



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

---

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

**Διπλωματική Εργασία**

---

---

**Επικάλυψη κόκκων πολυπροπυλενίου με γραφένιο για την  
παραγωγή σύνθετων υλικών με τεχνολογίες τήγματος**

---

---

**Παπαδημητρίου Σ. Γεώργιος**

Επίβλεψη: Π.Α. Ταραντίλη

Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2015

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς για την συνεχή καθοδήγησή του και υποστήριξη κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων για την κατασκευή των σύνθετων υλικών τον κ Χρήστο Τράπαλη ερευνητή Α, διευθυντή του εργαστηρίου Νανοσύνθετων και Νανολειτουργικών Υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Πετρούλα Ταραντίλη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ και να διευρύνω τις γνώσεις μου στον τομέα των πολυμερών, και την επίβλεψη της στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Ιδιαίτερος θερμά ευχαριστώ, τις Δρ. Ν. Τοντορόβα και Δρ. Μαριάννα Τριάντου για την ανεκτίμητη βοήθεια τους, την υπομονή τους και τη συνεχή υποστήριξη κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων.

Ευχαριστώ πολύ τον Δρ. Χημικό Μηχανικό Δημήτριο Κορρέ για την βοήθεια του κατά την εκπόνηση των πειραμάτων TGA και DSC, καθώς και την κα Τατιάνα Γιαννακοπούλου για την εκπόνηση των πειραμάτων RAMAN.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου την οικογένεια μου που βρίσκεται συνεχώς δίπλα μου και προσπαθεί να με βοηθήσει σε κάθε κομμάτι της ζωής.

## Περιεχόμενα

Κατάλογος πινάκων .....	10
Κατάλογος εικόνων.....	12
Κατάλογος διαγραμμάτων .....	14
Περίληψη .....	6
Abstract.....	8
I. Θεωρητικό Μέρος .....	18
1.1 Πολυμερή .....	18
1.1.1 Εισαγωγή .....	18
1.1.2 Πολυπροπυλένιο .....	20
1.2 Αανάμειξη πολυμερικών μιγμάτων.....	24
1.2.1 Εισαγωγή .....	24
1.2.2 Μέθοδοι παρασκευής πολυμιγμάτων (σύνθετων υλικών).....	25
1.2.3 Συσκευές και εξοπλισμός ανάμειξης .....	26
1.3 Γραφένιο και άλλες μορφές άνθρακα .....	30
1.3.1 Εισαγωγή .....	30
1.3.2 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα.....	31
1.4 Σύνθεση γραφενίου .....	37
1.4.1 Μηχανική αποφλοΐωση .....	37
1.4.2 Θερμική διάσπαση SiC.....	39
1.4.3 Χημική αποφλοΐωση.....	39
1.4.4 Άλλες μέθοδοι παρασκευής γραφενίου .....	40
1.5 Εφαρμογές του γραφενίου.....	40
1.6 Νανοσύνθετα πολυμερών με γραφένιο .....	41
1.6.1 Μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων πολυμερών με γραφένιο .....	42

1.7 Βιβλιογραφία.....	45
II. Πειραματικό Μέρος .....	47
2.1 Αποφλοιώση γραφίτη (Expansion) .....	47
2.2 Παραγωγή οξειδίου του γραφίτη με την μέθοδο Hummers.....	49
2.3 Επικάλυψη κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη (και εισαγωγή αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα ) .....	53
2.3.1 Κατεργασία με υπερήχους με καθετήρα (probe sonication) .....	54
2.3.2 Κατεργασία υπερήχων σε λουτρό (Bath sonication).....	55
2.3.3 Παραγωγή υλικού συγκέντρωσης 0,5% w/w διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο .....	56
2.3.4 Παραγωγή υλικού συγκέντρωσης 0,25% w/w διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο.....	57
2.3.5 Αν΄άμειξη επικαλυμμένων κόκκων PP σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα .....	57
2.3.6 Κοκκοποιητής (pelletizer) .....	60
2.3.7 Θερμόπρεσα.....	61
2.3.8 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	65
2.3.9 Θερμοβαρυσμετρική Ανάλυση (TGA).....	67
2.3.10 Φασματοσκοπία Raman .....	69
2.3.11 Διαπερατότητα σε οξυγόνο .....	72
2.3.12 Δοκιμή σε Εφελκυσμό.....	74
2.4 Απ΄ ευθείας μορφοποίηση επικαλυμμένων κόκκων με θερμοπρέσα.....	78
2.4.1 Θερμοπρέσα.....	78
2.4.2 Δοκιμή σε Εφελκυσμό.....	79
2.5 Απ΄ ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με πολυπροπυλένιο σε δικόχλιο εκβολέα....	80
2.5.1 Δικόχλιο Σύστημα Εκβολέα .....	80
2.5.3 Χρήση κοκκοποιητή (pelletizer) .....	82

2.5.4	Θερμόπρεσα.....	82
2.5.5	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	84
2.5.6	Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (TGA).....	85
2.5.7	Δοκιμή σε Εφελκυσμό.....	85
2.6	Βιβλιογραφία.....	87
III.	Αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	89
3.1	Δικόχλιο Σύστημα Εκβολής.....	89
3.1.1	Δικόχλιο σύστημα εκβολής για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη .....	89
3.1.2	Δικόχλιο σύστημα εκβολής για απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με πολυπροπυλένιο.....	94
3.1.3	Δικόχλιο σύστημα εκβολής για απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με πολυπροπυλένιο.....	99
3.2	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και εισαγωγή αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα .....	103
3.3	Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA) .....	106
3.3.1	Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA) για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και εισαγωγή σε δικόχλιο σύστημα εκβολής.....	106
3.3.2	Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA) για απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με πολυπροπυλένιο σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα .....	109
3.3.3	Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA) για απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με πολυπροπυλένιο σε εκβολέα .....	111
3.4	Φάσματα Raman του προπυλενίου και των σύνθετων υλικών γραφενίου/προπυλενίου και γραφιτικού οξειδίου/προπυλενίου.....	114
3.5	Διαπερατότητα σε οξυγόνο .....	118
3.5.1	Διαπερατότητα σε οξυγόνο για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και ανάμειξη αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα .....	118

3.6 Δοκιμή εφελκυσμού .....	119
3.6.1 Δοκιμή εφελκυσμού για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και ανάμειξη αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα .....	119
3.6.2 Δοκιμή εφελκυσμού για απ' ευθείας μορφοποίηση στη θερμόπρεσα επικαλυμμένων κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη .....	121
3.6.3 Δοκιμή εφελκυσμού για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής .....	123
3.6.4 Δοκιμή εφελκυσμού για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων πολυπροπυλενίου με οξειδίο του γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής .....	125
IV. Συμπεράσματα και σύγκριση αποτελεσμάτων .....	127
4.1 Σύγκριση τεχνικών για την εισαγωγή του διογκωμένου γραφίτη σε πολυπροπυλένιο ως προς τις μηχανικές ιδιότητες.....	127
4.2 Σύγκριση τεχνικών για την εισαγωγή του διογκωμένου γραφίτη σε πολυπροπυλένιο ως προς τις θερμικές ιδιότητες (TGA) .....	130
4.3 Σύγκριση διογκωμένου γραφίτη και οξειδίου του γραφίτη ως προς τις μηχανικές ιδιότητες .....	133
4.4 Σύγκριση διογκωμένου γραφίτη και οξειδίου του γραφίτη ως προς τις θερμικές ιδιότητες (TGA) .....	135

## Περίληψη

Ο σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η εξέταση μεθόδων παρασκευής και η μελέτη θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων συνθέτων πολυπροπυλενίου (PP) με γραφένιο. Το γραφένιο είναι μια αλλοτροπική μορφή του άνθρακα η οποία ανακαλύφθηκε το 2004 και αποτελεί ενδιαφέρον αντικείμενο έρευνας λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρικών, μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων του. Το γραφένιο παρασκευάζεται με την αποφλοιώση του γραφίτη ο οποίος έχει φυλλόμορφη δομή. Διάφορες μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για την αποφλοιώση φυλλόμορφων υλικών (μηχανική, χημική αποφλοιώση). Το γραφένιο ανταγωνίζεται τα παραδοσιακά μέσα ενίσχυσης, καθώς παρουσιάζει μικρότερο κόστος παρασκευής εν συγκρίσει με τους νανοσωλήνες άνθρακα και είναι πιο φιλικό προς το περιβάλλον σε σχέση με τον οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από ένα συνδυασμό υψηλών θερμικών, μηχανικών, ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων, καθώς επίσης και από υψηλό λόγο διαμέτρου/πάχους. Για τους παραπάνω λόγους, το γραφένιο επιλέγεται ως μέσο ενίσχυσης στην παρούσα διπλωματική εργασία για την παρασκευή συνθέτων με PP. Για το πειραματικό κομμάτι της εργασίας, παρασκευάστηκε σύνθετο PP με γραφένιο με τρεις διαφορετικές τεχνικές και τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν συγκρίθηκαν μεταξύ τους κυρίως ως προς τις θερμομηχανικές ιδιότητες. Αρχικά, έγινε επικάλυψη κόκκων (PP) με διογκωμένο γραφίτη (EG) σε αναλογίες 0.1, 0.25 και 0.5 wt % και ακολούθησε η παρασκευή συνθέτων με ανάμειξη των επικαλυμμένων κόκκων σε δικόχλιο εκβολέα. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν σύνθετα με επικάλυψη κόκκων (PP) με διογκωμένο γραφίτη, στις ίδιες αναλογίες, και άμεση μορφοποίηση σε θερμόπρεσα (χωρίς χρήση εκβολέα). Τέλος, παρασκευάστηκαν σύνθετα, στις ίδιες αναλογίες μέσου ενίσχυσης, με απ' ευθείας ανάμειξη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής, διογκωμένου γραφίτη και PP καθώς και οξειδίου του γραφίτη και PP. Τα σύνθετα που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν ως προς τις θερμικές μεταπτώσεις και την κρυσταλλικότητα με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), ενώ η θερμική τους σταθερότητα σε αδρανές περιβάλλον αζώτου εκτιμήθηκε με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA). Ακόμα έγιναν μετρήσεις RAMAN για την εκτίμηση του αριθμού των στρωμάτων γραφενίου που βρίσκονται μέσα στα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν. Επίσης, σε δοκίμια και φιλμ που μορφοποιήθηκαν με θερμόπρεσα έγινε εκτίμηση των μηχανικών τους ιδιοτήτων με δοκιμές εφελκυσμού καθώς και διαπερατότητας για οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα η τεχνική DSC έδειξε ότι ο διογκωμένος γραφίτης επηρεάζει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξάνοντας την τιμή της κατά 4-6°C, την ενθαλπία κρυστάλλωσης έχοντας 3-6 J/g χαμηλότερες τιμές και την ενθαλπία τήξης

μειώνοντας την τιμή της κατά 2-3 J/g, ωστόσο η θερμοκρασία τήξης φαίνεται να μην επηρεάζεται από τον διογκωμένο γραφίτη. Ο έλεγχος των δοκιμών με TGA έδειξε ότι ο διογκωμένος γραφίτης επιβραδύνει σημαντικά την θερμική αποδόμηση των σύνθετων υλικών αφού η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης αυξήθηκε κατά 20°C περίπου. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι ο τρόπος ενσωμάτωσης του διογκωμένου γραφίτη στην πολυμερική μήτρα PP, επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων που παρασκευάζονται κατά τη δοκιμή τους σε εφελκυσμό. Αξιοσημείωτη ήταν η βελτίωση της αντοχής και του μέτρου ελαστικότητας (20-30%) στην τεχνική της απ' ευθείας ανάμειξης κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με την αποτελεσματικότερη διασπορά του μέσου ενίσχυσης και την καλύτερη ομοιογένεια των συνθέτων που παρασκευάζονται όταν προηγηθεί ο παραπάνω τρόπος ανάμειξης κατά την παρασκευή των δοκιμίων. Παρόλα αυτά, η μορφή των επικαλυμμένων κόκκων επιτρέπει μέσω της τεχνολογίας των μητρικών μιγμάτων (masterbatches) την παραγωγή με απλό και ασφαλή τρόπο μεγάλου εύρους περιεκτικότητας μιγμάτων. Οι τιμές της επιμήκυνσης στη θραύση μειώνονται κατά 50-60% για όλα τα σύνθετα, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα σύνθετα υλικά του γραφίτη γίνονται πιο ψαθυρά σε σύγκριση με το καθαρό πολυπροπυλένιο. Τέλος, μετρήσεις που έγιναν όσον αναφορά την διαπερατότητα σε οξυγόνο παρουσίασαν τάση αύξησης στη συγκέντρωση οξυγόνου που διαπερνά το φιλμ των συνθέτων γραφίτη.



## Abstract

The purpose of this diploma thesis is to examine the methods of preparation and study of thermal and mechanical properties of polypropylene composites (PP) with graphene. Graphene is an allotropic form of carbon which was discovered in 2004 and is an interesting subject of research due to its exceptional electrical, mechanical and optical properties. Graphene is prepared by exfoliation of graphite having a laminate structure. Various methods have been developed for the exfoliation of laminate materials (mechanical, chemical peeling). Graphene rivals traditional aid instruments, as well as presents less manufacturing cost compared with carbon nanotubes and is more environmentally friendly than the organically modified montmorillonite. Furthermore, it's characterized by a combination of high thermal, mechanical, electrical and optical properties, as well as a high ratio of diameter / thickness. For those exact reasons it's selected as an aid instrument in this thesis for the preparation of compound PP with graphene. For the experimental part, composite PP was prepared with graphene in three different ways and prepared composites were compared to their mechanical properties. First, there was coated granules (PP) with expanded graphite (EG) at concentrations of 0.1, 0.25 and 0.5 wt%, followed by the preparation of the composite by mixing the coated granules in twin screw extruder. Then, composites were prepared by coating granules (PP) with expanded graphite in the same proportions and direct molding in a heated plates press (without using the extruder). Finally, composite was prepared, in the same concentrations of expanded graphite, by direct mixing in twin screw extruder of expanded graphite and PP and later of the graphite oxide and PP. The composites obtained were characterized for the thermal transitions and crystallinity by differential scanning calorimetry (DSC), while their thermal stability was evaluated in an inert nitrogen environment by thermogravimetric analysis (TGA). Even more, with the use of the RAMAN instrument measurements were made to estimate the number of graphene layers located within the composites. Also, tensile samples and films were created with the heated plates press and were estimated for their mechanical properties with tensile tests and their permeability of oxygen. More specifically DSC showed that the expanded graphite affects the crystallization temperature by increasing its value by 4-6 ° C, the enthalpy of crystallization was 3-6 mW lower than the neat polypropylene and the melting enthalpy was also 2-3 mW lower than the neat polypropylene, although the melting temperature appears to not be influenced by the expanded graphite. Also, TGA showed that the expanded graphite decelerates

the thermal degradation of the composites since the degradation onset temperature was increased by about 20 ° C. It's also observed that depending on the manner of incorporation of expanded graphite in the polymer matrix we sometimes improve their mechanical properties and other times reduce their values. Remarkable was the increase of young modules (20-30%) from the technique of directly mixing polypropylene granules with expanded twin screw extruder system and the decrease of 50-60% of the value to the elongation at fracture for all composites which leads to the conclusion that composite materials is more brittle than the neat polypropylene. Finally, measurements that were made regarding the oxygen permeability showed an increase in the concentration of oxygen that permeates the film of composite.

## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1-1: Σύγκριση των μεθόδων σύνθεσης γραφενίου.....	37
Πίνακας 2-1: Συνθήκες εκβολής των μιγμάτων EG/PP για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη που πέρασαν από δικόχλιο σύστημα εκβολής.....	60
Πίνακας 2-2: Συνθήκες κατασκευής των φιλμ και πάχος .....	65
Πίνακας 2-3: Συνθήκες εκβολής των μιγμάτων EG/PP για κατευθείαν ανάμειξη πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη στο δικόχλιο σύστημα εκβολής.....	81
Πίνακας 2-4; Συνθήκες εκβολής των μιγμάτων GO/PP για κατευθείαν ανάμειξη πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη στο δικόχλιο σύστημα εκβολής.....	82
Πίνακας 2-5: παράμετροι κατασκευής των φιλμ και πάχος ( κατευθείαν χρήση εκβολέα).....	84
Πίνακας 3-1: Μέσες τιμές της ροπής στρέψης του κοχλία και της πίεσης στη μήτρα του εκβολέα για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και εισαγωγή αυτών σε εκβολέα.....	93
Πίνακας 3-2: Μέσες τιμές της ροπής στρέψης του κοχλία και της πίεσης στη μήτρα του εκβολέα για απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με πολυπροπυλένιο .....	98
Πίνακας 3-3: Μέσες τιμές της ροπής στρέψης του κοχλία και της πίεσης στη μήτρα του εκβολέα για για απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με πολυπροπυλένιο .....	102
Πίνακας 3-4 : Αποτελέσματα μετρήσεων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης επικαλυμμένων κόκκων PP με EG μετά από την εκβολή.....	103
Πίνακας 3-5: Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης (θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης και υπολείμματος καύσης).....	106
Πίνακας 3-6: Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης (θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης και υπολείμματος καύσης) για απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη σε εκβολέα.....	109
Πίνακας 3-7: Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης (θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης και υπολείμματος καύσης) για απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη σε εκβολέα .....	111
Πίνακας 3-8 :Αποτελέσματα από την διαπερατότητα σε οξυγόνο σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και ανάμειξη αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα.....	118

Πίνακας 3-9: Αποτελέσματα από την δοκιμή εφελκυσμού σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και ανάμειξη αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα.....	119
Πίνακας 3-10: Αποτελέσματα από την δοκιμή εφελκυσμού σύνθετων δειγμάτων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη για απ' ευθείας μορφοποίηση στη θερμόπρεσα επικαλυμμένων κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη.....	121
Πίνακας 3-11: Αποτελέσματα από την δοκιμή εφελκυσμού σύνθετων δειγμάτων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. ....	123
Πίνακας 3-12: Αποτελέσματα από την δοκιμή εφελκυσμού σύνθετων δειγμάτων πολυπροπυλενίου με οξείδιο του γραφίτη για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων πολυπροπυλενίου με οξείδιο του γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. ....	125

## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1-0-1: χημική δομή πολυπροπυλενίου.....	21
Εικόνα 1-0-2: Ιδιότητες πολυπροπυλενίου .....	22
Εικόνα 1-0-3: αναμεικτήρας περιστρεφόμενου κάδου .....	26
Εικόνα 1-0-4; στατικός αναμεικτήρας Kenics.....	27
Εικόνα 1-0-5: Εσωτερικός αναμεικτήρας Banbury .....	29
Εικόνα 1-0-6: Απεικόνιση ατομικών τροχιακών .....	30
Εικόνα 1-0-7: Ξηνητατομικός άνθρακας φουλερένιο.....	32
Εικόνα 1-0-8: Νανοσωλήνας άνθρακα .....	33
Εικόνα 1-0-9: Δομή διαμαντιού.....	34
Εικόνα 1-0-10: Δομή γραφίτη.....	35
Εικόνα 1-0-11: Δομή γραφενίου.....	36
Εικόνα 1-0-12 : Σχηματική απεικόνιση της μηχανικής αποφλοίωσης του γραφενίου.....	38
Εικόνα 2-1: Ποτήρι ζέσεως με τον διογκώσιμο γραφίτη μέσα στο φούρνο μικροκυμάτων λίγο πριν την διαδικασία της αποφλοίωσης (expansion) .....	48
Εικόνα 2-2: Ποσότητα διογκωμένου γραφίτη που συλλέχθηκε μετά τη διαδικασία της αποφλοίωσης (expansion).....	49
Εικόνα 2-3: Οξείδιο του γραφίτη πριν τη διαδικασία του πλυσίματος .....	51
Εικόνα 2-4: Δοκιμαστικοί σωλήνες που περιέχουν αραιώμενα οξέα με νερό και ίζημα το οξείδιο του γραφίτη.....	52
Εικόνα 2-5: Μηχάνημα κατεργασίας υπερήχων με καθετήρα.....	55
Εικόνα 2-6: Κόκκοι πολυπροπυλενίου που έχουν επικαλυφθεί με διογκωμένο γραφίτη .....	56
Εικόνα 2-7: Δικόχλιο σύστημα εκβολής Haake PTW 16.....	58
Εικόνα 2-8: Σχηματική απεικόνιση ενός δικόχλιου συστήματος εκβολής.....	58
Εικόνα 2-9: Τρεις ζώνες ενός συστήματος εκβολής.....	59
Εικόνα 2-10: Κοκκοποιητής της εταιρίας Brabender Co. ....	61
Εικόνα 2-11: Υδραυλική πρέσσα.....	62
Εικόνα 2-12: Πειραματική διάταξη DSC: Α) Σύστημα ψύξης, για παροχή υγρού αζώτου, Β) κύρια μονάδα DSC (φούρνος και πίνακας ελέγχου), Γ) Σύστημα σταθεροποίησης ηλεκτρικής τάσης. ....	66
Εικόνα 2-13: Τυπικό διάγραμμα TGA για μίγμα πολυμερών από πολυολεφίνες .....	68

Εικόνα 2-14 : Συσκευή διάταξης TGA.....	69
Εικόνα 2-15: Συσκευή inVia Raman Microscope .....	71
Εικόνα 2-16: Συσκευή υπολογισμού της διαπερατότητας σε οξυγόνο .....	72
Εικόνα 2-17: Διάγραμμα ροής της συσκευής υπολογισμού της διαπερατότητας σε οξυγόνο .....	73
Εικόνα 2-18: Ειδική κάρτα για την εισαγωγή του δείγματος στη συσκευή μέτρησης για τη διαπερατότητα του οξυγόνου.....	74
Εικόνα 2-19: Τυπικό δοκίμιο εφελκυσμού κατά τις προδιαγραφές του ASTM D638-03.....	75
Εικόνα 2-20: Τυπικό διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης.....	75
Εικόνα 2-21:Μηχανή εφελκυσμού Instron. Α) κεντρική μονάδα Instron, Β) ηλεκτρονικός υπολογιστής καταγραφής και χειρισμού της μηχανής.....	76
Εικόνα 2-22: Πραγματοποίηση πειραμάτων εφελκυσμού με τη συγκεκριμένη συσκευή Instron	77

## Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3-1: Ροπή στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το καθαρό PP .....	89
Διάγραμμα 3-2: Ροπή στρέψης του κοχλίου συναρτήση του κατά την εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με 0.1% w/w διογκωμένου γραφίτη.....	90
Διάγραμμα 3-3: Ροπή στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με 0.25% w/w διογκωμένου γραφίτη.....	90
Διάγραμμα 3-4: Ροπή στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με 0.5% w/w διογκωμένου γραφίτη.....	91
Διάγραμμα 3-5: Πίεση συναρτήση του χρόνου για το καθαρό PP.....	91
Διάγραμμα 3-6: Πίεση συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με 0.1% w/w διογκωμένου γραφίτη .....	92
Διάγραμμα 3-7: Πίεση συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με 0.25% w/w διογκωμένου γραφίτη .....	92
Διάγραμμα 3-8: Πίεση συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με 0.5% w/w διογκωμένου γραφίτη .....	93
Διάγραμμα 3-9: Ροπή στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το καθαρό PP .....	94
Διάγραμμα 3-10: Ροπή στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.1 % w/w διογκωμένου γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP) .....	95
Διάγραμμα 3-11: Ροπή στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.25 % w/w διογκωμένου γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP) .....	95
Διάγραμμα 3-12: Ροπή στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.5 % w/w διογκωμένου γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP) .....	96
Διάγραμμα 3-13: Πίεση συναρτήση του χρόνου για το καθαρό πολυπροπυλένιο (PP).....	96
Διάγραμμα 3-14: Πίεση συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.1% w/w διογκωμένου γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP) .....	97
Διάγραμμα 3-15: Πίεση συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.25 % w/w διογκωμένου γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP) .....	97
Διάγραμμα 3-16: Πίεση συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.5 % w/w διογκωμένου γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP) .....	98

Διάγραμμα 3-17: Ροπή στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.1 % w/w οξειδίου του γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP) .....	99
Διάγραμμα 3-18: Ροπή στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.25 % w/w οξειδίου του γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP) .....	100
Διάγραμμα 3-19: Ροπή στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.5 % w/w οξειδίου του γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP) .....	100
Διάγραμμα 3-20: Πίεση του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.1 % w/w οξειδίου του γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP) .....	101
Διάγραμμα 3-21: Πίεση του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.25 % w/w οξειδίου του γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP) .....	101
Διάγραμμα 3-22: Πίεση του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.5 % w/w οξειδίου του γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP) .....	102
Διάγραμμα 3-23: Καμπύλες DSC κατά την θέρμανση και ψύξη συνθέτων από εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με διογκωμένο γραφίτη.....	105
Διάγραμμα 3-24: Μεταβολή βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας των σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη (για εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με διογκωμένο γραφίτη) .....	107
Διάγραμμα 3-25: Παράγωγος μεταβολής βάρους των σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη (για εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με διογκωμένο γραφίτη).....	108
Διάγραμμα 3-26 :Μεταβολής βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας των συνθέτων PP με διογκωμένο γραφίτη (για απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με πολυπροπυλένιο σε δικόχλιο σύστημα εκβολής).....	110
Διάγραμμα 3-27: παράγωγος μεταβολής βάρους των συνθέτων PP με διογκωμένο γραφίτη (για απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με πολυπροπυλένιο σε δικόχλιο σύστημα εκβολής) .....	110
Διάγραμμα 3-28: Μεταβολής βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας των συνθέτων PP με οξείδιο του γραφίτη (για απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με πολυπροπυλένιο σε δικόχλιο σύστημα εκβολής).....	112
Διάγραμμα 3-29: παράγωγος μεταβολής βάρους των συνθέτων PP με οξείδιο του γραφίτη (για απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με πολυπροπυλένιο σε δικόχλιο σύστημα εκβολής) ...	113
Διάγραμμα 3-30: Φάσμα Raman του καθαρού προπυλενίου. ....	114



Διάγραμμα 3-31: Φάσματα Raman των συνθετών υλικών EG/PP για διαφορετικές συγκεντρώσεις του γραφενίου .....	115
Διάγραμμα 3-32: Φάσματα Raman των συνθετών υλικών GO/PP για διαφορετικές συγκεντρώσεις του γραφενικού οξειδίου.....	117
Διάγραμμα 3-33:Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και ανάμειξη αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα.....	120
Διάγραμμα 3-34:Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη για απ' ευθείας μορφοποίηση στη θερμόπρεσα επικαλυμμένων κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη.....	122
Διάγραμμα 3-35:Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. ....	124
Διάγραμμα 3-36:Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σύνθετων PP με οξείδιο του γραφίτη για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων πολυπροπυλενίου με οξείδιο του γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. ....	126
Διάγραμμα 4-1: Αντοχή σε εφελκυσμό σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη για τις τρεις διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν .....	127
Διάγραμμα 4-2: Επιμήκυνση στη θραύση σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη για τις τρεις διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν.....	128
Διάγραμμα 4-3: Μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη για τις τρεις διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν .....	128
Διάγραμμα 4-4:Θερμοκρασία έναρξης σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη για τις δύο διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν .....	130
Διάγραμμα 4-5: Θερμοκρασία μέγιστης αποδόμησης σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη για τις δύο διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν.....	131
Διάγραμμα 4-6: Υπόλειμμα % σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη για τις δύο διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν.....	131
Διάγραμμα 4-7: Αντοχή σε εφελκυσμό σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη-οξειδίου του γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε.....	133

Διάγραμμα 4-8:Επιμήκυνση στη θραύση σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη-οξειδίου του γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε .....	134
Διάγραμμα 4-9: μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη-οξειδίου του γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε.....	134
Διάγραμμα 4-10: Θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη-οξειδίου του γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε .....	136
Διάγραμμα 4-11: Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη-οξειδίου του γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε .....	136
Διάγραμμα 4-12: Ποσοστό % υπολείμματος σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη-οξειδίου του γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε .....	137

# I. Θεωρητικό Μέρος

## 1.1 Πολυμερή

### 1.1.1 Εισαγωγή

Οι διεργασίες παραγωγής πολυμερών αποτελούν ένα σημαντικό κεφάλαιο της επιστήμης των πολυμερών και αυτό γιατί σήμερα η παγκόσμια παραγωγή τους ανέρχεται σε πάνω από 120 εκατομμύρια τόνους ετησίως.

Δύο είναι τα κύρια χαρακτηριστικά των διεργασιών παραγωγής πολυμερών. Το πρώτο έχει να κάνει με το γεγονός ότι ο τρόπος με τον οποίο παράγονται τα πολυμερή στη βιομηχανία, έχει αλλάξει σημαντικά. Έτσι, κατά τα πρώτα χρόνια της βιομηχανικής παραγωγής πολυμερών, συνήθως οι χρησιμοποιούμενες διεργασίες ήταν απλές και βασίζονταν μόνο στη μεταφορά αντιστοίχων εργαστηριακών τεχνικών σε μεγάλη κλίμακα. Σήμερα όμως, οι αυξημένες απαιτήσεις της αγοράς έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη αρκετά πολύπλοκων και εξειδικευμένων διεργασιών για την παραγωγή των διάφορων τύπων πολυμερών. Το δεύτερο χαρακτηριστικό αφορά την επίδραση της διεργασίας παραγωγής ενός πολυμερούς στις τελικές του ιδιότητες. Είναι γνωστό ότι οι τελικές ιδιότητες ενός πολυμερούς εξαρτώνται από τη χημική του σύσταση, καθώς επίσης και από άλλες ιδιότητες όπως η κατανομή μοριακών βαρών (molecular weight distribution, MWD), η κατανομή σύστασης διακλαδώσεων (στη περίπτωση μη γραμμικών πολυμερών), η κατανομή σύστασης (στη περίπτωση συμπολυμερών), κ.α. Το σημαντικό εδώ είναι ότι το ίδιο μονομερές μπορεί να δώσει πολυμερές με τελείως διαφορετικές ιδιότητες όχι μόνο ακολουθώντας διαφορετικό μηχανισμό αντίδρασης, αλλά και χρησιμοποιώντας διαφορετικό τύπο αντιδραστήρα.

Πλαστικά χαρακτηρίζονται τα πολυμερή εκείνα που μορφοποιούνται με διεργασίες πλαστικής ροής εν θερμώ. Με βάση τον τρόπο μορφοποίησης αυτό, τα πλαστικά διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληραινόμενα.

Τα θερμοπλαστικά είναι πολυμερή, που όταν θερμαίνονται πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ ), εφόσον είναι άμορφα, ή πάνω από την θερμοκρασία τήξης, εφόσον είναι κρυσταλλικά μαλακώνουν και στη συνέχεια λιώνουν και με την εφαρμογή

πίεσης αποκτούν το επιθυμητό σχήμα . Η μορφοποίηση πραγματοποιείται μέσα σε μήτρες (καλούπια) για την παραγωγή συγκεκριμένων αντικειμένων, ή με συνεχή διέλευση του μαλακού πλαστικού μέσα από μήτρα για την παραγωγή συνεχούς προϊόντος (ίνες, μεμβράνες, σωλήνες). Τα θερμοπλαστικά πολυμερή είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερή και διατηρούν τη δομή αυτή και μετά τη μορφοποίηση. Έτσι κακότεχνα αντικείμενα επαναμορφοποιούνται και μάλιστα αυτό μπορεί να επαναληφθεί αρκετές φορές.

Τα θερμοσκληραινόμενα πολυμερή μορφοποιούνται επίσης με την επίδραση θερμότητας, πίεσης και κάποιου καταλύτη, αλλά σε αντίθεση με τα θερμοπλαστικά δεν διατηρούν την ίδια χημική δομή και μετά τη μορφοποίηση. Κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης δημιουργούνται μεταξύ των αρχικών γραμμικών ή διακλαδωμένων μακρομορίων σταυροδεσμοί, οπότε το νέο πολυμερές δεν μπορεί να μαλακώσει ξανά με θέρμανση, ούτε να διαλυθεί στους διαλύτες που προηγούμενα διαλυόταν. Μερικές φορές, ιδιαίτερα όταν η διασταύρωση των μακρομορίων δεν έχει προχωρήσει σε σημαντικό βαθμό, μπορεί να παρατηρηθεί μόνο μια ελαφρά διόγκωση κατά την επαφή του πολυμερούς με κάποιο διαλύτη, είναι φανερό ότι τα κακότεχνα αντικείμενα από την προαναφερθείσα διαδικασία απορρίπτονται.

Λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας, η βιομηχανία αναζητεί και χρησιμοποιεί όλο και ελαφρύτερα, ανθεκτικότερα, αποδοτικότερα και ασφαλέστερα υλικά. Στόχος, αποτελεί τόσο η αύξηση του οικονομικού της οφέλους όσο και η ικανοποίηση των προδιαγραφών που αφορούν στο σχεδιασμό των προϊόντων της.

Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί ανάπτυξη της επιστήμης και της τεχνολογίας των πολυμερών, η οποία έχει οδηγήσει στην δημιουργία διαφόρων τύπων πολυμερών υψηλής απόδοσης. Οι περισσότερες εφαρμογές για αυτά, είναι ως κατασκευαστικά υλικά. Στην κατασκευή των διαφόρων τμημάτων του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, χρησιμοποιούνται κυρίως τα συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου/βουταδιενίου, πολυπροπυλένιο κ.α.

Επίσης, μεγάλο ενδιαφέρον, έχει υπάρξει τα τελευταία χρόνια, στα υβριδικά συστήματα νανοσύνθετων, στα οποία το μέσο ενίσχυσης έχει τουλάχιστον μια διάσταση στην κλίμακα των νανομέτρων. Η πρόσφατη εξέλιξη του τομέα αυτού, οφείλεται στην βελτίωση των ιδιοτήτων των πολυμερών με την ενσωμάτωσή του μέσου ενίσχυσης. Οι ιδιότητες που έχουν βελτιωθεί είναι

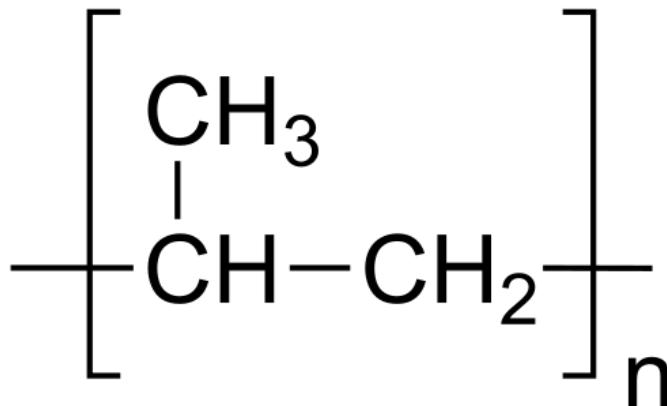
ακαμψία, η σκληρότητα, η θερμική σταθερότητα, η επιβράδυνση καύσης, η ιοντική αγωγιμότητα κ.α.

Με λίγα λόγια η βιομηχανία έχει στραφεί στην δημιουργία σύνθετων υλικών. Σύνθετο υλικό είναι ένα σύστημα υλικών που παράγεται από ανάμιξη ή συνδυασμό δύο ή περισσότερων μακροσυστατικών, που διαφέρουν στη μορφή και στη φυσική τους σύσταση. Γενικά, σύνθετα υλικά παράγονται όταν δύο υλικά, μεταλλικά, οργανικά ή ανόργανα συνεργάζονται για να δώσουν ένα συνδυασμό ιδιοτήτων, οι οποίες δεν μπορούν να επιτευχθούν στα αρχικά υλικά. Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται συνήθως από μία μήτρα και το μέσο ενίσχυσης ή το πληρωτικό υλικό. Η μήτρα είναι το κύριο συστατικό που χρησιμεύει στο να συγκρατηθεί το σύνθετο και του δίνει την κύρια μορφή του. Ως μήτρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα πολυμερή, ανάλογα με τις επιδιωκόμενες ιδιότητες και τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Αυτά μπορούν να διαχωριστούν σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Ανάμεσα στα θερμοπλαστικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως μήτρες είναι το πολυστυρένιο υψηλής αντοχής σε κρούση (HIPS), το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA), το συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (ABS), το πολυπροπυλένιο (PP) και τελευταία η πολυαιθερική κετόνη του αιθέρα (PEEK) και το πολυφαινυλοσουλφίδιο. Η μεγάλη πλειοψηφία των συνθέτω υλικών είναι κατασκευασμένη με θερμοσκληρυνόμενες μήτρες. Τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή ως μήτρες είναι οι φαινολικές ρητίνες, οι σιλικόνες, οι ακόρεστοι πολυεστέρες, τα πολυϊαμίδια, οι εποξειδικές ρητίνες. Το μέσο ενίσχυσης αποτελεί το δομικό συστατικό που καθορίζει τη δομή και τη μηχανική αντοχή του συνθέτου. Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες ίνες ως μέσα ενίσχυσης είναι οι ίνες γυαλιού, άνθρακα ή γραφίτη, αλλά και πολυμερικές ίνες με κυριότερες τις αραμιδικές και τις ίνες πολυαιθυλενίου.[2]

### 1.1.2 Πολυπροπυλένιο

Το πολυπροπυλένιο παράγεται με πολυμερισμό του προπυλενίου κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης παρουσία οργανομεταλλικών καταλυτών Ziegler-Natta. Ανάλογα με το καταλυτικό σύστημα που θα χρησιμοποιηθεί παράγεται ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (i-PP), το

συνδυαστικό πολυπροπυλένιο (syn-PP) και το ατακτικό πολυπροπυλένιο (a-PP), Στο ισοτακτικό όλες οι μεθυλο-ομάδες 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.



*Εικόνα 1-1: χημική δομή πολυπροπυλενίου*

Το εμπορικό PP είναι κυρίως ισοτακτικό (90-95%) και έχει ένα μέσο μοριακό βάρος σε αριθμό 40.000-60.000 με δείκτη πολυδιασποράς 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. Η πυκνότητα επομένως του εμπορικού πολυπροπυλενίου είναι γύρω στο 0,90 πάντα μικρότερη του νερού άρα σχοινιά από PP επιπλέουν στη θάλασσα. Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται κάποιες από τις ιδιότητες του πολυπροπυλενίου

Properties	3270 Typical Value	Test Method
<b>Physical</b>		
Density, g/cc	0.910	ASTM D1505
Melt Mass-Flow Rate (MFR) (230 °C/2.16kg), g/10 min.	2.0	ASTM D1238
<b>BOPP Mechanical</b>		
Secant Modulus MD, psi	420,000	ASTM 882
Secant Modulus TD, psi	700,000	ASTM 882
Tensile Strength at Break MD, psi	28,000	ASTM 882
Tensile Strength at Break TD, psi	39,000	ASTM 882
Elongation at Break MD, %	150	ASTM 882
Elongation at Break TD, %	60	ASTM 882
<b>Thermal</b>		
Melting Temperature, °F	329	DSC
<b>Optical</b>		
Gloss (45°)	85	ASTM D2457
Haze, %	1.0	ASTM D1003
<b>Barrier</b>		
Water Vapor Transmission, 100 °F, 90% R.H, g-mil/100in <sup>2</sup> /day	0.2	ASTM F1249-90

Εικόνα 1-2: Ιδιότητες πολυπροπυλενίου

Το ομοπολυμερές πολυπροπυλενίου (PP-H) έχει πολλά κοινά σημεία με το πολυαιθυλένιο, υψηλής πυκνότητας αλλά και διαφορές όπως μεγαλύτερο σημείο τήξης, σκληρότητα, αντοχή στον εφελκυσμό αλλά χαμηλότερη αντοχή στην κρούση και υψηλότερο κόστος.

Στους 0°C γίνεται εύθραστο γι' αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται τα συμπολυμερή του με 5-15% συστάδες αιθυλενίου στη μακρομοριακή αλυσίδα. Με το συμπολυμερισμό η κρυσταλλικότητα μειώνεται αισθητά και κατά συνέπεια το σημείο τήξης και όταν το ποσοστό του συμπολυμεριζόμενου αιθυλενίου ξεπεράσει το 15% πλέον αναφερόμεθα στο ελαστομερές αιθυλενίου/προπυλενίου (EPR).

Το PP έχει πολύ καλή αντοχή στους διαλύτες και υψηλή ηλεκτρική αντίσταση. Ωστόσο, η παρουσία του τριτοταγούς υδρογόνου σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα το κάνει ευαίσθητο στην οξειδωτική αποικοδόμηση. Το PP είναι συνήθως αδιαφανές, με τη μορφή όμως διαζωνικά προσανατολισμένων φιλμς (BOPP) γίνεται διαφανές με πολλές εφαρμογές. Το μονοαξονικό

προσανατολισμένο φιλμ (UOPA) σχίζεται εύκολα κατά την κατεύθυνση του προσανατολισμού οπότε παράγονται ταινίες ή νήματα.

Το πολυπροπυλένιο παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα :

- 1 Μορφοποιείται με όλες τις θερμοπλαστικές μεθόδους
- 2 Έχει χαμηλό συντελεστή τριβής
- 3 Εξαιρετική ηλεκτρική μόνωση
- 4 Αντοχή στη τριβή
- 5 Καλή αντοχή στην κόπωση
- 6 Εξαιρετική αντοχή στην υγρασία
- 7 Διαθεσιμότητα σε καλή ποιότητα
- 8 Πολύ καλή χημική αντοχή
- 9 Εξαιρετική αντοχή στην κάμψη
- 10 Καλή αντοχή στην κρούση

Έχει όμως και τα παρακάτω μειονεκτήματα :

- 1 Διασπάται από την υπεριώδη ακτινοβολία
- 2 Έχει μικρή αντοχή στη γήρανση με τον καιρό
- 3 Είναι εύφλεκτο (ωστόσο κυκλοφορούν και άφλεκτες ποιότητες)
- 4 Προσβάλλεται από χλωριωμένους και αρωματικούς διαλύτες
- 5 Δύσκολα κολλά με άλλα υποστρώματα
- 6 Υφίσταται οξειδωτική διάσπαση καταλυόμενη από διάφορα μέταλλα

Σε ότι αφορά τις χρήσεις του πολυπροπυλενίου αυτό ανταγωνίζεται το πολυαιθυλένιο. Συνήθεις εφαρμογές είναι : ιατρικά εξαρτήματα που μπορούν να αποστειρωθούν, δοχεία και γενικά οικιακά σκεύη, είδη εξοχής, εξαρτήματα πλυντηρίων πιάτων, εσωτερικά τμήματα αυτοκινήτων. Σημαντική επίσης εφαρμογή του πολυπροπυλενίου είναι αυτή με τη μορφή ινών επειδή βάζεται εύκολα και είναι ανθεκτικό στη φθορά και τα χημικά και είναι φθηνό υλικό. Μερικές ίνες βρίσκουν αυξανόμενη εφαρμογή για υφάσματα και για ταπέτα εξωτερικού χώρου του αυτοκινήτου. Τα φιλμ (προσανατολισμένα και μη) είναι η επόμενη χρησιμοποίηση του στην εύκαμπτη και δύσκαμπτη συσκευασία. Τα εύκαμπτα φιλμ πολυπροπυλενίου πλεονεκτούν σε



σύγκριση με το σέλλοφαν και το χαρτί και χρησιμοποιούνται ως στοιβαζόμενα καφάσια που επιτρέπουν την εύκολη αποθήκευση και μεταφορά προϊόντων. Δοχεία από πολυπροπυλένιο χρησιμοποιούνται για την συσκευασία αρτυμάτων, απορρυπαντικών και ειδών προσωπικής υγιεινής, λεπτότοιχα δοχεία πολυπροπυλενίου, όπως στη συσκευασία γιαουρτιού είναι πλέον συνηθισμένα.

## 1.2 Ανάμειξη πολυμερικών μιγμάτων

### 1.2.1 Εισαγωγή

Κατά το δεύτερο μισό του 20ου 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 είναι απαραίτητο ένα υλικό να έχει τις ιδιότητες ενός πολυμερούς άλλα 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 παράγωγή νέων συνθετικών και ιδιαίτερα εξειδικευμένων πολυμερών, καθώς το κόστος παράγωγης και έρευνας ανάπτυξης τους είναι εξαιρετικά υψηλό με αποτέλεσμα τα νέα αυτά πολυμερή να θεωρούνται οικονομία ασύμφορα.

Μίγματα πολυμερών χαρακτηρίζονται τα υλικά που παράγονται από την ανάμειξη δυο η 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 πολυμερισμών μιγμάτων είναι ότι οι ιδιότητες των παραγόμενων υλικών εξαρτώνται από το συνδυασμό των επιμέρους πολυμερών, αλλά και την μεταξύ τους αναλογία κατά βάρος. [10]

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.

### 1.2.2 Μέθοδοι παρασκευής πολυμιγμάτων (σύνθετων υλικών)

Τα τελευταία χρόνια, στην αγορά μπορεί κανείς να βρει ‘tailor-made’ πλαστικά υλικά με χαμηλό κόστος, που έχουν οδηγήσει στην ανάμιξη πολυμερών μιγμάτων, τα οποία σήμερα είναι ένας από τους κύριους τομείς της ακαδημαϊκής και βιομηχανικής ακαδημίας. Τα περισσότερα πολυμερικά μίγματα παρασκευάζονται με μηχανική ανάμειξη λόγω κυρίως της απλότητας και του χαμηλού κόστους.

Η δυνατότητα ανάμειξης δύο πολυμερών ή συμπολυμερών ή άλλων υλικών για την παραγωγή ενός νέου και χρήσιμου προϊόντος είναι πολύ σημαντική. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για την παραγωγή μιγμάτων:

- Ανάμειξη τήγματος πολυμερών
- Διάλυση των πολυμερών σε κοινό διαλύτη και στη συνέχεια απομάκρυνσής του
- Ανάμειξη πολυμερικών γαλακτωμάτων
- Φυσική ανάμειξη με χρήση σκόνης πολυμερών
- Χρήση μονομερούς ως διαλύτη- πολυμερισμός

Από τις παραπάνω τεχνικές ανάμειξης αυτές που ξεχωρίζουν είναι η ανάμειξη τήγματος και η εξάτμιση κοινού διαλύτη, χρησιμοποιούνται εκτεταμένα για την παραγωγή μιγμάτων και ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των προς ανάμειξη πολυμερών επιλέγεται η καταλληλότερη.

Η τεχνική της ανάμειξης τήγματος είναι περισσότερο εύχρηστη λόγω της απλότητάς της. Τα δύο υλικά (πολυμερές και κάποιο άλλο υλικό) αναμιγνύονται αρχικά με φυσικό τρόπο και στην συνέχεια οδηγούνται σε μια συσκευή ανάμειξης ή σε κάποιον εκβολέα που γίνεται η τήξη και

ομογενοποίηση τους με τη βοήθεια του περιστρεφόμενου κοιλία και των υψηλών διατμητικών τάσεων που αναπτύσσονται. Η θερμοκρασία εξώθησης ρυθμίζεται ανάλογα με το πολυμερές και θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το σημείο τήξης του. Το μίγμα που δημιουργείται εξωθείται από τη μήτρα για περαιτέρω χρήση. Κάποια από τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι το χαμηλό κόστος, οι βελτιωμένες διαδικασίες παραγωγής, ομοιόμορφα παραγόμενα προϊόντα και εύκολη εφαρμογή και σε βιομηχανικό επίπεδο.

### 1.2.3 Συσκευές και εξοπλισμός ανάμειξης

Σε πολλές περιπτώσεις πριν από την κυρία ανάμειξη, υπάρχει η φάση της προανάμειξης όπου το κοκκόμορφο πολυμερές αναμειγνύεται με τα πολυμερικά πρόσθετα (ή άλλα υλικά) σε ειδικούς αναμεικτήρες με μηχανισμούς ανακατανομής. Στους αναμεικτήρες αυτούς η ανάμειξη γίνεται με τυχαία ανακατανομή του δευτερεύοντος συστατικού και δεν σχηματίζονται ισχυρές διατμητικές τάσεις. Στην κατηγορία αυτή των αναμεικτών, που καλούνται ‘blenders’, ανήκουν οι **αναστρεφόμενοι κάδοι**. Κάδοι, μερικά πληρωμένοι με τα συστατικά του μίγματος, τοποθετούνται σε συστήματα με περιστρεφόμενα στελέχη ως προς τους οριζόντιους άξονες. Μια τροποποίηση της διάταξης αποτελεί το σύστημα όπου το ζεύγος των κάδων συνδέεται υπό κλίση με το περιστρεφόμενο στέλεχος.



*Εικόνα 1-3: αναμεικτήρας περιστρεφόμενου κάδου*

Ένας τύπος αναμεικτήρα που χρησιμοποιείται συχνά στις διεργασίες μορφοποίησης πολυμερών είναι οι **αναμεικτήρες με ταινία**, οι οποίοι αποτελούνται από ένα μεγάλο κυλινδρικό κέλυφος, σχεδόν πληρωμένο με το προς ανάμειξη υλικό, στο οποίο περιστρέφεται ένα στέλεχος με περιελιγμένες δύο ελικοειδής ταινίες. Η περιστροφή του στελέχους με τις συγκολλημένες ταινίες προκαλεί καλή ανάμειξη προς ύλες τις κατευθύνσεις στον κύλινδρο.

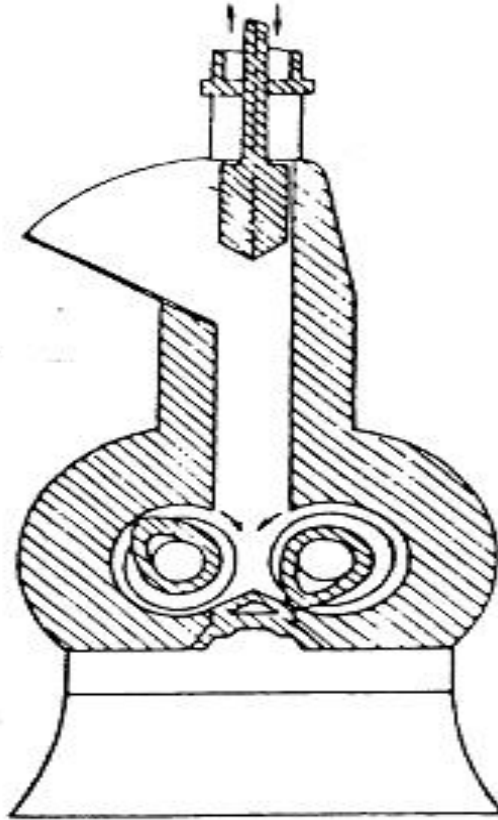
Ο όρος **ακίνητοι αναμεικτήρες** προέρχεται από το γεγονός ότι σε αυτούς του αναμεικτήρες η ανάμειξη επιτυγχάνεται χωρίς την κίνηση κάποιου τμήματος τους. Το εισερχόμενο ρευστό αναμιγνύεται λόγω της γεωμετρίας του αναμεικτήρα, η οποία αναγκάζει τη ροή σε συνεχή υποδιαίρεση και ανακατανομή. Με τον τρόπο αυτό κάθε φορά που το ρευστό μίγμα περνά μέσα, από το επαναλαμβανόμενο στοιχείο ανάμειξης του ακίνητου αναμεικτήρα, αυξάνεται σημαντικά όπως είναι αναμενόμενο, η διεπιφάνεια κύριου και δευτερεύοντος συστατικού. Οι σημαντικότεροι ακίνητοι αναμεικτήρες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία είναι οι αναμεικτήρες Ross ISG(interfacial surface generator) και ο στατικός αναμεικτήρας Kenics.



*Εικόνα 1-4; στατικός αναμεικτήρας Kenics*

Οι κύλινδροι είναι διατάξεις που χρησιμοποιούνται τόσο για τη μορφοποίηση όσο και για την ανάμειξη πολυμερών. Ο **κυλινδρόμυλος ανάμειξης** είναι μια διάταξη διαλείποντος έργου, αποτελούμενη από δύο ετερόστροφα περιστρεφόμενους με διαφορετική ταχύτητα κυλίνδρους. Η απόσταση μεταξύ των αξόνων των κυλίνδρων ρυθμίζεται ώστε να μην εφάπτονται αλλά να δημιουργείται ένα διάκενο. Η διαδικασία της ανάμειξης προβλέπει αρχικά την τοποθέτηση του προς ανάμειξη προϊόντος μεταξύ των περιστρεφόμενων κυλίνδρων, οι οποίοι το οδηγούν να διέλθει μέσω του διακένου όπου υφίσταται την έντονη παραμόρφωση. Η λειτουργία του κυλινδρόμυλου εξαρτάται από την πρόσφυση του μαστιχοποιημένου υλικού σε έναν από τους δύο κυλίνδρους, υπό μορφή συνεχούς φύλλου. Κατά τη λειτουργία του κυλινδρόμυλου δεν υπάρχει δυνατότητα για αισθητή μεταφορά μάζας κατά μήκος των κυλίνδρων με αποτέλεσμα η ανάμειξη και η ομοιογένεια να επιτυγχάνονται σε μικρής έκτασης διαδοχικές ζώνες. Για να γίνει δυνατή μια ικανοποιητική ομοιογένεια απαιτείται να εφαρμοσθεί μια τεχνική που να εξασφαλίζει ανάμειξη σε τρεις κατευθύνσεις.

Οι **εσωτερικοί αναμικτήρες** είναι συστήματα αναμείξεως που αναπτύχθηκαν ειδικά για την περίπτωση πολυμερών. Ένας από τους παλαιότερους εντατικούς αναμικτήρες είναι ο **τύπου banbury**, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε αρχικά στην ανάμειξη και τροποποίηση φυσικού ελαστικού. Ο θάλαμος ανάμειξης αποτελείται από δύο παράλληλα έγκοιλα συνδυσμένα σε σχήμα οριζόντιου '8'. Στον κάθε κύλινδρο εισχωρεί ένας σπειροδής ρότορας ο οποίος προκαλεί αξονική και ακτινική ροή στο πλαστικό. Το μίγμα τροφοδοτείται στο θάλαμο μέσω μιας κατακόρυφης εισόδου, στην οποία βρίσκεται ένα έμβολο για τη φραγή της με άσκηση πνευματικής πίεσης. Το κατώτερο μέρος του εμβόλου είναι τμήμα του θαλάμου ανάμειξης. Μεταξύ των ροτόρων, οι οποίοι συνήθως περιστρέφονται με διαφορετικές ταχύτητες δημιουργείται ένα μικρό διάκενο όπου λαμβάνει χώρα η διασπαρτική ανάμειξη. Επίσης διασπαρτική ανάμειξη λαμβάνει χώρα μεταξύ των ροτόρων και του τοιχώματος του θαλάμου ανάμειξης.



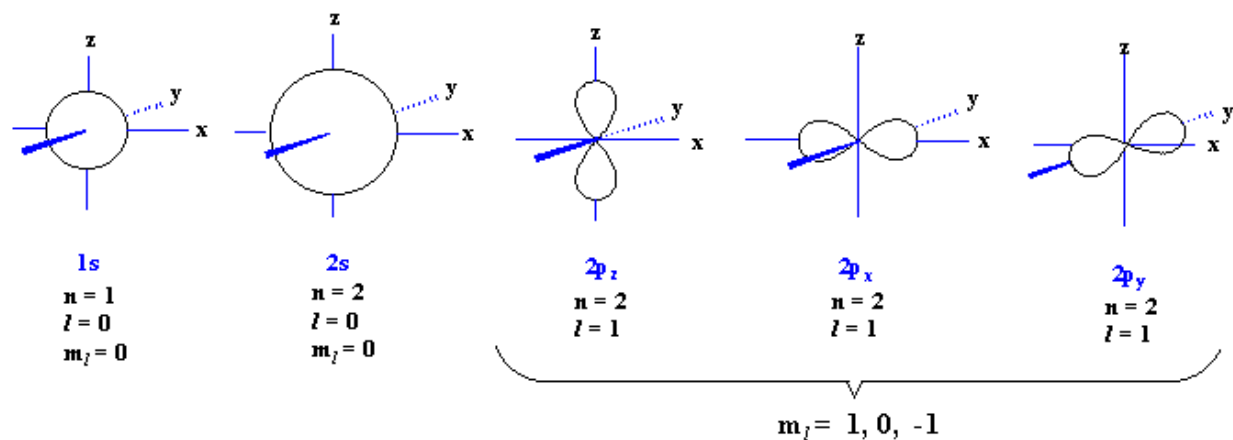
*Εικόνα 1-5: Εσωτερικός αναμεικτήρας Banbury*

Η **εκβολή** αποτελεί μια από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές τόσο για τη μορφοποίηση όσο και για την ανάμειξη πολυμερών. Περίπου το 60% των πλαστικών παγκοσμίως μορφοποιούνται με τη μέθοδο της εκβολής. Στα προϊόντα που μορφοποιούνται με εκβολή ανήκουν οι σωλήνες, ράβδοι, προφίλ, φιλμ, ίνες, μονωμένα καλώδια για ηλεκτρικές εφαρμογές. Η λειτουργία ενός εκβολέα συνίστανται στη μετατροπή των στερεών κόκκων του πολυμερούς τροφοδοσίας σε ομογενές τήγμα το οποίο στη συνέχεια προωθείτε με ομοιόμορφο ρυθμό σε μία μήτρα. Διακρίνουμε συστήματα εκβολής ενός κοχλία και δύο κοχλιών. (Περισσότερες πληροφορίες για το σύστημα εκβολής αναπτύσσονται και παρακάτω στην ενότητα του πειραματικού μέρους της εργασίας) [1]

### 1.3 Γραφένιο και άλλες μορφές άνθρακα

#### 1.3.1 Εισαγωγή

Το άτομο του άνθρακα έχει στη θεμελιώδη κατάσταση την ηλεκτρονιακή δομή:  ${}^6\text{C}: 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ . Ο άνθρακας έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους του, τα οποία καταλαμβάνουν τα ατομικά τροχιακά  $2s$ ,  $2p_x$  και  $2p_y$ . Η ηλεκτρονιακή δομή του άνθρακα του επιτρέπει να σχηματίζει ένα τεράστιο αριθμό ενώσεων, εκ των οποίων ένα μεγάλο μέρος απασχολεί την οργανική χημεία. Μία απεικόνιση αυτών των ατομικών τροχιακών παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα [Εικόνα 1-6].



Εικόνα 1-6: Απεικόνιση ατομικών τροχιακών

Ένα μεγάλο μέρος των δεσμών που σχηματίζει ο άνθρακας δεν μπορούσε να ερμηνευθεί μέχρι το 1931 όταν ο L. Pauling θεμελίωσε μαθηματικά τον τρόπο με τον οποίο μπορούν να συνδυαστούν  $s$  και  $p$  τροχιακά στα άτομα του άνθρακα, σχηματίζοντας υβριδικά τροχιακά.[11] Σύμφωνα με τη θεωρία του ατομικού υβριδισμού, ένα ή περισσότερα ατομικά τροχιακά του ίδιου ατόμου συνδυάζονται γραμμικά δίνοντας ενεργειακά ισοδύναμα υβριδικά ατομικά τροχιακά. Ο αριθμός των υβριδικών τροχιακών που σχηματίζονται ισούται με τον αριθμό των τροχιακών που συνδυάστηκαν, ενώ ο σχηματισμός τους προτιμάται λόγω της χαμηλότερης ενεργειακής κατάστασης των υβριδικών τροχιακών σε σχέση με αυτή που έχει το άθροισμα των αντίστοιχων συνδυαζόμενων.[12] Οι υβριδισμοί που παρουσιάζει ο άνθρακας είναι οι  $sp$ ,  $sp^2$  και  $sp^3$  με το

συνδυασμό των ατομικών τροχιακών  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ , και  $p_z$ . Καθένα από τα υβριδικά τροχιακά έχει διαφορετική γεωμετρία και συμμετέχει στο σχηματισμό διαφορετικών δεσμών.

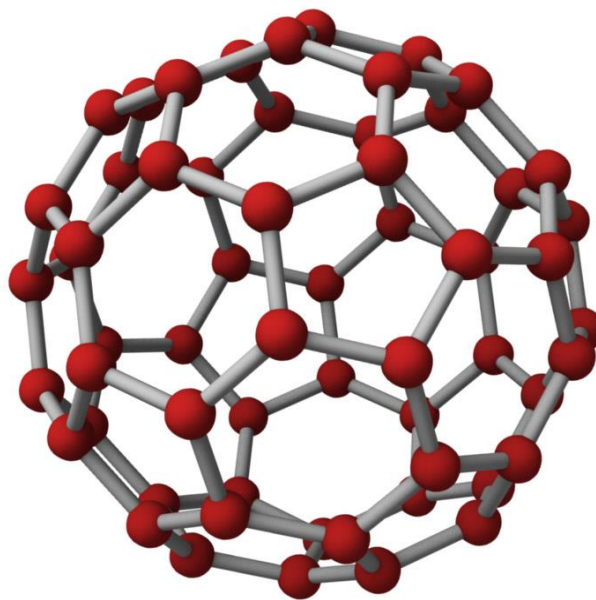
### 1.3.2 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

Ο στοιχειακός άνθρακας απαντά σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές οι οποίες παρουσιάζουν διαφορετικούς υβριδισμούς στα άτομα του άνθρακα. Οι πιο γνωστές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα ήταν για πολλά χρόνια ο γραφίτης και το διαμάντι, αλλά τα τελευταία 30 χρόνια έχουν ανακαλυφθεί τρεις καινούριες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα: το φουλερένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο. Και οι τρεις από αυτές είναι νανοϋλικά και συγκέντρωσαν έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον στην επιστήμη των υλικών, λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν.

#### **Φουλερένιο**

Το 1985 οι H.W. Kroto και R.E. Smalley ανακάλυψαν ένα σφαιρικό μόριο με μοριακό τύπο  $C_{60}$ , το οποίο ονομάστηκε μπακμινστερφουλερένιο, ή φουλερένιο για συντομία. Αυτό το όνομα του δόθηκε προς τιμή του Buckminster Fuller, ενός αρχιτέκτονα ο οποίος είναι γνωστός για τους σφαιρικούς τρούλους που σχεδίασε (geodesic domes), οι οποίοι έχουν εμφάνιση παρόμοια με τη δομή του φουλερένιου. Η ύπαρξη ενός σφαιρικού μορίου με μοριακό τύπο  $C_{60}$  είχε προβλεφθεί από τον E. Osawa το 1970, αλλά παρέμεινε στα πλαίσια της θεωρίας μέχρι το 1985. Μέλη της οικογένειας των φουλερένιων είναι επίσης τα σφαιρικά μόρια  $C_{20}$ ,  $C_{26}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{82}$  και  $C_{84}$ . Το φουλερένιο ( $C_{60}$ ) αποτελείται από ένα συγκρότημα 60 ατόμων άνθρακα υβριδισμού  $sp^2$  διατεταγμένα με σφαιρική γεωμετρία και διάμετρο  $\sim 1$  nm. Το φουλερένιο είναι κενό στο εσωτερικό του και οι άνθρακες του σχηματίζουν 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα. Τα φουλερένια είναι γενικώς σταθερά, αλλά μπορούν να αντιδράσουν με έναν μηχανισμό ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στους διπλούς δεσμούς  $C=C$  μεταξύ δύο εξαγώνων, μεταβάλλοντας τους  $sp^2$  άνθρακες σε  $sp^3$ . Οι πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες του φουλερένιου στον τομέα της νανοτεχνολογίας είναι η θερμική αγωγιμότητα και η ηλεκτρική υπεραγωγιμότητά του.[15]

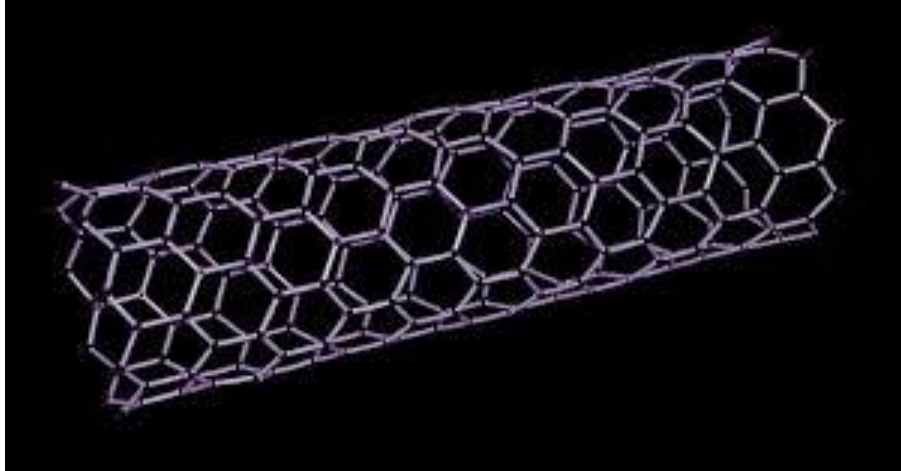




*Εικόνα 1-7: Έξηντατομικός άνθρακας φουλερένιο*

### **Νανοςωλήνες άνθρακα**

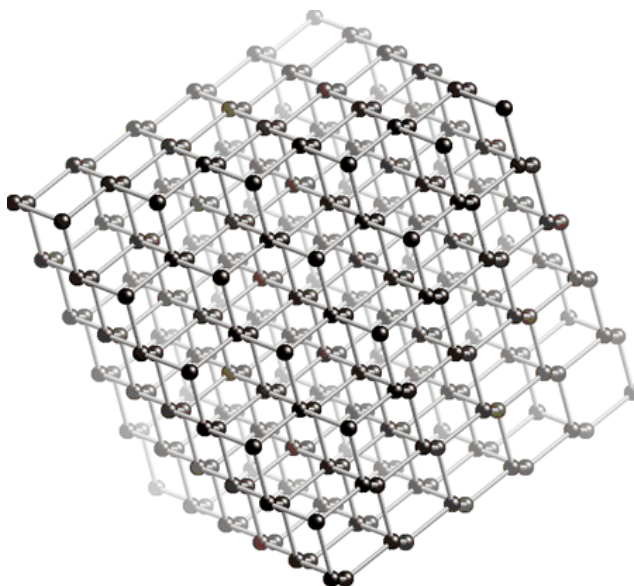
Οι νανοςωλήνες άνθρακα είναι ομόκεντροι κύλινδροι ατόμων άνθρακα οι οποίοι ανακαλύφθηκαν από τον S. Iijima το 1991. Οι νανοςωλήνες άνθρακα αποτελούνται από άτομα άνθρακα  $sp^2$  υβριδισμού τα οποία σχηματίζουν εξαγωνική δομή και είναι κενοί στο εσωτερικό τους. Το όνομα τους οφείλεται στο πολύ μεγάλο μήκος τους, το οποίο μπορεί να είναι μεγαλύτερο από τη διάμετρό τους κατά μερικές εκατομμύρια φορές, κάτι το οποίο είναι χαρακτηριστικό σε αυτό το υλικό. Οι νανοςωλήνες άνθρακα έχουν πολύ καλή θερμική αγωγιμότητα και μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, και ανταγωνίζονται σε σκληρότητα το διαμάντι. Ως αποτέλεσμα χρησιμοποιούνται πολλές φορές ως πρόσθετα σε δομικά υλικά. Οι μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες τους οφείλονται στους  $sp^2$  υβριδισμένους άνθρακες, οι οποίοι επιτρέπουν τον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων και είναι σημαντικά πιο ισχυροί από τους αντίστοιχους  $sp^3$ . Ατέλειες στους νανοςωλήνες άνθρακα μπορεί να προέρχονται από δακτυλίους 5 ή 7 ανθράκων,  $sp^3$  υβριδισμένους άνθρακες ή την παρουσία καρβοξυλικών ομάδων στα άκρα τους ή σε άλλα σημεία τους ως αποτέλεσμα οξείδωσης, και επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες τους.[16]



*Εικόνα 1-8: Νανοσωλήνας άνθρακα*

### **Διαμάντι**

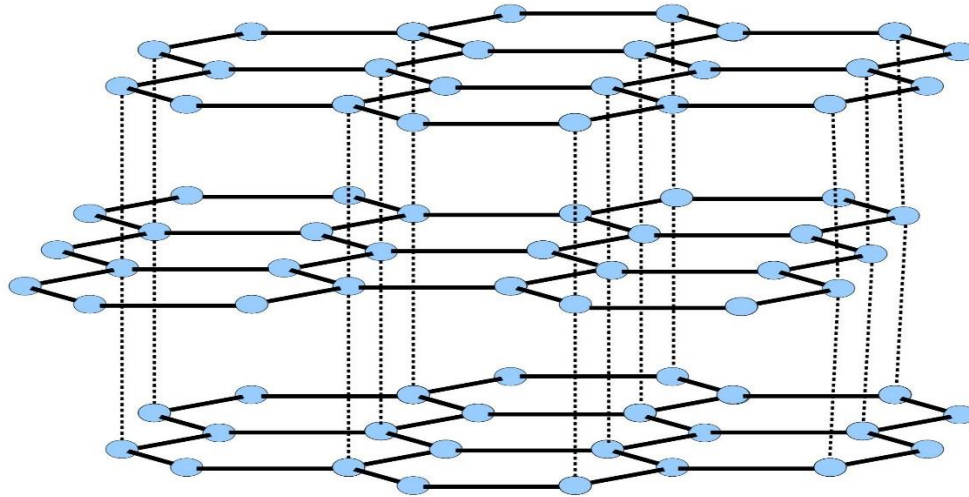
Η κρυσταλλική δομή του διαμαντιού αποτελείται από τετραεδρικά ενωμένους άνθρακες υβριδισμού  $sp^3$ . Το διαμάντι είναι ένα από τα πιο σκληρά υλικά γνωστά στον άνθρωπο, κάτι το οποίο οφείλεται στους ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα της κρυσταλλικής του δομής. Εκτός από την υψηλή σκληρότητα, το διαμάντι είναι επίσης καλός αγωγός της θερμότητας, με θερμική αγωγιμότητα της τάξης  $900-2320 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . [13] Τα διαμάντια σχηματίζονται στη φύση σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις σε βάθη 140-190 χιλιόμετρα κάτω από την επιφάνεια της γης. Συνθετικά διαμάντια τα οποία δεν διαφέρουν από τα φυσικά διαμάντια μπορούν να συντεθούν με CVD. [14]



*Εικόνα 1-9: Δομή διαμαντιού*

## **Γραφίτης**

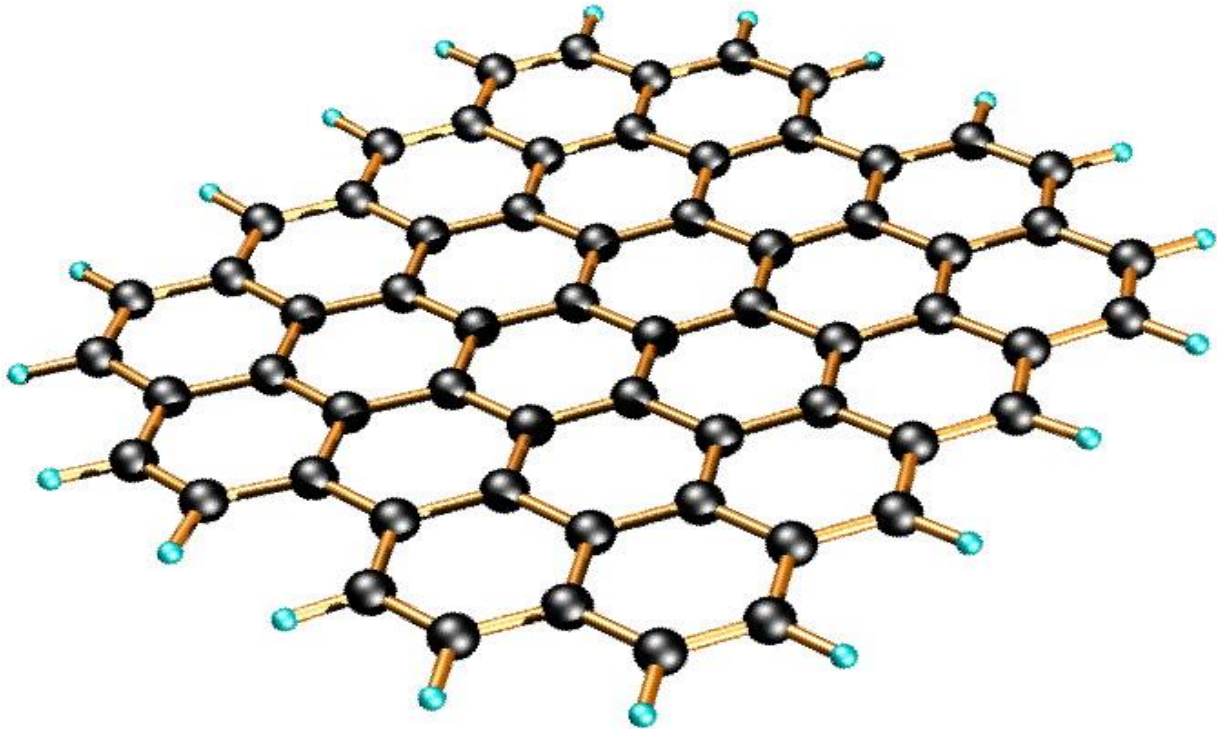
Στον γραφίτη, τα άτομα του άνθρακα παρουσιάζουν  $sp^2$  υβριδισμό, με κάθε άτομο του άνθρακα να είναι συνδεδεμένο με άλλα δύο σε μία εξαγωνική δομή. Η κρυσταλλική δομή του γραφίτη είναι πολυστρωματική και ακολουθεί αυτήν των φυλλόμορφων υλικών που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ο γραφίτης είναι, σε αντίθεση με το διαμάντι, καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, κάτι το οποίο οφείλεται στην κατανομή των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο του γραφίτη. Αν ληφθεί υπόψη η ηλεκτρονιακή δομή του άνθρακα και τα τροχιακά που συνδυάζονται για τον σχηματισμό του  $sp^2$  υβριδισμού, φαίνεται πως οι  $sp^2$  υβριδικοί άνθρακες έχουν ένα ελεύθερο  $p_z$  ατομικό τροχιακό. Σε ένα πλέγμα από  $sp^2$  άνθρακες, δύο  $p_z$  ατομικά τροχιακά από δύο γειτονικά άτομα άνθρακα ενώνονται σχηματίζοντας ένα  $\pi$  μοριακό τροχιακό (διπλός δεσμός C=C). Οι συζυγείς διπλοί δεσμοί σε ένα πλέγμα  $sp^2$  ανθράκων προκαλούν απεντοπισμό των  $\pi$  ηλεκτρονίων εκατέρωθεν του πλέγματος, το οποίο διευκολύνει την κίνηση των ηλεκτρονίων και αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφίτη. Το φαινόμενο του απεντοπισμού παρουσιάζεται για το παρόμοιο σύστημα του βενζολίου. Αυτό το φαινόμενο δεν εμφανίζεται στο διαμάντι λόγω της τετραεδρικής  $sp^3$  γεωμετρίας των ανθράκων. Για τον ίδιο λόγο, ο γραφίτης έχει πολύ χαμηλότερη σκληρότητα από το διαμάντι. Οι van der Waals δυνάμεις μεταξύ των στρωμάτων του άνθρακα στο γραφίτη είναι πολύ πιο αδύναμες από τους  $\sigma$  δεσμούς C-C ( $sp^3$ ), οι οποίοι υπάρχουν σε όλο το κρυσταλλικό πλέγμα του διαμαντιού.[11]



*Εικόνα 1-10: Δομή γραφίτη*

## **Γραφένιο**

Η πιο πρόσφατη προσθήκη στις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι το γραφένιο, το οποίο απομονώθηκε πειραματικά για πρώτη φορά από τους A. Geim και K. Novoselov το 2004 με μία μέθοδο μηχανικής αποφλοιώσης με κολλητική ταινία.[17] Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο μονοατομικό στρώμα ατόμων άνθρακα τα οποία βρίσκονται διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα. Η ανακάλυψη του γραφενίου ήταν η πρώτη φορά που ένα δισδιάστατο υλικό απομονώθηκε πειραματικά. Τα άτομα του άνθρακα στο γραφένιο έχουν υβριδισμό  $sp^2$  και, όπως και στη περίπτωση του γραφίτη, ο απεντοπισμός των ηλεκτρονίων λόγω των συζυγών  $\pi$  μοριακών τροχιακών είναι έντονος. Το γραφένιο έχει απεικονιστεί ως η δομική μονάδα του γραφίτη, των νανωσωλήνων άνθρακα και του φουλερενίου, επειδή αν τοποθετηθεί κατάλληλα στο χώρο μπορεί να σχηματίσει την δομή και των τριών.



*Εικόνα 1-11: Δομή γραφενίου*

Στη πραγματικότητα, το γραφένιο μελετάται θεωρητικά για πάνω από 40 χρόνια, και έχει χρησιμοποιηθεί για την μελέτη ιδιοτήτων διάφορων ανθρακικών υλικών, όπως ο γραφίτης, καθώς και ως θεωρητικό μοντέλο για την μελέτη της κβαντικής ηλεκτροδυναμικής. Παρ' όλα αυτά για χρόνια θεωρούνταν πως δεν μπορεί να υπάρξει ως αυτούσιο δισδιάστατο υλικό επειδή είναι ασταθές και στην πράξη τυλίγεται σε μία από τις μορφές του φουλερένιου ή των νανοσωλήνων άνθρακα. Η πειραματική απομόνωσή του και η επιβεβαίωση των θεωρητικών ιδιοτήτων του ήταν, επομένως, μεγάλη έκπληξη για την επιστημονική κοινότητα. [18]

Η εκ των υστέρων ερμηνεία της σταθερότητας του γραφενίου, έχοντας πειραματικά δεδομένα που το υποστηρίζουν, μπορεί να συμφωνήσει με την θεωρία. Υποστηρίζεται πως οι δισδιάστατοι κρύσταλλοι μεταβαίνουν σε μία σταθερή κατάσταση επειδή αποκόπτονται από τρισδιάστατα υλικά. Οι ισχυροί δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα αποτρέπουν τη παραμόρφωση του δισδιάστατου κρυσταλλικού πλέγματος ή την δημιουργία ατελειών ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. [18]

## 1.4 Σύνθεση γραφενίου

Το γραφένιο απομονώθηκε το 2004 από τους Geim και Novoselov χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των κολλητικών ταινιών (scotch tape). Από τότε έχουν αναπτυχθεί πολλές διεργασίες για την παραγωγή είτε μερικών στρωμάτων είτε και ενός στρώματος γραφενίου. 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 και υψηλής κινητικότητας φυλλιδίων γραφενίων. Επίσης, 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 του γραφενίου ενώ παρατίθενται ακόμα ο αριθμός των στρωμάτων γραφενίου και οι επιτευχθείσες διαστάσεις.

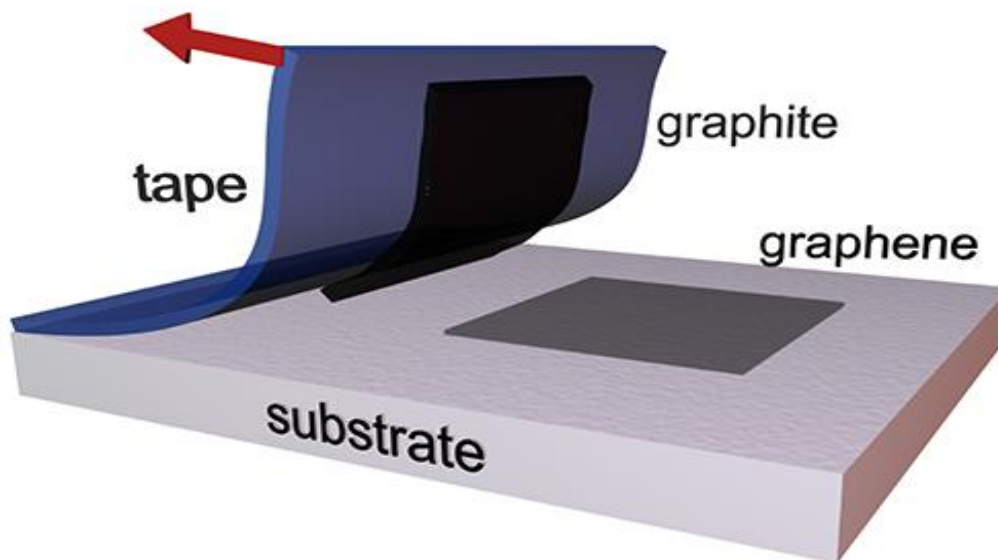
Μέθοδος	Αριθμός στρωμάτων	Μέγεθος	Κινητικότητα ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
Αποφλοίωση	1-10+	1mm	15000
Θερμική SiC	1-4	50 $\mu\text{m}$	2000
Ni-SVD	1-4	1cm	3700
Cu-SVD	1	65cm	16000

Πίνακας 1-1: Σύγκριση των μεθόδων σύνθεσης γραφενίου

### 1.4.1 Μηχανική αποφλοίωση

Όπως ήδη αναφέραμε οι A. Geim και K. Novoselov μελέτησαν το 2004 για πρώτη φορά τις ιδιότητες του μονοατομικού φύλλου γραφενίου. Αυτά τα πρώτα δείγματα γραφενίου ήταν παρασκευασμένα με μια μηχανική μέθοδο αποφλοίωσης του γραφίτη με την χρήση κολλητικής ταινίας, η οποία χρησιμοποιείται και σήμερα, κυρίως για ερευνητικούς σκοπούς, καθώς παράγει υψηλής ποιότητας φύλλα γραφενίου.[22] Παρά το γεγονός πως αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε

αρχικά για την αποφλοίωση του γραφίτη, μπορεί θεωρητικά να χρησιμοποιηθεί για την αποφλοίωση οποιουδήποτε φυλλόμορφου υλικού.[23]



Εικόνα 1-12 : Σχηματική απεικόνιση της μηχανικής αποφλοίωσης του γραφενίου

Μία σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της μηχανικής αποφλοίωσης παρουσιάζεται στην παραπάνω εικόνα [Εικόνα 1-12]. Αρχικά χρησιμοποιείται κολλητική ταινία για την απομάκρυνση μερικών στρωμάτων ενός φυλλόμορφου υλικού τα οποία στη συνέχεια μεταφέρονται σε κάποιο υπόστρωμα (πχ. πυριτίας). Η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί πάνω από μια φορά για την απομάκρυνση περισσότερων στρωμάτων.

Στην ιδανική περίπτωση, ένα μονό φύλλο του υλικού θα μεταφερόταν στο υπόστρωμα. Στη πραγματικότητα, όμως, μεταφέρονται σε αυτό ένας αριθμός φύλλων διαφόρων διαστάσεων, μεταξύ των οποίων τα μονά φύλλα είναι αρκετά σπάνια. Οι διαστάσεις των φύλλων κυμαίνονται από μερικά nm μέχρι μερικές δεκάδες μm, ανάλογα με την προετοιμασία του δείγματος.

Η μέθοδος της μηχανικής αποφλοίωσης είναι σχετικά απλή, γρήγορη και παρασκευάζει δείγματα υψηλής ποιότητας και καθαρότητας και σχετικά μικρού μεγέθους. Όμως, η μέθοδος πάσχει από χαμηλή απόδοση, χαμηλό ρυθμό παραγωγής και δυσκολίες σχετικά με την ανίχνευση και χρήση

των δειγμάτων, γεγονός που την καθιστά μη εφαρμόσιμη σε βιομηχανική κλίμακα, αλλά μια καλή λύση για αποφλοιώση σε εργαστηριακή κλίμακα.

#### 1.4.2 Θερμική διάσπαση SiC

Η θερμική διάσπαση είναι μια τεχνική που αποτελείται από θέρμανση του SiC σε πολύ υψηλό κενό και θερμοκρασίες 1000°C - 1500°C, προκαλώντας εξάχνωση του Si από το υλικό και αφήνοντας πίσω του μια πλούσια σε άνθρακα επιφάνεια, το στρώμα άνθρακα είναι γραφιτικής βάσης και χρησιμοποιείται για την διαμόρφωση γραφενίων.

Πιο αναλυτικά, η επιφάνεια του Si από έναν μονό κρύσταλλο  $6^{\text{H}}$ -SiC προετοιμάστηκε αρχικά με οξείδωση προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητά της. Το δείγμα θερμάνθηκε με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων σε UHV στους 1000°C να αφαιρεθεί το στρώμα οξειδίων. Μετά την αφαίρεση των οξειδίων, το δείγμα θερμάνθηκε στους 1250-1450° C, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό λεπτών γραφιτικών στρωμάτων. Χαρακτηριστικά, μεταξύ 1 και 3 στρωμάτων διαμορφώθηκαν ανάλογα με τη θερμοκρασία διάσπασης.

Η μέθοδος αυτή δίνει τη δυνατότητα παραγωγής στρωμάτων σε κλίμακα δίσκου και είναι ενδεχομένως ενδιαφέρουσα για τη βιομηχανία ημιαγωγών. Ωστόσο, υπάρχουν κάποια θέματα που πρέπει να ληφθούν υπόψιν, όπως ο έλεγχος του αριθμού των παραχθέντων στρωμάτων και η επαναληψιμότητα της αναπτύξεως σε μεγάλες επιφάνειες.[24]

#### 1.4.3 Χημική αποφλοιώση

Μία σημαντική προοπτική για την μαζική παρασκευή γραφενίων είναι η ανάπτυξη μεθόδων για την αποφλοιώση φυλλόμορφων υλικών (όπως ο γραφίτης) σε υγρή φάση (χημική αποφλοιώση). Σε αυτήν την περίπτωση, ο γραφίτης (φυλλώδες υλικό) διασπείρεται σε κατάλληλο διαλύτη και αποφλοιώνεται από κάποια πηγή διέγερσης, συνήθως κατεργασία με υπερήχους. Μετά από την επιτυχή αποφλοιώση, παρασκευάζονται σταθερά αιωρήματα τα οποία περιέχουν αποφλοιωμένα φύλλα σε συγκεντρώσεις της τάξης του 1 mg/mL. Από τέτοια αιωρήματα μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν λεπτά φιλμ αλλά και σύνθετα υλικά με ανάμιξη και ακολουθώντας συμβατικές τεχνικές σύνθεσης υλικών. Ο τρόπος με τον οποίο θα χρησιμοποιηθούν τα δισδιάστατα υλικά (γραφένιο) και σε αυτή τη περίπτωση εξαρτάται, κυρίως, από τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής, αλλά το γεγονός πως τα δισδιάστατα υλικά βρίσκονται στην υγρή φάση επιτρέπει τη χρήση τους σε πολλές εφαρμογές.[22]



Σε σύγκριση με τη μηχανική αποφλοιώση, η αποφλοιώση σε υγρή φάση παρουσιάζει μεγαλύτερη δυναμικότητα και επιτρέπει σε μεγαλύτερο βαθμό την μαζική παραγωγή γραφενίων. Η χημική αποφλοιώση των φυλλόμορφων υλικών μπορεί να επιτευχθεί με τη διασπορά τους σε οργανικούς διαλύτες. Αν και τα περισσότερα φυλλόμορφα υλικά δεν διασπείρονται εύκολα σε νερό, αυτό μπορεί να επιτευχθεί με προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών, ιοντική παρεμβολή ή χημική οξείδωση των φυλλόμορφων υλικών.

#### 1.4.4 Άλλες μέθοδοι παρασκευής γραφενίου

Επιπλέον τρόποι παραγωγής γραφενίων είναι η χημική εναπόθεση ατμών, όπου ο άνθρακας παρέχεται υπό μορφή αερίου και ένα μέταλλο χρησιμοποιείται ως καταλύτης και ως υπόστρωμα για να αναπτυχθεί το στρώμα του γραφενίου, η πυρόλυση νατρίου-αιθανόλης, όπου παράγεται γραφένιο με θέρμανση νατρίου και αιθανόλης και εναπόθεση μέσω μοριακής ακτίνας (δέσμης), όπου αυτή η μέθοδος παράγει υψηλής ποιότητας στρώματα γραφενίων.

#### 1.5 Εφαρμογές του γραφενίου

Λόγω των πολλών και εξαιρετικών ιδιοτήτων του, το γραφένιο έχει προταθεί για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, η μεγάλη πλειοψηφία των οποίων βρίσκεται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο και απέχει πολλά χρόνια από την εμπορική υλοποίηση. Η πιο προφανής και περισσότερο δημοφιλής εφαρμογή του γραφενίου είναι η χρήση του σε ηλεκτρονικά κυκλώματα υπολογιστών, με τις πιο αισιόδοξες προβλέψεις να εκτιμούν πως το γραφένιο μπορεί να αντικαταστήσει το πυρίτιο ως κυρίαρχο υλικό στον κόσμο των ηλεκτρονικών. Κάτι τέτοιο όμως, σύμφωνα με τον A. Geim, είναι τόσο μακρινό ώστε να μη μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια, και περιορίζεται όχι από τις ιδιότητες του γραφενίου, αλλά από την έλλειψη πειραματικών διατάξεων οι οποίες θα επιτρέψουν την επαναλήψιμη κατασκευή δομών με ακρίβεια ατομικού επιπέδου. Οι περισσότερες άμεσες εφαρμογές του γραφενίου σχετίζονται με τη χρήση του σε σύνθετα υλικά για την βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων, αξιοποιώντας αλληλεπιδράσεις μεταξύ του γραφενίου και του υλικού μήτρας. Ένα παράδειγμα αυτού είναι αγώγιμα πολυμερή με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, περιεκτικότητας σε γραφένιο χαμηλότερη του 1 % κατ' όγκο. Μία ακόμα πιθανή εφαρμογή είναι η χρήση νανοφύλλων γραφενίου σε μπαταρίες, για αντικατάσταση των ινών άνθρακα που

χρησιμοποιούνται σε σύγχρονες μπαταρίες. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η αγωγιμότητα του γραφενίου αναμένεται να βελτιώσουν την απόδοση των μπαταριών. Επίσης, η ευρέως ζώνης απορρόφηση του γραφενίου το καθιστά ιδανικό για εφαρμογές φωτοηλεκτρονικής και φωτονικής, όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φωτοαισθητήρας. Η αγωγιμότητα του, σε συνδυασμό με την δισδιάστατη γεωμετρία του, μπορεί επίσης να αξιοποιηθεί για την αύξηση του χρόνου ζωής των ζευγών οπής-ηλεκτρονίου σε ημιαγωγούς όπως το διοξείδιο του τιτανίου, βελτιώνοντας την φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα.[21]

### 1.6 Νανοσύνθετα πολυμερών με γραφένιο

Τα τελευταία χρόνια, μεγάλο ενδιαφέρον έχει παρουσιαστεί για τα πολυμερικά νανοσύνθετα, με 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 ιδιότητες των πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, τα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά συνθέτονται με διασπορά ανόργανων ή οργανικών νανοσωματιδίων σε θερμοπλαστικά 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 οργανικής μήτρας.

Η νανοτεχνολογία σήμερα, σε ότι αφορά την έρευνα αποτελεί ένα από τα πλέον δημοφιλή ερευνητικά πεδία των υλικών 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 ηλεκτροϊνοποίηση 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:

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

Η διασπορά σωματιδίων γραφενίου διαστάσεων της κλίμακας των νανομέτρων σε μήτρες πολυμερών, έχει αναπτύξει μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα περιοχή στην επιστήμη των υλικών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αξιοσημείωτη βελτίωση των ιδιοτήτων αυτών των νανοσυνθέτων υλικών που δεν παρατηρείται στα συμβατικά σύνθετα των παρθένων πολυμερών. Το μέγεθος της βελτίωσης αυτής σχετίζεται άμεσα με τον βαθμό διασποράς του πληρωτικού υλικού που βρίσκεται σε νανομορφή 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 γραφιτικών νανοδομών όπως ο διογκωμένος γραφίτης και ο αποφωλιδωμένος γραφίτης, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αγωγίμων νανοσυνθέτων με βελτιωμένες τις φυσικοχημικές ιδιότητες. 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 3-5 wt % νανοσωματιδίων.

Νανοσωματίδια σε σχήμα φυλλιδίου (platelet), όπως το γραφένιο, 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 να μειώσουν την διαπερατότητα ενός πολυαμιδίου κατά 50% αφού είναι τελείως αδιαπέραστα από διάφορα αέρια. Είναι προφανές ότι τα μόρια των αερίων αναγκάζονται να διανύσουν μέσα στην πολυμερική μήτρα μια δαιδαλώδη πορεία κατά πολύ μεγαλύτερη από την περίπου ευθεία πορεία, που λογικά ακολουθούν σε ένα μη νανοσύνθετο ή απλά παραδοσιακό σύνθετο υλικό.

#### 1.6.1 Μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων 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 τον 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.

### **Επί τόπου πολυμερισμός εμφωλιασμού (in situ intercalative polymerization)**

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 ( PMMA/EG) και διάφορα άλλα όπως PET/LDH, PSS/LDH κλπ.

### **Εμφωλιασμός διαλύματος (solution intercalation)**

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 ενδοπαραμβολή του πολυμερούς από το διάλυμα είναι η εντροπία που ελκύεται από την εκρόφιση των μορίων του διαλύτη, η οποία αντισταθμίζει την μείωση της εντροπίας διαμόρφωσης των ενδοπαραμβαλόμενων 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 ενδοπαραμβαλόμενων νανοσυνθέτων από πολυμερή με χαμηλή ή ακόμα και μηδενική πολικότητα. Πολυμερικά νανοσύνθετα που παράγονται με την τεχνική αυτή είναι για παράδειγμα, πολυαιθυλένιο τροποποιημένο με μαλεϊκό ανυδρίτη – γραφίτη (PE-g-MAH), (PVA/graphene)κλπ.

### **Εμφωλιασμός τήγματος (melt intercalation)**

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.[25]

## 1.7 Βιβλιογραφία

1. Α.Γ. Ανδρεόπουλος, Π.Α. Ταραντίλη, "Σημειώσεις μαθήματος: Επιστήμη & Τεχνολογία πολυμερών ΙΙ", ΕΜΠ, (Αθήνα 2012)
2. Π.Α. Ταραντίλη, "Σημειώσεις εργαστηριακών ασκήσεων του μαθήματος: Επιστήμη & Τεχνολογία πολυμερών ΙΙ", ΕΜΠ. (Αθήνα 2008)
3. Σ. Βουγιούκα, "Σημειώσεις του μαθήματος : Μηχανική Πολυμερών", ΕΜΠ, (Αθήνα 2012)
4. Γ.Π. Καραγιαννίδης, Ε.Δ. Σιδερίδου, Δ.Σ. Αχιλίας, Δ.Ν. Μπικιάρης, "Τεχνολογία Πολυμερών", Εκδόσεις Ζητή, (Θεσσαλονίκη 2009)
5. Ε.Π. Μπόκαρης, " Τεχνολογία Ανακύκλωσης Πλαστικών", Εκδόσεις Ζητή (Θεσσαλονίκη 2009)
6. Μ.Μ. Καμπούρη, Κ.Δ. Παπασπυρίδης, Τεχνολογία πολυμερών (δομή-ιδιότητες πολυμερών), ΕΜΠ, (Αθήνα 1998)
7. R.balart: ET al., "Polymer Degradation and stability", 2006,91,527-534
8. Bain & Company Inc, "Diamond Industry Report 2011", *Bain & Company Inc (2011)*, 3-100
9. Gehan M.Hanafy, Samy A. Madbouly, Toshiaki Ougizawa, Takashi Inoue, , "Effects of AN-contents and shear flow on the miscibility of PC/SAN blends", *Polymer* (2004), vol,45. Pp 6879-6887
10. Gehan M.Hanafy, Samy A. Madbouly, Toshiaki Ougizawa, Takashi Inoue, "Effect of shear history on the morphology and coarsening behaviour of polycarbonate/ poly (styrene-co-acrylonitrile) blend", *Polymer*, vol,46 (2005). pp705-712
11. J. McMurry, "Οργανική Χημεία Τόμος 1", *Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης (2010)*
12. Σ. Λιοδάκης, "Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία", *Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιάνου (2003)*
13. R.W. Carlson, "The Mantle and Core", *Elsevier (2005)*, 248.
14. Bain & Company Inc, "Diamond Industry Report 2011", *Bain & Company Inc (2011)*, 3-100.
15. H.W. Kroto et al, "C60: Buckminsterfullerene", *Nature 318 (1985)*, 162-163.

16. M. Monthieux, V. Kuznetsov, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" *Carbon* 44 (2006), 1621.
17. K.S. Novoselov et al, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* 306 (2004), 666-669.
18. A.K. Geim, K.S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Materials* 6 (2007), 183-191.
19. S. Latil, L. Henrard, "Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films", *Physical Review Letters* 97 (2006), 1-4.
20. R.F. Gibson, "Principles of composite material mechanics", *CRC Press* (2007).
21. A.K. Geim, "Graphene: Status and Prospects", *Science* 324 (2009), 1530-1534.
22. V. Nicolosi, M. Chhowalla, M.G. Kanatzidis, M.S. Strano, J.N. Coleman, "Liquid Exfoliation of Layered Materials", *Science* 340 (2013), 1420-1439
23. K.S. Novoselov, A.H. Castro Neto, "Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties", *Phys. Scr.* 2012 (2012), 1-6.
24. Jae-Young Choi, Keun Soo Kim-, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yooh Lee, Jong Min Kim, Kwang S, Kim, Jong-Hyunn Ahn, Philip Kim-, Byung Hee Hong-, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature* 457, 706-710, (2009)
25. Tapas Kuilla, Sambhu Bhadrab, Dahu Yaoa, Nam Hoon Kimc, Saswata Bosed, Joong Hee Leea, " Recent advances in graphene based polymer composites", *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 1350–1375

## II. Πειραματικό Μέρος

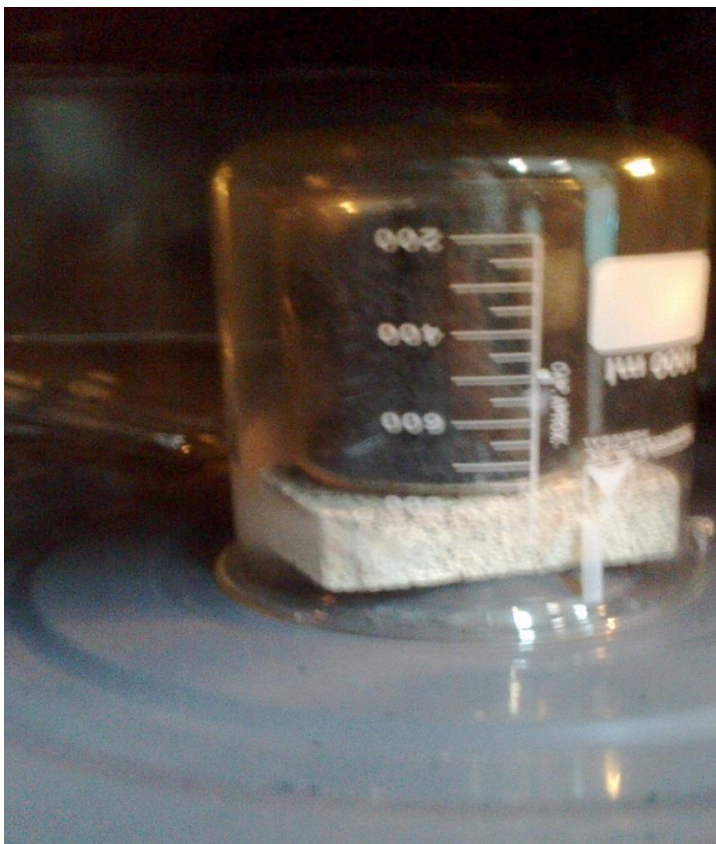
Το πειραματικό κομμάτι αποτελείται από τρεις διαφορετικές σειρές πειραμάτων και τους τρόπους επεξεργασίας των πρώτων υλών που έχουμε. Στην πρώτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε διογκωμένος γραφίτης, ο οποίος παρασκευάστηκε με αποφλοίωση (expansion) από διογκώσιμο γραφίτη, και εναποτέθηκε σε κόκκους πολυπροπυλενίου με τη βοήθεια διαλύτη, στη συνέχεια οι κόκκοι πολυπροπυλενίου με τον διογκωμένο γραφίτη πέρασαν από σύστημα δικόχλιου εκβολέα και τέλος μορφοποιήθηκαν με τη βοήθεια πρέσας. Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων έγινε εναπόθεση του διογκωμένου γραφίτη σε κόκκους πολυπροπυλενίου και στη συνέχεια έγινε κατευθείαν μορφοποίηση με τη βοήθεια πρέσας χωρίς τη χρήση εκβολέα. Στην τρίτη σειρά πειραμάτων έχουμε απευθείας χρήση του δικόχλιου συστήματος εκβολής χωρίς να έχει προηγηθεί εναπόθεση του διογκωμένου γραφίτη στους κόκκους πολυπροπυλενίου, και τέλος μορφοποίηση με τη βοήθεια πρέσας. Στο συγκεκριμένο πειραματικό κομμάτι αναφέρονται και οι τεχνικές αποφλοίωσης του γραφίτη (για παραλαβή διογκωμένου γραφίτη) και οξείδωση γραφίτη με την μέθοδο Hummers (για παραλαβή οξειδίου του γραφίτη). Έτσι στη συνέχεια παρουσιάζονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των βασικών συστατικών (διογκωμένου γραφίτη και οξειδίου του γραφίτη) και οι διαφορετικοί μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την εισαγωγή των ειδών γραφίτη που έχουμε στην πολυμερική μήτρα του πολυπροπυλενίου.

### 2.1 Αποφλοίωση γραφίτη (Expansion)

Στόχος της συγκεκριμένης διεργασίας είναι να δημιουργηθεί διογκωμένος γραφίτης (expanded graphite), ύστερα από την επεξεργασία (αποφλοίωση) διογκώσιμου γραφίτη (expandable graphite) που έχουμε ως πρώτη ύλη, δηλαδή με λίγα λόγια ο γραφίτης (graphite) να αποφλοιωθεί σε ένα μεγάλο μέρος του. Ζυγίστηκε αρχική ποσότητα διογκώσιμου γραφίτη 0,800 g τα οποία και τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια μεταφέρθηκε το ποτήρι αυτό σε φούρνο



μικροκυμάτων ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με παροχή αργού αερίου 0,3 L/min.



*Εικόνα 2-1: Ποτήρι ζέσεως με τον διογκώσιμο γραφίτη μέσα στο φούρνο μικροκυμάτων λίγο πριν την διαδικασία της αποφλοίωσης (expansion)*

Ύστερα από 20 λεπτά αναμονής, χρόνος αρκετός ώστε να υπάρχει επιθυμητή ποσότητα αργού μέσα στο φούρνο μικροκυμάτων, κάτω από πίεση 1,5 bar, θερμάνθηκε το δείγμα μας για 1 λεπτό με ισχύ 1000 Watt (μέγιστη ισχύς του φούρνου που χρησιμοποιήθηκε). Έτσι με τη συγκεκριμένη διαδικασία, παίρνουμε 0,624 g διογκωμένου γραφίτη καθώς η υπόλοιπη ποσότητα κάηκε. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές μέχρι τη συλλογή ποσότητας των 7,5 g διογκωμένου γραφίτη, ποσότητα η οποία χρειάζεται για τη συνέχεια των πειραμάτων.



*Εικόνα 2-2: Ποσότητα διογκωμένου γραφίτη που συλλέχθηκε μετά τη διαδικασία της αποφλοΐωσης (expansion)*

## 2.2 Παραγωγή οξειδίου του γραφίτη με την μέθοδο Hummers

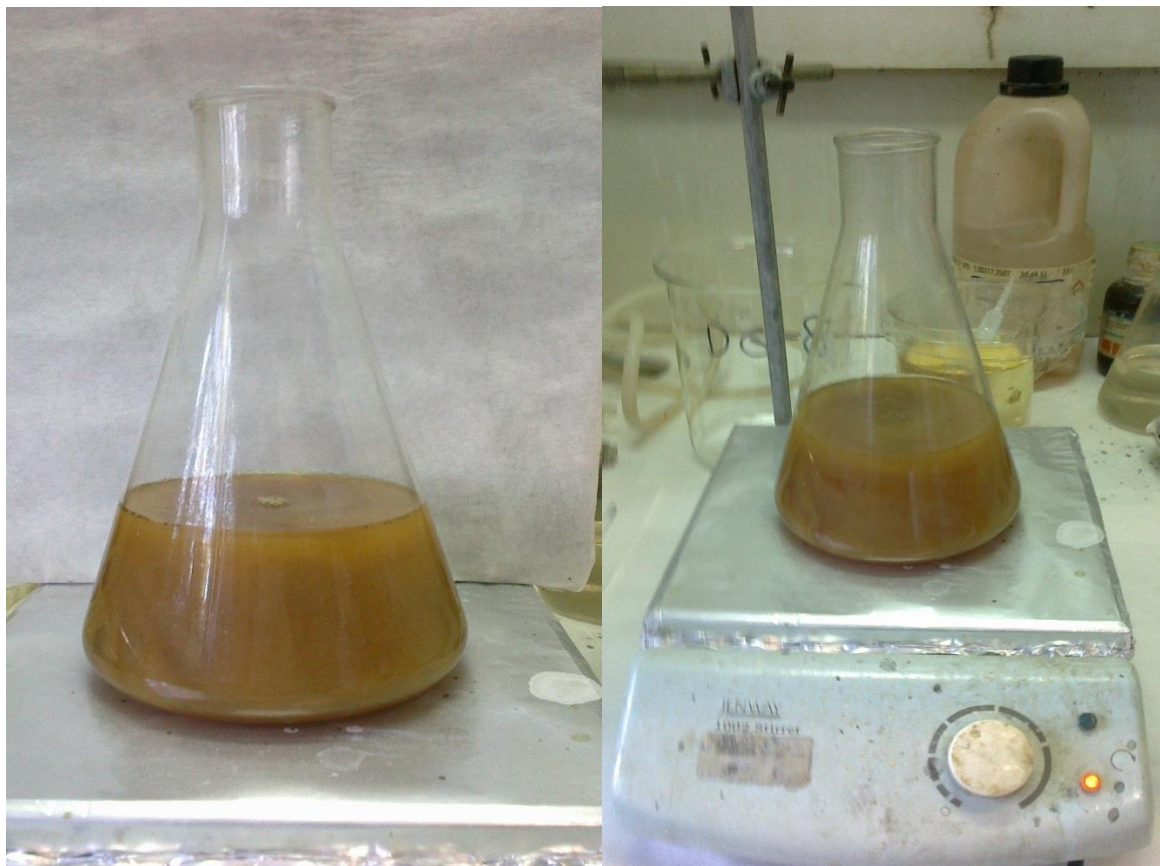
Η παραγωγή οξειδίου του γραφίτη, δηλαδή η οξείδωση του γραφίτη έγινε με τη μέθοδο οξείδωσης κατά Hummers.[10] Η διαδικασία είναι ελαφρώς επικίνδυνη (για αυτό και γίνεται σε απαγωγό) και κατά τα στάδια της απαιτείται συνεχής παρακολούθησι .

### **Πρώτες ύλες**

- διογκωμένος γραφίτης (expanded graphite)
- νιτρικό νάτριο (sodium nitrate)
- υπερμαγγανικό κάλιο (potassium permanganate)
- νερό
- υπεροξείδιο του υδρογόνου
- θειικό οξύ

Τα βήματα της διαδικασίας που ακολουθήθηκαν για την οξείδωση του γραφίτη είναι τα εξής:

- ζύγιση 1g διογκωμένου γραφίτη και 1g νιτρικού νατρίου
- τοποθετούνται σε κωνική φιάλη 1L μαζί με ένα μικρό μαγνήτη
- η φιάλη μεταφέρεται σε μαγνητικό αναδευτήρα και περιτριγυρίζεται από πάγο για να διατηρηθεί η θερμοκρασία χαμηλή ( η οξείδωση είναι εξώθερμη αντίδραση και θέλουμε χαμηλή θερμοκρασία)
- στη συνέχεια προστίθενται 200 ml θειικού οξέος και τοποθετείται ένα θερμόμετρο για να ελέγχεται η θερμοκρασία και να μην υπερβεί τους 20 °C
- ζυγίζονται 6g υπερμαγγανικού καλίου και ρίχνεται λίγο λίγο στο μίγμα για μισή ώρα περίπου ( ΠΡΟΣΟΧΗ! Γρήγορη τοποθέτηση του οξειδωτικού υπερμαγγανικό κάλιο θα μπορούσε να προξενήσει έκρηξη)
- όταν τοποθετηθεί όλο το υπερμαγγανικό κάλιο, το μίγμα μας αρχίζει να αποκτά ένα σκούρο πράσινο χρώμα και αυξάνουμε τη θερμοκρασία στους 35 °C για τριάντα λεπτά
- μετά το πέρας των τριάντα λεπτών το χρώμα του μίγματος γίνεται καφέ προς το κόκκινο
- στη συνέχεια προστίθενται 180 ml απιονισμένου νερού λίγο λίγο στο μίγμα μας και η θερμοκρασία αυξάνεται στους 100 °C και το μίγμα απόκτησε ένα σοκολατί χρώμα
- μετά από τριάντα λεπτά η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 80 °C και προσθέτω 300ml χλιαρό απιονισμένο νερό
- έπειτα προστίθενται 60ml υδατικού διαλύματος με 3% υπεροξείδιο του υδρογόνου και το χρώμα του μίγματος από καφέ γίνεται έντονο κίτρινο
- τέλος, προστίθενται αρκετό νερό και το αφήνω να ηρεμήσει για 2 μέρες για να δημιουργηθεί το ίζημα το οποίο και θέλω να παραλάβω.



*Εικόνα 2-3: Οξείδιο του γραφίτη πριν τη διαδικασία του πλυσίματος*

Αφού γίνει η οξείδωση του γραφίτη, για να επιτευχθεί η παραλαβή του πρέπει πρώτα να απομακρυνθούν οξέα ή άλλες ουσίες, για να γίνει αυτό θα πρέπει να "πλύνουμε" το οξείδιο του γραφίτη. Η διαδικασία του "πλυσίματος" έχει ως κύριο στόχο την απομάκρυνση των οξέων και την ανύψωση του PH από 1 στο 5. Τα βήματα για τη διαδικασία του "πλυσίματος" είναι τα εξής:

- Αφού το μίγμα έχει ηρεμήσει για 2 ημέρες και έχει δημιουργηθεί ίζημα στον πυθμένα της κωνικής φιάλης, απομακρύνεται όσο πιο πολύ νερό γίνεται από την κωνική φιάλη και κρατάμε το ίζημα που είναι το οξείδιο του γραφίτη με όσα οξέα έχουν μείνει
- με σύριγγα παραλαμβάνονται 100ml ιζήματος και τοποθετούνται σε 4 δοκιμαστικούς σωλήνας από 25ml στον καθέναν
- στη συνέχεια προστίθενται σε κάθε σωλήνα άλλα 25ml νερού με στόχο να υπάρχουν σύνολο 50ml διαλύματος σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα

- οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετούνται σε φυγόκεντρο για 3λεπτά στα 3000rpm, οι δοκιμαστικοί σωλήνες τώρα έχουν δύο φάσεις απομακρύνεται πάνω φάση και παραμένει το ίζημα
- έπειτα ξανά προστίθενται 25ml απιονισμένου νερού στους δοκιμαστικούς σωλήνες και επανατοποθετούνται στην φυγόκεντρο για 3λεπτά στα 3000rpm, απομακρύνεται η πάνω φάση του δοκιμαστικού σωλήνα και παραμένει το ίζημα
- οι φυγοκεντρήσεις επαναλαμβάνονται τόσες φορές ώστε το PH να φτάσει στην τιμή 5, (συνήθως ξέρουμε ότι το PH είναι σε τιμή κοντά στο 5 όταν το ίζημα δεν καθιζάνει πλήρως και μικρά κομμάτια αιωρούνται στον δοκιμαστικό σωλήνα, βέβαια για την επιβεβαίωση ότι το PH είναι 5 χρησιμοποιείται πεχαμετρικό χαρτί)
- το οξείδιο του γραφίτη που παραλαμβάνεται τοποθετείται σε γυάλινη πλάκα, οπού αφήνεται να στεγνώσει για μια μέρα
- η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται τόσες φορές ώστε να μην έχει μείνει καθόλου οξείδιο του γραφίτη στην κωνική φιάλη

Με αυτήν την μέθοδο παράγεται οξείδιο του γραφίτη το οποίο και θα χρησιμοποιηθεί σε παρακάτω πειράματα.



*Εικόνα 2-4: Δοκιμαστικοί σωλήνες που περιέχουν αραιώμενα οξέα με νερό και ίζημα το οξείδιο του γραφίτη*

### 2.3 Επικάλυψη κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη (και εισαγωγή αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα )

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων εναποθέτουμε τον διογκωμένο γραφίτη με τη βοήθεια διαλύτη σε κόκκους πολυπροπυλενίου και στη συνέχεια περνάμε τους τροποποιημένους κόκκους από δικόχλιο εκβολέα και τέλος μορφοποιούμε τα δείγματά μας με τη χρήση της πρέσας.[2] Για την εναπόθεση του διογκωμένου γραφίτη χρησιμοποιήθηκε κατεργασία με υπερήχους με καθετήρα και κατεργασία με υπερήχους σε λουτρό, διεργασίες που επεξηγούνται παρακάτω. Συνολικά δημιουργήθηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη, συγκεντρώσεις 0,1, 0,25, 0,5% w/w διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο. Κατά την διεξαγωγή της πρώτης σειράς πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες και όργανα.

#### **Πρώτες ύλες**

- Κόκκοι πολυπροπυλενίου από Πλαστικά Θράκης
- 2-προπανόλη καθαρότητας πάνω από 99,8% από Sigma Adrich
- Acid washed graphite flakes από Anthracite Industries Inc.
- Φιάλη αργού από ΛΙΝΤΕ ΕΛΛΑΣ ΕΠΕ

#### **Όργανα-Σκεύη**

- Ποτήρια ζέσεως των 1000 ml
- Μεταλλικό ραβδί
- Ηλεκτρονικός ζυγός
- Ξηραντήρας
- Γυάλινο σκεύος μεγάλης επιφάνειας
- Λουτρό υπερήχων (bath sonicator)
- Κατεργασία υπερήχων με καθετήρα (probe sonicator)

### 2.3.1 Κατεργασία με υπερήχους με καθετήρα (probe sonication)

Αφού παραλήφθηκε από τη διεργασία της αποφλοιώσης (expansion) 0,624 g διογκωμένου γραφίτη (expanded graphite) ετοιμάστηκε για την διεργασία της κατεργασίας με υπερήχους. Στόχος της κατεργασίας των υπερήχων είναι να δημιουργηθεί ένα ομογενοποιημένο αιώρημα του διογκωμένου γραφίτη με το διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ισοπροπανόλη ή αλλιώς 2-προπανόλη, η οποία επιλέχθηκε λόγω φιλικότητας ως προς το περιβάλλον. Μετρήθηκαν 624 ml 2-προπανόλης με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου και έπειτα μεταφέρθηκε αυτή η ποσότητα σε ποτήρι ζέσεως όπου βρίσκονταν και τα 0,624 g διογκωμένου γραφίτη (expanded graphite) . Παρατηρήθηκε ότι στην αρχή το αιώρημα δεν είναι καθόλου ομογενοποιημένο και ξεχωρίζουν ξεκάθαρα οι δύο φάσεις που έχουμε 2-προπανόλης και διογκωμένο γραφίτη . Έτσι στη συνέχεια , το ποτήρι ζέσεως που εμπεριέχει το αιώρημα τοποθετείται σε μηχανήμα για κατεργασία υπερήχων με καθετήρα (probe sonicator) [: Μηχάνημα κατεργασίας υπερήχων με καθετήρα] , γύρω από το οποίο ποτήρι ζέσεως βρίσκεται πάγος για να το ψύχει. Αυτό γίνεται διότι η κατεργασία υπερήχων είναι μια διεργασία που προσφέρει μεγάλη ενέργεια στο αιώρημα και κάποιο ποσό αυτής της ενέργειας μετατρέπεται σε θερμότητα έτσι είναι απαραίτητος ο πάγος για να διατηρεί τις θερμοκρασίες σε φυσιολογικά επίπεδα . Γενικά η κατεργασία υπερήχων ομογενοποιεί το μίγμα προσφέροντας ενέργεια. Μετά το πέρας περίπου 20 min και 0,04 kW ενέργειας που καταναλώθηκε, το αιώρημα βγήκε από την κατεργασία υπερήχων ομογενοποιημένο.



*Εικόνα 2-5: Μηχάνημα κατεργασίας υπερήχων με καθετήρα*

### 2.3.2 Κατεργασία υπερήχων σε λουτρό (Bath sonication)

Σε αυτό το βήμα στόχος είναι η επικάλυψη του διογκωμένου γραφίτη στο πολυμερές που έχουμε το πολυπροπυλένιο. Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται ώστε το ομογενοποιημένο αιώρημα που έχουμε 2-προπανόλη με διογκωμένο διαλύτη να παραμένει ομογενοποιημένο με τη χρήση των υπερήχων και με την αύξηση της θερμοκρασίας ο διαλύτης (2-προπανόλη) να εξατμιστεί και ο διογκωμένος διαλύτης να κολλήσει στην επιφάνεια των κόκκων πολυπροπυλενίου. Ζυγίστηκαν 400 g κόκκων πολυπροπυλενίου και έπειτα αναμίχθηκαν με το αιώρημα 2-προπανόλης / διογκωμένου γραφίτη. Το μίγμα μεταφέρθηκε σε σκεύος με μεγάλη επιφάνεια και τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων. Καθώς υπήρχε ανάδευση σε τακτά χρονικά διαστήματα ,στόχος ήταν να εξατμιστεί ο διαλύτης 2-προπανόλη και ο διογκωμένος γραφίτης να κολλήσει στην επιφάνεια του πολυπροπυλενίου. Το μίγμα έμεινε στο λουτρό υπερήχων για περίπου 14 ώρες σε θερμοκρασία 50 °C. Όταν ο διαλύτης εξατμίστηκε πλήρως το δείγμα μεταφέρθηκε σε ξηραντήρα για να στεγνώσει σε θερμοκρασία 50°C . Το τελικό αποτέλεσμα ήταν το επιθυμητό και ο διογκωμένος γραφίτης κόλλησε στην επιφάνεια του πολυπροπυλενίου . Τέλος, έγινε η ζύγιση για να δούμε κατά



πόσο αυξήθηκε η αρχική μάζα του πολυπροπυλενίου και από 400,029 g πολυπροπυλενίου που είχαμε στην αρχή παραλάβαμε 401,697 g τελικού προϊόντος. Η διαφορά είναι μεγαλύτερη από το διογκωμένο γραφίτη που τοποθετήθηκε (0,624g) αυτό όμως εξηγείται διότι το πολυμερές απορρόφησε και συγκράτησε μικρή ποσότητα από τον διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε.



*Εικόνα 2-6: Κόκκοι πολυπροπυλενίου που έχουν επικαλυφθεί με διογκωμένο γραφίτη*

Έτσι με τη χρήση της κατεργασίας υπερήχων με καθετήρα και λουτρό φτιάχτηκε η πρώτη συγκέντρωση 0,1% w/w διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο.

### 2.3.3 Παραγωγή υλικού συγκέντρωσης 0,5% w/w διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο

Η διαδικασία έγινε όπως και παραπάνω με μόνες αλλαγές 1) αντί για διαλύτη 2-προπανόλη χρησιμοποιήθηκε αιθυλική αλκοόλη και 2) υπήρξε αλλαγή στην περιεκτικότητα του διαλύτη με τον διογκωμένο γραφίτη και αντί για αναλογία 1 mg σε 1 ml διαλυτή βάλουμε 2 mg σε 1 ml διαλύτη. Η αλλαγή διαλύτη έγινε διότι η αιθανόλη είναι πιο προσφιλής στο περιβάλλον και μυρίζει λιγότερο η διαδικασία δεν επηρεάστηκε καθόλου από αυτήν την τροποποίηση. Η αλλαγή στην περιεκτικότητα του διαλύτη επηρέασε μόνο την κατεργασία υπερήχων με καθετήρα αφού χρειάστηκε διπλάσια ώρα για να επιτευχθεί ομογενοποίηση στο αιώρημα αιθανόλης/διογκωμένος

γραφίτης. Τέλος, έγινε η ζύγιση και παρατηρήθηκε ότι από 400,027 g αρχικής μάζας, η τελική μάζα ήταν 402,185 g, άρα υπήρξε αύξηση της μάζας του τελικού προϊόντος κατά 2,178 g.

#### 2.3.4 Παραγωγή υλικού συγκέντρωσης 0,25% w/w διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο

Η διαδικασία έγινε όπως και στα παραπάνω δείγματα, οι συνθήκες και τα βήματα ήταν ακριβώς τα ίδια που έγιναν με το προηγούμενο δείγμα συγκέντρωσης 0,5% w/w διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο. Τέλος, έγινε η ζύγιση και παρατηρήθηκε ότι από 399,988 g αρχικής μάζας, το δείγμα είχε τελική μάζα 400,958 g, άρα υπήρξε αύξηση στην μάζα του τελικού προϊόντος κατά 0,962 g.

#### 2.3.5 Ανάμειξη επικαλυμμένων κόκκων PP σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα

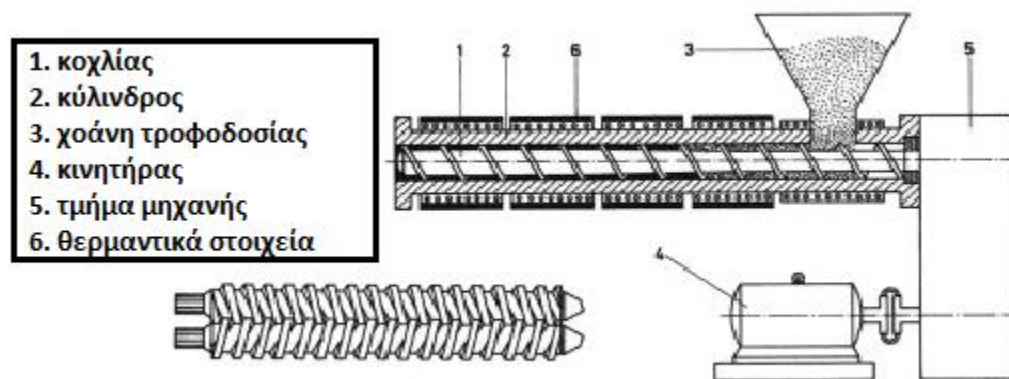
Ο εκβολέας είναι μια διάταξη τήξης, ανάμειξης και προώθησης του πολυμερούς μέσω μιας μήτρας μορφοποίησης, χρησιμοποιώντας ένα ή δυο περιστρεφόμενους κοχλίες μέσα σε ένα θερμαινόμενο κύλινδρο. Η χρήση του εκβολέα είναι γνωστή και ως μέθοδος τήξης-ανάμειξης (melt-blending). Η λειτουργία ενός εκβολέα συνίστανται στην μετατροπή των στερεών κόκκων του πολυμερούς τροφοδοσίας σε ομογενές τήγμα το οποίο στη συνέχεια προωθείται με ομοιόμορφο ρυθμό στην μήτρα.

Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ο δικόχλιος εκβολέας μοντέλου Haake PTW 16 (twin screw extruder), όπου οι δύο παράλληλοι κοχλίες περιστρέφονται μέσα σε κατάλληλα σχεδιασμένο κύλινδρο. Ακόμη, οι κοχλίες είναι ομόστροφοι, δηλ. περιστρέφονται κατά την ίδια φορά, και έτσι το υλικό μεταφέρεται από τον ένα κοχλία στον άλλο. Επιπλέον, οι κοχλίες είναι τμηματικοί. Με τον όρο τμηματικοί εννοείται ότι έχουν διαφορετική κλίση και διαφορετικό πλάτος ανά βήμα. Τέλος, οι κοχλίες είναι και συμπλεκόμενοι, δηλ. οι σπείρες του ενός κοχλία εισχωρούν στην εκγλυφή του άλλου κοχλία. Παρακάτω δίνεται η φωτογραφία του εκβολέα που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 2-7: Δικόχλιο σύστημα εκβολής Haake PTW 16.

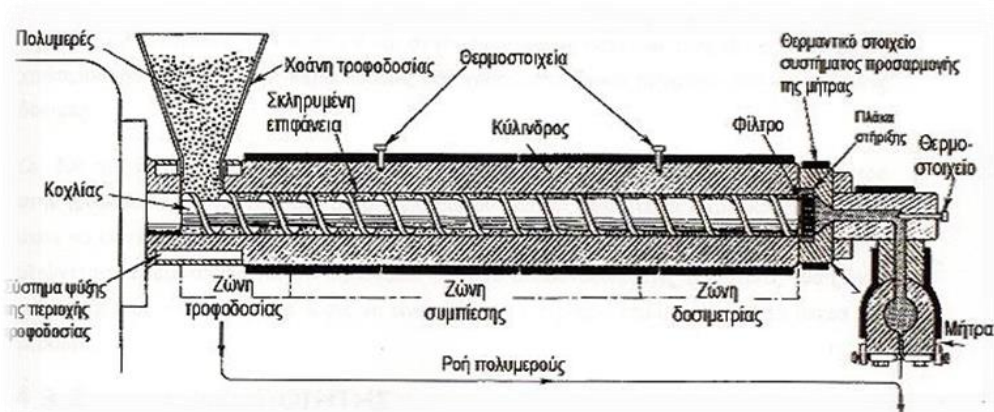
Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των κοχλίων του εκβολέα είναι: μήκος  $L=400\text{mm}$ , διάμετρος  $D=16\text{mm}$  και ο λόγος μήκος/διάμετρο είναι  $L/D=25$ . Οι στροφές ανά λεπτό που γυρνάνε οι κοχλίες ποικίλουν ανάλογα με την εφαρμογή. Στα πειράματα μας χρησιμοποιήθηκαν οι 200 στροφές/λεπτό (rpm).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



Εικόνα 2-8: Σχηματική απεικόνιση ενός δικόχλιου συστήματος εκβολής.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι τρεις ζώνες ενός συστήματος εκβολής. Σε κάθε εκβολέα διακρίνουμε τρεις ζώνες: 1) η ζώνη τροφοδοσίας, συνίστανται στην προθέρμανση του πολυμερικού μίγματος και στη μεταφορά του στην επόμενη ζώνη, 2) η 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 κοχλίου (ιξώδης θερμότητα) και τέλος 3) η ζώνη δοσιμετρίας, όπου το πολυμερικό τήγμα ομογενοποιείται έτσι ώστε με ομοιόμορφη σύσταση, θερμοκρασία και πίεση να οδηγείται με σταθερή παροχή προς την μήτρα εκβολής.



Εικόνα 2-9: Τρεις ζώνες ενός συστήματος εκβολής.

Όπως προκύπτει και από το Σχήμα 3, ο εκβολέας χωρίζεται σε έξι 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 κοχλίων και στην ταχύτητα στρέψης του τροφοδότη. Οι τελικές θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν από πειραματικά δεδομένα και ανάλογες δοκιμές.

Πρώτου εισαχθούν τα δείγματα στον εκβολέα, ο εκβολέας καθαρίστηκε με πολυστυρένιο για να εξασφαλιστεί η καθαρότητά του και δεν θα έχουν απομείνει ακαθαρσίες από προηγούμενες εκβολές που θα μπορούσαν να μολύνουν τα δείγματα. Στη συνέχεια όπως προαναφέρθηκε, έγινε μια δοκιμή, και μπήκε στον εκβολέα σκέτο πολυπροπυλένιο ,με στόχο να υπολογιστούν οι

θερμοκρασίες του εκβολέα που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την καλή τήξη του πολυπροπυλενίου, καθώς και η παροχή της τροφοδοσίας όπου επιτυγχάνονται οι καλύτερες ροπές για τον εκβολέα που συνεπάγονται σε καλύτερη λειτουργία του εκβολέα για το πολυπροπυλένιο. Οι ιδανικές συνθήκες για όλα τα δείγματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Ξεκινώντας από την πιο αραιή συγκέντρωση σε διογκωμένο γραφίτη και στη συνέχεια στις πιο πυκνές συγκεντρώσεις πέρασαν τα δείγματα στις συνθήκες που αναφέρθηκαν παραπάνω από τον εκβολέα. Τέλος, μετά τη χρήση του εκβολέα τα δείγματα μας έχουν αποκτήσει μορφή ‘μακαρονιού’ και έχουν σε όλη την έκταση τους μαύρο χρώμα.

EG/PP (w/w)	Θερμοκρασία ζωνών εκβολέα (°C)						Ταχύτητα στρέψης κοχλία (rpm)	Εισαγωγή τροφο δότη	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή κενού	Χρήση λουτρού
	1 <sup>η</sup>	2 <sup>η</sup>	3 <sup>η</sup>	4 <sup>η</sup>	5 <sup>η</sup>	6 <sup>η</sup>					
<b>Expanded Graphite/Polypropylene</b>											
<b>0</b>	195	195	195	200	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
<b>0,1%</b>	195	195	195	200	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
<b>0,25%</b>	195	195	195	200	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
<b>0,5%</b>	195	195	195	200	200	200	200	Ναι	35	Ναι	Ναι

Πίνακας 2-1: Συνθήκες εκβολής των μιγμάτων EG/PP για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη που πέρασαν από δικόχλιο σύστημα εκβολής

### 2.3.6 Κοκκοποιητής (pelletizer)

Αφού το πολυμερικό μίγμα περάσει από τον δικόχλιο εκβολέα, θα βγει με την μορφή μακαρονιού. Αυτή η μορφή δεν είναι εύχρηστη για την περαιτέρω μορφοποίηση και επεξεργασία του υλικού γι' αυτό και έγινε χρήση του ειδικού εργαστηριακού κοκκοποιητή 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, καθώς και από ένα ισχυρό κινητήρα, που περιστρέφει το γρανάζι αυτό με μέγιστη ταχύτητα 15 m/min.

Μετά το τέλος της διαδικασίας εκβολής των πολυμιγμάτων πραγματοποιείται η κοκκοποίηση αυτών. Στα πειράματα μας η ταχύτητα περιστροφής του γραναζιού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 11.5 – 12 m/min.

Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα μίγματα, μετά την κοκκοποίηση φυλάσσονταν σε ξηραντήρες για την απομάκρυνση της υγρασίας. Στο ακόλουθο σχήμα, απεικονίζεται ο κοκκοποιητής που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.



Εικόνα 2-10: Κοκκοποιητής της εταιρίας Brabender Co.

### 2.3.7 Θερμόπρεσα

Τα δείγματα θα εξεταστούν για τις μηχανικές τους ιδιότητες καθώς και για την διαπερατότητα τους σε οξυγόνο και υγρασία, οπότε όπως είναι λογικό τα δείγματα χρειάζονται και την κατάλληλη

επεξεργασία. Για τη συγκεκριμένη μορφοποίηση των δειγμάτων χρησιμοποιούμε την υδραυλική πρέσα. 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.



*Εικόνα 2-11:Υδραυλική πρέσσα*

Για τις μηχανικές ιδιότητες θα πρέπει να φτιαχτούν δοκίμια εφελκυσμού με τη βοήθεια της πρέσας ή όπως αλλιώς ονομάζεται molding pressure technique. Για την δημιουργία όμοιων δοκιμών εφελκυσμού, τα οποία θα έχουν και ίδιες διαστάσεις σε πάχος, ύψος και μήκος, χρησιμοποιήθηκε καλούπι και η ποσότητα που τοποθετιόταν μέσα ήταν 50g. Πάντα όμως πριν εισαχθεί το δείγμα μέσα στο καλούπι τοποθετιόντουσαν δύο φύλλα teflon στις επιφάνειες του καλουπιού, που θα έρχονταν σε επαφή με το δείγμα, αυτό γινόταν για να μην κολλήσουν τα δείγματα πάνω στο καλούπι. Αρχικά, τοποθετήθηκε σκέτο πολυπροπυλένιο για να γίνει η πρώτη δοκιμή και να υπολογιστεί ποια είναι η ιδανική θερμοκρασία που πρέπει να έχει η πρέσα για την

ομαλή και σωστή τήξη του πολυπροπυλενίου. Η διαδικασία παρασκευής των δοκιμίων που ακολουθήθηκε ήταν σε γενικές γραμμές ίδια. Τα βήματα της διαδικασίας για την δημιουργία των δοκιμίων ήταν τα εξής: {6}

- Τοποθέτηση φύλλων teflon και ζύγιση ποσότητας στα 50gr
- Τοποθέτηση της ζυγισμένης ποσότητας στο καλούπι
- Προθέρμανση της πρέσας στους 180°C και εισαγωγή του καλουπιού με ελαφρά πίεση
- Μετά το πέρας 10 λεπτών ασκείται πίεση 30bar και αύξηση θερμοκρασίας στους 220°C
- Παρατηρείται έξοδος υλικού από το καλούπι
- Μετά το πέρας 2 λεπτών από την έξοδο του υλικού ασκείται πίεση 80bar
- Μετά το πέρας 2 λεπτών από την άσκηση πίεσης 80bar ασκείται πίεση 150-170bar
- Μετά το πέρας 2 λεπτών από την άσκηση πίεσης 150-170bar ξεκινά η ψύξη
- Μετά το πέρας 15 λεπτών το καλούπι έχει ψυχθεί και απομακρύνεται από την πρέσα

Με την παραπάνω τεχνική φτιάχνονται 4 δοκίμια για εφελκυσμό ένα με σκέτο πολυπροπυλένιο και 3 δοκίμια με διογκωμένο γραφίτη/πολυπροπυλένιο συγκεντρώσεων σε διογκωμένο γραφίτη 0,10%,0,25% και 0,50% w/w.

Για τον έλεγχο της διαπερατότητας θα πρέπει να φτιαχτούν φιλμ με τη βοήθεια της πρέσας. Για την δημιουργία των φιλμ δεν χρησιμοποιήθηκε καλούπι αλλά χρησιμοποιήθηκαν δύο μεταλλικές πλάκες. Η δημιουργία των φιλμ, έγινε με δύο διαφορετικές τεχνικές. Η πρώτη τεχνική έχει τα εξής βήματα:

- Τοποθέτηση αντικολλητικού Teflon πάνω στις πλάκες και ζύγιση 3gr ποσότητας από τα δείγματα κάθε φορά
- Προθέρμανση της πρέσας στους 210°C
- Εισαγωγή των μεταλλικών πλακών στην πρέσα για θέρμανση χωρίς άσκηση πίεσης
- Μετά το πέρας 75 δευτερόλεπτων από την εισαγωγή ασκείται πίεση 160bar
- Μετά το πέρας 75 δευτερόλεπτων από την άσκηση πίεσης 160bar ξεκινά η ψύξη
- Μετά από αναμονή 30 λεπτών όπου μειώνεται η πίεση που ασκήθηκε από την πρέσα απομακρύνονται οι πλάκες από αυτήν και το φιλμ αποθηκεύεται σε ειδικό σελοφάν



Η τοποθέτηση φύλλου Teflon στις πλάκες γίνεται για να μην έρχονται σε επαφή τα δείγματα με τις μεταλλικές πλάκες και να εξασφαλίζεται η καθαρότητα τους, αλλά και για να μην κολλήσουν πάνω στις πλάκες. Η δεύτερη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε έχει τα εξής βήματα:[6]

- Τοποθέτηση αντικολλητικού Teflon πάνω στις πλάκες και ζύγιση 3gr ποσότητας από τα δείγματα κάθε φορά
- Προθέρμανση της πρέσας στους 210°C
- Εισαγωγή των μεταλλικών πλακών στην πρέσα για θέρμανση χωρίς άσκηση πίεσης
- Μετά το πέρας 60δευτερόλεπτων από την εισαγωγή ασκείται πίεση 80bar
- Μετά το πέρας 60δευτερόλεπτων από την άσκηση πίεσης 80bar ξεκινά η ψύξη
- Μετά από αναμονή 30 λεπτών όπου μειώνεται η πίεση που ασκήθηκε από την πρέσα απομακρύνονται οι πλάκες από αυτήν και το φιλμ αποθηκεύεται σε ειδικό σελοφάν

Η βασική διαφορά της δεύτερης με την πρώτη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι ότι ασκήθηκε λιγότερη πίεση στα δείγματα, δηλαδή από 160bar που ασκήθηκαν στη πρώτη τεχνική στη δεύτερη η πίεση που ασκήθηκε ήταν μισή στα 80bar. Η δεύτερη τεχνική εφαρμόστηκε με στόχο την δημιουργία φιλμ πιο μεγάλου πάχους από ότι στην πρώτη τεχνική. Τα φιλμ που δημιουργήθηκαν και οι ιδιότητές τους φαίνονται στον παρακάτω πίνακα [Πίνακας 2-2].

A/A	Όνομα δείγματος	Περιγραφή	Θερμοκρασία Πρέσας(°C)	Πίεση που ασκήθηκε (bar)	Πάχος φιλμ (mm)
1	ΠΡ_ Δείγμα 1 PP α	Σκέτο πολυπροπυλένιο	200	140	0,130
2	ΠΡ_ Δείγμα 2 PP α	Σκέτο πολυπροπυλένιο	210	160	0,092
3	ΠΡ_ Δείγμα 3 EG 0,1 α	Πολυπροπυλένιο με διογκωμένο γραφίτη (0,1% w/w)	210	160	0,082
4	ΠΡ_ Δείγμα 4 EG 0,25 α	Πολυπροπυλένιο με διογκωμένο γραφίτη (0,25% w/w)	210	160	0,107

5	ΠΡ_ Δείγμα 5 EG 0,5 α	Πολυπροπυλένιο με διογκωμένο γραφίτη (0,5% w/w)	210	160	0,099
6	ΠΡ_ Δείγμα 6 EG 0,5 β	Πολυπροπυλένιο με διογκωμένο γραφίτη (0,5% w/w)	210	80	0,113
7	ΠΡ_ Δείγμα 7 PP β	Σκέτο πολυπροπυλένιο	210	80	0,164
8	ΠΡ_ Δείγμα 8 EG 0,1 β	Πολυπροπυλένιο διογκωμένο γραφίτη (0,1% w/w)	210	80	0,110
9	ΠΡ_ Δείγμα 9 EG 0,25 β	Πολυπροπυλένιο διογκωμένο γραφίτη (0,25% w/w)	210	80	0,148

*Πίνακας 2-2: Συνθήκες κατασκευής των φιλμς και πάχος*

### 2.3.8 Διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης (DSC)

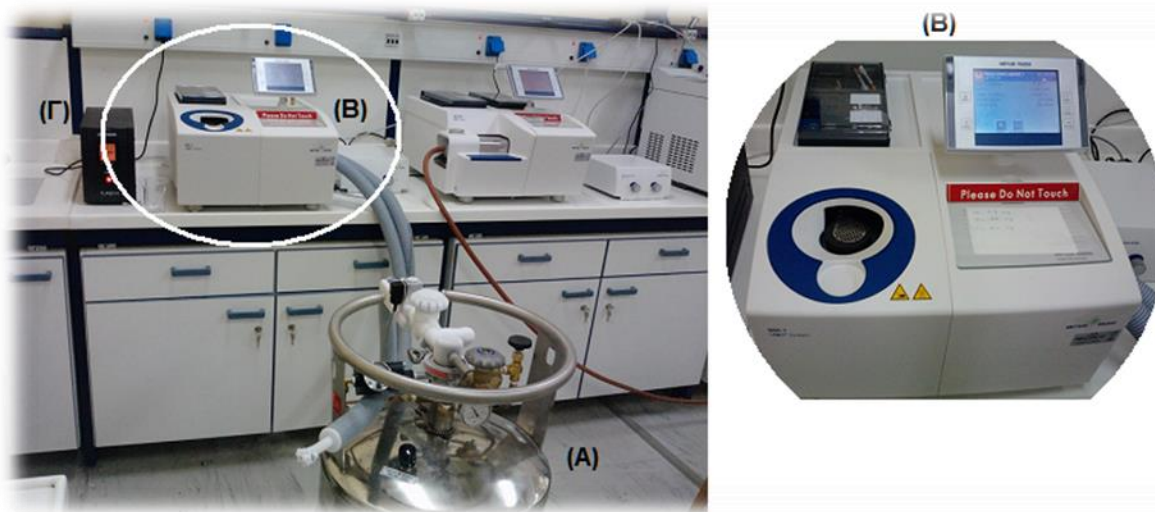
Η διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης είναι μια τεχνική που προσδιορίζει τις θερμικές ιδιότητες των υλικών που μελετώνται. Σε μια μέτρηση DSC λαμβάνεται ένα διάγραμμα ροής θερμότητας προς την θερμοκρασία.

Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου σε πολυμερικά υλικά είναι αρκετά συνηθισμένη και εφαρμόσιμη. Και σε πολυολεφίνες, όπως και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, έχει εφαρμοστεί για να διερευνηθούν οι θερμικές μεταπτώσεις τους. Πιο συγκεκριμένα γίνεται ο προσδιορισμός των θερμοκρασιών τήξης ( $T_m$ ), υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) και κρυστάλλωσης ( $T_c$ ). Ένα τυπικό φάσμα DSC παρουσιάζεται στην ακόλουθη εικόνα. Αυτές οι θερμοκρασίες καθορίζουν και τις αλλαγές φάσεων στα πολυμερικά υλικά. Επειδή η πολυολεφίνες είναι ημικρυσταλλικά υλικά και το μέγεθος των κρυστάλλων στο εσωτερικό τους ποικίλει, παρατηρείται μια θερμοκρασιακή περιοχή τήξης και κρυστάλλωσης. Το μέγιστο και το ελάχιστο αυτών των περιοχών καθορίζει την  $T_m$  και  $T_c$ , αντίστοιχα.

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 2-12: Πειραματική διάταξη DSC: A) Σύστημα ψύξης, για παροχή υγρού αζώτου, B) κύρια μονάδα DSC (φούρνος και πίνακας ελέγχου), Γ) Σύστημα σταθεροποίησης ηλεκτρικής τάσης.

Στη συνέχεια, για κάθε δείγμα που παρασκευάσαμε πραγματοποιήθηκε μέτρηση Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC). Αρχικά ζυγίστηκαν δείγματα μάζας 8-10 mg, η οποία

εγκλείστηκε στο ειδικό καψίδιο και στην συνέχεια τοποθετήθηκε στην θέση του DSC. Αφού, ανοίχτηκαν οι παροχές αζώτου και νερού ψύξης, εισάγονται στον υπολογιστή οι παράμετροι της μέτρησης, το βάρος του δείγματος, θερμοκρασιακό εύρος σάρωσης και δίνεται η εντολή για εκκίνηση. Στο τέλος της ανάλυσης, ο υπολογιστής παρουσιάζει την καμπύλη DSC και από τα δεδομένα που παίρνουμε από αυτήν την τεχνική προσδιορίστηκε η θερμοκρασία τήξης και κρυστάλλωσης για το καθαρό πολυπροπυλένιο και για τα μίγματα EG/PP (μίγματα πολυπροπυλενίου με διογκωμένο διαλύτη).

Ο κύκλος της μεθόδου DSC που εκτελέστηκε για το χαρακτηρισμό των πολυμερικών μιγμάτων της εργασίας, περιλάμβανε από τα παρακάτω βήματα:

1. θέρμανση από την θερμοκρασία δωματίου (30°C) στους 200°C για όλα τα δείγματα, με ρυθμό +10°C/min, με σκοπό την ομογενοποίηση του δείγματος κατά την τήξη του και την εξάλειψη της θερμικής ιστορίας του υλικού,
2. παραμονή για 3 λεπτά στους 200°C,
3. ψύξη στους 30°C με ρυθμό -10°C/min,
4. και τέλος θέρμανση από τους 30°C στους 200°C με ρυθμό +10°C.
5. παραμονή για 3 λεπτά στους 200°C για όλα τα δείγματα

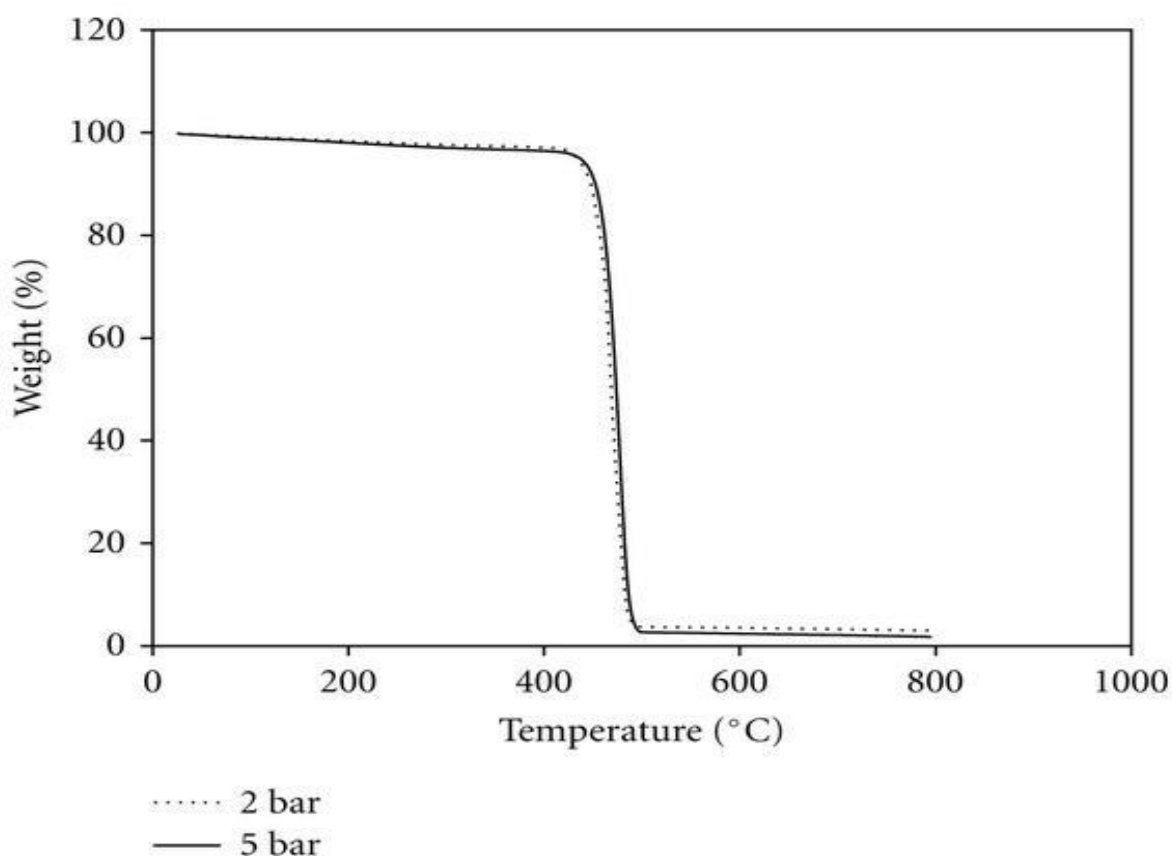
### 2.3.9 Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρουμετρική ανάλυση (thermogravimetric analysis) είναι μια τεχνική μέτρησης με την οποία προσδιορίζονται τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά οξειδωσης 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).



Εικόνα 2-13: Τυπικό διάγραμμα TGA για μίγμα πολυμερών από πολυολεφίνες

Ακολούθησε ανάλυση με *Θερμοσταθμική ανάλυση TGA*. Τα δείγματα ήταν της τάξης των 8-10 mg και οι μετρήσεις γίνονται σε θερμοκρασιακό εύρος 25 °C-600 °C για όλα τα δείγματα, με ρυθμό αύξησης 10 °C/min και με παράλληλη διοχέτευση αδρανούς αερίου αζώτου με παροχή

10ml/min. Στο τέλος της κάθε ανάλυσης λαμβάνεται η γραφική παράσταση του βάρους του σώματος σε συναρτήση με την θερμοκρασία.



*Εικόνα 2-14 : Συσκευή διάταξης TGA*

### 2.3.10 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy) χρησιμοποιείται για ταυτοποίηση, ανάλυση της χημικής σύστασης καθώς και της δομής των στερεών, υγρών και αέριων υλικών που δίνει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τα εξεταζόμενα συστήματα. Στη παρούσα διπλωματική εφαρμόστηκε η τεχνική αυτή για το δομικό χαρακτηρισμό πολυπροπυλενίου και φύλλων γραφενίου.

Η φασματοσκοπία Raman στηρίζεται στο φαινόμενο σκέδασης μιας ακτίνας φωτός καθώς περνάει μέσα από ένα διαφανές μέσο και προσκρούει στα μόρια του μέσου αυτού. Τα φάσματα Raman λαμβάνονται με ακτινοβολία του δείγματος με ισχυρή πηγή λέιζερ ορατής ή έγγυς υπερύθρου

μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Κατά τη διάρκεια ακτινοβολήσης το φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μετρείται υπό κάποια γωνία (συνήθως  $90^\circ$ ) με ένα κατάλληλο φασματομέτρο. Οι εντάσεις των γραμμών Raman αντιστοιχούν περίπου στο 0.001 % της έντασης της πηγής. Κατά συνέπεια η ανίχνευση και η μέτρηση τους είναι κάπως πιο δύσκολες σε σχέση με τα φάσματα υπέρυθρου.

Στη φασματοσκοπία Raman, η φασματική διέγερση προκαλείται συνήθως με ακτινοβολία μήκους κύματος πολύ μακριά από τη περιοχή, στην οποία απορροφά ο αναλυτής. Η αύξηση της ενέργειας ενός μορίου, όταν αυτό αλληλεπιδρά με ένα φωτόνιο από τη πηγή, είναι ίση με την ενέργεια του φωτονίου  $h\nu$  (όπου  $h$  είναι η σταθερά του Planck και  $\nu$  η συχνότητα της δέσμης). Η διαδικασία που περιγράφεται δεν είναι κβαντισμένη, δεν εξαρτάται δηλαδή από τη συχνότητα της ακτινοβολίας της πηγής. Το μόριο μπορεί να αποκτήσει ενέργεια τιμής οποιασδήποτε από ένα άπειρο πλήθος τιμών ή εικονικών καταστάσεων (virtual states), μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης και της πρώτης διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης. Το μόριο, το οποίο θα συναντήσει το φωτόνιο, μπορεί να βρίσκεται στο πρώτο δονητικό επίπεδο της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής κατάστασης. Σε θερμοκρασία δωματίου το κλάσμα των μορίων στην κατάσταση αυτή είναι μικρό. Μεταβολές επίσης μπορεί να αποδοθούν στη σκέδαση Rayleigh. Να σημειωθεί ότι στη σκέδαση Rayleigh δεν υπάρχει απώλεια ενέργειας και οι συγκρούσεις μεταξύ του φωτονίου και του μορίου χαρακτηρίζονται ως ελαστικές. Τέλος, οι ενεργειακές μεταβολές που παράγουν τις εκπομπές Stokes και anti-Stokes διαφέρουν από την ακτινοβολία Rayleigh κατά συχνότητες που αντιστοιχούν σε  $\pm\Delta E$ , ως προς την ενέργεια του πρώτου δονητικού επιπέδου της θεμελιώδους κατάστασης. Σημειώνεται ότι εάν ο δεσμός είναι ενεργός στο υπέρυθρο, η ενέργεια απορρόφησης του θα είναι επίσης  $\Delta E$ . Δηλαδή, η μετατόπιση της συχνότητας κατά Raman ταυτίζεται με τη συχνότητα της κορυφής της απορρόφησης.[11],[12],[13]

Τα φάσματα Raman είναι συνδυασμός από αμιγή περιστροφικά φάσματα Raman και αμιγή δονητικά φάσματα Raman, που μπορούν να καταγραφούν με ευαίσθητα φασματογραφικά όργανα. Διατομικά και μικρού μοριακού βάρους τριατομικά μόρια παρουσιάζουν περιστροφικά φάσματα Raman και οι φασματικές γραμμές μπορούν να καταγραφούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Από τις αποστάσεις των γραμμών μπορεί κανείς να υπολογίσει το μήκος των δεσμών των μορίων. Έτσι, ομοπυρηνικά μόρια, όπως το  $O_2$ , το  $H_2$  κ.λπ, δεν προσφέρονται για φασματοσκοπία IR ή μικροκυμάτων, γιατί δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή, ενώ παρουσιάζουν περιστροφική κίνηση

Raman. Τα περιστροφικά φάσματα Raman αποκαλύπτουν δομικές λεπτομέρειες που θα ήταν αδύνατο να μελετηθούν με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους. Στην περίπτωση των δονήσεων Raman, υπάρχουν δύο γενικοί κανόνες: (α) οι συμμετρικές δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές, ενώ οι μη συμμετρικές δίνουν συνήθως ασθενείς και ορισμένες φορές πολύ ασθενείς, και (β) τον κανόνα του αμοιβαίου αποκλεισμού (rule of mutual exclusion) που υπογραμμίζει ότι, εάν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας τότε οι δονήσεις του είναι ενεργές στο φάσμα Raman, ενώ είναι ανενεργές στο φάσμα IR, και εκείνες που είναι ενεργές στο IR είναι ανενεργές στο φάσμα Raman. Εάν το μόριο δεν έχει κέντρο συμμετρίας, τότε μερικές (αλλά όχι απαραίτητα όλες) οι δονήσεις μπορεί να είναι ενεργές στα φάσματα Raman και IR.

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του οργάνου inVia Raman Microscope (Renishaw) με ακτινοβολία Ar<sup>+</sup> laser 514.5 nm, διακρισιμότητα 1.1 cm<sup>-1</sup> και ισχύς ακτινοβολίας στα 50 mW.



*Εικόνα 2-15: Συσκευή inVia Raman Microscope*

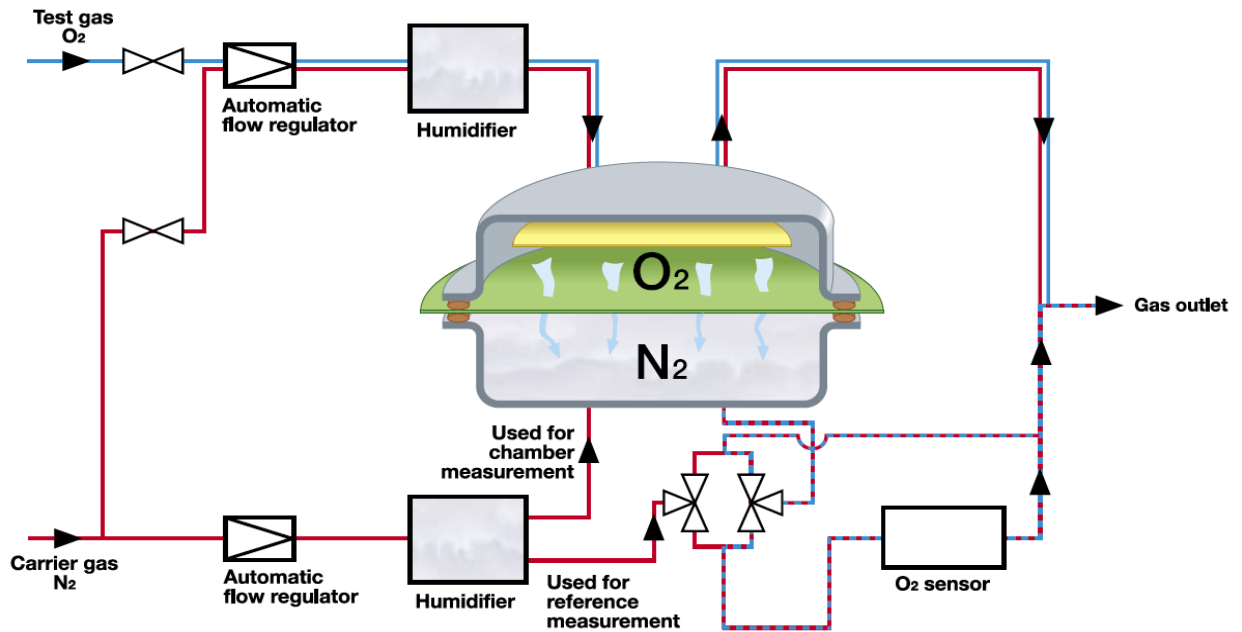


### 2.3.11 Διαπερατότητα σε οξυγόνο

Η συσκευή ελέγχου της διαπερατότητας σε οξυγόνο έχει γρήγορη ανταπόκριση σε οξυγόνο με τον κεραμικό αισθητήρα που διαθέτει, ο οποίος μετρά την αύξηση της διαφοράς της μερικής πίεσης του οξυγόνου. Το δείγμα τοποθετείται σε μια κάρτα δείγματος που διαθέτει κόλλα, και στη συνέχεια το δείγμα εισέρχεται στη συσκευή, με τέτοιο τρόπο ώστε να χωρίζει το εσωτερικό της συσκευής σε δύο θαλάμους τον πάνω και τον κάτω. Ο επάνω θάλαμος εμπεριέχει μια ατμόσφαιρα με γνωστή και σταθερή συγκέντρωση σε οξυγόνο, ενώ ο κάτω θάλαμος δεν εμπεριέχει καθόλου οξυγόνο στην ατμόσφαιρά του. Η διαπερατότητα του οξυγόνου υπολογίζεται από την διαφορά συγκέντρωσης οξυγόνου που εισέρχεται στη συσκευή ως αέριο ρεύμα με τη συγκέντρωση που καταλήγει στον κάτω θάλαμο της συσκευής. Οι μονάδες που υπολογίζεται το αποτέλεσμα είναι  $\text{ml/m}^2/24\text{hr}$ . Η δοκιμή επαναλαμβάνεται μέχρι τα αποτελέσματα να είναι δυνατόν να επαναληφθούν. Τόσο η θερμοκρασία όσο και η υγρασία μπορούν να ρυθμιστούν σε διάφορα επίπεδα επιλογής του χειριστή της συσκευής.



Εικόνα 2-16: Συσκευή υπολογισμού της διαπερατότητας σε οξυγόνο



*Εικόνα 2-17: Διάγραμμα ροής της συσκευής υπολογισμού της διαπερατότητας σε οξυγόνο*

Στη συγκεκριμένη μέθοδο τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, είναι αυτά που κατασκευάστηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων με τη βοήθεια της θερμόπρεσας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί κατασκευάστηκαν λεπτά φιλμ PP με διογκωμένο γραφίτη πάχους 0,90-0,150 mm, τα οποία μετρήθηκαν σε διαπερατότητα για οξυγόνο με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Τα φιλμ μπήκαν σε ειδικές κάρτες [Εικόνα 2-17] και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στη συσκευή για την μέτρηση της διαπερατότητας σε οξυγόνο. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, η θερμοκρασία για όλα τα δείγματα ήταν σταθερή στους 23 ° C.

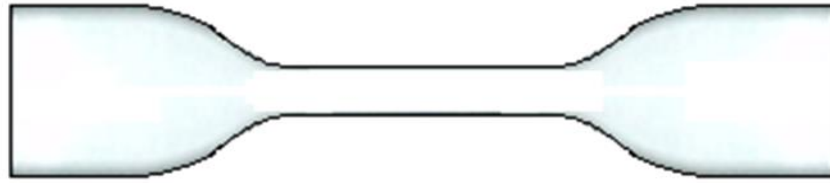


Εικόνα 2-18: Ειδική κάρτα για την εισαγωγή του δείγματος στη συσκευή μέτρησης για τη διαπερατότητα του οξυγόνου

### 2.3.12 Δοκιμή σε Εφελκυσμό

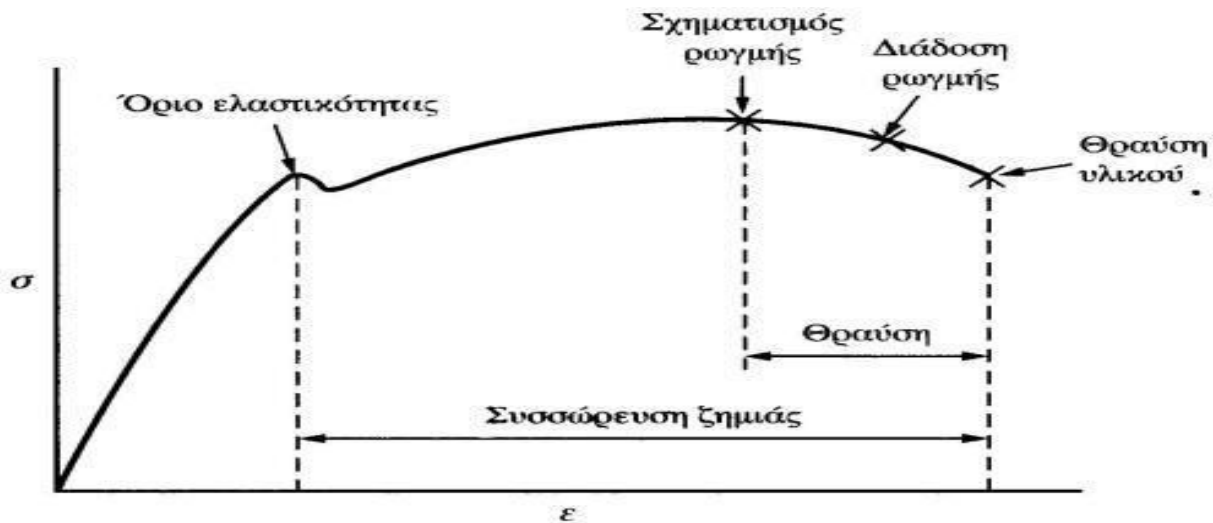
Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι μια διαδικασία προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Ο εφελκυσμός είναι η διαδικασία με την οποία το δοκίμιο που εξετάζεται τανύζεται και παράλληλα μετρούνται κάποιες μηχανικές του ιδιότητες. Μερικές από αυτές είναι το μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus), η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

Τα δοκίμια του εφελκυσμού πρέπει να έχουν συγκεκριμένη γεωμετρία, η οποία ακολουθεί το πρότυπο ASTM D638-03 και την λαμβάνουμε υπόψη μας στους υπολογισμούς των διαφόρων ιδιοτήτων του υλικού μετά την μέτρησή του. Η πιο συνηθισμένη γεωμετρία δοκιμίων είναι της [Τυπικό δοκίμιο εφελκυσμού κατά τις προδιαγραφές του ASTM D638-03] Οι διαστάσεις του δοκιμίου ποικίλουν και καθορίζονται από το πρότυπο το οποίο ακολουθείται κατά την μέτρηση.

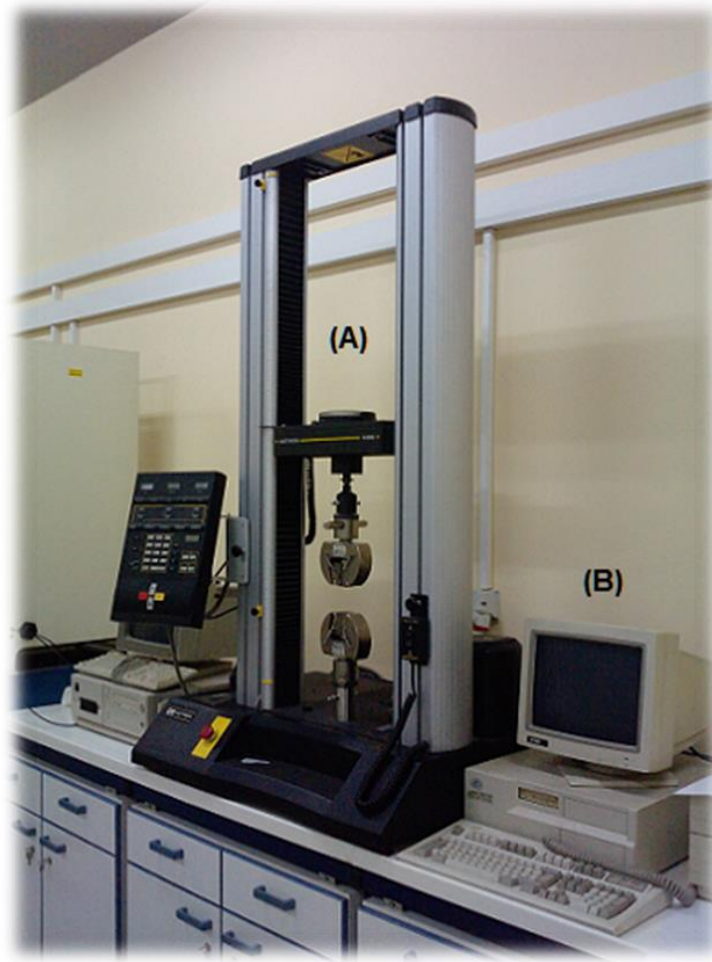


Εικόνα 2-19: Τυπικό δοκίμιο εφελκυσμού κατά τις προδιαγραφές του ASTM D638-03

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 κίνησή 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.



Εικόνα 2-20: Τυπικό διαγράμμα τάσης παραμόρφωσης



*Εικόνα 2-21: Μηχανή εφελκυσμού Instron. Α) κεντρική μονάδα Instron, Β) ηλεκτρονικός υπολογιστής καταγραφής και χειρισμού της μηχανής.*

Τα δοκίμια όπως προαναφέρθηκε μορφοποιήθηκαν με πρέσα (με τη βοήθεια οδηγών-καλούπι) και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε ειδικό μηχάνημα κοπής που θα τους εξασφάλιζε την επιθυμητή γεωμετρία για να υποβληθούν στο τέλος στη δοκιμή εφελκυσμού. Για κάθε εξεταζόμενο δοκίμιο εκτελέστηκαν 4 δοκιμές εφελκυσμού για να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στις αρπαγές της μηχανής εφελκυσμού και ασκήθηκε εφελκυστική τάση μέχρι την θραύση τους. Από αυτήν την διαδικασία λήφθηκε το διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης των δοκιμίων και οι τιμές για τις διάφορες μηχανικές ιδιότητες.



*Εικόνα 2-22: Πραγματοποίηση πειραμάτων εφελκυσμού με τη συγκεκριμένη συσκευή Instron*

Πριν την πραγματοποίηση των δοκίμων σε εφελκυσμό είναι απαραίτητη η μέτρηση το πάχος και το πλάτος του λαιμού κάθε δοκιμίου σε τρία σημεία (πάνω, κάτω και μέση) και υπολογίζεται ο μέσος όρος για κάθε δοκίμιο. Αυτό γίνεται διότι είναι απαραίτητο να καταχωρηθούν οι διαστάσεις του κάθε δοκιμίου στο πρόγραμμα του ηλεκτρονικού υπολογιστή για να μπορέσουν να υπολογιστούν οι μηχανικές ιδιότητες στο τέλος των μετρήσεων. Το κάθε δοκίμιο τοποθετείται στις αρπαγές αφού προηγουμένως έχει ρυθμιστή η σωστή απόσταση μεταξύ τους. 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, καθώς επίσης 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.

#### 2.4 Απ' ευθείας μορφοποίηση επικαλυμμένων κόκκων με θερμοπρέσα

Σε αυτά τα πειράματα η εισαγωγή του διογκωμένου γραφίτη στην πολυμερική μήτρα έγινε με διαφορετικό τρόπο. Η εναπόθεση έγινε όπως και στη πρώτη σειρά πειραμάτων όμως αντί για χρήση εκβολέα μεταφέραμε κατευθείαν τα δείγματα στην πρέσα με στόχο ο διογκωμένος γραφίτης να επικαλυφθεί στην επιφάνεια του πολυπροπυλενίου.[5]

Πιο αναλυτικά ζυγίστηκαν 60 gr κόκκων πολυπροπυλενίου για κάθε διαφορετική συγκέντρωση διογκωμένου γραφίτη w/w. Στη συνέχεια για τη δημιουργία δειγμάτων με συγκέντρωσης διογκωμένου γραφίτη 0,1 % , 0,25% και 0,50% w/w στο πολυπροπυλένιο ζυγίστηκαν 0,06g, 0,15g και 0,3g διογκωμένου γραφίτη αντίστοιχα για τις τρεις συγκέντρωσης. Ο διογκωμένος γραφίτης αναμείχθηκε με διαλύτη 2-ισοπροπανόλη σε αναλογία 1mg διογκωμένου γραφίτη 2ml διαλύτη (2-ισοπροπανόλης). Στη συνέχεια τα μίγματα ένα για κάθε συγκέντρωση μεταφέρθηκαν σε διεργασία υπερήχων με καθετήρα, όπου και παρέμειναν εκεί μέχρι να μην διακρίνονται δύο φάσεις, να έχει γίνει καλή διασπορά του διογκωμένου γραφίτη στον διαλύτη και να έχουμε ένα ομογενοποιημένο μίγμα, αυτό επιτεύχθηκε μετά το πέρας 30λεπτών.

Στη συνέχεια τα τρία μίγματα μεταφέρθηκαν σε ποτήρια ζέσεως με μεγάλη επιφάνεια(για να γίνεται γρήγορη εξάτμιση διαλύτη) και προστέθηκαν 60gr κόκκων πολυπροπυλενίου. Έπειτα τα ποτήρια ζέσεως μεταφέρθηκαν λουτρό με υπερήχους με θερμοκρασία 70°C (σχετικά υψηλή θερμοκρασία για τη γρηγορότερη εξάτμιση του διαλύτη). Τα δείγματα παρέμειναν στο λουτρό μέχρι πλήρη εξατμίσεως του διαλύτη, πράγμα που διήρκεσε συνολικά 15ώρες. Τέλος τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε ξηραντήρα για μια μέρα να εξασφαλιστεί η πλήρης εξάτμιση του διαλύτη. Παρατηρείται ότι επιτυχώς ο διογκωμένος γραφίτης έχει καθίσει στην επιφάνεια των κόκκων πολυπροπυλενίου.

##### 2.4.1 Θερμοπρέσα

Αφού έχουν παραχθεί τρία δείγματα κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη σε συγκεντρώσεις 0,1%,0,25% και 0,5% w/w. Ετοιμάστηκαν τα δείγματα για την εισαγωγή τους στην πρέσα. Όπως και στα προηγούμενα πειράματα ακολουθήθηκαν τα ίδια ακριβώς βήματα για

την δημιουργία δοκιμών εφελκυσμού, που είναι απαραίτητα για τον έλεγχο των μηχανικών ιδιοτήτων. Για την δημιουργία όμοιων δοκιμών εφελκυσμού, τα οποία θα έχουν και ίδιες διαστάσεις σε πάχος, ύψος και μήκος, χρησιμοποιήθηκε καλούπι και η ποσότητα που τοποθετιόταν μέσα ήταν 50g. Πάντα όμως πριν εισαχθεί το δείγμα μέσα στο καλούπι τοποθετιόντουσαν δύο φύλλα teflon στις επιφάνειες του καλουπιού, που θα έρχονταν σε επαφή με το δείγμα, αυτό γινόταν για να μην κολλήσουν τα δείγματα πάνω στο καλούπι. Αρχικά, τοποθετήθηκε σκέτο πολυπροπυλένιο για να γίνει η πρώτη δοκιμή και να υπολογιστεί ποια είναι η ιδανική θερμοκρασία που πρέπει να έχει η πρέσα για την ομαλή και σωστή τήξη του πολυπροπυλενίου. Η διαδικασία παρασκευής των δοκιμών που ακολουθήθηκε ήταν σε γενικές γραμμές ίδια. Τα βήματα της διαδικασίας για την δημιουργία των δοκιμών ήταν τα εξής:

- Τοποθέτηση φύλλων teflon και ζύγιση ποσότητας στα 50gr
- Τοποθέτηση της ζυγισμένης ποσότητας στο καλούπι
- Προθέρμανση της πρέσας στους 180°C και εισαγωγή του καλουπιού με ελαφρά πίεση
- Μετά το πέρας 10 λεπτών ασκείται πίεση 30bar και αύξηση θερμοκρασίας στους 220°C
- Παρατηρείται έξοδος υλικού από το καλούπι
- Μετά το πέρας 2 λεπτών από την έξοδο του υλικού ασκείται πίεση 80bar
- Μετά το πέρας 2 λεπτών από την άσκηση πίεσης 80bar ασκείται πίεση 150-170bar
- Μετά το πέρας 2 λεπτών από την άσκηση πίεσης 150-170bar ξεκινά η ψύξη
- Μετά το πέρας 15 λεπτών το καλούπι έχει ψυχθεί και απομακρύνεται από την πρέσα

#### 2.4.2 Δοκιμή σε Εφελκυσμό

Αφού φτιάχτηκαν με τη βοήθεια της πρέσας 4 δοκίμια για εφελκυσμό ένα με σκέτο πολυπροπυλένιο και 3 δοκίμια με διογκωμένο γραφίτη/πολυπροπυλένιο συγκεντρώσεων σε διογκωμένο γραφίτη 0,10%,0,25% και 0,50% w/w. Έγιναν μετρήσεις σε μηχανικές ιδιότητες όπως και σε προηγούμενα πειράματα και λήφθηκαν τα διαγράμματα τάσης- παραμόρφωσης .



## 2.5 Απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με πολυπροπυλένιο σε δικόχλιο εκβολέα

Σε αυτά τα πειράματα η εισαγωγή του διογκωμένου γραφίτη στην πολυμερική μήτρα έγινε με διαφορετικό τρόπο από ότι έγινε στα προηγούμενα πειράματα. Πιο συγκεκριμένα, αυτή τη φορά δεν έγινε εναπόθεση του διογκωμένου γραφίτη αλλά ο διογκωμένος γραφίτης εντάχθηκε κατευθείαν στην πολυμερική μήτρα (πολυπροπυλενίου) με τη μέθοδο τήξης-ανάμειξης (δηλαδή με κατευθείαν χρήση του εκβολέα).[1],[7],[3]

### 2.5.1 Δικόχλιο Σύστημα Εκβολέα

Όπως ήδη αναφέρθηκε σε αυτά τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε κατευθείαν εκβολέας. Πιο αναλυτικά, για τη δημιουργία τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη ζυγίστηκαν 200g πολυπροπυλενίου για κάθε αναλογία και στη συνέχεια προστέθηκαν αντίστοιχα 0,2g , 0,5g και 1g διογκωμένου γραφίτη για την παραγωγή συγκεντρώσεων 0,10% , 0,25% και 0,50% w/w. Πριν την χρήση του εκβολέα αυτός καθαρίστηκε με πολυστυρένιο για την εξασφάλιση της καθαρότητάς του και να αποφευχθούν πιθανές μολύνσεις των δειγμάτων μας από άλλες ουσίες. Πριν την εισαγωγή των δειγμάτων μας στον εκβολέα διογκωμένο γραφίτη και πολυπροπυλένιο ανακατεύθηκαν ελαφρώς χειροκίνητα. Οι έξι θερμοκρασίες του εκβολέα, η ταχύτητα στρέψης του τραφοδότη και η ταχύτητα στρέψης του κοχλίου του εκβολέα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα [ Πίνακας 2-3: Συνθήκες εκβολής των μιγμάτων EG/PP για κατευθείαν ανάμειξη πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη στο δικόχλιο σύστημα εκβολής]. Σε αυτές τις συνθήκες παρήχθησαν οι τρεις νέες αναλογίες πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη με κατευθείαν χρήση του εκβολέα και τα δείγματα που παραλήφθηκαν είχαν μορφή μακαρονιού με σκούρο μαύρο χρώμα

EG/PP (w/w)	Θερμοκρασία ζωνών εκβολέα (°C)						Ταχύτητα στρέψης κοχλία (rpm)	Εισαγωγή τροφο δότη	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή κενού	Χρήση λουτρού
	1 <sup>η</sup>	2 <sup>η</sup>	3 <sup>η</sup>	4 <sup>η</sup>	5 <sup>η</sup>	6 <sup>η</sup>					
<b>Expanded Graphite/Polypropylene</b>											
<b>0</b>	195	195	195	200	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
<b>0,1%</b>	195	195	195	200	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
<b>0,25%</b>	195	195	195	200	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
<b>0,5%</b>	195	195	195	200	200	200	200	Ναι	35	Ναι	Ναι

*Πίνακας 2-3: Συνθήκες εκβολής των μιγμάτων EG/PP για κατευθείαν ανάμειξη πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη στο δικόχλιο σύστημα εκβολής*

Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε ο εκβολέας για παραγωγή τριών συγκεντρώσεων πολυπροπυλενίου με οξείδιο του γραφίτη [8].[9] για τη δημιουργία τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων πολυπροπυλενίου με οξείδιο του γραφίτη ζυγίστηκαν 200g πολυπροπυλενίου για κάθε αναλογία και στη συνέχεια προστέθηκαν αντίστοιχα 0,2g , 0,5g και 1g οξείδιο του γραφίτη για την παραγωγή συγκεντρώσεων 0,10% , 0,25% και 0,50% w/w. Πριν την χρήση του εκβολέα αυτός καθαρίστηκε με πολυστυρένιο για την εξασφάλιση της καθαρότητάς του και να αποφευχθούν πιθανές μολύνσεις των δειγμάτων μας από άλλες ουσίες. Ο εκβολέας λειτουργούσε κάτω από βέλτιστες συνθήκες όπως και στις προηγούμενες χρήσεις με συνθήκες που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα [*Πίνακας 2-4; Συνθήκες εκβολής των μιγμάτων GO/PP για κατευθείαν ανάμειξη πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη στο δικόχλιο σύστημα εκβολής*]. Τα δείγματα που παραλήφθηκαν από τον εκβολέα είχαν μορφή μακαρονιού και γκριζό χρώμα.

GO/PP (w/w)	Θερμοκρασία ζωνών εκβολέα (°C)						Ταχύτητα στρέψης κοχλία (rpm)	Εισαγωγή τροφο δότη	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή κενού	Χρήση λουτρού
	1 <sup>η</sup>	2 <sup>η</sup>	3 <sup>η</sup>	4 <sup>η</sup>	5 <sup>η</sup>	6 <sup>η</sup>					
<b>Graphite oxide/Polypropylene</b>											
<b>0</b>	195	195	195	200	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
<b>0,1%</b>	195	195	195	200	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
<b>0,25%</b>	195	195	195	200	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
<b>0,5%</b>	195	195	195	200	200	200	200	Ναι	35	Ναι	Ναι

Πίνακας 2-4; Συνθήκες εκβολής των μγμάτων GO/PP για κατευθείαν ανάμειξη πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη στο δικόχλιο σύστημα εκβολής

### 2.5.3 Χρήση κοκκοποιητή (pelletizer)

Ύστερα από την χρήση του εκβολέα, τα δείγματα αφέθηκαν να ηρεμήσουν για μία μέρα και στη συνέχεια τα περάσαν από τον κοκκοποιητή για να πάρουν μορφή κόκκου. Αυτό έγινε διότι η συνέχιση της μορφοποίησης θα ήταν ανέφικτο να γίνει αν τα δείγματα παρέμεναν υπό μορφή ‘μακαρονιού’. Οπότε τα δείγματα κόπηκαν και τοποθετήθηκαν σε πλαστικά σακουλάκια.

### 2.5.4 Θερμόπρεσα

Όπως και σε προηγούμενα πειράματα τα δείγματά μας θα εξεταστούν σε μηχανικές ιδιότητες και σε διαπερατότητα όποτε είναι απαραίτητη η χρήση της πρέσας για την δημιουργία δοκιμίων εφελκυσμού και φιλμ. Τα βήματα που ακολουθήθηκαν είναι ίδια με της πρώτης σειράς πειραμάτων με μόνη διαφορά, ότι έχουμε 3 δείγματα με πολυπροπυλένιο και διογκωμένο γραφίτη και άλλα 3 δείγματα με πολυπροπυλένιο και οξείδιο του γραφίτη. Χρησιμοποιήθηκε καλούπι και η ποσότητα που τοποθετιόταν μέσα ήταν 50g δείγματος. Πάντα όμως πριν εισαχθεί το δείγμα μέσα στο καλούπι τοποθετιόντουσαν δύο φύλλα teflon στις επιφάνειες του καλουπιού, που θα έρχονταν σε επαφή με το δείγμα, αυτό γινόταν για να μην κολλήσουν τα δείγματα πάνω στο καλούπι. Αρχικά, τοποθετήθηκε σκέτο πολυπροπυλένιο για να γίνει η πρώτη δοκιμή και να υπολογιστεί ποια είναι η ιδανική θερμοκρασία που πρέπει να έχει η πρέσα για την ομαλή και σωστή τήξη του

πολυπροπυλενίου. Η διαδικασία παρασκευής των δοκιμίων που ακολουθήθηκε ήταν σε γενικές γραμμές ίδια. Τα βήματα της διαδικασίας για την δημιουργία των δοκιμίων ήταν τα εξής:[6]

- Τοποθέτηση φύλλων teflon και ζύγιση ποσότητας στα 50gr
- Τοποθέτηση της ζυγισμένης ποσότητας στο καλούπι
- Προθέρμανση της πρέσας στους 180°C και εισαγωγή του καλουπιού με ελαφρά πίεση
- Μετά το πέρας 10 λεπτών ασκείται πίεση 30bar και αύξηση θερμοκρασίας στους 220°C
- Παρατηρείται έξοδος υλικού από το καλούπι
- Μετά το πέρας 2 λεπτών από την έξοδο του υλικού ασκείται πίεση 80bar
- Μετά το πέρας 2 λεπτών από την άσκηση πίεσης 80bar ασκείται πίεση 150-170bar
- Μετά το πέρας 2 λεπτών από την άσκηση πίεσης 150-170bar ξεκινά η ψύξη
- Μετά το πέρας 15 λεπτών το καλούπι έχει ψυχθεί και απομακρύνεται από την πρέσα

Με την παραπάνω τεχνική φτιάχνονται 6 δοκίμια για εφελκυσμό 3 δοκίμια με διογκωμένο γραφίτη/πολυπροπυλένιο συγκεντρώσεων σε διογκωμένο γραφίτη 0,10%,0,25% και 0,50% w/w και 3 δοκίμια οξειδίου του γραφίτη/ πολυπροπυλενίου συγκεντρώσεων σε οξειδίου του γραφίτη 0,10%,0,25% και 0,50% w/w. Στη συνέχεια τα δοκίμια που παραλάβαμε από την πρέσα, μεταφέρθηκαν σε ειδικό μηχάνημα για την κοπή τους. Αυτό έγινε για να έχουν την κατάλληλη μορφή που χρειάζονται για να γίνουν οι μετρήσεις εφελκυσμού.

Για την δημιουργία των φιλμ δεν χρησιμοποιήθηκε καλούπι αλλά χρησιμοποιήθηκαν δύο μεταλλικές πλάκες. Η τεχνική έχει τα εξής βήματα:[6]

- Τοποθέτηση αντικολλητικού Teflon πάνω στις πλάκες και ζύγιση 3gr ποσότητας από τα δείγματα κάθε φορά
- Προθέρμανση της πρέσας στους 210°C
- Εισαγωγή των μεταλλικών πλακών στην πρέσα για θέρμανση χωρίς άσκηση πίεσης
- Μετά το πέρας 60δευτερόλεπτων από την εισαγωγή ασκείται πίεση 80bar
- Μετά το πέρας 60δευτερόλεπτων από την άσκηση πίεσης 80bar ξεκινά η ψύξη
- Μετά από αναμονή 30 λεπτών όπου μειώνεται η πίεση που ασκήθηκε από την πρέσα απομακρύνονται οι πλάκες από αυτήν και το φιλμ αποθηκεύεται σε ειδικό σελοφάν

Τα φιλμ που δημιουργήθηκαν και οι ιδιότητές τους φαίνονται στον παρακάτω πίνακα [Πίνακας 2-5].

A/A	Όνομα δείγματος	Περιγραφή	Θερμοκρασία Πρέσας(°C)	Πίεση που ασκήθηκε (bar)	Πάχος φιλμ (mm)
1	ΠΡ_ Δείγμα 1 EG b 0,1	Πολυπροπυλένιο με διογκωμένο γραφίτη (0,1% w/w)	210	80	0,111
2	ΠΡ_ Δείγμα 2 EG b 0,25	Πολυπροπυλένιο με διογκωμένο γραφίτη (0,25% w/w)	210	80	0,143
3	ΠΡ_ Δείγμα 3 EG b 0,5	Πολυπροπυλένιο με διογκωμένο γραφίτη (0,5% w/w)	210	80	0,133
4	ΠΡ_ Δείγμα 4 GO 0,1	Πολυπροπυλένιο με οξείδιο του γραφίτη (0,1% w/w)	210	80	0,133
5	ΠΡ_ Δείγμα 5 GO 0,25	Πολυπροπυλένιο με οξείδιο του γραφίτη(0,25% w/w)	210	80	0,127
6	ΠΡ_ Δείγμα 6 GO 0,5	Πολυπροπυλένιο με οξείδιο του γραφίτη(0,5% w/w)	210	80	0,107

Πίνακας 2-5: παράμετροι κατασκευής των φιλμ και πάχος (κατευθείαν χρήση εκβολέα)

### 2.5.5 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Στη συνέχεια τα δείγματα εξετάστηκαν για θερμικές ιδιότητες του DSC. Για κάθε δείγμα που παρασκευάστηκε πραγματοποιήθηκε μέτρηση Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC). Αρχικά ζυγίστηκαν δείγματα μάζας 8-10 mg, η οποία εγκλείστηκε στο ειδικό καψίδιο και στην συνέχεια τοποθετήθηκε στην θέση του DSC. Αφού, ανοίχτηκαν οι παροχές αζώτου και νερού ψύξης, εισάγονται στον υπολογιστή οι παράμετροι της μέτρησης, το βάρος του δείγματος,

θερμοκρασιακό εύρος σάρωσης και δίνεται η εντολή για εκκίνηση. Στο τέλος της ανάλυσης, ο υπολογιστής παρουσιάζει την καμπύλη DSC και από τα δεδομένα που παίρνουμε από αυτήν την τεχνική προσδιορίστηκε η θερμοκρασία τήξης και κρυστάλλωσης για το καθαρό πολυπροπυλένιο και για τα μίγματα EG/PP (μίγματα πολυπροπυλενίου με διογκωμένο διαλύτη) και GO/PP(μίγματα πολυπροπυλενίου με οξείδιο του γραφίτη).

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

1. θέρμανση από την θερμοκρασία δωματίου (30°C) στους 200°C για όλα τα δείγματα, με ρυθμό +10°C/min, με σκοπό την ομογενοποίηση του δείγματος κατά την τήξη του και την εξάλειψη της θερμικής ιστορίας του υλικού,
2. παραμονή για 3 λεπτά στους 200°C,
3. ψύξη στους 30°C με ρυθμό -10°C/min,
4. και τέλος θέρμανση από τους 30°C στους 200°C με ρυθμό +10°C.
5. παραμονή για 3 λεπτά στους 200°C για όλα τα δείγματα

#### 2.5.6 Θερμοβαρυσμετρική Ανάλυση (TGA)

Ακολούθησε ανάλυση με Θερμοσταθμική ανάλυση TGA. Τα δείγματα ήταν της τάξης των 8-10 mg και οι μετρήσεις γίνονται σε θερμοκρασιακό εύρος 25 °C-600 °C για όλα τα δείγματα, με ρυθμό αύξησης 10 °C/min και με παράλληλη διοχέτευση αδρανούς αερίου αζώτου με παροχή 10ml/min. Στο τέλος της κάθε ανάλυσης λαμβάνεται η γραφική παράσταση του βάρους του σώματος σε συναρτήση με την θερμοκρασία.

#### 2.5.7 Δοκιμή σε Εφελκυσμό

Τέλος, τα δείγματα μετρήθηκαν για μηχανικές ιδιότητες. Τα δοκίμια όπως προαναφέρθηκε μορφοποιήθηκαν με πρέσα (με τη βοήθεια οδηγών-καλούπι) και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε

ειδικό μηχάνημα κοπής που θα τους εξασφάλιζε την επιθυμητή γεωμετρία για να υποβληθούν στο τέλος στη δοκιμή εφελκυσμού. Για κάθε εξεταζόμενο δοκίμιο εκτελέσθηκαν 4 δοκιμές εφελκυσμού για να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στις αρπαγές της μηχανής εφελκυσμού και ασκήθηκε εφελκυστική τάση μέχρι την θραύση τους. Από αυτήν την διαδικασία λήφθηκε το διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης των δοκιμίων και οι τιμές για τις διάφορες μηχανικές ιδιότητες.

## 2.6 Βιβλιογραφία

1. Bettina Dittrich, " Flame retardancy through carbon nanomaterials: carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene", *Polymer degradation and stability* 98 (2013) 1495-1505
2. Kyriaki Kalaitzidou, "A new compounding method for exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold", *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2045–2051
3. Abu Bakar Sulong, "Rheological and mechanical properties of carbon nanotube/Graphite/SS316L/polypropylene nanocomposite for a conductive polymer composite", *Composites: Part B* 50 (2013) 54–1
4. Valerio Causin, "Reorphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphite nanocomposites", *European Polymer Journal* 42 (2006) 3153–3161
5. Kyriaki Kalaitzidou, "Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites", *Composites: Part A* 38 (2007) 1675-1682
6. Κατσουλώτος Γεώργιος,, "Παραγωγή και χαρακτηρισμός σύνθετων υλικών από τροποποιημένο πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) και χαρτόμαζα", (Αθήνα 2005)
7. Mounir El Achaby, "Mechanical, thermal and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing", *polymer composites* (2012)
8. Pingan Song, "Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties", *Polymer* 52 (2011) 4001e4010
9. Bihe Yuan, "Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties", *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 411–420
10. W.S. Hummers, R.E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958), 1339.



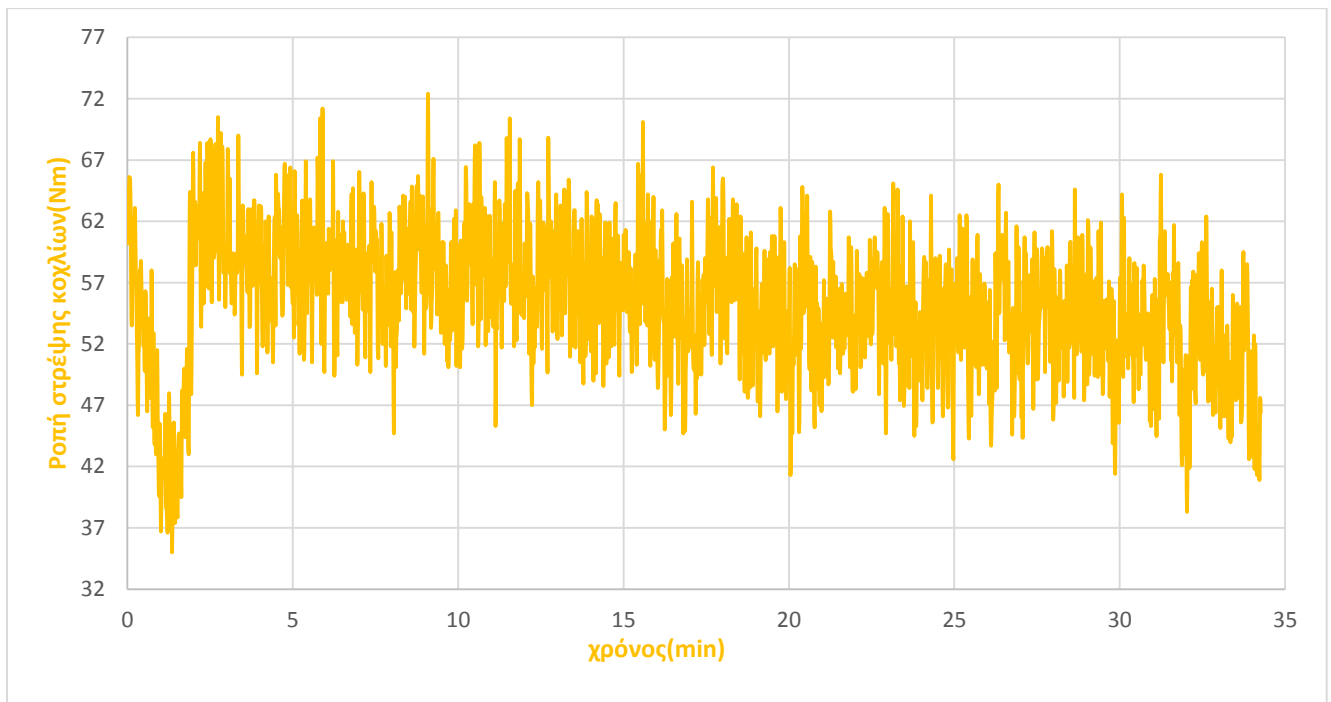
11. G. Placzek, "Rayleigh Streuung und Raman Effekt,", In: Hdb. der Radiology, Vol.VI., 2 (1934) 209.
12. J. R. Lombardi, R. L. Birke, "A Unified Approach to Surface-Enhanced Raman Spectroscopy", Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 5605.
13. D. J. Gardiner, "Practical Raman spectroscopy", Springer-Verlag (1989).

### III. Αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων

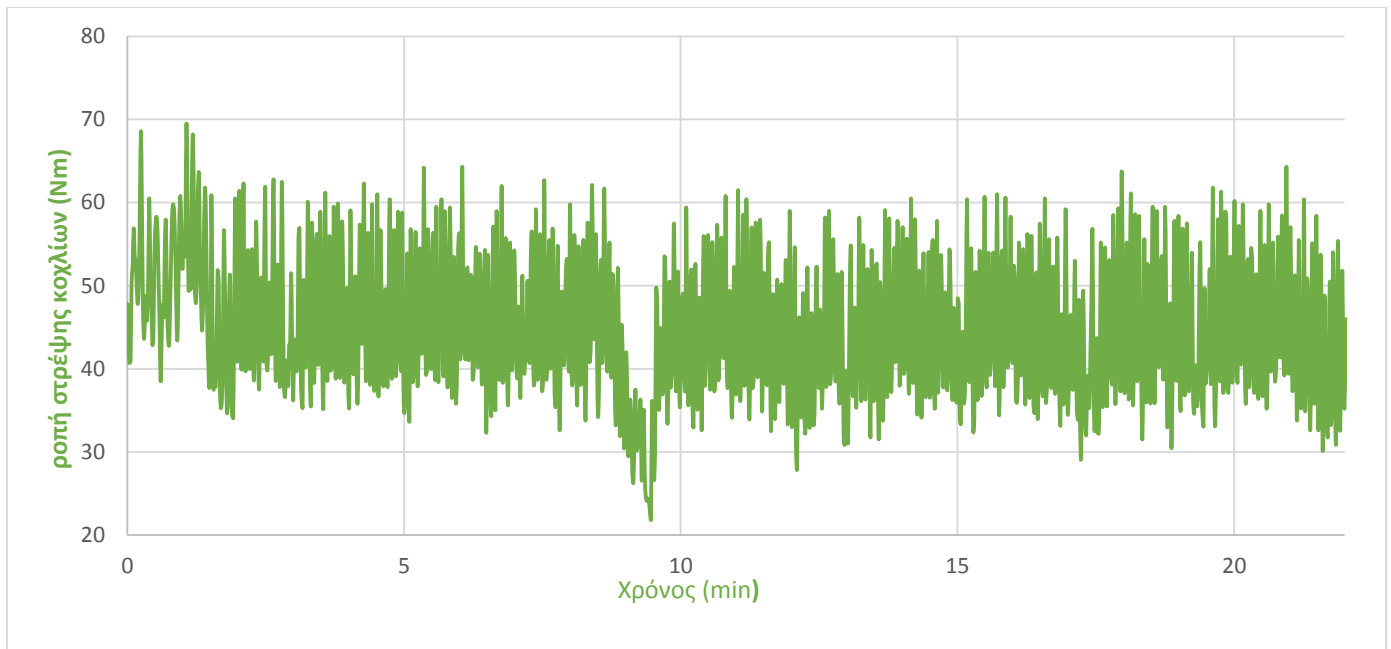
#### 3.1 Δικόχλιο Σύστημα Εκβολής

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα για την ροπή στρέψης του κοχλία και την πίεση κοχλία που είχαν τα δείγματα κατά την ανάμειξη στο δικόχλιο σύστημα εκβολής.

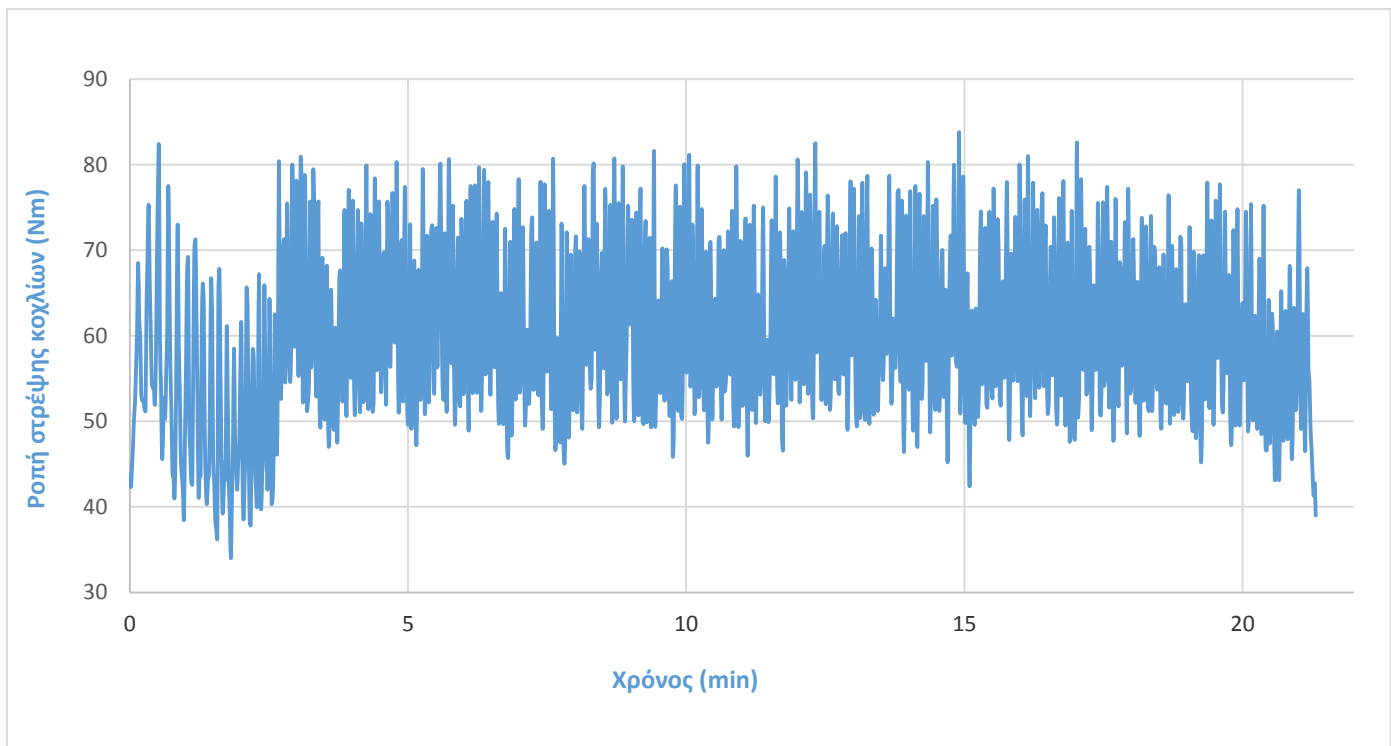
##### 3.1.1 Δικόχλιο σύστημα εκβολής για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη



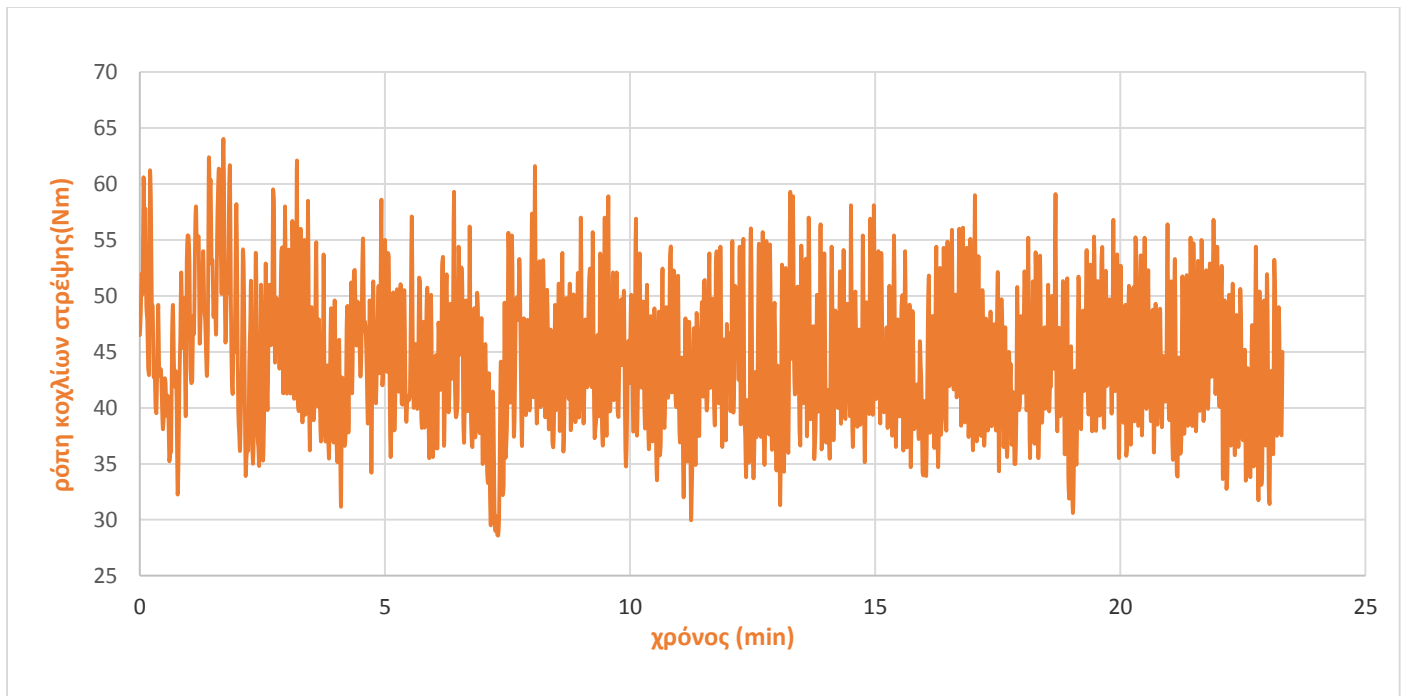
Διάγραμμα 3-1: Ροπή στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου για το καθαρό PP



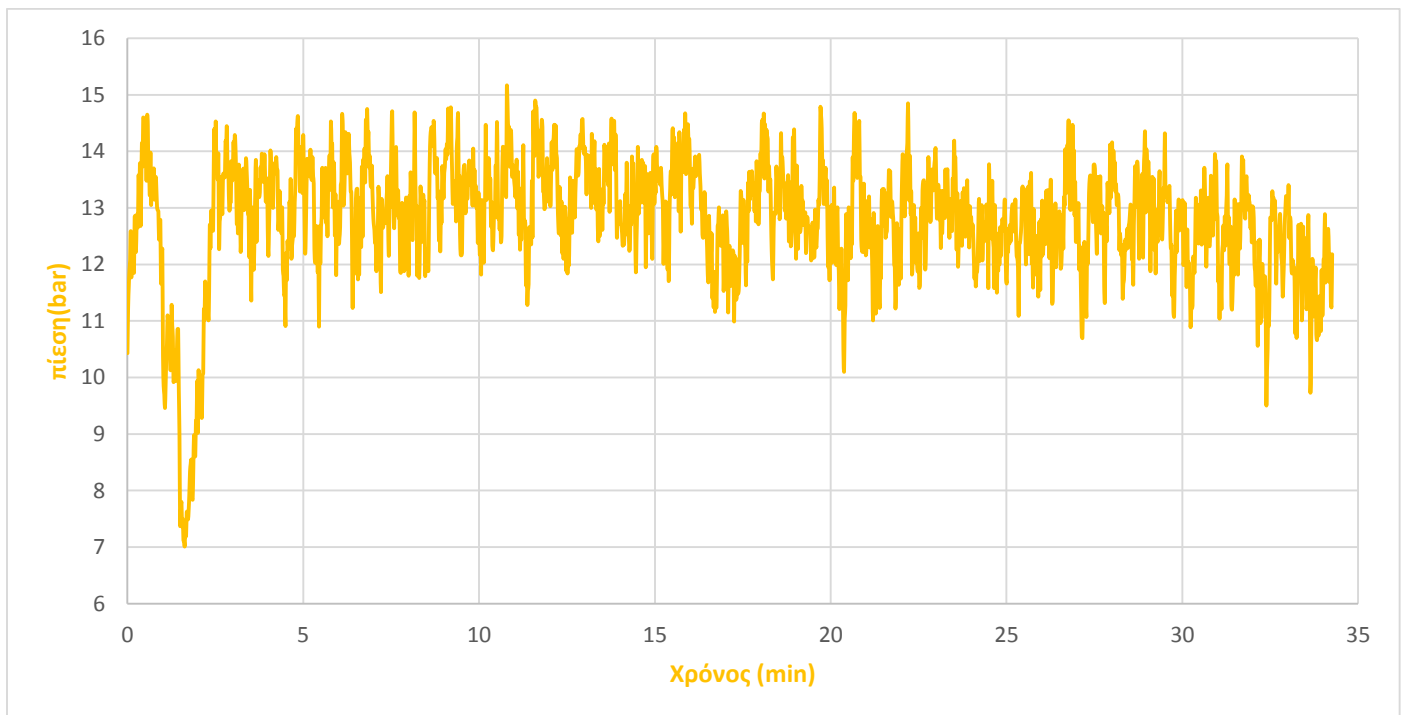
Διάγραμμα 3-2: Ροπή στρέψης του κοχλίου συναρτήση του κατά την εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με 0.1% w/w διογκωμένου γραφίτη



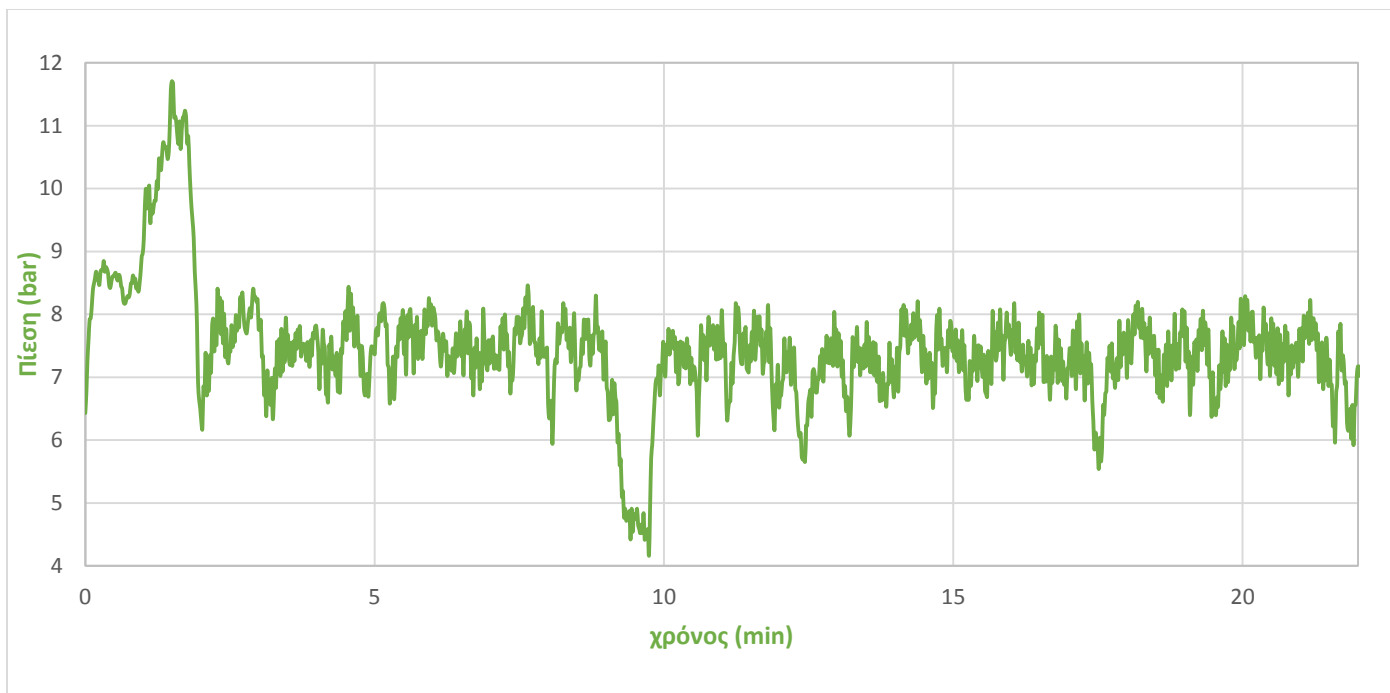
Διάγραμμα 3-3: Ροπή στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με 0.25% w/w διογκωμένου γραφίτη



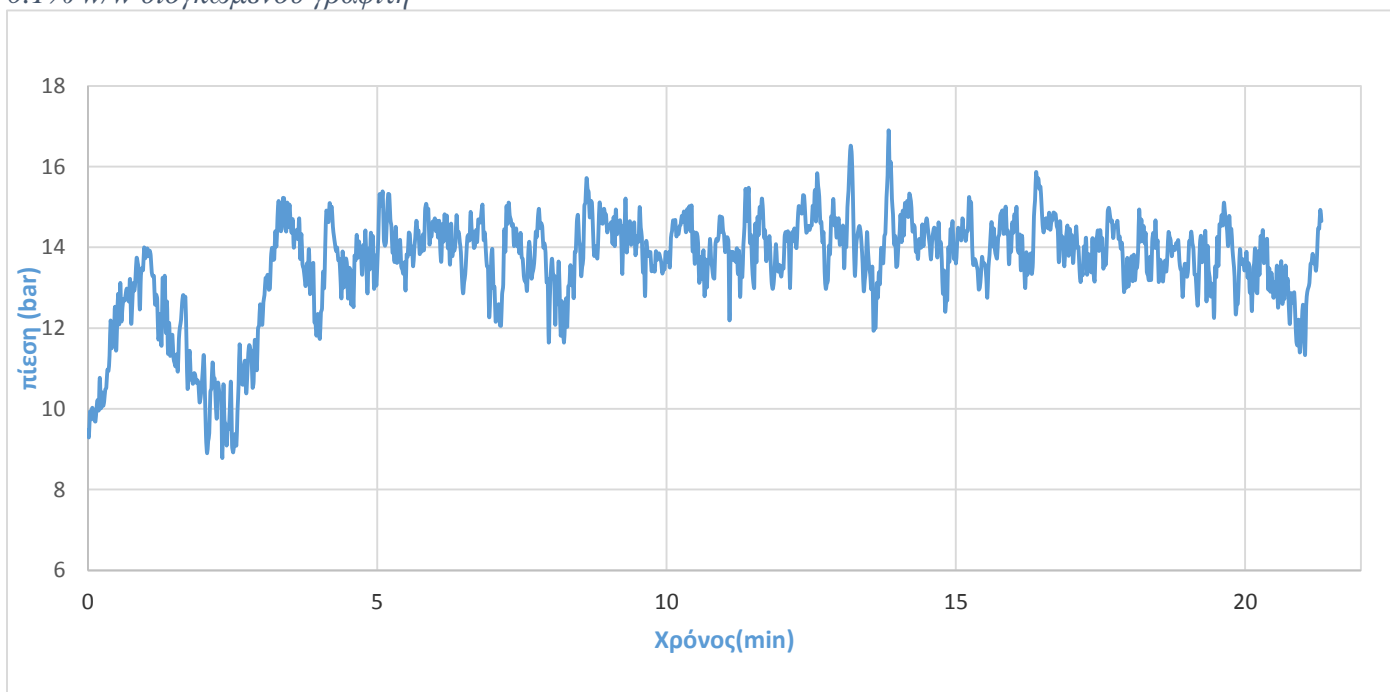
Διάγραμμα 3-4: Ροπή στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με 0.5% w/w διογκωμένου γραφίτη



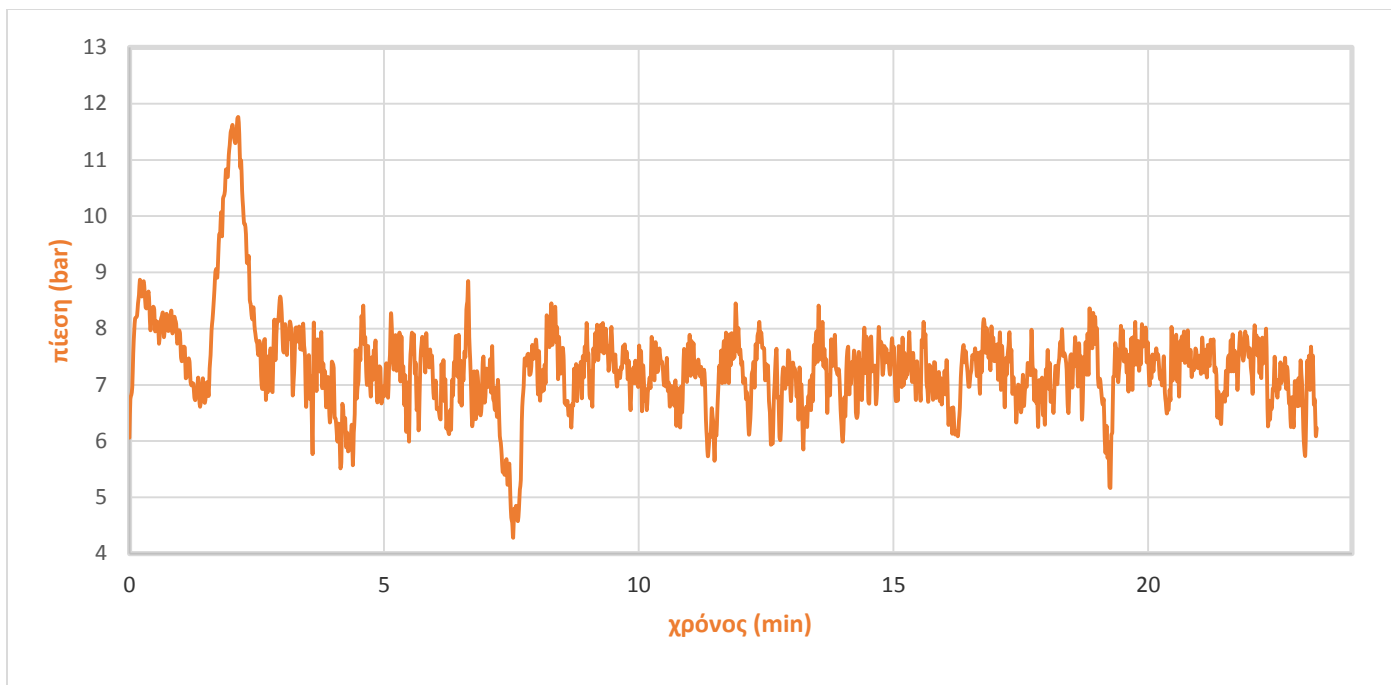
Διάγραμμα 3-5: Πίεση συναρτήση του χρόνου για το καθαρό PP



Διάγραμμα 3-6: Πίεση συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με 0.1% w/w διογκωμένου γραφίτη



Διάγραμμα 3-7: Πίεση συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με 0.25% w/w διογκωμένου γραφίτη



Διάγραμμα 3-8: Πίεση συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με 0.5% w/w διογκωμένου γραφίτη

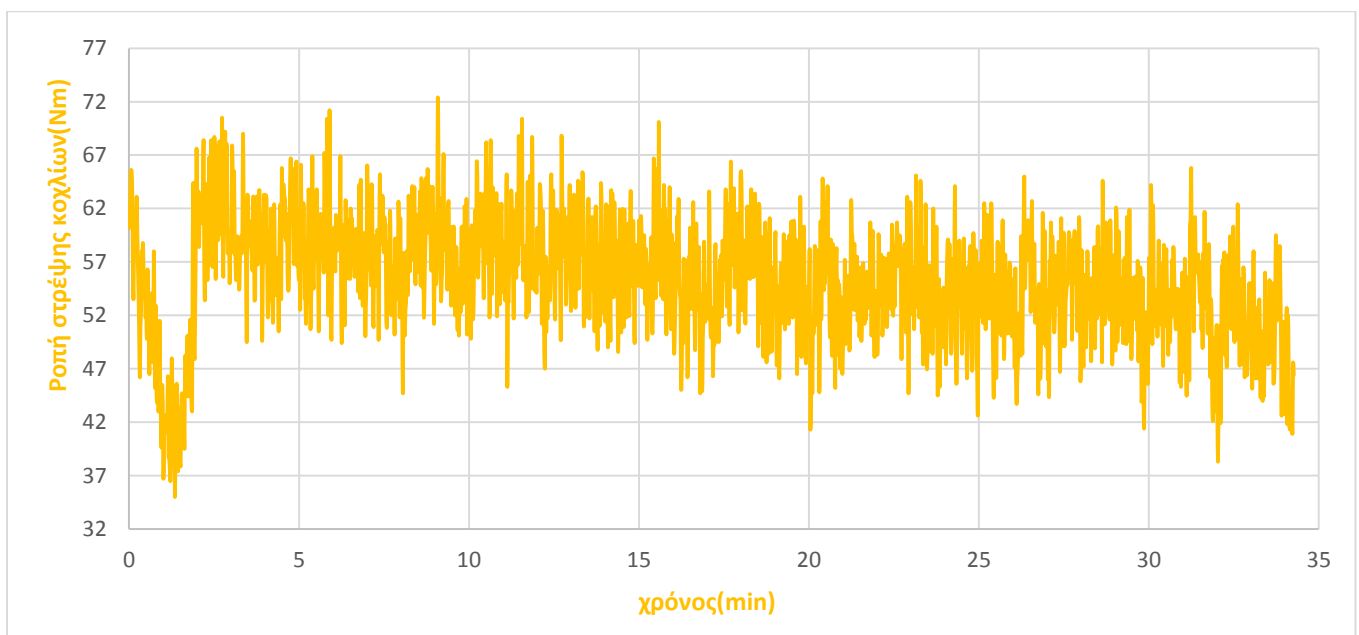
Όνομασία	Ροπή στρέψης κοχλίας (Nm)	Πίεση κοχλίας (bar)
PP	55,32 ±5,52	12,77±1,08
EG/PP 0,1% wt	44,73±8,20	7,45±0,91
EG/PP 0,25 % wt	60,10±9,70	13,40±1,59
EG/PP 0,5% wt	44,16±6,27	7,30±0,84

Πίνακας 3-1: Μέσες τιμές της ροπής στρέψης του κοχλίας και της πίεσης στη μήτρα του εκβολέα για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και εισαγωγή αυτών σε εκβολέα

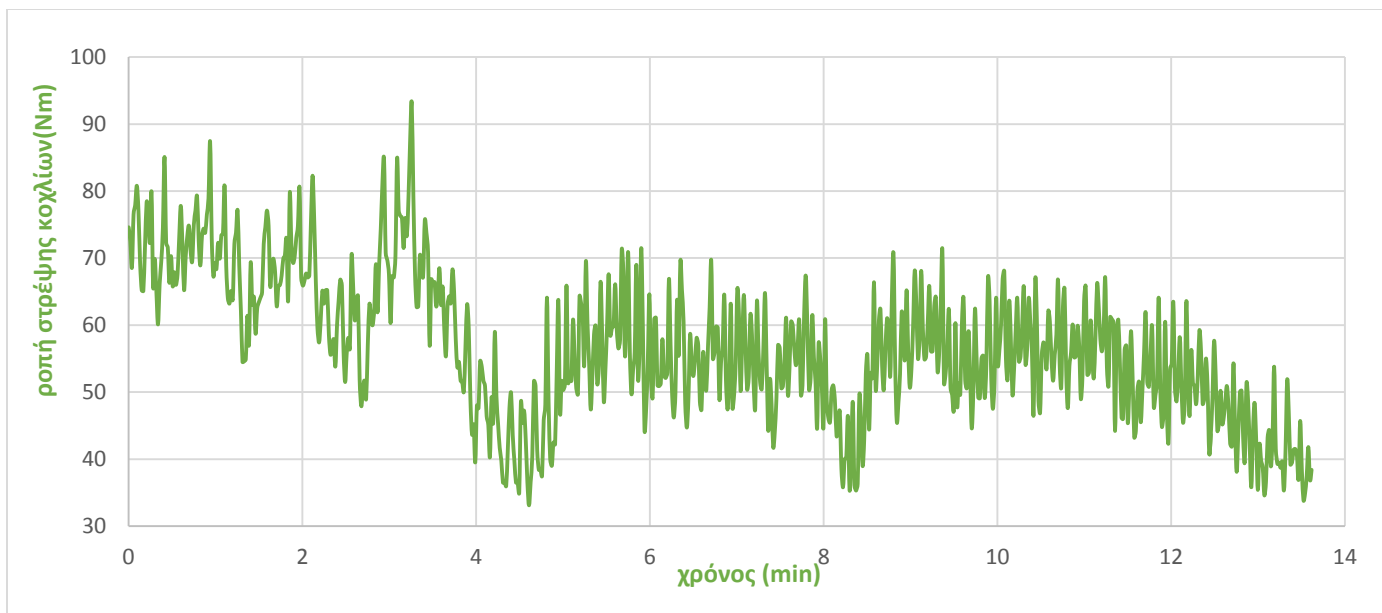
Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα και τον πίνακα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για τις συγκεντρώσεις 0,1% w/w και 0,5% w/w EG/PP η ροπή στρέψης κοχλίας κυμαίνεται μεταξύ 35-55 Nm ενώ για το καθαρό πολυπροπυλένιο (PP) και για την συγκέντρωση 0,25% w/w EG/PP παρουσιάζεται ελαφρά αύξηση της ροπής στρέψης κοχλίας από 40-70 Nm. Αντίστοιχα για τις τιμές πίεσης του κοχλίας έχουμε για τις συγκεντρώσεις 0,1% w/w και 0,5% w/w διογκωμένου γραφίτη (EG) στο πολυπροπυλένιο (PP) 6-8 bar ενώ πάλι για το καθαρό πολυπροπυλένιο (PP) και για την συγκέντρωση 0,25% w/w EG/PP έχουμε αύξηση στην πίεση του κοχλίας στα 12-14 bar.

### 3.1.2 Δικόχλιο σύστημα εκβολής για απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με πολυπροπυλένιο

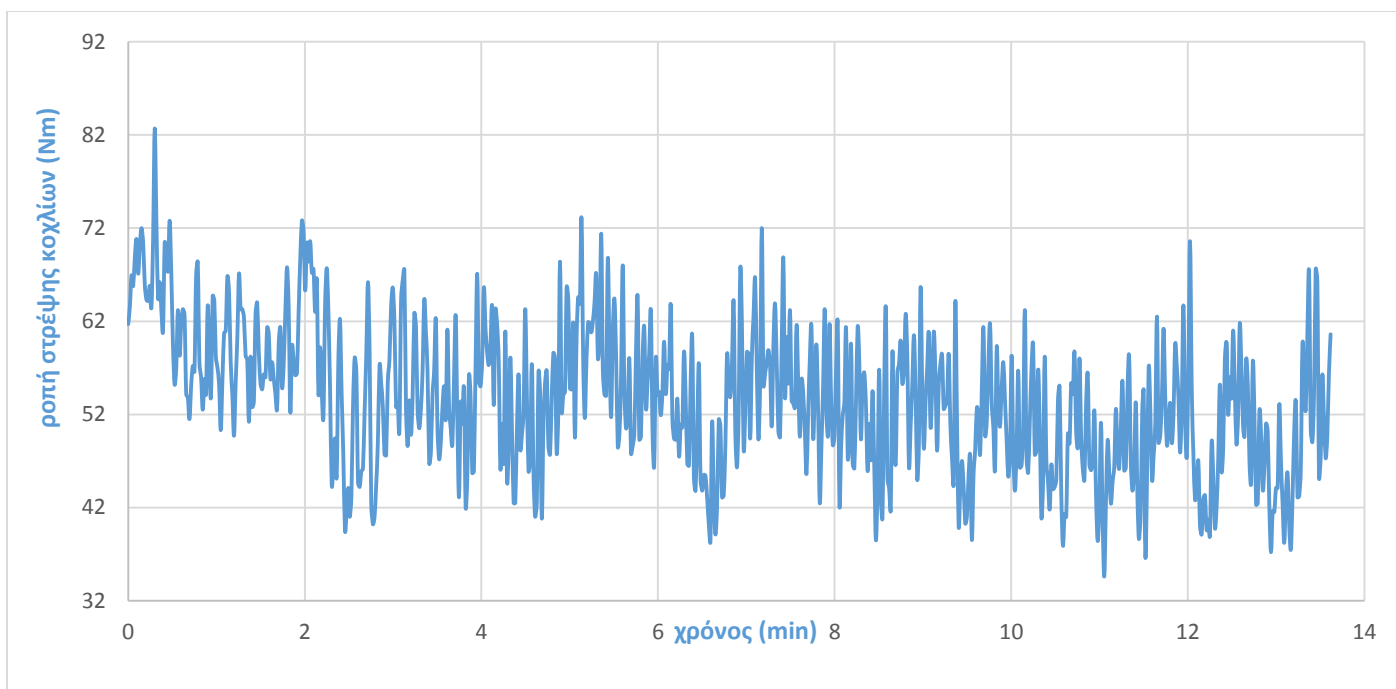
Σε αυτήν τη σειρά πειραμάτων τα σύνθετα προετοιμάστηκαν στο δικόχλιο σύστημα εκβολής με απευθείας ανάμειξη των κόκκων πολυπροπυλενίου με το μέσο ενίσχυσης (διογκωμένο γραφίτη). Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων έχουμε δείγματα πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη (EG/PP). Επομένως, στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου της διαδικασίας εκβολής για τον διογκωμένο γραφίτη (EG) καθώς και οι γραφικές παραστάσεις πίεσης σε συνάρτηση του χρόνου εκβολής για τον διογκωμένο γραφίτη (EG).



Διάγραμμα 3-9: Ροπή στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για το καθαρό PP

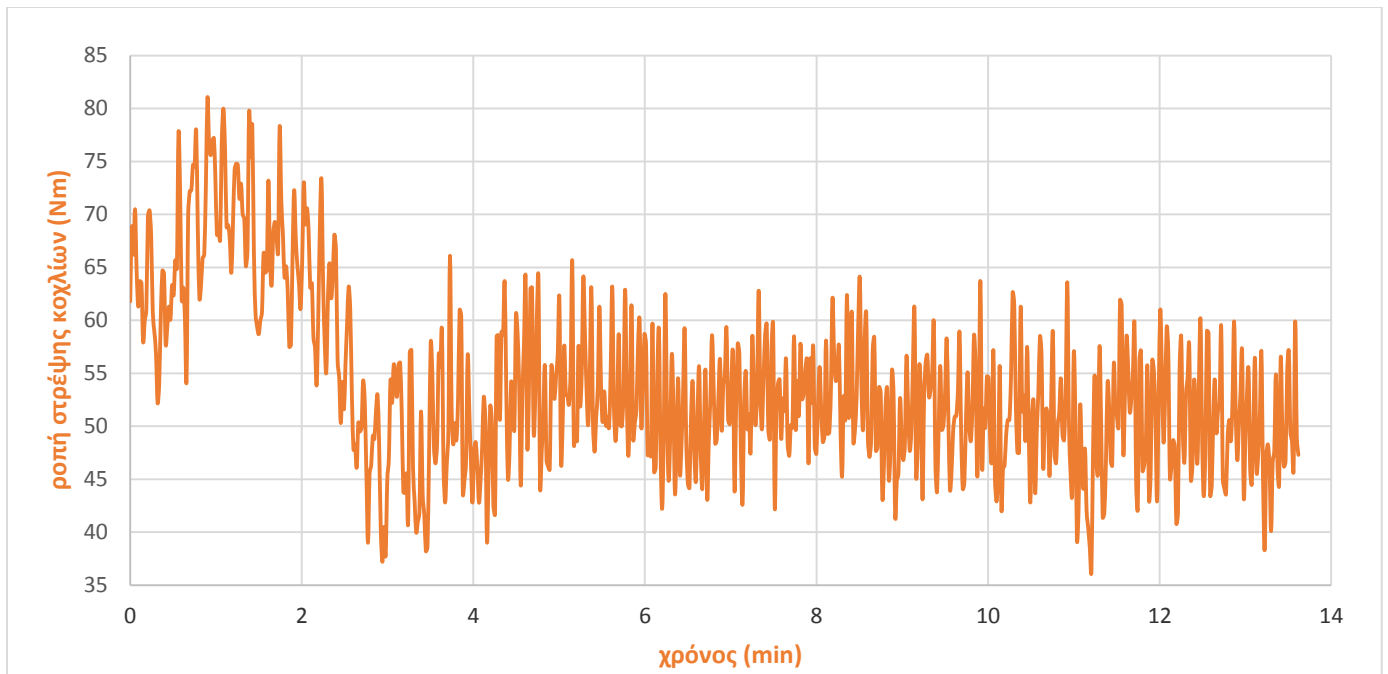


Διάγραμμα 3-10: Ροπή στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.1 % w/w διογκωμένου γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP)

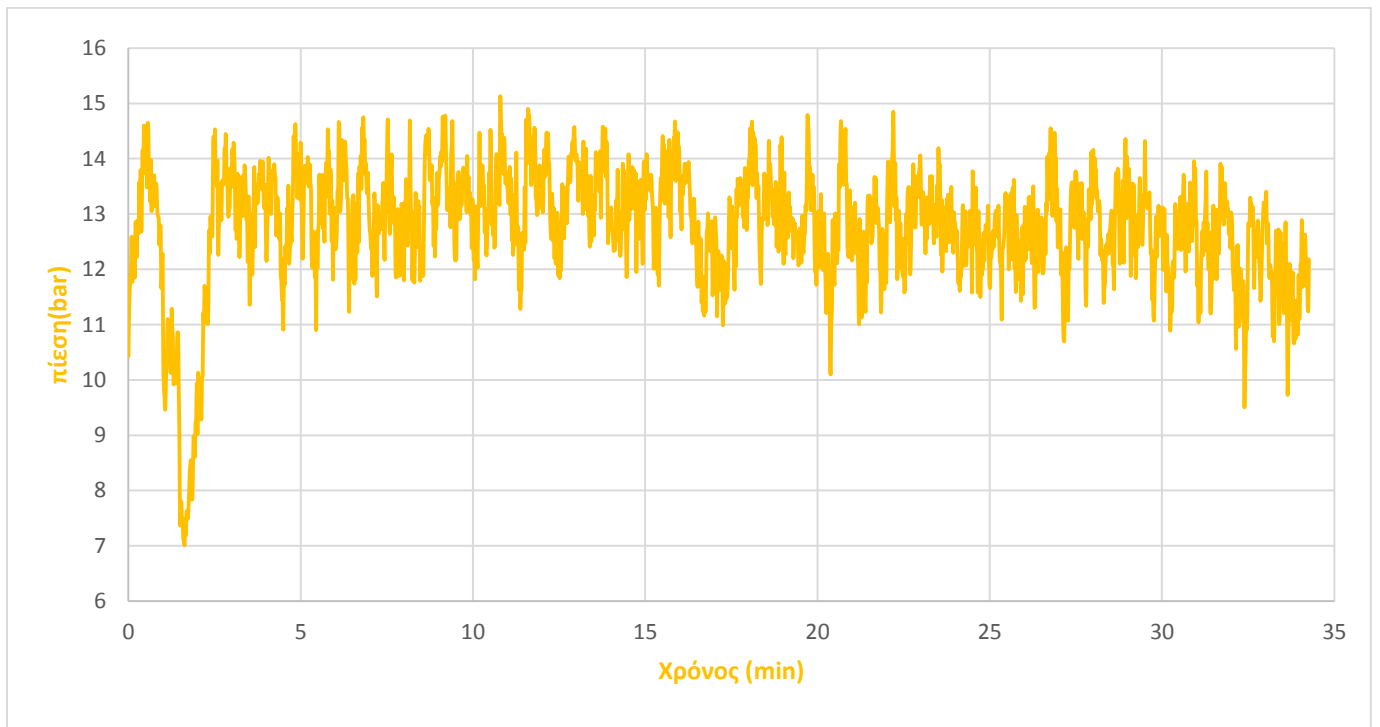


Διάγραμμα 3-11: Ροπή στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.25 % w/w διογκωμένου γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP)

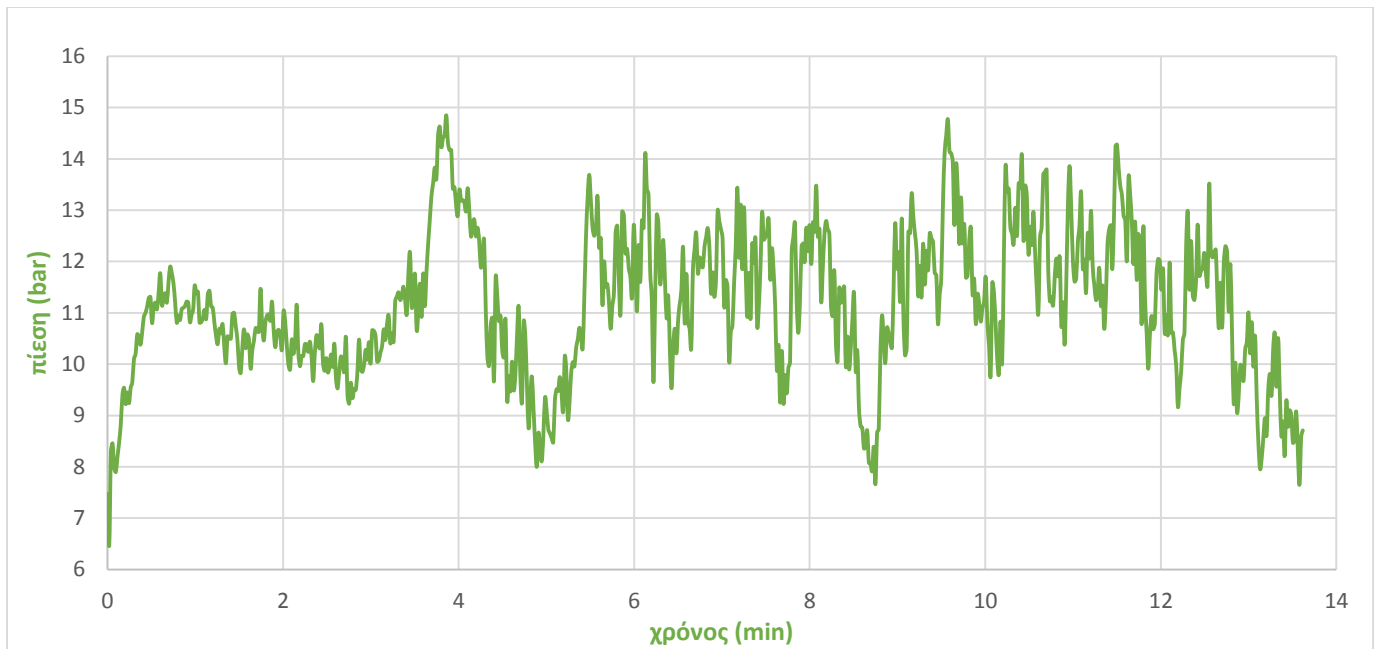




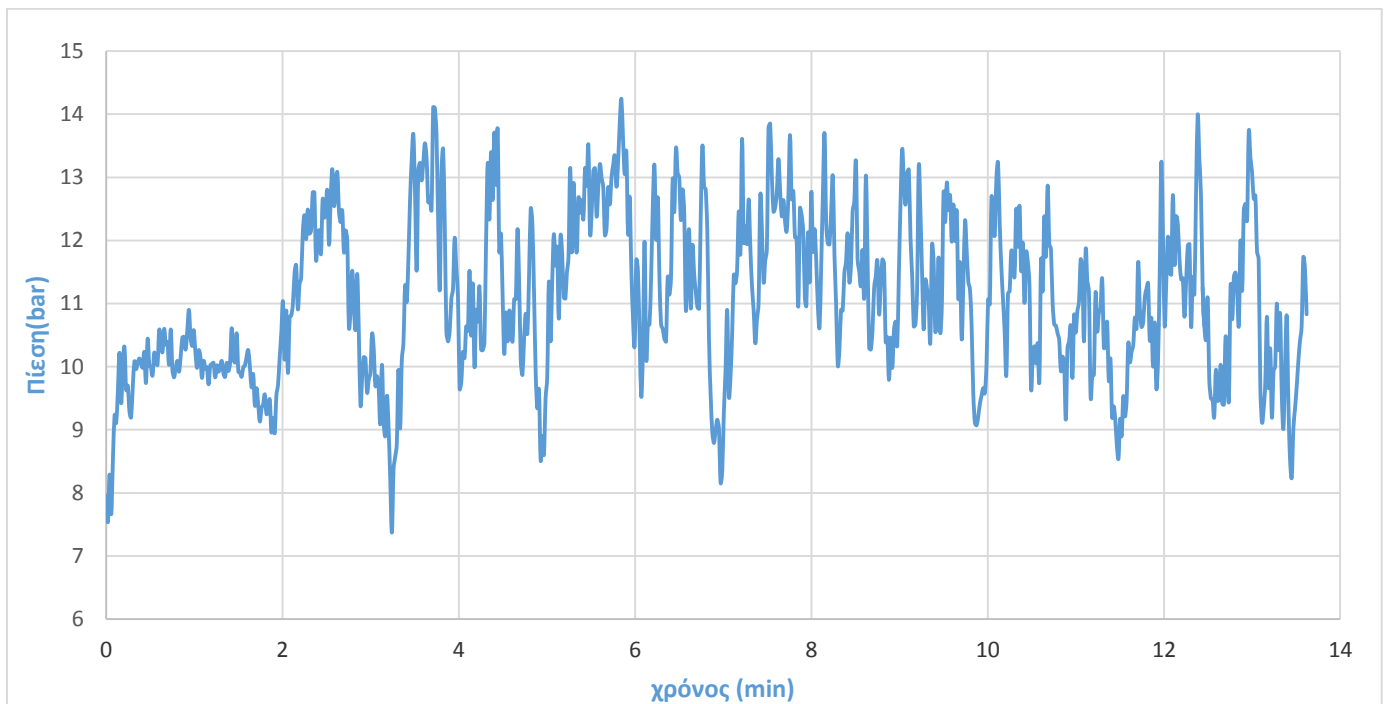
Διάγραμμα 3-12: Ροπή στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.5 % w/w διογκωμένου γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP)



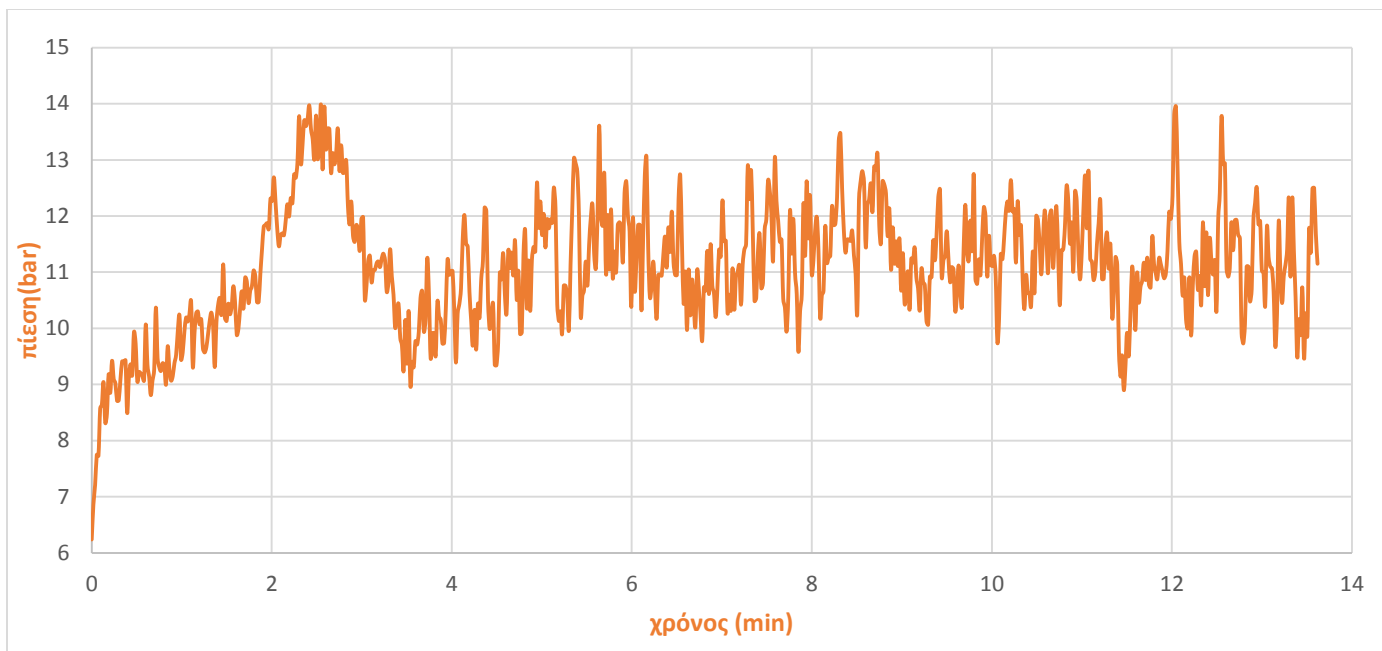
Διάγραμμα 3-13: Πίεση συναρτήση του χρόνου για το καθαρό πολυπροπυλένιο (PP)



Διάγραμμα 3-14: Πίεση συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.1% w/w διογκωμένου γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP)



Διάγραμμα 3-15: Πίεση συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.25 % w/w διογκωμένου γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP)



Διάγραμμα 3-16: Πίεση συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.5 % w/w διογκωμένου γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP)

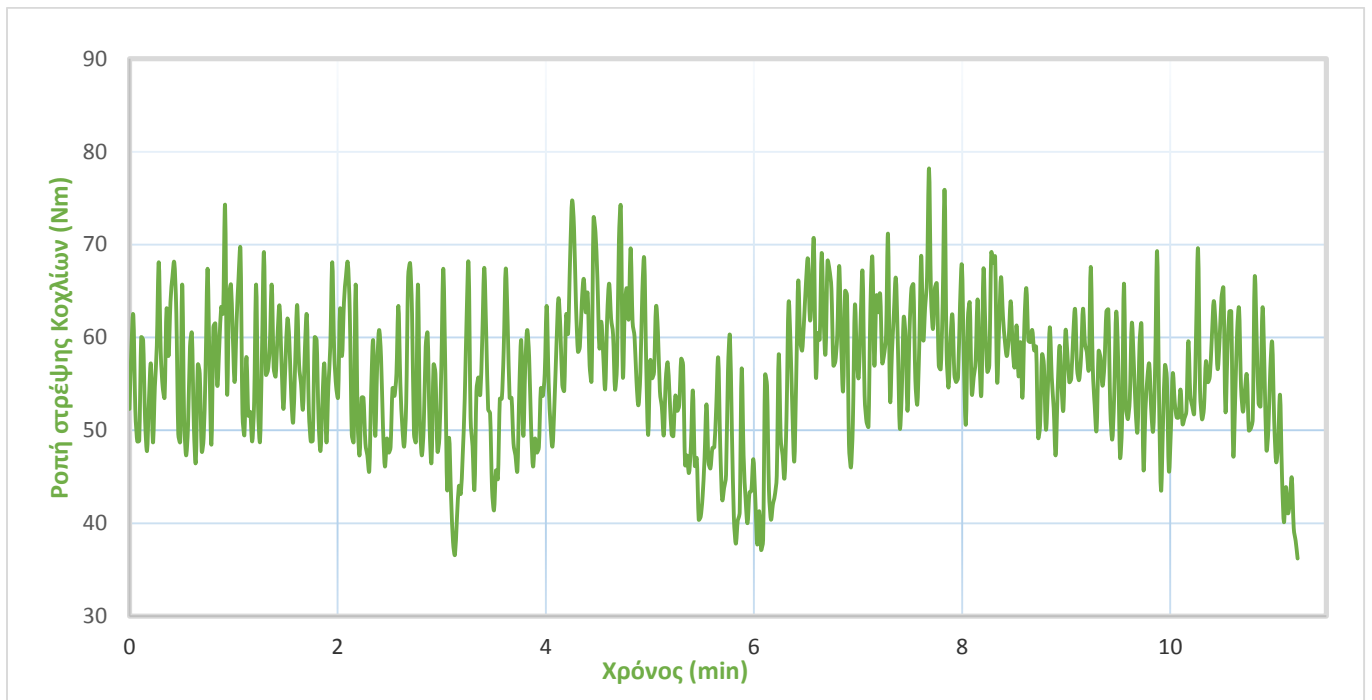
Όνομασία	Ροπή στρέψης κοχλίας(Nm)	Πίεση κοχλίας(bar)
PP	55,32 ±5,52	12,77±1,08
EG/PP 0,1% wt	56,09±10,95	11,04±1,49
EG/PP 0,25 % wt	53,74±7,83	11,06±1,33
EG/PP 0,5% wt	53,8±8,23	11,1±1,11

Πίνακας 3-2: Μέσες τιμές της ροπής στρέψης του κοχλίας και της πίεσης στη μήτρα του εκβολέα για απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με πολυπροπυλένιο

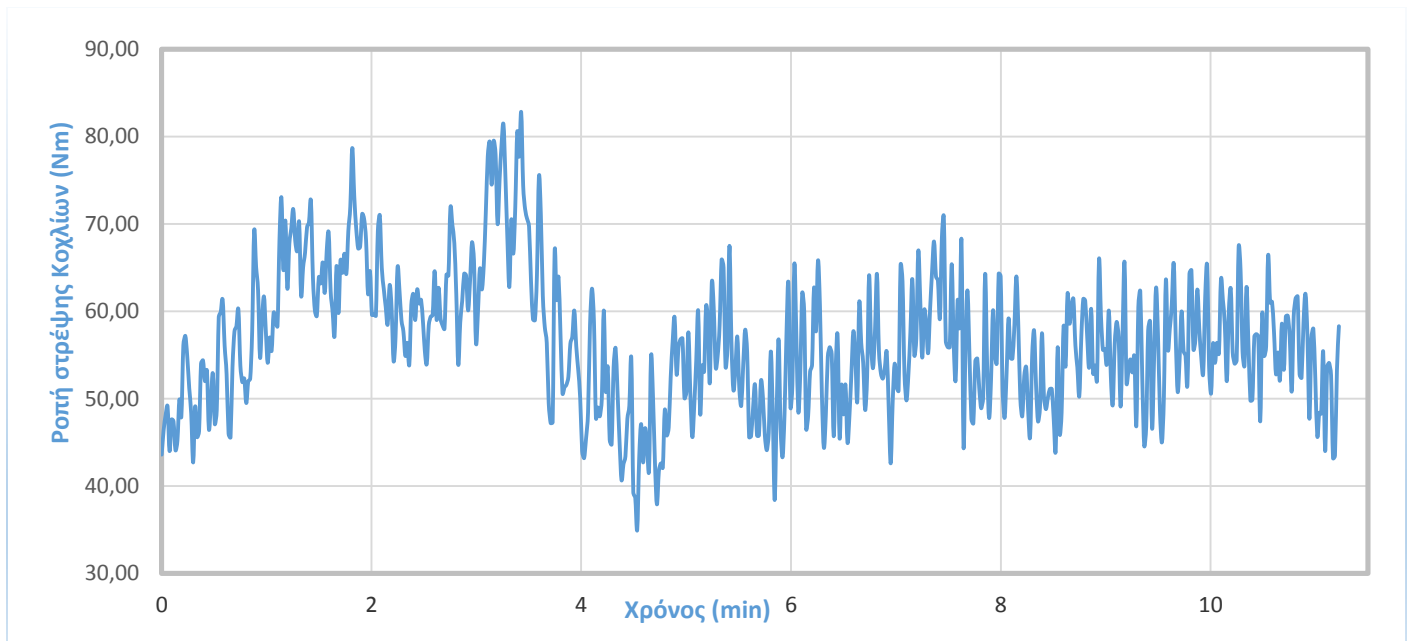
Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για όλες τις συγκεντρώσεις η ροπή στρέψης κοχλίας κυμαίνεται από 35-65 Nm, ομοίως και το καθαρό PP κυμαίνεται από 40-70 Nm, άρα ο διογκωμένος γραφίτης με τη συγκεκριμένη τεχνική φαίνεται να μην επηρεάζει το μέγεθος αυτό. Επίσης, για όλες τις συγκεντρώσεις οι τιμές πίεσης του κοχλίας κυμαίνονται από 10-12 bar, ενώ το καθαρό PP κυμαίνεται σε τιμές 10-14 bar, συνεπώς βγαίνει το συμπέρασμα πως ο διογκωμένος γραφίτης επηρεάζει ελαφρώς την πίεση του κοχλίας.

### 3.1.3 Δικόχλιο σύστημα εκβολής για απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με πολυπροπυλένιο

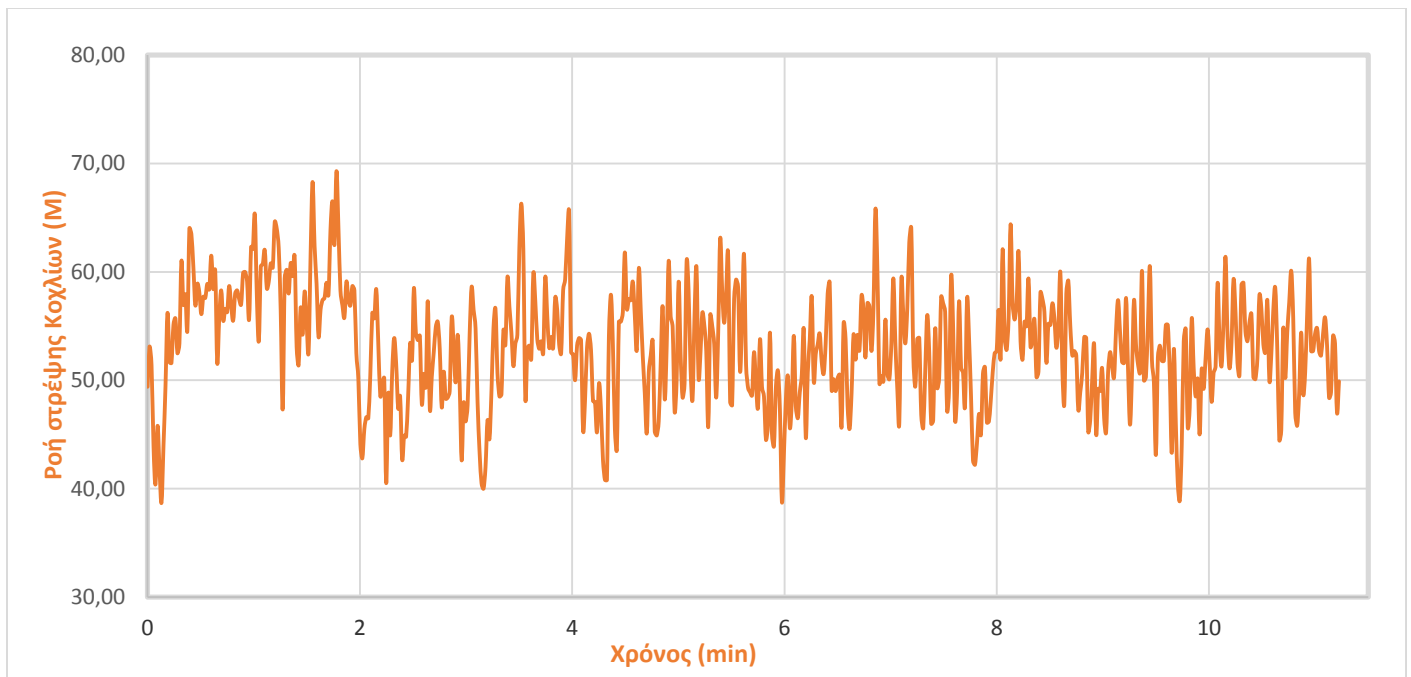
Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου της διαδικασίας εκβολής για τα συστήματα GO/PP καθώς και οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις πίεσης σε συνάρτηση του χρόνου εκβολής για το οξείδιο του γραφίτη (GO).



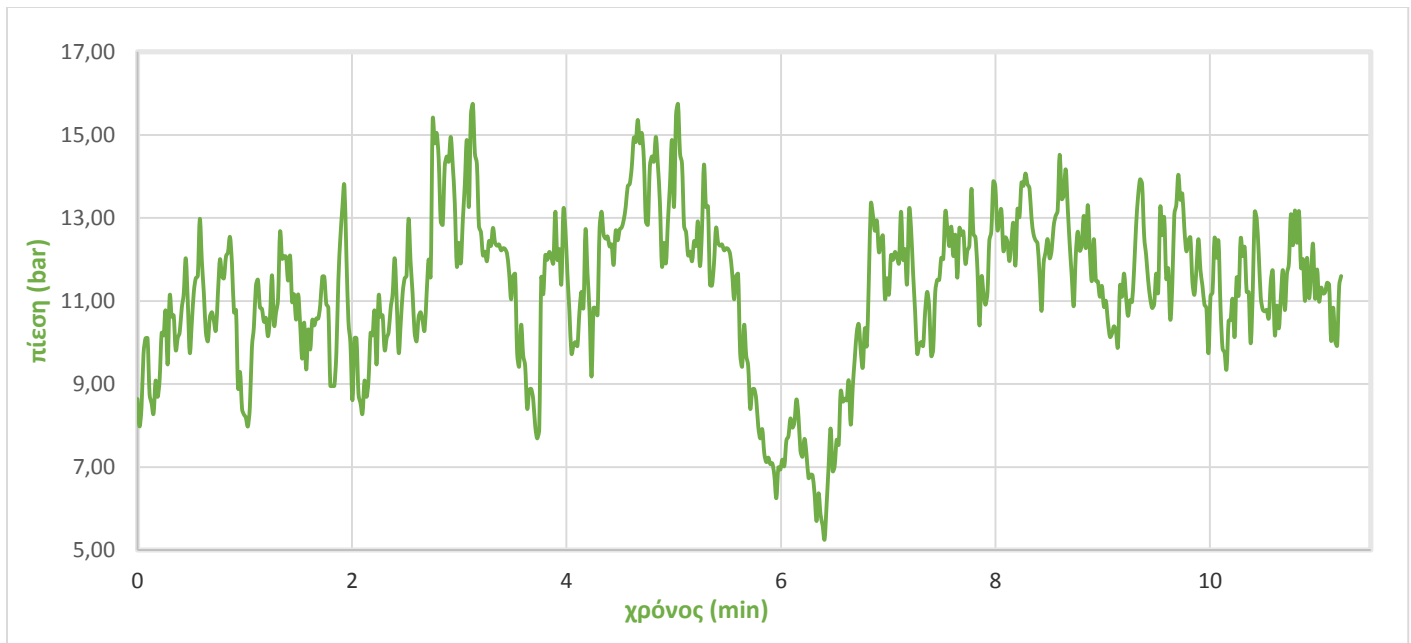
Διάγραμμα 3-17: Ροπή στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.1 % w/w οξειδίου του γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP)



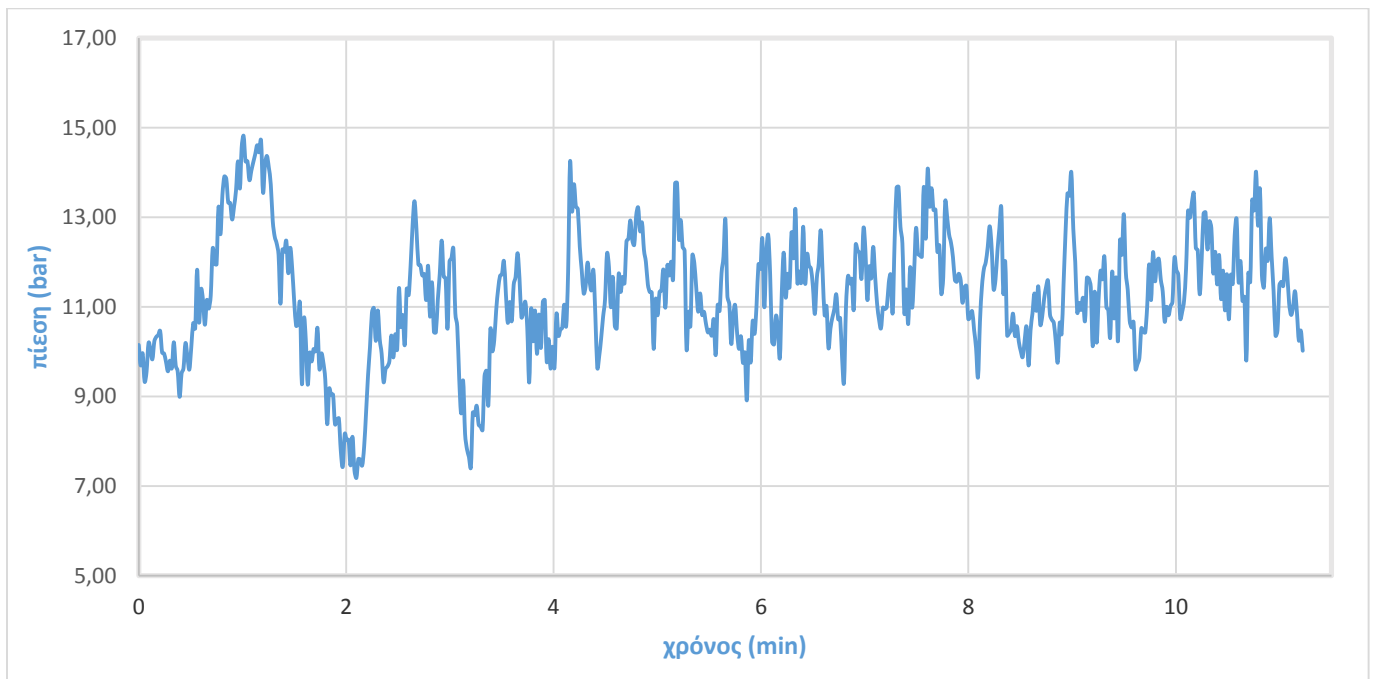
Διάγραμμα 3-18: Ροπή στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.25 % w/w οξειδίου του γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP)



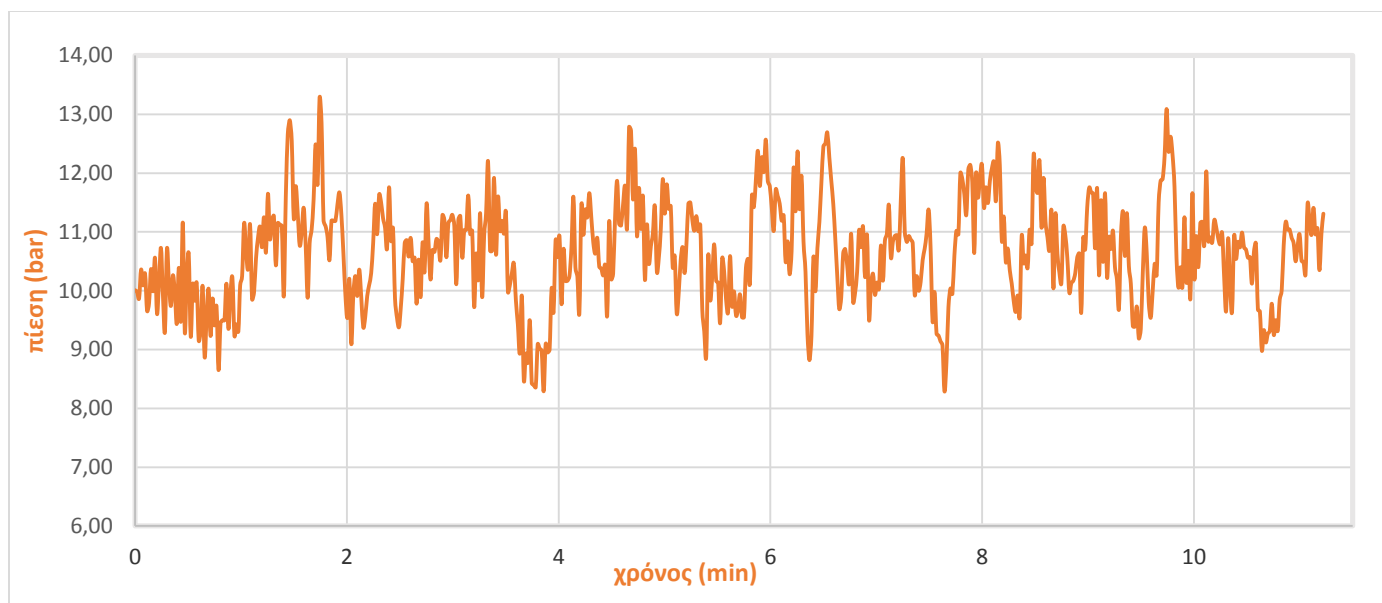
Διάγραμμα 3-19: Ροπή στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.5 % w/w οξειδίου του γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP)



Διάγραμμα 3-20: Πίεση του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.1 % w/w οξειδίου του γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP)



Διάγραμμα 3-21: Πίεση του κοχλία συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.25 % w/w οξειδίου του γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP)



Διάγραμμα 3-22: Πίεση του κοχλίου συναρτήση του χρόνου κατά την εκβολή κόκκων PP 0.5 % w/w οξειδίου του γραφίτη (απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP)

Όνομασία	Ροπή στρέψης κοχλίας(Nm)	Πίεση κοχλίου(bar)
PP	55,32 ±5,52	12,77±1,08
EG/PP 0,1% wt	55,92 ±7,40	11,26±1,87
EG/PP 0,25 % wt	56,59 ±7,92	11,24±1,36
EG/PP 0,5% wt	53,05 ±5,27	10,64±0,87

Πίνακας 3-3: Μέσες τιμές της ροπής στρέψης του κοχλίου και της πίεσης στη μήτρα του εκβολέα για απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με πολυπροπυλένιο

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για όλες τις συγκεντρώσεις οι τιμές για την ροπή στρέψης του κοχλίου κυμαίνονται από 45-65 Nm και έχουν παρόμοιες τιμές με το σκέτο πολυπροπυλένιο, οπότε δεν εμφανίζεται αισθητή διαφοροποίηση στη διεργασία. Επίσης, για όλες τις συγκεντρώσεις οι τιμές πίεσης του κοχλίου κυμαίνονται από 9-13 bar, ενώ το σκέτο πολυπροπυλένιο κυμαίνεται σε τιμές 10-14 bar, συνεπώς βγαίνει το συμπέρασμα πως το οξείδιο του γραφίτη επηρεάζει αμυδρά την πίεση του κοχλίου.

Έτσι λοιπόν, βγαίνει το συμπέρασμα πως τόσο ο διογκωμένος γραφίτης όσο και το οξείδιο του γραφίτη επηρεάζουν ελάχιστα τις τιμές της ροπής στρέψης και της πίεσης του κοχλία στο δικόχλιο σύστημα κατά την εκβολή του PP.

### 3.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και εισαγωγή αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα

Παρακάτω φαίνονται οι μετρήσεις που έχουν ληφθεί κατά τη δοκιμή της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).

Δείγμα	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)
PP	119,5 ±1,10	166,8 ±1,19	29.61 ±3,15	14,80 ±1,02
0,1 wt % EG/PP	123,4 ±0,24	166,8 ±3,60	25.54 ±0,12	11,17 ±0,92
0,25 wt % EG/PP	125,3 ±0,92	168,0 ±0,40	24.63 ±2,46	12,87 ±1,32
0,5 wt % EG/PP	124,0 ±0,21	164,9 ±0,30	27.53 ±1,55	12,81 ±1,60

Πίνακας 3-4 : Αποτελέσματα μετρήσεων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης επικαλυμμένων κόκκων PP με EG μετά από την εκβολή

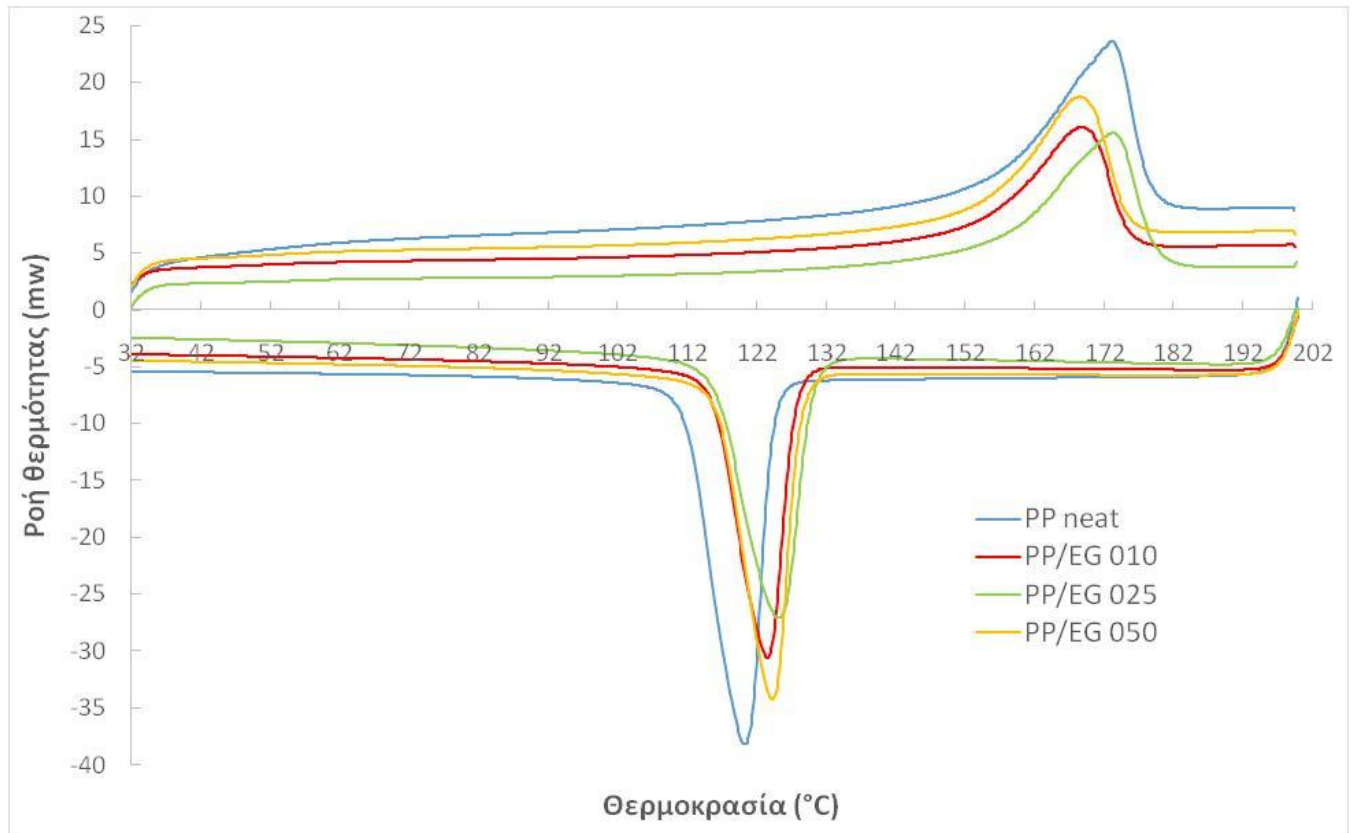
Με τη μέθοδο αυτή, μετά την επεξεργασία των αντίστοιχων φασμάτων, υπολογίστηκαν η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T<sub>c</sub>), η θερμοκρασία τήξης (T<sub>m</sub>), η ενθαλπία τήξης (ΔH<sub>c</sub>) και η ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH<sub>m</sub>). Οι τιμές του παραπάνω πίνακα [Πίνακας 3-4 : Αποτελέσματα μετρήσεων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης ] αναφέρονται στους μέσους όρους των αποτελεσμάτων των μετρήσεων.



Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του πίνακα 3-4 βλέπουμε ότι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης των δειγμάτων με διογκωμένο γραφίτη παρουσιάζει υψηλότερες τιμές που όμως δεν εξαρτώνται από το ποσοστό διογκωμένου γραφίτη που υπάρχει στο δείγμα. Η ενθαλπία κρυστάλλωσης για τα σύνθετα με τον διογκωμένο γραφίτη έχει χαμηλότερες τιμές Όπως είναι γνωστό η κρυστάλλωση από τήγμα πραγματοποιείται σε δύο στάδια, το πρώτο στάδιο ονομάζεται στάδιο πυρήνωσης κατά το οποίο δημιουργούνται τα κέντρα κρυστάλλωσης, Η πυρήνωση μπορεί να είναι είτε ετερογενής, δηλαδή οι πυρήνες κρυστάλλωσης να είναι ξένα σώματα ή να είναι ομογενής, δηλαδή ο σχηματισμός να είναι αποτέλεσμα θερμικών διαταραχών του τήγατος, κατά τις οποίες συμβαίνει αυθόρμητη συσπείρωση τμημάτων αλυσίδων του πολυμερούς. Στην παρούσα περίπτωση αναμένεται η κρυστάλλωση να γίνεται με ετερογενή πυρήνωση, τα νανοπλακίδια του διογκωμένου γραφίτη λειτουργούν σαν πυρήνες, έτσι οι αλυσίδες του πολυπροπυλενίου προσαρτώνται πάνω στην επιφάνεια των νανοπλακιδίων με αποτέλεσμα τη μείωση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης, γεγονός που μετατοπίζει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης σε υψηλότερες τιμές.

Με βάση τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι η θερμοκρασία τήξης δεν έχει μεγάλες διαφοροποιήσεις για τα σύνθετα δείγματα με διογκωμένο σε σύγκριση με το σκέτο πολυπροπυλένιο. Παρόλα αυτά όμως, με την προσθήκη διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο παρατηρείται μείωση της ενθαλπίας τήξης. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί, αφού η ενθαλπία κρυστάλλωσης έχει μειωθεί είναι αναμενόμενο οι κρύσταλλοι που έχουν δημιουργηθεί να χρειάζονται και λιγότερη ενέργεια για να λιώσουν με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται μείωση στην ενθαλπία τήξης.

Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα που προέρχονται από τις μετρήσεις DSC και έχουν να κάνουν με ροή θερμότητας συναρτήση της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 3-23: Καμπύλες DSC κατά την θέρμανση και ψύξη συνθέτων από εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με διογκωμένο γραφίτη

Γενικά από το διάγραμμα [Διάγραμμα 3-23: Καμπύλες DSC κατά την θέρμανση και ψύξη συνθέτων από εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με διογκωμένο γραφίτη προκύπτει, ότι τα νανοσύνθετα μίγματα με γραφένιο απαιτούν λιγότερη ροή θερμότητας από το καθαρό PP. Η παρουσία του διογκωμένου γραφίτη δηλαδή, διευκολύνει τόσο την κρυστάλλωση όσο και την τήξη των συγκεκριμένων μιγμάτων. Ωστόσο φαίνεται το ποσοστό διογκωμένου γραφίτη να είναι ανεξάρτητο με τη μείωση της ροής θερμότητας.

### 3.3 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Η θερμική σταθερότητα των δειγμάτων μελετήθηκε με την μέθοδο της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης. Τα αποτελέσματα για όλα τα δείγματα παρατίθενται στις επόμενες σελίδες.

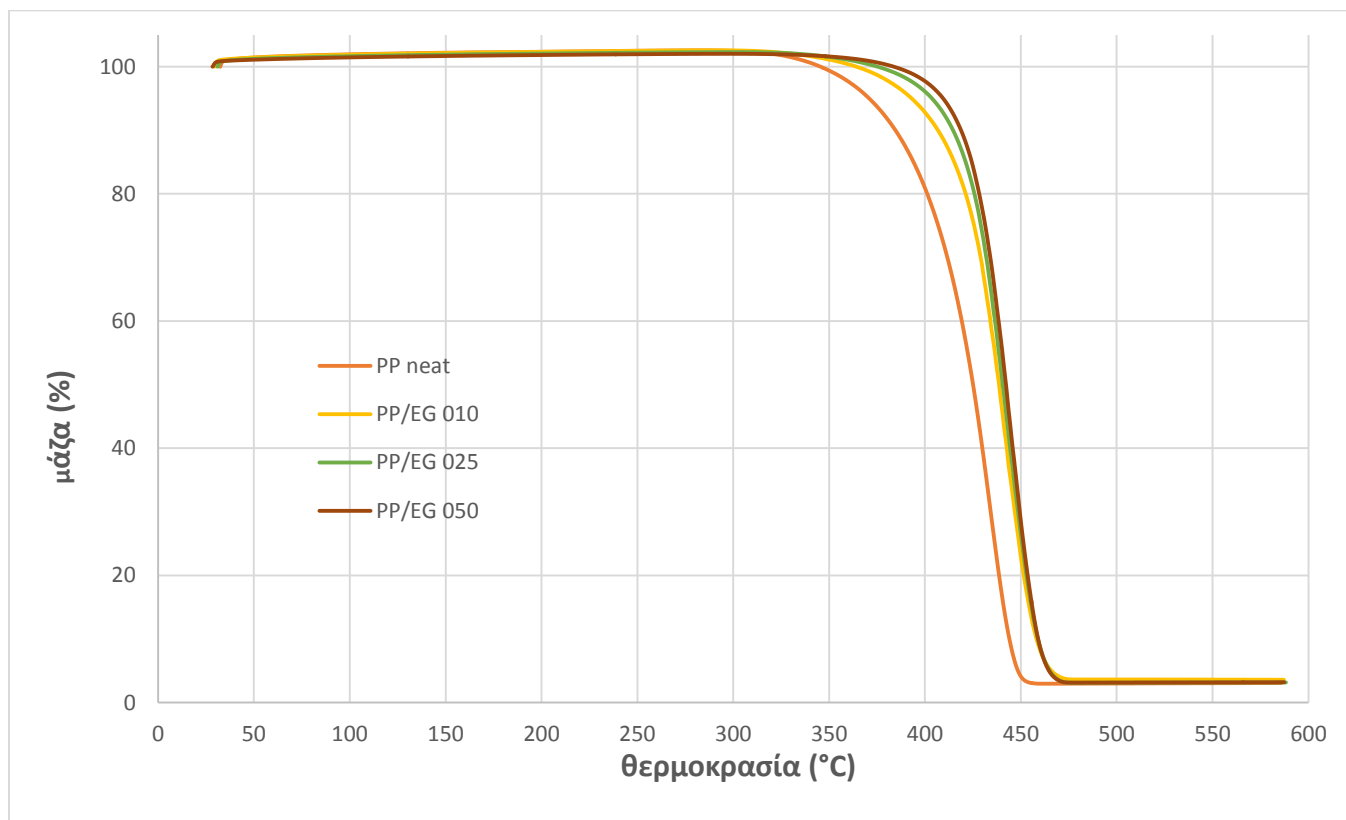
3.3.1 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και εισαγωγή σε δικόχλιο σύστημα εκβολής

Δείγμα	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>peak</sub> (°C)	Υπόλειμμα (%)
PP	405,8 ±11,63	439,8 ±7,4	2,76 ±0,33
0,1 wt % EG/PP	413,9 ±1,27	443,2 ±1,11	3,39 ±0,31
0,25 wt % EG/PP	415,2 ±0,53	441,5 ±1,27	3,34 ±0,24
0,5 wt % EG/PP	415,5 ±3,14	444,4 ±4,47	3,00 ±0,17

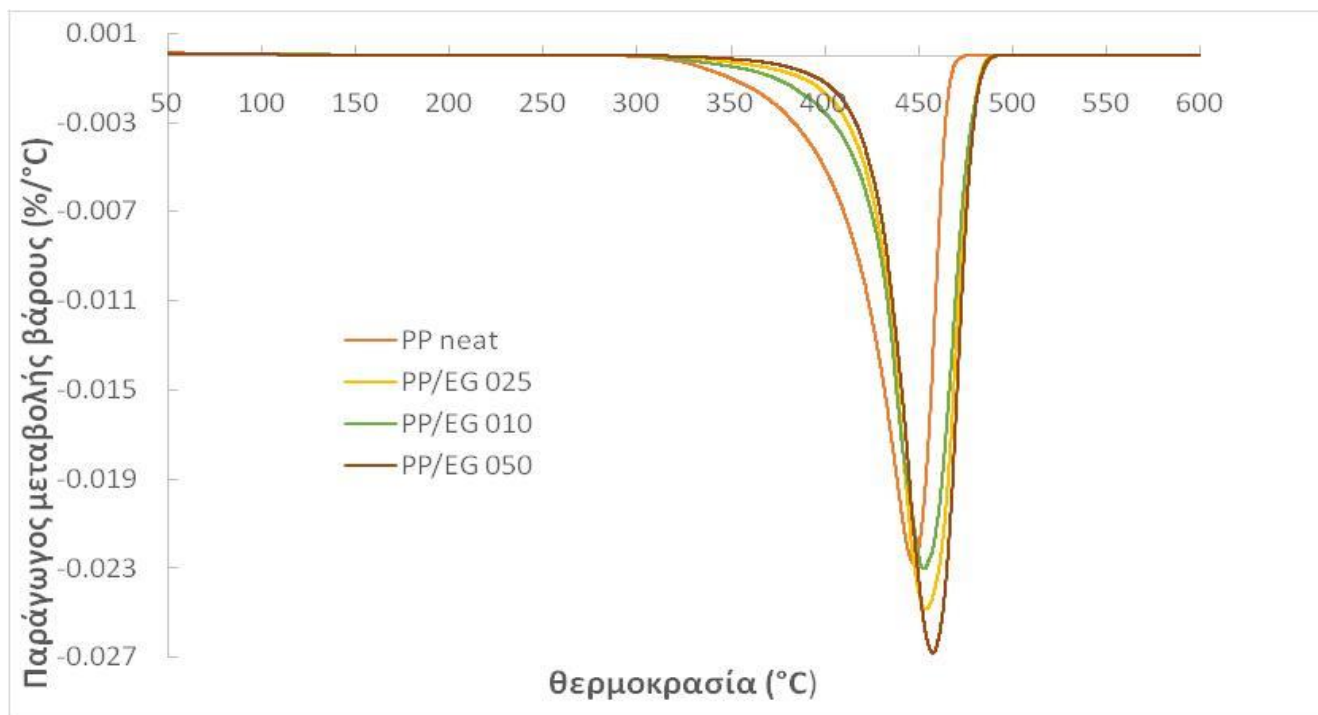
Πίνακας 3-5: Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης και υπολείμματος καύσης)

Εξετάζοντας τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται ότι το καθαρό PP έχει τη χαμηλότερη θερμοκρασία έναρξης και θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Τα σύνθετα μίγματα EG/PP έχουν υψηλότερες θερμοκρασίες έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, όμως φαίνεται οι θερμοκρασίες να είναι ανεξάρτητες από το ποσοστό διογκωμένου γραφίτη που υπάρχει στα σύνθετα δείγματα. Η αύξηση των θερμοκρασιών μπορεί να εξηγηθεί με το γεγονός ότι ο διογκωμένος γραφίτης έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα να αποδώσουν τη συμπεριφορά αυτή στις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των φύλλων διογκωμένου γραφίτη και των πολυμερικών αλυσίδων του πολυπροπυλενίου και να δημιουργείται επιβράδυνση της θερμικής αποδόμησης των σύνθετων δειγμάτων. Το χαμηλότερο υπόλειμμα καύσης το έχει το σκέτο πολυπροπυλένιο, πράγμα πολύ φυσιολογικό, αφού τα σύνθετα δείγματα περιέχουν διογκωμένο γραφίτη, ουσία που ήταν αναμενόμενο να μείνει στο υπόλειμμα καύσης, αφού έχει πολύ υψηλό σημείο θερμικής αποδόμησης. Ωστόσο, διαπιστώνεται ότι ούτε το υπόλειμμα καύσης

εξαρτάται από το ποσό διογκωμένου γραφίτη υπάρχει σε κάθε σύνθετο δείγμα. Αυτό εξηγείται διότι οι περιεκτικότητες σε διογκωμένο γραφίτη που έχουμε είναι πολύ μικρές οπότε η πιθανότητα σφάλματος πάρα πολύ μεγάλη.



Διάγραμμα 3-24: Μεταβολή βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας των σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη (για εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με διογκωμένο γραφίτη)



Διάγραμμα 3-25: Παράγωγος μεταβολής βάρους των σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη (για εκβολή επικαλυμμένων κόκκων PP με διογκωμένο γραφίτη)

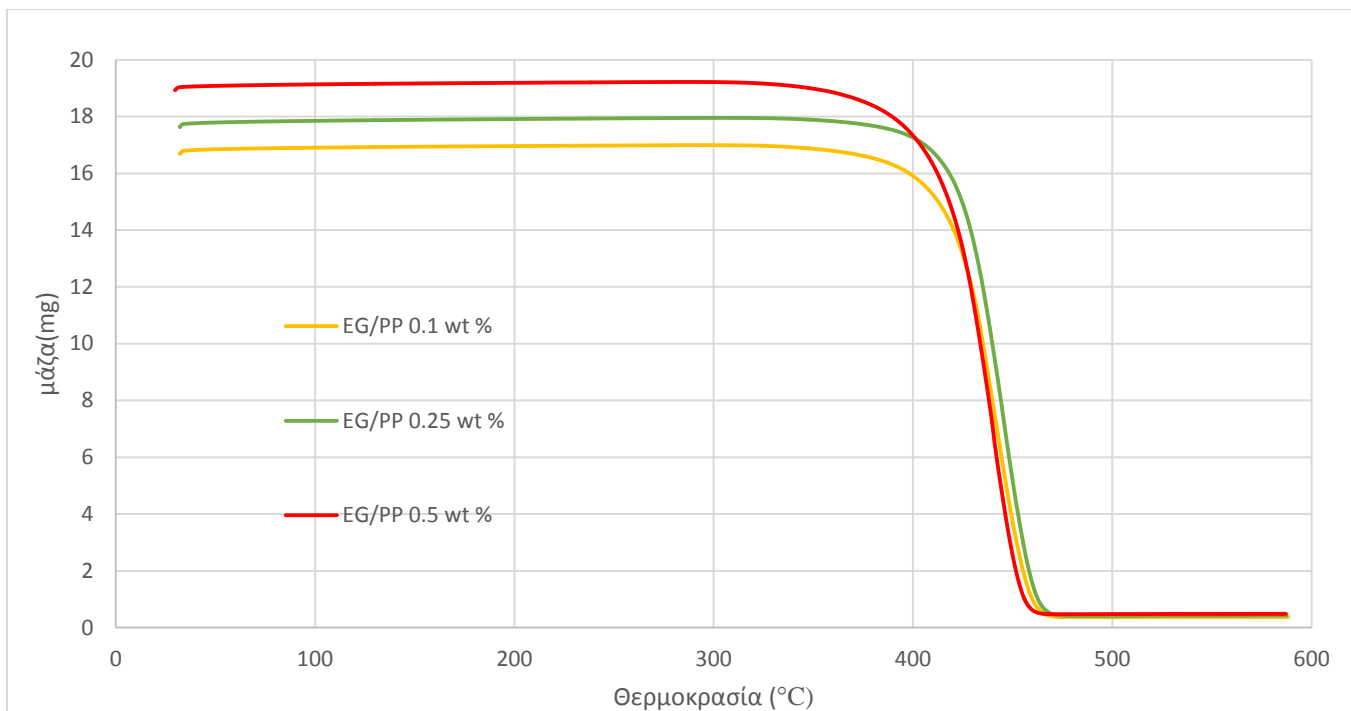
Τα παραπάνω διαγράμματα μας δίνουν τα ίδια συμπεράσματα με τον πίνακα 3-5. Τα σύνθετα του PP που έχει ενσωματωθεί διογκωμένος γραφίτης έχουν υψηλότερη θερμική αντοχή και η αποδόμησή τους ολοκληρώνεται σε στενότερο θερμοκρασιακό εύρος. Επομένως, τα εξεταζόμενα σύνθετα παρουσιάζουν αναβαθμισμένη θερμική σταθερότητα, διότι ο διογκωμένος γραφίτης δημιουργεί μηχανισμούς που επιβραδύνουν τη θερμική αποδόμηση του PP.

3.3.2 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) για απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με πολυπροπυλένιο σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα

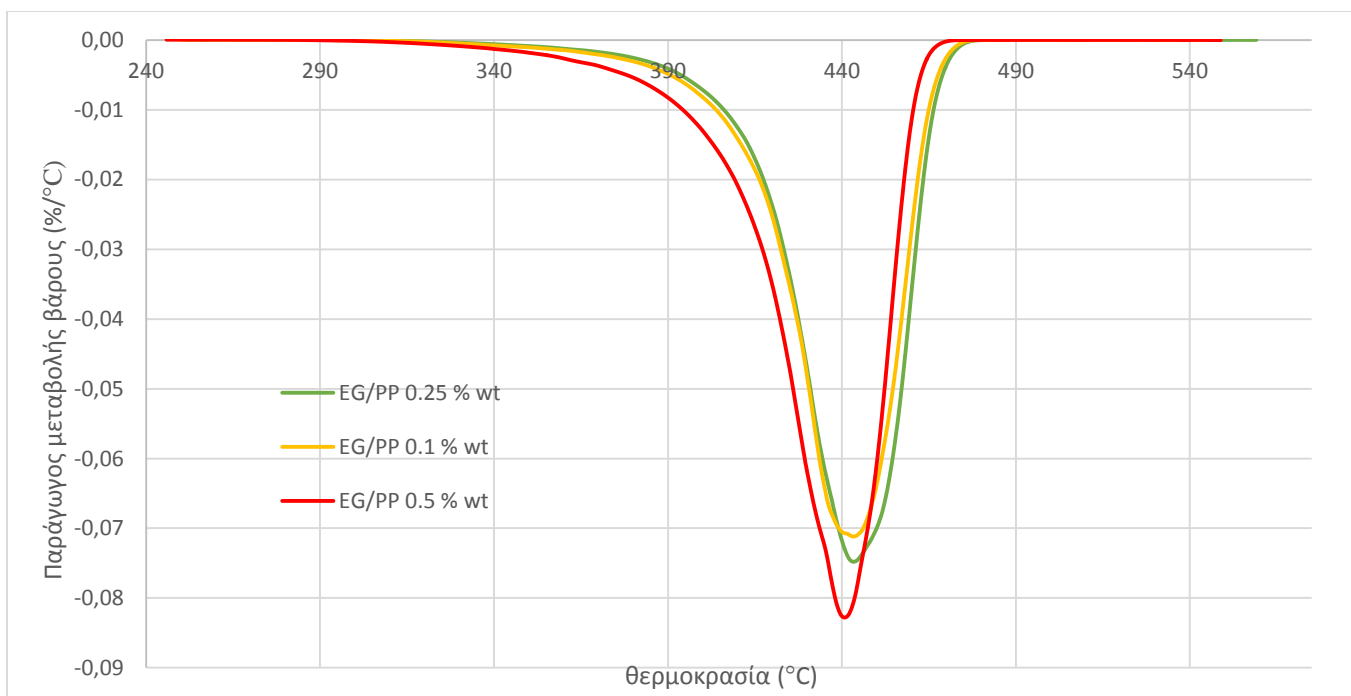
Δείγμα	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>peak</sub> (°C)	Υπόλειμμα (%)
PP	405,8 ±11,63	439,8 ±7,4	2,76 ±0,33
0,1 wt % EG/PP	413,0 ±2,13	441,3 ±1,36	2,33 ±0,08
0,25 wt % EG/PP	415,1 ±0,145	444,9 ±1,45	2,34 ±0,05
0,5 wt % EG/PP	405,5 ±4,68	437,57 ±3,20	2,18 ±0,36

Πίνακας 3-6: Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης και υπολείμματος καύσης) για απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη σε εκβολέα

Εξετάζοντας τον παραπάνω πίνακα όπως και με την προηγούμενη τεχνική, διαπιστώνεται ότι το καθαρό πολυπροπυλένιο έχει χαμηλότερη θερμοκρασία έναρξης και θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης από τα υπόλοιπα δείγματα. Αυτό σημαίνει πως ο διογκωμένος γραφίτης έχει προσδώσει αναβαθμισμένη θερμική αντοχή στα σύνθετα δείγματα που παρασκευάστηκαν. Ωστόσο, το ποσοστό διογκωμένου γραφίτη φαίνεται να είναι ανεξάρτητο με τη θερμική αντοχή που προσδίδεται στο σύνθετο δείγμα. Μάλιστα η συγκέντρωση 0,5 % w/w EG/PP παρουσιάζει πιο χαμηλές θερμοκρασίες από τις άλλες δύο συγκεντρώσεις και αυτό δικαιολογείται επειδή το υπόλειμμα καύσης είναι χαμηλότερο από τις άλλες συγκεντρώσεις βγαίνει το συμπέρασμα ότι υπάρχει λιγότερο ποσοστό διογκωμένου γραφίτη σε σύγκριση με τα άλλα σύνθετα δείγματα με αποτέλεσμα να έχει και πιο χαμηλές θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 3-26 :Μεταβολής βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας των συνθέτων PP με διογκωμένο γραφίτη (για απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP σε δικόχλιο σύστημα εκβολής)



Διάγραμμα 3-27: παράγωγος μεταβολής βάρους των συνθέτων PP με διογκωμένο γραφίτη (για απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με PP σε δικόχλιο σύστημα εκβολής)

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζονται οι μετρήσεις που λήφθηκαν από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA). Διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις 0,1 και 0,25 % w/w διογκωμένου γραφίτη σε πολυπροπυλένιο έχουν πολύ κοντινές τιμές. Από την άλλη πλευρά η συγκέντρωση 0,5 % w/w διογκωμένου διαλύτη σε πολυπροπυλένιο φαίνεται να διαφέρει αρκετά αφού από ότι είδαμε και από τον Πίνακα 3-6 είχε χαμηλότερες θερμοκρασίες έναρξης αποδόμησης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης και δικαιολογήθηκαν με το χαμηλό υπόλειμμα καύσης που είχε το συγκεκριμένο σύνθετο δείγμα.

### 3.3.3 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) για απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με πολυπροπυλένιο σε εκβολέα

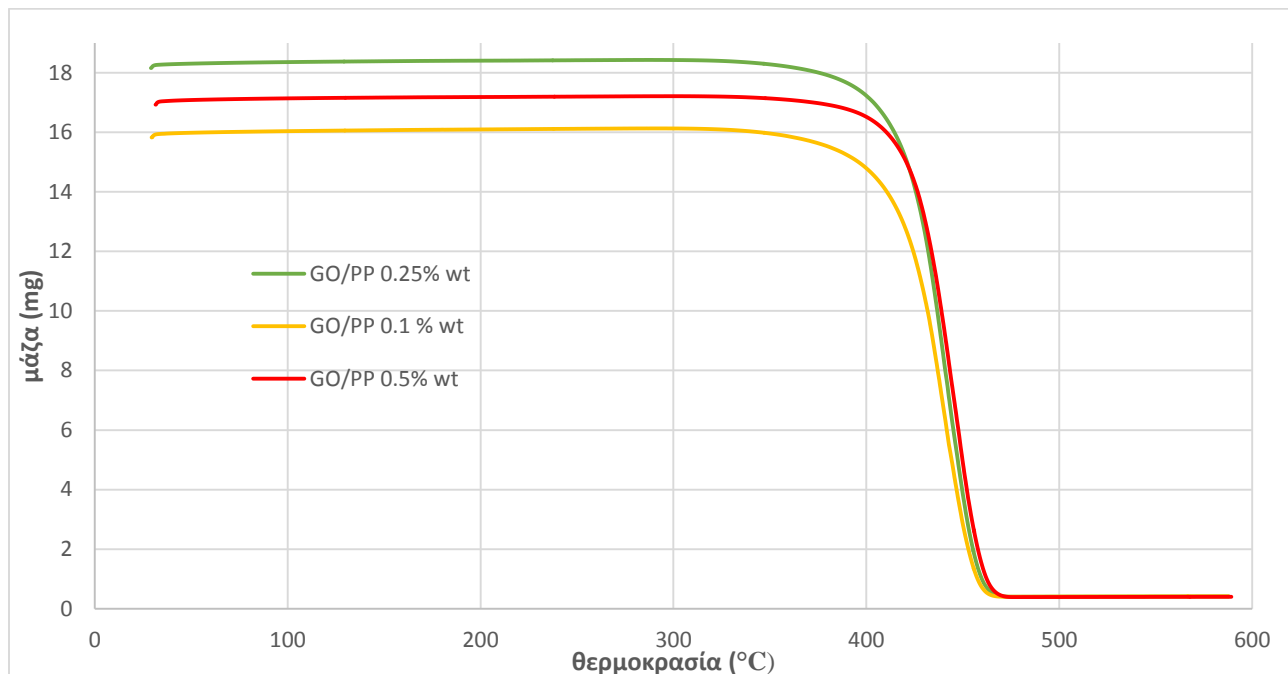
<b>Δείγμα</b>	<b>T<sub>onset</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>peak</sub> (°C)</b>	<b>Υπόλειμμα (%)</b>
PP	405,8 ±11,63	439,8 ±7,4	2,76 ±0,33
0,1 wt % GO/PP	411,4 ±3,52	440,3 ±0,86	2,39 ±0,31
0,25 wt % GO/PP	414,5 ±1,79	440,2 ±1,54	2,09 ±0,22
0,5 wt % GO/PP	415,2 ±3.03	447.97 ±4,55	2,33 ±0,16

*Πίνακας 3-7: Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης και υπολείμματος καύσης) για απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη σε εκβολέα*

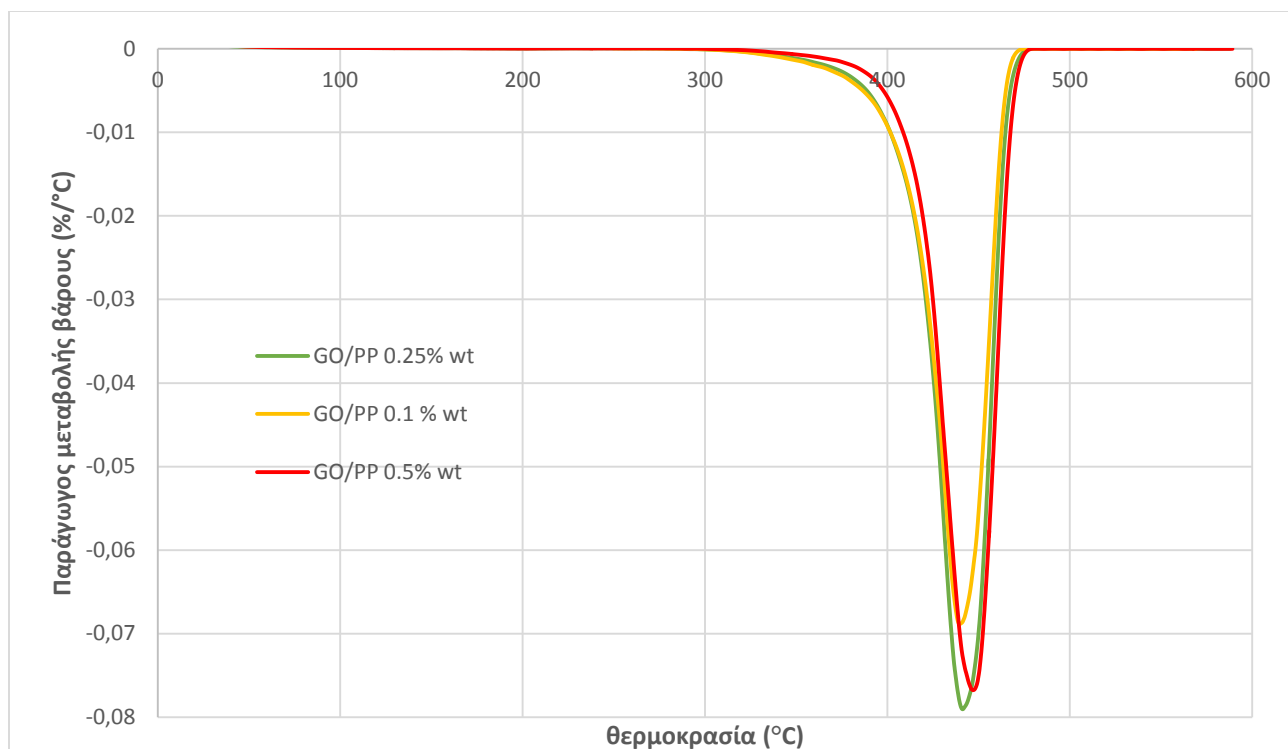
Εξετάζοντας τον παραπάνω πίνακα, όπως και στα προηγούμενα αποτελέσματα, οι θερμοκρασίες έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης των τριών σύνθετων δειγμάτων είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες θερμοκρασίες για το σκέτο πολυπροπυλένιο. Οπότε, εξάγεται το συμπέρασμα πως και το οξείδιο γραφίτη προσφέρει θερμική αντοχή στα σύνθετα, με την επιβράδυνση της θερμικής αποδόμησης τους. Το υπόλειμμα καύσης διαπιστώνεται πως είναι ιδιαίτερα χαμηλό και για τις τρεις συγκεντρώσεις και πιο πολύ χαμηλό για την συγκέντρωση 0,25% w/w διογκωμένου γραφίτη σε πολυπροπυλένιο, αλλά αυτό μπορεί να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα από τη στιγμή που



χρησιμοποιούμε πολύ μικρές περιεκτικότητες οξειδίου του γραφίτη και είναι πολύ εύκολο να γίνει υπολογιστικό σφάλμα από τη στιγμή που μετράμε μόνο ένα κόκκο από ολόκληρο το δείγμα. Συνοψίζοντας λοιπόν, φαίνεται πως ο διογκωμένος γραφίτης με το οξύδιο του γραφενίου προσδίδουν ίδια θερμική αντοχή στα σύνθετα δείγματα πολυπροπυλενίου, επιβραδύνοντας σε όλες τις περιπτώσεις την έναρξη αποδόμησης των δειγμάτων.



Διάγραμμα 3-28: Μεταβολής βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας των συνθέτων PP με οξύδιο του γραφίτη (για απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP σε δικόχλιο σύστημα εκβολής)

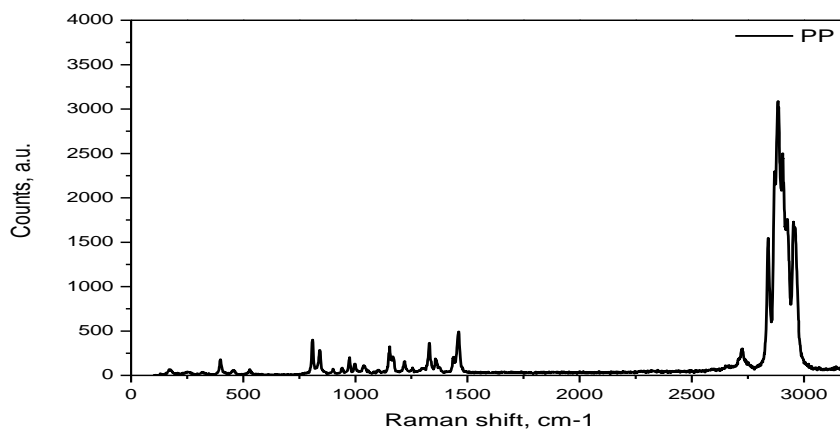


Διάγραμμα 3-29: παράγωγος μεταβολής βάρους των συνθέτων PP με οξείδιο του γραφίτη (για απ' ευθείας ανάμειξη οξειδίου του γραφίτη με PP σε δικόχλιο σύστημα εκβολής)

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζονται οι μετρήσεις που λήφθηκαν από τη θερμοβαρυστική ανάλυση (TGA) για το οξείδιο του γραφίτη που ενσωματώθηκε με το πολυπροπυλένιο με απ' ευθείας ανάμειξη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. Οι τρεις καμπύλες των τριών δειγμάτων στα διαγράμματα φαίνεται να συμβαδίζουν αρκετά και να μην έχουν πολύ εμφανείς διαφορές. Το ποσοστό οξείδιο του γραφίτη που υπάρχει σε κάθε σύνθετο δείγμα φαίνεται να είναι ανεξάρτητο από τη θερμική αντοχή που προσδίδει στο δείγμα, αφού και οι τρεις καμπύλες βρίσκονται πολύ κοντά, η μία με την άλλη. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις και τα ποσά οξειδίου του γραφίτη που χρησιμοποιήθηκαν στα σύνθετα δείγματα είναι πολύ μικρές, με αποτέλεσμα να εξηγείται γιατί οι καμπύλες συγκλίνουν τόσο πολύ μεταξύ τους.

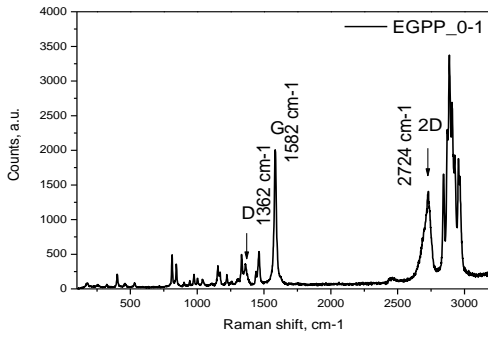
### 3.4 Φάσματα Raman του προπυλενίου και των σύνθετων υλικών γραφενίου/προπυλενίου και οξειδίου του γραφίτη/προπυλενίου

Φάσμα Raman του προπυλενίου παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 3-30 και αποτελείται από χαρακτηριστικές δονήσεις στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων (μέχρι  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) και των ψηλών συχνοτήτων ( $2500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ).

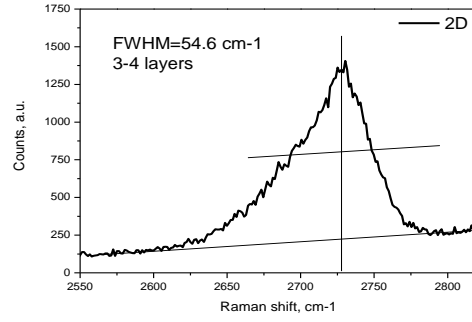


Διάγραμμα 3-30: Φάσμα Raman του καθαρού προπυλενίου.

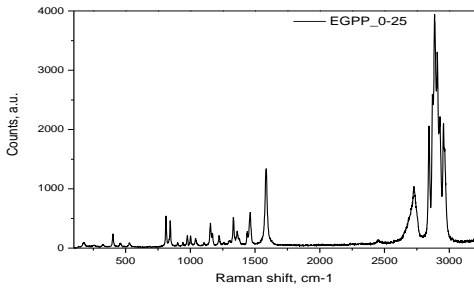
Στα μικτά υλικά γραφενίου/προπυλενίου, στις δονήσεις αυτές προστίθενται επίσης και οι χαρακτηριστικές κορυφές G και 2D του αποφλοιωμένου γραφίτη όπως φαίνεται στο Σχήμα 2 (α), (γ) και (ε). Η χαρακτηριστική δόνηση D γύρω από την  $1362\text{ cm}^{-1}$  δεν μπορεί να διακριθεί επειδή είναι χαμηλής έντασης και συμπίπτει με μία από τις κορυφές του προπυλενίου. Αν και η κορυφή 2D ( $\sim 2724\text{ cm}^{-1}$ ) συμπίπτει με μία από τις κορυφές του προπυλενίου, η 2D είναι πολύ ισχυρή και υπερκαλύπτει αυτή του προπυλενίου. Για αυτό το λόγο η κορυφή 2D μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εκτίμηση του αριθμού των στρωμάτων του αποφλοιωμένου γραφενίου. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [1] η εκτίμηση γίνεται από την τιμή του λεγόμενου FWHM που είναι το εύρος στο ήμισυ του ύψους της κορυφής 2D. Οι υπολογισμοί που έγιναν δείχνουν πολύ καλή αποφλοιώση του γραφενίου καθώς ο αριθμός των στρωμάτων



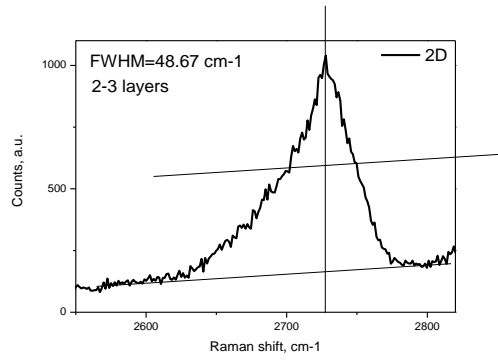
(α)



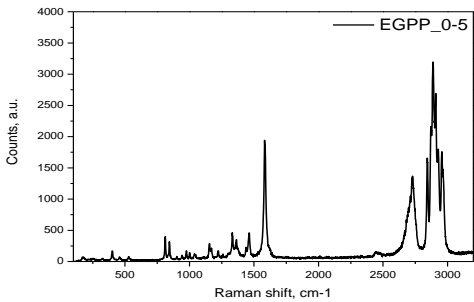
(β)



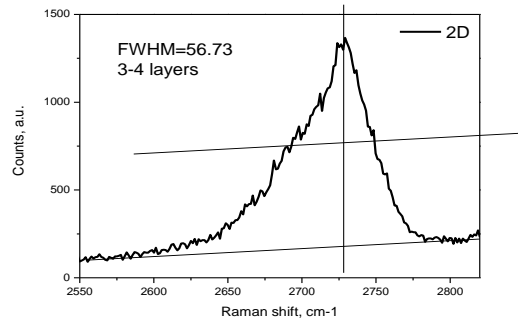
(γ)



(δ)



(ε)

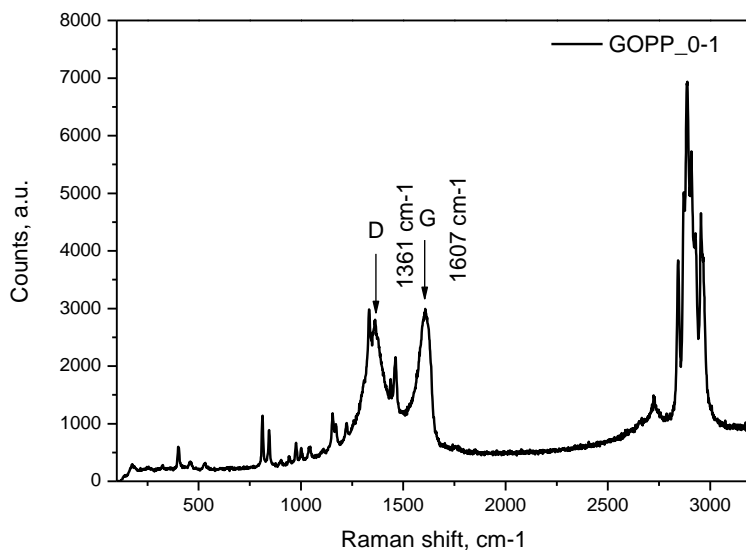


(σ)

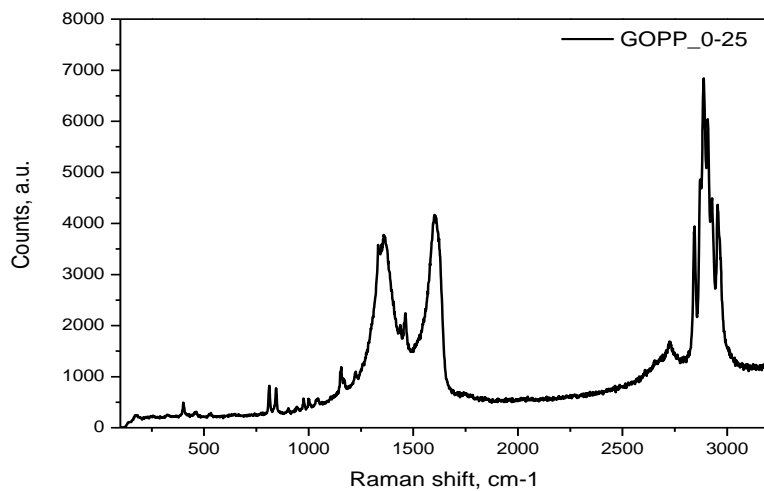
Διάγραμμα 3-31: Φάσματα Raman των συνθετών υλικών EG/PP για διαφορετικές συγκεντρώσεις του γραφενίου

ανέρχεται στις 2-4 στρώσεις (Εικόνα 2 β, δ και στ). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι χαρακτηριστικές δονήσεις του γραφενίου λόγω μην ομοιογενούς κατανομής στο προπυλένιο δεν παρατηρήθηκαν σε κάθε μέτρηση αλλά μόνο σε επιλεγμένες μετρήσεις (όταν ο φακός του μικροσκοπίου εστιαζόταν πάνω σε φύλλα γραφενίου).

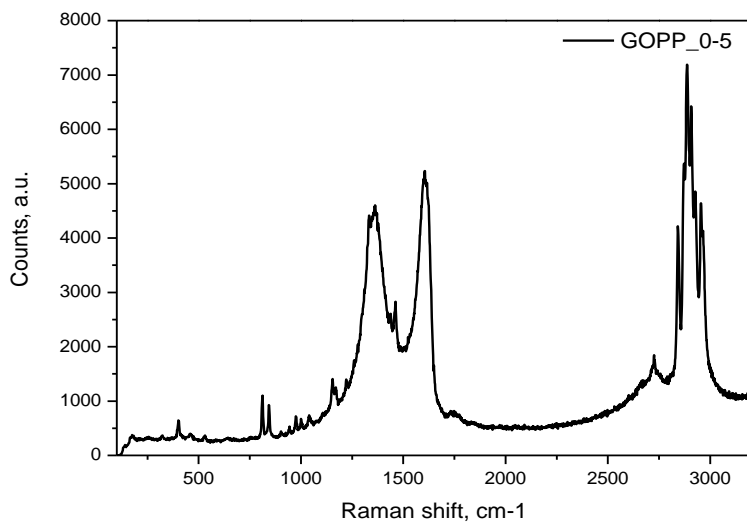
Αντίθετα, οι κορυφές του γραφιτικού οξειδίου ήταν ευδιάκριτες σε κάθε μέτρηση του φάσματος Raman σε μικτά υλικά γραφιτικού οξειδίου/προπυλενίου (Σχήμα 3 (α) (β) και (γ)). Παρατηρήθηκε ότι η ένταση των κορυφών D και G αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του γραφιτικού οξειδίου σε μικτά υλικά. Αυτό εξηγείται με την πολύ καλύτερη διασπορά του γραφιτικού οξειδίου στο προπυλένιο καθώς και με τα πιο μικρά του φύλλα. Οι κορυφές D και G είναι πιο πλατιές κάτι που είναι χαρακτηριστικό του γραφιτικού οξειδίου. Επίσης, η ένταση της κορυφής D είναι πιο μεγάλη σε σύγκριση με τα υλικά του γραφενίου. Το γεγονός ότι η κορυφή D είναι ευδιάκριτη στο φάσμα εξηγείται με παρουσία περισσότερων ατελειών στα γραφιτικά φύλλα λόγω των ομάδων οξυγόνου. Οι κορυφές 2D (καθώς και D+G) εμφανίζονται να είναι πολύ φαρδιές και παρατηρούνται ως υψωμένο υπόβαθρο (background) στην περιοχή 2700- 3100  $\text{cm}^{-1}$ .



(α)



(β)



(γ)

Διάγραμμα 3-32: Φάσματα Raman των συνθετών υλικών GO/PP για διαφορετικές συγκεντρώσεις του γραφιτικού οξειδίου.

### 3.5 Διαπερατότητα σε οξυγόνο

3.5.1 Διαπερατότητα σε οξυγόνο για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και ανάμειξη αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα

Δείγμα	O <sub>2</sub> (cc*cm/m <sup>2</sup> *24h)	Πάχος φιλμ (mm)
PP	5,130	0.145
0,1 wt % EG/PP	-	0.075
0,25 wt % EG/PP	6,740	0.175
0,5 wt % EG/PP	0,164	0.110
0,1 wt % EG/PP	6,303	0.120
0,25 wt % EG/PP	1.500	0.165
0,5 wt % EG/PP	7.061	0.120

*Πίνακας 3-8 :Αποτελέσματα από την διαπερατότητα σε οξυγόνο σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη, για επικαλυμμένους κόκκους PP με διογκωμένο γραφίτη και ανάμειξη αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα*

Με βάση τον παραπάνω πίνακα, παρατηρείται ότι κανένα από τα δείγματα δεν είχε κάποιο πρόβλημα, με μόνη εξαίρεση το πρώτο δείγμα για τη συγκέντρωση 0,1 wt % EG/PP, στο οποίο δεν λήφθηκε και κάποια τιμή. Παρατηρείται ότι στα περισσότερα δείγματα παρουσιάζεται αύξηση της διαπερατότητας σε οξυγόνο με μόνες εξαιρέσεις το πρώτο δείγμα για τη συγκέντρωση 0,5 wt % EG/PP και το δεύτερο δείγμα για τη συγκέντρωση 0,25 wt % EG/PP. Η πολύ χαμηλή διαπερατότητα σε οξυγόνο αυτών των συγκεντρώσεων οφείλεται είτε σε λάθος της συσκευής είτε σε κάποιο ελάττωμα που μπορεί να είχαν τα δείγματα. Οπότε με βάση τα αποτελέσματα του πίνακα συμπαιρνούμε ότι τα σύνθετα PP με διογκωμένο γραφίτη για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και ανάμειξη αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα αυξάνουν τη διαπερατότητα σε οξυγόνο και δεν προσφέρουν καλή προστασία απέναντι στο οξυγόνο.

### 3.6 Δοκιμή εφελκυσμού

Η δοκιμή εφελκυσμού γίνεται παραμορφώνοντας με έναν σταθερό ρυθμό το δοκίμιο κι καταγράφοντας ταυτόχρονα την απαιτούμενη τάση. Τα αποτελέσματα για όλα τα πειράματα που έγιναν παρατίθενται παρακάτω και παρουσιάζονται σε μορφή πινάκων και διαγραμμάτων τάσεων-ανηγμένων παραμορφώσεων.

3.6.1 Δοκιμή εφελκυσμού για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και ανάμειξη αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα

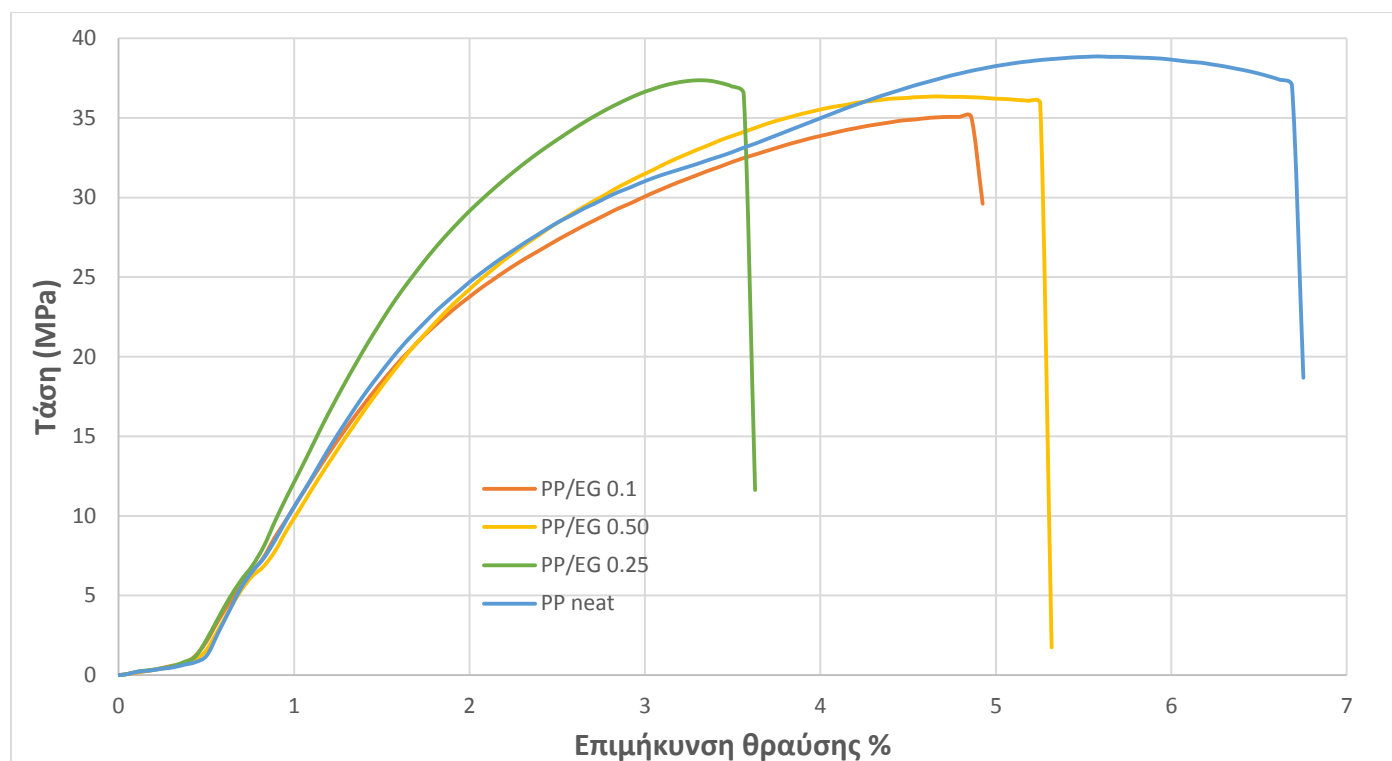
Δείγμα	Αντοχή (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Επιμήκυνση στη θραύση (%)
PP	36,85 ±0,66	1688,82 ±220,75	12,09 ±2,48
0,1 wt % EG/PP	35,70 ±0,98	1695,86 ±84,50	5,98 ±1,69
0,25 wt % EG/PP	37,59 ±1,75	2112,19 ±157,04	3,46 ±0,28
0,5 wt % EG/PP	35,91 ±0,95	1770,63 ±102,82	4,48 ±0,20

*Πίνακας 3-9: Αποτελέσματα από την δοκιμή εφελκυσμού σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη, για επικαλυμμένους κόκκους PP με διογκωμένο γραφίτη και ανάμειξη αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα*

Στον παραπάνω πίνακα έχουμε τα αποτελέσματα από τη δοκιμή εφελκυσμού για τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων δειγμάτων με διογκωμένο γραφίτη σε πολυπροπυλένιο για επικαλυμμένους κόκκους πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και ανάμειξη αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα. Οι μηχανικές ιδιότητες που μελετήθηκαν είναι η αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας και η επιμήκυνση στη θραύση %. Με βάση τον πίνακα, ο



διογκωμένος γραφίτης δεν επηρέασε αισθητά την αντοχή σε εφελκυσμό, αφού οι τιμές των σύνθετων δειγμάτων με του σκέτου πολυπροπυλενίου είναι αισθητά κοντά. Ωστόσο, το μέτρο ελαστικότητας των σύνθετων δειγμάτων έχει παρουσιάσει βελτίωση και πιο μεγάλη βελτίωση για τη συγκέντρωση 0,25 % w/w EG/PP. Η επιμήκυνση στη θραύση για τα σύνθετα δείγματα παρουσίασε πολύ χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με το σκέτο πολυπροπυλένιο, οι οποίες όμως φαίνεται να είναι ανεξάρτητες από το ποσοστό διογκωμένου γραφίτη που υπάρχει σε κάθε σύνθετο. Το γεγονός της μείωσης των τιμών της επιμήκυνση στη θραύση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο διογκωμένος γραφίτης προσδίδει ψαθυρότητα στα σύνθετα δείγματα με πολυπροπυλένιο.



Διάγραμμα 3-33: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη για επικαλυμμένους κόκκους PP με διογκωμένο γραφίτη και ανάμειξη αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα

Από το παραπάνω διάγραμμα βγαίνουν παρόμοια συμπεράσματα που βγήκαν και από τον [Πίνακα 3-9: Αποτελέσματα από την δοκιμή εφελκυσμού σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη, για επικαλυμμένους κόκκους PP με διογκωμένο γραφίτη και ανάμειξη αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα]. Διαπιστώνεται ότι το σημείο για την επιμήκυνση θραύσης για το σκέτο πολυπροπυλένιο είναι μετατοπισμένο πιο δεξιά από τις υπόλοιπες τρεις καμπύλες των τριών σύνθετων δειγμάτων. Η συγκέντρωση 0,25% w/w διογκωμένο γραφίτη σε πολυπροπυλένιο

φαίνεται να παρουσιάζει την πιο χαμηλή τιμή στην επιμήκυνση θραύσης ταυτόχρονα όμως είναι η μόνη συγκέντρωση που έχει παρόμοια αντοχή σε εφελκυσμό με το καθαρό πολυπροπυλένιο, οι υπόλοιπες δύο συγκεντρώσεις φαίνεται να έχουν ελαφρώς χαμηλότερες τιμές.

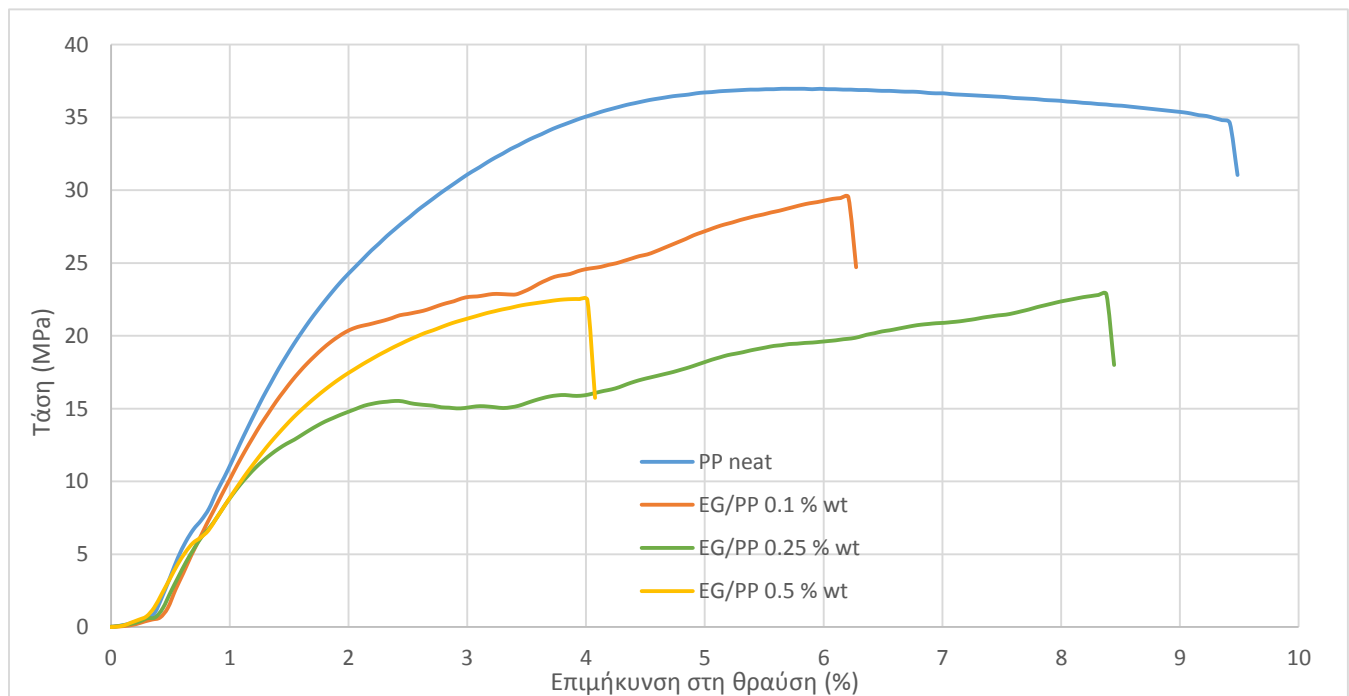
### 3.6.2 Δοκιμή εφελκυσμού για απ' ευθείας μορφοποίηση στη θερμόπρεσα επικαλυμμένων κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη

Δείγμα	Αντοχή (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Επιμήκυνση στη θραύση (%)
PP	36,85 ±0,66	1688,82 ±220,75	12,09 ±2,48
0,1 wt % EG/PP	28,97 ±5,37	1531,08 ±142,82	4,64 ±1,82
0,25 wt % EG/PP	21,55±1,90	1309,08 ±113,24	3,60 ±1,19
0,5 wt % EG/PP	22,59 ±3,00	1249,62 ±40,83	4,58 ±1,68

*Πίνακας 3-10: Αποτελέσματα από την δοκιμή εφελκυσμού σύνθετων δειγμάτων PP με διογκωμένο γραφίτη, για απ' ευθείας μορφοποίηση στη θερμόπρεσα επικαλυμμένων κόκκων PP με διογκωμένο γραφίτη*

Στον παραπάνω πίνακα έχουμε τα αποτελέσματα από τη δοκιμή εφελκυσμού για τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων δειγμάτων με διογκωμένο γραφίτη σε πολυπροπυλένιο για απ' ευθείας μορφοποίηση στη θερμόπρεσα επικαλυμμένων κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη. Με βάση τον πίνακα, ο διογκωμένος γραφίτης φαίνεται να μειώνει την αντοχή σε εφελκυσμό των σύνθετων μιγμάτων παρουσιάζοντας αρκετά πιο χαμηλές τιμές σε συνάρτηση με το σκέτο πολυπροπυλένιο. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση 0,1% w/w διογκωμένο γραφίτη σε πολυπροπυλένιο έχει χαμηλότερη τιμή από το σκέτο πολυπροπυλένιο αλλά υψηλότερη τιμή από τις άλλες δύο συγκεντρώσεις, το γεγονός αυτό δείχνει ότι αύξηση του ποσοστού του διογκωμένου γραφίτη επιφέρει ακόμα μεγαλύτερη μείωση της αντοχής εφελκυσμού των σύνθετων δειγμάτων με τη συγκεκριμένη τεχνική ενσωμάτωσης διογκωμένου γραφίτη με πολυπροπυλένιο. Όπως και

στις προηγούμενες μετρήσεις κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό η επιμήκυνση θραύσης έχει πολύ μειωμένες τιμές σε σύγκριση με το καθαρό πολυπροπυλένιο, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα, που έχει προαναφερθεί, ότι ο διογκωμένος γραφίτης προσδίδει ψαθυρότητα στα σύνθετα δείγματα. Επίσης, σημαντική μείωση παρουσιάζει το μέτρο ελαστικότητας για τα σύνθετα δείγματα που έχουν χαμηλότερες τιμές από το σκέτο πολυπροπυλένιο. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται πως η αύξηση του ποσοστού του διογκωμένου γραφίτη στα σύνθετα με το πολυπροπυλένιο οδηγεί σε ακόμα μεγαλύτερη μείωση του μέτρου ελαστικότητας, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως το ποσοστό διογκωμένου γραφίτη είναι αντιστρόφως ανάλογο με το μέτρο ελαστικότητας των δειγμάτων αυτών. Τέλος, η συγκεκριμένη τεχνική ενσωμάτωσης διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο φαίνεται πως υποβαθμίζει και τις τρεις μηχανικές ιδιότητες που εξετάστηκαν: αντοχή σε εφελκυσμό, επιμήκυνση θραύσης (%) και μέτρο ελαστικότητας των σύνθετων δειγμάτων σε σύγκριση με το καθαρό πολυπροπυλένιο.



Διάγραμμα 3-34: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη, για απ' ευθείας μορφοποίηση στη θερμόπρεσα επικαλυμμένων κόκκων PP με διογκωμένο γραφίτη

Από το παραπάνω διάγραμμα βγαίνουν τα ίδια συμπεράσματα που βγήκαν και από τον Πίνακα 3-10. Διαπιστώνεται ότι το σημείο για την επιμήκυνση θραύσης του σκέτου πολυπροπυλενίου έχει μεγαλύτερη τιμή από τα σύνθετα δείγματα διογκωμένου γραφίτη με πολυπροπυλένιο. Επίσης, φαίνεται πως η αντοχή σε εφελκυσμό όλων των σύνθετων δειγμάτων βρίσκεται κάτω από αυτή του σκέτου πολυπροπυλενίου. Συνεπώς, συμπεραίνεται πως με την απ' ευθείας μορφοποίηση με θερμή συμπίεση των επικαλυμμένων κόκκων διογκωμένου γραφίτη με PP, χωρίς να προηγηθεί κάποια τεχνική ανάμειξης, δεν επιτυγχάνεται η απαραίτητη διασπορά και ομοιογένεια του μέσου ενίσχυσης που θα επιφέρει αναβάθμιση στις ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας.

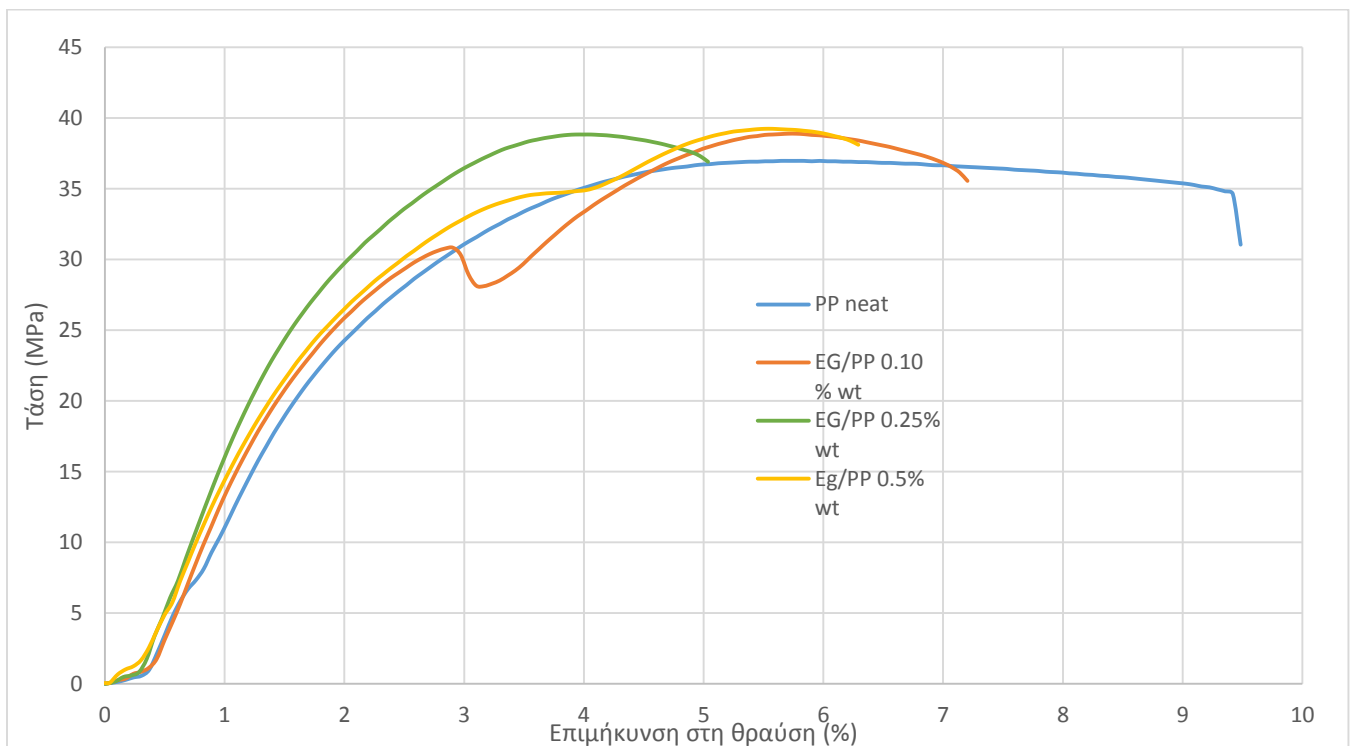
### 3.6.3 Δοκιμή εφελκυσμού για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής

Δείγμα	Αντοχή (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Επιμήκυνση στη θραύση (%)
PP	36,85 ±0,66	1688,82 ±220,75	12,09 ±2,48
0,1 wt % EG/PP	39,77 ±0,77	2085,22 ±97,55	5,51 ±0,64
0,25 wt % EG/PP	38,88 ±1,61	2313,29 ±33,30	3,83 ±0,32
0,5 wt % EG/PP	39,51 ±0,47	2192,73 ±223,35	4,47 ±0,90

Πίνακας 3-11: Αποτελέσματα από την δοκιμή εφελκυσμού σύνθετων δειγμάτων PP με διογκωμένο γραφίτη, για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων PP με διογκωμένο γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής.

Στον παραπάνω πίνακα έχουμε τα αποτελέσματα από τη δοκιμή εφελκυσμού για τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών με διογκωμένο γραφίτη σε πολυπροπυλένιο, για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. Με βάση τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται πως η αντοχή σε εφελκυσμό των συνθέτων παρουσιάζει ελαφρά αύξηση σε σύγκριση με το σκέτο πολυπροπυλένιο. Επίσης, ακόμα μεγαλύτερη βελτίωση παρουσιάζει το μέτρο ελαστικότητας των συνθέτων αφού έχει τιμές αρκετά μεγαλύτερες από το σκέτο πολυπροπυλένιο. Τόσο η αντοχή σε εφελκυσμό όσο και το μέτρο

ελαστικότητας των σύνθετων δειγμάτων φαίνονται να είναι ανεξάρτητα από το ποσοστό γραφίτη που υπάρχει στο κάθε σύνθετο δείγμα. Διαπιστώνεται και για αυτά τα δείγματα σημαντική μείωση στις τιμές για την επιμήκυνση στη θραύση των συνθέτων σε σύγκριση με το σκέτο πολυπροπυλένιο. Τέλος, συμπεραίνεται πως με τη συγκεκριμένη τεχνική ενσωμάτωσης του διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο (απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής) τα σύνθετα δείγματα αποκτούν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες αφού σημειώθηκε βελτίωση στο μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή σε εφελκυσμό.



Διάγραμμα 3-35: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σύνθετων PP με διογκωμένο γραφίτη, για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων PP με διογκωμένο γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής.

Από το παραπάνω διάγραμμα βγαίνουν τα ίδια συμπεράσματα παρατηρήθηκαν στον Πίνακα 3-11. Διαπιστώνεται πως η καμπύλη του σκέτου πολυπροπυλενίου βρίσκεται κάτω από τις καμπύλες των συνθέτων, γεγονός που δείχνει τη βελτίωση που είχαν τα σύνθετα δείγματα ως προς την

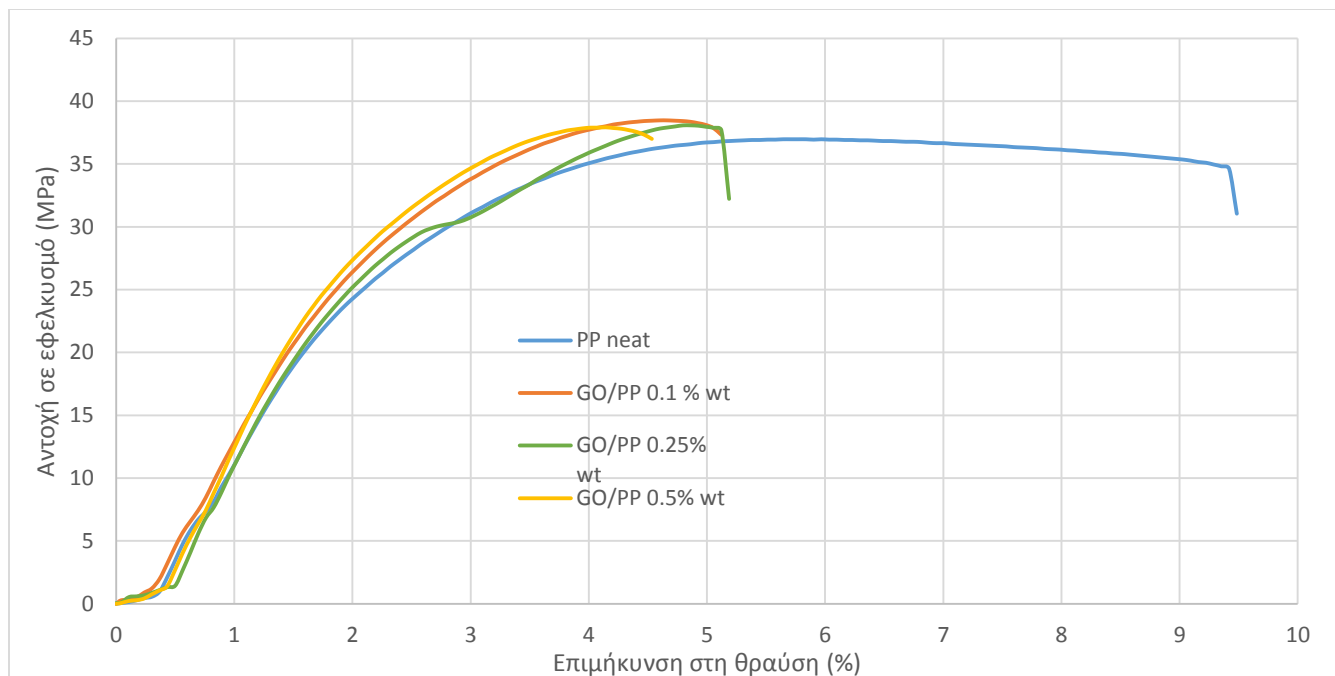
αντοχή σε εφελκυσμό. Ωστόσο, στο διάγραμμα φαίνεται ότι το σκέτο πολυπροπυλένιο έχει μεγαλύτερη τιμή στην επιμήκυνση θραύσης από ότι τα σύνθετα δείγματα πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη.

3.6.4 Δοκιμή εφελκυσμού για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων πολυπροπυλενίου με οξείδιο του γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής

Δείγμα	Αντοχή (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Επιμήκυνση στη θραύση (%)
PP	36,85 ±0,66	1688,82 ±220,75	12,09 ±2,48
0,1 wt % GO/PP	38,38 ±1,09	1963,01 ±153,31	4,6145 ±0,28
0,25 wt % GO/PP	37,64 ±0,70	1841,08±170,21	4,71 ±0,18
0,5 wt % GO/PP	36,54 ±1,62	2023,81 ±95,13	4,14 ±0,38

*Πίνακας 3-12: Αποτελέσματα από την δοκιμή εφελκυσμού σύνθετων δειγμάτων πολυπροπυλενίου με οξείδιο του γραφίτη, για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων PP με οξείδιο του γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής.*

Στον παραπάνω πίνακα έχουμε τα αποτελέσματα από τη δοκιμή εφελκυσμού για τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων δειγμάτων με οξείδιο του γραφίτη σε πολυπροπυλένιο, για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων πολυπροπυλενίου με οξείδιο του γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. Με βάση τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται για τις συγκεντρώσεις 0,1 και 0,25% w/w οξείδιο του γραφίτη σε πολυπροπυλένιο εμφανίζεται ελαφρά βελτίωση, όμως η συγκέντρωση 0,5 % w/w οξείδιο του γραφίτη σε πολυπροπυλένιο έχει σχεδόν την ίδια τιμή με το σκέτο πολυπροπυλένιο. Για μία ακόμη φορά σημαντική μείωση παρουσιάζεται στις τιμές της επιμήκυνσης για τα σύνθετα δείγματα σε σύγκριση με το σκέτο πολυπροπυλένιο. Επίσης, αισθητή βελτίωση παρουσιάζει και το μέτρο ελαστικότητας για όλα τα σύνθετα δείγματα πολυπροπυλενίου με οξείδιο του γραφίτη.



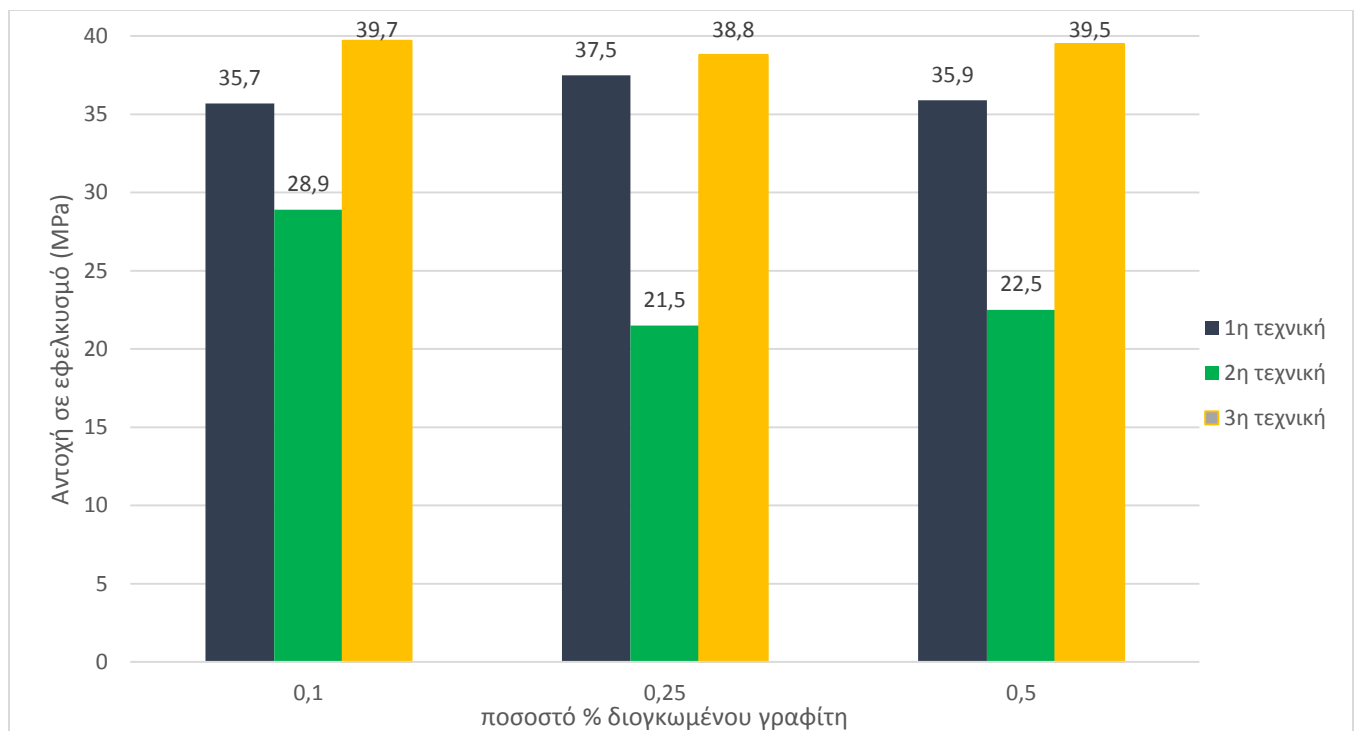
Διάγραμμα 3-36: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σύνθετων PP με οξείδιο του γραφίτη, για απ' ευθείας ανάμειξη κόκκων PP με οξείδιο του γραφίτη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής.

Από το παραπάνω διάγραμμα βγαίνουν τα ίδια συμπεράσματα που εκτημήθηκαν και από τον Πίνακα 3-12. Διαπιστώνεται πως και οι 4 καμπύλες βρίσκονται πολύ κοντά η μία με την άλλη που δηλώνει πως έχουν πολύ μικρές διαφορές ως προς την αντοχή σε εφελκυσμό. Στο διάγραμμα, φαίνεται ξεκάθαρα η επιμήκυνση στη θραύση του σκέτου πολυπροπυλενίου που ξεχωρίζει πάρα πολύ σε σύγκριση με τα σύνθετα υλικά πολυπροπυλενίου με οξείδιο του γραφίτη.

## IV. Συμπεράσματα και σύγκριση αποτελεσμάτων

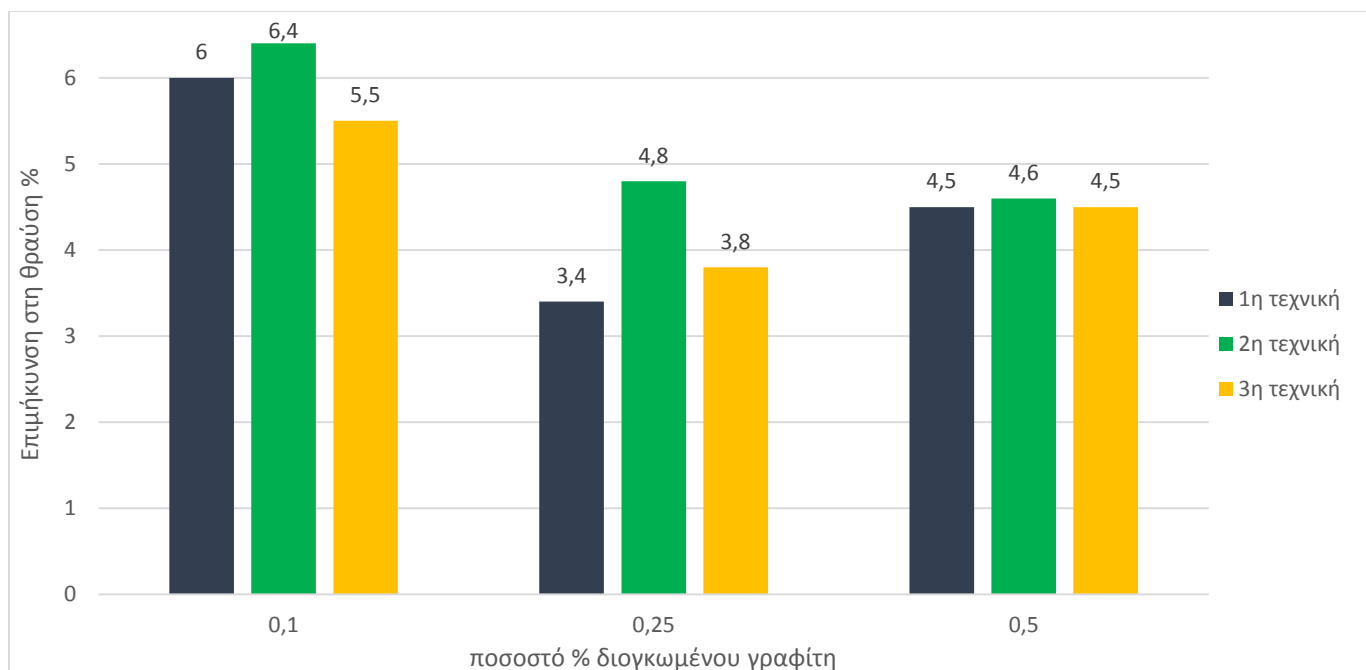
### 4.1 Σύγκριση τεχνικών για την εισαγωγή του διογκωμένου γραφίτη σε πολυπροπυλένιο ως προς τις μηχανικές ιδιότητες

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται πως επηρεάζονται οι μηχανικές ιδιότητες από την τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την ενσωμάτωση του διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο.

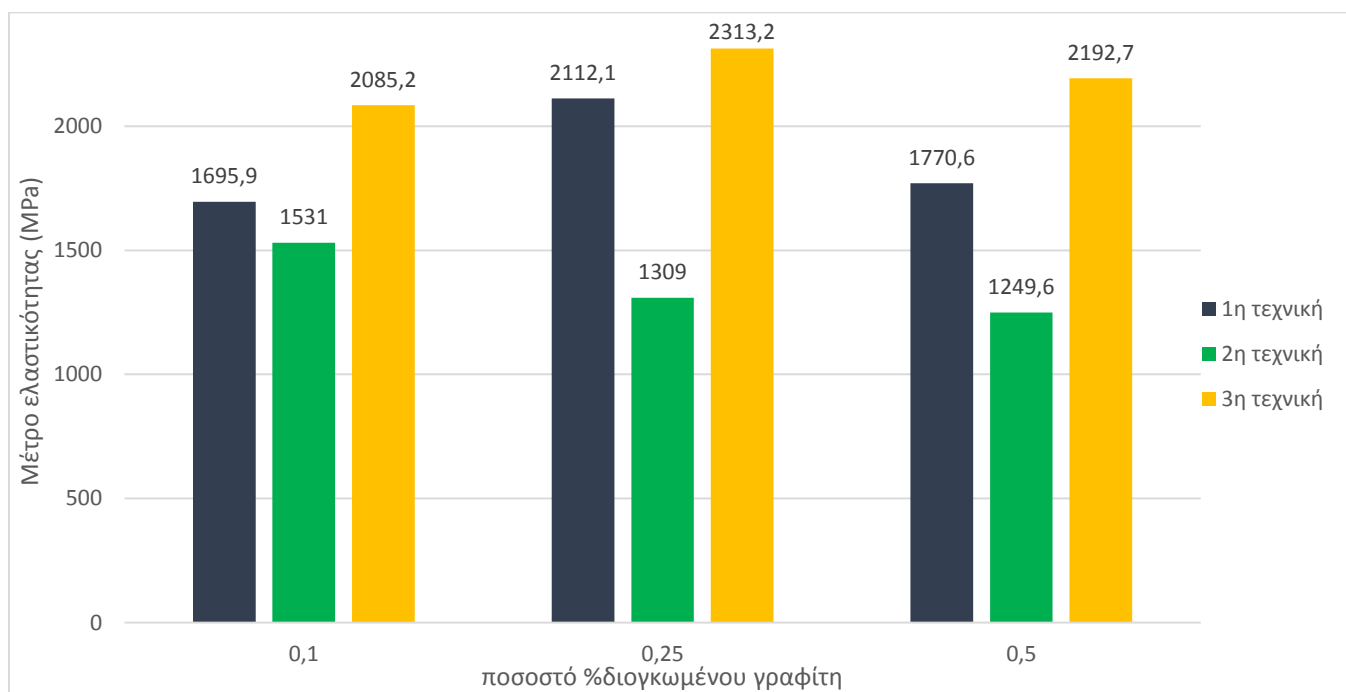


Διάγραμμα 4-1: Αντοχή σε εφελκυσμό σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη για τις τρεις διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν





Διάγραμμα 4-2: Επιμήκυνση στη θραύση σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη για τις τρεις διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν



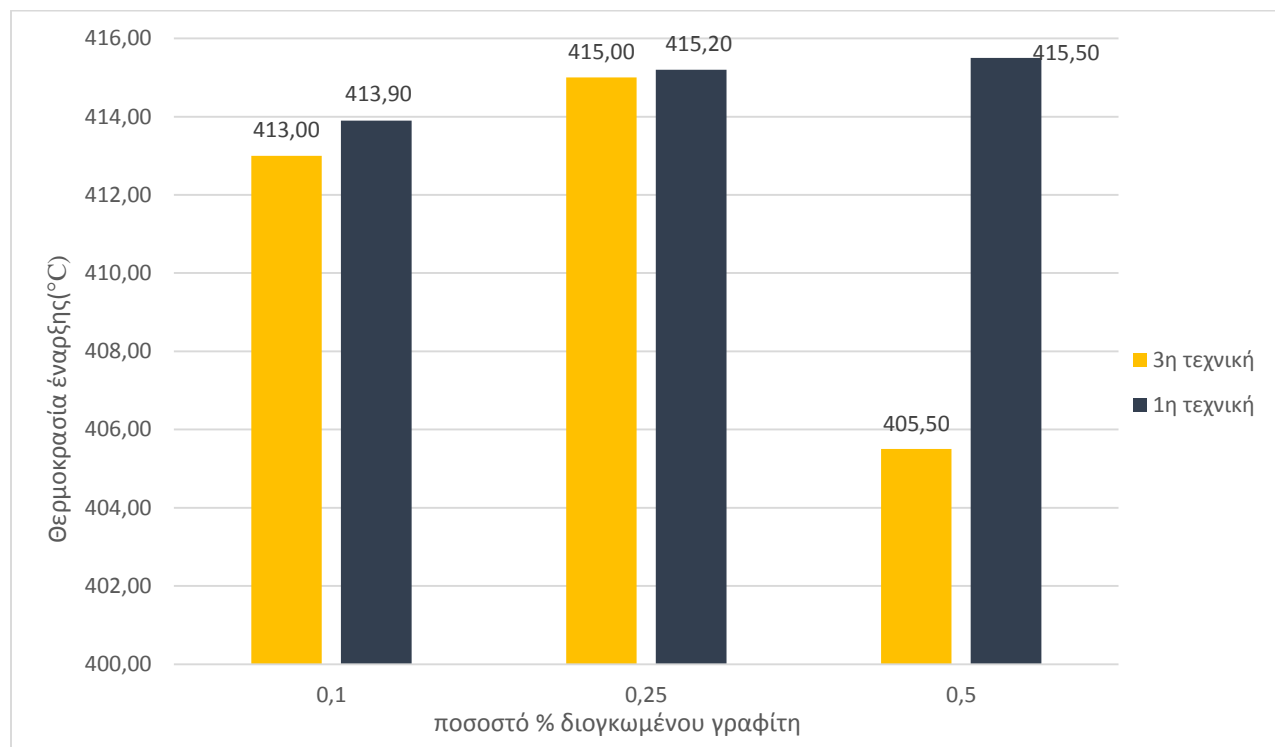
Διάγραμμα 4-3: Μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη για τις τρεις διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν

Στα παραπάνω διαγράμματα φαίνονται οι τρεις διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την ενσωμάτωση του διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο για τις τρεις μηχανικές ιδιότητες που εξετάστηκαν ( αντοχή σε εφελκυσμό, επιμήκυνση στη θραύση και μέτρο ελαστικότητας). Η 1<sup>η</sup> τεχνική είναι επικάλυψη κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και εισαγωγή αυτών σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα. Η 2<sup>η</sup> τεχνική είναι επικάλυψη κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη και απ' απευθείας μορφοποίηση σε θερμόπρεσα (χωρίς χρήση εκβολέα). Η 3<sup>η</sup> τεχνική είναι απ' ευθείας ανάμειξη διογκωμένου γραφίτη με πολυπροπυλένιο σε δικόχλιο σύστημα εκβολέα. Αρχικά ως προς την αντοχή σε εφελκυσμό παρατηρείται ότι τις καλύτερες τιμές και για τα τις τρεις συγκεντρώσεις των σύνθετων δειγμάτων τις έχει η 3<sup>η</sup> τεχνική. Επίσης, στην 1<sup>η</sup> και 3<sup>η</sup> οι τιμές στην αντοχή σε εφελκυσμό είναι υψηλότερες ή σε πολύ κοντινές τιμές με το σκέτο πολυπροπυλένιο ενώ για τη 2<sup>η</sup> τεχνική παρουσιάζουν σημαντική μείωση. Στη συνέχεια , ως προς την επιμήκυνση στη θραύση οι τιμές της 1<sup>ης</sup> τεχνικής φαίνεται να έχουν τις ψηλότερες τιμές ενώ οι άλλες δύο τεχνικές φαίνεται να έχουν κοντινές τιμές. Επίσης, και στις τρεις τεχνικές φαίνεται το ποσοστό διογκωμένου γραφίτη να είναι πλήρως ανεξάρτητο της επιμήκυνσης στη θραύση. Τέλος, για το μέτρο ελαστικότητας όπως και στην αντοχή σε εφελκυσμό ψηλότερες τιμές έχει η 3<sup>η</sup> τεχνική ενώ η 2<sup>η</sup> τεχνική έχει πολύ χαμηλές και ήταν η μόνη τεχνική που παρουσίασε σημαντική μείωση τιμών σε σύγκριση με το σκέτο πολυπροπυλένιο. Και στις τρεις τεχνικές στην επιμήκυνση στη θραύση παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές από το σκέτο πολυπροπυλένιο, το οποίο είχε τιμή 12 ενώ τα σύνθετα έχουν τιμές από 6,5-3,5 %. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο διογκωμένος γραφίτης προσδίδει μια ψαθυρότητα στα σύνθετα δείγματα με το πολυπροπυλένιο, η οποία εμφανίζεται ανεξαιρέτως της τεχνικής που χρησιμοποιήθηκε για να εισαχθεί ο διογκωμένος στο πολυπροπυλένιο. Όπως, ήδη αναφέραμε η 1<sup>η</sup> και 3<sup>η</sup> βελτιώνουν την αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας των σύνθετων δειγμάτων σε σύγκριση με το σκέτο πολυπροπυλένιο ενώ η 2<sup>η</sup> τεχνική φαίνεται να τις μειώνει δραματικά. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως η χρήση του εκβολέα είναι απαραίτητη για την ομοιόμορφη διασπορά του γραφίτη στη μήτρα του PP, ώστε να επιτευχθούν σύνθετα με αναβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες. Στην 2<sup>η</sup> τεχνική μια πιθανή εξήγηση για τις χαμηλές τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων είναι ότι δεν έγινε καλή διασπορά του διογκωμένου γραφίτη μέσα στη μήτρα του πολυπροπυλενίου αλλά δημιουργήθηκαν συσσωματώματα διογκωμένου γραφίτη στη διεπιφάνεια μεταξύ των γειτονικών κόκκων PP, τα οποία απουσία συνεκτικού υλικού εξασθένησαν τη δομή του σύνθετου δείγματος και με αυτό τον τρόπο μείωσαν τις μηχανικές του ιδιότητες. Επίσης, η 3<sup>η</sup> τεχνική παρουσιάζει ακόμα καλύτερα

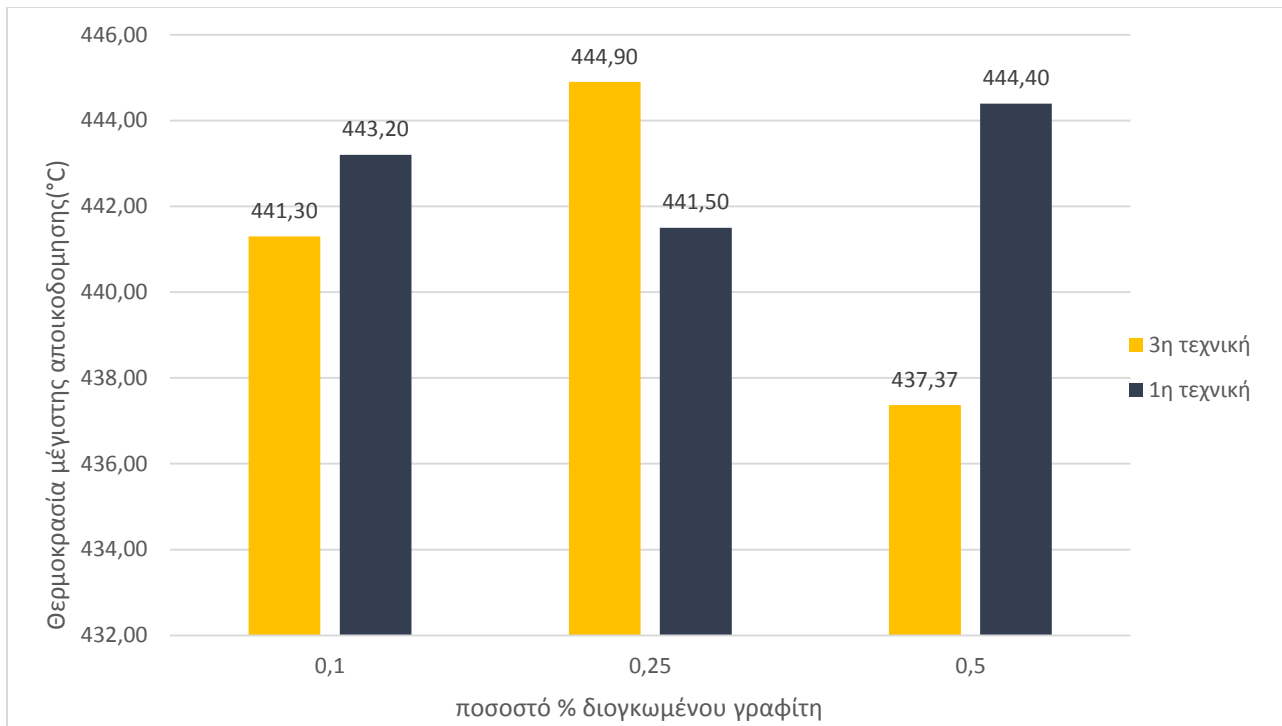
αποτελέσματα στις μηχανικές ιδιότητες από την 1<sup>η</sup> τεχνική που και σε αυτήν χρησιμοποιήθηκε σύστημα δικόχλιου εκβολέα, αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως η χρήση διαλύτη για την επικάλυψη κόκκων πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη δεν ήταν τόσο επιτυχής, αφού φαίνεται πως καταπονεί τα δείγματα με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές από την τεχνική που έκανε κατευθείαν ανάμειξη του διογκωμένου γραφίτη με το πολυπροπυλένιο σε δικόχλιο σύστημα εκβολής.

#### 4.2 Σύγκριση τεχνικών για την εισαγωγή του διογκωμένου γραφίτη σε πολυπροπυλένιο ως προς τις θερμικές ιδιότητες (TGA)

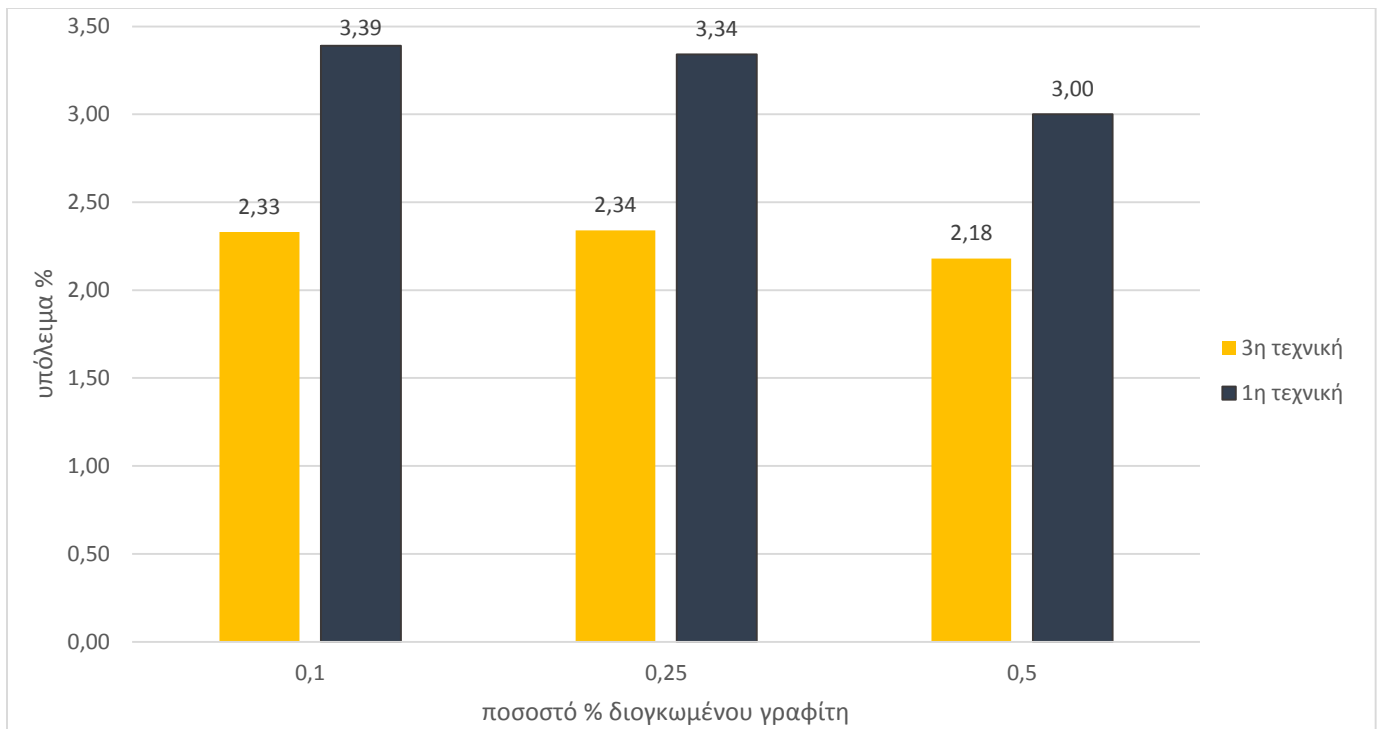
Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται πως επηρεάζονται οι θερμικές ιδιότητες (TGA) από την τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την ενσωμάτωση του διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο.



Διάγραμμα 4-4: Θερμοκρασία έναρξης θερμικής αποδόμησης σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη για τις δύο διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν



Διάγραμμα 4-5: Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη για τις δύο διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν

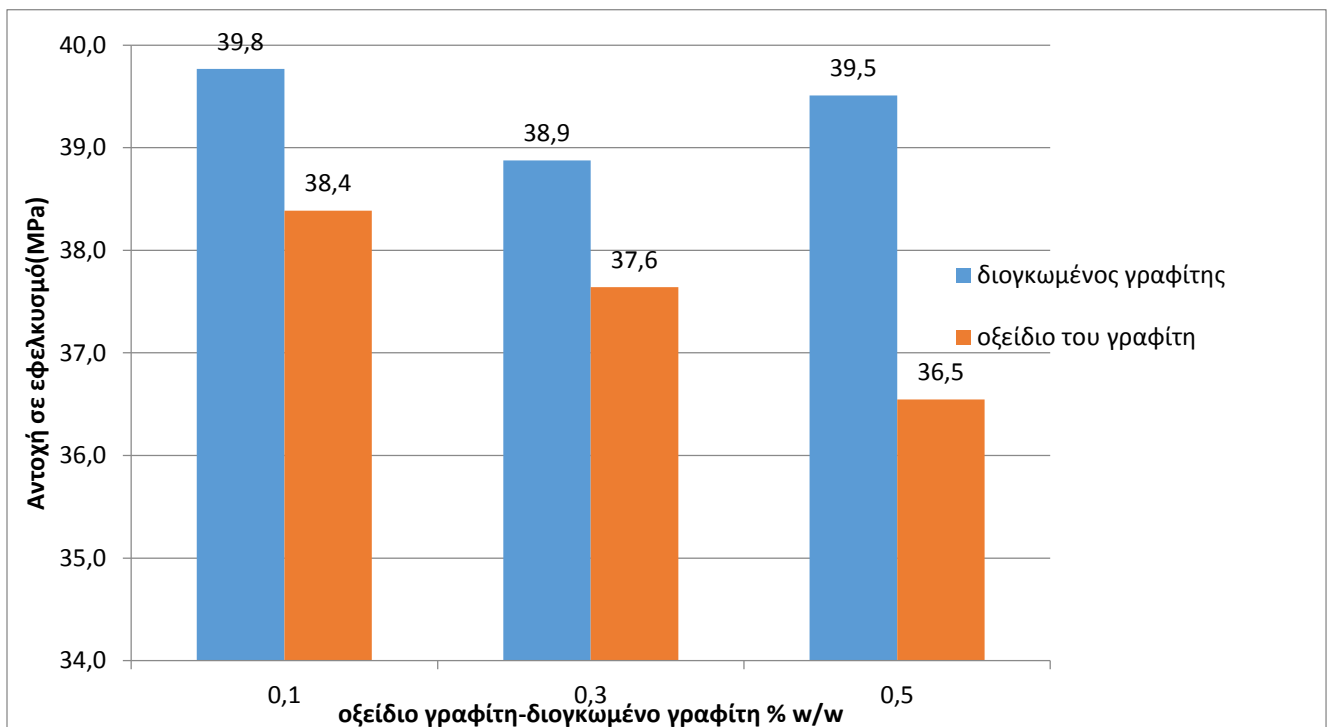


Διάγραμμα 4-6: Υπόλειμμα % σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη για τις δύο διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν

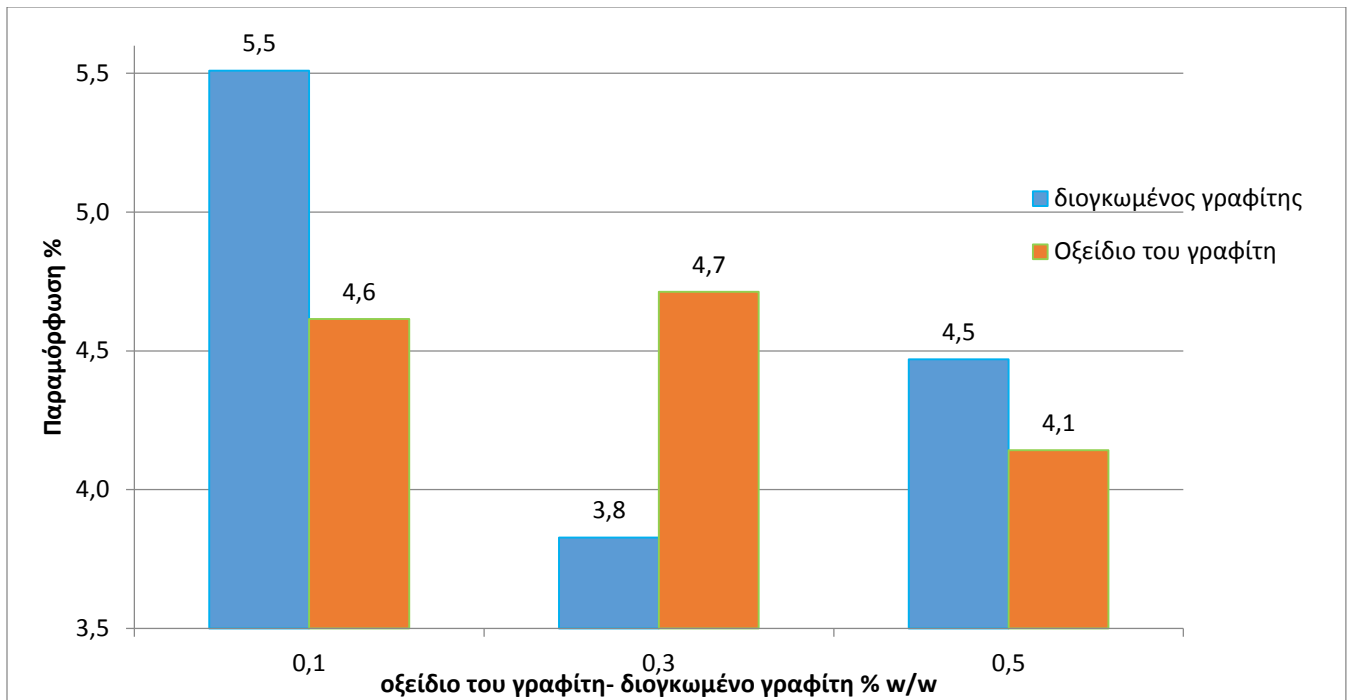
Στα παραπάνω διαγράμματα φαίνονται οι δύο διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την ενσωμάτωση του διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο για τις θερμικές ιδιότητες που εξετάστηκαν στο TGA. Αρχικά ως προς την θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης παρατηρείται ότι οι θερμοκρασίες και των δύο τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν είναι πάρα πολύ κοντινές με μόνη εξαίρεση τη συγκέντρωση 0,5 % w/w EG/PP, στην οποία παρουσιάζεται διαφορά των θερμοκρασιών μεταξύ των δύο τεχνικών 10°C. Στη συνέχεια ως προς την θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποικοδόμησης παρατηρείται διαφορά των θερμοκρασιών για τις δύο τεχνικές για όλες τις συγκεντρώσεις. Πιο συγκεκριμένα για τις συγκεντρώσεις 0,1 και 0,25 % w/w EG/PP παρουσιάζεται διαφορά 2-3°C, ωστόσο πάλι στην συγκέντρωση 0,5% w/w EG/PP παρατηρείται μεγαλύτερη διαφορά των 7°C. Τέλος, ως προς το ποσοστό % του υπολείμματος που μένει μετά τη χρήση του TGA φαίνεται πως όλες οι συγκεντρώσεις της 1<sup>ης</sup> τεχνικής έχουν περισσότερο υπόλειμμα από ότι οι συγκεντρώσεις της 3<sup>ης</sup> τεχνικής. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι στην 1<sup>η</sup> τεχνική ο διογκωμένος γραφίτης επικάλυψε τους κόκκους πολυπροπυλενίου (κόλλησε πάνω στην επιφάνεια τους) ενώ στην 3<sup>η</sup> τεχνική έγινε απευθείας ανάμειξη στον εκβολέα και είναι πολύ πιθανό κομμάτια του διογκωμένου γραφίτη να κόλλησαν στο εσωτερικό του κοιλία, με αποτέλεσμα να έχουμε πιο χαμηλό ποσοστό διογκωμένου γραφίτη στα δείγματά μας και κατά συνέπεια πιο χαμηλά ποσοστά υπολείμματος στο TGA. Συνοψίζοντας φαίνεται πως οι εξεταζόμενες τεχνικές ενσωμάτωσης του διογκωμένου γραφίτη στο πολυπροπυλένιο δεν επηρεάζουν τις θερμοκρασίες έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, ωστόσο το ποσοστό του υπολείμματος φαίνεται να επηρεάζεται από την τεχνική και συγκεκριμένα στην 1<sup>η</sup> τεχνική έχουν μεγαλύτερα ποσοστά υπολείμματος, δηλαδή μεγαλύτερα ποσοστά διογκωμένου γραφίτη μέσα στα δείγματα.

### 4.3 Σύγκριση διογκωμένου γραφίτη και οξειδίου του γραφίτη ως προς τις μηχανικές ιδιότητες

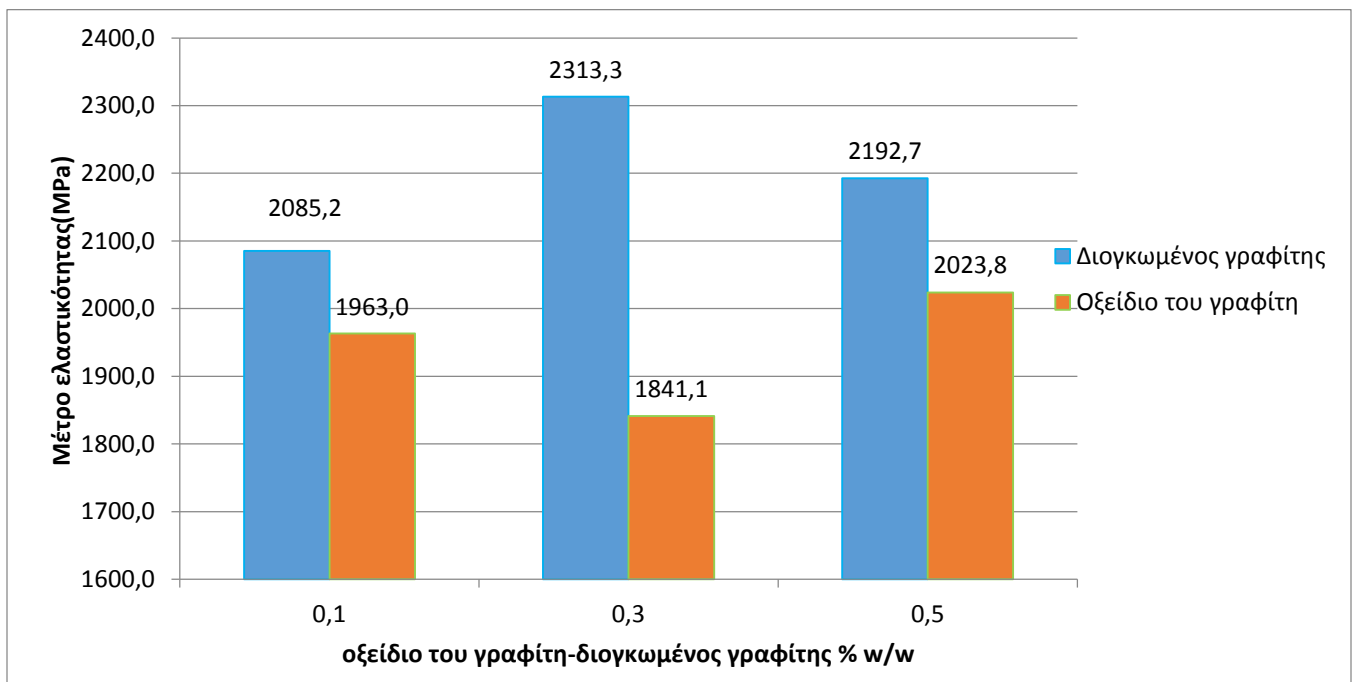
Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται πως επηρεάζονται οι μηχανικές ιδιότητες από τη μορφή γραφίτη (διογκωμένος γραφίτης, οξείδιο του γραφίτη) που έχουμε ενσωματώσει στο πολυπροπυλένιο με την ίδια τεχνική ( απ' ευθείας ανάμειξη πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη- οξείδιο του γραφίτη).



Διάγραμμα 4-7: Αντοχή σε εφελκυσμό σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη-οξειδίου του γραφίτη που ενσωματώθηκε στο PP



Διάγραμμα 4-8:Επιμήκυνση στη θραύση σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη-οξειδίου του γραφίτη που ενσωματώθηκε στο PP



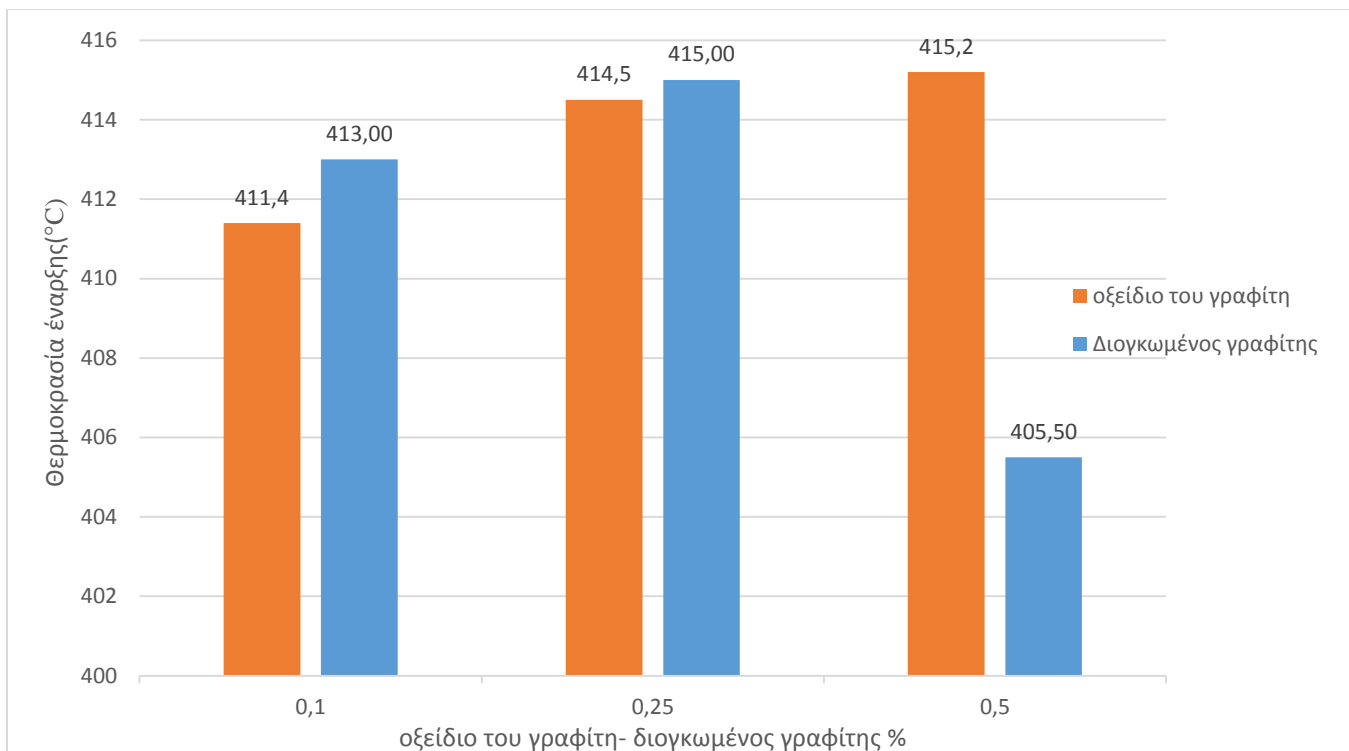
Διάγραμμα 4-9: μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη-οξειδίου του γραφίτη που ενσωματώθηκε στο PP

Στα παραπάνω διαγράμματα φαίνονται οι δύο διαφορετικές μορφές γραφίτη που χρησιμοποιήθηκαν για την ενίσχυση του πολυπροπυλενίου για τις τρεις μηχανικές ιδιότητες που εξετάστηκαν. Διογκωμένος γραφίτη και οξείδιο του γραφίτη ενσωματώθηκαν στο πολυπροπυλένιο με απ' ευθείας ανάμειξη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. Αρχικά, για την αντοχή σε εφελκυσμό παρατηρείται ότι ο διογκωμένος γραφίτης έχει υψηλότερες τιμές σε σύγκριση με το οξείδιο του γραφίτη και για τις τρεις συγκεντρώσεις που είχαν τα δείγματα. Στη συνέχεια, στην επιμήκυνση στη θραύση παρουσιάζεται ανομοιογένεια ως προς τα αποτελέσματα, για τις συγκεντρώσεις 0,1 και 0,5% w/w ο διογκωμένος γραφίτης έχει μεγαλύτερες τιμές, ενώ για τη συγκέντρωση 0,25% το οξείδιο του γραφίτη έχει μεγαλύτερη τιμή. Τέλος, ως προς το μέτρο ελαστικότητας και για τις τρεις συγκεντρώσεις ο διογκωμένος γραφίτης έχει μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με το οξείδιο του γραφίτη. Συνοψίζοντας, η επιμήκυνση στη θραύση φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από το είδος του γραφίτη που ενσωματώθηκε στο πολυπροπυλένιο, ωστόσο το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή σε εφελκυσμό που είναι φαίνεται να παρουσιάζουν αισθητά καλύτερες τιμές για τον διογκωμένο γραφίτη σε σχέση με το οξείδιο του γραφίτη. Αυτό εξηγείται διότι ο διογκωμένος γραφίτης έχει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από το οξείδιο του γραφίτη, οπότε είναι αναμενόμενο αυτή η συμπεριφορά να μεταφέρεται και στα αντίστοιχα σύνθετα τους με PP.

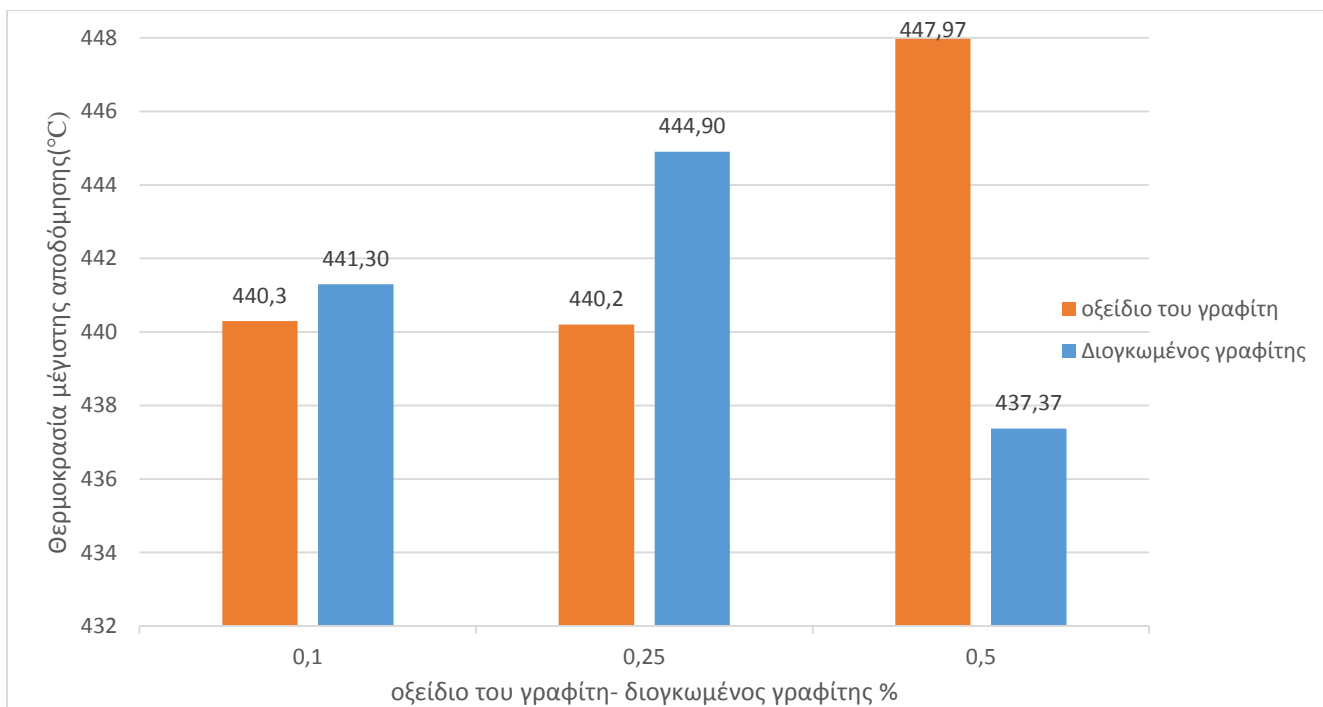
#### 4.4 Σύγκριση διογκωμένου γραφίτη και οξειδίου του γραφίτη ως προς τις θερμικές ιδιότητες ( TGA)

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται πως επηρεάζονται οι θερμικές ιδιότητες (μέσω TGA) από τη μορφή γραφίτη (διογκωμένος γραφίτης, οξείδιο του γραφίτη) που έχουμε ενσωματώσει στο πολυπροπυλένιο με την ίδια τεχνική ( απ' ευθείας ανάμειξη πολυπροπυλενίου με διογκωμένο γραφίτη- οξείδιο του γραφίτη).

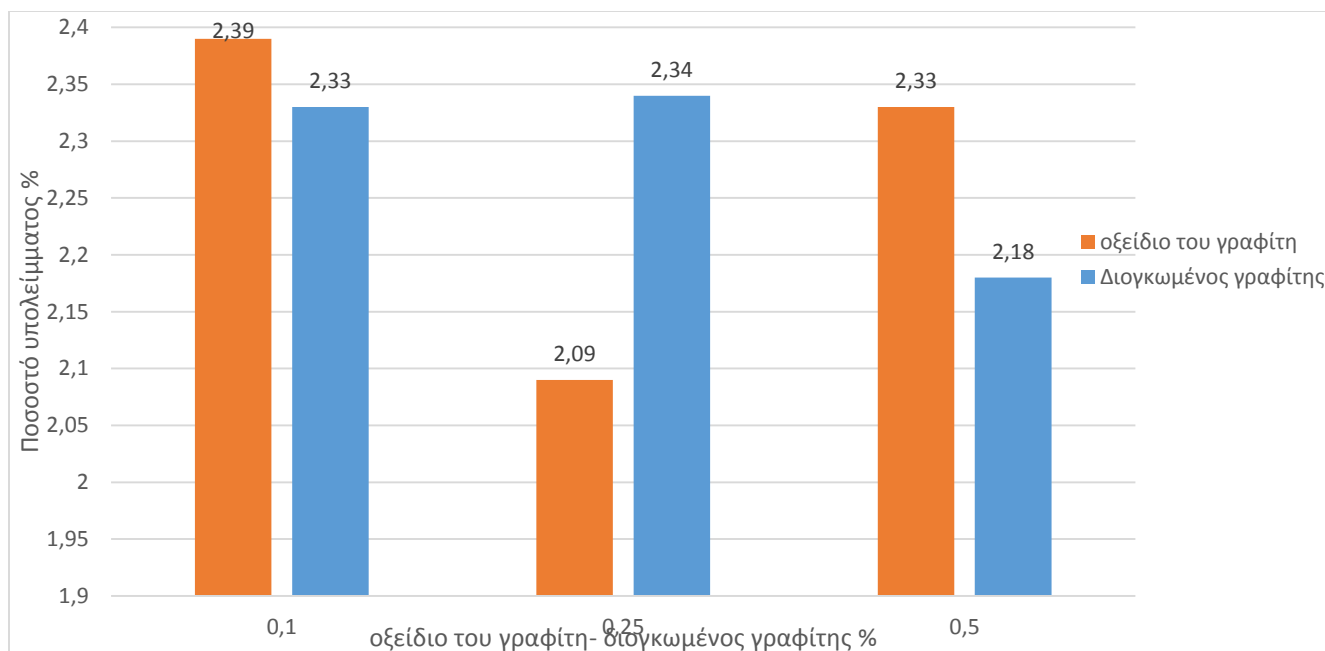




Διάγραμμα 4-10: Θερμοκρασία έναρξης θερμικής αποδόμησης σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη-οξειδίου του γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε



Διάγραμμα 4-11: Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη-οξειδίου του γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε



Διάγραμμα 4-12: Ποσοστό % υπολείμματος σε σχέση με το ποσοστό % διογκωμένου γραφίτη-οξειδίου του γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε

Στα παραπάνω διαγράμματα φαίνονται οι δύο διαφορετικές μορφές γραφίτη που χρησιμοποιήθηκαν για την ενσωμάτωσή τους στο πολυπροπυλένιο για τις θερμικές ιδιότητες που εξετάστηκαν στο TGA. Διογκωμένος γραφίτη και οξειδίο του γραφίτη ενσωματώθηκαν στο πολυπροπυλένιο με απ' ευθείας ανάμειξη σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. Αρχικά, ως προς τη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης οι τιμές του διογκωμένου γραφίτη για τις συγκεντρώσεις 0,1 και 0,25% είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του οξειδίου του γραφίτη, ωστόσο παρατηρείται σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση 0,5 όπου η τιμή του οξειδίου του γραφίτη είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του διογκωμένου γραφίτη. Στη συνέχεια, ως προς τη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης παρατηρούμε την ίδια συμπεριφορά για τις δύο συγκεντρώσεις οι τιμές του διογκωμένου γραφίτη να είναι υψηλότερες και στη συγκέντρωση 0,5% το οξειδίο του γραφίτη να έχει την υψηλότερη τιμή. Τέλος, ως προς το ποσοστό του υπολείμματος που έμεινε στο TGA παρατηρούνται μικρές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων. Συνοψίζοντας παρατηρούμε ότι οι θερμικές ιδιότητες που εξετάστηκαν φαίνεται να είναι ανεξάρτητες από τη μορφή του γραφίτη που ενσωματώθηκε στο πολυπροπυλένιο, σε κάποιες τιμές θερμοκρασιών είναι υψηλότερες για τον διογκωμένο γραφίτη και κάποιες για το οξειδίο του γραφίτη.