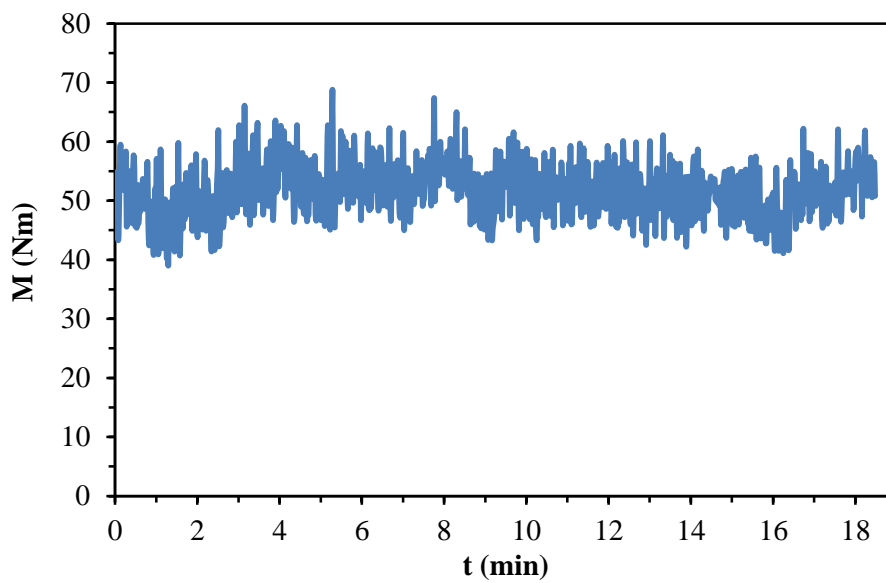
Σχήμα 4.1.1.2: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 70/30 ABS/PC.



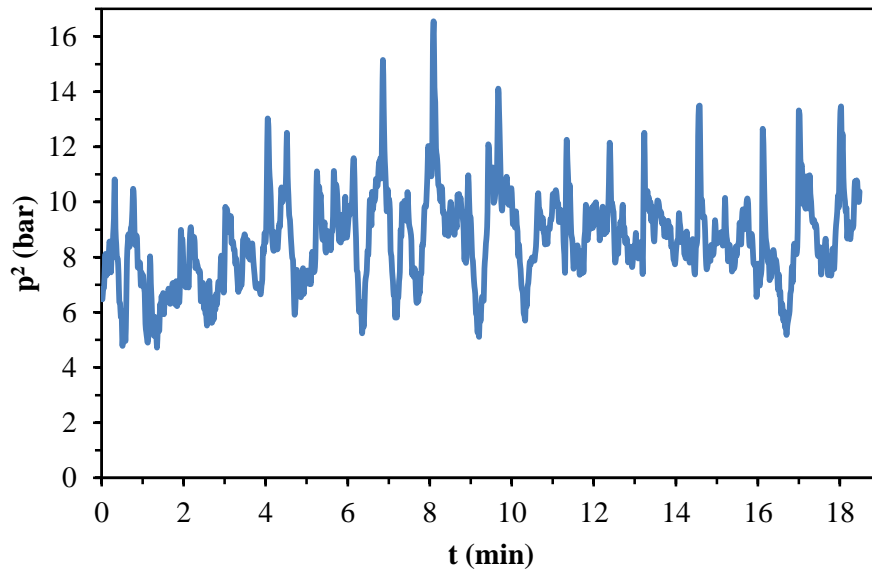
Σχήμα 4.1.1.3: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 50/50 ABS/PC.



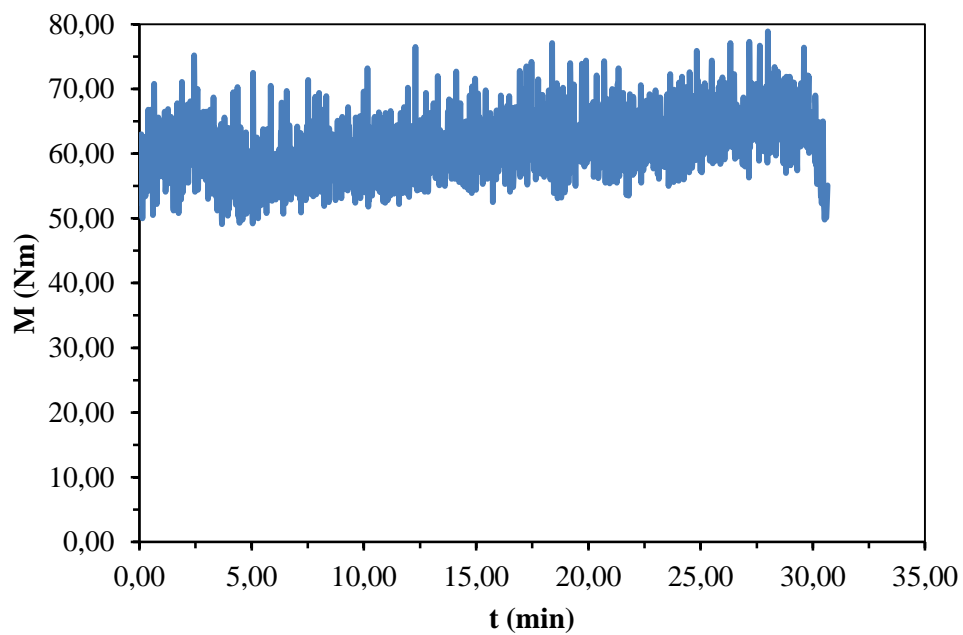
Σχήμα 4.1.1.4: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 50/50 ABS/PC.



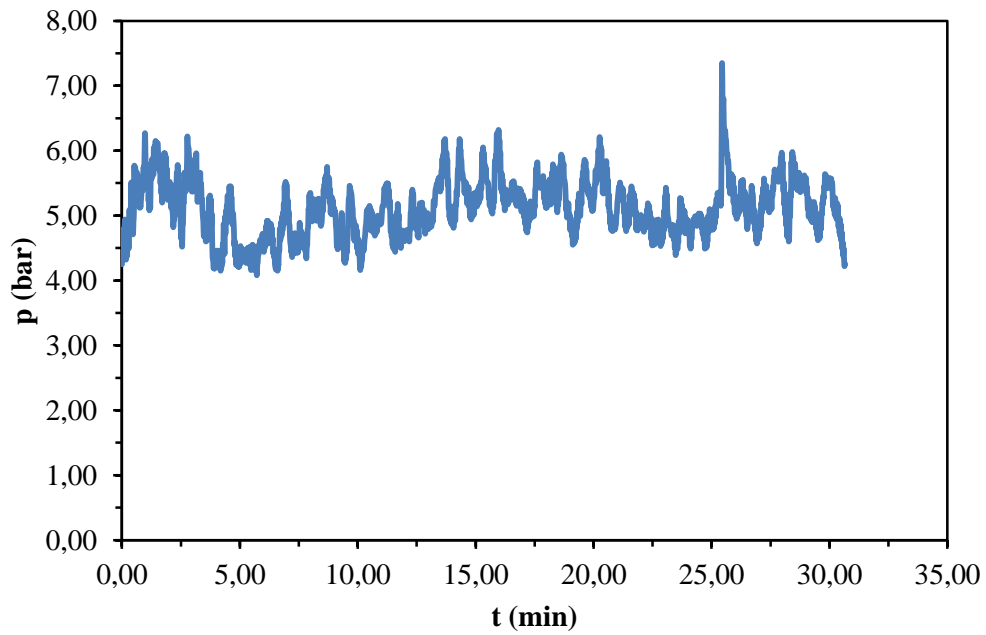
Σχήμα 4.1.1.5: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 30/70 ABS/PC.



Σχήμα 4.1.1.6: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 30/70 ABS/PC.



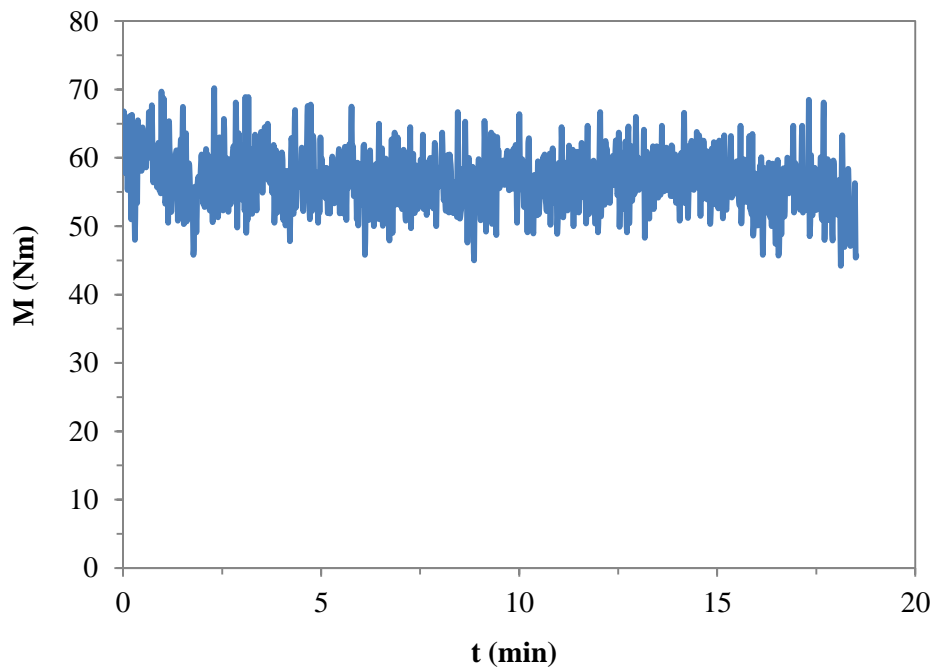
Σχήμα 4.1.1.7: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/PC.



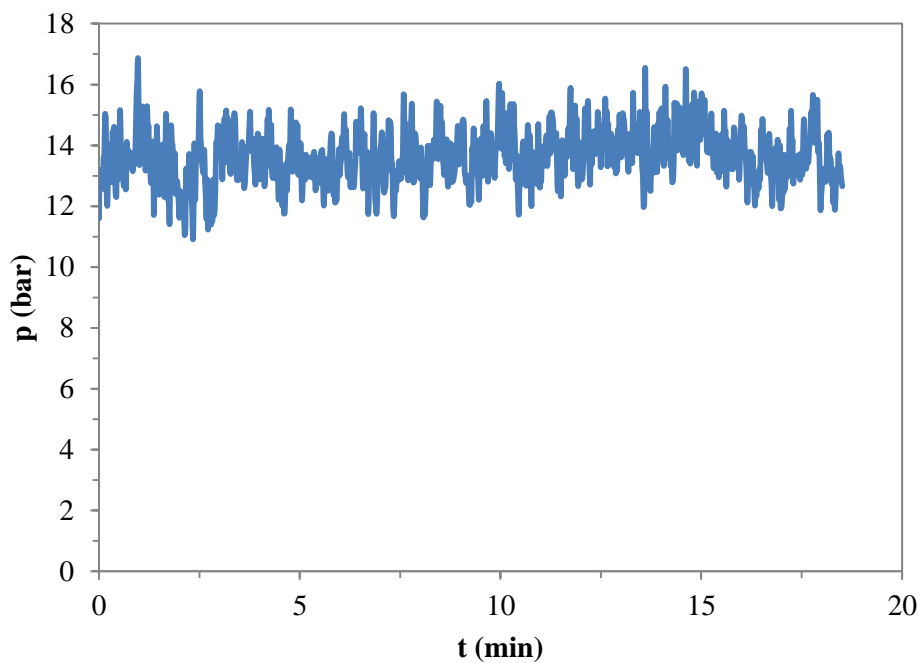
Σχήμα 4.1.1.8: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/PC.

Από τα διαγράμματα εκβολής των νανοσυνθέτων μιγμάτων ABS/PC με γραφένιο, φαίνεται ότι δεν υπάρχει μεγάλη διακύμανση στις ροπές στρέψης των κοχλιών του εκβολέα. Αισθητή μεταβολή, ωστόσο, παρατηρείται στην πίεση της μήτρας εκβολής στην περίπτωση του μίγματος 30/70 ABS/PC.

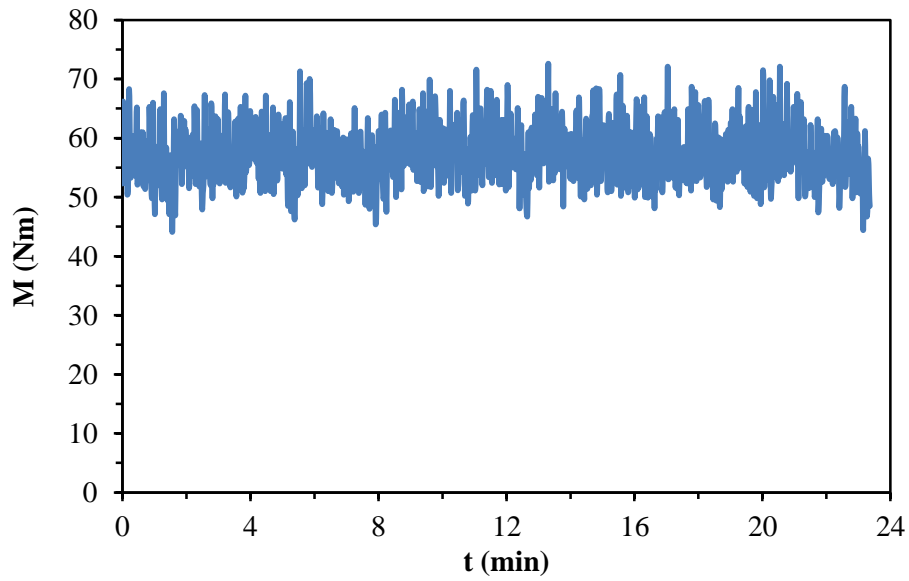
4.1.2 Νανοσύνθετα μιγμάτων ABS/PC με γραφένιο και συμβατοποιητή ABS-g-MAH.



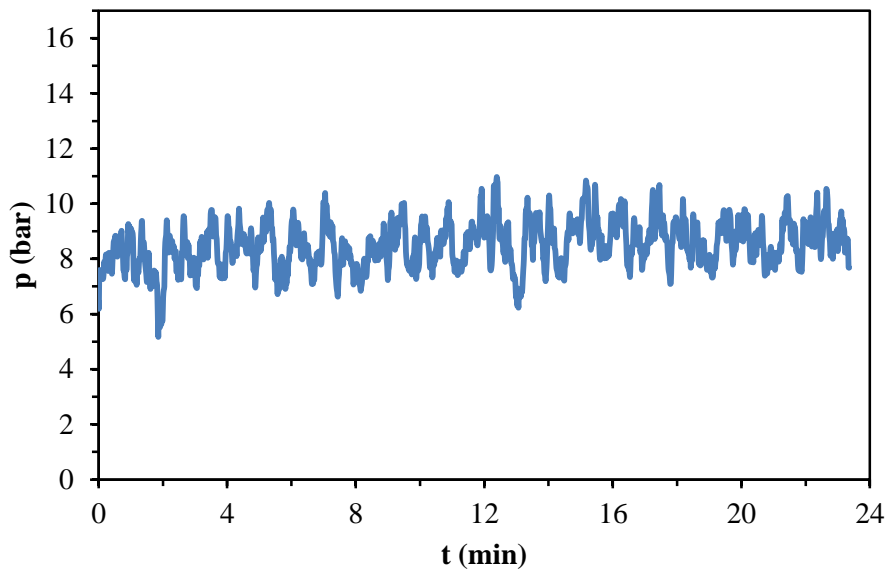
Σχήμα 4.1.2.1: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ABS /10% ABS-g-MAH.



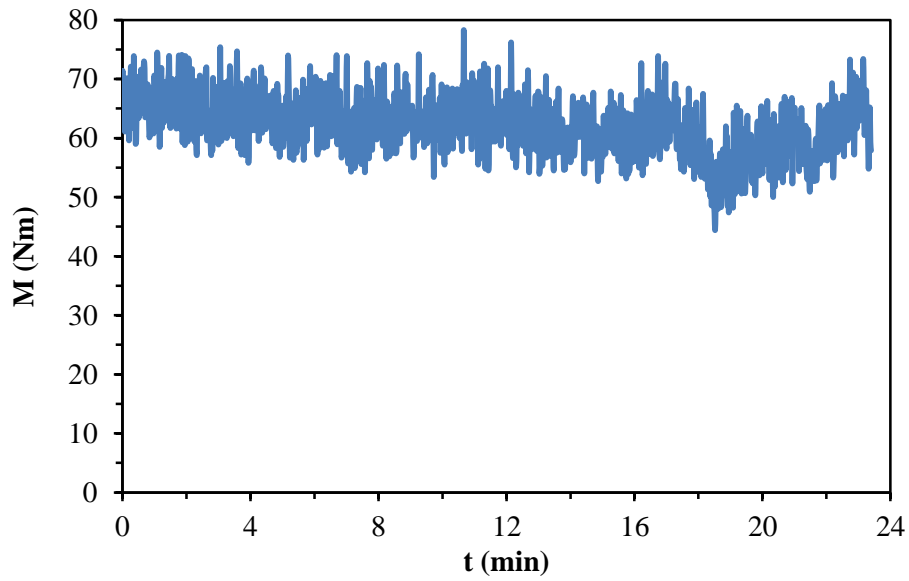
Σχήμα 4.1.2.2: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ABS /10% ABS-g-MAH.



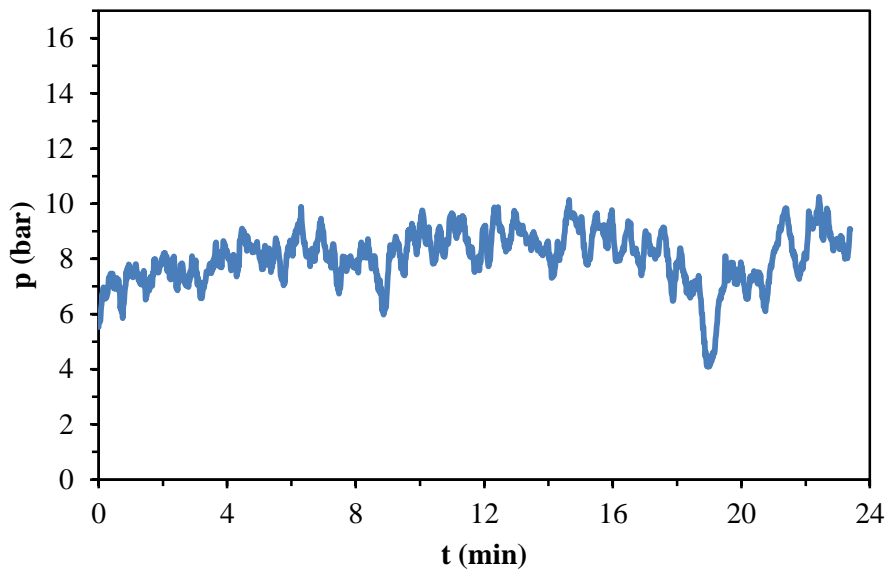
Σχήμα 4.1.2.3: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 70/30 ABS/PC / 10% ABS-g-MAH.



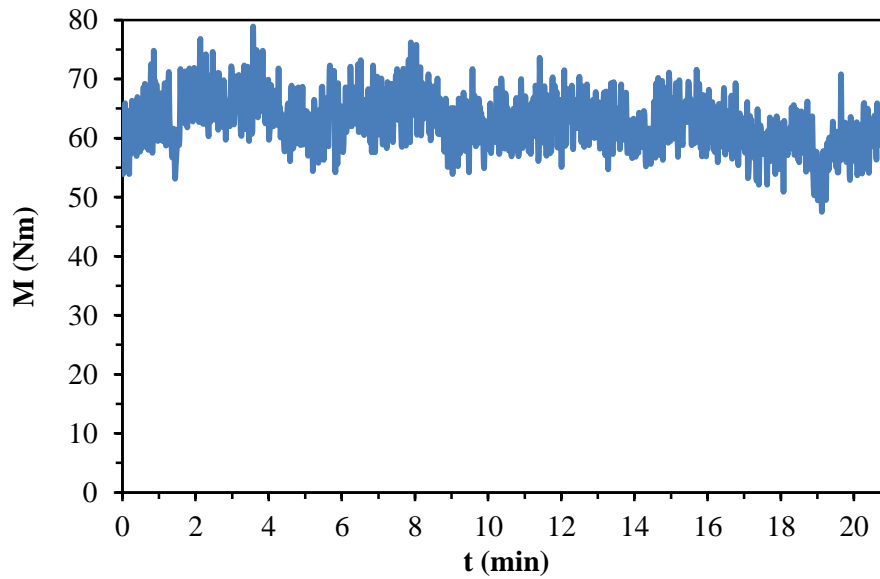
Σχήμα 4.1.2.4: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene / 70/30/ ABS/PC / 10% ABS-g-MAH.



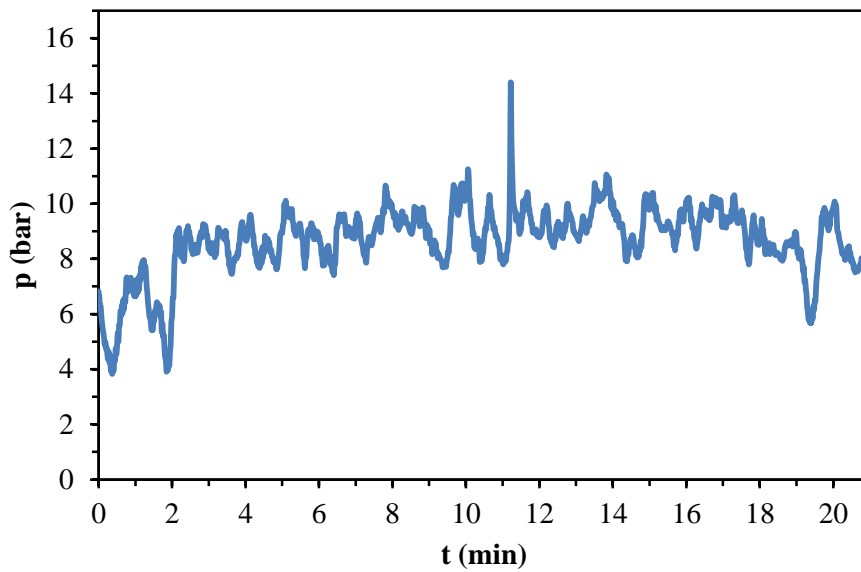
Σχήμα 4.1.2.5: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 50/50 ABS/PC /10% ABS-g-MAH.



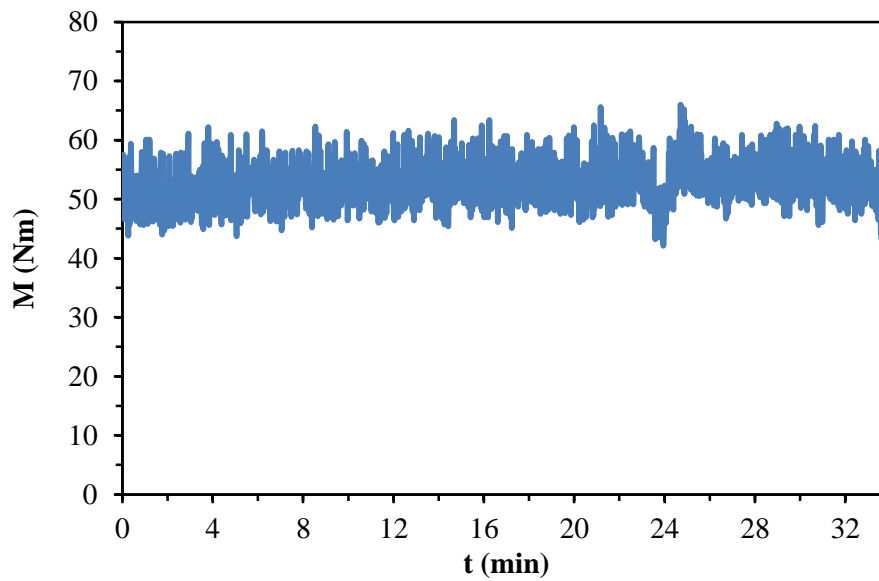
Σχήμα 4.1.2.6: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 50/50 ABS/PC /10% ABS-g-MAH.



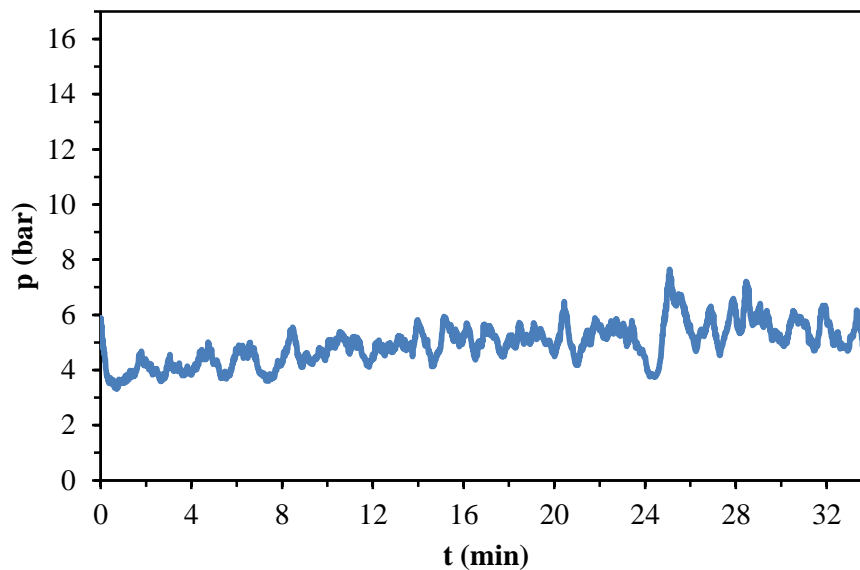
Σχήμα 4.1.2.7: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 30/70 ABS/PC /10% ABS-g-MAH.



Σχήμα 4.1.2.8: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/ 30/70 ABS/PC /10% ABS-g-MAH.



Σχήμα 4.1.2.9: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/PC /10% ABS-g-MAH.



Σχήμα 4.1.2.10: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 2 phr graphene/PC/10% ABS-g-MAH.

Με την προσθήκη του συμβατοποιητή ABS-g-MAH στα ενισχυμένα μίγματα, ομοίως με πριν, παρατηρείται μικρή αλλαγή στο εύρος των ροπών στρέψης των κοχλιών. Στο μίγμα, ωστόσο, 30/70 ABS/PC η διακύμανση της πίεσης στη μήτρα του εκβολέα παρουσία του ABS-g-MAH είναι ιδιαίτερα αισθητή όπως και στην περίπτωση του απλού νανოსύνθετου χωρίς συμβατοποιητή.

Πίνακας 4.1.1: Μέσες τιμές των ροπών στρέψης των κοχλιών και της πίεσης στη μήτρα του εκβολέα

ABS-g- MAH (phr)	Graphene (phr)	ABS/PC (w/w)				
		100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
M (Nm)						
-	0	54.20±9.06	48.32±9.66	56.92±6.37	56.90±4.93	72.10±4.49
-	2	52.74±5.85	54.33±4.56	59.31±4.92	51.58±4.36	59.33±6.84
10	2	56.7±4.19	57.2±4.64	62.04±5.0	62.56±4.54	52.64±3.77
p (bar)						
-	0	14.18±1.59	13.02±2.71	9.33±0.90	8.45±1.28	5.74±1.07
-	2	12.94±1.01	7.53±1.08	7.30±1.30	8.61±1.64	4.85±0.85
10	2	13.63±0.89	8.49±0.84	8.06±0.97	8.65±1.27	4.94±0.73

Όπως προκύπτει από τους μέσους όρους των ροπών του παραπάνω πίνακα, μεγαλύτερη ροπή παρατηρείται στο σκέτο καθαρό PC, μικρότερη στο σκέτο μίγμα 70/30 ABS/PC, ενώ τα υπόλοιπα μίγματα ABS/PC και το καθαρό ABS παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές. Με την προσθήκη του γραφενίου, διαπιστώνεται τάση μείωσης των ροπών, με μεγαλύτερη εκείνη του καθαρού PC. Ωστόσο, τα νανοσύνθετα μίγματα γραφενίου 70/30 και 50/50 παρουσίασαν αύξηση των ροπών στρέψης στον κοχλία. Η χρήση συμβατοποιητή οδήγησε σε αύξηση των ροπών σε όλα τα μίγματα, δίνοντας ακόμα μεγαλύτερη τιμή στις ροπές και από τα σκέτα μίγματα χωρίς γραφένιο. Μόνο στην περίπτωση του καθαρού PC η ταυτόχρονη προσθήκη γραφενίου και συμβατοποιητή οδήγησε σε μεγάλη μείωση της ροπής στρέψης των κοχλιών.

Εξετάζοντας τις τιμές της πίεσης στα σκέτα μίγματα, προκύπτει ότι μικρότερη τιμή λαμβάνει για το PC και μεγαλύτερη για το ABS. Το ίδιο συμβαίνει και όταν προστίθεται το γραφένιο, ενώ γενικά η πίεση των ενισχυμένων μιγμάτων είναι μικρότερη από εκείνη των μιγμάτων χωρίς γραφένιο. Μόνο στο μίγμα 30/70 ABS/PC η πίεση αυξάνεται ελάχιστα παρουσία του γραφενίου. Η προσθήκη συμβατοποιητή προκαλεί μικρή αύξηση στην πίεση της μήτρας σε όλα τα νανοσύνθετα μίγματα, ενώ σε σύγκριση με τα σκέτα μίγματα χωρίς κανένα πρόσθετο η μείωση στην πίεση φαίνεται να είναι μικρότερη όταν ενσωματώνεται ταυτόχρονα το γραφένιο και ο συμβατοποιητής.

4.2 Δείκτης ροής τήγματος (MFI)

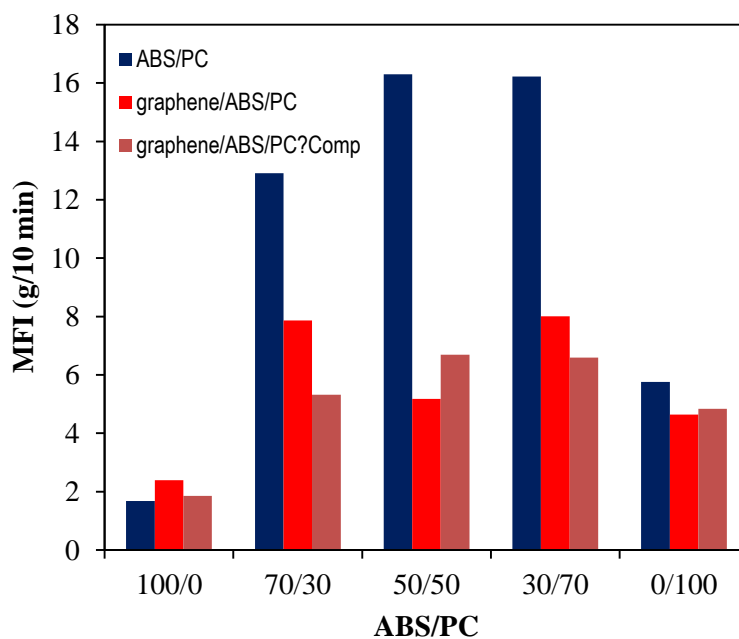
Πίνακας 4.2.1: Αποτελέσματα MFI για όλες τις αναλογίες μιγμάτων

ABS-g- MAH (phr)	filler	MFI (g/10 min) (260 °C, 2.16 kg)				
		ABS/PC (w/w)				
		100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
-	-	1.68±0.01	12.91±0.42	16.30±0.39	16.22±0.56	5.76±0.55
-	Graphene	2.39±0.13	7.86±0.58	5.18±0.21	8.01±0.27	4.64±0.25
10	Graphene	1.85±0.05	5.32±0.40	6.69±0.29	6.67±0.46	4.84±0.34
10*	0	1.58±0.03	5.85±0.44	7.10±0.50	6.11±0.18	-
	v ABS-g- MAH(270°,5Kg)			5.45 ± 0.33		

*: Από αποτελέσματα διδακτορικής διατριβής Μαριάννας Τριάντου

Ο δείκτης ροής τήγματος (MFI) είναι πολύ μικρότερος στα καθαρά ABS και PC έναντι των μιγμάτων ABS/PC, όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα. Ενσωματώνοντας το γραφένιο, ο δείκτης αυτός γενικά μειώνεται, κυρίως όσον αφορά τα μίγματα 70/30, 50/50 και 30/70. Ωστόσο, στην περίπτωση του καθαρού ABS η παρουσία του γραφενίου οδήγησε σε μικρή αύξηση της τιμής του MFI.

Η χρήση του συμβατοποιητή συγκρίνοντας τα νανοσύνθετα μίγματα που περιέχουν γραφένιο, οδηγεί σε μείωση του δείκτη ροής τήγματος στο ABS και στα μίγματα 70/30 και 30/70. Στο νανοσύνθετο 50/50 παρουσιάζεται μικρή αύξηση του MFI, ενώ στο PC η τιμή του παραμένει περίπου σταθερή. Τα νανοσύνθετα, τέλος, μίγματα με συμβατοποιητή σε σχέση με τα σκέτα μίγματα χωρίς κανένα πληρωτικό υλικό παρουσιάζουν όλα μικρότερη τιμή δείκτη ροής τήγματος, εκτός από το καθαρό ABS στο οποίο η τιμή του MFI δείχνει να αυξάνεται κατά ένα μικρό ποσοστό. Συνοψίζοντας, το γραφένιο γενικά προκαλεί μείωση του MFI, ενώ η περαιτέρω προσθήκη του συμβατοποιητή δεν έχει ξεκάθαρη επίδραση στην τιμή του MFI. Η μείωση που παρατηρείται στον δείκτη ροής τήγματος παρουσία του γραφενίου, γενικά συμφωνεί με την τάση μείωσης των ροπών στρέψης των κοχλιών και της πίεσης στην μήτρα του εκβολέα, που παρατηρήθηκε στα νανοσύνθετα επίσης μίγματα κατά την ανάλυση του πίνακα 4.1.1. Τέλος, συγκρίνοντας τα νανοσύνθετα συμβατοποιημένα μίγματα ABS/PC με γραφένιο με τα αντίστοιχα συμβατοποιημένα μίγματα αναφοράς, διαπιστώνεται ότι η ενσωμάτωση του γραφενίου δεν οδηγεί σε σαφή συμπεράσματα. Αυτό συμβαίνει, επειδή αύξηση του MFI εντοπίζεται στα συμβατοποιημένα νανοσύνθετα ABS και ABS/PC με γραφένιο, ενώ στα υπόλοιπα νανοσύνθετα μίγματα παρατηρείται μείωση του δείκτη ροής τήγματος σε σχέση με τα συμβατοποιημένα μίγματα αναφοράς.



Σχήμα 4.2.1: Ιστογράμμα των τιμών MFI των μιγμάτων ABS/PC και των ενισχυμένων μιγμάτων με γραφένιο

4.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Πίνακας 4.3.1: Αποτελέσματα μετρήσεων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης)

ABS-g-MAH (wt%)	Graphene (wt %)	ABS/PC (w/w)			
		70/30	50/50	30/70	0/100
T_g ABS (°C)					
-	0	105.3±0.32	106.3±0.21	108.3±0.10	
-	2	104.3±0.53	106.4±0.08	107.8±0.68	
10	2	106.4±0.42	106.6±0.62	107.7±0.39	111.6±0.03
10*	0	105.41±0.08	106.21±0.20	107.06±0.37	
T_g PC (°C)					
	0	-	124.3±0.56	134.2±0.82	142.8±0.04
	2	-	131.2±0.51	133.8±0.25	144.4±0.25
10	2	-	130.3±0.10	137.1±0.01	142.8±0.34
10*	0	129.63±0.19	130.87±1.06	136.10±0.08	
vABS-g-MAH		108.8±0.18			

*: Από αποτελέσματα διδακτορικής διατριβής Μαριάννας Τριάντου

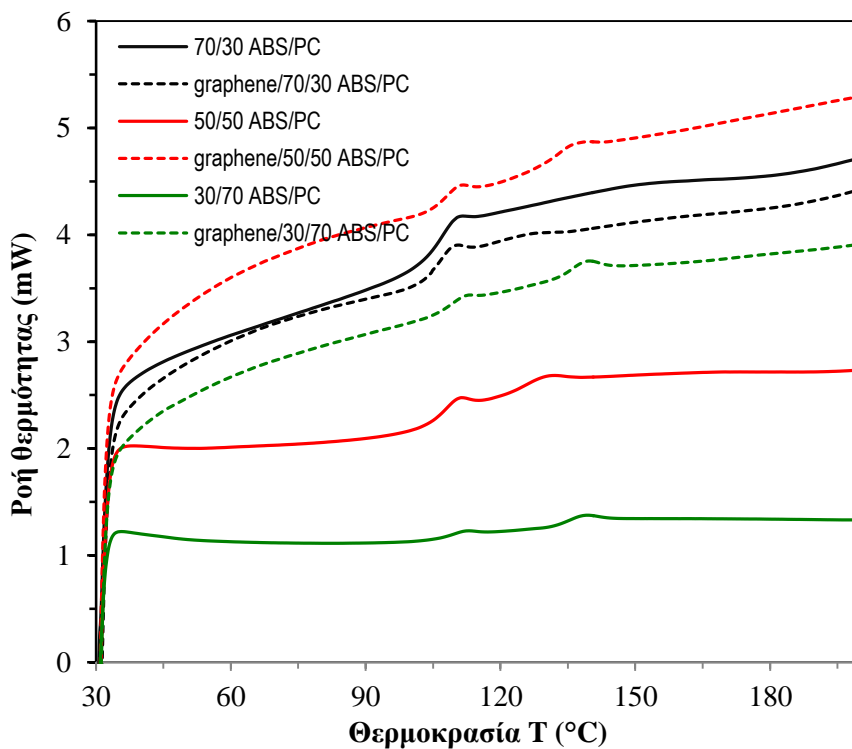
Από τα αποτελέσματα του πίνακα 4.3.1, προκύπτει ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του ABS αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας του PC στα

μίγματα. Αυτή η τάση αύξησης παρατηρείται ακόμα πιο έντονα και στο T_g του PC, όπως αναμένεται.

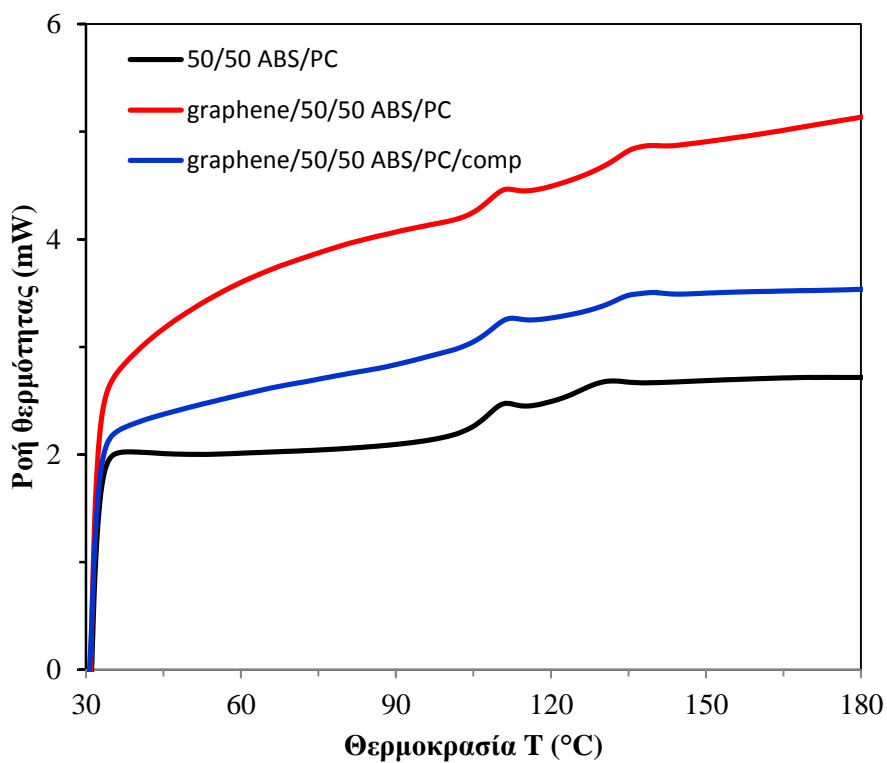
Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του ABS στα μίγματα ABS/PC 70/30 και 30/70 μειώνεται, σε πολύ μικρό ωστόσο βαθμό, με την ενσωμάτωση του γραφενίου. Στο ενισχυμένο μίγμα ABS/PC 50/50 η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) της φάσης του ABS παραμένει σχεδόν αμετάβλητη. Η επιπλέον προσθήκη συμβατοποιητή στα νανοσύνθετα μίγματα δεν προκαλεί αξιοσημείωτες μεταβολές στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του ABS, πλην της περίπτωσης του 70/30 στο οποίο καταγράφεται ελάχιστη αύξηση αυτής. Αξίζει, επίσης, να σημειωθεί ότι για το καθαρό PC, μόνο στο μίγμα που περιείχε και γραφένιο και συμβατοποιητή εμφανίστηκε η, λίγο μεγαλύτερη σε σχέση με τις υπόλοιπες τιμές του πίνακα, τιμή των 111.6°C η οποία αποδίδεται στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του συμβατοποιητή. Ο παρθένος συμβατοποιητής έχει παραπλήσια τιμή θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συγκριτικά με το ABS, κοντά στους 108°C . Ωστόσο, η σχετικά αυξημένη τιμή T_g του ABS-g-MAH σχετικά με το παρθένο ABS, πιθανόν συνδέεται με την αυξημένη πολικότητα των αλυσίδων του τροποποιημένου αυτού πολυμερούς που οδηγεί σε αυξημένη αλληλεπίδραση μεταξύ τους.

Η ενσωμάτωση του ABS στο PC μειώνει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του PC στα αντίστοιχα μίγματά τους. Για το PC η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνεται στο μίγμα 50/50 και στο καθαρό PC, όταν ενσωματώνεται το γραφένιο. Στα μίγματα 70/30 δεν καταγράφεται κάποια τιμή. Μικρή αύξηση, υφίσταται το T_g και στο καθαρό PC. Η προσθήκη γραφενίου και συμβατοποιητή, αυξάνει το T_g στα μίγματα 50/50 και 30/70, σε σχέση με τα σκέτα. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης στο καθαρό PC παρέμεινε ακριβώς ίδια και στο σκέτο και στο νανοσύνθετο μίγμα με συμβατοποιητή. Συνοψίζοντας, η επίδραση μόνο του γραφενίου προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση στο T_g του 50/50, μικρή αύξηση στο καθαρό PC και δεν επιφέρει ιδιαίτερη μεταβολή στο T_g του PC στο μίγμα 30/70. Συγκρίνοντας τα νανοσύνθετα μίγματα με συμβατοποιητή με εκείνα που έχουν μόνο γραφένιο, προκύπτει ότι μικρή μείωση έχει το 50/50 και το καθαρό PC με συμβατοποιητή αντίστοιχα, ενώ στο μίγμα 30/70 υπάρχει αύξηση του T_g του PC περίπου 3.3°C λόγω του ABS-g-MAH.

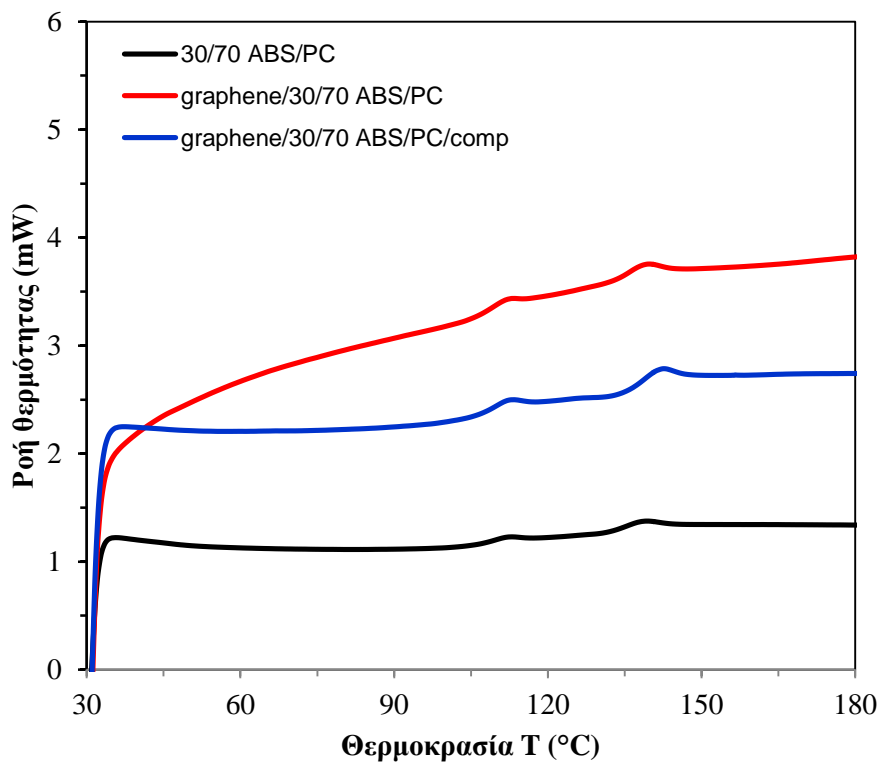
Εξετάζοντας, τέλος, την επίδραση του γραφενίου μόνο στα συμβατοποιημένα μίγματα διαπιστώνεται ότι το γραφένιο αυξάνει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του ABS σε σχέση με τα συμβατοποιημένα μίγματα αναφοράς.



Σχήμα 4.3.1: Διάγραμμα DSC κατά την θέρμανση των μιγμάτων ABS/PC



Σχήμα 4.3.2: Διάγραμμα DSC κατά την θέρμανση των μιγμάτων 50/50 ABS/PC



Σχήμα 4.3.3: Διάγραμμα DSC κατά την θέρμανση των μιγμάτων 30/70 ABS/PC

4.4 Θερμοβαρυστική ανάλυση (TGA)

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μελετώντας την θερμική σταθερότητα των μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους με γραφένιο και συμβατοποιητή, με την μέθοδο της θερμοβαρυστικής ανάλυσης παρατίθενται στον πίνακα 4.4.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.4.1: Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοσταθμικής ανάλυσης (θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης και υπολείμματος καύσης)

ABS-g-MAH (wt%)	Graphene (wt %)	ABS/PC (w/w)			
		70/30	50/50	30/70	0/100
Θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης (°C)					
-	0	408.3±0.81	411.0±1.34	416.0±1.12	503.8±0.78
-	2	399.5±1.74	404.7±0.60	409.2±1.92	484.3±1.68
10	2	395.5±0.14	403.8±1.47	409.1±2.47	437.6±1.13
10*	0	403.3±0.01	411.8±1.48	414.9±1.95	
v ABS-g-MAH		404.7±1.60			
Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης (°C)					
-	0	434.5±1.67	434.7±0.84	438.7±0.16	523.0±0.33
-	2	423.1±0.72	429.4±1.73	432.8±1.19/488.0±3.07	505.2±1.35
10	2	418.9±0.11	426.7±1.34	430.9±1.65	468.0±7.35
10*	0	424.72±0.71	435.1±0.63	439.0±1.04	
v ABS-g-MAH		441.4±0.81			
Υπόλειμμα (%)					
-	0	6.47±0.02	11.34±0.22	14.69±1.23	27.59±0.12
-	2	8.23±0.16	15.03±1.07	16.09±1.81	26.03±0.67
10	2	9.11±0.69	12.69±1.39	15.66±0.92	20.3±0.53
10*	0	8.35±1.04	10.06±1.76	13.14±1.66	
v ABS-g-MAH		2.59±0.67			

*: Από αποτελέσματα διδακτορικής διατριβής Μαριάννας Τριάντου

Η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης των μιγμάτων ABS/PC με την προσθήκη του γραφενίου μειώνεται σημαντικά, με ακόμα μεγαλύτερη μείωση να καταγράφεται όταν ταυτόχρονα με το γραφένιο υπάρχει και ο συμβατοποιητής ABS-g-MAH. Μόνο στην περίπτωση του μίγματος 30/70 ο συμβατοποιητής δεν φαίνεται να έχει καμία επίδραση στην θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης. Η μεγαλύτερη μείωση της θερμοκρασίας αυτής πραγματοποιείται στα μίγματα του καθαρού PC.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στην θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης των μιγμάτων παρουσία του γραφενίου. Τα ενισχυμένα μίγματα παρουσιάζουν μείωση στην θερμοκρασία αυτή, ειδικά όταν προστίθεται και ο συμβατοποιητής. Η μεγαλύτερη μείωση παρατηρείται συνολικά στα μίγματα καθαρού PC, όπως προηγουμένως. Αξιοσημείωτο είναι, επίσης, ότι εμφανίζονται δύο κορυφές αποδόμησης στο μίγμα 30/70 ABS/PC με γραφένιο, εκ των οποίων η μία αντιστοιχεί στο ABS και η άλλη στο PC.

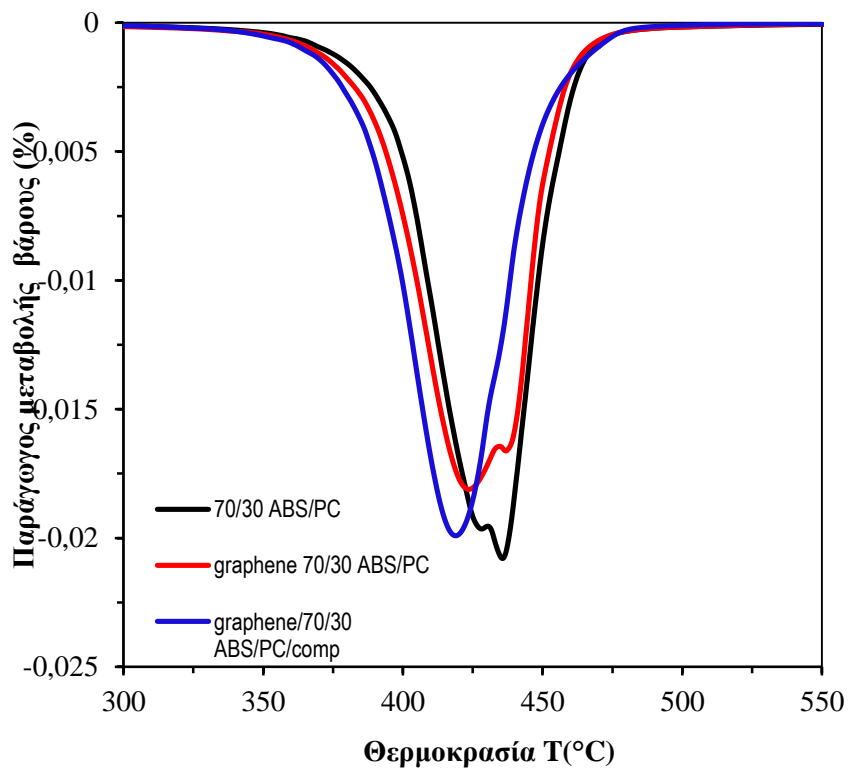
Το υπόλειμμα καύσης αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας του PC στα μίγματα. Το γραφένιο, επίσης, τείνει να αυξήσει το υπόλειμμα σε όλα τα μίγματα εκτός από την περίπτωση του καθαρού PC όπου παρατηρείται μια μικρή μείωση σε αυτό. Ο συμβατοποιητής προκαλεί μείωση στο υπόλειμμα των ενισχυμένων μιγμάτων. Ωστόσο, σε σχέση με τα σκέτα μίγματα χωρίς γραφένιο, η επίδραση του συμβατοποιητή καταλήγει σε μικρή αύξηση του υπολείμματος καύσης όλων των μιγμάτων, εκτός του καθαρού PC όπου προκαλεί το αντίθετο αποτέλεσμα.

Η μεγάλη μείωση που πραγματοποιείται στην θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, στην θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αλλά και στο υπόλειμμα στην περίπτωση του PC όταν προστίθεται ο συμβατοποιητής ABS-g-MAH στο νανοσύνθετο με γραφένιο, ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι το ABS αποικοδομείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και δημιουργεί ρίζες που ίσως οδηγούν στην περαιτέρω αποικοδόμηση του PC.

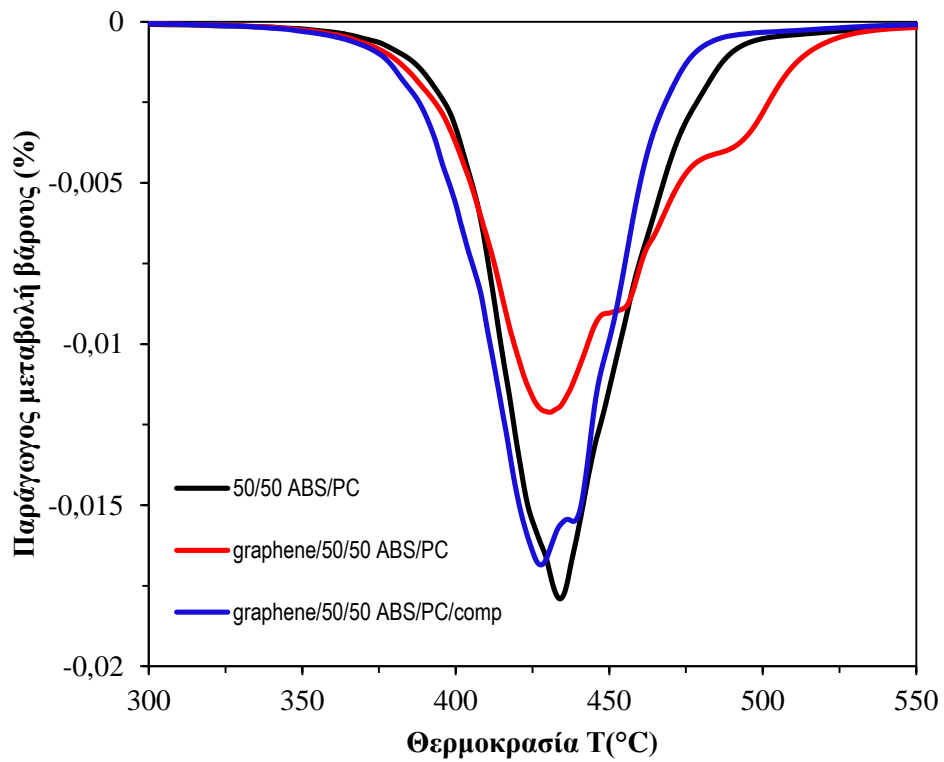
Εξετάζοντας, τέλος, την επιρροή του γραφενίου μόνο στα συμβατοποιημένα μίγματα προκύπτει ότι το γραφένιο μειώνει τις θερμοκρασίες έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, ενώ αυξάνει σε μικρό βαθμό το υπόλειμμα σε σχέση με τα συμβατοποιημένα μίγματα χωρίς γραφένιο.

Στην συνέχεια, ακολουθούν τα διαγράμματα μεταβολής βάρους και παραγώγου μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα μίγματα ABS/PC, τα νανοσύνθετα τους με γραφένιο και τα νανοσύνθετα με γραφένιο και συμβατοποιητή. Αξιοσημείωτη είναι η συμπεριφορά του PC, καθώς στο σχήμα 4.4.4 διαπιστώνεται ότι το νανοσύνθετο με γραφένιο αποικοδομείται σε μικρότερη θερμοκρασιακή περιοχή από το σκέτο PC, και με την περαιτέρω προσθήκη του συμβατοποιητή η αποδόμηση αυτή μετατοπίζεται σε ακόμα μικρότερες θερμοκρασίες. Παρόμοια συμπεριφορά, απεικονίζεται στο σχήμα 4.4.8, όπου φαίνεται ότι η μεταβολή του βάρους του νανοσύνθετου με γραφένιο ξεκινά σε μικρότερη θερμοκρασία και όταν προστίθεται και ο συμβατοποιητής η τάση αυτή γίνεται ακόμα εντονότερη ενώ καταλήγει και σε μικρότερο υπόλειμμα καύσης.

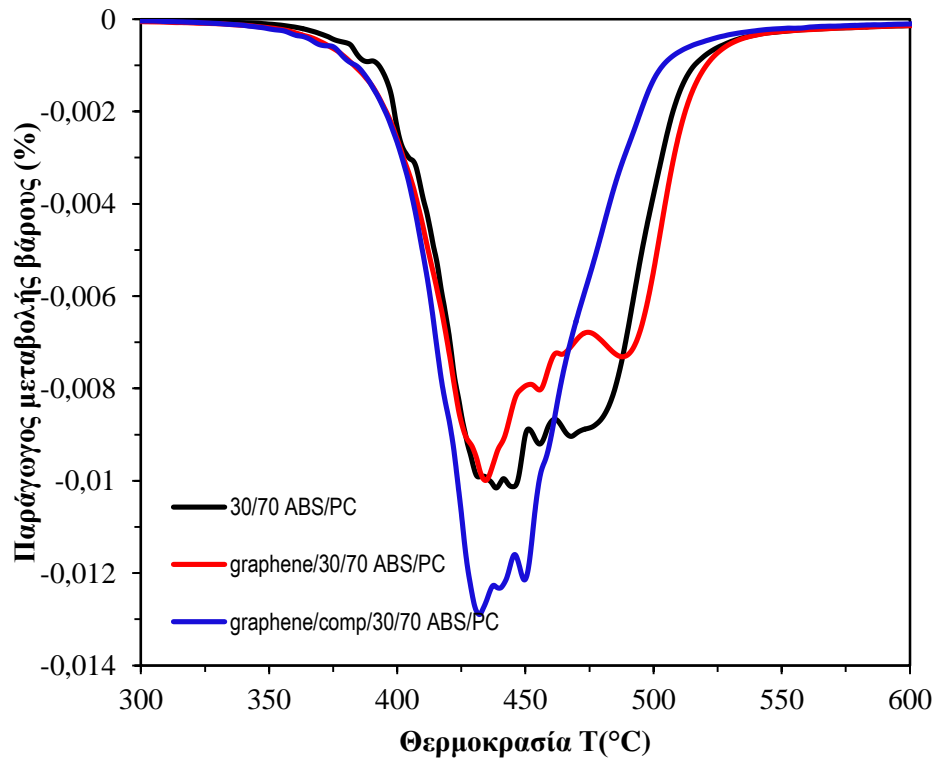
Τέλος, μελετώντας τα σχήματα 4.4.9 και 4.4.10, προκύπτει ότι με την αύξηση της αναλογίας του ABS στα νανοσύνθετα με γραφένιο μίγματα ABS/PC και ABS/PC/ABS-g/MAH, μετατοπίζεται η μεταβολή βάρους και η αντίστοιχη παράγωγος σε μικρότερη θερμοκρασιακή περιοχή και στις δύο περιπτώσεις. Ειδική στο σχήμα 4.4.10 των συμβατοποιημένων νανοσυνθέτων μιγμάτων είναι ξεκάθαρη η συγκεκριμένη μετατόπιση των δύο καμπυλών σε μικρότερες θερμοκρασίες.



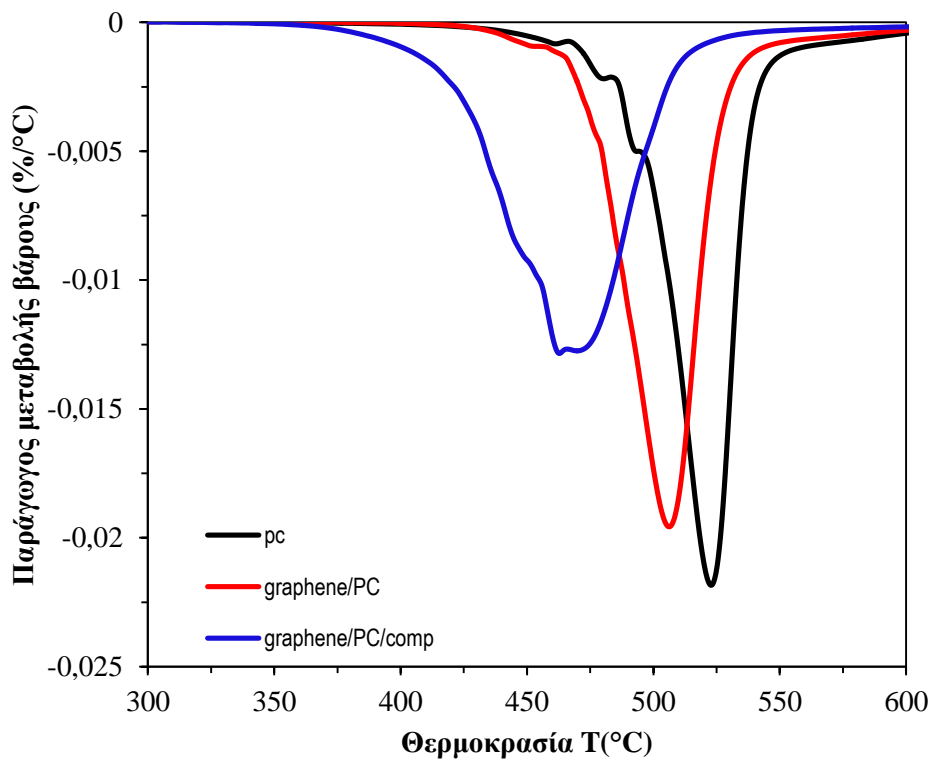
Σχήμα 4.4.1: Διάγραμμα παραγώγου μεταβολής βάρους των μιγμάτων ABS/PC 70/30



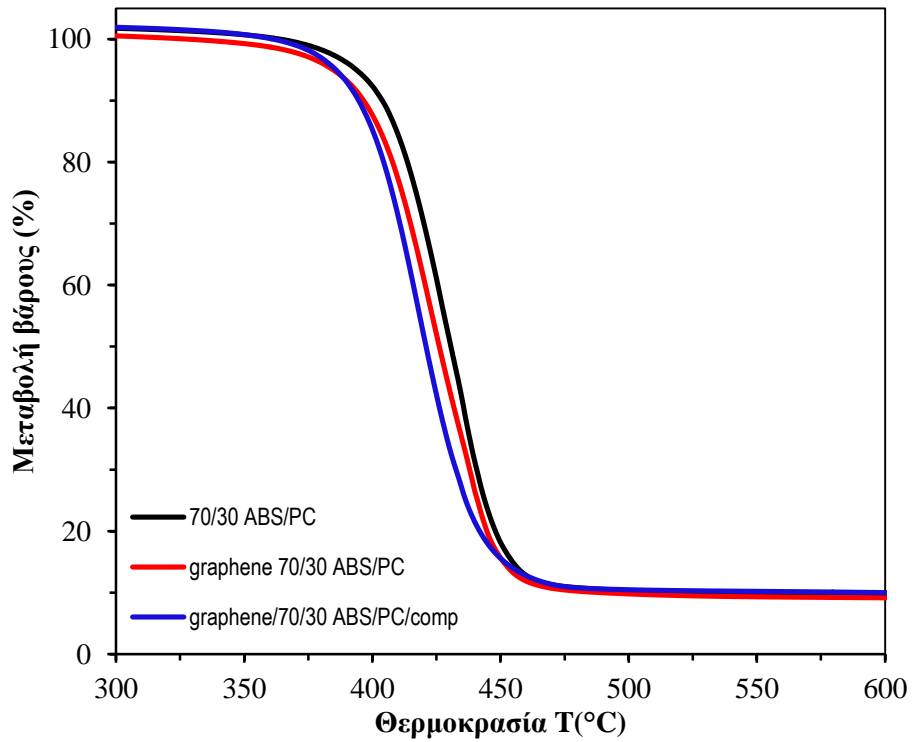
Σχήμα 4.4.2: Διάγραμμα παραγώγου μεταβολής βάρους των μιγμάτων ABS/PC 50/50



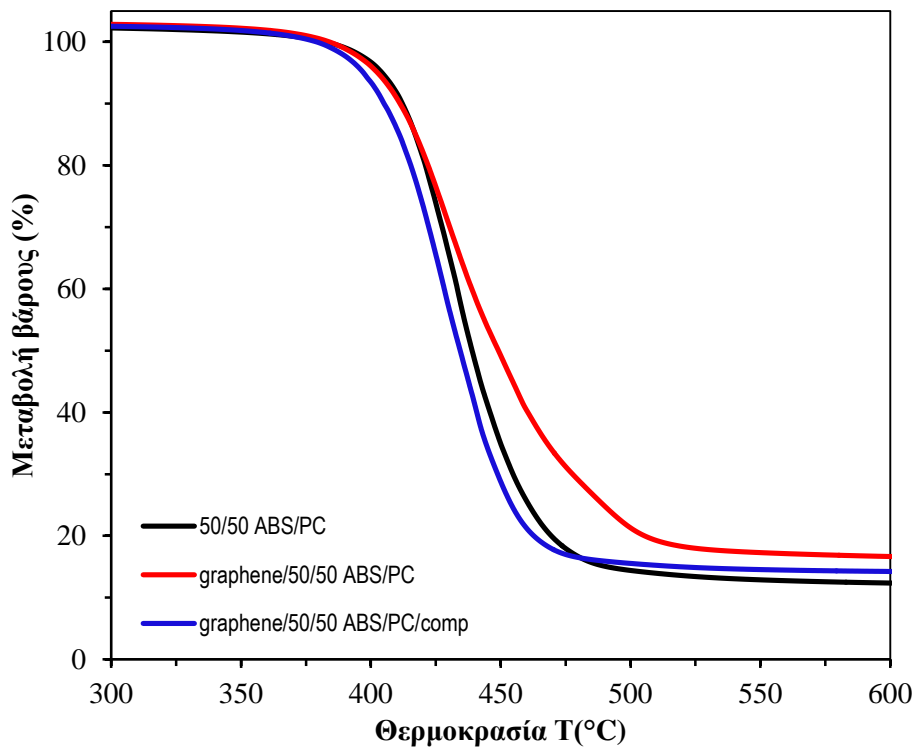
Σχήμα 4.4.3: Διάγραμμα παραγώγου μεταβολής βάρους των μιγμάτων ABS/PC 30/70



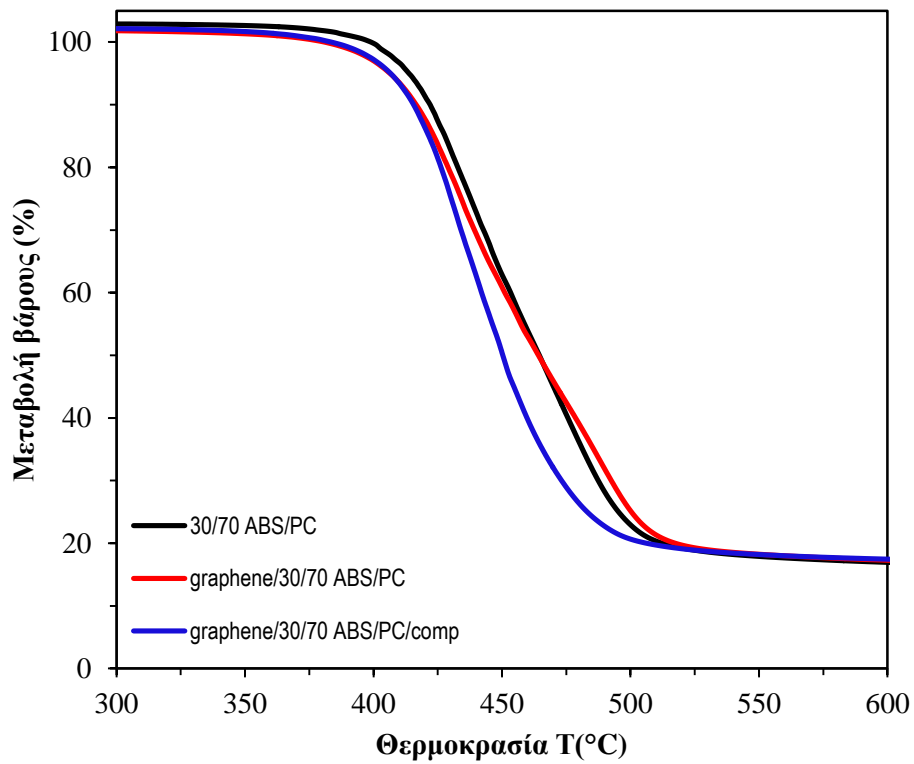
Σχήμα 4.4.4: Διάγραμμα παραγώγου μεταβολής βάρους των μιγμάτων PC



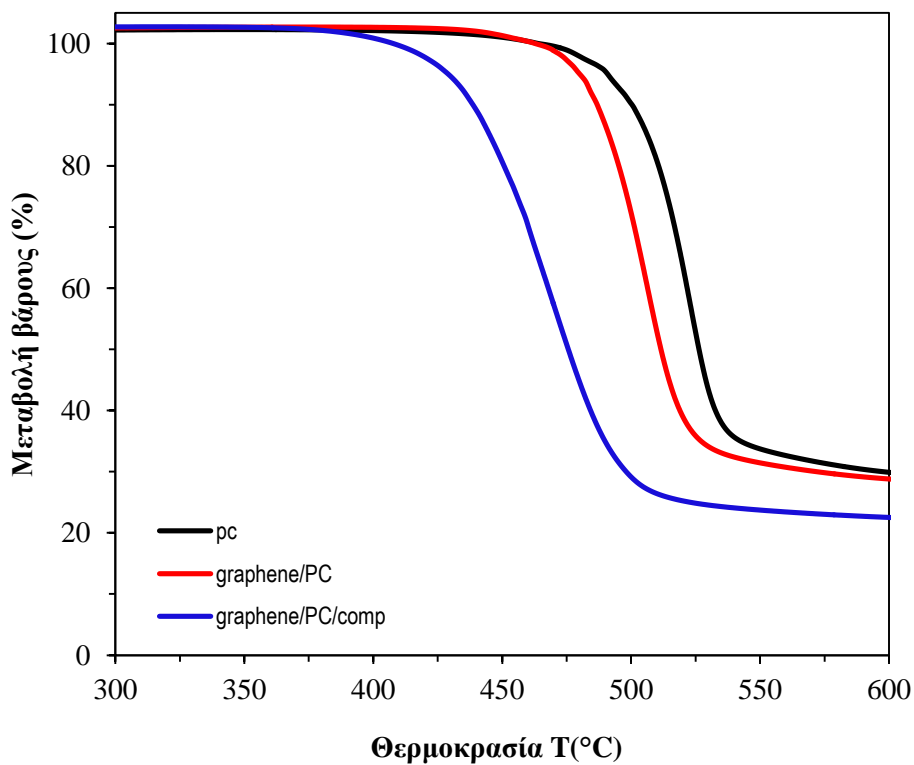
Σχήμα 4.4.5: Διάγραμμα μεταβολής βάρους των μιγμάτων ABS/PC 70/30



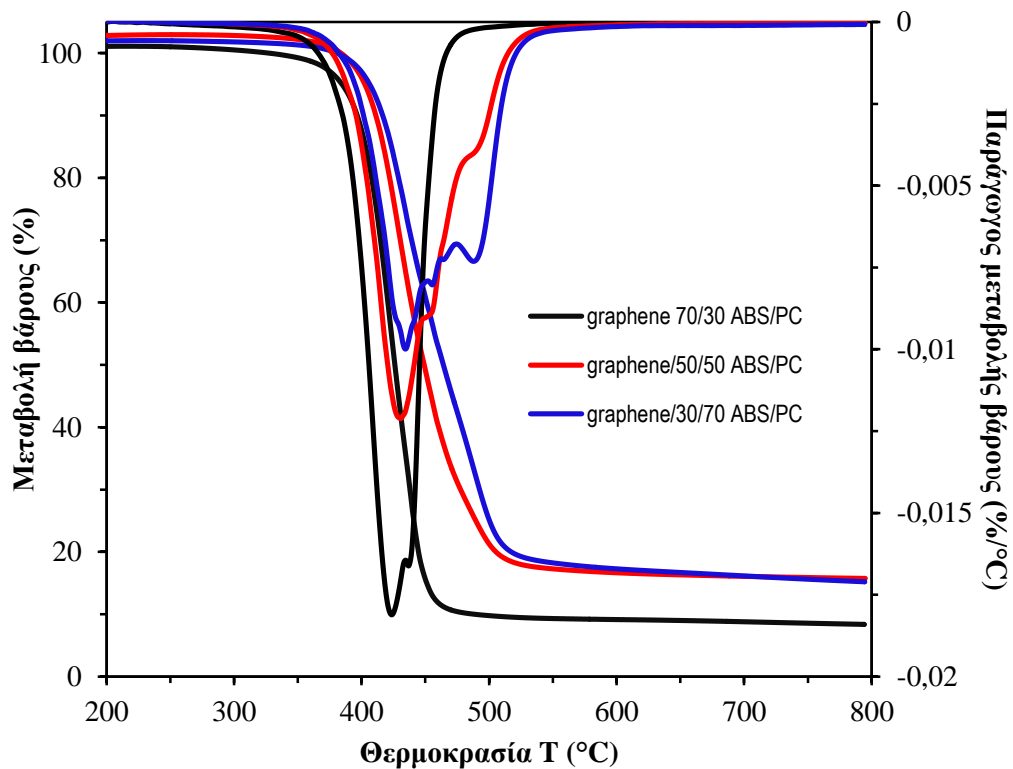
Σχήμα 4.4.6: Διάγραμμα μεταβολής βάρους των μιγμάτων ABS/PC 50/50



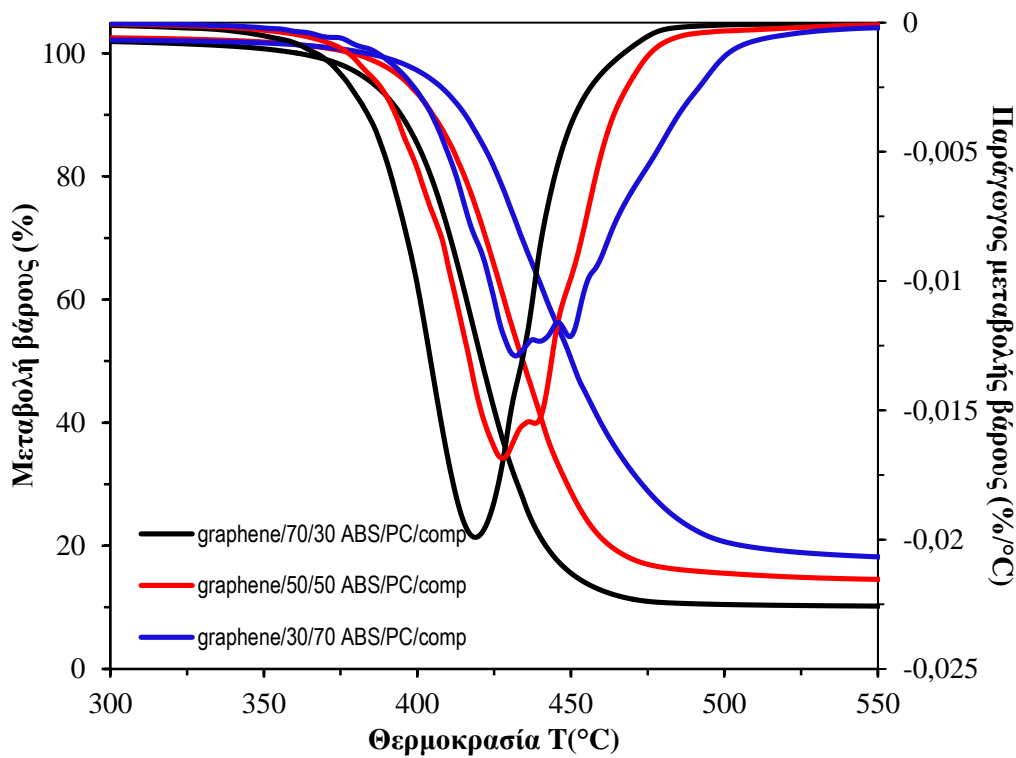
Σχήμα 4.4.7: Διάγραμμα μεταβολής βάρους των μιγμάτων ABS/PC 30/70



Σχήμα 4.4.8: Διάγραμμα μεταβολής βάρους των μιγμάτων PC



Σχήμα 4.4.9: Διάγραμμα μεταβολής βάρους και παραγώγου μεταβολής βάρους των νανοσυνθέτων μιγμάτων ABS/PC με γραφένιο



Σχήμα 4.4.10: Διάγραμμα μεταβολής βάρους και παραγώγου μεταβολής βάρους των συμβατοποιημένων νανοσυνθέτων μιγμάτων ABS/PC με γραφένιο

4.5 Εφελκυσμός

Η δοκιμή εφελκυσμού των μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους με γραφένιο, έδειξε τα αποτελέσματα που συγκεντρώνονται παρακάτω στον πίνακα 4.5.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.5.1: Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό, μέτρου ελαστικότητας και παραμόρφωσης στη θραύση των μιγμάτων ABS/PC.

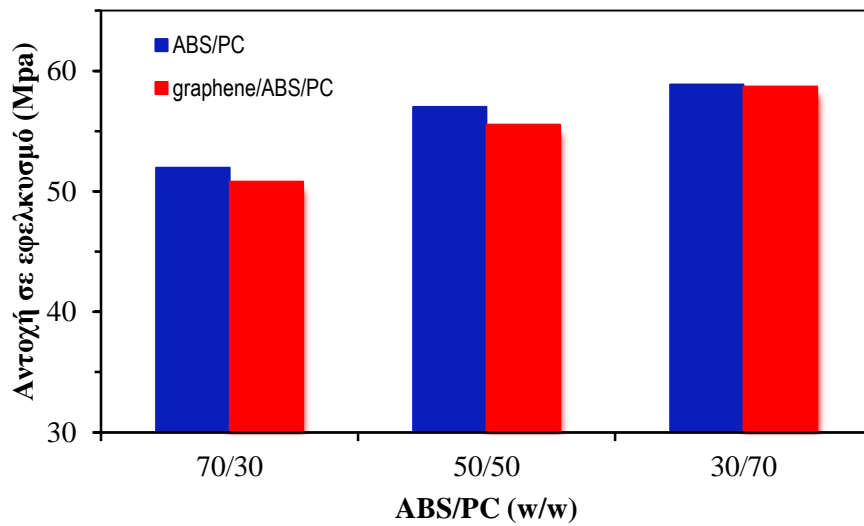
Graphene (phr)	ABS/PC (w/w)		
	70/30	50/50	30/70
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)			
0	51.96±0.62	57.00±0.80	58.87±0.43
2	50.82±0.53	55.54±0.51	58.73±0.80
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)			
0	2181.15±103.40	2358.99±27.36	2113.00±69.16
2	1783.73±168.72	2392.44±70.54	2324.75±121.22
Παραμόρφωση στη θραύση (%)			
0	13.04±1.22	17.04±3.58	64.22±13.30
2	9.94±1.70	40.30±1.43	55.26±12.44

Η αντοχή σε εφελκυσμό των μιγμάτων ABS/PC μειώνεται με την ενσωμάτωση του γραφενίου σε μικρό, ωστόσο, ποσοστό. Ενώ, όσο μεγαλώνει η αναλογία του PC στα μίγματα διαπιστώνεται ότι αυξάνεται και η αντοχή τους σε εφελκυσμό και στην περίπτωση των μιγμάτων αναφοράς και των νανοσυνθέτων μιγμάτων.

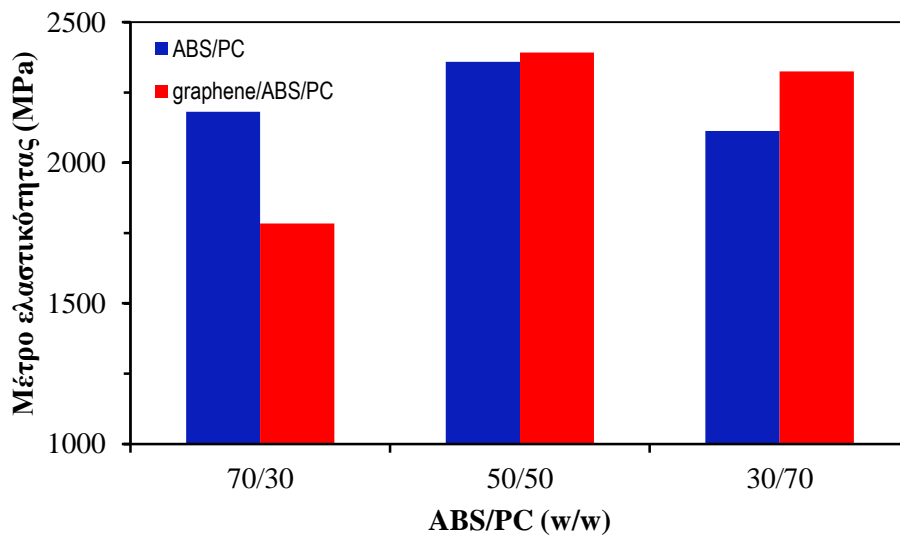
Το μέτρο ελαστικότητας είναι μεγαλύτερο, όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα, στα μίγματα ABS/PC 50/50. Το γραφένιο αυξάνει ελαφρά το μέτρο ελαστικότητας στα πλούσια σε PC μίγματα, ενώ στο νανοςύνθετο 70/30 δείχνει να το μειώνει αισθητά.

Η παραμόρφωση στη θραύση, επίσης, αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του PC στα μίγματα, με το μίγμα 30/70 να παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με τα υπόλοιπα. Εντούτοις, η επίδραση του γραφενίου δεν έχει ξεκάθαρο αποτέλεσμα, διότι επιφέρει μικρή μείωση της παραμόρφωσης στα νανοςύνθετα 70/30 και 30//70, ενώ στο μίγμα 50/50 φαίνεται να την αυξάνει σημαντικά.

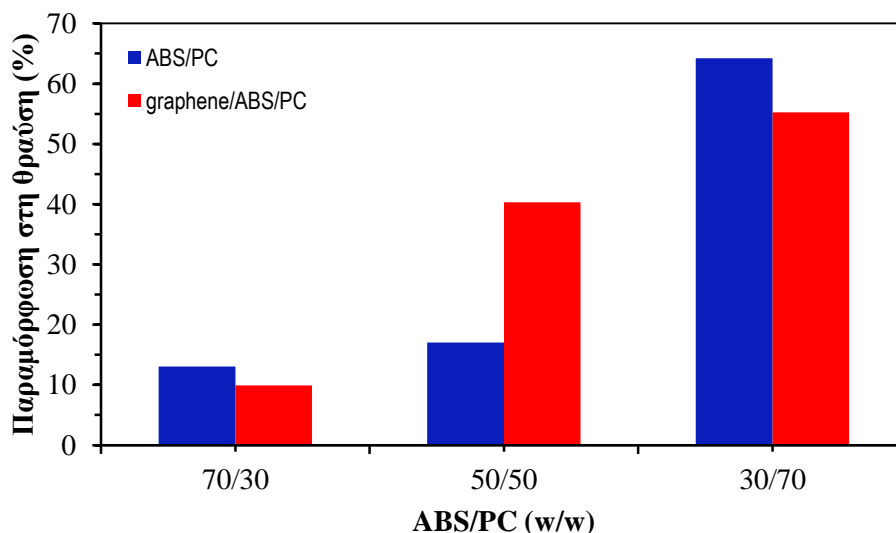
Στην συνέχεια, ακολουθούν τα αντίστοιχα ιστογράμματα των μιγμάτων ABS/PC, από όπου διαπιστώνεται ότι η επίδραση του γραφενίου στην αντοχή σε εφελκυσμό είναι πολύ μικρή. Ωστόσο, στο μέτρο ελαστικότητας και στην παραμόρφωση στη θραύση όπου παρουσιάστηκαν σημαντικότερες μεταβολές στα νανοςύνθετα, δεν έχει ξεκάθαρη επιρροή η παρουσία του γραφενίου όπως αναλύθηκε και παραπάνω εξετάζοντας τον πίνακα 4.5.1.



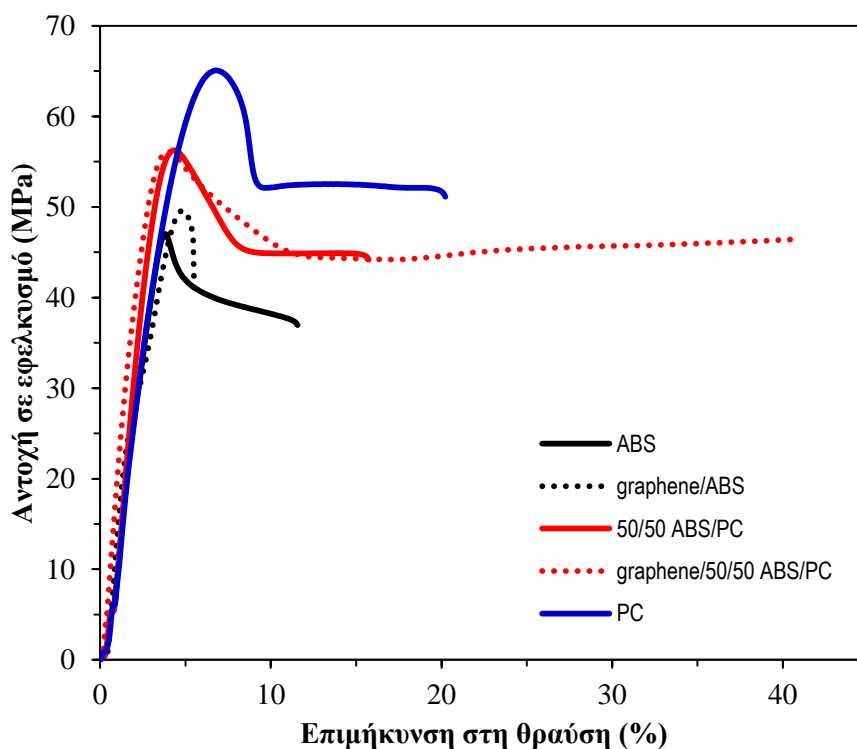
Σχήμα 4.5.1: Ιστόγραμμα αντοχής σε εφελκυσμό των μιγμάτων ABS/PC και των μιγμάτων ενισχυμένων με γραφένιο



Σχήμα 4.5.2: Ιστόγραμμα μέτρου ελαστικότητας των μιγμάτων ABS/PC και των μιγμάτων ενισχυμένων με γραφένιο



Σχήμα 4.5.3: Ιστόγραμμα παραμόρφωσης στη θραύση των μιγμάτων ABS/PP και των μιγμάτων ενισχυμένων με γραφένιο



Σχήμα 4.5.4: Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης ABS, 50/50 ABS/PC, PC και των νανοσυνθέτων ABS και 50/50 ABS/PC με γραφένιο.

Από το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης των μιγμάτων ABS/PC (σχήμα 4.5.4) προκύπτει ότι έχουν πολύ κοντινές τιμές στο μέτρο ελαστικότητάς τους. Παραπλήσιες είναι και οι τιμές της τάσης θραύσης των μιγμάτων 50/50 ABS/PC και ABS με τα αντίστοιχα νανοσύνθετα μίγματά τους με γραφένιο. Το όριο διαρροής του ABS είναι μικρότερο από εκείνο του μίγματος 50/50 ABS/PC, ενώ το μεγαλύτερο σημείο διαρροής έχει το PC. Μετά τον σχηματισμό λαιμού, που παρατηρείται σε όλα τα μίγματα, όλα τα δοκίμια εκτός του νανοσύνθετου ABS (graphene/ABS) υφίστανται υπό

σταθερή τάση μια πλαστική παραμόρφωση μέχρι να υποστούν θραύση κατόπιν επιμήκυνσής τους σε ποσοστό περίπου 13, 16, 20 και 40 % για τα δοκίμια ABS, 50/50 ABS/PC, PC και graphene/50/50 ABS/PC αντίστοιχα.

Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα

Η προσθήκη του γραφενίου στα μίγματα ABS/PP δεν δημιούργησε μεγάλες διαφορές στις ροπές στρέψης των κοχλιών και στην πίεση της μήτρας του εκβολέα, εξαιρώντας το μίγμα 70/30, με συνέπεια η επεξεργασιμότητα των μιγμάτων να είναι ικανοποιητική. Σε γενικές γραμμές, ωστόσο, παρατηρήθηκε μία τάση μείωσης στις ροπές των κοχλιών και στην πίεση της μήτρας του συστήματος εκβολής, για τα νανοσύνθετα μίγματα με γραφένιο.

Όσον αφορά την ρεολογική συμπεριφορά των μιγμάτων ABS/PP, διαπιστώθηκε ότι αυξάνοντας την αναλογία του PP στα παρθένα μίγματα αυξάνεται ο δείκτης ροής τήγματος καθώς το ιξώδες μειώνεται. Παρουσία, ωστόσο, του γραφενίου ο δείκτης ροής τήγματος μειώνεται σε όλες τις αναλογίες μιγμάτων, εκτός του καθαρού ABS όπου αυξάνεται ελάχιστα. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι το γραφένιο ίσως να βοηθά στον σχηματισμό πιο συμπαγών δομών με μεγαλύτερη αντίσταση στην ροή και, κατ' επέκταση σε μικρότερες τιμές δείκτη ροής τήγματος των αντίστοιχων νανοσυνθέτων μιγμάτων. Αυτή η τάση αύξησης του ιξώδους που παρατηρείται στα νανοσύνθετα μίγματα πολυμερών, ενδεχομένως μπορεί να εξηγηθεί από την παρεμπόδιση της κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων από τα νανοσωματίδια γραφενίου και από την ανάπτυξη διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών τους σε σύγκριση με τα μη ενισχυμένα μίγματα ABS/PP.

Η εξέταση των δοκιμών ABS/PP με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η συνεχής φάση αφορά το PP και η διεσπαρμένη το ABS ακόμα και όταν εκείνο βρίσκεται σε υψηλότερη αναλογία στο μίγμα, συμπεριφορά που συνδέεται με τη ρεολογική συμπεριφορά τους. Επιπρόσθετα, διαπιστώθηκε ότι η δομή των νανοσυνθέτων με γραφένιο είναι περισσότερο φολιδωτή από εκείνη των αντίστοιχων σκέτων μιγμάτων. Τα σωματίδια του ABS, επίσης, παρουσιάζουν αυξημένο μέγεθος όσο μεγαλώνει η αναλογία του ABS στο νανοσύνθετο μίγμα. Ομοίως, το μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων της φάσης του ABS είναι μεγαλύτερο στα νανοσύνθετα με γραφένιο από εκείνο στα μη ενισχυμένα μίγματα. Ωστόσο, η παρουσία του γραφενίου δεν έγινε ξεκάθαρα αντιληπτή, γι' αυτό και προτείνεται η περαιτέρω μελέτη των αντίστοιχων δοκιμών με τη βοήθεια του TEM.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, προκύπτει ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του (SAN) δεν υφίσταται ιδιαίτερες μεταβολές με την αύξηση της περιεκτικότητας του PP στα παρθένα μίγματα ABS/PP. Όταν προστίθεται το γραφένιο παρατηρείται μία ελάχιστη τάση μείωσης της θερμοκρασίας αυτής, εκτός του μίγματος 30/70, όπου αυξάνεται ελάχιστα. Επίσης, οι θερμοκρασίες τήξης της φάσης του PP στα μίγματα ABS/PP και των νανοσυνθέτων τους με γραφένιο, δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η παρουσία του γραφενίου δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τις

παραπάνω θερμικές μεταπτώσεις του PP. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξάνεται με την προσθήκη του γραφενίου στα νανοσύνθετα μίγματα, ενώ η σημαντικότερη αύξηση της θερμοκρασίας αυτής, εντοπίζεται στο νανοσύνθετο PP με γραφένιο. Σχετικά με την ενθαλπία τήξης των μιγμάτων ABS/PP παρατηρείται ότι η ενθαλπία τήξης αυξάνεται στο πλούσιο σε ABS μίγμα, ενώ το γραφένιο αυξάνει την ΔH_m του μίγματος 50/50. Η ενθαλπία κρυστάλλωσης είναι μεγαλύτερη στο πλούσιο σε ABS μίγμα, ενώ η προσθήκη του γραφενίου μειώνει την ΔH_c στα αντίστοιχα νανοσύνθετα.

Η θερμοβαρυσμετρική ανάλυση των μιγμάτων ABS/PP έδειξε ότι η θερμοκρασία έναρξης θερμικής αποδόμησης του καθαρού PP είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τα υπόλοιπα μίγματα και, γενικά, η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης των μιγμάτων αυξάνει με αύξηση της περιεκτικότητας σε PP και στα νανοσύνθετα και στα μη ενισχυμένα μίγματα. Η ύπαρξη του γραφενίου, ωστόσο, στα νανοσύνθετα μίγματα προκάλεσε μικρή μείωση στην θερμοκρασία έναρξης των μιγμάτων ABS/PP 50/50 και 70/30, ελάχιστη αύξηση στο μίγμα 30/70, σημαντική μείωση 7 °C στην περίπτωση του νανοσύνθετου ABS και αξιοσημείωτη αύξηση 17 °C στο νανοσύνθετο γραφενίου-PP.

Τα μίγματα περιεκτικότητας 50/50 ενισχυμένα και μη, παρουσίασαν δύο κορυφές όπου η περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών αντιστοιχεί στη θερμική αποδόμηση του ABS και των υψηλών θερμοκρασιών στο PP. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι θερμοκρασίες του μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης της φάσης του PP στα μίγματα ABS/PP 50/50 και 30/70, λαμβάνουν υψηλότερες τιμές από αυτή του καθαρού PP. Η επίδραση του γραφενίου στον μέγιστο ρυθμό αποδόμησης των νανοσυνθέτων μιγμάτων παρουσιάζει διακυμάνσεις από μίγμα σε μίγμα. Εντούτοις, αξιοσημείωτη αύξηση (12.8 °C) καταγράφεται στο νανοσύνθετο γραφενίου-PP. Το υπόλειμμα καύσης τείνει να αυξηθεί παρουσία του γραφενίου στα νανοσύνθετα μίγματα, με την μεγαλύτερη διαφορά να εντοπίζεται στο νανοσύνθετο ABS και στο νανοσύνθετο ABS/PP 50/50.

Συνοψίζοντας, η προσθήκη του γραφενίου προκαλεί σημαντικές αλλαγές μόνο στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου, αυξάνοντας αισθητά τις θερμοκρασίες έναρξης και μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης. Επίσης στα μίγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε PP (50/50 και 70/30 ABS/PP) υπάρχει εμφανής βελτίωση των τιμών της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης που ξεπερνά αυτή του καθαρού PP.

Η δοκιμή σε εφελκυσμό των μιγμάτων ABS/PP, έδειξε ότι τα νανοσύνθετα μίγματα 70/30, 50/50 και 30/70 με γραφένιο δεν παρουσίασαν σημαντικές μεταβολές στην αντοχή τους σε εφελκυσμό. Μόνο τα νανοσύνθετα ABS και PP με γραφένιο παρουσίασαν αύξηση της αντοχής τους με την σημαντικότερη να εντοπίζεται στο πολυπροπυλένιο. Η παρουσία του γραφενίου στα εξεταζόμενα μίγματα βελτιώνει αισθητά το μέτρο ελαστικότητας των αντίστοιχων νανοσυνθέτων. Δηλαδή τα νανοσύνθετα έχουν μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας από τα μη ενισχυμένα, κυρίως, στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου που ξεπερνά τα 600 MPa. Η αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας είναι μεγαλύτερα για το ABS και μικρότερα για το PP. Η παραμόρφωση στη θραύση είναι πολύ μεγάλη για το PP, λίγο μικρότερη είναι εκείνη του ABS, ενώ η παραμόρφωση των μιγμάτων ABS/PP είναι αισθητά χαμηλότερη. Το γραφένιο, εντούτοις, προκαλεί μείωση της παραμόρφωσης στα

νανοσύνθετα μίγματα, με την μεγαλύτερη όμως μείωση να εντοπίζεται στα νανοσύνθετα ABS και PP.

Η μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων που πραγματοποιήθηκε στα μίγματα ABS, ABS/PP 50/50 και PP αλλά και στα αντίστοιχα νανοσύνθετα με γραφένιο, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η διηλεκτρική σταθερά του ABS είναι πολύ μεγαλύτερη του PP. Επιπρόσθετα, η προσθήκη του γραφενίου στα νανοσύνθετα, αυξάνει την τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς, ιδίως στην περίπτωση του PP. Η εφαπτομένη απωλειών των νανουσυνθέτων μιγμάτων που μελετήθηκαν φάνηκε να είναι μικρότερη, εκτός από εκείνη του ABS όπου προκλήθηκε αύξηση της $\tan\delta$. Ωστόσο, σε γενικές γραμμές, η παρουσία του γραφενίου δεν προκάλεσε ιδιαίτερες μεταβολές στην εφαπτομένη απωλειών συναρτήσει της συχνότητας. Τέλος, η αγωγιμότητα του ABS έλαβε μεγαλύτερη τιμή από εκείνη του PP, ενώ το μίγμα 50/50 πήρε ενδιάμεσες τιμές. Σχετικά με την επιρροή του γραφενίου διαπιστώνεται ότι οι τελικές τιμές αγωγιμότητας των νανουσυνθέτων μιγμάτων είναι λίγο μεγαλύτερες από εκείνες των μη ενισχυμένων.

Κατά την εκβολή των νανουσυνθέτων μιγμάτων ABS/PC με γραφένιο δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες μεταβολές στις ροπές στρέψης των κοχλιών του εκβολέα. Ωστόσο, αισθητή διακύμανση παρουσιάστηκε στην πίεση της μήτρας του εκβολέα κατά την επεξεργασία του μίγματος 30/70 ABS/PC με γραφένιο αλλά και του αντίστοιχου νανουσυνθέτου με συμβατοποιητή. Η επιπλέον προσθήκη του συμβατοποιητή ABS-g-MAH δεν επιφέρει αξιοσημείωτες διαφορές στις ροπές στρέψης των κοχλιών. Η γενική, ωστόσο, τάση που ακολούθησαν οι ροπές στρέψης των κοχλιών δεν είναι ξεκάθαρη, καθώς, τα νανοσύνθετα μίγματα με γραφένιο είχαν μειωμένες ροπές συγκριτικά με τα σκέτα, εκτός από τα μίγματα 70/30 και 50/50. Ο συμβατοποιητής, όμως, οδήγησε σε γενική αύξηση των ροπών των νανουσυνθέτων μιγμάτων, κάτι που δεν παρατηρήθηκε, πάραυτα, στο μίγμα με το PC. Όσον αφορά τις πιέσεις, παρατηρήθηκε μία τάση μείωσης στην πίεση της μήτρας στα νανοσύνθετα μίγματα με γραφένιο έναντι των παρθένων μιγμάτων. Ακόμα μεγαλύτερη μείωση στην πίεση παρατηρείται με την επιπλέον προσθήκη του συμβατοποιητή στα νανοσύνθετα συγκριτικά, πάντα, με τα σκέτα.

Κατά την μελέτη των ρεολογικών χαρακτηριστικών των μιγμάτων ABS/PC, διαπιστώθηκε σε γενικές γραμμές μείωση του δείκτη ροής τήγματος (MFI) ή αλλιώς αύξηση του ιξώδους όταν προστίθεται το γραφένιο, εκτός της περίπτωσης του σκέτου ABS. Η περαιτέρω προσθήκη του συμβατοποιητή δεν είχε ξεκάθαρο αποτέλεσμα στα νανοσύνθετα μίγματα ABS/PC με γραφένιο. Σε σχέση με τα παρθένα μίγματα, ο συμβατοποιητής ABS-g-MAH οδήγησε σε μείωση του δείκτη MFI, όπως και το γραφένιο. Συγκρίνοντας, βέβαια, την επιρροή του συμβατοποιητή μόνο στα νανοσύνθετα μίγματα με γραφένιο διαπιστώνεται ότι η τιμή του MFI δεν παρουσίασε συγκεκριμένη τάση αλλά αυξομειωτική συμπεριφορά, οπότε και η συμβατοποίηση στα μίγματα ABS/PC δεν είχε σαφές αποτέλεσμα.

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης των μιγμάτων ABS/PC έδειξε ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του ABS αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας του PC στα μίγματα. Με την προσθήκη του γραφενίου, η θερμοκρασία υαλώδους

μετάπτωσης της φάσης του ABS στα μίγματα 70/30 και 30/70 μειώνεται σε πολύ μικρό, ωστόσο, βαθμό. Για το μίγμα 50/50 η τιμή παραμένει σχεδόν αμετάβλητη. Ο συμβατοποιητής με τη σειρά του δεν οδηγεί σε αξιοσημείωτες μεταβολές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του ABS. Στο νανοσύνθετο, όμως, μίγμα PC με γραφένιο και συμβατοποιητή καταγράφεται η αρκετά μεγαλύτερη τιμή των 111.6°C η οποία και αποδίδεται στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του συμβατοποιητή. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του PC, με την προσθήκη του γραφενίου στα νανοσύνθετα μειώνεται κυρίως στα μίγματα 50/50 και PC. Ενώ ο συμβατοποιητής που μπαίνει στη συνέχεια, οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του PC στα μίγματα 50/50 και 30/70 σε σχέση με τα αντίστοιχα μίγματα αναφοράς. Συγκρίνοντας, επίσης, μόνο τα νανοσύνθετα με γραφένιο η επίδραση του συμβατοποιητή είναι η αύξηση της T_g στο μίγμα 30/70, και η μείωση αυτής στο μίγμα 50/50 και στο καθαρό PC. Τέλος, η επίδραση του γραφενίου μόνο στα συμβατοποιημένα μίγματα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το γραφένιο αυξάνει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του ABS σε σχέση με τα συμβατοποιημένα μίγματα αναφοράς.

Από τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας με την τεχνική TGA διαπιστώνεται ότι η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης των μιγμάτων ABS/PC με την προσθήκη του γραφενίου μειώνεται σημαντικά, με την μεγαλύτερη μείωση να καταγράφεται όταν ταυτόχρονα με το γραφένιο προστίθεται και ο συμβατοποιητής ABS-g-MAH. Η ίδια συμπεριφορά καταγράφεται και για την θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Τα νανοσύνθετα μίγματα με γραφένιο παρουσιάζουν μείωση στη θερμοκρασία αυτή, ειδικά όταν προστίθεται και ο συμβατοποιητής. Σχετικά με το υπόλειμμα καύσης των μιγμάτων ABS/PC, αυξανόμενη της αναλογίας του PC αυξάνει και εκείνο. Η ίδια τάση ακολουθείται, και όταν προστίθεται το γραφένιο με εξαίρεση την περίπτωση του καθαρού PC όπου παρατηρείται μια μικρή μείωση σε αυτό. Μείωση του υπολείμματος, ωστόσο, παρατηρείται στα νανοσύνθετα μίγματα όταν υπάρχει και ο συμβατοποιητής. Εάν εξεταστεί, όμως, η επίδραση του γραφενίου και του συμβατοποιητή σε σχέση με τα αντίστοιχα μίγματα αναφοράς, διαπιστώνεται ότι προκαλείται μικρή αύξηση του υπολείμματος καύσης όλων των μιγμάτων εκτός του καθαρού PC. Ελέγχοντας, τέλος, την επιρροή του γραφενίου μόνο στα συμβατοποιημένα μίγματα προκύπτει ότι το γραφένιο κατά την ενσωμάτωσή του σε αυτά, μειώνει τις θερμοκρασίες έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, ενώ αυξάνει σε μικρό βαθμό το υπόλειμμα σε σχέση με τα συμβατοποιημένα μίγματα χωρίς γραφένιο.

Η δοκιμή σε εφελκυσμό των μιγμάτων ABS/PC, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι όσο αυξάνεται η αναλογία του PC στα μίγματα αυξάνεται και η αντοχή σε εφελκυσμό. Η παρουσία του γραφενίου, επιπλέον, στα νανοσύνθετα μίγματα οδήγησε σε μικρή μείωση της αντοχής τους σε εφελκυσμό. Επίσης παρατηρείται ότι το γραφένιο αυξάνει, το μέτρο ελαστικότητας στα πλούσια σε PC μίγματα, ενώ στο νανοσύνθετο 70/30 δείχνει να το μειώνει αισθητά. Ομοίως, η παραμόρφωση στη θραύση αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του PC στα μίγματα. Ωστόσο, η επίδραση του γραφενίου δεν είναι σαφής, διότι επιφέρει μικρή μείωση της παραμόρφωσης στα νανοσύνθετα 70/30 και 30//70, ενώ στο μίγμα 50/50 φαίνεται να την αυξάνει σημαντικά.

Συνοψίζοντας από τα εξεταζόμενα νανοσύνθετα του γραφενίου με μίγματα του ABS με PP και PC, παρατηρείται ότι η ενσωμάτωση του αυξάνει το ιξώδες των αντίστοιχων συστημάτων και ιδιαίτερα των μιγμάτων με PC. Επίσης κατά τη δοκιμή TGA σε αδρανές περιβάλλον παρατηρείται υποβάθμιση της θερμικής σταθερότητας των μιγμάτων ABS/PC ενώ αναβαθμίζεται αυτή του PP και η επίδραση αυτή μεταφέρεται στα αντίστοιχα μίγματά του με το ABS. Από τα αποτελέσματα της δοκιμής σε εφελκυσμό διαπιστώνεται ότι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων γραφενίου, ενώ δεν επιφέρει αισθητή βελτίωση στα μίγματα ABS/PC, αναβαθμίζει σημαντικά τη συμπεριφορά του PP καθώς και το μέτρο ελαστικότητας όλων των μιγμάτων του με το ABS. Επομένως από τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας διαπιστώνεται ότι οι νανοδομές γραφενίου αποτελούν ένα αποτελεσματικό μέσο ενίσχυσης του PP καθώς και των μιγμάτων του με ABS.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΣΤΑΘΗ

Ημερομηνία Γέννησης: 8 Δεκεμβρίου 1984
Τόπος Γέννησης: Χολαργός Αττικής
Εθνικότητα: Ελληνική
Υπηκοότητα: Ελληνική
Διεύθυνση: Διονυσίου Αρεοπαγίτου 16
Κερατσίνι, Αττική
Κινητό Τηλέφωνο: 693 8793164,694 7282167
E-mail: konstantinastathi@yahoo.gr
Αρ. Μητρώου ΤΕΕ: 121490

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

Ανώτατη: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π.)
2009 - Δίπλωμα Χημικής Μηχανικής
Βαθμός: Λίαν Καλώς (7.24)
Κατεύθυνση : Οργανικές Βιομηχανίες
Θέμα Διπλωματικής Εργασίας: «Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στις ιδιότητες γναθοπροσωπικών ελαστομερών σιλικόνης»
Μεταπτυχιακή: Τελειόφοιτη στο Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και τεχνολογία υλικών» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ

Σεμινάρια - Επιμορφωτικά Προγράμματα - Εκθέσεις: Συμμετοχή στο σεμινάριο : Κατάρτιση μηχανικών στην επίβλεψη τεχνικών έργων, του ΚΕΚ Idea σε συνεργασία με το ΚΕΚ Περγαμηνή, Απρίλιος – Οκτώβριος 2010
Ημερίδα με θέμα : «Υλικά για Ενεργειακές Εφαρμογές» που διοργανώθηκε από την Ακαδημία Αθηνών σε συνεργασία με το ΕΚΠΑ, το Πανεπιστήμιο Πατρών και το ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στις 27 Νοεμβρίου 2009
Σεμινάριο Χημικής Μηχανικής «Σχεδιασμός και βελτιστοποίηση συνεχών φαρμακευτικών διεργασιών» στο ΕΜΠ στις 23/09/2009 από τον Δρ. Δημήτριο Ι. Γερογιώργη του ΜΙΤ

6^ο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, που έγινε στο Συνεδριακό & Εκπαιδευτικό Κέντρο της Atebank στο Καστρί, Αττικής, στις 31/ 05 - 02/ 06/ 2007

Επίσκεψη στην έκθεση «Συσκευασίας» στο εκθεσιακό κέντρο «Expo-Athens 2006», που πραγματοποιήθηκε στις 7-11/ 04/ 2006

Ημερίδα με τίτλο «Αξιοποίηση Αποβλήτων προς Όφελος της Καθημερινότητας του πολίτη», που διεξήχθη στο Holiday Inn στις 23/ 11/ 2003 με την υποστήριξη της Γενικής Γραμματείας Νέας Γενιάς

Ημερίδα με τίτλο «Φυσικό Αέριο, Ενεργειακή Λύση και Προοπτική», που έγινε στο Στάδιο Ειρήνης & Φιλίας, στις 11/ 12/ 2005 υπό την αιγίδα της Γενικής Γραμματείας Νέας Γενιάς

Επίσκεψη σε βιομηχανίες στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών του Ε.Μ.Π.

Επίσκεψη στο ερευνητικό κέντρο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Ξένες Γλώσσες:

Αγγλικά - Άριστα (University of Cambridge Lower Certificate)

Δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά με κριτές:

Stathi K., Tarantili P.A., Polyzois G. "The effect of accelerated ageing on performance properties of addition type silicone biomaterials", Accepted in *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2010; 21(5): 1403-1411

Ανακοινώσεις σε συνέδρια:

Triantou M.I., Stathi K.I., Tarantili P.A., "Rheological and Thermomechanical Properties of Graphene/ABS/PP Nanocomposites", ICPE 2014: XII International Conference on Polymer Engineering, WASET, 26-27 September 2014, London, United Kingdom, International Science Index Vol:8, No:9, Part XII (αναρτημένη ανακοίνωση)

Stathi K.I., Tarantili P.A. «The effect of accelerated ageing on the physicomechanical properties of reinforced polysiloxane elastomers», MoDest 2008, 07/ 09 – 11/ 09 /2008 Liege Belgium (αναρτημένη ανακοίνωση)

Στάθη Κωνσταντίνα, Ταραντίλη Π.Α., Πολυζώης Γ.
«Μελέτη προσθέτων και διεργασιών για την ανάσχεση της
γήρανσης βιοϊατρικών ελαστομερών σιλικόνης». 2^η
Δημερίδα Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών, Αθήνα, 30/ 11 –
01/ 12/ 2007 (προφορική ανακοίνωση)

Stathi K.I. , Tarantili P.A. , Polyzois G. , “ The effect of
accelerated ageing on the color stability of pigmented
maxillofacial silicone elastomers.” 27th Annual Conference
of European Prosthodontic Association, 11 – 13 October
2007, Athens Greece (αναρτημένη ανακοίνωση)

Προϋπηρεσία:

Εκπόνηση πρακτικής άσκησης στην **ΕΛΛΗΝΙΚΑ**
ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Ε. , από τις 07/ 08/ 2006 έως τις 08/ 09/
2006

Υπάλληλος στην εταιρεία ηλεκτρονικού εμπορίου E-
Construction του ομίλου J&P Άβαξ, Ιούλιος 2010 –
Ιανουάριος 2011 στα πλαίσια του σεμιναρίου Κατάρτισης
Μηχανικών στην Επίβλεψη Τεχνικών Έργων

Συνεργασία με τεχνική εταιρεία έχοντας συμμετοχή στην
εκπόνηση Μελετών Περιβαλλοντικών Όρων, Μελετών
Επαγγελματικού Κινδύνου, Μελετών Πυρασφάλειας και
Μελετών Υγρών Αποβλήτων.

Τηλεφωνήτρια στο τμήμα πληροφοριών καταλόγου
εσωτερικού του ΟΤΕ το διάστημα 01/ 08/ 2008 έως 31/ 07/
2009.

Τηλεφωνήτρια στο τμήμα Telemarketing του ΟΤΕ το
διάστημα 04/ 05/ 2004 έως 31/ 12/ 2004.

Εμπειρία προγραμματισμού και χρήσης Η/Υ:

Προγραμματισμός σε FORTRAN για επεξεργασία κι
ανάλυση χημικών και μαθηματικών δεδομένων.

Επεξεργασία και ανάλυση θεμάτων σχετικών με την
επιστήμη της Χημικής Μηχανικής μέσω ειδικών
προγραμμάτων όπως COMSOL MULTIPHYSICS,
PHEMLAB και MATLAB.

Χρήση λογισμικού (εμπορικών πακέτων και εξειδικευμένων
προγραμμάτων) για επιστημονική έρευνα, ανάλυση και
παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Ενδεικτικά αναφέρονται:
MS Office, AutoCAD, Photoshop.

**Ανακοίνωση με δημοσίευση σε συνέδριο που προέκυψε από την
παρούσα πτυχιακή εργασία**

M.I. Triantou, K.I. Stathi, P.A. Tarantili, “Rheological and Thermomechanical Properties of Graphene/ABS/PP Nanocomposites”, ICPE 2014: XII International Conference on Polymer Engineering, WASET, 26-27 September 2014, London, United Kingdom (Αναρτημένη ανακοίνωση)

Rheological and Thermomechanical Properties of Graphene/ABS/PP Nanocomposites

Marianna I. Triantou, Konstantina I. Stathi, Petroula A. Tarantili

Abstract—In the present study, the incorporation of graphene into blends of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer with polypropylene (ABS/PP) was investigated focusing on the improvement of their thermomechanical characteristics and the effect on their rheological behavior. The blends were prepared by melt mixing in a twin-screw extruder and were characterized by measuring the MFI as well as by performing DSC, TGA and mechanical tests. The addition of graphene to ABS/PP blends tends to increase their melt viscosity, due to the confinement of polymer chains motion. Also, graphene causes an increment of the crystallization temperature (T_c), especially in blends with higher PP content, because of the reduction of surface energy of PP nucleation, which is a consequence of the attachment of PP chains to the surface of graphene through the intermolecular CH- π interaction. Moreover, the above nanofiller improves the thermal stability of PP and increases the residue of thermal degradation at all the investigated compositions of blends, due to the thermal isolation effect and the mass transport barrier effect. Regarding the mechanical properties, the addition of graphene improves the elastic modulus, because of its intrinsic mechanical characteristics and its rigidity, and this effect is particularly strong in the case of pure PP.

Keywords—Acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer, blends, graphene, polypropylene.

I. INTRODUCTION

AMONG the polyolefins, isotactic polypropylene (PP) is one of the most useful and versatile polymers, suitable for a wide range of applications [1]. PP has poor impact strength and high molding shrinkage, but it is lightweight and it has high elongation, as well as, good chemical resistance, high heat distortion temperature, good processability and economic merits. On the contrary, acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) terpolymer shows poor elongation accompanied with high impact strength [2]-[4]. Therefore, blending of PP with ABS would be desirable to achieve higher impact strength without sacrificing important properties of PP, which would significantly increase its scope of applications [1], [2].

Markin and Williams [5] investigated the morphology and the mechanical properties of ABS/PP blends. Gupta et al. [6] studied the effect of blending ratio, shear stress and shear rate on flow properties, melt viscosity and melt elasticity of PP/ABS and PP/ABS/LDPE (low-density polyethylene)

blends. In addition, they correlated the structure and morphology with the mechanical properties of PP/ABS and PP/ABS/LDPE blends [7]. Shu et al. [8] studied the formation of β -PP in the PP/ABS blends and the effects of phase composition and thermal conditions on the β -PP formation in the PP/ABS blends, whereas Wang et al. [9] studied the effect of ABS on the β -nucleation of PP as well as on the crystallization and melting behavior of β -PP/ABS blends.

In order to improve the compatibility between the two polymers, Frounchi and Burford [10] prepared 80/20 and 20/80 PP/ABS blends modified with 5 wt% styrene-butadiene-styrene (SBS), styrene-isoprene-styrene (SIS), styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) and maleated functionalized SEBS (SEBS-g-MAH). Also, Arroyo et al. [11] added 0-10 wt% SBS into 75/25, 50/50 and 25/75 PP/ABS blends, in order to test it as a compatibilizer. The above authors observed a more uniform morphology, as well as an increase of toughness (elongation and impact strength).

Lee et al. [12] added SEBS and SEBS-g-MAH in PP/ABS 70/30 w/w blends. They recorded an improvement of impact strength with minimal tensile strength loss and a smaller droplet size by the addition of SEBS-g-MAH and they concluded that MAH plays an important role as impact modifier and compatibilizer, possibly because of the generation of dipolar interactions with polar group in ABS. In a previous study [3], the same research team had incorporated polypropylene grafted maleic anhydride (PP-g-MAH) in PP/ABS 70/30 w/w blends and observed an increase in impact, tensile and flexural strength with the addition of 3 phr PP-g-MAH. At this amount, the droplet size of the ABS phase in ABS/PP blends shows the minimum value whereas the complex viscosity gained the highest value. The decrease in droplet size suggests an increase of compatibility between the PP and ABS, since the decrease of the droplet size in polymer blend is related with the decrease of the interfacial tension between the two polymers. Earlier [13], they had investigated the addition of PP grafted styrene-acrylonitrile copolymer (PP-g-SAN) in PP/ABS blends and they had reported an increase in tensile strength for the whole composition range, when PP-g-SAN is added at 3 phr, as well as an increase of flexural and impact strength in PP-rich compositions.

Patel et al. [14] used PP-g-2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA) as a compatibilizer for PP/ABS blends and observed better homogeneity and finer distribution of the dispersed phase and an improvement in the mechanical properties, particularly in PP-rich blends. A concentration of compatibilizer of 2.5 phr was found to be critical for the improvement of mechanical properties. In a previous work [2],

M. I. Triantou and K. I. Stathi are with the National Technical University of Athens, Zographou, 15780 Greece (e-mail: mtriantou@teemail.gr, konstantinastathi@yahoo.gr).

P. A. Tarantili is with the National Technical University of Athens, Zographou, 15780 Greece (phone: +30 2107723289; fax: +30 2107723163; e-mail: taran@chemeng.ntua.gr).

they had incorporated PP-g-acrylic acid in PP/ABS blends. The use of PP-g-acrylic acid brings about an improvement in the Izod impact strength, tensile strength and tensile modulus of PP/ABS blends. A 5% concentration of compatibilizer is the optimum for the improvement in these properties. Furthermore, the compatibilization of blends results in a smaller size distribution of the dispersed phase (ABS) in PP-rich blends.

It has been reported that organoclays can contribute to compatibility of blends of immiscible polymers, acting as linkages between the two phases by embedding in both of them and, hence, improve their properties [15]-[17]. Sung et al. [18] observed that in 70/30 ABS/PP nanocomposite, the clay is mostly located in the ABS matrix because of its good affinity with ABS. Also, the size of the PP droplet is decreased with clay content, for concentrations up to 4 phr. The morphology of the dispersed PP phase changes from droplet to droplet/elongated with the increase of clay's content. This change is attributed to the location of clay in the continuous phase of ABS which causes increase of viscosity of ABS phase and decrease of the viscosity ratio of the PP and the continuous phase of ABS.

The combined action of compatibilizer (PP-g-MAH) and organoclay was studied by Xiang-fang et al. [4], who observed that PP-g-MAH not only improves the compatibility of PP/ABS, but also promotes the dispersion of nanoparticles in the continuous phase of PP and dispersed phase of ABS. In addition, nanoparticles can reduce the rate of crystallization and increase the degree of crystallinity, because of their similar polarity with the polymeric matrix.

Recently, conductive composites gained a wide attention in the scientific and in the industrial community because of the possibility of exploiting their unique properties in various applications, as electromagnetic interference shielding, electrostatic dissipation and gas sensors. Among all the conductive fillers, namely, carbon black or carbon fibers, carbon nanotubes (CNTs) were found to be more promising because of their unique electrical properties with high aspect ratio [19]. Khare et al. [20] studied the effect of compatibilizer (PP-g-MAH and styrene MA) and modifier on morphology and electrical conductivity of 45/55 PP/ABS blends containing multiwall carbon nanotube (MWNT). In a previous study [21], they showed that MWNT can act like a compatibilizer resulting in refinement in the morphology, whether I particulate dispersion or co-continuous structure. Lower electrical percolation threshold was observed in continuous 45/55 blends. Moreover, the melt viscosity of blends constituents was observed to play an important role on controlling the dispersion of MWNT in a specific phase.

The latest family of nanomaterials proposed as additives for improvement polymer property balances are based on graphene. Graphite is found naturally in the form of flakes, which are composed of layers less than 100 nm thick. Each layer is divided in aggregates of graphene sheets with about 1-2 nm thick. The spacing of the aggregates is between 7 and 16 Å and the distance between the sheets is 3.35 Å. Graphene sheets are bound by Van der Waals forces and each sheet is

composed of hybridized sp^2 carbon atoms in a hexagonal structure [22], [23]. The in-plane covalent bonds between the carbon atoms of graphene sheets are much stronger with respect to the weak bonds between the carbon atoms of adjacent graphene sheets [24]. Graphene is considered preferential over some conventional fillers, exhibiting lower fabricating cost in comparison with carbon nanotubes (CNTs) and being more environmentally friendly compared to the modified organo-montmorillonite (OMMT) [25]. It presents a combination of high thermal, mechanical, electrical and optical properties, as well as a high aspect ratio [26]-[29]. These properties make graphene suitable for developing conductive nanocomposites, which could be useful in electronic circuits, sensors and actuators [26], [30]. Graphene has already been showing promise for applications, such as transistors, transparent electrodes, liquid crystal devices, ultra-capacitors and ultra-tough paper [31], as well as batteries, hydrogen storage systems, solar cells and spintronics [32].

The incorporation of such materials in polymeric matrices produces nanocomposites with improved properties [23]. For example, Heo et al. [33] used graphene, functionalized with octadecylamine, in ABS matrix and observed great improvement of its thermomechanical properties.

The addition of graphene in PP matrix has already been studied by several authors. In order to prepare graphene/PP nanocomposites, in situ polymerization [25], [30], [34], [35], solution blending [36] and melt mixing [32], [37]-[39] have been used.

However, the effect of incorporation of graphene in pure ABS or PP has been studied; its effect on the morphology and properties of ABS/PP blends has not been studied yet. Therefore, the aim of the present research is to focus on how graphene affects the rheological behavior and thermomechanical characteristics of ABS/PP blends.

II. EXPERIMENTAL

A. Materials

The terpolymer poly(acrylonitrile – butadiene – styrene) (ABS), was supplied by BASF, under the trade name Terluran[®] GP-35, whereas the polypropylene (Ecolen[®] HZ40P) was donated by Hellenic Petroleum SA. Graphene with the trade name GRAFEN[®]-iGP2, supplied by Grafen Chemical Industries Co., was incorporated as reinforcing nanofiller into ABS/PP blends, at a concentration of 2 phr.

B. Preparation of Nanocomposites

ABS/PP blends with compositions: 100/0, 70/30, 50/50, 30/70 and 0/100 (w/w) were prepared by melt mixing, in a co-rotating twin-screw extruder, with L/D=25 and 16 mm diameter (Haake PTW 16). The rotational speed of screws was 200 rpm. The extruder was heated at five zones along the cylinder and the die. The temperature profiles of the barrel from the hopper to the die were 190-195-195-200-200-205°C for ABS, 180-180-185-185-190-190°C for PP and 190-190-195-195-200-200°C for ABS/PP blends. All materials were dried before processing, in order to prevent hydrolytical

degradation. After melt mixing, the obtained material in the form of continuous strands was granulated using a Brabender knife pelletizer.

C. Characterization

The Melt Flow Index (MFI) measurements were carried out according to ASTM D 1238 specification, in a Kayeness Co. model 4004 capillary rheometer at 230°C with 2.16 kg load.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements were run in a Mettler Toledo model DSC 1 differential scanning calorimeter. 8–10 mg from each sample were heated from 30 to 200°C to erase previous thermal history and then cooled to 30°C and heated again to 200°C at a rate of 10°C/min under nitrogen flow.

The structural crystallinity of PP and its blends was evaluated in a Siemens 5000 apparatus X-ray diffractometer (40kV, 30mA) using CuK α irradiation with a wavelength of $\lambda=0.154$ nm. The diffractograms were scanned in the 2θ range from 2-40° with rate of 0.02 °/sec. Samples for X-ray analysis were obtained from compression molded plaques.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed in a Mettler Toledo (TGA-DTA model) thermal gravimetric analyzer. The tests were run with samples of 8-10 mg from 25 to 600°C, at a heating rate of 10°C/min, in nitrogen atmosphere.

Mechanical property testing of injection molded tensile specimens was carried out according to ASTM D 638, in an Instron tensometer (4466 model), operating at grip separation speed of 50 mm/min. Injection moulding was performed with an ARBURG 221 K ALLROUNDER machine. The mould was a two-cavity system capable of producing dump-bell specimens with the appropriate dimensions. For ABS, the temperature profile was: 260-260-260-260-265°C, with 1000 and 1150 bar injection pressures and 500 bar back pressure. For all the other ABS/PP blends, the temperature profile was: 190-190-190-195-195°C, with 1400 and 1350 bar injection pressures and 600 bar back pressure.

III. RESULTS AND DISCUSSION

From the data presented in Table I, it can be observed that ABS exhibits a significantly lower melt flow index (MFI) as a result of its higher melt viscosity in comparison with PP. The ABS/PP blends present melt behavior closer to that of PP. Moreover, the melt viscosity of ABS/PP blend is decreased slightly with increasing PP content.

TABLE I
MELT FLOW INDEX VALUES OF ABS/PP BLENDS

Graphene (phr)	MFI (g/10 min)				
	ABS/PP (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	0.88	8.90	11.54	11.71	13.62
	± 0.06	± 0.49	± 0.31	± 0.25	± 0.47
2	1.12	7.35	10.14	10.97	12.74
	± 0.06	± 0.43	± 0.25	± 0.25	± 0.58

The incorporation of graphene into ABS/PP blends results in a slight decrease of their melt flow index, compared to that

of no reinforced blends at all the examined compositions, except that of neat ABS. This decrease in flow index is a result of the increase of the system's viscosity. This effect can be attributed to the confinement of the polymer chains mobility caused by graphene nanosheets.

The ABS/PP blend consists of the following three phases; polybutadiene (PB), styrene-acrylonitrile (SAN) copolymer phase and polypropylene (PP). However, only the glass transition temperature (T_g) of styrene-acrylonitrile phase was determined by differential scanning calorimetry. The composition of ABS/PP blend, as well as the incorporation of graphene, does not seem to have any significant effect on the glass transition temperature (T_g) of SAN phase as it can be seen from the results in Table II. This might be reasonable, because of the poor miscibility between the two polymers and the lack of interactions between graphene and polymeric chains. A strong interfacial bonding could hinder the mobility of polymeric chains as well as their vibrational motion through T_g region more effectively [40]. In order to increase the affinity between filler and polymers, Heo et al. [33] functionalized graphene by octadecylamine and observed an increase of glass transition temperature (T_g) of ABS with increasing filler content from 0 to 1 wt%. The interpretation of this effect was a corresponding increase in crosslink density, as well as the restriction of the segmental relaxation of chain segments near graphene sheets. Further increase of graphene concentration leads to a decrease of T_g , due to the graphene's agglomeration.

TABLE II
THERMAL TRANSITIONS OF ABS/PP BLENDS

Graphene (phr)	ABS/PP (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
T_g (°C)					
0	105.0	105.4	105.4	104.9	-
	± 0.09	± 0.70	± 0.88	± 0.48	-
2	104.4	104.4	105.3	105.5	-
	± 0.01	± 0.71	± 0.61	± 0.41	-
T_m (°C)					
0	-	164.0	163.3	163.5	164.6
	-	± 0.71	± 0.28	± 0.39	± 1.13
2	-	163.5	164.3	164.3	164.8
	-	± 0.34	± 0.11	± 0.67	± 0.38
T_c (°C)					
0	-	116.5	117.1	116.5	113.8
	-	± 0.20	± 0.24	± 0.70	± 1.34
2	-	118.3	119.8	121.6	125.2
	-	± 0.09	± 0.82	± 0.49	± 0.54
ΔH_m (J/g)					
0	-	32.14	45.95	64.03	93.48
	-	± 1.44	± 0.65	± 0.70	± 1.02
2	-	31.26	47.54	61.95	93.35
	-	± 0.58	± 0.82	± 1.75	± 1.97
ΔH_c (J/g)					
0	-	34.42	47.81	65.72	95.40
	-	± 1.14	± 1.33	± 0.81	± 1.00
2	-	29.20	47.97	62.41	91.92
	-	± 0.81	± 0.17	± 1.87	± 1.28

Furthermore, as it can be seen from Table II, the melting temperature (T_m) of ABS/PP blends is not affected by its composition or by the addition of graphene nanosheets. The

melting enthalpy (ΔH_m) increases with increasing PP loadings in ABS/PP blend. The addition of graphene in ABS/PP blends does not essentially influence the melting enthalpy.

Moreover, from the results of the above table it is observed that the crystallization temperature (T_c) of ABS/PP blend is slightly higher than that of pure PP. The incorporation of graphene to ABS/PP blends shifts their crystallization temperature to higher values. This increase is more intense as the PP content in the ABS/PP blend increases, which suggests that graphene platelets promote the crystallization of PP by acting as nucleating agents. The isotactic PP (iPP) chains may be attached to the surfaces of the carbon nanofiller through the intermolecular CH- π interaction between iPP and the carbon filler; as a result, the surface energy of iPP nucleation can be reduced and, thus, iPP crystallizes at higher temperatures during non-isothermal crystallization [41]. The crystallization enthalpy (ΔH_c) of ABS/PP blends increases with increasing the amount of PP and tends to be reduced in the graphene/ABS/PP nanocomposites (Table II).

According to An et al. [37] and Milani et al. [22], [34], the melting transition temperature (T_m) and crystallinity remain intact, the melting endothermic peak area (ΔH_m) and crystallization exothermic peak area (ΔH_c) decrease, whereas the crystallization temperature (T_c) is increased with the increment of graphene content in PP. Polschikov et al. [30] showed that this effect is stronger in the case of composites containing sonicated graphene nanoplatelets, due to the larger specific surface area of ultrasonically treated particles inside the composite. However, Achaby et al. [32] observed an increase in the crystallization temperature, but also an increase of crystallinity, crystallization enthalpy and melting temperature of PP, by adding graphene nanosheets. Song et al. [38] recorded an increase of the crystallization peak temperature and the crystallinity of PP, gradually with increasing the concentration of PP-coated graphene. Thereby, they considered that graphene can also act as seeds to induce the crystallization of PP.

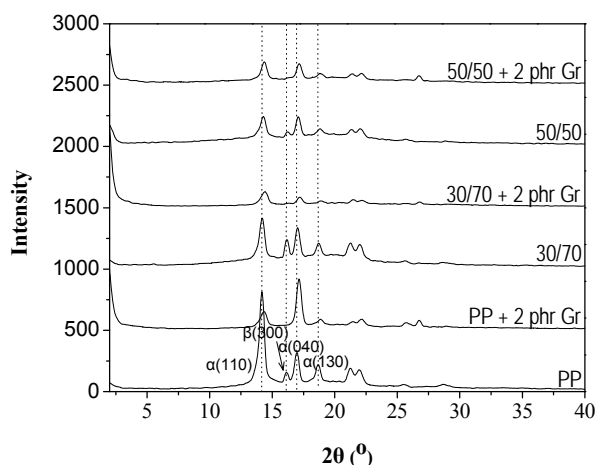


Fig. 1 XRD patterns of PP, 30/70 and 50/50 w/w ABS/PP blends and their graphene nanocomposites

Furthermore, the effect of graphene's addition to the β -

phase of PP in ABS/PP blends was examined by XRD analysis (Fig. 1). PP and its blends present peaks at diffraction angles 2θ of 14° , 16.8° , 18.6° , 21.2° and 21.9° corresponding to the 110, 040, 130, 111 and the 131 and 040 lattice planes respectively of α -PP [8]. Moreover, the pure PP and PP-rich blends with ABS present a peak at $2\theta=16.2^\circ$, which corresponds to the 300 lattice plane of β -crystals. The intensity of peak corresponding to β -PP of 30/70 ABS/PP blends is higher than that of neat PP and 50/50 w/w ABS/PP blend. The incorporation of graphene in PP and ABS/PP blends induces changes in their crystal conformation, resulting in the complete disappearance of the β -crystal form, which leads to α -PP. Similar observations were reported by Achaby *et al.* [32].

Also, a more detailed examination of the diagram can reveal a weak peak at about 26.5° in graphene/ABS/PP nanocomposites, characteristic of the spacing between graphene layers, corresponding to the 002 plane [22]. This peak can be attributed to the small extent of restacking of graphene nanosheets during melt mixing, because of Van der Waals interactions between adjacent sheets.

As it can be seen from Table III, PP exhibits superior thermal stability characteristics than ABS. The thermal degradation mechanism of their blends takes place in two stages. The first corresponds to the thermal degradation of ABS phase, whereas the second to that of PP phase. The addition of graphene into the investigated systems does not seem to affect their thermal degradation mechanism (Fig. 2).

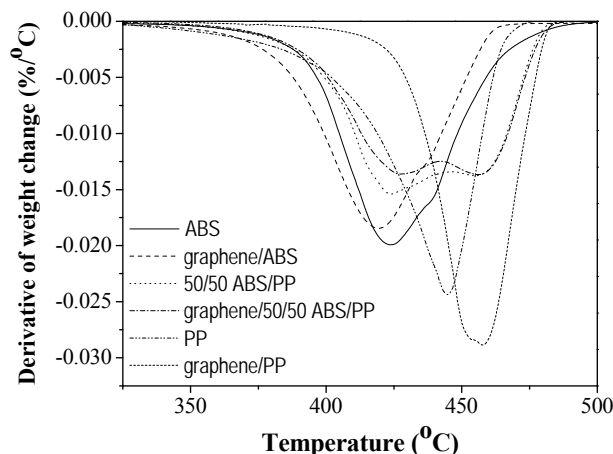


Fig. 2 Derivative of weight change versus temperature of ABS/PP blends and their nanocomposites with graphene

ABS/PP blends at 70/30 and 50/50 w/w present similar values of onset degradation temperature (T_{onset}) with that of pure ABS. The addition of graphene nanosheets into the ABS matrix causes reduction of its T_{onset} , whereas it increases the T_{onset} of pure PP. In ABS/PP blends, the incorporation of graphene does not have any significant effect on this characteristic temperature.

The 30/70 w/w ABS/PP blends present the higher temperature of maximum degradation rate, T_{peak} , being even higher than that of pure PP. The addition of graphene

nanosheets in PP matrix increases the maximum degradation rate temperature (T_{peak}). Achaby et al. [32] found that the addition of graphene nanosheets to PP increases the temperature for 5 and 15 % weight loss, as well as the maximum decomposition temperature. Furthermore, the residue of graphene/ABS/PP nanocomposites is improved in comparison with that of non-reinforced ABS/PP blends.

The addition of fillers into organic polymers can improve their thermal degradation stability because of the thermal isolation effect and the mass transport barrier effect. The graphene sheets hinder the diffusion of volatile decomposition products within the nanocomposites matrix [33].

TABLE III
THERMAL PROPERTIES OF ABS/PP BLENDS

Graphene (phr)	ABS/PP (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
T_{onset} (°C)					
0	401.6 ±1.14	399.8 ±1.54	402.9 ±1.02	412.9 ±0.05	422.4 ±3.39
2	394.6 ±1.53	399.2 ±0.13	401.9 ±0.57	413.9 ±1.04	439.3 ±0.59
T_{peak} (°C)					
0	423.6 ±0.23	424.1 ±1.27	424.2/456.5 ±0.29/±2.10	458.0 ±1.64	445.1 ±3.41
2	420.1 ±1.12	423.9 ±0.76	427.2/455.6 ±0.62/±0.54	457.0 ±1.15	457.9 ±0.31
Residue (%)					
0	1.71 ±0.14	4.02 ±0.82	2.20 ±0.70	3.35 ±0.24	3.21 ±0.67
2	5.43 ±1.66	6.61 ±1.17	6.89 ±0.81	5.28 ±0.31	5.35 ±0.87

According to Table IV, ABS shows higher tensile strength and modulus of elasticity, but lower tensile strain compared to PP. Also, it seems that the tensile strength of ABS/PP blends is closer to that of PP, whereas the tensile strain of ABS/PP blends is much lower compared with that of their components. The Young's modulus decreases as PP concentration increases.

TABLE IV
TENSILE PROPERTIES OF ABS/PP BLENDS

Graphene (phr)	ABS/PP (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
Tensile strength (MPa)					
0	46.77 ±0.22	29.97 ±0.95	35.31 ±0.69	36.53 ±0.67	35.36 ±0.47
2	48.45 ±1.46	29.75 ±1.36	35.53 ±1.40	37.13 ±0.24	40.32 ±0.23
Young's Modulus (MPa)					
0	2105.42 ±70.44	1882.52 ±16.25	1694.24 ±42.38	1730.07 ±64.19	1408.43 ±29.38
2	2429.10 ±49.25	2105.23 ±1.49	2197.91 ±25.69	2012.36 ±59.68	2014.50 ±60.07
Tensile strain at maximum load (%)					
0	13.21 ±3.15	2.65 ±0.05	4.24 ±0.63	8.02 ±1.63	25.15 ±4.04
2	6.45 ±2.07	2.76 ±0.54	3.57 ±0.56	4.86 ±0.35	15.09 ±2.67

The addition of graphene slightly improves the tensile strength of pure ABS, but significantly that of pure PP,

whereas it does not obviously affect the tensile strength of their blends, probably due to the limited miscibility. In addition, it improves the elastic modulus and reduces the tensile strain of ABS/PP blends, at all the investigated compositions and mainly those of pure PP.

The improvement of mechanical properties can be attributed to the large aspect ratio, as well as to the high intrinsic mechanical characteristics and the rigidity of graphene nanosheets.

An increase of tensile strength and Young's modulus and a decrease of the elongation at break of PP by the incorporation of graphene nanosheets, have been reported by Milani et al. [22], An et al. [37] and Achaby et al. [32]. Also, Song et al. [38] observed an increase of tensile strength and Young's modulus of PP nanocomposites containing 1 wt% PP-coated graphene as a filler, due to the homogeneous dispersion of graphene nanosheets and the effective load transfer from the matrix to graphene because of their strong interfacial adhesion. Similar observations have also been reported for ABS reinforced with graphene functionalized by octadecylamine [33].

IV. CONCLUSIONS

The incorporation of graphene into ABS/PP blends significantly improves their tensile elastic modulus, whereas it increases their crystallization temperature and the amount thermal degradation residue. The thermomechanical properties of graphene/ABS/PP nanocomposites could be enhanced by adding the appropriate compatibilizer or by functionalizing the graphene nanosheets.

ACKNOWLEDGMENT

We would like to acknowledge the Bodossaki Foundation for the scholarship to Ms. Triantou PhD.

REFERENCES

- [1] S. N. Maiti, V. Agarwal, A. K. Gupta, "Melt rheological behavior of PP-SAN blend," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 43, pp. 1891-1900, 1991.
- [2] A. C. Patel, R. B. Brahmabhatt, B. D. Sarawade, S. Devi, "Morphological and mechanical properties of PP/ABS blends compatibilized with PP-g-acrylic acid," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, pp. 1731-1741, 2001.
- [3] H. G. Lee, Y.-T. Sung, Y. K. Lee, W. N. Kim, H. G. Yoom, H. S. Lee, "Effects of PP-g-MAH on the mechanical, morphological and rheological properties of polypropylene and poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) Blends," *Macromol. Research*, vol. 17, pp. 417-423, 2009.
- [4] P. Xiang-Fang, P. Jun, X. Xiao-li, T. Lih-Sheng, "Effect of organoclay on the mechanical properties and crystallization behaviors of injection-molded PP/ABS/montmorillonite nanocomposites," *ANTEC*, pp. 1105-1108, 2009.
- [5] C. Markin, H. L. Williams, "Polypropylene/ABS terpolymer blends. mixing and mechanical properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 25, pp. 2451-2466, 1980.
- [6] A. K. Gupta, A. K. Jain, S. N. Maiti, "Studies on binary and ternary blends of polypropylene with ABS and LDPE. I. Melt rheological behavior," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 38, pp. 1699-1717, 1989.
- [7] A. K. Gupta, A. K. Jain, B. K. Ratman, S. N. Maiti, "Studies on binary and ternary blends of polypropylene with ABS and LDPE. II. Impact and tensile properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 39, pp. 515-530, 1990.
- [8] Q. Shu, X. Zou, W. Dai, Z. Fu, "Formation of β -iPP in isotactic polypropylene/acrylonitrile-butadiene-styrene blends: Effect of resin

- type, phase composition, and thermal condition,” *J. Macromol. Sci., Part B: Physics*, vol. 51, pp. 756–766, 2012.
- [9] C. Wang, Z. Zhang, Y. Du, J. Zhang, K. Mai, “Effect of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) on β -nucleation in β -nucleated polypropylene/ABS blends,” *Polym. Bull.*, vol. 69, pp. 847–859, 2012.
- [10] M. Frounchi, R. P. Burford, “State of compatibility in crystalline polypropylene/ABS amorphous terpolymer thermoplastic blends. Effect of styrenic copolymers as compatibilisers,” *Iran. J. Polym. Sci. and Technol.*, vol. 2, pp. 59–68, 1993.
- [11] E. Arroyo, C. Guerrero, V. Gonzalez, “Blends of ABS and iPP,” ANTEC
- [12] Y. K. Lee, J. B. Lee, D. H. Park, W. N. Kim, “Effects of accelerated aging and compatibilizers on the mechanical and morphological properties of polypropylene and poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, pp. 1032–1037, 2013.
- [13] C. K. Kum, Y.-T. Sung, Y. S. Kim, H. G. Lee, W. N. Kim, H.S. Lee, H.G. Yoon, “Effects of compatibilizer on mechanical, morphological, and rheological properties of polypropylene/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends,” *Macromol. Research*, vol. 15, pp. 308–314, 2007.
- [14] A. C. Patel, R. B. Brahmabhatt, S. Devi, “Mechanical properties and morphology of PP/ABS blends compatibilized with PP-g-2-HEMA,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 88, pp. 72–78, 2003.
- [15] Y. Wang, Q. Zhang, Q. Fu, “Compatibilization of immiscible poly(propylene)/polystyrene blends using clay,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 24, issue 3, pp. 231–235, 2003.
- [16] B. Chen, J.R.G. Evans, “Mechanical properties of polymer-blend nanocomposites with organoclays: Polystyrene/ABS and high impact polystyrene/ABS,” *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, vol. 49, issue 6, pp. 443–454, 2011.
- [17] C. C. Ibeh, N. Baker, D. Lamm, S. Wang, D. Weber, J. Oplonitnik, ANTEC conference proceedings 5, pp. 1893–1897, 2005.
- [18] Y. T. Sung, Y. S. Kim, Y. K. Lee, W. N. Kim, H. S. Lee, J. Y. Sung, H. G. Yoon, “Effects of clay on the morphology of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) and polypropylene nanocomposites,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 47, pp. 1671–1677, 2007.
- [19] B. Panda, A. R. Bhattacharyya, A. R. Kulkarni, “Ternary polymer blends of polyamide 6, polypropylene and acrylonitrile-butadiene-styrene: Influence of multi walled carbon nanotubes on phase morphology, electrical conductivity, and crystallization,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 51, pp. 1550–1563, 2011.
- [20] R. A. Khare, A. R. Bhattacharyya, A. R. Kulkarni, “Melt-mixed polypropylene/acrylonitrile-butadiene-styrene blends with multiwall carbon nanotubes: Effect of compatibilizer and modifier on morphology and electrical conductivity,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 120, pp. 2663–2672, 2011.
- [21] R. A. Khare, A. R. Bhattacharyya, A. R. Kulkarni, M. Saroop, A. Biswas, “Influence of multiwall carbon nanotubes on morphology and electrical conductivity of PP/ABS blends,” *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics*, vol. 46, pp. 2286–2295, 2008.
- [22] M. Milani, R. Oujada, N. R. S. Basso, A. P. Graebin, G. B. Galland, “Influence of the graphite type on the synthesis of polypropylene/graphene nanocomposites,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, vol. 50, pp. 3958–3605, 2012.
- [23] C. I. Ferreira, C. Dal Castel, M. A. S. Ovedoc, R. S. Mauler, “Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites,” *Thermochim. Acta*, vol. 553, pp. 40–48, 2013.
- [24] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Mülhaupt, “Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 30, pp. 316–327, 2009.
- [25] S. Zhao, F. Chen, C. Zhao, Y. Huang, J.-Y. Dong, C. C. Han, “Interpenetrating network formation in isotactic polypropylene/graphene composites,” *Polymer*, vol. 54, pp. 3680–3690, 2013.
- [26] G. Gedler, M. Antunes, V. Realinho, J. L. Velasco, “Novel polycarbonate-graphene nanocomposite foams prepared by CO₂ dissolution,” *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 31, 2012.
- [27] G. Gedler, M. Antunes, V. Realinho, J. L. Velasco, “Thermal stability of polycarbonate-graphene nanocomposite foams,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, pp. 1297–1304, 2012.
- [28] P. Song, L. Liu, S. Fu, Y. Yu, C. Jin, Q. Wu, Y. Zhang, Q. Li, “Striking multiple synergies created by combining reduced graphene oxides and carbon nanotubes for polymer nanocomposites,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 12, 2013.
- [29] B. Shen, W. Zhai, M. Tao, D. Lu, W. Zheng, “Chemical functionalization of graphene oxide toward the tailoring of the interface in polymer composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 77, pp. 87–94, 2013.
- [30] S. V. Polschikov, P. M. Nedorezova, A. N. Klyamkina, A. A. Kovalchuk, A. M. Aladyshev, A. N. Shchegolikhin, V. G. Shevchenko, V. E. Muradyan, “Composite materials of graphene nanoplatelets and polypropylene, prepared by in situ polymerization,” *J. Polym. Sci.*, vol. 127, issue 2, pp. 904–911, Jan. 2013.
- [31] H. J. Park, J. Meyer, S. Roth, V. Skákalová, “Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition,” *Carbon*, vol. 48, pp. 1088–1094, 2010.
- [32] M. E. Achaby, F. E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A. K. Quais, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, “Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing,” *Polym. Compos.*, vol. 33, issue 5, pp. 733–744, May 2012.
- [33] C. Heo, H.-G. Moon, C.-S. Yoon, J.-H. Chang, “ABS Nanocomposite films based on functionalized-graphene sheets,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, pp. 4663–4670, 2012.
- [34] M. Milani, D. González, R. Oujada, N. R. S. Basso, M. L. Cerrada, D. Azambuja, G. B. Galland, “Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: synthesis, characterization and fundamental properties,” *Comp. Sci. Technol.*, vol. 84, pp. 1–7, 2013.
- [35] V. G. Shevchenko, S. V. Polschiko, P. M. Nedorezova, A. N. Klyamkina, A. N. Shchegolikhin, A. M. Aladyshev, V. E. Muradyan, “In situ polymerized poly(propylene)/graphene nanoplatelets nanocomposites: Dielectric and microwave properties,” *Polymer*, vol. 53, pp. 5330–5335, 2012.
- [36] J.-Z. Xu, C. Chen, Y. Wang, H. Tang, Z.-M. Li, B. S. Hsiao, “Graphene Nanosheets and Shear Flow Induced crystallization in isotactic polypropylene nanocomposites,” *Macromolecules*, vol. 44, pp. 2808–2818, 2011.
- [37] J.-E. An, G. W. Jeon, Y. G. Jeong, “Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene,” *Fibers Polym.*, vol. 13, no. 4, pp. 507–514, 2012.
- [38] P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang, S. Fu, “Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties,” *Polymer*, vol. 52, pp. 4001–4010, 2011.
- [39] J. Dai, Y. Shen, J.-H. Yang, T. Huang, N. Zhang, Y. Wang, “Crystallization and melting behaviors of polypropylene admixed by graphene and β -phase nucleating agent,” *Colloid Polym. Sci.*, pp. 1–11, 2013.
- [40] J. Ma, Q. Meng, I. Zaman, S. Zhu, A. Michelmoro, N. Kawashima, C. H. Wang, H.-C. Kuan, “Development of polymer composites using modified, high-structural integrity graphene platelets,” *Comp. Sci. Technol.*, vol. 91, pp. 82–90, 2014.
- [41] J.-B. Chen, J.-Z. Xu, H. Pang, G.-J. Zhong, L. Xu, H. Tang, J.-H. Tang, Z.-M. Li, “Crystallization of Isotactic Polypropylene inside Dense Networks of Carbon Nanofillers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, issue 6, 2014.