



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ  
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ  
ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ – ΦΛΩΡΑΣ Α. ΤΡΟΜΠΕΤΑ**

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

**Κ.Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ**

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2015**





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ  
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ  
ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ – ΦΛΩΡΑΣ Α. ΤΡΟΜΠΕΤΑ**  
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Κ.Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΚΟΝΤΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2015**

*Αφιερώνεται στους συναδέλφους*

*και...*

*φίλους μου...*

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κάτω από την επίβλεψη του κ. Κωνσταντίνου Α. Χαριτίδη, Καθηγητή ΕΜΠ, τον οποίο και ευχαριστώ για την ανάθεση του θέματος και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Η καθοδήγησή του και οι ευκαιρίες που προσέφερε φάνηκαν απαραίτητα στοιχεία για την επιτυχή διεκπεραίωση της εν λόγω εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά όλους τους συναδέλφους από την «Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων, Συνθέτων, Νάνο-Υλικών και Νανοτεχνολογίας» (R-NanoLab), στην οποία διεξήχθη το πειραματικό μέρος της συγκεκριμένης εργασίας, για την καλοπροαίρετη βοήθεια, υποστήριξη, καθοδήγηση και πάνω απ' όλα, συμπαράσταση σε κάθε δυσκολία.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ) για την ευγενή υποτροφία που μου προσέφερε, μέσω του προγράμματος: «Υποτροφίες Αριστείας Ι.Κ.Υ. Μεταπτυχιακών Σπουδών στην Ελλάδα – Πρόγραμμα Siemens» και τη χρηματοδότηση των συνεδρίων στα οποία παρουσιάστηκε μέρος της παρούσας διπλωματικής.

Ευχαριστώ επίσης το πρόγραμμα Δράσης Εθνικής Εμβέλειας, Συνεργασία 2011, Συμπράξεις Παραγωγικών και Ερευνητικών Φορέων σε Εστιασμένους Ερευνητικούς και Τεχνολογικούς Τομείς: «MARIPAINTS» (Καινοτόμα Αυτοϊάσιμα Οικολογικά Υφαλοχρώματα με Αντιδιαβρωτική και Αντιβιοεπιστρωτική Δράση) για την καθ' όλη συνεργασία, και το Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα EU FP7 (OCEAN): «BYEFOULING» (Low-toxic cost-efficient environment-friendly antifouling materials), GrantAgreement no. 612717, για τη χορήγηση υλικών και αντιδραστηρίων, καθώς και για την παροχή δεδομένων.

Τέλος, ευχαριστώ για μία ακόμα φορά τον πατέρα μου, Άγγελο Τρομπέτα, ο οποίος στάθηκε στο πλευρό μου και με στήριξε στο μαραθώνιο των σπουδών μου...

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συγκεκριμένη εργασία πραγματεύεται ένα καίριο θέμα για τον τομέα παραγωγής χρωμάτων και επικαλυπτικών, καθώς η ανάγκη για ανθεκτικότερες και αποδοτικότερες επικαλύψεις γίνεται όλο και πιο επιτακτική τη σημερινή εποχή. Η αποδοτικότητα των συστημάτων χρωματισμού επιτρέπει τη μείωση της διάβρωσης, με αποτέλεσμα τη μείωση του πάχους και της ενίσχυσης των χαλύβδινων ελασμάτων. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται οικονομία στην ποσότητα του χρησιμοποιούμενου χάλυβα και ταυτόχρονα αύξηση του μεταφερόμενου ωφέλιμου φορτίου. Επιπλέον, η βελτίωση των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων, επιτρέπει την αύξηση της διάρκειας μεταξύ των δεξαμενισμών. Τα παραπάνω, μαζί με το κόστος του αναμένοντος πλοίου και της αυξημένης κατανάλωσης καυσίμου στις υψηλές ταχύτητες λόγω της θαλάσσιας ρύπανσης, έχουν οδηγήσει σε έντονη ζήτηση βελτιωμένων υλικών στα συστήματα συντήρησης. Στόχος επομένως, αυτής της διπλωματικής είναι η μελέτη της επίδρασης που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα όταν προστίθενται σε οργανικές επικαλύψεις, οι οποίες προορίζονται κυρίως για ναυτιλιακές εφαρμογές και η πρόταση ενός βελτιωμένου συστήματος βαφής.

Συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση της προσθήκης των νανοσωλήνων άνθρακα σε επικαλύψεις εποξειδικής και κολοφωνιακής βάσης, με στόχο τη βελτίωση των επιφανειακών, αντιδιαβρωτικών, μηχανικών και τέλος αντιρρυπαντικών ιδιοτήτων τους. Για το σκοπό αυτό, νανοσωλήνες άνθρακα με διαφορετική επιφανειακή τροποποίηση παρασκευάζονται και ενσωματώνονται στις πολυμερικές μήτρες των επικαλυπτικών. Οι χημικές τροποποιήσεις της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα θεωρούνται πρωτότυπες, μιας και αντίστοιχα συστήματα δεν έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία.

Η επιφάνεια των τροποποιημένων επικαλύψεων εξετάζεται μέσω οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και η αλλαγή της υδροφιλικότητας/υδροφοβικότητας των επικαλύψεων λόγω των νανοπροσθέτων μελετάται μέσω μετρήσεων γωνίας επαφής. Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες προσδιορίζονται μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης ενώ οι μηχανικές μέσω της τεχνικής της νανοδιείσδυσης.

Τέλος, λόγω του πεδίου εφαρμογής των συγκεκριμένων υλικών, πραγματοποιείται η ανάλυση του κύκλου ζωής τους, για την εκτίμηση του περιβαλλοντικού τους αποτυπώματος, μιας και οι συγκεκριμένες επικαλύψεις έρχονται σε απευθείας επαφή με το θαλάσσιο περιβάλλον. Κρίνεται επομένως απαραίτητη η αξιολόγηση των περιβαλλοντικών τους επιπτώσεων, ώστε να γίνει εφικτή η εφαρμογή των συγκεκριμένων υλικών στο προσεχές μέλλον.

## ABSTRACT

This study discusses a crucial issue for the paints' and coatings' production sector, as the need for more durable and efficient coatings is becoming more urgent nowadays. The efficiency of coating systems enables the corrosion protection, thus the reduction of coatings' thickness and the reinforcement of the shipbuilding plates. By this way, the amount of steel used for these applications is reduced and economy is achieved. Simultaneously, transported payload is increased. Furthermore, improvement of antifouling coatings, allows a duration increase during dry docks. These, along with the cost of a non operating ship and the increased fuel consumption at high speeds, due to fouling, have resulted in a strong demand on the development of improved materials for maritime maintenance systems. Therefore, the aim of this thesis is to study the effect of carbon nanotubes incorporation into organic coatings, which are primarily intended for marine applications and the proposal of an improved coating system for this specific application.

Specifically, the effect of the addition of carbon nanotubes in epoxy and rosin based coatings is studied, taking into account the surface, anticorrosion, mechanical and antifouling properties of the obtained nanostructured coatings. To this end, carbon nanotubes with different surface functionalization have been prepared and incorporated in the polymeric matrices. The chemical functionalization of carbon nanotubes' surface can be considered unique, since the respective systems have not yet been studied in literature extensively.

The surface of the modified coatings has been examined through optical and scanning electron microscopy, while the change on hydrophilicity / hydrophobicity of the coatings has been studied by contact angle measurements. The anticorrosive properties have been determined via electrochemical impedance spectroscopy and the mechanical properties through the nanoindentation technique.

Finally, given the scope of these engineering materials, the analysis of their life cycle has been performed, in order to assess their environmental footprint, since these coatings come in direct contact with seawater, i.e. with living organisms and as a result, with humans. It is therefore necessary to assess their environmental impacts in order to make possible the use of such materials in the near future.

## EXTENDED ABSTRACT

Polymer composites, including thermoplastics, thermosets and elastomers, are considered as an important group of relatively inexpensive materials for many engineering applications. On the other hand, carbon nanotubes are under intense investigation in materials science owing to their potential for modifying the properties of the polymer composites.

In the present study the effect of carbon nanotubes incorporated in organic coatings is studied. Two specific systems are investigated; epoxy-based primers and colophony-based antifouling topocoats. Epoxy resins are one of the most common thermoset polymers used in practical applications such as adhesives, construction materials, composites, laminates and coatings owing to their excellent mechanical properties, low cost, ease of processing, good adhesion to many substrates and good chemical resistance. Epoxy primers come in direct contact with the metallic constructions and in parallel they act as substrates for the final topcoats. Therefore they need to present good anticorrosive properties and a very strong adhesion both with the metallic substrate and the above coating. On the other hand, colophony based antifouling coatings are used for the prevention of fouling in marine applications. For this reason, they must have a specific attitude to water (hydrophobic), high mechanical strength and of course antifouling activity. Addition of carbon nanotubes in antifouling coatings exhibits promising antifouling results due to the hydrophobic nanostructured surface obtained. So, carbon nanotubes seem to affect the above mentioned properties as it is presented in literature, and as a result, their effect is studied in this thesis.

However, to achieve a homogeneous dispersion of the nanotubes in the polymer matrices, specific chemical modification of their walls is required. For the epoxy coatings, it was proved that the ideal chemical functionalization included the attachment of carboxyl groups in the carbon nanotube's sidewalls. By this functionalization, carbon nanotubes exhibited stable dispersions, especially in the first component of the polymer (epichlorhydrin) as well as in polar solvents such as methyl isobutyl ketone and water. On the other hand, carbon nanotubes with attached amino groups, exhibited satisfactory dispersion in colophony resins and in the epoxy matrices upon addition of the hardener, but lost their dispersibility in organic solvents and water.

The investigation of mechanical behavior of polymeric composites filled with carbon nanotubes is a topic of ongoing research, as carbon nanotubes are highly desirable candidates for the improvement of polymers' properties. Concerning the final coatings, hardness and elastic modulus using a nanoindenter instrument have been evaluated. It was found that integrating multi-walled carbon nanotubes with carboxyl groups in epoxy primer leads to increased hardness values for the concentration of 0.2% w/w. However, the anticorrosion activity seemed to deteriorate for the same concentration. As for antifouling coatings, the presence of multi-walled carbon nanotubes with amino groups ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) appeared to improve significantly the mechanical properties, without affecting their anticorrosion behavior. Also, these coatings presented an improved antifouling behavior, though further testing in order to generate more reliable results. Finally, the surface properties in terms of hydrophobicity of the coatings appeared to improve with the addition of carbon nanotubes, right after the hydrolysis of the upper layers of the coating, coming in contact with seawater.



However, in order this novel technology to take off, is important to study all the environmental burdens that occur, not only due to the substances the antifouling coatings contain, but also due to the synthetical routes employed for the production of CNTs. The carbon nanotube industry is expanding rapidly, yet little is known about the potential environmental impacts of CNT manufacture. Life cycle analysis (LCA) paves the way for a sustainable synthesis of novel coatings that exploit nanomaterials for improved and extraordinary properties. In this study, a step-by-step LCA is presented that includes the assessment of synthesis and incorporation of CNTs into the coatings, as well as the impacts of the CNT-composite coatings. Taking into account the safe-by-design concept, the whole procedure is assessed in terms of environmental impact, filling a gap in literature about the consequences of nanomaterials in commercial products. The environmental impact analysis turned out that the synthesis of carbon nanotubes is a highly energy intensive process. Nevertheless, their addition to the coating adds an environmental load of around 10mPt, which is negligible compared to the burdens arising in areas such as climate change, toxicity to humans, emission of suspended particles and depletion of natural resources, which affect the same duplication. It is suggested however, to use carbon nanotubes as a substitute material in order to replace major components of coatings which are similar in composition, such as carbon black (pigment / filler) or ingredients that can replace their activity, such as cuprous oxide, offering antifouling activity.



Διάγραμμα 1: Graphical Abstract

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	ii
ABSTRACT .....	iii
EXTENDED ABSTRACT.....	iv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ .....	x
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	xi
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Οργανικές Επικαλύψεις .....	2
1.1. Βασικές Αρχές Οργανικών Επικαλύψεων.....	2
1.2. Πολυστρωματικά Συστήματα Αντιρρυπαντικής Προστασίας.....	3
1.2.1. Εποξειδικές επικαλύψεις .....	5
1.2.2. Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις χλωριωμένου καουτσούκ.....	7
1.2.3. Αντιρρυπαντικές επικαλύψεις.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Νανοσωλήνες Άνθρακα .....	9
2.1. Βασικές Αρχές Νανοσωλήνων Άνθρακα .....	9
2.2. Διασπορά Νανοσωλήνων Άνθρακα σε Διαλύτες και Πολυμερή .....	12
2.3. Εφαρμογή Νανοσωλήνων Άνθρακα σε Επικαλύψεις .....	15
2.3.1. Αεροναυπηγική – Αλεξικέραυνες επικαλύψεις.....	15
2.3.2. Μεταλλικές κατασκευές - Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις.....	16
2.3.3. Ναυτιλία – Αντιρρυπαντικές επικαλύψεις .....	16
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Στόχος .....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Μελέτη Προσθήκης Νανοσωλήνων Άνθρακα σε Οργανικές Επικαλύψεις ..	19
4.1. Επεξεργασία Νανοσωλήνων Άνθρακα – Καθαρισμός καταλύτη .....	19
4.1.1. Πειραματική διαδικασία.....	19
4.1.2. Χαρακτηρισμός .....	20
4.2. Έλεγχος Διασποράς CNTs σε Πολικούς & Μη Πολικούς Διαλύτες .....	21
4.2.1. Πειραματική διάταξη .....	21
4.2.2. Χρησιμοποιούμενοι διαλύτες.....	21
4.2.3. Αποτελέσματα.....	23

4.3.	Χημική Τροποποίηση Επιφάνειας Νανοςωλήνων Άνθρακα με Καρβοξυλομάδες ..	24
4.3.1.	Πειραματική διαδικασία.....	24
4.3.2.	Χαρακτηρισμοί.....	24
4.4.	Έλεγχος Διασποράς CNTs-COOH σε Πολικούς & Μη Πολικούς Διαλύτες.....	26
4.5.	Χημική Τροποποίηση Επιφάνειας Νανοςωλήνων Άνθρακα με Αμινομάδες.....	28
4.5.1.	Πειραματική διαδικασία.....	28
4.5.2.	Χαρακτηρισμός.....	29
4.6.	Έλεγχος Διασποράς CNTs-Amino σε Πολικούς & Μη Πολικούς Διαλύτες.....	29
4.7.	Έλεγχος Διασποράς Νανοςωλήνων Άνθρακα σε Ρητίνες .....	30
4.7.1.	Πειραματική διάταξη .....	30
4.7.2.	Αξιολόγηση διασποράς .....	31
4.8.	Ενσωμάτωση Νανοςωλήνων Άνθρακα σε Οργανικές Επικαλύψεις.....	35
4.8.1.	Πειραματική διαδικασία.....	35
4.8.2.	Αξιολόγηση διασποράς .....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Αξιολόγηση Ιδιοτήτων Οργανικών Επικαλύψεων Ενισχυμένων με Νανοςωλήνες Άνθρακα .....		38
5.1.	Προετοιμασία Δειγμάτων .....	38
5.2.	Μελέτη Υδροφιλικότητας / Υδροφοβικότητας Επικαλύψεων .....	41
5.2.1.	Γωνία επαφής .....	41
5.2.2.	Πειραματική διαδικασία.....	41
5.2.3.	Αποτελέσματα .....	42
5.3.	Μελέτη Ηλεκτροχημικών Ιδιοτήτων .....	44
5.3.1.	Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης .....	44
5.3.2.	Εφαρμογή EIS σε Οργανικές Επικαλύψεις.....	46
5.3.3.	Πειραματική διάταξη .....	49
5.3.4.	Αποτελέσματα.....	50
5.4.	Μελέτη Μηχανικών Ιδιοτήτων.....	53
5.4.1.	Πειραματική διαδικασία νανοσκληρομέτρησης .....	53
5.4.2.	Αποτελέσματα .....	53
5.5.	Μελέτη Αντιρρυπαντικών Ιδιοτήτων .....	56
5.5.1.	Προετοιμασία δειγμάτων .....	56
5.5.2.	Αποτελέσματα.....	57

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις Οργανικών Επικαλύψεων Ενισχυμένων με Νανοσωλήνες Άνθρακα .....	58
6.1. Μεθοδολογία Ανάλυσης Κύκλου Ζωής .....	58
6.2. Στόχος & Έκταση της Μελέτης.....	58
6.2.1. Μελέτη Σκοπιμότητας.....	58
6.2.2. Αναμενόμενα Αποτελέσματα.....	59
6.2.3. Περιγραφή Προϊόντος.....	59
6.2.4. Λειτουργική Μονάδα .....	59
6.2.5. Όρια Συστήματος .....	59
6.2.6. Διαδικασίες Κατανομής .....	60
6.2.7. Μέθοδος Εκτίμησης Επιπτώσεων .....	60
6.3. Ανάλυση Διεργασιών .....	62
6.3.1. Παραγωγή επικαλύψεων .....	62
6.3.2. Νανοσωλήνες άνθρακα .....	64
6.4. Παραδοχές .....	64
6.5. Αποτελέσματα .....	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Συμπεράσματα & Μελλοντικές Προτάσεις .....	68
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	70
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	77
Α. Συστάσεις Οργανικών Επικαλύψεων .....	77
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ.....	79

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Τυπική σύσταση επικαλυπτικών .....	2
Εικόνα 2: Χαρακτηριστικοί ρυπαντικοί οργανισμοί και κλίμακα μεγέθους αυτών .....	4
Εικόνα 3: Διαδικασία αποικισμού των θαλάσσιων ρυπαντών .....	4
Εικόνα 4: Χρήση διαφορετικών επικαλύψεων για τη βαφή υφάλων .....	5
Εικόνα 5: Μόριο δισφαινόλης A (αριστερά) και επιχλωρυδρίνης (δεξιά) .....	6
Εικόνα 6: Χημική δομή χλωριωμένου πολυ-ισοπρενίου .....	7
Εικόνα 7: Αριστερά: Μονοφλουϊκός νανοσωλήνας , Δεξιά: Πολυφλουϊκός νανοσωλήνας .....	9
Εικόνα 8: Διαγραμματική απεικόνιση διάταξης CVD (οριζόντια) .....	10
Εικόνα 9: α) Ανάπτυξη βάσης, β) Κατακόρυφη ανάπτυξη .....	10
Εικόνα 10: Χημική δομή επιφανειοδραστικών μορίων .....	12
Εικόνα 11: Μηχανισμοί περιέλιξης επιφανειοδραστικών μορίων γύρω από τα CNTs για αύξηση της ικανότητας διασποράς τους .....	13
Εικόνα 12: Διασπορά CNTs σε νερό. (α) CNTs-COOH (b) CNTs-COO <sup>-</sup> (c) CNTs .....	15
Εικόνα 13: Εξέλιξη στην έρευνα γύρω από τα CNTs. Εφαρμογή των CNTs σε αντιρρυπαντικές επικαλύψεις το 2008 .....	17
Εικόνα 14: Καθιερωμένο σύστημα βαφής (αριστερά) και προτεινόμενο (δεξιά).....	18
Εικόνα 15: Αντιδραστήρας T-CVD και παραλαμβανόμενο προϊόν .....	19
Εικόνα 16: Εκχύλιση Soxhlet για καθαρισμό των CNTs από υπολείμματα καταλύτη .....	19
Εικόνα 17: Εικόνες SEM και φάσματα EDS πριν και μετά τον καθαρισμό με NaOH .....	20
Εικόνα 18: Ισομερή ξυλενίου.....	21
Εικόνα 19: Χημικός τύπος και μοριακό μοντέλο αιθανόλης .....	22
Εικόνα 20: Χημικός τύπος και μοριακό μοντέλο ισοβουτανόλης .....	22
Εικόνα 21: Μοριακό μοντέλο νερού .....	22
Εικόνα 22: Χημικός τύπος και μοριακό μοντέλο MIBK .....	22
Εικόνα 23: Προσθήκη καρβοξυλομάδων στην επιφάνεια των CNTs.....	24
Εικόνα 24: Διασπορά CNTs σε H <sub>2</sub> O.....	28
Εικόνα 25: Πειραματική διάταξη για την αντίδραση προσθήκης αμινομάδων στα CNTs.....	28
Εικόνα 26: Προσθήκη αμινομάδων στην επιφάνεια των CNTs .....	29
Εικόνα 27: Αποτελέσματα διασποράς CNTs-Amino σε πολικούς και μη διαλύτες.....	30
Εικόνα 28: Αναδευτήρας υψηλής διάτμησης και αρχή λειτουργίας αυτού .....	30
Εικόνα 29: Διασπορά CNTs σε κολοφωνιακή ρητίνη .....	31
Εικόνα 30: Διασπορά CNTs με διαφορετικές τροποποιήσεις σε κολοφωνιακή ρητίνη .....	31
Εικόνα 31: Διασπορά CNTs-COOH και CNTs-Amino σε εποξειδική ρητίνη .....	31
Εικόνα 32: Διάταξη οπτικής παρατήρησης διασποράς CNTs στις υγρές ρητίνες.....	32
Εικόνα 33: Πειραματική διάταξη ανάμιξης CNTs με οργανικές επικαλύψεις .....	35
Εικόνα 34: Πειραματική διάταξη ελέγχου βαθμού λειοτρίβησης.....	36
Εικόνα 35: Βαθμός λειοτρίβησης.....	36
Εικόνα 36: Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας (x100). Εμπορική αντιρρυπαντική επικάλυψη. Τροποποιημένη αντιρρυπαντική επικάλυψη με ενσωμάτωση CNTs .....	37
Εικόνα 37: Σύστημα εμφάνισης .....	38
Εικόνα 38: Υδρόφοβη επιφάνεια από νανοσωλήνες άνθρακα.....	41
Εικόνα 39: Γωνίες επαφής που σχηματίζονται από σταγόνες υγρού σε μια λεία ομογενή στερεή επιφάνεια.....	41
Εικόνα 40. Συσκευή μέτρησης γωνίας επαφής .....	42
Εικόνα 41. Αλλαγή στη γωνία επαφής με τον αυξανόμενο χρόνο απόθεσης της σταγόνας....	42
Εικόνα 42: Κυψελίδα EIS .....	50
Εικόνα 43: Μικροδομή δείγματος EP1 (αριστερά) και EP4 (δεξιά).....	52
Εικόνα 44: Εφαρμογή αντιρρυπαντικής επικάλυψης με φιλομογράφο (πριν & μετά) .....	56

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Graphical Abstract .....	v
Διάγραμμα 2: Φάσμα FT-IR τροποποιημένων και μη τροποποιημένων CNTs.....	26
Διάγραμμα 3: TGA/DTG μη τροποποιημένων και τροποποιημένων CNTs .....	26
Διάγραμμα 4: Συγκριτικό φάσμα FT-IR τροποποιημένων με μη τροποποιημένων CNTs και TGA/DTG τροποποιημένων CNTs με αμινομάδες .....	29
Διάγραμμα 5: Σύγκριση γωνιών επαφής αντιρρυπαντικών επικαλύψεων κατόπιν εμφάνισης σε θαλάσσιο περιβάλλον .....	43
Διάγραμμα 6: (α) Απεικόνιση του πραγματικού και φανταστικού μέρους της εμπέδησης (διάγραμμα Nyquist), (β) Εξάρτηση του μέτρου της εμπέδησης από τη συχνότητα και (γ) Εξάρτηση της φάσης της εμπέδησης από τη συχνότητα (διαγράμματα Bode). .....	45
Διάγραμμα 7: Ισοδύναμο κύκλωμα ενός οργανικού επικαλυπτικού επί μεταλλικού υποστρώματος .....	47
Διάγραμμα 8: Διαγράμματα Bode εποξειδικού ασταριού με ενσωμάτωση CNTs μετά από 17 ημέρες έκθεσης σε 3.5% κ.β. διάλυμα NaCl, Ηλεκτροχημική συμπεριφορά δείγματος EP2. .	50
Διάγραμμα 9: Διαγράμματα Bode των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων με ενσωμάτωση CNTs μετά από 24 ημέρες έκθεσης σε 3.5 κ.β. διάλυμα NaCl. ....	51
Διάγραμμα 10: Καμπύλη φόρτισης - αποφόρτισης κατά τη νανοδιείσδυση σε εποξειδική επικάλυψη τροποποιημένη με CNTs.....	53
Διάγραμμα 11: Τιμές σκληρότητας (α) και σύνθετου μέτρου ελαστικότητας (b) για την τροποποιημένη εποξειδική επικάλυψη με CNTs .....	54
Διάγραμμα 12: Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης για τις εποξειδικές (α) και τις αντιρρυπαντικές επικαλύψεις (b). ....	54
Διάγραμμα 13: Σύνθετο μέτρο ελαστικότητας (α) και σκληρότητα (b) για τα δείγματα εποξειδικής βάσης. ....	55
Διάγραμμα 14: Σύνθετο μέτρο ελαστικότητας (α) και σκληρότητα (b) δειγμάτων κολοφονιακής βάσης. ....	55
Διάγραμμα 15: Σχηματική απεικόνιση σταδίων κύκλου ζωής που συμπεριλαμβάνονται στη μελέτη.....	60
Διάγραμμα 16: Ενδιάμεσες και Τελικές Κατηγορίες Επιπτώσεων κατά τη μέθοδο ReCiPe ..	61
Διάγραμμα 17: Προοπτικές της AKZ .....	62
Διάγραμμα 18: Επιπτώσεις παραγωγής χρωμάτων με συμβατική τεχνολογία, με τις τρεις προοπτικές (E, H, I).....	63
Διάγραμμα 19: Εισροές και εκροές στον επιλεγμένο όγκο ελέγχου για τη σύνθεση CNTs ...	64
Διάγραμμα 20: Ενδιάμεσες περιβαλλοντικές επιπτώσεις CNTs.....	65
Διάγραμμα 21: Συγκριτική παράθεση τελικών επιπτώσεων εποξειδικών επικαλύψεων.....	66
Διάγραμμα 22: Συγκριτική παράθεση περιβαλλοντικών επιπτώσεων αντιρρυπαντικών επικαλύψεων .....	67

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Κυριότεροι συνδυασμοί εποξειδικών ρητινών - σκληρυντών .....	7
Πίνακας 2: Μηχανικές ιδιότητες CNTs συγκρινόμενες με άλλα υλικά .....	11
Πίνακας 3: Βιβλιογραφική ανασκόπηση διασπορών CNTs σε διαλύτες και πολυμερικές μήτρες.....	14
Πίνακας 4: Έλεγχος διασποράς ατροποποιητών CNTs στους συχνότερα χρησιμοποιούμενους διαλύτες των οργανικών επιστρώσεων .....	23
Πίνακας 5: Ανάλυση XPS για τροποποιημένους και μη τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα.....	26
Πίνακας 6: Έλεγχος διασποράς CNTs-COOH στους συχνότερα χρησιμοποιούμενους διαλύτες των οργανικών επιστρώσεων .....	27
Πίνακας 7: Έλεγχος διασποράς CNTs σε ρητίνες μέσω οπτικής μικροσκοπίας .....	32
Πίνακας 8: Έλεγχος διασποράς CNTs με διαφορετικές τροποποιήσεις σε κολοφωνιακή ρητίνη .....	33
Πίνακας 9: Έλεγχος διασποράς CNTs σε εποξειδική ρητίνη μέσω SEM.....	34
Πίνακας 10: Σύγκριση εικόνων SEM με τη βιβλιογραφία.....	34
Πίνακας 11: Οπτικός έλεγχος σταθερότητας διασποράς CNTs στην αντιρρυπαντική επικάλυψη .....	37
Πίνακας 12: Κωδικοποίηση δειγμάτων.....	39
Πίνακας 13: Επεξεργασμένες εικόνες γωνίας επαφής σε βάθος 3 μηνών .....	43
Πίνακας 14: Στάδια υποβάθμισης οργανικής επικάλυψης επί μεταλλικού υποστρώματος ...	49
Πίνακας 15: Μορφολογικός χαρακτηρισμός δειγμάτων που εξετάστηκαν με EIS .....	52
Πίνακας 16: Υπολογισμός λόγου H/Et .....	55
Πίνακας 17: Έλεγχος αντιρρυπαντικών ιδιοτήτων εντός 3 μηνών .....	57
Πίνακας 18: Επιλογή Αξιών στην AKZ.....	62
Πίνακας 19: Εποξειδικό αστάρι .....	77
Πίνακας 20: Αντιδιαβρωτική Επικάλυψη Χλωριωμένου Καουτσούκ.....	77
Πίνακας 21: Αντιρρυπαντική Επικάλυψη .....	78

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται ένα καινοτόμο θέμα που αφορά τη χρήση νανοσωλήνων άνθρακα σε οργανικές επικαλύψεις που προορίζονται κυρίως για ναυτιλιακές εφαρμογές. Για να γίνει εφικτή η ανάλυσή του, πρέπει αρχικά να περιγραφούν οι συγκεκριμένες οργανικές επικαλύψεις που μελετώνται και να οριστούν οι ιδιότητες που τις χηρίζουν λειτουργικές, καθώς και οι ανάγκες βελτίωσής τους που προκύπτουν. Τα ανωτέρω συνοψίζονται στο 1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο.

Στη συνέχεια, στο 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, γίνεται αναφορά στις βασικές αρχές των νανοσωλήνων άνθρακα, περιγράφονται τα χαρακτηριστικά τους και δίνεται έμφαση στους λόγους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτοί σε οργανικές επικαλύψεις, καθώς και στο σημαντικό ζήτημα της ικανοποιητικής διασποράς τους μέσα σε αυτές.

Το πειραματικό μέρος χωρίζεται σε δυο μεγάλα κεφάλαια. Το Κεφάλαιο 3 αφορά τη μελέτη προσθήκης των νανοσωλήνων άνθρακα στις οργανικές επικαλύψεις, δηλαδή όλη την προεργασία που απαιτείται προκειμένου να επιτευχθεί μια επιτυχημένη ενσωμάτωση. Διακρίνεται σε ελέγχους της διασποράς των νανοσωλήνων άνθρακα τόσο στους συχνότερα χρησιμοποιούμενους διαλύτες των οργανικών επικαλύψεων, όσο και στις ρητίνες που αποτελούν τη βάση αυτών. Επίσης, μελετάται εκτενώς η χημική τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων, καθώς και η επίδραση που έχει αυτή στην ικανότητα διασποράς τους.

Το 4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο αφορά τη μελέτη των ιδιοτήτων των οργανικών επικαλύψεων που έχουν τροποποιηθεί με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα. Τέσσερις βασικές ιδιότητες μελετώνται: οι επιφανειακές (μορφολογία και αλλαγή στην υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα), οι αντιδιαβρωτικές, οι νανομηχανικές και τέλος οι αντιρρυπαντικές.

Το τελευταίο μέρος της εργασίας αποτελεί ένα υπολογιστικό κομμάτι, που περιλαμβάνει μια εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των υλικών που μελετήθηκαν. Για την εκτίμηση αυτή, χρησιμοποιείται η μεθοδολογία της ανάλυσης κύκλου ζωής και επιλέγονται προς μελέτη τα στάδια των Α' υλών, της σύνθεσης και της εφαρμογής των οργανικών επικαλύψεων. Το κομμάτι αυτό, δίνει το έναυσμα για μια πρώτη αξιολόγηση των επιπτώσεων των νανουλικών καθώς και των συνθέτων υλικών που περιέχουν νανοϋλικά, στο περιβάλλον και τον άνθρωπο.



## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Οργανικές Επικαλύψεις

#### **1.1. Βασικές Αρχές Οργανικών Επικαλύψεων**

Ως «επικάλυψη» ορίζεται το υλικό που εφαρμόζεται σε μια επιφάνεια, ενώ ο όρος «χρώμα» υποδηλώνει ένα υλικό με χαρακτηριστική απόχρωση (ISO 4618/1) [1]. Σύμφωνα με το παλαιό πρότυπο DIN 55 945 ή με το ευρωπαϊκό DIN EN 971-1 το οποίο είναι σε ισχύ από το 1996, ο σωστός ορισμός των οργανικών χρωμάτων που προσδίδουν προστασία στην επιφάνεια ενός υποστρώματος, είναι «υλικά επικάλυψης» [2]. Τα χρώματα ή οι επικαλύψεις (=επιστρώσεις) είναι υλικά υγρής, κολλώδους μορφής ή μορφής πούδρας, τα οποία εφαρμόζονται σε επιφάνειες με ποικιλία μεθόδων και εξοπλισμού, σε στρώματα με δεδομένο πάχος. Τα στρώματα αυτά προσκολλώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος [3].

Ο σχηματισμός του υμενίου μπορεί να συμβεί φυσικά ή χημικά. Ο φυσικός σχηματισμός υμένα από υγρές επικαλύψεις είναι γνωστός ως ξήρανση. Η ξήρανση συνδέεται με την εξάτμιση των οργανικών διαλυτών ή του νερού που εμπεριέχονται στην επικάλυψη. Ο φυσικός σχηματισμός υμένα είναι δυνατός μόνο εάν τα συστατικά της επικάλυψης που παραμένουν στο υπόστρωμα είναι στερεά και μη κολλώδη. Ο χημικός σχηματισμός υμένα είναι απαραίτητος εάν τα συστατικά επικάλυψης είναι υγρά, κολλώδη, ή σε μορφή πάστας. Σε αυτή την περίπτωση, η μετατροπή σε στερεό υμένα, λαμβάνει χώρα με χημική αντίδραση μεταξύ των συστατικών. Τα αντιδρώντα συστατικά μπορεί να είναι τα συστατικά της ίδιας της επικάλυψης, και η αντίδραση μπορεί να ξεκινήσει με επιβολή κάποιας ενέργειας (θερμότητα ή ακτινοβολία) αμέσως μετά την εφαρμογή της επικάλυψης. Μια ειδική περίπτωση χημικού σχηματισμού υμένα, είναι η οξείδωση των συστατικών της επικάλυψης από τον ατμοσφαιρικό αέρα (air drying). Ο φυσικός και χημικός σχηματισμός συχνά συνδυάζονται, π.χ. σε χρώματα οργανικών διαλυτών έψησης, στα οποία το πρώτο στάδιο είναι η εξάτμιση του διαλύτη, και το δεύτερο η σκλήρυνση κατά την έψηση (curing) [3].

Οι επικαλύψεις πρέπει να πληρούν πολλές απαιτήσεις. Αρχικά, οφείλουν να προστατεύουν το υπόστρωμα από τη διάβρωση, τις καιρικές συνθήκες και τις μηχανικές φθορές. Παράλληλα έχουν και διακοσμητικό ρόλο (επιστρώσεις αυτοκινήτων, οικιακές συσκευές, έπιπλα). Οι ιδιότητες των επικαλύψεων προσδιορίζονται από την ποιοτική και ποσοτική σύνθεσή τους, η κατάλληλη επιλογή των οποίων επιτρέπει τη συσχέτιση του ιξώδους, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της ξήρανσης με τις συνθήκες εφαρμογής. Επίσης, οι ιδιότητες του υμενίου της επικάλυψης (λάμψη, ελαστικότητα, αντοχή σε τριβή, σκληρότητα, πρόσφυση και δομή της επιφάνειας) καθορίζονται από τη σύσταση. Ωστόσο, η επιφάνεια του υποστρώματος (καθαρή από σκόνη και λίπη) είναι επίσης σημαντική [3].

Τα βασικά συστατικά των επικαλυπτικών είναι [4]:

1. Το συνδετικό υγρό (binder), συνήθως οργανικής προέλευσης, από το οποίο εξαρτώνται οι χημικές ιδιότητες του χρώματος.
2. Η αδιάλυτη χρωστική ουσία ως αιώρημα (pigment).
3. Τα διαλυτικά (thinners) για τον έλεγχο του ιξώδους.
4. Τα πρόσθετα, όπως π.χ. στεγνωτικά (driers).



**Εικόνα 1: Τυπική σύσταση επικαλυπτικών [2]**

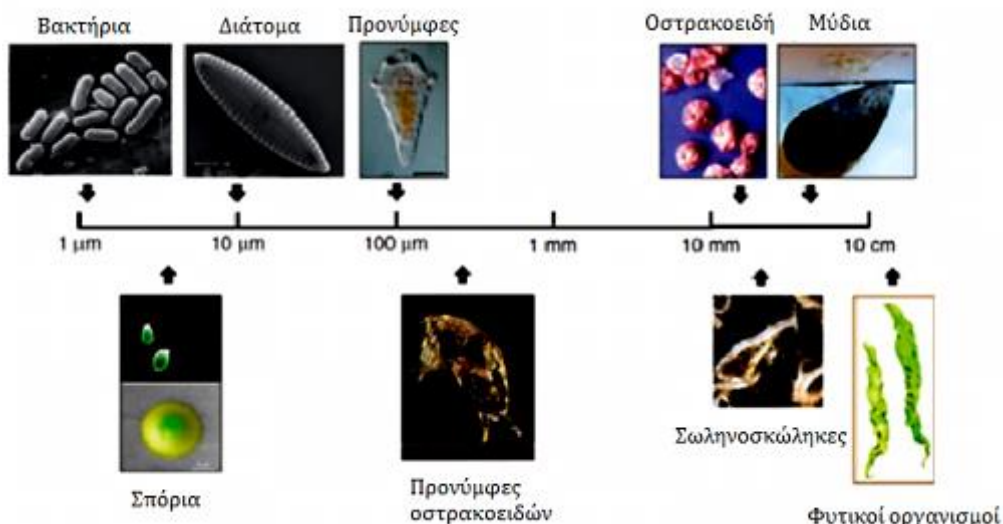
## 1.2. Πολυστρωματικά Συστήματα Αντιρρυπαντικής Προστασίας

Κατασκευές όπως τα ύφαλα των πλοίων και στατικές κατασκευές εντός θαλάσσης, που βρίσκονται κάτω από τη συνεχή επίθεση του θαλάσσιου περιβάλλοντος [5], καταπονούνται ιδιαίτερα και εμφανίζουν έντονα φαινόμενα διάβρωσης [6], ειδικότερα σε συνδυασμό με το πρόβλημα της θαλάσσιας ρύπανσης (βιοεπίστρωσης), το οποίο θα αναλυθεί εκτενέστερα στη συνέχεια. Κρίνεται επομένως απαραίτητο, να χρησιμοποιούνται πολυστρωματικά συστήματα βαφής, που να έχουν διττό ρόλο: αντιδιαβρωτική & αντιρρυπαντική προστασία [7].

Επιπλέον, επειδή οι επικαλύψεις είναι πορώδεις, η βέλτιστη προστασία του υποστρώματος δεν εξασφαλίζεται αποκλειστικά από ένα στρώμα επικάλυψης. Ένα ενιαίο στρώμα, σπάνια πληροί όλες τις προϋποθέσεις, όπως καλή πρόσφυση, προστασία από τη διάβρωση, ελαστικότητα, σκληρότητα, διακοσμητικό αποτέλεσμα, χρωματισμό και αντίσταση στις καιρικές συνθήκες και τις χημικές ουσίες. Επιστρώσεις με διαφορετικές συνθέσεις και λειτουργίες είναι συνεπώς απαραίτητες. Για παράδειγμα, τα αστάρια (primers) παρέχουν καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα και τη μέγιστη προστασία από τη διάβρωση, ενώ η σταθερότητα της απόχρωσης, η στιλπνότητα και η αντοχή στις καιρικές συνθήκες, παρέχεται από μια τελική επικάλυψη (topcoat), η οποία είναι ειδικά σχεδιασμένη για το σκοπό αυτό, χωρίς να έχει απαραίτητα καλή αντοχή στη διάβρωση. Οι ενδιάμεσες επικαλύψεις μεταξύ της τελικής στρώσης και του ασταριού, εφαρμόζονται επίσης αν απαιτείται καλύτερη ποιότητα, π.χ. στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας και της ναυπηγικής. Τα ενδιάμεσα στρώματα εξασφαλίζουν την πρόσφυση μεταξύ του ασταριού και της τελικής επικάλυψης, ενώ ταυτόχρονα εξομαλύνουν τις ανωμαλίες του υποστρώματος, βοηθώντας έμμεσα την καλή εφαρμογή της τελικής επικάλυψης [3].

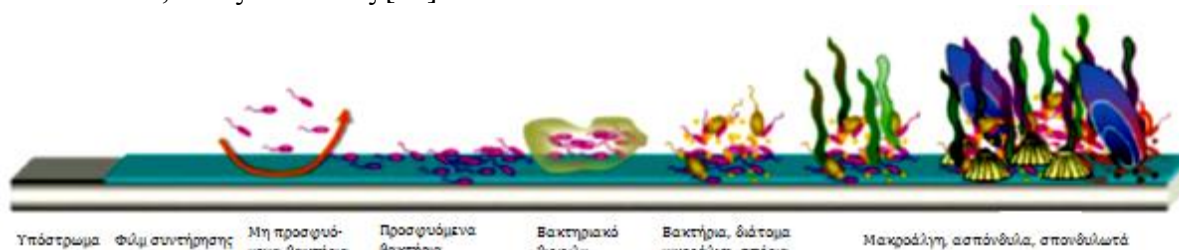
Χαρακτηριστικό παράδειγμα επομένως πολυστρωματικού συστήματος αποτελούν τα αντιρρυπαντικά συστήματα βαφής (antifouling). Η θαλάσσια ρύπανση (fouling) είναι ένα φαινόμενο που αφορά το σύνολο της ύλης, οργανικής και ανόργανης, η οποία με την πάροδο του χρόνου προσκολλάται στα ύφαλα του σκάφους, είτε αυτό κινείται είτε όχι [4]. Όταν μια καθαρή επιφάνεια βυθιστεί σε θαλασσινό νερό, αρχίζει να απορροφά αμέσως ένα μοριακό «συντηρητικό» φιλμ, που αποτελείται κυρίως από διαλυμένα οργανικά υλικά [8]. Η απορρόφηση αυτή πραγματοποιείται τα πρώτα μόλις λεπτά κατά τη βύθιση. Η διαδικασία του αποικισμού που θα ακολουθήσει, εξαρτάται από το σχετικό ρυθμό αποίκισης και την επιφανειακή εκμετάλλευση στα διάφορα στάδια ρύπανσης. Η θαλάσσια ρύπανση μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τα στάδια αποικισμού:

1. **Μικρορύπανση:** Είναι το ζελατινοειδές στρώμα, το οποίο δεν περιέχει ορατά στερεά και δημιουργεί μια λεπτή στρώση, ομοιόμορφου πάχους που αναφέρεται ως «γλίτσα». Μονοκύτταροι οργανισμοί όπως βακτήρια, διάτομα και πρωτόζωα, σχηματίζουν ένα σύνθετο βιοφίλμ κατά τη διάρκεια των πρώτων 24 ωρών της εμβάπτισης.
2. **Ήπια Μακρορύπανση:** Είναι στρώματα ημιστερεά ή στερεά, που δίνουν τραχιά επιφάνεια, η οποία αποτελείται από ζωικούς ή φυτικούς θαλάσσιους μικροοργανισμούς:
  - Φυτικοί οργανισμοί: Αναπτύσσονται κοντά στην ίσαλο ζώνη, γιατί χρειάζονται το ηλιακό φως, όπως άλγη (φύκη)
  - Ζωικοί οργανισμοί: Προσκολλώνται κυρίως στον πυθμένα, λόγω πληθώρας φυτικών οργανισμών στις πλευρές και είναι κυρίως ασπόνδυλα, όπως κοράλλια, σφουγγάρια, ανεμώνες, που προσκολλώνται μετά από 2 ή 3 εβδομάδες εμβάπτισης.
3. **Σκληρή μακρορύπανση:** Αφορά την προσκόλληση μυδιών, στρειδιών και πεταλίδων [9].



**Εικόνα 2: Χαρακτηριστικοί ρυπαντικοί οργανισμοί και κλίμακα μεγέθους αυτών [9]**

Ο αποικισμός της επιφάνειας ακολουθεί συνήθως ένα γραμμικό μοντέλο [5], κατά το οποίο, η δημιουργία του βακτηριακού βιοφίλμ, ακολουθείται εντός εβδομάδος από σπόρια μακροφυκών, μύκητες και πρωτόζωα και μέσα σε μερικές εβδομάδες από προνύμφες ασπόνδυλων, όπως πεταλίδες [10].



**Εικόνα 3: Διαδικασία αποικισμού των θαλάσσιων ρυπαντών [11]**

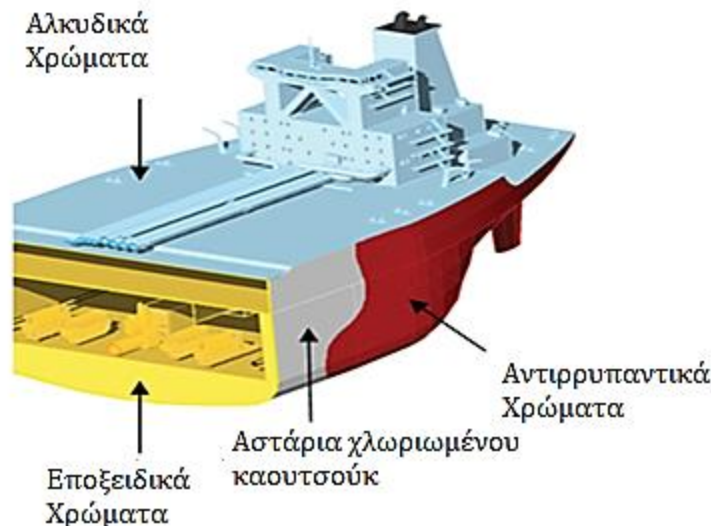
Το αποτέλεσμα της θαλάσσιας ρύπανσης είναι η δημιουργία τραχιάς επιφάνειας στα ύφαλα. Η αυξημένη ρύπανση μπορεί να προκαλέσει μεγάλη αύξηση της αντίστασης τριβής και ως συνέπεια, της κατανάλωσης καυσίμου. Η ανάπτυξη των οστράκων, μπορεί επίσης να καταστρέψει την προστατευτική επικάλυψη, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται και προβλήματα διάβρωσης. Η αύξηση της υποδύναμης προώθησης για την επίτευξη ορισμένης ταχύτητας, λόγω θαλάσσιας ρύπανσης μέσα σε ένα έτος, είναι της τάξης του 24%, που ισοδυναμεί με ελάττωση της ταχύτητας κατά 8% για σταθερή υποδύναμη [4].

Η εν χρήσει μέθοδος για την πρόληψη και καταπολέμηση της βιοεπίστρωσης είναι η βαφή των υφάλων του πλοίου με επικαλύψεις που περιέχουν κατάλληλα βιοκτόνα (δηλητήρια). Κάθε δηλητήριο καταπολεμά περιορισμένο αριθμό μικροοργανισμών και για να επιτευχθεί η εξόντωση μεγάλου φάσματος από αυτούς, απαιτείται συνδυασμός αυτών [4]. Ο ρόλος των επικαλύψεων αυτών παράλληλα, είναι να ελέγχουν και να περιορίζουν το ρυθμό της διάβρωσης. Αυτό επιτυγχάνεται με τη λειτουργία της επικάλυψης ως:

- 1) Φυσικό φράγμα μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη.
- 2) Μονωτικό υλικό υψηλής ανθεκτικότητας (ωμική αντίσταση), το οποίο μειώνει την ένταση του ρεύματος του ηλεκτρολυτικού κυκλώματος.
- 3) Ανασχετικό της περαιτέρω διαβρωτικής δράσης, μέσω των προϊόντων της αδιάλυτης χρωστικής ουσίας.
- 4) Καθοδική προστασία, σε περίπτωση που περιέχεται ψευδάργυρος [4].

Τα διαδοχικά στρώματα τα οποία χρησιμοποιούνται κατά τη βαφή των υφάλων ενός σκάφους, για την καταπολέμηση της βιοεπίστρωσης και την αντιμετώπιση της διάβωσης, είναι κατά σειρά τα εξής [4,12]:

- 1) **Εποξειδική Επικάλυψη:** Τοποθετείται για την προστασία των χαλυβδοελασμάτων από την οξείδωση κατά τη διάρκεια κατασκευής του σκάφους ή κατά την εκτεταμένη αντικατάσταση ελασμάτων από νέα, σε περίπτωση επισκευής.
- 2) **Αντιδιαβρωτική Επικάλυψη:** Συνήθως, είναι βάσης χλωριωμένου καουτσούκ και πλούσια σε ψευδάργυρο, με αποτέλεσμα να δίνει έξοχη αντιδιαβρωτική προστασία.
- 3) **Αντιρρυπαντική Επικάλυψη:** Προστατεύει από τη βιοεπίστρωση.



Εικόνα 4: Χρήση διαφορετικών επικαλύψεων για τη βαφή υφάλων [13]

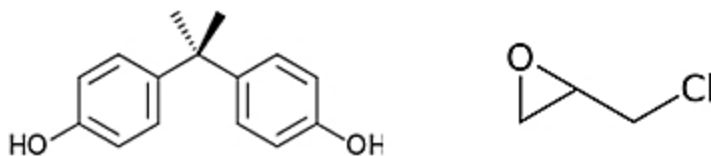
### 1.2.1. Εποξειδικές επικαλύψεις

Η ευρεία χρήση των εποξειδικών επικαλύψεων σε ειδικές περιπτώσεις, τόσο για εσωτερικούς χώρους (δεξαμενές), όσο και για εξωτερικά ελάσματα, σε περισσότερο του ενός στρώματα, οδηγεί σε συγκεκριμένες απαιτήσεις για την ποιότητά τους [4]:

- 1) Να μην επηρεάζεται η ποιότητα των ηλεκτροσυγκολλήσεων.
- 2) Ο χρόνος στεγνώματος να είναι σύντομος.
- 3) Να επιτυγχάνεται πρόληψη της διάβρωσης σε θαλάσσιο περιβάλλον.
- 4) Να μην εκλύονται τοξικά αέρια κατά τις εργασίες ηλεκτροσυγκόλλησης.
- 5) Να εμφανίζουν επαρκή αντοχή και συνεκτικότητα.
- 6) Να είναι εύκολη η αφαίρεση πριν την επόμενη στρώση χρωμάτων.
- 7) Να επιτρέπουν την εφαρμογή ευρέως φάσματος αντιδιαβρωτικών επιστρωμάτων.
- 8) Να μην επηρεάζονται από την καθοδική προστασία.
- 9) Να είναι οικονομικές.

Οι περισσότερες εποξειδικές επικαλύψεις κατασκευάζονται με βάση εποξειδικές ρητίνες που είναι συμπυκνωμένα προϊόντα δισφαινόλης Α και επιχλωρυδρίνης (βλ. Εικόνα 5). Σύμφωνα με την αναλογία της δισφαινόλης σε σχέση με την επιχλωρυδρίνη, λαμβάνονται ρητίνες με ποικίλο μήκος ανθρακικής αλυσίδας, οι οποίες διαφέρουν στο μοριακό βάρος, στο σημείο τήξης, στο ιξώδες, τη διαλυτότητά τους και στην ποσότητα εποξικών ομάδων και υδροξυλομάδων. Οι χαμηλού μοριακού βάρους ( $M_r \sim 360-500$ ) είναι υγρής μορφής, ενώ οι

μέσου μοριακού βάρους ( $M_r \sim 500-7000$ ) είναι στερεές σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτού του είδους οι εποξειδικές ρητίνες απαιτούν αντίδραση με σκληρυντή για να δημιουργήσουν λειτουργικές επικαλύψεις. Οι υψηλού μοριακού βάρους ρητίνες χρησιμοποιούνται ως φυσικά ξηρανόμενα μέσα, συνήθως σε αστάρια. Περιέχουν πολύ λίγες εποξικές ομάδες και κυριαρχούν οι υδροξυλομάδες, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με πολύ-ισοκυανικά ή σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αμινορητίνες ή φαινολικές ρητίνες ( $180-300^\circ\text{C}$ ) [3].



**Εικόνα 5: Μόριο δισφαινόλης A (αριστερά) και επιχλωρυδρίνης (δεξιά)**

Οι εποξειδικές ρητίνες δεν χρησιμοποιούνται μόνες τους αλλά απαιτούν αντίδραση με έναν σκληρυντή προκειμένου να επιτυγχαστεί η σκλήρυνσή τους. Μία ποικιλία σκληρυντών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σκλήρυνση, σε διάφορες θερμοκρασίες (Πίνακας 1). Τα υμένια που προκύπτουν μετά τη σκλήρυνση έχουν πολύ υψηλή πρόσφυση, ελαστικότητα, σκληρότητα, αντίσταση στην τριβή και στις χημικές ουσίες, καθώς επίσης και μεγάλη αντοχή στη διάβρωση.

Οι αλειφατικές πολυαμίνες προκαλούν σκλήρυνση των εποξειδικών ρητινών μέσω των εποξικών ομάδων που περιέχουν, σε θερμοκρασία δωματίου. Η περίσσεια αμίνης αντιδρά συνήθως με την εποξειδική ρητίνη, μέσω αντίδρασης προσθήκης προς τη δημιουργία πολυαμίνης. Οι αμίνες αντιδρούν με μονομερικά ή διμερικά λιπαρά οξέα προς τη δημιουργία πολυαμιδοαμίνων. Οι ρητίνες που παράγονται από την αντίδραση προσθήκης έχουν υψηλή αντοχή σε χημικές ουσίες, ενώ οι πολυαμιδοαμινικές ρητίνες παρουσιάζουν καλή πρόσφυση και ελαστικότητα. Οι κυκλοαλειφατικές πολυαμίνες είναι λιγότερο δραστικές από τις αλειφατικές και απαιτείται επιταχυντής για τη σκλήρυνσή τους σε θερμοκρασία δωματίου (π.χ. σαλικυλικό οξύ). Οι αρωματικές πολυαμίνες είναι ακόμα λιγότερο δραστικές από τις κυκλοαλειφατικές και απαιτούν επίσης επιταχυντές [14].

Οι ημιστερεές ή στερεές ρητίνες δισφαινόλης A ( $M_r 500-1500$ ) χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση οργανικών επικαλύψεων. Σε κάποιες περιπτώσεις αναμειγνύονται με εποξικές νοβολάκες για την αύξηση της πυκνότητας του δικτύου και ως συνέπεια τη μείωση προσρόφησης διαλύτη. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες σε συνδυασμό με αλκοόλες χρησιμοποιούνται κυρίως ως διαλύτες. Οι εποξειδικές ρητίνες δημιουργούν σταυροδεσμούς με τροποποιημένες αλειφατικές πολυαμίνες, ως προϊόντα προσθήκης είτε με απευθείας ανάμειξη είτε κατόπιν διάλυσής τους σε ξυλένιο ή βουτανόλη. Οι συνδυασμοί πολυαμίνης-εποξειδικής ρητίνης εμφανίζουν πολύ καλή σκληρότητα και καλή αντίσταση σε υδατικά αλκαλικά διαλύματα και οργανικούς διαλύτες. Στην πραγματικότητα, οι πολυαμιδοαμίνες είναι από τους σημαντικότερους σκληρυντές γι' αυτό το είδος εποξειδικών ρητινών, προσφέροντας στις επικαλύψεις μεγάλη ελαστικότητα και πολύ καλή πρόσφυση [3].

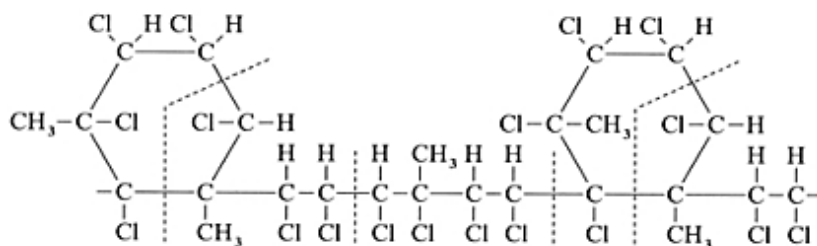
Τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται ως αστάρια σε μεταλλικά υποστρώματα. Ως τελικές επικαλύψεις, τα εποξειδικά χρώματα χρησιμοποιούνται αποκλειστικά σε εσωτερικούς χώρους, καθώς τείνουν να κιτρινίζουν, να χάνουν τη στιλπνότητά τους και να παρουσιάζουν το φαινόμενο της κιμωλίας κάτω από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και των καιρικών συνθηκών.

**Πίνακας 1: Κυριότεροι συνδυασμοί εποξειδικών ρητινών - σκληρυντών [3]**

Σκληρυντής	Μηχανισμός σκλήρυνσης	Τύπος ρητίνης	Mr	Χρήση
Αμίνες & Πολυαμιδοαμίνες	Μέσω εποξικής ομάδας	Υγρή	400	Συστήματα για υψηλή προστασία από τη διάβρωση
Πολυαμιδοαμίνες και αμινικά πρόσθετα		Στερεή	1000	Ναυτιλιακές και βιομηχανικές επικαλύψεις
Αμίνες πολυεστέρων		Στερεή	1000	Επικαλύψεις πούδρας
Φαινολικοί σκληρυντές		Στερεή	2000	Επικαλύψεις πούδρας
Αμινορητίνες	Μέσω υδροξυλομάδων	Στερεή	2000	Βιομηχανικές επικαλύψεις
Φαινολικές ρητίνες		Στερεή	4000	Επικαλύψεις δοχείων
Πολυανυδρίτες		Στερεή	4000	Επικαλύψεις για τσέρκια
Ιασοκυανικά		Στερεή	5000	Επικαλύψεις δύο συστατικών πολυουρεθάνης

### 1.2.2. Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις χλωριωμένου καουτσούκ

Το χλωριωμένου καουτσούκ, καθώς και συναφή χλωριωμένα πολυμερή σχηματίζουν επικαλύψεις μέσω φυσικής ξήρανσης. Η περιεκτικότητα σε χλώριο ξεπερνά το 64% w/w και τα μέσα μοριακά βάρη τέτοιων πολυμερών κυμαίνονται από 50000 έως 35000 (βλ. χημική δομή στην Εικόνα 6). Για την αποφυγή ψαθυρών επικαλύψεων, απαιτείται η προσθήκη πλαστικοποιητών ή άλλων ρητινών. Το συνδετικό μέσο αποτελείται από ~65% χλωριωμένο καουτσούκ (συνήθως χαμηλού ιξώδους) και ~35% πλαστικοποιητή. Χλωριωμένες παραφίνες χρησιμοποιούνται συνήθως ως πλαστικοποιητές. Ακόμα, ειδικοί μη υδρολύσιμοι πλαστικοποιητές μπορούν να προστεθούν εάν είναι αναγκαίο, εξασφαλίζοντας την αντίσταση στην υδρόλυση του συνδετικού υλικού (αντίσταση σε νερό, οξέα και αλκάλια). Μη υδρολύσιμες ρητίνες (π.χ. ρητίνες κουμαροϊνδενίου ή άλλων υδρογονανθράκων) προστίθενται συχνά ως πληρωτικά υλικά. Συμβατικές μεταλλικές χρωστικές όπως αλουμίνιο, συνθέτουν στεγανές επικαλύψεις, που εμποδίζουν τη διάχυση και εμφανίζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Σε αυτή την περίπτωση, απαιτείται σταθεροποίηση του χρώματος, για να αποφευχθεί η ζελατινοποίηση. Ως πληρωτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα τα αδρανή ορυκτά και αντίστοιχα, η επιλογή διαλυτών είναι απεριόριστη. Συνήθως, ως διαλύτης προτείνεται το ξυλένιο ή άλλα αλκυλβενζόλια [3,15-16].



**Εικόνα 6: Χημική δομή χλωριωμένου πολυ-ισοπρενίου [17]**



Λόγω της υψηλής αντίστασης στο νερό που επιδεικνύουν τα χρώματα χλωριωμένου καουτσούκ, χρησιμοποιούνται ως επικαλύψεις για χάλυβα και σκυρόδεμα σε υποθαλάσσια περιβάλλοντα. (π.χ. δεξαμενές αποθήκευσης νερού, κολυμβητήρια, αποχετευτικά συστήματα, λιμενικές εγκαταστάσεις και αποβάθρες). Αξιοποιούνται επίσης σε δεξαμενές και κατασκευαστικά μέρη ορυχείων, χημικών εργοστασίων, κλπ., τα οποία έρχονται σε επαφή με υδατικά διαλύματα ανόργανων χημικών ουσιών. Επιπλέον, στον κατασκευαστικό τομέα, οι επικαλύψεις για σκυρόδεμα απαιτούν χλωριωμένο καουτσούκ ως συνδετικό μέσο, λόγω της αλκαλικότητας της επιφάνειας του σκυροδέματος. Ο κύριος τομέας χρήσης των επικαλύψεων χλωριωμένου καουτσούκ είναι για υποθαλάσσιες επιστρώσεις πλοίων (π.χ. ύφαλα) λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, δηλαδή την υψηλή αντοχή στο νερό, την ταχεία ξήρανση (η οποία είναι ανεξάρτητη της εξωτερικής θερμοκρασίας), την καλή πρόσφυση με τα επιμέρους στρώματα, καθώς και την εύκολη επαναβαφή πάνω από προϋπάρχουσες επικαλύψεις [3].

### 1.2.3. Αντιρρυπαντικές επικαλύψεις

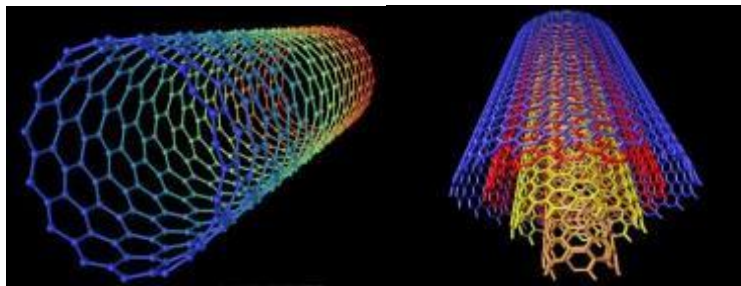
Οι αντιρρυπαντικές επικαλύψεις (ή υφαλοχρώματα στην περίπτωση που εφαρμόζονται για την αντιρρυπαντική προστασία των υφάλων πλοίων), περιέχουν και απελευθερώνουν στο νερό βιοκτόνες ουσίες, οι οποίες εμποδίζουν τους θαλάσσιους οργανισμούς να προσκολλώνται στην επιφάνεια. Οι αντιρρυπαντικές επικαλύψεις ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το συστατικό που αποτελεί τη μήτρα και τον μηχανισμό απελευθέρωσης της βιοκτόνου ουσίας στο περιβάλλον [18].

- **Συμβατικά υφαλοχρώματα (conventional antifouling paints):** Η βάση των υφαλοχρωμάτων αυτών είναι συνήθως μια υδατοδιαλυτή ρητίνη στην οποία διασπείρεται η τοξική ουσία. Εξαιτίας της μη χημικής σύζευξης τοξικής ουσίας και ρητίνης, η πρώτη διαφεύγει ελεύθερα στο περιβάλλον με ρυθμό απελευθέρωσης μειούμενο εκθετικά με το χρόνο. Αρχικά η συγκέντρωση της τοξικής ουσίας είναι πολύ μεγάλη, όμως σύντομα μειώνεται, ελαττώνοντας τη δραστηριότητα του υφαλοχρώματος. Η διάρκεια αποτελεσματικής δράσης αυτής της κατηγορίας υφαλοχρωμάτων είναι από 6 έως 12 μήνες.
- **Υφαλοχρώματα μακράς διάρκειας (long-life antifouling paints):** Η μήτρα του υφαλοχρωμάτων αυτών είναι αδιάλυτη στο νερό με αποτέλεσμα η τοξική ουσία να διαχέεται στη διεπιφάνεια χρώματος - νερού, μέσω διαύλων που δημιουργούνται στη μήτρα. Οι διάυλοι αυτοί δεν είναι σταθεροί αλλά μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού απελευθέρωσης του βιοκτόνου στο περιβάλλον. Η δραστηριότητα μετά την παρέλευση 18-24 μηνών, ουσιαστικά εγκλωβίζεται στη μήτρα του χρώματος με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστηριότητας του υφαλοχρώματος.
- **Συμπολυμερή αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα (Shelf-Polishing copolymer antifouling paints):** Στα υφαλοχρώματα αυτά, το βιοκτόνο προσδένεται χημικά στο πολυμερές υπόστρωμα. Το βιοκτόνο απελευθερώνεται στο περιβάλλον κατά την υδρόλυση του χημικού δεσμού βιοκτόνου-υποστρώματος. Έτσι, οι οργανισμοί εκτίθενται σε μια συνεχώς ανανεούμενη τοξική επιφάνεια, η οποία παρεμποδίζει την προσκόλλησή τους. Ο ρυθμός απελευθέρωσης του βιοκτόνου είναι σταθερός, η διάρκεια της αποτελεσματικής δράσης του υφαλοχρώματος είναι ανάλογη του πάχους του στρώματος του και συνήθως κυμαίνεται από 4 έως 5 έτη [18].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Νανοδομήνες Άνθρακα

### 2.1. Βασικές Αρχές Νανοδομήνων Άνθρακα

Οι νανοδομήνες άνθρακα (CNTs) αποτελούνται από γραφίτικα επίπεδα που έχουν περιστραφεί για να δημιουργήσουν κυλίνδρους των οποίων τα άκρα καλύπτονται από ημισφαιρικές δομές παρόμοιες με αυτές των φουλερενίων. Όπως και στον γραφίτη τα άτομα του άνθρακα είναι  $sp^2$  υβριδισμένα. Τα CNTs μπορούν να χωριστούν σε δύο βασικές κατηγορίες με βάση το πλήθος των τοιχωμάτων (φλοιών) που αποτελούνται. Έτσι έχουμε τους πολυφλοιικούς ή πολλαπλού τοιχώματος CNTs (multi – walled carbon nanotubes, MWCNT) οι οποίοι αποτελούνται από έναν κεντρικό σωλήνα, ο οποίος περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη, και τους μονοφλοιικούς ή απλού τοιχώματος CNTs (single – wall carbon nanotubes, SWCNT) στους οποίους υπάρχει μόνο ένας σωλήνας και καθόλου επιπλέον στρώματα γραφίτη.



Εικόνα 7: Αριστερά: Μονοφλοιικός νανοδομήνας [19], Δεξιά: Πολυφλοιικός νανοδομήνας [20]

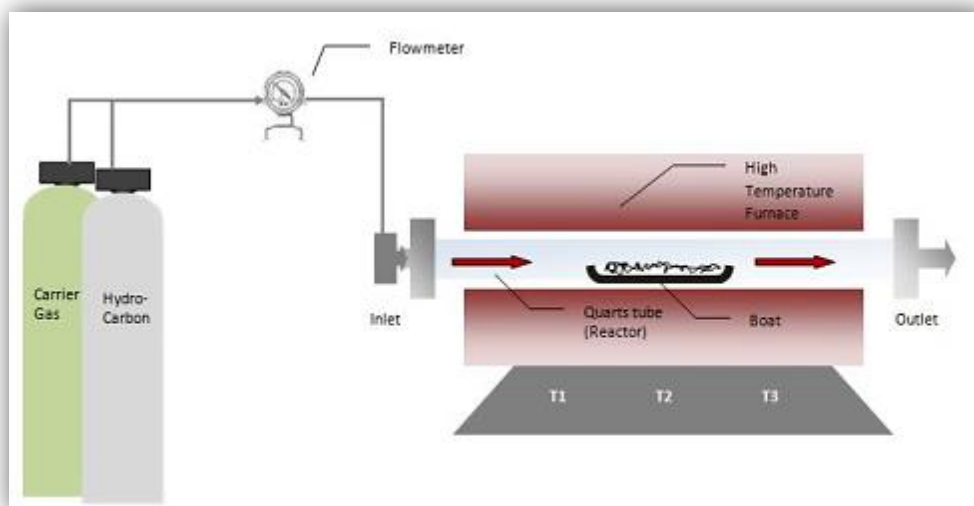
Οι νανοδομήνες άνθρακα μπορούν να παρασκευαστούν μέσω τεσσάρων κύριων τεχνικών [21]. Τα προϊόντα μπορεί να είναι πολυφλοιικοί νανοδομήνες ή μονοφλοιικοί, ανάλογα με τις παραμέτρους της μεθόδου. Η ύπραξη καταλύτη κρίνεται απαραίτητη για την παραγωγή των CNTs. Το μέγεθος μάλιστα των καταλυτικών σωματιδίων καθορίζει και τη διάμετρο του νανοδομήνα. Οι σημαντικότερες τεχνικές σύνθεσης νανοδομήνων άνθρακα είναι ακόλουθες [22]:

- Καταλυτική χημική εναπόθεση ατμού
- Εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης [23]
- Φωτοδιάσπαση γραφίτη με χρήση παλμικού laser [23]
- Μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (HiPCO) [24]

Από τις ανωτέρω τεχνικές, η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) παρουσιάζει πληθώρα πλεονεκτημάτων. Χαρακτηρίζεται κατ' αρχάς από χαμηλότερες θερμοκρασίες, της τάξης των 70-140K. Επιπλέον, ο έλεγχος της όλης διεργασίας και της δομής του τελικού προϊόντος είναι ευκολότερος. Μπορεί επομένως να χρησιμοποιηθεί για να δώσει δομές νανοδομήνων άνθρακα κατάλληλες για διάφορες χρήσεις σε αντίθεση με τις άλλες τεχνικές, που δίνουν υψηλά εμφωλιασμένες δομές, με αρκετές προσμίξεις [22].

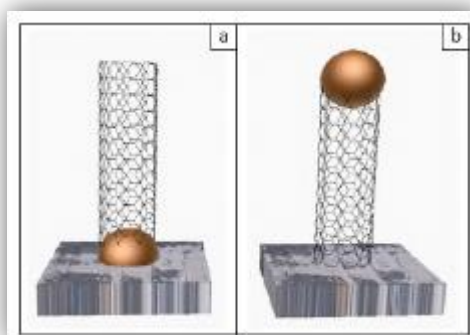
Στη χημική εναπόθεση ατμών, η αντιδρούσα ουσία μετατρέπεται σε αέρια μορφή με θέρμανση και είναι συνηθέστερα μεθάνιο ( $CH_4$ ), αιθυλένιο ( $CH_2=CH_2$ ) ή ακετυλένιο ( $CH\equiv CH$ ). Μπορεί επιπλέον να χρησιμοποιηθεί και μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ ). Ο χρόνος λειτουργίας της CVD μεθόδου μπορεί να διαρκέσει από μερικά λεπτά έως μερικές ώρες. Αντιθέτως, οι χρόνοι λειτουργίας των άλλων μεθόδων είναι της τάξης των  $\mu s$  –  $ms$ . Η CVD μπορεί να δώσει προσανατολισμένους νανοδομήνες άνθρακα (aligned) κάτω από κατάλληλες συνθήκες και με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών [22].





**Εικόνα 8: Διαγραμματική απεικόνιση διάταξης CVD (οριζόντια) [21,25]**

Η διάταξη CVD μπορεί να είναι οριζόντια είτε κατακόρυφη, με στηριζόμενο και μη καταλύτη. Στην περίπτωση που ο καταλύτης είναι στηριζόμενος, υπάρχουν δυο μηχανισμοί ανάπτυξης νανοσωλήνων. Σύμφωνα με τον πρώτο, το καταλυτικό σωματίδιο απομακρύνεται από το υπόστρωμα, καθώς ο νανοσωλήνας σχηματίζεται σταδιακά μεταξύ αυτού και του υποστρώματος (tip growth). Σύμφωνα με το δεύτερο, το καταλυτικό σωματίδιο παραμένει επί του επιστρώματος και ο νανοσωλήνας αναπτύσσεται, καθώς προστίθενται συνεχώς άτομα άνθρακα στη βάση του (root growth). Ένας από τους πιο αποδεκτούς μηχανισμούς που έχουν προταθεί, αναφέρει ότι ο αέριος υδρογονάνθρακας διασπάται στην επιφάνεια του μεταλλικού καταλύτη, παράγοντας υδρογόνο και άνθρακα. Ο παραγόμενος άνθρακας διαχέεται μέσα στο καταλυτικό σωματίδιο μέχρι την πίσω όψη του. Επειδή η αντίδραση διάσπασης είναι εξώθερμη, μια βαθμίδα θερμοκρασίας δημιουργείται, η οποία οδηγεί τον άνθρακα στη ψυχρότερη πλευρά, ενώ η μπροστινή πλευρά του καταλυτικού σωματιδίου παραμένει ενεργή. Το μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου καθορίζει και τη διάμετρο του νανοσωλήνα [22].



**Εικόνα 9: α) Ανάπτυξη βάσης, β) Κατακόρυφη ανάπτυξη [26]**

Οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται ως ένα μοναδικό υλικό λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους. Η αντοχή τους είναι 100 φορές μεγαλύτερη από του χάλυβα, η θερμική αγωγιμότητα τους καλύτερη από του διαμαντιού και η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα ισάξια του χαλκού, μεταφέροντας παράλληλα περισσότερο ρεύμα. Πολύ σημαντικές όμως είναι και οι θερμικές και οπτικές ιδιότητές τους.

- **Ηλεκτρικές:** Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να συμπεριφέρονται είτε ως μέταλλα, είτε ως ημιαγωγοί. Ειδικά στην περίπτωση των μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα η μεταλλική ή όχι συμπεριφορά τους εξαρτάται από την χειρομορφία τους. Στην περίπτωση των ιδανικών μεταλλικών μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα, ο σωλήνας λειτουργεί ως βαλλιστικός αγωγός με κβαντική συμπεριφορά αναγκάζοντας τη ροή των ηλεκτρονίων να γίνεται μόνο σε αυτή τη κατεύθυνση χωρίς να παρατηρείται σκέδαση ηλεκτρονίων [27]. Η βαλλιστική τους συμπεριφορά είναι και αυτή που επιτρέπει σε μεγάλα ποσά ρεύματος να περνούν μέσα από τον σωλήνα χωρίς να τον θερμαίνουν υπερβολικά, οδηγώντας στην εξάχνωσή του, όπως θα συνέβαινε σε άλλα υλικά [28].
- **Μηχανικές:** Οι νανοσωλήνες άνθρακα χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή αντοχή χάρη στους  $sp^2$  δεσμούς C – C που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων. Πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα έχουν δείξει ένα μέτρο ελαστικότητας μεγαλύτερο από 1 TPa. Επιπρόσθετα οι νανοσωλήνες άνθρακα έχει βρεθεί πως είναι πολύ εύκαμπτοι. Μπορούν να επιμηκυνθούν, να διπλώσουν, να γίνουν επίπεδοι ή ακόμα και να δημιουργήσουν κύκλους πριν σπάσουν, σε αντίθεση με τις ίνες άνθρακα, οι οποίες σπάνε πολύ εύκολα [28].

Πίνακας 2: Μηχανικές ιδιότητες CNTs συγκρινόμενες με άλλα υλικά [29]

Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας Young (GPa)	Τάση Εφέλκυσμού (GPa)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Επιμήκυνση πριν την θραύση (%)
SWNT	1054	150	1.4	
Armchair SWNT	940 <sup>o</sup>	126.2 <sup>o</sup>		23.1
Zigzag SWNT	940 <sup>o</sup>	94.5 <sup>o</sup>		15.6-17.5
Chiral SWNT	920			
MWNT	1200	150	2.6	
Diamond	600	130	3.5	
Steel	208	0.4	7.8	15-50
Epoxy	3.5	0.005	1.25	
Wood	16	0.008	0.6	

- **Θερμικές:** Η θερμική αγωγιμότητα που μετράται κατά την αξονική κατεύθυνση των νανοσωλήνων άνθρακα (2980W/(m K)) είναι πολύ υψηλότερη από την αντίστοιχη σε κάθετη διεύθυνση [30]. Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες τύπου armchair εμφανίζουν ακόμη μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα, της τάξης των 6000W/(m K) σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία είναι έντονα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία [31].
- **Οπτικές:** Ένα ακόμα από τα χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα είναι ότι μπορούν να απορροφούν ή να σκεδάζουν το φως, αλλά και να φθορίζουν, ανάλογα με την διάμετρο και την χειρομορφία τους και αντίστροφα. Επιπρόσθετα έχει αναφερθεί πως και το μήκος του νανοσωλήνα επηρεάζει τις οπτικές του ιδιότητες και μάλιστα η αύξησή του εμπλουτίζει την ικανότητά του να απορροφά το φως, αλλά και να φθορίζει στο κοντινό – υπέρυθρο φάσμα.

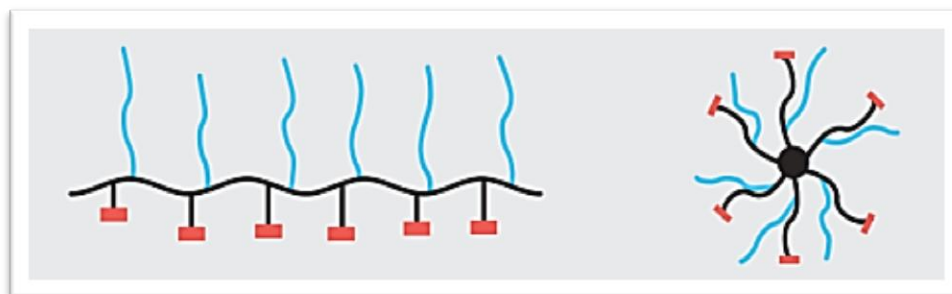
## 2.2. Διασπορά Νανοςωλήνων Άνθρακα σε Διαλύτες και Πολυμερή

Λόγω της μοναδικής τους δομής τα CNTs ενσωματώνονται σε πολυμερή με σκοπό την ενίσχυση κυρίως των μηχανικών, αλλά και άλλων ιδιοτήτων. Προκειμένου να επιτευχθεί η ενσωμάτωση στην πολυμερική μήτρα, τα CNTs συνήθως διασπείρονται αρχικά σε έναν κατάλληλο διαλύτη και η διασπορά αναμειγνύεται στη συνέχεια μηχανικά με το πολυμερές. Η βελτίωση της διασποράς τους είναι πράγματι μια πρόκληση ώστε να αξιοποιηθούν στο έπακρον οι ιδιότητές τους και να δεχτούν το φορτίο που υποβάλλεται στο υλικό [32], υπερπηδώντας θερμοδυναμικά εμπόδια, μιας και τα CNTs λόγω των ισχυρών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και των νανοδιαστάσεών τους, αναπόφευκτα προκαλούν συσσωματώματα, που εμποδίζουν την αλληλεπίδραση της πολυμερικής μήτρας με τα ίδια τα CNTs [33]. Οι κύριοι παράμετροι που επιδρούν στην ικανότητα διασποράς των CNTs είναι το μήκος τους, η καθαρότητά τους, η ενεργότητα της επιφάνειάς τους, καθώς επίσης και το ιξώδες του μέσου στο οποίο διασπείρονται [34,35].

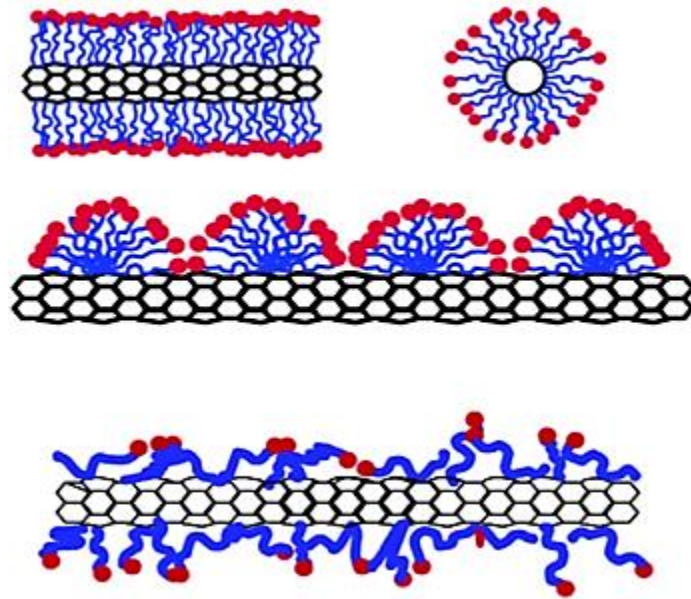
Προκειμένου να ξεπεραστούν τα προβλήματα αυτο-συσσωμάτωσης, η χημική τροποποίηση της επιφάνειάς τους ή η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών έχουν βρεθεί να είναι αποτελεσματικές μέθοδοι για τη βελτίωση της διαβρεξιμότητας τους και της πρόσφυσής τους με τις πολυμερικές μήτρες [36,37].

Υπάρχουν πολλές τεχνικές ενεργοποίησης της επιφάνειας των νανοςωλήνων με την προσθήκη δραστικών χημικών ουσιών. Η συνηθέστερη μέθοδος είναι η οξείδωση του νανοςωλήνα με ένα ισχυρό οξύ όπως το νιτρικό ( $\text{HNO}_3$ ) ή το θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Με αυτό τον τρόπο αποφολλιδώνονται τα άκρα των νανοςωλήνων και προσαρμίζονται σε αυτά ομάδες καρβοξυλικού οξέος. Αυτές οι ομάδες κάνουν τους νανοςωλήνες διαλυτούς στο νερό, την ακετόνη και τα πολυμερικά διαλύματα ενώ παράλληλα, τους εμποδίζουν να δημιουργήσουν συσσωματώματα λόγω της ύπαρξης του αρνητικού φορτίου στα άκρα, που αντισταθμίζει τις ελκτικές δυνάμεις van der Waals [38].

Οι επιφανειοδραστικές ενώσεις (surfactants) λειτουργούν ως σύνδεσμοι μεταξύ των νανοςωλήνων και του πολυμερούς, όταν οι νανοςωλήνες δεν είναι συμβατοί με το πολυμερές. Το πλεονέκτημα της χρήσης επιφανειοδραστικών ενώσεων είναι ότι διευκολύνουν πολύ τη διασπορά των CNTs στο πολυμερές [39], αν και αυτή η διασπορά είναι πολλές φορές αρκετά ασταθής. Όταν χρησιμοποιούνται τασιενεργές ουσίες για διασπορές CNTs, τα επιφανειοδραστικά μόρια λειτουργούν μέσω προσρόφησης στη διεπιφάνεια και αυτο-συσσώρευσης σε υπερμοριακές δομές, οι οποίες βοηθούν στη σταθερότητα της διασποράς των CNTs, δημιουργώντας ένα κολλοειδές αιώρημα. Κουλομπικές ή υδροφοβικές έλξεις διαδραματίζουν καίριο ρόλο στην επίτευξη σταθερών κολλοειδών συστημάτων σε ιοντικά ή μη ιοντικά τασιενεργά, αντίστοιχα [40-42].



Εικόνα 10: Χημική δομή επιφανειοδραστικών μορίων [43]



**Εικόνα 11: Μηχανισμοί περιέλιξης επιφανειοδραστικών μορίων γύρω από τα CNTs για αύξηση της ικανότητας διασποράς τους [36,40]**

Εκτός από τις επιφανειοδραστικές ουσίες, πολυμερικά μακρομόρια χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση των κολλοειδών συστημάτων. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται τόσο ομοιοπολικές όσο και μη ομοιοπολικές τροποποιήσεις. Στη μη-ομοιοπολική τροποποίηση, περιτυλίγονται γύρω από τα CNTs πολυμερικά μόρια χρησιμοποιώντας τη διεπιφανειακή δραστηριότητα των CNTs, χωρίς αυτά να υπόκεινται σε φθορά. Διάφορα υδρόφιλα μη φορτισμένα πολυμερή έχουν δοκιμαστεί, συμπεριλαμβανομένων των: πολυ-(βινυλοπυρρολιδόνη) [44], πολυ-(βινυλική αλκοόλη) [45] και πολυ-(οξείδιο του αιθυλενίου) [46]. Στην ομοιοπολική τροποποίηση αντιθέτως, η επιφάνεια των CNTs μπορεί να τροποποιηθεί από διάφορες πολυμερικές αλυσίδες και να αποκτήσει μόνιμη στερική σταθεροποίηση, μέσω grafting-from και grafting-onto τεχνικών [47]. Οι επεξεργασμένοι νανοσωλήνες εμφανίζουν μια αποφολιωμένη επιφάνεια είτε στην περίπτωση των επιφανειοδραστικών ουσιών είτε στην περίπτωση των περιτυλιγμένων πολυμερών [38].

Φυσικές και χημικές τεχνικές έχουν καθιερωθεί για την επίτευξη της διασποράς CNTs στα πολυμερή. Οι φυσικές τεχνικές διασποράς διακρίνονται ανάλογα με το ιξώδες του πολυμερικού διαλύματος ή τήγματος στα οποία θα πραγματοποιηθεί η διασπορά των νανοσωλήνων. Για διαλύματα ή τήγματα με υψηλό ιξώδες η διασπορά επιτυγχάνεται με μηχανική ανάδευση. Για διαλύματα ή τήγματα χαμηλού ιξώδους η διασπορά των νανοσωλήνων μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση υπερήχων. Βέβαια, οι μέθοδοι αυτές, μπορούν να οδηγήσουν πολλές φορές σε θραύση των CNTs και μείωση του μήκους τους άρα και της αναλογίας νανοδιαστάσεων τους [48]. Λόγω του ότι η επιφάνεια των νανοσωλήνων είναι υδρόφοβη και αδρανής σε σχέση με το πολυμερές, οι φυσικές τεχνικές διασποράς συχνά δεν είναι τόσο αποτελεσματικές. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται οι χημικές τεχνικές διασποράς.

Πληθώρα μελετών έχουν διεξαχθεί με στόχο να επιτευχθούν σταθερές και ομογενείς διασπορές CNTs σε διαφορετικούς διαλύτες. Οι περισσότερες από αυτές χρησιμοποιούν τη μηχανική ανάδευση και τους υπέρηχους ως μεθόδους διασποράς. Η χημική τροποποίηση της επιφάνειας φαίνεται να βελτιώνει την ικανότητα διασποράς στους διαλύτες, ενώ επιτρέπει επίσης τη σταθερότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η κατάλληλη χημική τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων εξαρτάται από τη φύση του συστήματος διαλύτη / πολυμερικής μήτρας. Στον ακόλουθο πίνακα συνοψίζονται βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν τις μεθόδους διασποράς CNTs σε διαφορετικούς διαλύτες και πολυμερικές μήτρες.

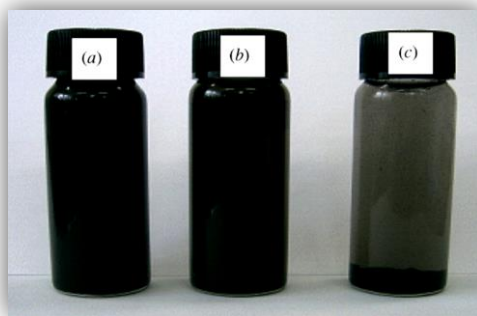
**Πίνακας 3: Βιβλιογραφική ανασκόπηση διασπορών CNTs σε διαλύτες και πολυμερικές μήτρες**

CNTs	Διαλύτης / Μήτρα	Μέθοδος	Αποτέλεσμα	Αναφορά
0.1 % MWCNTs	Τολουένιο	Λουτρό υπερήχων 55kHz 5-25 min	Μείωση μήκους	Hilding <i>et al.</i> (2003) [37]
MWCNTs Διαμέτρου 5-20 nm Μήκους 10μm	p-Ξυλένιο	Λουτρό υπερήχων 50kHz 2h	Μειωμένη διασπορά	Li <i>et al.</i> (2006) [49]
Τροποποιημένοι MWNTs με οκταδεκυλ-αμίδιο	Τολουένιο	Τροποποιημένη μέθοδος Haddon's	Καλή διασπορά	Qin <i>et al.</i> (2003) [50]
Επεξεργασμένοι CNTs Διαμέτρου 15nm	Ξυλένιο	Μαγνητική ανάδευση για 2h & υπέρηχοι για άλλες 2h	Ικανοποιητική διασπορά	Ruan <i>et al.</i> (2003) [51]
CNT-COO <sup>-</sup>	Πολικοί διαλύτες	Horn υπερήχων	Βελτιωμένη διασπορά	Lee <i>et al.</i> (2007) [38]
2.5 % MWCNTs Διαμέτρου 10 nm, Μήκους 0.1–1.0 μm	PDMS	Μηχανική ανάδευση στα 1200 rpm για 150 min.	Συσσωματώματα ~350μm	Beigbeder <i>et al.</i> (2010) [52]

Όταν τα CNTs είναι ομοιόμορφα διασκορπισμένα σε διαλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα για τη σύνθεση μιας αγώγιμης επίστρωσης, για μια περαιτέρω sol-sol διαδικασία και για απευθείας κατασκευή νανοσυνθέτων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα των συνθέτων υλικών με CNTs που παρασκευάζονται με βοηθητικά μέσα διασποράς, γίνεται εξαιρετικά χαμηλότερη, κατά πέντε τάξεις μεγέθους [53]. Η μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας προέρχεται από τις ακαθαρσίες, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται τα μέσα διασποράς, αν και προστίθενται σκόπιμα για να ληφθεί η αποφολιωμένη μορφή των CNTs [38].

Η αξιολόγηση της διασποράς των CNTs σε υγρά είναι αρκετά δύσκολη λόγω της μαύρης απόχρωσης που επικρατεί ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη και εύχρηστη τεχνική είναι να η παρατήρηση με το μάτι ή η απαθανάτιση της διασποράς με ψηφιακή κάμερα με το πέρασμα του χρόνου. Ωστόσο, πολλές φορές χρειάζεται πολύ καιρό, ακόμη και μήνες για τη διεξαγωγή κάποιου συμπεράσματος, ενώ δεν είναι δυνατή η άντληση ποιοτικών ή ποσοτικών δεδομένων κατά τη διάρκεια της καθίζησης [38].

Οι Lee *et al.* [38] επίσης κατάφεραν να συνθέσουν μια σταθερή υδατική διασπορά των CNTs χωρίς κανένα βοηθητικό μέσο διασποράς, και μόνο μέσω τροποποίησης των MWCNTs με ομάδες καρβοξυλικού οξέος (-COOH) ή καρβοξυλικού ανιόντος (-COO<sup>-</sup>) με μια καθιερωμένη αντίδραση χημικής οξείδωσης [54] κατόπιν κατεργασίας με υδατικό διάλυμα NaOH. Τα CNTs με το καρβοξυλικό οξύ και το καρβοξυλικό ανιόν διεσπάρησαν σε διάφορους υδρόφοβους και υδρόφιλους διαλύτες. Η σταθερότητα της διασποράς των CNTs αναλύθηκε ποιοτικά με τη χρήση μιας τεχνικής πολλαπλής σκέδασης φωτός, η οποία επιτρέπει τη διερεύνηση της κolloειδούς σταθερότητας μιας διασποράς CNTs σε μια ημέρα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 12.



Εικόνα 12: Διασπορά CNTs 0.01% w/w σε νερό. (a) CNTs-COOH (b) CNTs-COO<sup>-</sup> (c) CNTs [38]

### 2.3. Εφαρμογή Νανοδομημένων Άνθρακα σε Επικαλύψεις

Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές των νανοδομημένων πολυμερών με CNTs είναι να λειτουργούν ως επικαλύψεις σε επιφάνειες. Επειδή τα CNTs έχουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, τα πολυμερικά νανοδομημένα τους μπορούν να λειτουργήσουν σαν προστατευτικές επικαλύψεις. Συνήθως, τα CNTs χρησιμοποιούνται ως μέσο ενίσχυσης εποξειδικών ρητινών [55]. Βρίσκουν έτσι εφαρμογή στην αεροναυπηγική, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στη ναυτιλία, στις μεταλλικές κατασκευές και στη μικροηλεκτρονική. Ακολουθούν ορισμένες από τις εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας των CNTs σε επικαλύψεις, που βρίσκουν χρήση στην αεροναυπηγική, στις μεταλλικές κατασκευές και τέλος, τη ναυτιλία, που είναι και ο κύριος τομέας εφαρμογής των υλικών που αναλύονται στην παρούσα εργασία.

#### 2.3.1. Αεροναυπηγική – Αλεξικέραυνες επικαλύψεις

Η χαμηλή αγωγιμότητα των σύνθετων υλικών που χρησιμοποιούνται σε αεροσκάφη, ανεμογεννήτριες, κλπ., μπορεί να οδηγήσει σε βλάβες από κεραυνούς, ενώ η χρήση συμβατικών επικαλύψεων μπορεί να επιδεινώσει το πρόβλημα αυτό. Τα CNTs προσφέρουν τη δυνατότητα παραγωγής επικαλύψεων με ειδικές ηλεκτρικές ιδιότητες, κατάλληλων για την αντιμετώπιση του συγκεκριμένου προβλήματος. Τα CNTs έχουν υψηλότερη μηχανική αντοχή από το ατσάλι και μεγαλύτερη αγωγιμότητα από το χαλκό. Όταν ενσωματώνονται σε άλλα υλικά μπορούν να συμβάλουν σημαντικά στη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Η τροποποίηση των επικαλύψεων με CNTs συμβάλει στη βελτίωση των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων, επιτρέποντας την αλεξικέραυνη προστασία στα σύνθετα υλικά που χρησιμοποιούνται σε τομείς όπως η αεροναυπηγική και τα ενεργειακά συστήματα (π.χ. ανεμογεννήτριες). Επίσης, μελέτες βρίσκονται σε εξέλιξη σχετικά με τη χρήση αγωγικών χρωμάτων και επικαλύψεων για την εξισορρόπηση ηλεκτρικού δυναμικού σε ηλεκτρολογικές εγκαταστάσεις.

Για την αλεξικέραυνη προστασία, έχει τροποποιηθεί από τους Seidel *et al.* ένα σύστημα βαφής που περιλαμβάνει ένα αστάρι εποξικής βάσης και ως τελική επικάλυψη, μια πολυουρεθάνη δύο συστατικών. Η πρόκληση και σε αυτή την περίπτωση είναι να βρεθεί μια καλή, σταθερή διασπορά των CNTs σε μια φάση (ομοιόμορφη κατανομή σε ένα υγρό όπως το νερό), η οποία να μπορεί να αναμιχθεί με τα συστατικά της βαφής. Προκειμένου να είναι εφικτό αυτό, απαιτείται τροποποίηση της επιφάνειας των CNTs, με μέσα διασποράς, επιφανειοδραστικές ουσίες ή λειτουργοποίηση με ομοιοπολικά συνδεδεμένες ομάδες. Η διασπορά των CNTs σε εποξειδικές ρητίνες είναι το σημείο εστίασης και σε αυτή την περίπτωση [56].



### 2.3.2. Μεταλλικές κατασκευές - Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις

Η ενσωμάτωση των CNTs σε αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις για μέταλλα ενισχύει την ακαμψία και την αντοχή της επικάλυψης, ενώ παρέχει μια ηλεκτρική οδό για καθοδική προστασία [57], βελτιώνοντας τις ηλεκτρικές ιδιότητες του συνθέτου υλικού [58]. Διάφορες μελέτες περιλαμβάνουν την κατασκευή δομών από τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα, που έχουν τη μορφή διόδων και τρανζίστορ. Η ιδιότητα των CNTs που βρίσκει χρήση στη συγκεκριμένη εφαρμογή είναι η χημική αδράνειά τους. Διαδοχικά στρώματα τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα έχουν εφαρμοστεί σε χαλύβδινα υποστρώματα, δημιουργώντας επαφές p-n και εμποδίζοντας κατ' αυτό τον τρόπο την εξέλιξη της διαβρωτικής διαδικασίας. Επίσης, τα στρώματα από τα τροποποιημένα CNTs μπορούν να εφαρμοστούν με τη μέθοδο της εμβάπτισης, δημιουργώντας επαφές pnp ή npn. Τέλος, μια τροποποίηση που μπορεί να δημιουργήσει n-τύπου ημιαγωγούς είναι η προσθήκη μονόκλωνου δεοξυριβονουκλεϊκού οξέος [59].

Επιπλέον οι Wei *et al.* συνέθεσαν αγώγιμες νανოსύνθετες επιστρώσεις πολυουρεθάνης με MWCNTs, με τη χρήση ενός *in situ* επιφανειακά επαγόμενου πολυμερισμού για την πρόληψη της διάβρωσης στον ανοξειδωτο χάλυβα (SS). Οι νανοςύνθετες επικαλύψεις παρουσίασαν μια καλή απόκριση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα κατά τη διάρκεια της κυκλικής δοκιμής εφελκυσμού. Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες αυτών εκτιμήθηκαν σε 3.0% κ.β. υδατικό διάλυμα NaCl με την παρακολούθηση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (EOCP) και της αντίστασης πόλωσης (Tafel). Χρησιμοποιήθηκε επίσης και η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS). Οι νανοςύνθετες επικαλύψεις εμφάνισαν καλή χημική σταθερότητα στη μακροχρόνια βύθιση σε διαβρωτικό περιβάλλον. Η αντιδιαβρωτική προστασία άγγιξε το 97.70%. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι επικαλύψεις με μήτρα πολυουρεθάνης σε συνδυασμό με καλά διεσπαρμένα MWCNT παρέχουν ένα σημαντικό φυσικό φράγμα ενάντια στην επίθεση διαβρωτικών ιόντων στο SS, παρέχοντας παράλληλα ένα κανάλι αγωγιμότητας [60].

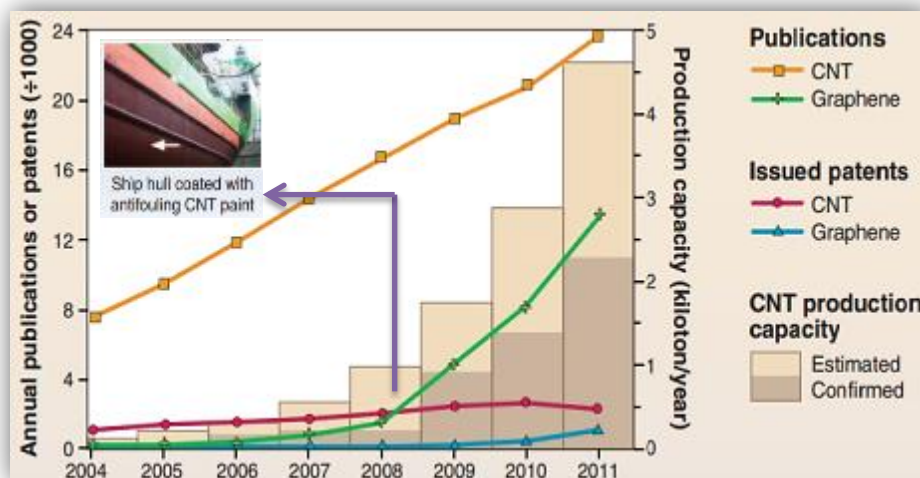
### 2.3.3. Ναυτιλία – Αντιρρυπαντικές επικαλύψεις

Οι τρέχουσες τεχνολογίες αντιρρυπαντικής προστασίας χρησιμοποιούν δύο βασικές στρατηγικές για επιστρώσεις χωρίς βιοκτόνα ως μια πιθανή εναλλακτική λύση για την αντικατάσταση των χρωμάτων που περιέχουν βιοκτόνα και επιβαρύνουν το περιβάλλον [57]: αντιρρυπαντικές επικαλύψεις (antifouling coatings - αποτρέπουν την αρχική προσκόλληση) και επικαλύψεις αποδέσμευσης θαλάσσιων ρύπων (fouling release coatings – μειώνουν την πρόσφυση των οργανισμών ώστε να μπορούν να αφαιρεθούν εύκολα). Και οι δύο στρατηγικές, αφήνουν τους οργανισμούς ανέπαφους, χωρίς να απελευθερώνουν τοξικές χημικές ουσίες στο θαλάσσιο περιβάλλον [61].

Τα συστήματα αποδέσμευσης είναι κατασκευασμένα συνήθως από πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) [62]. Το ελαστομερές αυτό, ως μη πολικό και με πολύ χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, καθίσταται ιδανικό για επικαλύψεις αποδέσμευσης. Ωστόσο, η χαμηλή πρόσφυση στο υπόστρωμα και οι ασθενείς μηχανικές ιδιότητές του, περιορίζουν την αποτελεσματικότητα της επικάλυψης. Τα CNTs φαίνεται να είναι υποσχόμενα υλικά ενίσχυσης για αυτού του είδους τις επικαλύψεις [57,61,63]. Το 2008 οι Beigbeder *et al* [64,65] απέδειξαν ότι οι μηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων έμειναν αμετάβλητες με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων MWCNTs, σε αντίθεση με τις επιφανειακές ιδιότητες, οι οποίες τροποποιήθηκαν ειδικότερα κατά την επαφή των επικαλύψεων με το νερό. Τα σύνθετα αυτά υλικά έχουν ως στόχο επομένως τη δημιουργία μιας υπερυδρόφοβης επιφάνειας με ιδιότητες αποδέσμευσης [66]. Η αντιρρυπαντική προστασία που προσφέρεται, έγκειται στη νανοδομημένη επιφάνεια που επιτυγχάνεται στην τελική επικάλυψη και όχι απαραίτητα στην

τοξικότητα του ίδιου του υλικού. Η μοναδική νανοδομημένη επιφάνεια, εμποδίζει τους συνήθεις βιοεπιστρωτικούς θαλάσσιους οργανισμούς να επικάθονται και να προσκολλώνται ισχυρά στην επιφάνεια. Οι επιτυγχανόμενες επικαλύψεις παρουσιάζουν ιδιαίτερες ιδιότητες διαβροχής, με γωνίες επαφής άνω των 110°, που οφείλονται στην αναδιοργάνωση της επιφάνειας, που σχετίζεται με τη μείωση της κινητικότητας των αλυσίδων του πολυμερούς [62,66]. Έτσι, όταν το πλοίο ξεπεράσει την ταχύτητα των 4 κόμβων, είναι εφικτή η απομάκρυνση των οστρακοειδών, λόγω της ροής του νερού. Παράλληλα, διευκολύνεται και η διαδικασία καθαρισμού των υφάλων κατά τους δεξαμενισμούς. Από τους Beigbeder *et al.* βρέθηκε επίσης ότι με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων MWCNTs επιτυγχάνεται βελτίωση στην αποδέσμευση των οργανισμών *Ulva sporelings*. Συγκεκριμένα, καταγράφηκε σημαντική μείωση της πρόσφυσης ενήλικων οστρακοειδών για περιεκτικότητα 0.05% w/w MWCNTs, και βελτίωση των ιδιοτήτων αποδέσμευσης. Ακόμα, οι Irani *et al.* επιδίωξαν τη φθορίωση MWCNTs για την αύξηση της αντιρρυπαντικής τους δράσης σε περιεκτικότητα 0.1% w/w [67]. Οι μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων μέσω δοκιμών εφελκυσμού έδειξαν ότι το μέτρο ελαστικότητας και η και εφελκυστική αντοχή των επικαλύψεων δεν άλλαξε με την παρουσία των φθοριωμένων MWCNTs. Όμως, η παρουσία των φθοριωμένων MWCNTs στην επιφάνεια των επικαλύψεων απέδωσε βελτιωμένες ιδιότητες αποδέσμευσης, επιτυγχάνοντας τη μείωση της αντοχής προσκόλλησης οστρακοειδών κατά 67%. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν επίσης μια μείωση 47% στην αντοχή πρόσφυσης των οστρακοειδών για τις επικαλύψεις που περιείχαν μη φθοριωμένα MWCNTs.

Για την επιτυχή ενσωμάτωση των CNTs στις ρητίνες των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων, απαιτείται τροποποίηση / λειτουργοποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων. Με την επιτυχή διασπορά και τροποποίηση των CNTs, καθώς επίσης και με την ικανότητα εφαρμογής τους σε μεγάλες επιφάνειες, μπορούν να κατασκευαστούν πολυλειτουργικά υλικά επικάλυψης [57]. Τα ανωτέρω δίνουν ένα ανταγωνιστικό πλεονέκτημα στους κατασκευαστές επικαλυπτικών, επιτρέποντάς τους παράλληλα την αύξηση των κερδών τους [68]. Στην αγορά, ήδη κυκλοφορούν MWCNTs σε μορφή υγρής διασποράς, με βάση σιλικονούχες ρητίνες (με το εμπορικό όνομα BIOCYL™). Τα υλικά αυτά σχεδιάστηκαν για να είναι φιλικότερα προς το περιβάλλον, σε ναυτιλιακές εφαρμογές που απαιτείται αντιρρυπαντική προστασία, όπως τα ύφαλα των πλοίων, υποθαλάσσιες βαλβίδες και αντλίες πετρελαίου. Θετικά αποτελέσματα αντιρρυπαντικής προστασίας έχουν αποδειχτεί σε πραγματικές εφαρμογές για περιεκτικότητες μικρότερες του 10% w/w στην τελική σύνθεση της επικάλυψης [63].



Εικόνα 13: Εξέλιξη στην έρευνα γύρω από τα CNTs. Εφαρμογή των CNTs σε αντιρρυπαντικές επικαλύψεις το 2008 [57]



## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Στόχος

Το πειραματικό μέρος περιλαμβάνει την επεξεργασία των παραχθέντων CNTs μέσω T-CVD, και την ενσωμάτωσή τους σε οργανικές επικαλύψεις εποξειδικής και κολοφονιακής βάσης. Έτσι είναι δυνατή η δημιουργία ενός καινοτόμου συστήματος βαφής για τα ύφαλα πλοίων, με αντιδιαβρωτική και αντιβιεπιστρωτική δράση, έχοντας παράλληλα αυξημένη μηχανική αντοχή και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Απώτερος στόχος είναι η χρήση μικρότερης ποσότητας επικάλυψης και λιγότερων στρωμάτων, επιτυγχάνοντας τα ίδια ή και καλύτερα αποτελέσματα. Έτσι, ενώ το καθιερωμένο σύστημα βαφής περιλαμβάνει τρία στρώματα (βλ. Εικόνα 14), όπως αυτά έχουν αναλυθεί στο Κεφάλαιο 1, συνολικού πάχους ξηρού υμένα περί των 550 $\mu\text{m}$ , το προτεινόμενο σύστημα μπορεί να αποτελείται αποκλειστικά από τα δυο στρώματα, το εποξειδικό αστάρι και την αντιρρυπαντική επικάλυψη, ενισχυμένα και τα δύο ή ένα από τα δύο με CNTs. Έτσι, επιτυγχάνεται οικονομία στη χρήση ενδιάμεσης επικάλυψης και πιθανότατα μείωση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας [69].

Καθιερωμένο σύστημα βαφής	Προτεινόμενο σύστημα βαφής
Αντιρρυπαντικό (x2) (200 $\mu\text{m}$ )	Αντιρρυπαντικό + CNTs
Αντιδιαβρωτικό (40-50 $\mu\text{m}$ )	
Εποξειδικό Αστάρι (x2) (300 $\mu\text{m}$ )	Εποξειδικό Αστάρι + CNTs
Υπόστρωμα ναυπηγικού χάλυβα	Υπόστρωμα ναυπηγικού χάλυβα

**Εικόνα 14: Καθιερωμένο σύστημα βαφής (αριστερά) και προτεινόμενο (δεξιά)**

Συγκεκριμένα, CNTs με διαφορετικές επιφανειακές τροποποιήσεις, δοκιμάζονται αρχικά στους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στις εποξειδικές και αντιρρυπαντικές επικαλύψεις, και εν συνεχεία στις πολυμερικές ρητίνες, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Ακολουθεί η ενσωμάτωσή τους στις επικαλύψεις και αξιολογούνται οι ναυπηγικές και ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες, καθώς επίσης και οι επιφανειακές αλλαγές που προκύπτουν (π.χ. αλλαγή στην υδροφιλικότητα – υδροφοβικότητα). Τέλος, ελέγχεται και η πιθανή αντιρρυπαντική ικανότητα που μπορούν να προσφέρουν τα CNTs στις εξωτερικές επικαλύψεις.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Μελέτη Προσθήκης Νανοδομών Άνθρακα σε Οργανικές Επικαλύψεις

### **4.1. Επεξεργασία Νανοδομών Άνθρακα – Καθαρισμός καταλύτη**

#### 4.1.1. Πειραματική διαδικασία

Για την παραγωγή των CNTs χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας T-CVD (βλ. Εικόνα 15). Ο αντιδραστήρας αποτελείται από μια οριζόντια σωλήνα χαλαζία, εσωτερικής διαμέτρου 3.4 cm και μήκους 100 cm η οποία τοποθετείται σε κυλινδρικό φούρνο τριών ζωνών και μήκους 80cm. Τα σωματίδια καταλύτη (Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σωματίδια) επιστρώνονται σε υπόστρωμα πυριτίου, το οποίο έπειτα τοποθετείται μέσα στο σωλήνα από χαλαζία, στο μέσο της ισοθερμικής ζώνης του αντιδραστήρα. Αρχικά, μέσα από τον σωλήνα χαλαζία διέρχεται μια σταθερού ρυθμού ροή αζώτου (N<sub>2</sub>) (200 mL/min) ώστε να απομακρύνει τον αέρα από το σύστημα. Έπειτα ο αντιδραστήρας θερμαίνεται στους 700°C υπό ροή N<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, το N<sub>2</sub> αντικαθίσταται από ροή μίγματος ακετυλενίου/N<sub>2</sub> (30:70) 350 mL/min και η αντίδραση διεξάγεται στην ίδια θερμοκρασία, κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνει χώρα η πυρόλυση του ακετυλενίου και το προϊόν επικάθεται στο πυριτικό υπόστρωμα. Όταν η αντίδραση ολοκληρωθεί, τα ακατέργαστα προϊόντα ψύχονται σε ατμόσφαιρα αζώτου έως ότου φτάσουν σε θερμοκρασία δωματίου [70,71].



**Εικόνα 15: Αντιδραστήρας T-CVD για τη σύνθεση των CNTs και παραλαμβανόμενο προϊόν**

Το ακατέργαστο προϊόν καθαρίζεται με κατάλληλη κατεργασία που σχετίζεται με τη φύση του καταλύτη. Μετά τη σύνθεση, το ακατέργαστο προϊόν επεξεργάζεται σε διάλυμα NaOH 1 M στους 80°C για 1h ώστε να απομακρυνθεί ο καταλύτης. Στη συνέχεια, το προκύπτον υλικό εκπλένεται αρκετές φορές με απεσταγμένο νερό και εκχυλίζεται χρησιμοποιώντας HCl 3M σε εκχυλιστή τύπου Soxhlet (βλ. Εικόνα 16), προκειμένου να απομακρυνθούν τα υπόλοιπα σωματίδια μετάλλου. Τέλος, τα καθαρισμένα CNTs πλένονται με απεσταγμένο νερό και ξηραίνονται σε κλίβανο.

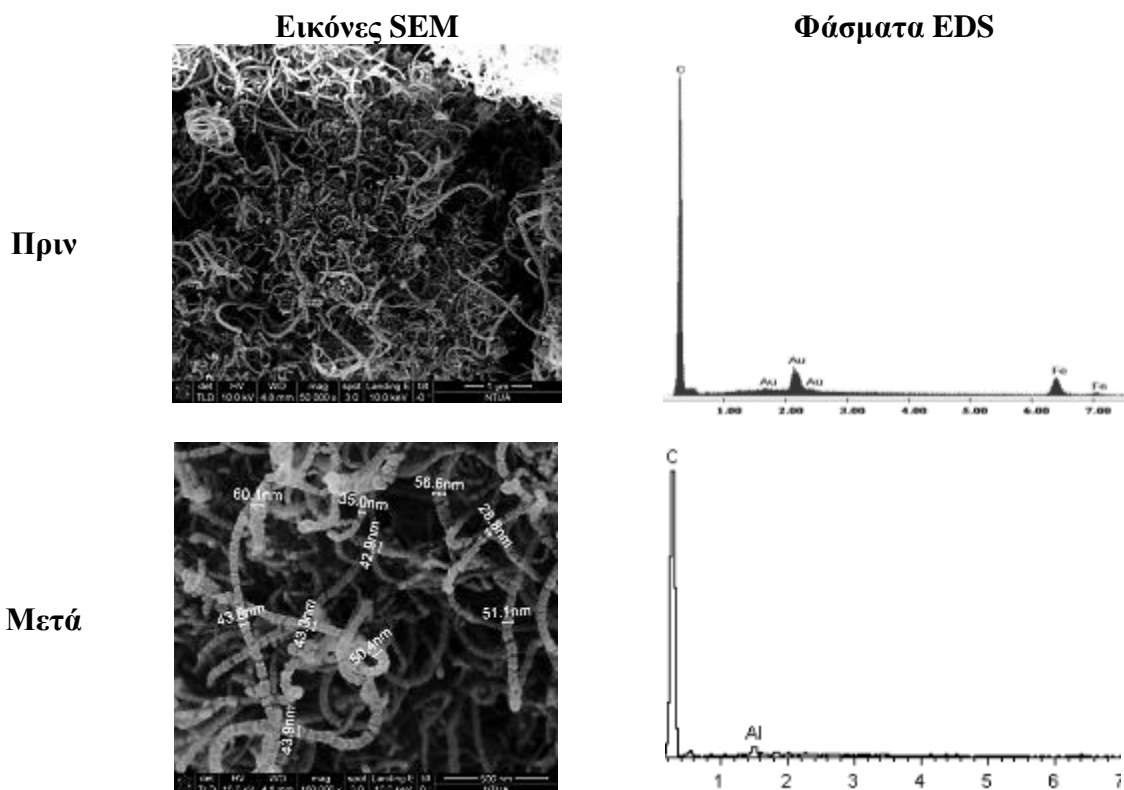


**Εικόνα 16: Εκχύλιση Soxhlet για καθαρισμό των CNTs από υπολείμματα καταλύτη**

#### 4.1.2. Χαρακτηρισμός

Η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού αποδεικνύεται από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS). Η τεχνική SEM είναι μια τεχνική της ηλεκτρονικής οπτικής, η οποία χρησιμοποιείται κατά κόρων στο χαρακτηρισμό των υλικών και δη των νανοϋλικών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο, μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Αποτέλεσμα είναι να φτάνει σε μεγεθύνσεις άνω των  $\times 10000$ . Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια. Από την αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με την επιφάνεια προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων του υλικού. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. Μέσω της EDS είναι δυνατή η εκτέλεση στοιχειακών χημικών αναλύσεων σε κατάλληλα προετοιμασμένες επιφάνειες δειγμάτων (μετά από επιχρυσωση στην παρούσα περίπτωση, λόγω χαμηλής αγωγιμότητας του δείγματος). Το μεγάλο πλεονέκτημα του SEM είναι βέβαια η εστίαση της ηλεκτρονιακής δέσμης σε πολύ μικρές επιφάνειες του δείγματος, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα ανάδειξης μηχανισμών διαφοροποίησης της μέσης χημικής σύστασης του υλικού. Η ανάλυση που επιτυγχάνεται με τη μέθοδο αυτή, είναι του επιπέδου των nm [72].

Η μορφολογία και η σύσταση των νανοσωλήνων ελέγχθηκε μέσω ενός Nova NanoSEM 230 (FEI company) μικροσκοπίου, με νήμα βολφραμίου (W). Σύμφωνα με τη στοιχειακή μικροανάλυση (EDS), τα υπολείμματα σιδήρου (Fe) από τον καταλύτη έχουν απομακρυνθεί μετά τον καθαρισμό, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 17.



**Εικόνα 17: Εικόνες SEM και φάσματα EDS πριν και μετά τον καθαρισμό με NaOH**

## 4.2. Έλεγχος Διασποράς CNTs σε Πολικούς & Μη Πολικούς Διαλύτες

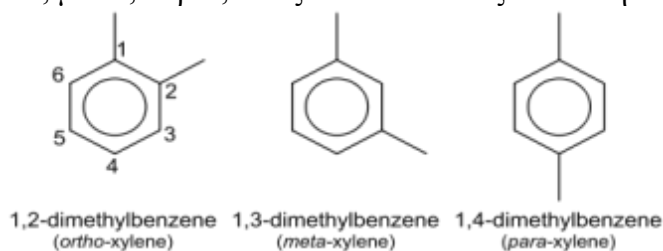
### 4.2.1. Πειραματική διάταξη

Η χρήση υπερήχων φαίνεται να είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για τη διασπορά των CNTs σε υγρά με χαμηλό ιξώδες, όπως το νερό, η αιθανόλη, η ακετόνη και άλλοι οργανικοί διαλύτες. Για την επίτευξη της διασποράς στους διαλύτες, χρησιμοποιείται λουτρό υπερήχων (Branson 3510) με συχνότητα λειτουργίας 37.5KHz, χωρητικότητας 5lt. Συγκεκριμένη ποσότητα CNTs εισάγονται σε δοκιμαστικούς σωλήνες με πάωμα, των 10ml, οι οποίοι τοποθετούνται στο λουτρό υπερήχων σε θερμοκρασία δωματίου για 1hr, αφότου έχει πραγματοποιηθεί απαερίωση της δεξαμενής νερού για 5min.

### 4.2.2. Χρησιμοποιούμενοι διαλύτες

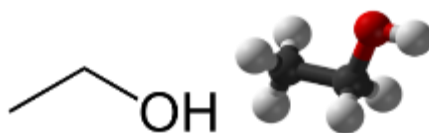
Αρχικά, πραγματοποιήθηκε δοκιμή της διασποράς των CNTs στους βασικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται στις συγκεκριμένες επικαλύψεις, πολικούς και μη πολικούς. Πολικοί διαλύτες (polar solvent) ονομάζονται οι διαλύτες των οποίων τα μόρια εμφανίζουν πολικότητα (σαφή εντοπισμό αρνητικού και θετικού φορτίου). Παραδείγματα πολικών διαλυτών είναι το νερό, η μεθανόλη, ή αιθανόλη καθώς και άλλες αλκοόλες, η αμμωνία, η ακετόνη, το οξικό οξύ κ.ά. Οι πολικοί διαλύτες διαλύουν πολικές ενώσεις («όμοια διαλύουν όμοια») και η διάλυση γίνεται εξαιτίας της ανάπτυξης διαμοριακών δυνάμεων. Μη πολικοί διαλύτες (non polar solvent) ονομάζονται οι διαλύτες των οποίων τα μόρια δεν εμφανίζουν πολικότητα. Παραδείγματα πολικών διαλυτών είναι το βενζόλιο, το τουλουόλιο, το ξυλόλιο κ.ά. Η διάλυση γίνεται εξαιτίας της μεταβολής της εντροπίας. Η πολικότητα ενός διαλύτη κρίνεται κυρίως: (α) από τη διπολική ροπή του μορίου και (β) από τη διηλεκτρική σταθερά του (η οποία συνδέεται κυρίως με την εξασθένιση των κυκλομβικών έλξεων και με τη δυνατότητα διάλυσης ιοντικών ενώσεων). Αυτό είναι ενδεικτικό του ότι δεν υπάρχουν σαφή όρια μεταξύ των πολικών και μη πολικών διαλυτών [73].

- **Ξυλένιο:** Κύριος διαλύτης των συγκεκριμένων οργανικών επικαλύψεων είναι το ξυλένιο (ή ξυλόλιο), το οποίο είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας και συγκεκριμένα μίγμα των ισομερών *ortho*-, *meta*-, *para*-, όπως αυτά απεικονίζονται στην Εικόνα 18.



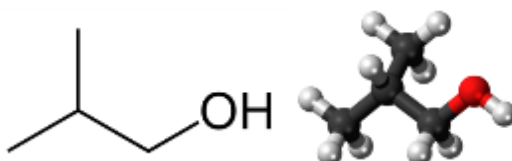
Εικόνα 18: Ισομερή ξυλενίου

- **Αιθανόλη:** Η αιθανόλη είναι οργανική χημική ένωση, που περιέχει άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, με χημικό τύπο  $C_2H_6O$ , αν και παριστάνεται συχνά και με τους τύπους  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3CH_2OH$  και  $EtOH$ . Οι τύποι αυτοί δείχνουν ότι το μόριο της αιθανόλης αποτελείται από μια αιθυλομάδα ( $C_2H_5$ ) και μια «υδροξυλομάδα» (OH). Η αιθανόλη ανήκει στην ομόλογη σειρά των «αλκανολών», δηλαδή των άκυκλων κορεσμένων μονοαλκοολών. Στις οργανικές επικαλύψεις χρησιμοποιείται λιγότερο συχνά, αν και θεωρείται «πράσινος» διαλύτης. Προσπάθειες γίνονται για την αύξηση της συχνότητας χρήσης της.



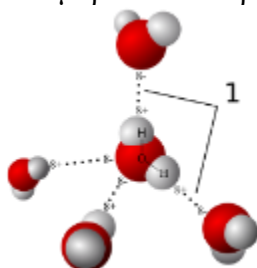
Εικόνα 19: Χημικός τύπος και μοριακό μοντέλο αιθανόλης

- **Ισοβουτανόλη:** Η ισοβουτυλική αλκοόλη (ή ισοβουτανόλη) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης μέτριας εξάτμισης σε συνθέσεις για ρητίνες, επικαλυπτικά, βιομηχανικά χρώματα και χρώματα της αυτοκινητοβιομηχανίας. Χρησιμοποιείται επίσης ως διαλύτης στα αφαιρετικά βερνικιών και χρωμάτων. Θεωρείται ένας εξαιρετικός διαλύτης για την επίτευξη μιας ισορροπημένης εξάτμισης, εξασφαλίζοντας άριστη απόδοση και μειώνοντας τις απώλειες εξάτμισης κατά τη διακίνηση των επικαλυπτικών ή κατά την εφαρμογή τους [74].



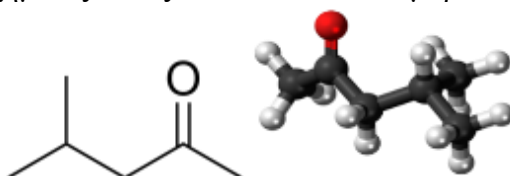
Εικόνα 20: Χημικός τύπος και μοριακό μοντέλο ισοβουτανόλης

- **Νερό:** Το νερό χρησιμοποιείται ως υγρός φορέας κυρίως στις επικαλύψεις υδατικής διασποράς (latex paints). Χρησιμοποιείται όμως και ως μερικός διαλύτης για τις λεγόμενες υδατο-αναγώγιμες επικαλύψεις. Το νερό θεωρείται ο φιλικότερος προς το περιβάλλον διαλύτης, αφού δεν εγκυμονεί κανένα κίνδυνο ρύπανσης. Για τη μείωση των οργανικών πτητικών ενώσεων (VOC), το νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συνδιαλύτης οργανικών διαλυτών, για να παρέχει την κατάλληλη ρευστότητα στις πολυμερικές επικαλύψεις [75]. Η προσομείωση των μορίων του νερού φαίνεται στην Εικόνα 21.



Εικόνα 21: Μοριακό μοντέλο νερού

- **4-μεθυλο-2-πεντανόνη (MIBK):** Στις εποξειδικές επικαλύψεις, εκτός του ξυλενίου χρησιμοποιείται και 4-μεθυλο-2-πεντανόνη, γνωστή και ως methyl-isobutyl-ketone (MIBK) [3]. Το MIBK είναι ένα άχρωμο υγρό με οσμή παρόμοια της ναφθαλίνης. Μπορεί να διαλυθεί σε νερό, αλκοόλες, αιθέρες και στο βενζόλιο. Το MIBK χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε εργοστάσια παραγωγής χρωμάτων και επικαλυπτικών, σε βαφές, αερολύματα, επικαλυπτικά οχημάτων και ως αφαιρετικό χρωμάτων [76]. Στην Εικόνα 22 φαίνεται ο χημικός τύπος του MIBK και το μοριακό του μοντέλο.













Εικόνα 22: Χημικός τύπος και μοριακό μοντέλο MIBK

#### 4.2.3. Αποτελέσματα

Ο Πίνακας 4 συγκεντρώνει τα κυριότερα αποτελέσματα του ελέγχου της διασποράς στους ανωτέρω διαλύτες. Οι διαλύτες έχουν ταξινομηθεί με σειρά αυξανόμενης πολικότητας. Στις εικόνες φαίνεται το αποτέλεσμα της διασποράς των CNTs στον κάθε διαλύτη μετά τον τερματισμό των υπερήχων ( $t_0$ ) και στη συνέχεια τα αποτελέσματα κατά τον έλεγχο σταθερότητας της διασποράς εντός μιας ώρας.

**Πίνακας 4: Έλεγχος διασποράς ατροποποιητών CNTs στους συχνότερα χρησιμοποιούμενους διαλύτες των οργανικών επιστρώσεων**

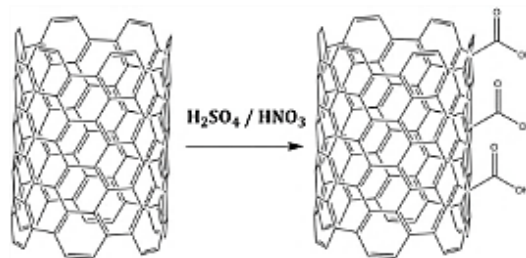
Διαλύτης	Πολικότητα (Debye)	Διασπορά CNTs ( $t_0$ )	Διασπορά CNTs ( $t = 1hr$ )
Ευλένιο $C_8H_{10}$	o-xylene: 0.64 m-xylene: 0.34-0.37 p-xylene: 0.07		
Αιθανόλη $C_2H_6O$	1.69		
Ισοβουτανόλη $C_4H_{10}O$	1.79		
Νερό $H_2O$	1.85		
4-μεθυλο-2- πεντανόνη (MIBK) $C_6H_{12}O$	2.80		

Όπως φαίνεται ξεκάθαρα, σε όλες τις περιπτώσεις διαλυτών, υφίσταται το φαινόμενο της καθίζησης. Μόνο στην περίπτωση του ζυλενίου το φαινόμενο είναι πιο αργό, αλλά δεν παύει να μην επιτυγχάνεται σταθερή διασπορά. Η συγκέντρωση σε όλες τις περιπτώσεις είναι 1% w/v CNTs (Δηλ. Στα 10ml διαλύτη προστέθηκαν 0.1g CNTs). Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, τα οποία δείχνουν ότι τα CNTs καθιζάνουν σχεδόν αμέσως σε όλους τους διαλύτες που δοκιμάστηκαν, φαίνεται ότι είναι υποχρεωτική η ενεργοποίηση της επιφάνειας των CNTs, προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη διασπορά στους ανωτέρω διαλύτες και εν συνεχεία στις πολυμερικές μήτρες. Για το λόγο αυτό, επιλέγεται αρχικά μία χημική τροποποίηση με προσθήκη καρβοξυλομάδων (-COOH) στα τοιχώματα των CNTs, οι οποίες μπρούν να προσφέρουν σταθερότητα της διασποράς στους πολικούς διαλύτες, όπως έχει αποδειχθεί από τη βιβλιογραφία [38].

### 4.3. Χημική Τροποποίηση Επιφάνειας Νανωσωλήνων Άνθρακα με Καρβοξυλομάδες

#### 4.3.1. Πειραματική διαδικασία

Για την ενεργοποίηση της επιφάνειας των CNTs με στόχο τη βελτίωση της διασποράς τους, επιλέχτηκε η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων -COOH [77]. Για τη χημική αντίδραση, χρησιμοποιείται όξινο μίγμα  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  με αναλογία 1:3 κατά βάρος σε συγκέντρωση 6M [78]. Πριν την κατεργασία είναι απαραίτητη η λειοτρίβηση των CNTs. Έπειτα, το σύστημα CNTs/όξινο μίγμα (0.15 g CNTs/10 ml μίγματος οξέος [77]) αναδεύεται για 5h σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί ψύξη του με πάγο και εξουδετέρωση με υδατικό διάλυμα NaOH. Το αιώρημα διηθείται με φίλτρο ινών υάλου (glass fiber) πορώδους 0.45 $\mu\text{m}$  και η μαύρη σκόνη που αποτίθεται επί του φίλτρου εκπλένεται με αποσταγμένο νερό έως ότου το pH γίνει ουδέτερο, κατόπιν με αιθανόλη και ακετόνη και τέλος ξηραίνεται σε φούρνο. Η συγκεκριμένη χημική αντίδραση επιτρέπει την προσθήκη καρβοξυλομάδων στα τοιχώματα των νανωσωλήνων, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 23.



Εικόνα 23: Προσθήκη καρβοξυλομάδων στην επιφάνεια των CNTs

#### 4.3.2. Χαρακτηρισμοί

Η αποτελεσματικότητα της συγκεκριμένης αντίδρασης επαληθεύεται με ενόργανες μεθόδους χαρακτηρισμού όπως η Υπέρυθη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), με χρήση ενός ThermoScientific Nicolet 6700 Fourier Transform Infrared Spectrometer, μέσω φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων (XPS), με χρήση ενός K-Alpha, Monochromated high-performance XPS spectrometer (Thermo Fisher Scientific), καθώς και με θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA/DTG) με χρήση ενός οργάνου Netzsch 409 EP σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (Παροχή αέρα: 120 mL/min, Ρυθμός θέρμανσης 5°C/min).

Η φασματοσκοπία FT-IR αποτελεί μια φασματοσκοπική μέθοδο η οποία λειτουργεί στο υπέρυθρο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [79]. Μέσω αυτής, μπορούν να μελετηθούν και να ταυτοποιηθούν οργανικές και μη ενώσεις. Προκειμένου να μπορούν να ανιχνευτούν και να μελετηθούν οι διάφορες ενώσεις από την φασματοσκοπία υπέρυθρου,



κύρια προϋπόθεση είναι να έχουν διπολική ροπή. Ωστόσο δεν είναι αναγκαίο να περιλαμβάνουν μόνιμα δίπολα, θα πρέπει όμως να παρουσιάζουν αλλαγή στην διπολική τους ροπή κάτω από την επίδραση υπέρυθρης ακτινοβολίας [80]. Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται ως ενεργές στο IR. Η φασματοσκοπία FT-IR βασίζεται στο γεγονός ότι τα μόρια της ένωσης απορροφούν σε συγκεκριμένες συχνότητες οι οποίες εξαρτώνται από τα δομικά τους χαρακτηριστικά. Οι συχνότητες απορρόφησης ονομάζονται συχνότητες συντονισμού. Στις συχνότητες αυτές, η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι ίση με την ενέργεια μετάβασης σε μια υψηλότερη δονητική ή περιστροφική ενεργειακή στάθμη, ενός δεσμού ή μιας συλλογής ατόμων. Οι ενέργειες αυτές καθορίζονται από τις μάζες των ατόμων, την ισχύ και τα είδη των δεσμών, από διάφορες δονητικές συσχετίσεις καθώς και από το σχήμα της επιφάνειας του μοριακού δυναμικού [79].

Η φασματοσκοπία XPS χρησιμοποιεί ως διεγέρτες φωτόνια από την περιοχή των ακτίνων X, τα οποία μπορούν να διεγείρουν ηλεκτρόνια της καρδιάς του υλικού, με αποτέλεσμα να συλλέγονται πληροφορίες για τα ενεργειακά επίπεδα του υλικού. Η μετατόπιση των κορυφών του φάσματος XPS εκφράζει τη μετατόπιση των ενεργειακών επιπέδων του υλικού, δηλαδή το σχηματισμό χημικού δεσμού. Αυτή η ευκολία στην ανίχνευση χημικών δεσμών έχει καθιερώσει την XPS ως μια τεχνική χημικής ανάλυσης, ειδικότερα για την αξιολόγηση αντιδράσεων [22].

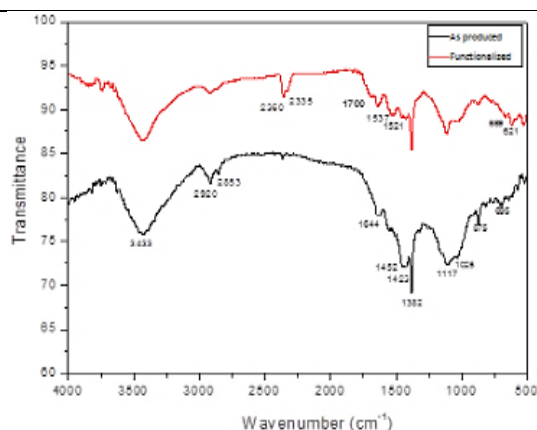
Τέλος, η τεχνική TGA έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τον χαρακτηρισμό νανοσωλήνων άνθρακα κατά την τελευταία δεκαετία. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η TGA εκτελείται σε αέρια μίγματα που περιέχουν οξυγόνο σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται παρέχουν πληροφορίες σχετικά με το περιεχόμενο της τέφρας και τη θερμοκρασία οξειδωσης των CNTs (που συνήθως παρουσιάζεται ως η θερμοκρασία που πραγματοποιείται η μέγιστη απώλεια βάρους). Σε πολλές περιπτώσεις, τα ποσοστά απώλειας βάρους έχουν διάφορα μέγιστα σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 300 έως 800 °C. Αυτές οι κορυφές αποδίδονται σε διάφορες προσμίξεις, συμπεριλαμβανομένων τον άμορφο άνθρακα και σωματίδια γραφίτη. Παράλληλα, μεταλλικά σωματίδια είναι πάντοτε παρόντα ως προσμίξεις των νανοσωλήνων, διότι χρησιμοποιούνται ως καταλύτες κατά την παραγωγή τους. Η θέση της κάθε κορυφής οξειδωσης επηρεάζεται έντονα από τα ποσά και τις μικροδομές των μεταλλικών σωματιδίων, επειδή τα σωματίδια αυτά καταλύουν την οξείδωση όλων των μορφών του άνθρακα που υπάρχουν στο δείγμα. Η περιεκτικότητα σε τέφρα χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ποσότητας του μεταλλικού καταλύτη στο υλικό. Είναι συνήθως αποδεκτό, ότι μετά την ολοκλήρωση της TGA, το σύνολο του άνθρακα έχει μετατραπεί στις μορφές CO και CO<sub>2</sub> και ότι όλο το υπόλοιπο υλικό αποτελείται από οξείδια μετάλλου [81].

Τα αποτελέσματα από τις ανωτέρω μεθόδους χαρακτηρισμού παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 και στο Διάγραμμα Διάγραμμα 2 και Διάγραμμα 3, αντίστοιχα. Από την ανάλυση XPS φαίνεται ότι οξυγονούχες ομάδες έχουν ενσωματωθεί στα CNTs (13.4% at.). Το ίδιο αποτέλεσμα επιβεβαιώνεται και από το φάσμα FT-IR, στο οποίο η χαρακτηριστική κορυφή του δεσμού C=O στα ~1700 cm<sup>-1</sup> εμφανίζεται στην περίπτωση των τροποποιημένων νανοσωλήνων. Ακόμα, από το διάγραμμα TGA/DTG είναι εμφανής η μετατόπιση στη θερμοκρασία αποσύνθεσης των CNTs από τους 609°C στους 601°C, στην περίπτωση των CNTs-COOH, που αποδίδεται στην ύπαρξη ελλατωμάτων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, λόγω της χημικής τροποποίησης που υπέστησαν. Τέλος, για την περίπτωση των CNTs-COOH ανιχνεύεται περισσότερη υγρασία (πτώση βάρους 6wt. Μέχρι τους 466°C), που οφείλεται στην χημική επεξεργασία που υπέστη το υλικό και στους πιθανούς δεσμούς H-H που αναπτύχθηκαν μεταξύ των μορίων του νερού και των καρβοξυλομάδων, που οδήγησαν στη συγκράτηση της υγρασίας.

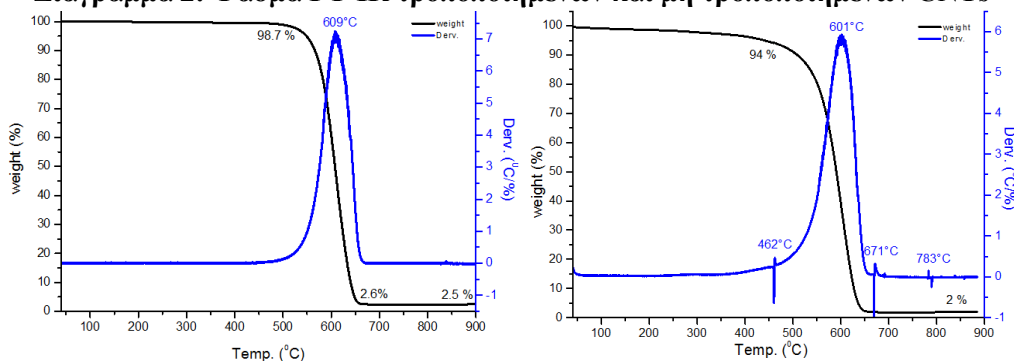


**Πίνακας 5: Ανάλυση XPS για τροποποιημένους και μη τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα**

Χημικός Δεσμός	CNTs	Τροποποιημένοι CNTs με -COOH
C-C (sp <sup>3</sup> )	7.6	15.9
C=C (sp <sup>2</sup> )	81.5	66.2
C-O	2.8	6.3
C=O	1.6	2.6
COOH	-	4.5



**Διάγραμμα 2: Φάσμα FT-IR τροποποιημένων και μη τροποποιημένων CNTs**













**Διάγραμμα 3: TGA/DTG μη τροποποιημένων (αριστερά) και τροποποιημένων CNTs (δεξιά)**

#### 4.4. Έλεγχος Διασποράς CNTs-COOH σε Πολικούς & Μη Πολικούς Διαλύτες

Κατόπιν της τροποποίησης των CNTs και της προσθήκης των καρβοξυλομάδων στα τοιχώματά τους, επιχειρείται και πάλι η διασπορά τους στους πολικούς και μη πολικούς διαλύτες. Ο Πίνακας 6 παρουσιάζει συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα. Από αυτά γίνεται φανερό ότι η τροποποίηση ήταν επιτυχής, αφού τα CNTs παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά κατά τη διασπορά τους στους διαλύτες. Η διασπορά είναι σταθερή στους περισσότερους από τους εξεταζόμενους διαλύτες και συγκεκριμένα στους πιο πολικούς (MIBK, H<sub>2</sub>O) και στην αιθανόλη. Αντιθέτως, στην περίπτωση του ξυλενίου και της ισοβουτανόλης παρατηρείται κατακρήση. Αξιοσημείωτο είναι ότι στην ισοβουτανόλη δεν παρουσιάζεται καλή διασπορά, αν και είναι πιο πολική από την αιθανόλη. Σε αυτό το σημείο λοιπόν, πρέπει να ληφθεί υπόψη και η διηλεκτρική σταθερά, ως αντισταθμιστικός παράγοντας. Η διηλεκτρική σταθερά της αιθανόλης είναι μεγαλύτερη από της ισοβουτανόλης με αποτέλεσμα να αντισταθμίζεται η μικρότερη πολικότητά της και να επιτυγχάνεται καλύτερη διασπορά των CNT-COOH.

**Πίνακας 6: Έλεγχος διασποράς CNTs-COOH στους συχνότερα χρησιμοποιούμενους διαλύτες των οργανικών επιστρώσεων**

Διαλύτης	Πολικότητα (Debye)	Διηλεκτρική Σταθερά	Διασπορά CNTs (t <sub>0</sub> )	Διασπορά CNTs (t = 1hr)
Ξυλένιο C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	o-xylene: 0.64 m-xylene: 0.34-0.37 p-xylene: 0.07	o-xylene: 2.57 m-xylene: 2.37 p-xylene: 2.2		
Αιθανόλη C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1.69	24.3		
Ισοβουτανόλη C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1.79	17.3		
Νερό H <sub>2</sub> O	1.85	80.00		
4-μεθυλο-2-πεντανόνη (MIBK) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	2.80	13.1		

Από τους ανωτέρω διαλύτες, για τις οργανικές επικαλύψεις εποξειδικής βάσης, επιλέγεται το MIBK ως προτιμητέος διαλύτης για την προσθήκη των CNTs-COOH. Το MIBK προστίθεται σε μικρές περιεκτικότητες στην οργανική επικάλυψη (1-3% w/w), επομένως επιτρέπει τη δημιουργία μιας διασποράς σε μορφή πάστας για την ευκολότερη διαχείριση των CNTs και την ευχερέστερη προσθήκη τους στην οργανική επικάλυψη. Επιπλέον, για την ανάπτυξη «πράσινων» οργανικών επικαλύψεων, με διαλύτη το νερό και συμβατότητα με καινοτόμα πολυμερή όπως το PDMS για σύνθεση αντιρρυπαντικών επικαλύψεων, προτείνεται η διασπορά των CNTs-COOH στο νερό. Η διασπορά των CNTs-COOH είναι σταθερή και ομοιογενής σε πολικούς διαλύτες και ειδικά στο νερό, επιτρέποντας τη σύνθεση επικαλύψεων υδατικής διασποράς. Η σταθερότητα της διασποράς επιβεβαιώνεται οπτικά και έχει μελετηθεί για ένα έτος. Στη διπλανή εικόνα φαίνεται ένα δοχείο ~200ml που περιέχει ~1g CNTs σε πλήρη διασπορά.



**Εικόνα 24:**  
Διασπορά CNTs  
σε H<sub>2</sub>O

#### 4.5. Χημική Τροποποίηση Επιφάνειας Νανοςωλήνων Άνθρακα με Αμινομάδες

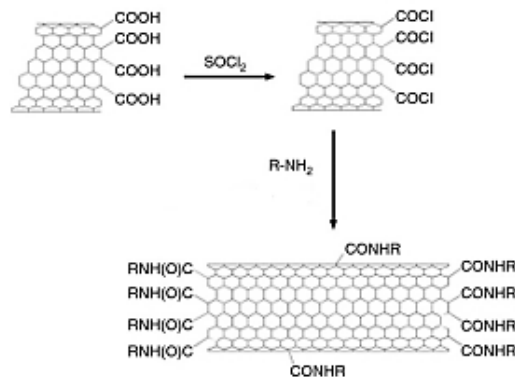
Μετά τη χημική τροποποίηση των CNTs με τις καρβοξυλομάδες, δόθηκε η ευκαιρία για την περαιτέρω τροποποίηση αυτών και τη δοκιμή προσθήκης επιπλέον ομάδων, που μπορούν να προσδεθούν στην καρβοξυλομάδα. Τέτοιες ομάδες είναι αμινομάδες, και για την ακρίβεια, ανθρακικές αλυσίδες με αμινικό άκρο.

##### 4.5.1. Πειραματική διαδικασία

Για την τροποποίηση με αμινομάδες, τα CNTs-COOH που παρήχθησαν σύμφωνα με την §4.3.1, αναμείχθηκαν με θειονυλοχλωρίδιο (SOCl<sub>2</sub>) και διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), σε μία αναλογία 20:1, στους 70°C για 24h, στη διάταξη που παρουσιάζεται στην Εικόνα 25. Η αντίδραση που επιτεύχθηκε επέτρεψε την ακυλο-χλωρίωση των καρβοξυλομάδων, με μια αντίδραση υποκατάστασης, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 26. Κατόπιν, το μίγμα φυγοκεντρήθηκε και εκπλύθηκε με άνυδρο τετραϋδροφουράνιο (THF) πέντε φορές. Το εναπομείναν στερεό ξηράνθηκε υπό κενό και εν συνεχεία αναμείχθηκε με διάλυμα αιθυλενοδιαμίνης στους 100°C για 48h. Μετά τον τερματισμό της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε εκ νέου φυγοκέντρηση για την παραλαβή των CNTs-Amino και εκπλύσεις με αιθανόλη για την απομάκρυνση της περίσσειας αιθυλενοδιαμίνης. Το προϊόν υπέστη ξήρανση υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου [82].



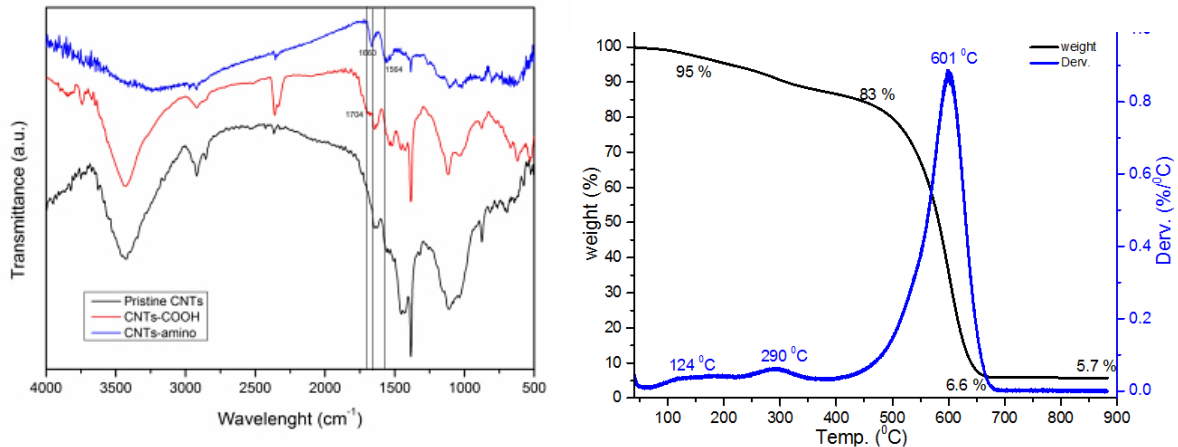
**Εικόνα 25:** Πειραματική διάταξη για την αντίδραση προσθήκης αμινομάδων στα CNTs



Εικόνα 26: Προσθήκη αμινομάδων στην επιφάνεια των CNTs [83]

#### 4.5.2. Χαρακτηρισμός

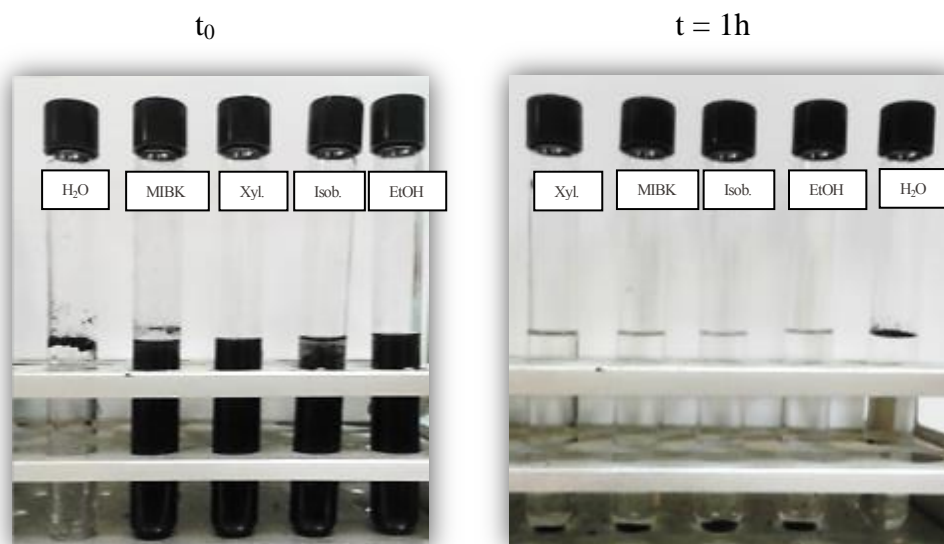
Για την αποτίμηση και αυτής της χημικής τροποποίησης, επιλέγεται η φασματοσκοπία FT-IR, καθώς επίσης και η διαφορική θερμοβαρυσμετρική ανάλυση TGA/DTG. Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζονται τα φάσματα των CNTs πριν και μετά από τις τροποποιήσεις για συγκριτικούς λόγους. Συγκρίνοντας το φάσμα των CNTs-Amino με τα δύο αρχικά, παρατηρούμε ότι εμφανίζονται νέες κορυφές (στα  $1564\text{ cm}^{-1}$ ). Επιπλέον, ο δεσμός  $\text{C}=\text{O}$  μετακινήθηκε από τα  $1704\text{ cm}^{-1}$  στα  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Ακόμα, στο Διάγραμμα 4 **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.** γίνεται φανερή η αλλαγή στην πτώση βάρους κατά την θέρμανση των CNTs, εμφανίζοντας μια κορυφή στους  $290^\circ\text{C}$ , που αποδίδεται στις αμινομάδες. Επίσης, η κορυφή στους  $601^\circ\text{C}$  παραμένει, όπως και στο Διάγραμμα 3, που αποδίδεται στην αποσύνθεση των CNTs-COOH. Μέσω του συγκεκριμένων χαρακτηρισμών επιβεβαιώνεται η παρουσία της ομάδας  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  στα τοιχώματα των CNTs.



Διάγραμμα 4: Συγκριτικό φάσμα FT-IR τροποποιημένων με μη τροποποιημένων CNTs (αριστερά) και TGA/DTG τροποποιημένων CNTs με αμινομάδες (δεξιά)

#### 4.6. Έλεγχος Διασποράς CNTs-Amino σε Πολικούς & Μη Πολικούς Διαλύτες

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, ελέγχεται η ικανότητα διασποράς των CNTs σε πολικούς και μη πολικούς διαλύτες. Η συμπεριφορά των CNTs και αυτή τη φορά είναι διαφορετική, γεγονός που αποδεικνύει την επιτυχία της τροποποίησης, καθώς και τη διαφοροποίηση από τη χημική τροποποίηση με τις καρβοξυλομάδες. Τα αποτελέσματα του ελέγχου εμφανίζονται στην Εικόνα 27. Αξιοσημείωτο είναι, ότι τα CNTs-Amino είναι εξαιρετικά υδρόφοβα με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η ανάμειξή τους με το νερό. Σε όλους τους διαλύτες, πλην το νερού, πραγματοποιήθηκε κατακάθιση των CNTs εντός μιας ώρας.

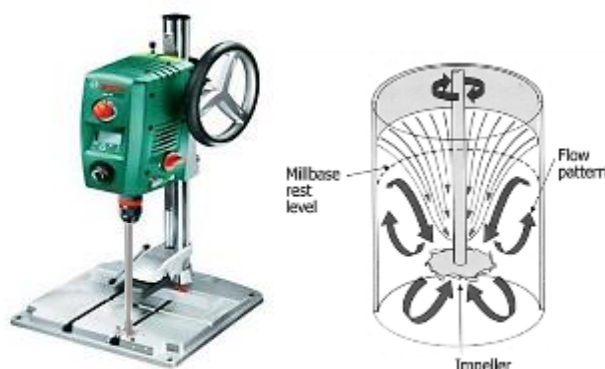


Εικόνα 27: Αποτελέσματα διασποράς CNTs-Amino σε πολικούς και μη διαλύτες

## 4.7. Έλεγχος Διασποράς Νανοςωλήνων Άνθρακα σε Ρητίνες

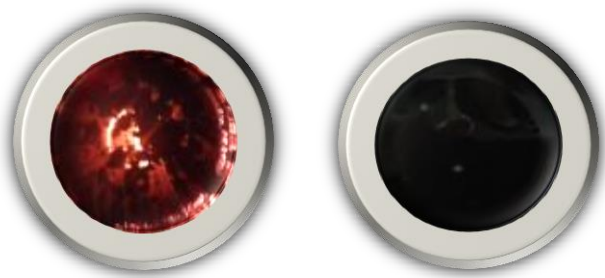
### 4.7.1. Πειραματική διάταξη

Για τον έλεγχο της διασποράς στις ρητίνες, πραγματοποιήθηκε αρχικά μια δοκιμή της μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη όσο το δυνατόν πιο ομοιογενούς διασποράς. Έτσι, αρχικά επιχειρήθηκε διασπορά CNTs σε κολοφωνιακή ρητίνη με υπερήχους, σύμφωνα με τη διάταξη που περιγράφεται στην §4.2.1, ενώ στη συνέχεια με μηχανική ανάδευση υψηλής διάτμησης (high shear mixing), μέσω αναδευτήρα (Bosch) στα 2000rpm (βλ.Εικόνα 28).



Εικόνα 28: Αναδευτήρας υψηλής διάτμησης και αρχή λειτουργίας αυτού

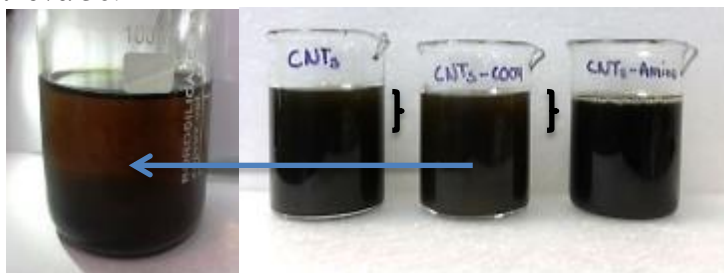
Τα οπτικά αποτελέσματα (βλ. Εικόνα 29) αποδεικνύουν ότι οι υπέρηχοι δεν επιτρέπουν την ομοιογενή διασπορά των CNTs στη ρητίνη, λόγω του υψηλού ιξώδους της, σε αντίθεση με τη μηχανική ανάδευση που επιφέρει ομοιογενή διασπορά, η σταθερότητα της οποία μελετάται στη συνέχεια. Μέσω επομένως της μηχανικής ανάδευσης υψηλής διάτμησης τα CNTs τροποποιημένα και μη, ενσωματώνονται στις επιλεγμένες ρητίνες. Επειδή τα περισσότερα πολυμερή είναι σε στερεή ή υγρή κατάσταση με υψηλό ιξώδες, κρίνεται αναγκαία η αραίωση με κάποιο διαλυτικό, για να πραγματοποιηθεί επιτυχής διασπορά των CNTs εντός της πολυμερικής μήτρας. Έτσι, τα CNTs κατά την προσθήκη τους, διασπάρθηκαν αρχικά σε MIBK ή ξυλένιο, στο οποίο εμφάνισαν την καλύτερη διασπορά και εν συνεχεία προστέθηκαν στην κάθε ρητίνη και αναμείχθηκαν μέσω της μηχανικής ανάδευσης υψηλής διάτμησης στα 2000rpm για 1h.



**Εικόνα 29: Διασπορά CNTs σε κολοφωνιακή ρητίνη με υπερήχους (αριστερά) και με μηχανική ανάδευση (δεξιά)**

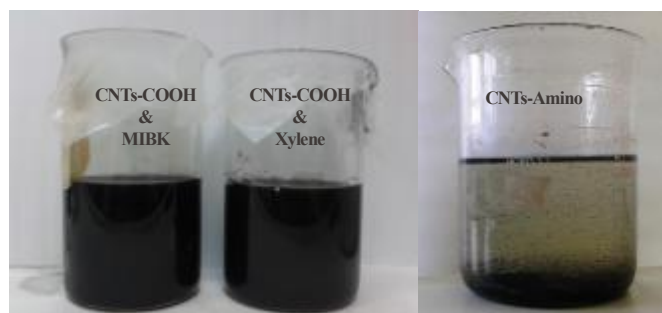
#### 4.7.2. Αξιολόγηση διασποράς

Αρχικά επιχειρήθηκε η διασπορά των CNTs με τις διαφορετικές τροποποιήσεις σε κολοφωνιακή ρητίνη (Gum Rosin), με στόχο τη διαπίστωση της συμβατότητάς τους με την πολυμερική μήτρα. Από τις οπτικές εικόνες (βλ. Εικόνα 30), γίνεται φανερό ότι τα CNTs-Amino παρουσιάζουν μια ομογενή διασπορά συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα και τα CNTs-COOH. Ειδικότερα τα CNTs-COOH, κατακάθονται σύντομα, όπως φαίνεται και στη μεγέθυνση στην Εικόνα 30.



**Εικόνα 30: Διασπορά CNTs με διαφορετικές τροποποιήσεις σε κολοφωνιακή ρητίνη**

Διαφορετικά αποτελέσματα έδωσε ο έλεγχος της διασποράς στην εποξειδική ρητίνη (D.E.R.<sup>TM</sup> 331<sup>TM</sup> Liquid Epoxy Resin, DOW). Τα μη τροποποιημένα CNTs δεν είχαν συμβατότητα με τη ρητίνη όπως και στην περίπτωση της κολοφωνιακής, τα τροποποιημένα όμως παρουσίασαν αντίθετη συμπεριφορά. Τα CNTs-Amino κατακάθισαν στην εποξειδική, ενώ τα CNTs-COOH διατήρησαν μια πολύ σταθερή και ομοιογενή διασπορά, η οποία δε σχετίζεται με το ιζώδες της ρητίνης, αφού για περαιτέρω έλεγχο, αραιώθηκε σε αναλογία 1:1, τόσο με ξυλένιο όσο και με MIBK. Παρά την αραιώση και με τους δυο διαλύτες (επιλέχτηκε σύγκριση με το ξυλένιο, καθώς όπως αποδείχτηκε στην §4.4, τα CNTs αν και τροποποιημένα δεν εμφανίζουν καλή διασπορά σε αυτό, επομένως δεν μπορεί να θεωρηθεί ο διαλύτης υπεύθυνος για την καλή διασπορά στην εποξειδική ρητίνη), τα CNTs-COOH διατήρησαν την αιώρησή τους στην εποξειδική ρητίνη.



**Εικόνα 31: Διασπορά CNTs-COOH (αριστερά) και CNTs-Amino (δεξιά) σε εποξειδική ρητίνη**



Για έναν πιο λεπτομερή έλεγχο της διασποράς των CNTs-COOH στις ανωτέρω ρητίνες, επιλέγεται η χρήση ενός φορητού οπτικού μικροσκοπίου με μεγέθυνση x500. Υγρά δείγματα από τις ρητίνες εναποτίθενται σε αντικειμενοφόρους πλάκες και παρατηρούνται ζωντανά μέσω της ψηφιακής κάμερας. Η διάταξη απεικονίζεται στην Εικόνα 32.



**Εικόνα 32: Διάταξη οπτικής παρατήρησης διασποράς CNTs στις υγρές ρητίνες**

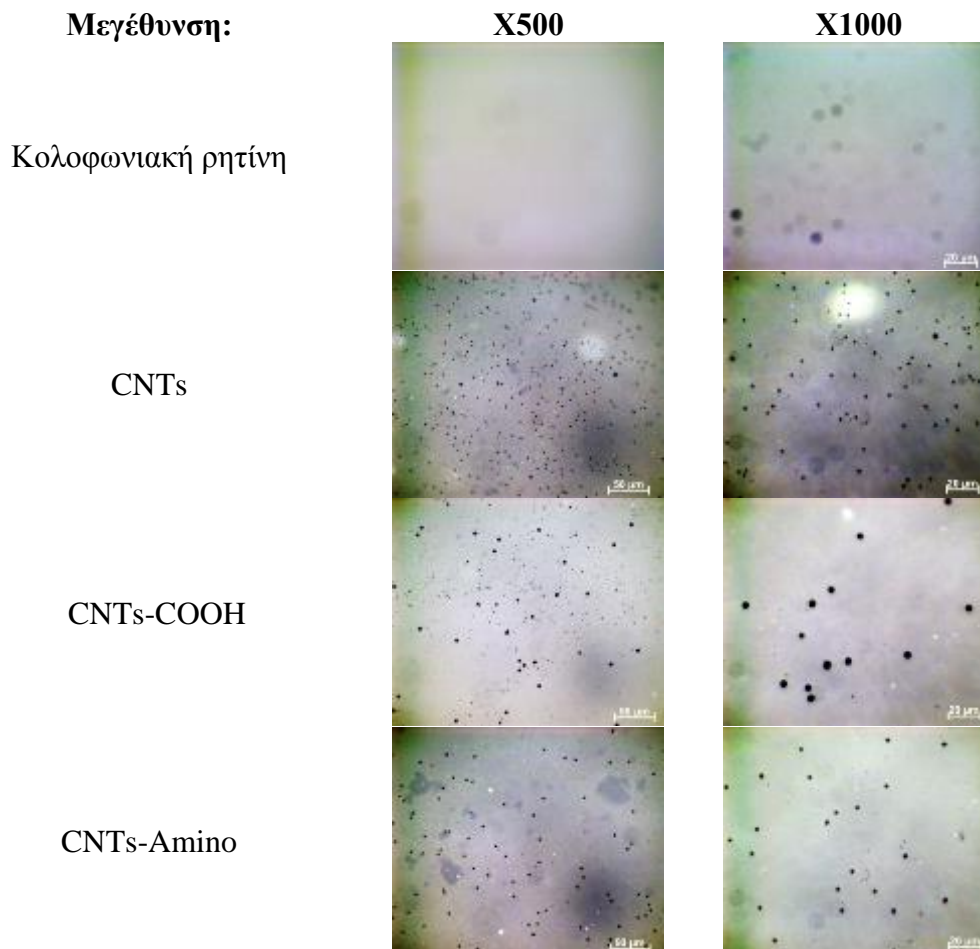
Ο Πίνακας 7 περιλαμβάνει τα αποτελέσματα της οπτικής παρατήρησης. Για τον έλεγχο της σταθερότητας και της ομοιογένειας της διασποράς, γίνονται δύο δειγματοληψίες από τον περιέκτη του υλικού με σταγονόμετρο. Δείγμα συλλέγεται από τον πυθμένα και από την επιφάνεια του υλικού. Στη συνέχεια τα δείγματα παρατηρούνται και αποθανατίζονται οι εικόνες, διαστασιολογώντας και τα συσσωματώματα των CNTs που έχουν δημιουργηθεί ( $d \sim 70-80\mu\text{m}$ ). Όπως είναι φανερό, στην περίπτωση της κολοφονιακής ρητίνης, τα CNTs κατακάθονται, σε αντίθεση με την εποξειδική, στην οποία η πυκνότητα της διασποράς είναι αντίστοιχη και στις δυο εικόνες. Ακόμα, στα μίγματα κολοφονιακής – εποξειδικής, η διασπορά των CNTs είναι βελτιωμένη, ανεξαρτήτως διαλύτη, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι τα CNTs-COOH είναι συμβατά με τις εποξειδικές ρητίνες.

**Πίνακας 7: Έλεγχος διασποράς CNTs σε ρητίνες μέσω οπτικής μικροσκοπίας**

Ρητίνη	Δείγμα από επιφάνεια	Δείγμα από πυθμένα
Κολοφονιακή		
Εποξειδική		
Κολοφονιακή – εποξειδική (αραίωση με MIBK)		
Κολοφονιακή – εποξειδική (αραίωση με ξυλένιο)		

Επίσης, για την περίπτωση της κολοφωνακικής ρητίνης στην οποία επιχειρήθηκε η διασπορά των CNTs με τις διαφορετικές επιφανειακές τροποποιήσεις, γίνεται ένας επιπλέον έλεγχος της διασποράς μέσω οπτικής παρατήρησης με την ίδια διάταξη. Είναι εμφανές (Πίνακας 8), ότι τα CNTs-COOH δεν παρουσιάζουν ομοιογενή διασπορά, σχηματίζοντας ανισομεγέθεις κόκκους. Επίσης, φαίνεται να συσσωρεύονται κατά τόπους. Αντιθέτως, τα μη τροποποιημένα CNTs παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά, ενώ τη βέλτιστη δείχνουν να έχουν τα CNTs-Amino με μια πιο αραιή και ομοιόμορφη διασπορά. Τα αποτελέσματα επαληθεύονται και από την οπτική παρατήρηση (βλ. Εικόνα 30).

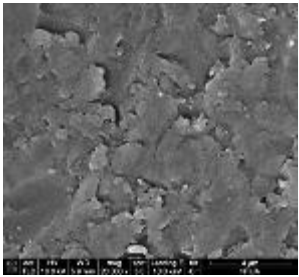
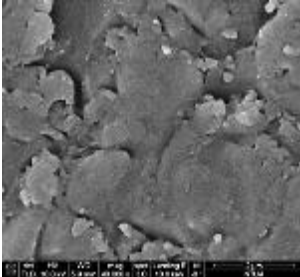
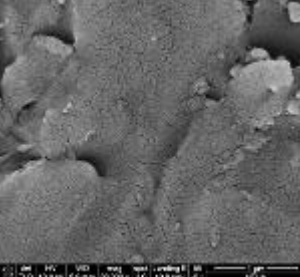
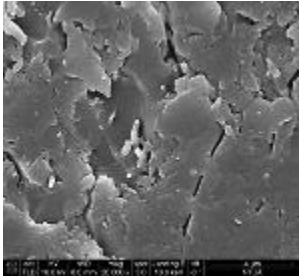
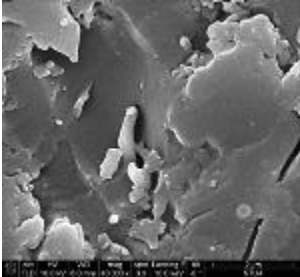
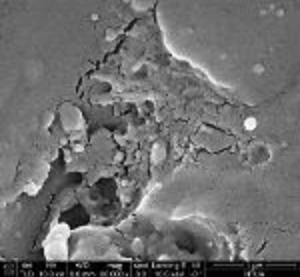
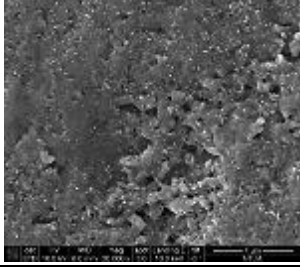
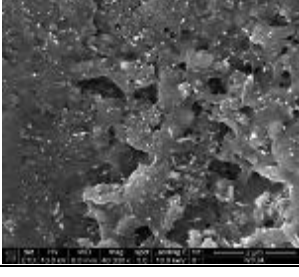
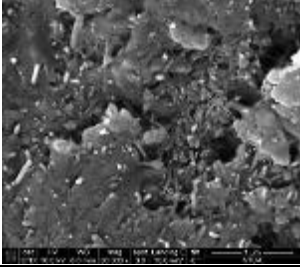
**Πίνακας 8:** Έλεγχος διασποράς CNTs με διαφορετικές τροποποιήσεις σε κολοφωνακική ρητίνη



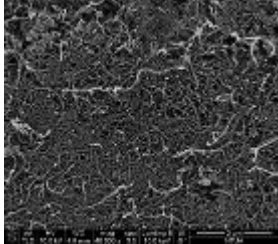
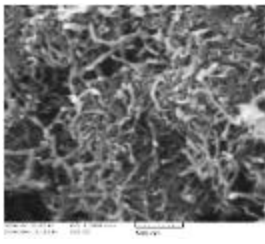

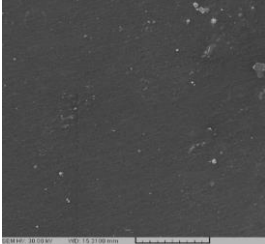
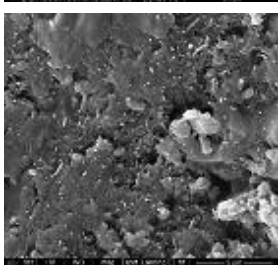
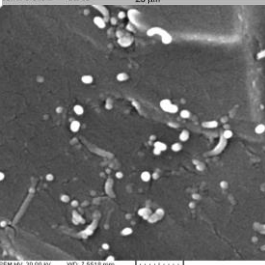
Τέλος, αποκλειστικά για την περίπτωση της εποξειδικής ρητίνης, η οποία είναι θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές, πραγματοποιείται έλεγχος της διασποράς των CNTs με τις διαφορετικές τροποποιήσεις, μέσω SEM, αφότου το πολυμερές έχει υποστεί σκλήρυνση με τον κατάλληλο καταλύτη (πολυαμίδιο), σε αναλογία 3:1 κατ' όγκο. Η περιεκτικότητα των CNTs σε κάθε δείγμα είναι 0.2% w/w στο σύνολο (εποξειδική ρητίνη & σκληρυντής). Για την παρατήρηση στο SEM, το κάθε σύνθετο κόπηκε σε τροχό και εν συνεχεία υποβλήθηκε σε κατάψυξη σε υγρό άζωτο, ώστε να σπάσει φυσικά και να εμφανιστεί η μικροδομή του εσωτερικού του. Απαιτήθηκε επίσης επιχρύσωση των δειγμάτων, για την αύξηση της αγωγιμότητάς τους, ώστε να είναι δυνατή η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων της δέσμης με την επιφάνειά τους. Η παρατήρηση πραγματοποιήθηκε σε τρεις μεγεθύνσεις (x 20.000, 40.000 & 80.000), ώστε να είναι εμφανή τα CNTs, αλλά να δίνεται και μια ολοκληρωμένη εικόνα της διασποράς στο σύνολο του υλικού.



**Πίνακας 9: Έλεγχος διασποράς CNTs σε εποξειδική ρητίνη μέσω SEM**

	X 20.000	X 40.000	X 80.000
Εποξειδική ρητίνη			
Εποξειδική ρητίνη & CNTs-COOH			
Εποξειδική ρητίνη & CNTs-Amino			

**Πίνακας 10: Σύγκριση εικόνων SEM με τη βιβλιογραφία**

	Παρούσα διπλωματική	Ayatollahi <i>et al.</i> 2011 [84]
MWCNTs		
Εποξειδική ρητίνη		
Εποξειδική ρητίνη & MWCNTs		

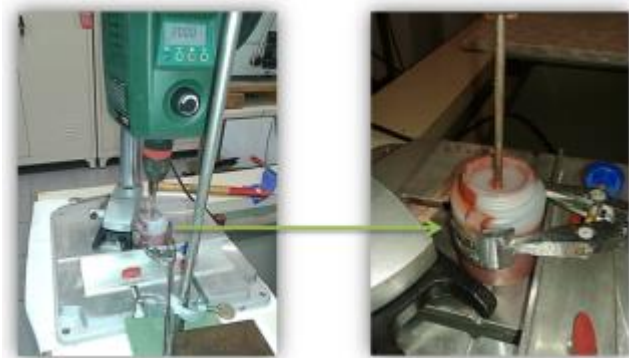
Όπως φαίνεται από τις εικόνες SEM (Πίνακας 9), τα CNTs-Amino παρουσιάζουν καλύτερη διασπορά σε σχέση με τα CNTs-COOH, τα οποία δημιουργούν συσσωματώματα της τάξης του 1μm (συμφωνία με τα αποτελέσματα της οπτικής μικροσκοπίας στο υγρό δείγμα). Το γεγονός αυτό έρχεται αρχικά σε αντίφαση με τις οπτικές εικόνες της υγρής διασποράς στο πολυμερές, αλλά λαμβάνοντας υπόψη την προσθήκη του σκληρυντή ο οποίος είναι πολυαμίδιο, αντιλαμβανόμαστε ότι τα CNTs-Amino αλληλεπιδρούν λόγω των αμινομάδων που περιέχουν και διασπείρονται καλύτερα (σύμφωνα με ότι «τα όμοια διαλύουν όμοια»). Τα αποτελέσματα της διασποράς και οι εικόνες που πάρθηκαν από το SEM έρχονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [84] (Πίνακας 10).

## 4.8. Ενσωμάτωση Νανοςωλήνων Άνθρακα σε Οργανικές Επικαλύψεις

### 4.8.1. Πειραματική διαδικασία

Οι οργανικές επικαλύψεις έχουν ως βάση ρητίνες πολυμερών. Γι' αυτό το λόγο, για την ενσωμάτωση των CNTs σε αυτές, απαιτείται τόσο κάποια χημική μέθοδος (χημική τροποποίηση της επιφάνειάς τους με κάποια δραστική ομάδα), όσο και κάποια κατάλληλη μέθοδος διασποράς (λ.χ. ανάδευση υψηλής διάτμησης). Για την ενσωμάτωση στις εποξειδικές επικαλύψεις, τα CNTs υποβλήθηκαν σε χημική τροποποίηση με προσάρτηση καρβοξυλομάδων. Η τροποποίηση αυτή προσέδωσε συμβατότητα τόσο με το πολυμερές, όσο και με τους πολικούς διαλύτες που εμπεριέχονται στη σύνθεση της εποξειδικής επικάλυψης (λ.χ. MIBK), επιτρέποντας αρχικά τη διασπορά τους μέσω υπερήχων (37.5 KHz / 1hr) στο διαλύτη και στη συνέχεια ανάμιξη της διασποράς με το Α' συστατικό της εποξειδικής επικάλυψης. Στη συνέχεια, για την ενσωμάτωση των CNTs στις αντιρρυπαντικές επικαλύψεις, οι οποίες είναι κυρίως κολοφονιακής βάσης, μετά την χημική τροποποίηση με καρβοξυλομάδες, ακολούθησε προσάρτηση ανθρακικών αλυσίδων με αμινικά άκρα (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>).

Σε αυτή την περίπτωση, τα τροποποιημένα CNTs εισήχθησαν σε στερεά μορφή, απευθείας στην υπό ανάδευση αντιρρυπαντική επικάλυψη. Η μηχανική ανάδευση υψηλής διάτμησης έλαβε χώρα σε κλειστό δοχείο, για 2 περίπου ώρες, στα 2200 rpm [85].



**Εικόνα 33: Πειραματική διάταξη ανάμιξης CNTs με οργανικές επικαλύψεις**

### 4.8.2. Αξιολόγηση διασποράς

Κατόπιν της σύνθεσης της οργανικής επικάλυψης με την ενσωμάτωση των CNTs, κρίνεται απαραίτητος ο έλεγχος της διασποράς, αρχικά μέσω εξέτασης του βαθμού λειοτριβήσης. Πλήθος στερεών υλικών λειοτριβείται σε λεπτότερα σωματίδια, προκειμένου να διασπαρεί σε έναν υγρό φορέα. Οι φυσικές ιδιότητες του τελικού υλικού, εξαρτώνται όχι μόνο από το μέγεθος εκάστοτε σωματιδίου, αλλά και από το βαθμό που αυτά έχουν διασπαρθεί. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από μια επίπεδη, μεταλλική πλάκα, στην επιφάνεια της οποίας είναι χαραγμένες δυο εγκοπές, μεταβλητού βάθους, κατά μήκος της. Το βάθος της εγκοπής είναι βαθμονομημένο σε μία ή περισσότερες κλίμακες, ανάλογα με το σύνηθες μέγεθος των σωματιδίων.



**Εικόνα 34: Πειραματική διάταξη ελέγχου βαθμού λειοτρίβησης**

Οι περισσότερες πλάκες έχουν μια κλίμακα σε μονάδες mils ή microns. Ισχύει ότι:

$$1 \text{ mil} = 25.4 \text{ microns}$$

$$1 \text{ mil} = 0.001 \text{ inch}$$

$$1 \text{ micron} (\mu\text{m}) = 0.001 \text{ mm} = 10^{-6} \text{ m}$$

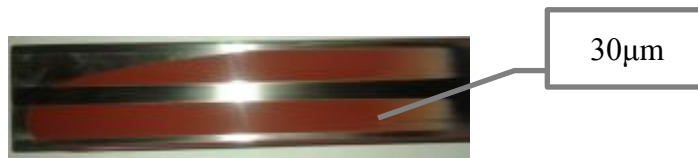
Η κλίμακα Hegman κυμαίνεται από 0 έως 8, με τις τιμές να αυξάνονται όσο το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται. Ισχύει ότι:

$$0 \text{ Hegman} = 4 \text{ mil}/100 \text{ micron}$$

$$4 \text{ Hegman} = 2 \text{ mil}/50 \text{ micron}$$

$$8 \text{ Hegman} = 0 \text{ mil}/0 \text{ micron}$$

Η διαδικασία περιλαμβάνει την τοποθέτηση μικρής ποσότητας χρώματος στην αρχή των δυο αυλακιών στη μεριά του μεγαλύτερου βάθους και στη συνέχεια επάλειψη προς τα κάτω με κατάλληλο ξέστρο με σταθερή ταχύτητα. Το βάθος πέρα από το οποίο αρχίζουν να εμφανίζονται γραμμές ή στίγματα, δείχνει το βαθμό λειοτρίβησης. Η παρατήρηση πρέπει να γίνει μέσα σε 6 δευτερόλεπτα από το τέλος της κίνησης του ξέστρου. Η μέθοδος περιγράφεται στο πρότυπο ΕΛΟΤ 469 και στο ISO 1524 [86]. Η μέθοδος προσδιορίζει τη λεπτότητα της άλεσης ή την παρουσία χονδροειδών σωματιδίων ή συσσωματωμάτων σε διασπορά. Δεν καθορίζεται το μέγεθος των σωματιδίων ή η κατανομή του μεγέθους αυτών [87]. Στην περίπτωση μας, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της διασποράς και τα πρώτα στίγματα διαπιστώθηκαν στα 30 $\mu\text{m}$ ., όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 35, επομένως η σύνθεση έγινε αποδεκτή.



**Εικόνα 35: Βαθμός λειοτρίβησης**

Ένας επιπλέον έλεγχος της διασποράς περιλαμβάνει την οπτική παρατήρηση, μέσω μικροσκοπίου. Το οπτικό μικροσκόπιο είναι ένα οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, χρησιμοποιώντας μια πηγή φωτός. Το σύνθετο μικροσκόπιο είναι ένα οπτικό όργανο που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση, υπό μεγέθυνση (μέχρι και 2000x), αντικειμένων που βρίσκονται κοντά στον παρατηρητή. Αποτελείται από τέσσερα βασικά στοιχεία: (α) μια πηγή φωτός, (β) έναν συγκεντρωτικό φακό, (γ) έναν αντικειμενικό φακό και (δ) έναν προσοφθάλμιο φακό. Η παρατήρηση μπορεί να γίνεται είτε μέσω του ανακλώμενου φωτός που προσπίπτει στο δείγμα είτε μέσω του διερχόμενου φωτός που διαπερνά τα προς παρατήρηση αντικείμενα. Κατά τον τρόπο αυτό, είναι εφικτό να γίνουν αντιληπτά συσσωματώματα των CNTs της τάξης των μικρόμετρων [36]. Για την εξέταση χρησιμοποιήθηκε το οπτικό μικροσκόπιο AxioImager 2, της Zeiss με δυνατότητα μεγέθυνσης μέχρι 1000x. Για την παρατήρηση των δειγμάτων δεν πραγματοποιήθηκε κάποια προεργασία των επιφανειών (π.χ. λείανση, στίλβωση), διότι στόχος ήταν η παρατήρηση των μικροσκοπικών χαρακτηριστικών των επιφανειών απευθείας μετά τη σύνθεσή τους. Η επικάλυψη εφαρμόστηκε σε μεταλλικές πλάκες και εξετάστηκε κάτω από μεγέθυνση x100 (x10 προσοφθάλμιος, x10 αντικειμενικός φακός).

Τα αποτελέσματα της οπτικής εξέτασης απέδειξαν μια ομογενή διασπορά των CNTs στην αντιρρυπαντική επικάλυψη, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 36. Είναι φανερό ότι η προσθήκη των CNTs μεταβάλλει ελαφρώς την απόχρωση της επικάλυψης, προσδίδοντας ένα σκουρότερο χρώμα. Δε διακρίνονται ογκώδη συσσωματώματα, γεγονός που αποδεικνύει ότι η διασπορά ήταν επιτυχής.



**Εικόνα 36:** Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας (x100). Αριστερά: Εμπορική αντιρρυπαντική επικάλυψη. Δεξιά: Τροποποιημένη αντιρρυπαντική επικάλυψη με ενσωμάτωση CNTs

Η σταθερότητα της διασποράς εξετάστηκε και κατά την πάροδο του χρόνου και συγκεκριμένα για ένα 15ήμερο. Για την αξιολόγηση, χρησιμοποιήθηκε το φορητό οπτικό μικροσκόπιο που περιγράφηκε στην §4.7.2. Η προσθήκη των CNTs στο αντιρρυπαντικό πραγματοποιήθηκε με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

- Απευθείας προσθήκη των CNTs σε μορφή σκόνης
- Διασπορά των CNTs σε ξυλένιο πριν την ενσωμάτωση
- Διασπορά των CNTs σε MIBK πριν την ενσωμάτωση

**Πίνακας 11: Οπτικός έλεγχος σταθερότητας διασποράς CNTs στην αντιρρυπαντική επικάλυψη**

	$t_0$	$t$ (Μετά από 15 ημέρες)
Απευθείας προσθήκη CNTs		
CNTs/ξυλένιο		
CNTs/MIBK		



Από τα αποτελέσματα των ανωτέρω εικόνων, γίνεται φανερό ότι μετά από 15 ημέρες η απόχρωση των οργανικών επιστρώσεων θαμπώνει και τα συσσωμάτωμα αυξάνονται. Από μια διάμετρο περί των 30 $\mu\text{m}$  που είχαν κατά την προσθήκη τους, φτάνουν σε κάποιες περιπτώσεις τα 70 $\mu\text{m}$  ή και τα 110 $\mu\text{m}$  (1.1mm). Το γεγονός αυτό είναι εντονότερο στην περίπτωση που τα CNTs προστίθενται στην αντιρρυπαντική επικάλυψη, κατόπιν διασποράς τους σε ξυλένιο. Στην περίπτωση της απευθείας προσθήκης σε μορφή σκόνης, εντοπίζονται από την πρώτη στιγμή μεγάλα συσσωμάτωμα της τάξης των 70 $\mu\text{m}$ . Μόνο στην περίπτωση διασποράς σε MIBK πριν την προσθήκη φαίνεται βελτίωση της διασποράς, καθώς με δυσκολία διακρίνονται μαύρα στίγματα στην επιφάνεια και αυτά είναι της τάξης των 20-30 $\mu\text{m}$ . Επιπλέον, μετά το πέρας των 15 ημερών δεν προκύπτει ιδιαίτερη αύξηση του μεγέθους τους (~40 $\mu\text{m}$ ).

Από την ανωτέρω εξέταση, καταλήγουμε ότι προκειμένου να υπάρξει η βέλτιστη διασπορά των CNTs στη συγκεκριμένη οργανική επικάλυψη, απαιτείται εμποτισμός τους και διασπορά αρχικά σε MIBK και στη συνέχεια προσθήκη στην επικάλυψη. Με αυτό τον τρόπο, λαμβάνονται υπόψη και ζητήματα ασφαλούς διαχείρισης των συγκεκριμένων νανοσωματιδίων, καθώς η χρήση τους σε μορφή σκόνης ενέχει κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία [88].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Αξιολόγηση Ιδιοτήτων Οργανικών Επικαλύσεων Ενισχυμένων με Νανοςωλήνες Άνθρακα

Σε αυτό το κεφάλαιο πρόκειται να εξεταστούν οι επιφανειακές, οι ηλεκτροχημικές, μηχανικές, καθώς και οι αντιρρυπαντικές ιδιότητες των επικαλύψεων στις οποίες έχουν εισαχθεί νανοςωλήνες άνθρακα.

### **5.1. Προετοιμασία Δειγμάτων**

Για τη μελέτη των επιφανειακών, ηλεκτροχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων, οι επικαλύψεις επιστρώθηκαν σε υποστρώματα ναυπηγικού χάλυβα θερμής έλασης Grade A, διαστάσεων 4x2x7 mm. Η επιφάνεια του ναυπηγικού χάλυβα έπρεπε να προετοιμαστεί κατάλληλα για να δεχτεί τις επικαλύψεις. Για το λόγο αυτό, αξιοποιήθηκε το πρότυπο ASTM A 380-06, και η επιφάνεια τρίφτηκε αρχικά μηχανικά για απομάκρυνση της πιθανής σκωρίας με μια σειρά από γυαλόχαρτα και στη συνέχεια προσβλήθηκε από μίγμα οξέων όπως υποδεικνύει το πρότυπο, για να αυξηθεί η τραχύτητά της και να υποδεχτεί τις επικαλύψεις [89].

Για τη σύνθεση των επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκε ο αναδευτήρας υψηλής διάτμησης που παρουσιάστηκε στην §4.7.1. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν περιλάμβαναν επικαλύψεις εποξειδικής (Αστάρι EPOSIST HBS, Wilckens S.A.) και κολοφονιακής βάσης (Self-Polishing Antifouling ECOMAR 70, Wilckens S.A.). Στο εποξειδικό αστάρι ενσωματώθηκαν MWCNTs-COOH σε συγκεντρώσει 0.05, 0.1, 0.2 και 0.4 % w/w, ενώ στην αντιρρυπαντική επικάλυψη δοκιμάστηκαν CNTs με διαφορετικές επιφανειακές τροποποιήσεις σε συκέντρωση 0.1% w/w, καθώς η χρήση περιεκτικότητας μεγαλύτερων του 0.1% w/w έχει συνήθως ως αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων, την κακή διασπορά και κατά συνέπεια όχι επιθυμητές ιδιότητες [90].

Η εφαρμογή των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε μέσω εμβάπτισης χρησιμοποιώντας ένα ενιαίο σύστημα εμβάπτισης (KSVNIMA) με ταχύτητα ανόδου 1.67  $10^{-3}$  m/s.



**Εικόνα 37: Σύστημα εμβάπτισης**

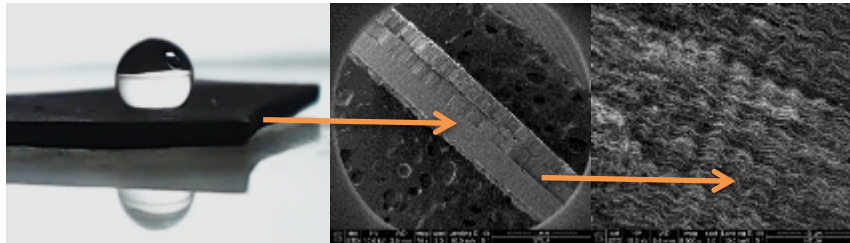
Πίνακας 12: Κωδικοποίηση δειγμάτων

A/A	Εποξειδικό Αστάρι	Αντι-διαβρωτική Επικάλυψη	Αντι-ρυπαντική Επικάλυψη	Επιφάνεια
EP <sub>Ref</sub>	√	-	-	<p>3D surface plot showing the surface profile for EP<sub>Ref</sub>. The vertical axis is labeled <math>\mu\text{m}</math> and ranges from 0 to 120. The surface is relatively flat, with a height range from approximately 60 to 100 <math>\mu\text{m}</math>.</p>
EP1	CNTs-COOH 0.05% w/w	-	-	<p>3D surface plot showing the surface profile for EP1. The vertical axis is labeled <math>\mu\text{m}</math> and ranges from 0 to 60. The surface is relatively flat, with a height range from approximately 20 to 50 <math>\mu\text{m}</math>.</p>
EP2	CNTs-COOH 0.10% w/w	-	-	<p>3D surface plot showing the surface profile for EP2. The vertical axis is labeled <math>\mu\text{m}</math> and ranges from 0 to 80. The surface is relatively flat, with a height range from approximately 20 to 60 <math>\mu\text{m}</math>.</p>
EP3	CNTs-COOH 0.20% w/w	-	-	<p>3D surface plot showing the surface profile for EP3. The vertical axis is labeled <math>\mu\text{m}</math> and ranges from 30 to 50. The surface is relatively flat, with a height range from approximately 35 to 45 <math>\mu\text{m}</math>.</p>
EP4	CNTs-COOH 0.40% w/w	-	-	<p>3D surface plot showing the surface profile for EP4. The vertical axis is labeled <math>\mu\text{m}</math> and ranges from 0 to 100. The surface is relatively flat, with a height range from approximately 40 to 80 <math>\mu\text{m}</math>.</p>

A/B	Εποξειδικό Αστάρι	Αντι-διαβρωτική Επικάλυψη	Αντι-ρρυπαντική Επικάλυψη	Επιφάνεια
A <sub>Ref</sub>	✓	✓	✓	<p>μm</p> <p>300 200 100 0</p> <p>■ Εποξειδικό     ■ Αντιδιαβρωτικό ■ Αντιρρυπαντικό</p>
A1	✓	✓	CNTs 0.1% w/w	<p>μm</p> <p>250 200 150 100 50 0</p> <p>■ Εποξειδικό     ■ Αντιδιαβρωτικό ■ Αντιρρυπαντικό</p>
A2	✓	✓	CNTs-COOH 0.1% w/w	<p>μm</p> <p>250 200 150 100 50 0</p> <p>■ Εποξειδικό     ■ Αντιδιαβρωτικό ■ Αντιρρυπαντικό</p>
A3	✓	✓	CNTs-Amino 0.1% w/w	<p>μm</p> <p>150 100 50 0</p> <p>■ Εποξειδικό     ■ Αντιδιαβρωτικό ■ Αντιρρυπαντικό</p>

## 5.2. Μελέτη Υδροφιλικότητας / Υδροφοβικότητας Επικαλύψεων

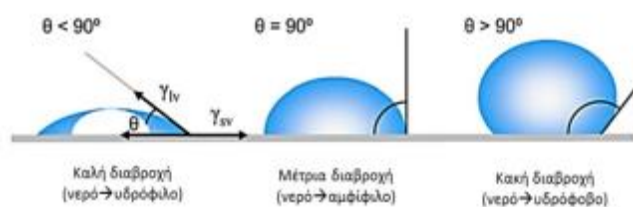
Με τη μέτρηση της γωνίας επαφής επιχειρείται να γίνει φανερή η επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) στην υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα της εξωτερικής επιφάνειας, καθώς όπως είναι γνωστό, τα CNTs δημιουργούν μια έντονα υδρόφοβη επιφάνεια [91,92], όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 38.



Εικόνα 38. Υδρόφοβη επιφάνεια από νανοσωλήνες άνθρακα

### 5.2.1. Γωνία επαφής

Ως γωνία επαφής, ορίζεται η γωνία που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού και στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου (γεωμετρικά παρουσιάζεται ως η γωνία που σχηματίζεται από την εφαπτομένη στο σημείο επαφής –τριπλό σημείο- κατά μήκος της διαχωριστικής επιφανείας υγρού-αερίου στο προφίλ του σταγονιδίου). Μια μικρή γωνία επαφής παρατηρείται όταν το υγρό απλώνεται στην επιφάνεια, ενώ μία μεγάλη γωνία επαφής παρατηρείται όταν η το υγρό παραμένει ως σφαιρίδιο στην επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, μια γωνία επαφής μικρότερη από  $90^\circ$  δείχνει ότι η διαβροχή της επιφάνειας είναι θετική και το υγρό θα εξαπλωθεί σε μια μεγάλη περιοχή στην επιφάνεια (υδρόφιλο, στην περίπτωση σταγόνας νερού). Αντιθέτως, γωνίες επαφής μεγαλύτερες από  $90^\circ$  γενικά δηλώνουν περιορισμένη διαβροχή της επιφάνειας, με αποτέλεσμα το υγρό να ελαχιστοποιεί την επαφή του με την επιφάνεια (υδρόφοβο, στην περίπτωση σταγόνας νερού) [93].

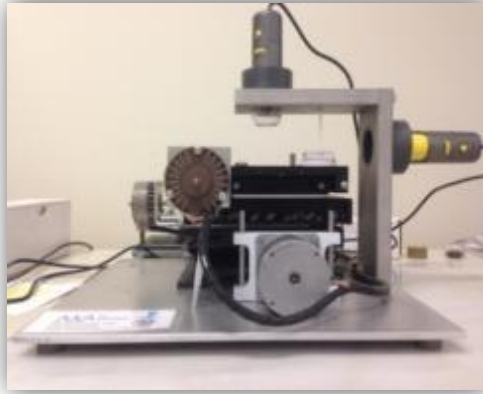


Εικόνα 39. Γωνίες επαφής που σχηματίζονται από σταγόνες υγρού σε μια λεία ομογενή στερεή επιφάνεια

### 5.2.2. Πειραματική διαδικασία

Για τη μελέτη της υδροφιλικότητας/υδροφοβικότητας των επιστρωμένων επιφανειών, χρησιμοποιήθηκε η πρωτότυπη διάταξη μέτρησης γωνίας επαφής (Εικόνα 40), της Ερευνητικής Μονάδας Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο-Υλικών και Νανοτεχνολογίας (R-Nano). Χρησιμοποιήθηκε ψηφιακή κάμερα με μεγέθυνση X500 και ως υγρό διαβροχής, απιονισμένο νερό όγκου 11μl. Σε κάθε δείγμα από τα επιλεγμένα, πραγματοποιήθηκαν 5 επαναλήψεις, σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας, από τις οποίες υπολογίστηκε η μέση γωνία επαφής και η τυπική απόκλιση. Για την επεξεργασία των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό επεξεργασίας εικόνων Image J [94]. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν μέσω της επέκτασης «Contact Angle», κατά την οποία η γωνία επαφής της σταγόνας σε μια επίπεδη επιφάνεια υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την προσέγγιση σφαίρας και την προσέγγιση έλλειψης.





**Εικόνα 40. Συσκευή μέτρησης γωνίας επαφής**

Αξίζει να αναφερθεί, ότι στις περισσότερες των περιπτώσεων, η αρχική γωνία επαφής του νερού με την επιστρωμένη επιφάνεια άλλαζε με τον αυξανόμενο χρόνο απόθεσης της σταγόνας και η σταγόνα άπλωνε στην επιφάνεια ή απορροφούταν από αυτήν. Χαρακτηριστική είναι η ακόλουθη εικόνα, στην οποία φαίνεται η μεσαία σταγόνα το χρόνο  $t_0$  και εκατέρωθεν της, σταγόνες σε προηγούμενους χρόνους. Αποτέλεσμα είναι, η επιφάνεια το χρόνο  $t_0$  να παρουσιάζεται ως υδρόφοβη, ενώ στη συνέχεια να φαίνεται υδρόφιλη. Προκειμένου επομένως να υπάρχει μία κοινή βάση, η εικόνα απαθανατιζόταν εντός του 1<sup>ου</sup> δευτερολέπτου μετά την εναπόθεσή της (χρόνος  $t_0$ ), σε όλα τα δείγματα.



**Εικόνα 41. Αλλαγή στη γωνία επαφής με τον αυξανόμενο χρόνο απόθεσης της σταγόνας.**

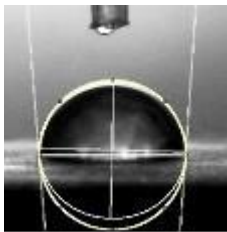
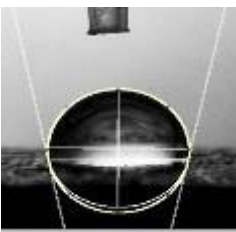


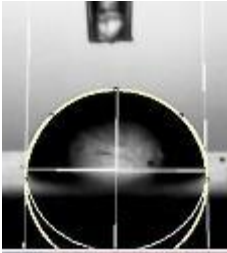



Στην παρούσα φάση, εξετάστηκαν ως προς την υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα οι αντιρρυπαντικές επικαλύψεις, καθώς αυτές έρχονται σε απευθείας επαφή με το νερό. Τα δείγματα που εξετάστηκαν είναι η εμπορική αυτολειανόμενη αντιρρυπαντική επικάλυψη και η τροποποιημένη που εμπεριέχει 0.1 % CNTs. Τα δυο δείγματα εμβαπτίστηκαν για διάστημα τριών μηνών σε θαλάσσιο περιβάλλον. Για την εξέτασή τους, απαιτήθηκε καθαρισμός από τις βιοεπιστρώσεις που είχαν αναπτυχθεί, ο οποίος πραγματοποιήθηκε με απιονισμένο νερό και ελαφρά τριβή με διηθητικό χαρτί.

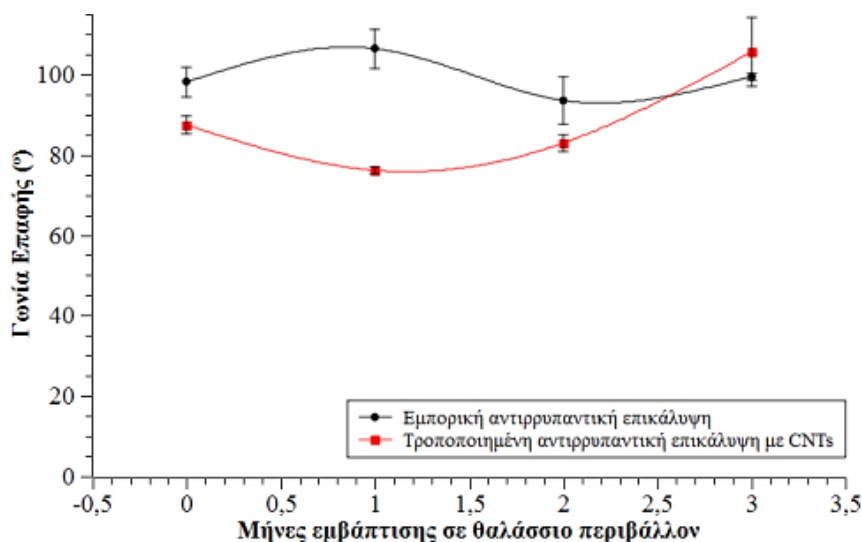
### 5.2.3. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της εξέτασης απεικονίζονται στο Διάγραμμα 5 και έχουν προέλθει από την επεξεργασία των τιμών των γωνιών επαφής που μετρήθηκαν (Πίνακας 13). Οι τιμές φαίνεται να έχουν έντονες διακυμάνσεις και όχι κάποια συγκεκριμένη τάση, τόσο για την

εμπορική αντιρρυπαντική επικάλυψη, όσο και για την τροποποιημένη με την προσθήκη CNTs. Η εμπορική διατηρεί σταθερά τον υδρόφοβο χαρακτήρα της κατά τη διάρκεια του χρόνου εμβάπτισης στο θαλάσσιο περιβάλλον, ενώ η τροποποιημένη φαίνεται να γίνεται αρχικά υδρόφιλη κατά τον 1<sup>ο</sup> μήνα εμβάπτισης (~76°), ενώ στη συνέχεια οι γωνίες επαφής αυξάνουν με αποτέλεσμα στο τέλος η επικάλυψη να γίνεται πιο υδρόφοβη από την εμπορική και να φτάνει σε γωνίες επαφής 106°. Η ιδιόρρυθμη αυτή συμπεριφορά μπορεί να σχετίζεται με τις διεργασίες αυτολείανσης που λαβάνουν χώρα στην αντιρρυπαντική επικάλυψη και στην προσρόφηση νερού κατά τα πρώτα στάδια της δράσης της (swelling). Επίσης, η προσθήκη των CNTs μπορεί να οδηγεί και σε αυξημένο πορώδες, που αυξάνει την υδροφιλικότητα αρχικά. Όταν όμως ξεκινά η διάβρωση των επιφανειακών στρωμάτων της επικάλυψης, τα CNTs αποκαλύπτονται και εμφανίζουν ενεργά την υδροφοβικότητά τους.

**Πίνακας 13: Επεξεργασμένες εικόνες γωνίας επαφής σε βάθος 3 μηνών**

Δείγμα/Χρόνος	$t_0$	1 Month	2 Month	3 Month
Εμπορική αντιρρυπαντική επικάλυψη				
Τροποποιημένη αντιρρυπαντική επικάλυψη & CNTs				



**Διάγραμμα 5: Σύγκριση γωνιών επαφής αντιρρυπαντικών επικαλύψεων κατόπιν εμβάπτισης σε θαλάσσιο περιβάλλον**

### 5.3. Μελέτη Ηλεκτροχημικών Ιδιοτήτων

#### 5.3.1. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Για τη μελέτη των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων (ικανότητα προστασίας υποστρώματος από τη διάβρωση) των επικαλύψεων, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS). Ως εμπέδηση ορίζεται η ικανότητα ενός κυκλώματος να αντιστέκεται στη ροή του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού ρεύματος και ποσοτικοποιείται μέσω της παρακάτω εξίσωσης [95]:

$$Z = \frac{V_{ac}}{I_{ac}}$$

Σύμφωνα με την EIS, το σύστημα διαταράσσεται από ρεύμα ή δυναμικό ημιτονοειδούς μορφής, μικρού πλάτους τέτοιο ώστε η απόκριση να περιλαμβάνει μόνο τους όρους πρώτης τάξης της σειράς Taylor της μη γραμμικής σχέσης ρεύματος-δυναμικού [96]. Η εξάρτηση του φαρανταϊκού ρεύματος από το δυναμικό για ένα μέταλλο που βρίσκεται σε διαβρωτικό περιβάλλον δίνεται από μία συνάρτηση  $i_F = i_F(E)$ , σύμφωνα με τη σχέση [97]:

$$i_F = i_{corr} \left( e^{\frac{E-E_{corr}}{\beta_a}} - e^{-\frac{E-E_{corr}}{\beta_c}} \right)$$

όπου  $i_{corr}$  η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης,  $E$  το δυναμικό διάβρωσης και  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  οι παράγοντες Tafel.

- Ο όρος  $i_a = i_{corr} e^{\frac{E-E_{corr}}{\beta_a}}$  παριστά το ρεύμα της ηλεκτροδιάλυσης του μετάλλου (ανοδική δράση, θετικό ρεύμα).
- Ο όρος  $i_c = -i_{corr} e^{-\frac{E-E_{corr}}{\beta_c}}$  παριστά το ρεύμα της αναγωγής των ειδών Ox (καθοδική δράση, αρνητικό ρεύμα).
- Όταν  $i_F = 0$  τότε το δυναμικό του μετάλλου είναι ίσο με το δυναμικό διάβρωσης,
- $E = E_{corr}$ .
- Όταν  $i_F = 0$  (δηλαδή όταν  $E = E_{corr}$ ) τόσο το ρεύμα ηλεκτροδιάλυσης όσο και το ρεύμα της αναγωγής ταυτίζεται με το ρεύμα διάβρωσης,  $i_a = |i_c| = i_{corr}$  [97].

Αν θεωρήσουμε ότι στο μέταλλο αρχικά δεν εφαρμόζεται δυναμικό, τότε το δυναμικό του μετάλλου είναι  $E_{corr}$  και το ρεύμα είναι ίσο με το μηδέν. Η μεταβολή του ρεύματος λόγω της διαταραχής του δυναμικού  $E(t)$  θα είναι:

$$\delta i_F(t) = \left. \frac{\partial i_F}{\partial E} \right|_{E=E_{corr}} \delta E(t), \text{ όπου } \delta E(t) = E(t) - E_{corr}$$

Ο μετασχηματισμός Laplace της εξίσωσης αυτής είναι:

$$Z_F = \frac{L(\delta E)}{L(\delta i)} = \left( \frac{\partial i_F}{\partial E} \right)^{-1} = R_p$$

όπου εξ' ορισμού  $Z_F$  η φαρανταϊκή εμπέδηση του μετάλλου που στην προκειμένη περίπτωση ταυτίζεται με την αντίσταση πόλωσης  $R_p$ . Στην περίπτωση αυτή όμως, όπου το δυναμικό μεταβάλλεται με το χρόνο, το χωρητικό ρεύμα  $i_{cdl}$  δεν μπορεί να αγνοηθεί. Η εμπέδηση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας που έχει τα χαρακτηριστικά πυκνωτή θα προκύψει παίρνοντας το μετασχηματισμό Laplace του χωρητικού ρεύματος,

$$L(\delta i_{cdl}) = j\omega C_{dl} L(\delta E)$$

όπου  $\omega$  η συχνότητα της διαταραχής και  $j = \sqrt{-1}$ . Συνεπώς, η εμπέδηση της διεπιφάνειας θα είναι:

$$Z_{cdl} = \frac{L(\delta E)}{L(\delta i_{cdl})} = \frac{1}{j\omega C_{dl}}$$

Το συνολικό, όμως, ρεύμα που περνά από το σύστημα διαρρέει το ηλεκτρολυτικό διάλυμα (μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτροδίου αναφοράς) που έχει αντίσταση  $R_{sol}$ . Συνεπώς, η συνολική εμπέδηση του συστήματος αποτελείται από την  $Z_F$  και την  $Z_{cdl}$  σε παράλληλη σύνδεση και την  $R_{sol}$  σε σειρά:

$$Z = R_{sol} + \frac{\frac{1}{j\omega C_{dl}} R_p}{\frac{1}{j\omega C_{dl}} + R_p} = R_{sol} + \frac{R_p}{1 + j\omega C_{dl} R_p}$$

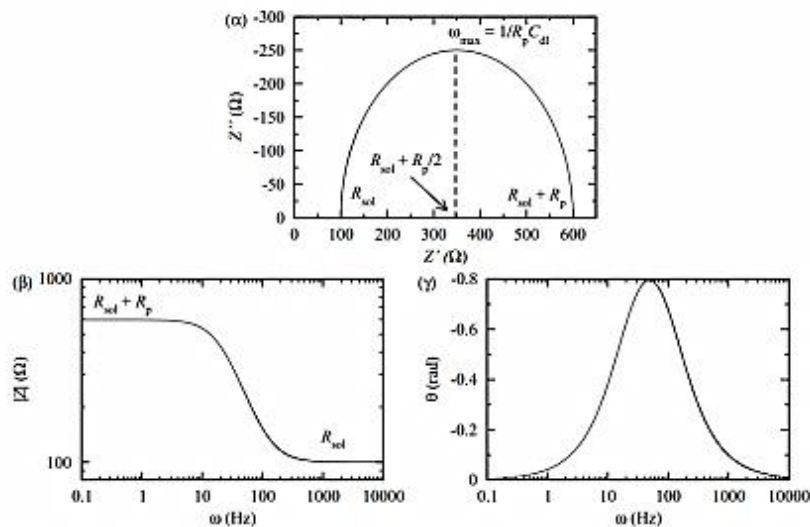
ή χωρίζοντας το πραγματικό από το φανταστικό μέρος του  $Z$ , η εξίσωση μπορεί να γραφεί:

$$Z = R_{sol} + \frac{R_p}{1 + (\omega C_{dl} R_p)^2} - j \frac{\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + (\omega C_{dl} R_p)^2}$$

Η εμπέδηση  $Z$  του συστήματος είναι ένας μιγαδικός αριθμός,  $Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega)$  που εξαρτάται από τη συχνότητα της διαταραχής  $\omega$ .

- Όταν η συχνότητα  $\omega$  λαμβάνει πολύ μεγάλες τιμές, τότε η τιμή του κλάσματος τείνει στο μηδέν και ισχύει,  $Z = R_{sol}$ , δηλαδή η εμπέδηση του συστήματος είναι πραγματικός αριθμός (έχει ωμικά χαρακτηριστικά) και ταυτίζεται με την αντίσταση του διαλύματος.
- Όταν η συχνότητα  $\omega$  λαμβάνει πολύ μικρές τιμές, τότε το κλάσμα τείνει στην τιμή  $R_p$  συνεπώς ισχύει,  $Z = R_{sol} + R_p$ , δηλαδή η εμπέδηση του συστήματος είναι πραγματικός αριθμός (έχει ωμικά χαρακτηριστικά) και ταυτίζεται με το άθροισμα της αντίστασης του διαλύματος και της αντίστασης πόλωσης [97].

Άρα, η τιμή της αντίστασης πόλωσης, άρα και η αντίσταση στη διάβρωση, μπορεί να προσδιορισθεί με την επιβολή διαταραχής δυναμικού και σάρωση της συχνότητας της διαταραχής [97]. Η απεικόνιση της εμπέδησης  $Z(\omega)$  στο μιγαδικό επίπεδο  $Z' - Z''$  ονομάζεται διάγραμμα Nyquist. Δεδομένου ότι η εμπέδηση είναι μιγαδικός αριθμός, μπορεί να γραφεί και με τη μορφή  $Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{i\theta(\omega)}$ , όπου  $|Z(\omega)|$  το μέτρο της εμπέδησης και  $\theta(\omega)$  η φάση της εμπέδησης. Οι γραφικές παραστάσεις των εξαρτήσεων του μέτρου και της φάσης της εμπέδησης ως προς τη συχνότητα ονομάζονται διαγράμματα Bode [97].



**Διάγραμμα 6: (α) Απεικόνιση του πραγματικού και φανταστικού μέρους της εμπέδησης (διάγραμμα Nyquist), (β) Εξάρτηση του μέτρου της εμπέδησης από τη συχνότητα και (γ) Εξάρτηση της φάσης της εμπέδησης από τη συχνότητα (διαγράμματα Bode).**

### 5.3.2. Εφαρμογή EIS σε Οργανικές Επικαλύψεις

Εφαρμόζοντας μια ηλεκτροχημική τεχνική σε ένα επικαλυμμένο με χρώμα δείγμα, το οποίο είναι εγγενώς μη αγώγιμο, φαίνεται να είναι οξύμωρο. Ωστόσο, αν σκεφτεί κανείς ότι η ηλεκτροχημεία χρησιμοποιείται πολύ συχνά για τη μελέτη της διάβρωσης των μετάλλων και ότι οι επικαλύψεις χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της διάβρωσης των μετάλλων σε βιομηχανικά και θαλάσσια περιβάλλοντα, τότε είναι δυνατόν να αξιολογηθούν ορισμένες ενδιαφέρουσες ιδιότητες μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου [98]. Η μέθοδος της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση των επικαλύψεων όσον αφορά την ικανότητα προστασίας των μετάλλων από τη διάβρωση λόγω των ιδιοτήτων φραγμού που αυτές παρουσιάζουν [95].

Η EIS μπορεί να παράγει ποσοτικά δεδομένα που σχετίζονται με την ποιότητα ενός επικαλυπτικού που έχει εφαρμοστεί σε ένα μεταλλικό υπόστρωμα. Η EIS είναι μια πολύ ευαίσθητη τεχνική ανίχνευσης της κατάστασης ενός επικαλυμμένου μετάλλου, έτσι ώστε μπορεί να υποδείξει μεταβολές στην επικάλυψη καιρό πριν από οποιαδήποτε ορατή βλάβη γίνει αντιληπτή. Η EIS αποτελεί μια μη καταστρεπτική μέθοδο, ώστε να μπορούμε να τη χρησιμοποιήσουμε για την παρακολούθηση της κατάστασης ενός επικαλυμμένου δείγματος μετάλλου καθώς αυτό αλλάζει. Στις περισσότερες περιπτώσεις, είναι δυνατόν να προσδιοριστούν τα αίτια της αποτυχίας της επικάλυψης. Χρησιμοποιώντας την EIS για το χαρακτηρισμό ενός βαμμένου μεταλλικού υποστρώματος, ταυτόχρονα μελετώνται δύο φαινόμενα [98]:

- I. Η επιδείνωση της οργανικής επικάλυψης που προκαλείται από την έκθεση σε ένα ηλεκτρολύτη, και
- II. Η αύξηση στον ρυθμό διάβρωσης του υποστρώματος λόγω της χειροτέρευσης της επικάλυψης και η επακόλουθη επίθεση από τον ηλεκτρολύτη.

Τα πρότυπα ASTM (D01.27.32) και ISO (TC 35 / SC9 / WG29) υπαγορεύουν την πρότυπη μεθοδολογία για την εκτέλεση των μετρήσεων EIS. Τα πρότυπα παρέχουν κατευθυντήριες γραμμές για τη συλλογή των δεδομένων από της EIS για δείγματα υψηλής σύνθετης αντίστασης. Τα αποτελέσματά της EIS έχει βρεθεί ότι συσχετίζονται καλά με τις τρέχουσες μεθόδους δοκιμών για έλεγχο των επικαλύψεων ως προς την αντοχή τους στη διάβρωση, όπως το ASTM B117 που αφορά τη δοκιμή αλατονέφωσης, επομένως μπορεί να συνδυαστεί με αυτή για μια πιο ολοκληρωμένη αποτίμηση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων [95,98].

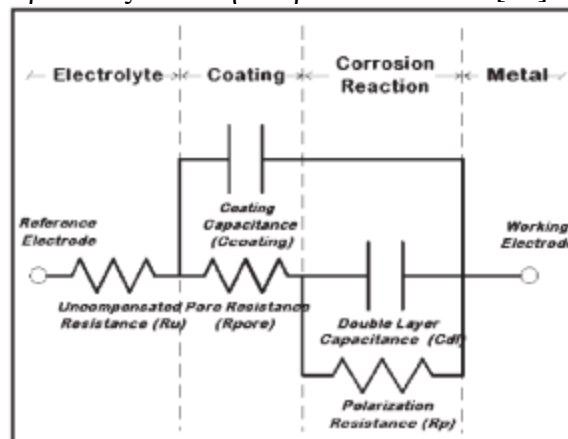
Στην EIS, μια τάση μεταβλητής συχνότητας εφαρμόζεται στο δείγμα. Η συχνότητα αυτή μπορεί να υψηλή για γρήγορες αντιδράσεις και χαμηλή για αργές αντιδράσεις. Αυτό είναι το χαρακτηριστικό που επιτρέπει στην EIS να συγκεντρώνει τόσες πολλές πληροφορίες σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση σε ένα πείραμα. Αυτός επίσης είναι ο λόγος που η EIS είναι πιο χρήσιμη για τη μελέτη επικαλύψεων από ότι οι DC ηλεκτροχημικές τεχνικές. Κάθε πείραμα πρέπει να είναι σχεδιασμένο για να μετράει την ποιότητα της επίστρωσης, επομένως πρέπει να περιλαμβάνει ένα μηχανισμό καταπόνησης της επικάλυψης με στόχο να προκαλέσει την αποτυχία της. Κάνοντας περιοδικές μετρήσεις κατά την διάρκεια της διαδικασίας καταπόνησης, ένα ποσοστό της αποτυχίας της επικάλυψης μπορεί να εκτιμηθεί. Αξίζει να σημειωθεί ότι η EIS δεν μπορεί να προβλέψει απόλυτα την αντίσταση στη διάβρωση του επιχρίσματος. Ένα φάσμα παρέχει πληροφορίες συγκρινόμενο με άλλο φάσμα. Μερικοί από τους περιορισμούς της μεθόδου αναφέρονται παρακάτω [95,98]:

- Είναι πολύ δύσκολο να συσχετιστεί μια τιμή της σύνθετης αντίστασης στα 100 mHz σε ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα κατά τη χρήση στην πραγματική ζωή.
- Οι ιδιότητες αντίστασης μιας επίστρωσης μπορεί να αλλάξουν με την πάροδο του χρόνου ή κατά την έκθεσή της στο φως, τη θερμοκρασία και την υγρασία.

Τέλος, η EIS δεν μπορεί να αξιολογήσει με ακρίβεια άλλες ιδιότητες των επικαλύψεων που είναι επίσης σημαντικές για την αντοχή στη διάβρωση, όπως την ιδιότητα φραγμού, κατά την οποία η επικάλυψη εμποδίζει τους οξειδωτικούς παράγοντες να έρθουν σε επαφή με την επιφάνεια του μετάλλου, ή την πρόσφυση της επικάλυψης με το υπόστρωμα.

Με την EIS όμως μπορούν ποσοτικά να μετρηθούν και η αντίσταση και η χωρητικότητα στο ηλεκτροχημικό κελί. Η αντίσταση αντιστοιχεί στη μεταφορά ηλεκτρονίων σε μία ηλεκτροχημική αντίδραση όπως η διάβρωση. Η χωρητικότητα ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη είναι σημαντική, γιατί παρέχει πληροφορίες για κάθε ηλεκτροχημικό σύστημα. Για τις οργανικές επικαλύψεις, η μέτρηση της χωρητικότητας είναι ιδιαίτερα αποκαλυπτική. Καθώς η οργανική επικάλυψη χειροτερεύει με το χρόνο κατά την έκθεση σε ένα ηλεκτρολύτη, η EIS παρακολουθεί τις αλλαγές στη χωρητικότητα της επικάλυψης. Η χωρητικότητα αλλάζει καθώς διογκώνεται η επικάλυψη, κατά την απορρόφηση νερού. Επιπλέον, μπορούν να μετρηθούν οι αλλαγές στο πορώδες της επικάλυψης. Στην EIS μπορεί επίσης να παρακολουθείται ο ρυθμός διάβρωσης του μεταλλικού υποστρώματος, ο οποίος γενικώς αυξάνει καθώς η προστατευτική επίστρωση αποτυγχάνει, επιτρέποντας στον ηλεκτρολύτη να έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα.

Για να ποσοτικοποιηθούν οι φυσικές και χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα, χρειαζόμαστε ένα κατάλληλο ισοδύναμο κύκλωμα. Το επικαλυμμένο δοκίμιο τότε αναπαριστάται ως συλλογή ηλεκτρικών στοιχείων και κάθε στοιχείο του ισοδύναμου κυκλώματος διαμορφώνει μια συγκεκριμένη λειτουργία του δείγματος. Το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται συνήθως για την περιγραφή μίας οργανικής επικάλυψης σε ένα μεταλλικό υπόστρωμα, παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα [98].



**Διάγραμμα 7: Ισοδύναμο κύκλωμα ενός οργανικού επικαλυπτικού επί μεταλλικού υποστρώματος [98]**

Διακρίνονται τα εξής στοιχεία [98]:

**Ru:** Η αντίσταση του ηλεκτρολύτη μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Για τις μελέτες των οργανικών επικαλύψεων, ο ηλεκτρολύτης είναι πολύ αγωγός, έτσι η  $R_u$  είναι συνήθως πολύ χαμηλή (1-50  $\Omega$ ) και μπορεί να αγνοηθεί.

**Ccoating:** Η χωρητικότητα της οργανικής επικάλυψης που είναι μια σημαντική παράμετρος κατά τη διάρκεια της αστοχίας της επικάλυψης. Επειδή οι περισσότερες επιστρώσεις είναι σχετικά παχιές, η χωρητικότητα της επικάλυψης τείνει να είναι μάλλον χαμηλή και να κυμαίνεται στο 1 nF / cm<sup>2</sup>. Η φυσικές και χημικές ιδιότητες της επίστρωσης που επηρεάζουν τη χωρητικότητα είναι η διηλεκτρική σταθερά της επικάλυψης, η επιφάνεια της επίστρωσης και το πάχος αυτής ( $C_{coating} = \epsilon \epsilon_0 A/t$ ). Επίσης, η χωρητικότητα σχετίζεται με το μέτρο της εμπέδησης και είναι αντιστρόφως ανάλογη αυτής ( $Z = 1/2\pi f C_{coating}$ ).

**R<sub>pore</sub>:** Η αντίσταση που εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της έκθεσης της επικάλυψης στον ηλεκτρολύτη, που διεισδύει εντός των μικροπόρων. Μετά την εμβάπτιση, η αντίσταση αυτή μπορεί να είναι πολύ υψηλή (> 1010 Ohm) και συνήθως μειώνεται με το χρόνο έκθεσης στον ηλεκτρολύτη. Ωστόσο, δεν είναι ασυνήθιστο για την R<sub>pore</sub> να αυξηθεί μετά από μεγάλους χρόνους έκθεσης. Η αύξηση αυτή συνήθως οφείλεται στα διαβρωτικά προϊόντα από το μεταλλικό υπόστρωμα τα οποία μπλοκάρουν τους πόρους.

**R<sub>p</sub>:** Η αντίσταση πόλωσης, η οποία περιγράφει το ρυθμό διάβρωσης του μεταλλικού υποστρώματος κάτω από την επικάλυψη. Για ένα μέταλλο με απουσία επικάλυψης, η τιμή της διάβρωσης μπορεί να προσδιοριστεί από την αντίσταση πόλωσης, η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη με το ρυθμό διάβρωσης. Μία τυπική τιμή της αντίστασης πόλωσης για ένα γυμνό μέταλλο είναι 5000 Ohm-cm<sup>2</sup>.

**C<sub>dl</sub>:** Η χωρητικότητα διπλού στρώματος οφείλεται στη διεπιφάνεια του μεταλλικού ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Η τιμή της C<sub>dl</sub> κυμαίνεται συνήθως στα 10-40mF/cm<sup>2</sup>. Αυτή η χωρητικότητα είναι πολύ υψηλότερη από την C<sub>coating</sub>, επομένως αρκεί μια μικρή χαραγή στην επίστρωση για να εμφανιστούν υψηλές τιμές χωρητικότητας. Μια επίστρωση που εμφανίζει καλή πρόσφυση στη μεταλλική επιφάνεια δεν επιτρέπει την επαφή μετάλλου-ηλεκτρολύτη, έτσι η C<sub>dl</sub> μπορεί μερικές φορές να είναι ενδεικτική της αποφλοιώσεως της επικάλυψης.

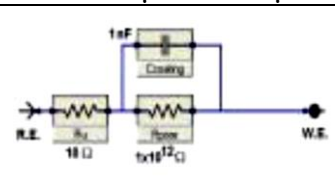
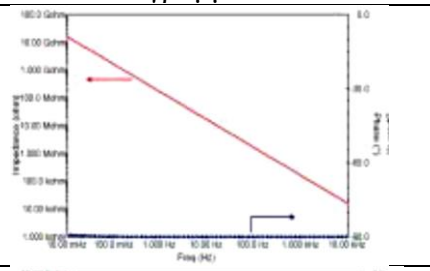
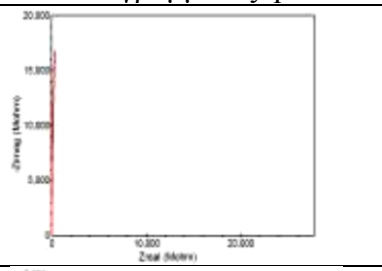
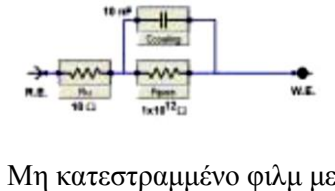
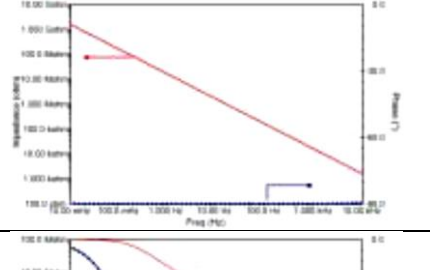
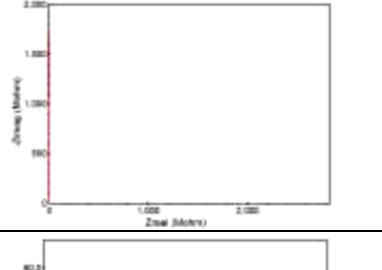
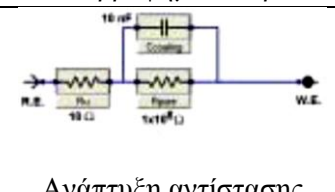
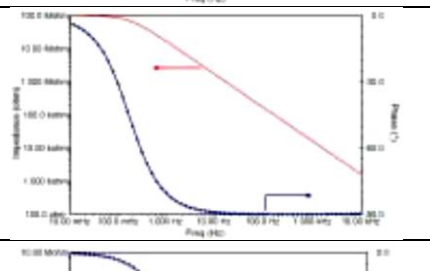
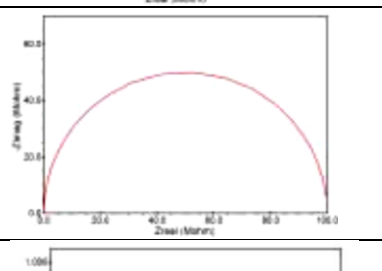
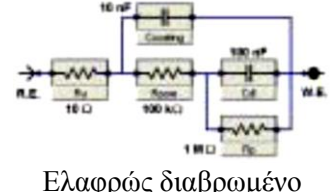
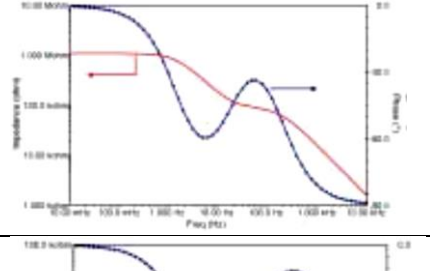
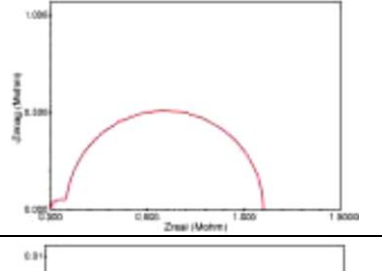

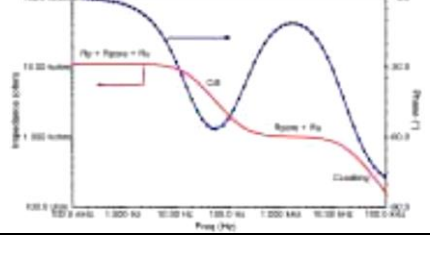
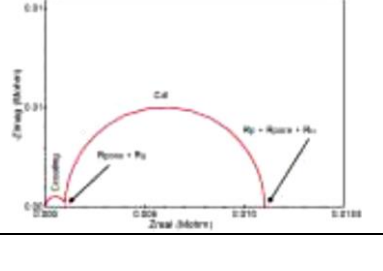
Τα δύο στοιχεία του κυκλώματος που κυριαρχούν στην EIS είναι η χωρητικότητα της επίστρωσης και η αντίσταση των πόρων. Η χωρητικότητα ενός τυπικού επικαλυπτικού με καλές ιδιότητες φραγμού είναι περίπου 1 nF / cm<sup>2</sup>. Η σύνθετη αντίσταση 1cm<sup>2</sup> αυτής της επικάλυψης στο 1Hz είναι περίπου 109Ω και αυξάνει στις χαμηλότερες συχνότητες. Η αντίσταση πόρων αυτής της επικάλυψης είναι εξαιρετικά υψηλή (> 1012 Ω), έτσι ώστε το δείγμα συμπεριφέρεται σαν ένας σχεδόν τέλειος πυκνωτής. Η αντίσταση είναι υψηλή, διότι δεν υπάρχει διαδρομή μικρής αντίστασης μέσω του δείγματος.

Εξ' αιτίας της μη αγωγιμής φύσης των οργανικών επικαλύψεων, τα επικαλυμμένα με χρώμα μεταλλικά δοκίμια, παρουσιάζουν πολύ υψηλές εμπεδήσεις. Οι ιδιότητες φραγμού των επικαλύψεων εμποδίζουν την επαφή ανάμεσα στο αγωγίμο μέταλλο και τον ηλεκτρολύτη. Αυτό κυρίως συμβαίνει κατά την αρχή της εμβάπτισης του δείγματος στον ηλεκτρολύτη, όπου το ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να φτάνει το πολύ τα 10pA. Γι' αυτό τον λόγο, οι μετρήσεις εμπέδησης στις οργανικές επικαλύψεις, δεν είναι πάντοτε εύκολες και απαιτούν ιδιαίτερο χειρισμό [98].

Τέλος, η πρόσφυση του χρώματος με το μεταλλικό υπόστρωμα, μπορεί να ελεγχθεί μέσω της EIS. Η πρόσφυση είναι φαινόμενο τόσο χημικό όσο και φυσικό. Συνήθως ελέγχεται με ημιποσοτικές μεθόδους που βασίζονται σε απλά τεστ που περιγράφονται από τα πρότυπα ASTM D610, D714, D1654, D3359 και D6677. Η EIS μπορεί να παρέχει πληροφορίες για τις απώλειες πρόσφυσης. Συγκεκριμένα, η αντίσταση πόλωσης και η χωρητικότητα διπλού στρώματος σχετίζονται με την πρόσφυση, καθώς είναι χαρακτηριστικά του καθαρού μετάλλου και ανιχνεύονται μόνο όταν ο ηλεκτρολύτης καταφέρει να έρθει σε επαφή με αυτό. Επιπλέον, η διάβρωση του μετάλλου κάτω από την επικάλυψη μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια της πρόσφυσης. Στην περίπτωση που οι ιδιότητες φραγμού του επικαλυπτικού είναι πολύ καλές, η αντίσταση των πόρων μπορεί να υπερκαλύπτει την R<sub>p</sub> και τη C<sub>dl</sub> και τότε η EIS δεν μπορεί να δώσει αποτελέσματα. Αποτελέσματα δεν παίρνουμε επίσης, αν η απώλεια συνοχής οφείλεται στις φυσικές ιδιότητες του επικαλυπτικού [98].



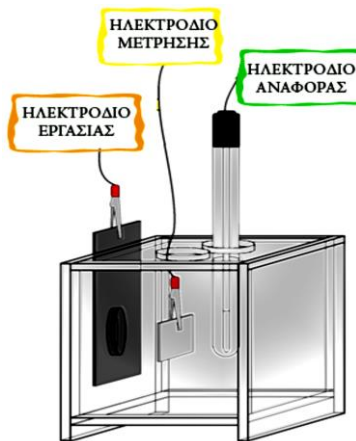
**Πίνακας 14: Στάδια υποβάθμισης οργανικής επικάλυψης επί μεταλλικού υποστρώματος [98]**

Ισοδύναμο Κύκλωμα	Διαγράμματα Bode	Διάγραμμα Nyquist
 <p>Ανέπαφο φίλμ</p>		
 <p>Μη κατεστραμμένο φίλμ με απορροφημένο νερό</p>		
 <p>Ανάπτυξη αντίστασης porώδους</p>		
 <p>Ελαφρώς διαβρωμένο μεταλλικό υπόστρωμα</p>		
 <p>Βαμμένο μέταλλο με έντονη διάβρωση</p>		

### 5.3.3. Πειραματική διάταξη

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων απαιτείται ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα και ηλεκτρόδια. Μία διαφορά δυναμικού εφαρμόζεται μέσω ποτενσιοστάτη στο επικαλυπτικό και μετράται η εμπέδηση που εμφανίζεται. Ο ποτενσιοστάτης είναι το στοιχείο «κλειδί» σε όλη τη διάταξη και πρέπει να έχει υψηλή ευαισθησία για τη μέτρηση των χαμηλών ρευμάτων με σχετική ακρίβεια. Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις, ο ηλεκτρολύτης περιέχει διαλυμένα άλατα, ώστε να είναι κατάλληλος για ηλεκτροχημικές μετρήσεις [95,98]. Στην περίπτωση αυτή, διάλυμα NaCl 3.5% w/w χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης. Στην Εικόνα 42 φαίνεται το ηλεκτροχημικό κελί που έγιναν οι μετρήσεις. Η επιφάνεια μέτρησης ήταν 1cm<sup>2</sup>. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα κορεσμένο ηλεκτρόδιο Ag/AgCl, ενώ ως ηλεκτρόδιο μέτρησης ένα φύλλο πλατίνας (>1cm<sup>2</sup>). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Για την παραλαβή των δεδομένων, συνδέθηκε αναλυτής Solartron SI 1260 στον ποτενσιοστάτη PAR263, ενώ η επεξεργασία έγινε μέσω του λογισμικού ZView.

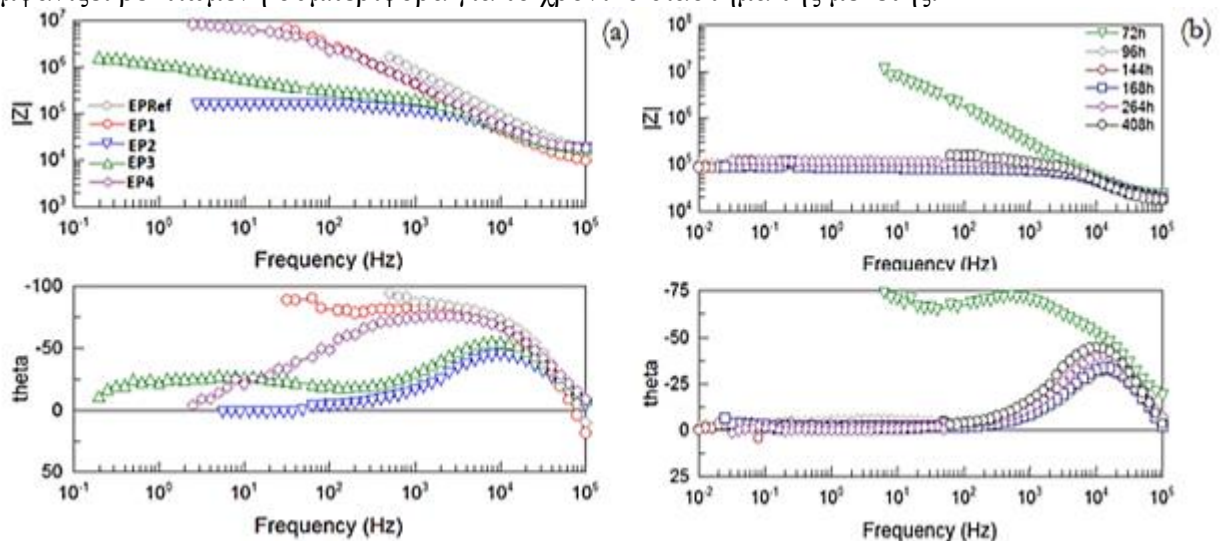




Εικόνα 42: Κυψελίδα EIS [99]

#### 5.3.4. Αποτελέσματα

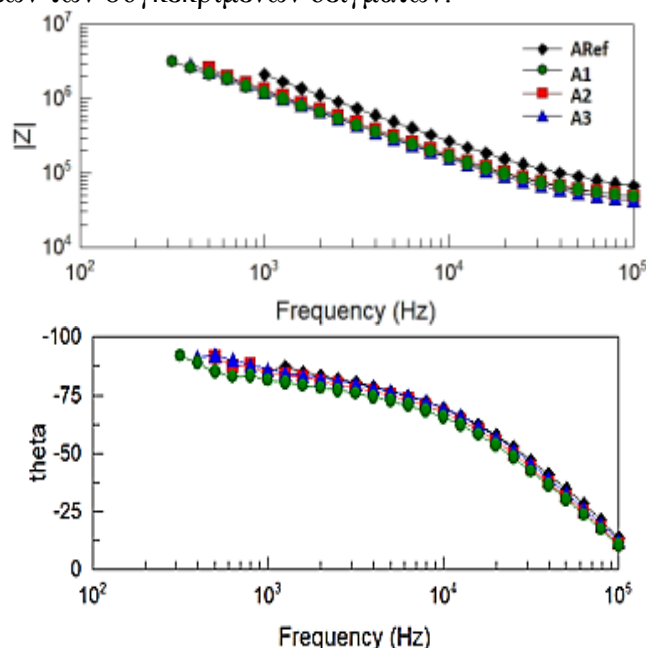
Οι αλλαγές που διαπιστώνονται στην εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης μπορούν να αποδοθούν στη φύση της επικάλυψης, το πάχος αυτής, καθώς και την περιεκτικότητα των CNTs που εμπεριέχονται. Στο Διάγραμμα 8, φαίνονται τα φάσματα EIS του εποξειδικού ασταριού για τις πρώτες 17 ημέρες προσβολής του από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη (διαβρωτικό περιβάλλον). Τα δείγματα EP<sub>Ref</sub> και EP1 εμφάνισαν συμπεριφορά πυκνωτή, σε όλο το φάσμα συχνοτήτων που σαρώθηκε από το όργανο. Η κλίση του διαγράμματος δεν αλλάζει και η γωνία φάσης παραμένει σταθερά στις  $-90^\circ$  ( $-\pi/2$  rad). Αντίθετα, τα δείγματα EP2, EP3 και EP4 δείχνουν σημαντική αλλαγή, η οποία σχετίζεται με τη μείωση της αντίστασης των πόρων που εμφανίζεται, καθώς ο ηλεκτρολύτης διαπερνά την επικάλυψη και δημιουργεί μια διαδρομή προς την επιφάνεια του μετάλλου. Από τα διαγράμματα Bode, φαίνεται ότι το δείγμα EP2 παρουσιάζει συμπεριφορά πυκνωτή μέχρι την 3η ημέρα, ενώ από την 4η ημέρα εμφανίζεται μια κορυφή, η οποία υποδηλώνει την αντίσταση των πόρων της επικάλυψης και τη διάχυση του ηλεκτρολύτη μέσα στην πολυμερική μήτρα. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των υπό μελέτη δειγμάτων, δείχνει ότι η ενσωμάτωση των MWCNTs δεν ενισχύσει περαιτέρω τη σταθερότητα της επικάλυψης ενάντια στις διαβρωτικές συνθήκες. Αντιθέτως, φαίνεται ότι η προσθήκη των MWCNTs επιβαρύνει την ακεραιότητα της επικάλυψης, δημιουργώντας πορώδες που επιτρέπει τα επιθετικά ιόντα να διεισδύσουν στο εσωτερικό της επικάλυψης. Μόνο το δείγμα με το 0.1% w/w CNTs εμφανίζει βελτιωμένη συμπεριφορά για το χρονικό διάστημα της μελέτης.



Διάγραμμα 8: (α) Διαγράμματα Bode εποξειδικού ασταριού με ενσωμάτωση CNTs μετά από 17 ημέρες έκθεσης σε 3.5% κ.β. διάλυμα NaCl, (β) Ηλεκτροχημική συμπεριφορά δείγματος EP2.

Για την ερμηνεία των ανωτέρω αποτελεσμάτων, αντρέχουμε στη βιβλιογραφία. Μερικοί συγγραφείς ισχυρίζονται ότι η ενσωμάτωση των MWCNTs αυξάνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα της εποξειδικής επικάλυψης, δημιουργώντας μια αγωγίμη διαδρομή για τη ροή των ηλεκτρονίων μέσω της πολυμερικής μήτρας μειώνοντας τις ιδιότητες φραγής της [100]. Από την άλλη πλευρά, ορισμένες μελέτες αναφέρουν τη βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων της επικάλυψης με την αύξηση της περιεκτικότητας των MWCNTs. Αυτό αποδίδεται στην αύξηση της αντίστασης των πόρων λόγω παρεμπόδισης [101].

Όσον αφορά τα δείγματα με τις αντιρρυπαντικές επιστρώσεις, δεν γίνεται φανερή κάποια επίδραση των CNTs στις ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες. Όλα τα δείγματα λειτουργούν ως πυκνωτές με εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού μετά από 24 ημέρες έκθεσης στο διαβρωτικό τους περιβάλλον. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται βέβαια και στο συνολικό πάχος των επικαλύψεων των συγκεκριμένων δειγμάτων.

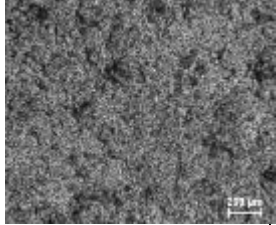
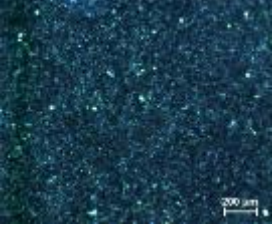




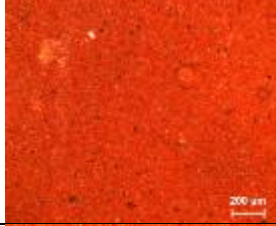


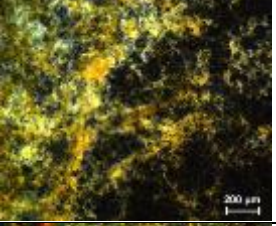



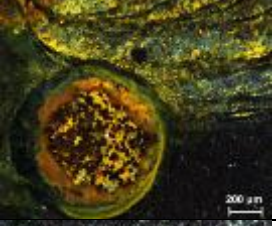

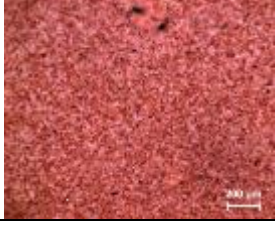
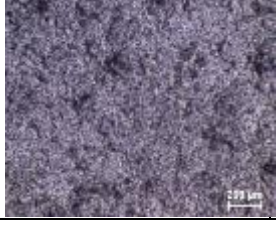
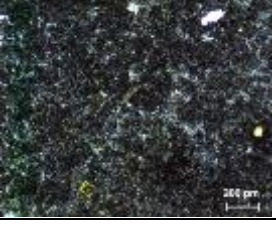


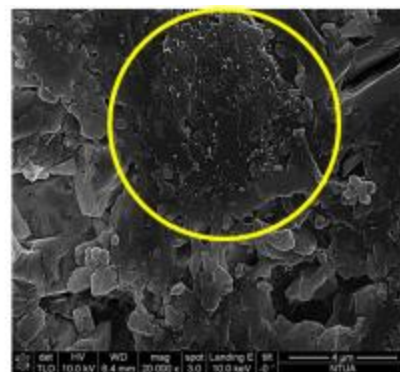
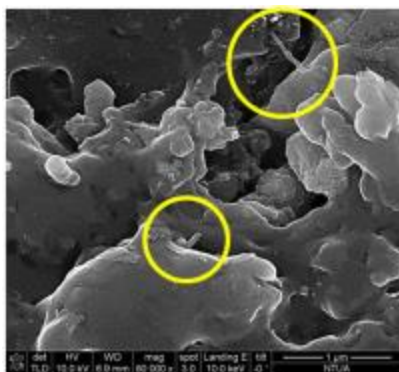
**Διάγραμμα 9: Διαγράμματα Bode των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων με ενσωμάτωση CNTs μετά από 24 ημέρες έκθεσης σε 3.5 κ.β. διάλυμα NaCl.**

Τα δείγματα που εξετάστηκαν με EIS, μελετήθηκαν και με το οπτικό μικροσκόπιο στα σημεία που έρχονταν σε επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον (O-ring). Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε πριν και μετά την έκθεση στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Τα αποτελέσματα από τις οπτικές εικόνες (Πίνακας 15) συμβαδίζουν με τα αποτελέσματα της EIS. Συγκεκριμένα, τα δείγματα EP1 και EP4 φαίνεται να έχουν εμφανίσει τη μικρότερη διάβρωση και η επιφάνειά τους να είναι παραπλήσια του προτύπου της εμπορικής εποξειδικής επικάλυψης. Αντίστοιχα, το δείγμα A3 φαίνεται να έχει τη λιγότερη φθορά στην επιφάνειά του και παρουσιάζει βελτιωμένη συμπεριφορά σε σχέση με το πρότυπο. Τα υπόλοιπα δείγματα, είτε εμφάνισαν έντονη σκωρία (EP2, EP3) είτε έντονο αποχρωματισμό της επιφάνειας και δημιουργία οπών (A<sub>red</sub>, A1, A2).

Για τα τις εποξειδικές επικαλύψεις EP1 και EP4 που εμφάνισαν την καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά πραγματοποιήθηκε έλεγχος της μικροδομής τους μέσω SEM. Η διαφορά συγκέντρωσης των CNTs στα δύο δείγματα είναι αισθητή (EP1: 0.5% w/w, EP4: 0.4% w/w). Τα CNTs φαίνεται και στις δυο περιπτώσεις ότι έχουν ενσωματωθεί στην πολυμερική μήτρα. Στο EP1 μάλιστα, τα CNTs φαίνεται να «γεφυρώνουν» τα μέρη του πολυμερούς. Στο EP4 από την άλλη, είναι ευδιάκριτο ένα συσσωμάτωμα περί των 5μm (βλ. Εικόνα 43). Η δημιουργία συσσωματωμάτων πιθανότατα οδήγησε στην αστοχία του συγκεκριμένου δείγματος ως προς την ηλεκτροχημική του απόκριση.

**Πίνακας 15: Μορφολογικός χαρακτηρισμός δειγμάτων που εξετάστηκαν με EIS**

Εποξειδικές Επικαλύψεις			Αντιρρυπαντικές Επικαλύψεις		
A/A	Επιφάνεια (t <sub>0</sub> )	Επιφάνεια μετά από EIS	A/A	Επιφάνεια (t <sub>0</sub> )	Επιφάνεια μετά από EIS
EP <sub>Ref</sub>			A <sub>Ref</sub>		
EP1			A1		
EP2			A2		
EP3			A3		
EP4					



**Εικόνα 43: Μικροδομή δείγματος EP1 (αριστερά) και EP4 (δεξιά)**



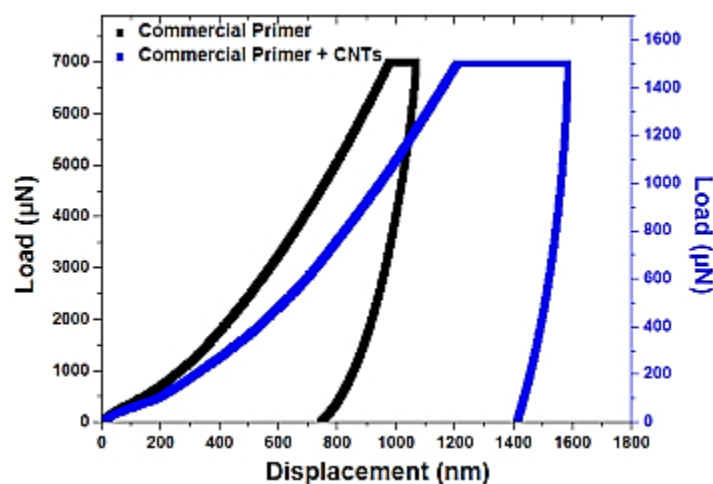
## 5.4. Μελέτη Μηχανικών Ιδιοτήτων

### 5.4.1. Πειραματική διαδικασία νανοσκληρομέτρησης

Οι δοκιμές νανοσκληρομέτρησης διεξήχθησαν με τη χρήση ενός εντυπωτή Hysitron TriboLab® χρησιμοποιώντας μια αδαμάντινη ακίδα Berkovich με μέση ακτίνα  $10^{-7}$  m, που επιτρέπει την εφαρμογή των φορτίων από  $10^{-6}$  έως  $10^{-2}$  N. Για την εξαγωγή των τελικών τιμών του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας ( $E_r$ ) και της σκληρότητας ( $H$ ), χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος 10 δοκιμών, για στατιστικούς λόγους. Η κάθε διείδυση απείχε απόσταση  $15 \cdot 10^{-6}$  m από την προηγούμενη. Η μέθοδος περιλάμβανε σταθερού φορτίου διείδυση και επαναφορά, διάρκειας 10s έκαστη. Ανάμεσα στις καταπονήσεις ορίστηκε χρονικό διάστημα 20s αδράνειας, για την αποφυγή εμφάνισης «γονάτου» στην καμπύλη αποφόρτισης, λόγω των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των δειγμάτων που ελέγχθηκαν. Οι τιμές των  $H$  και  $E_r$  μπορούν να εξαχθούν από τα πειραματικά δεδομένα (καμπύλες φορτίου-μετατόπισης) χρησιμοποιώντας το μοντέλο των Oliver και Pharr [102]. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το πάχος του κάθε στρώματος υπερβαίνει τα 50  $\mu\text{m}$  (Πίνακας 12), η παρουσία των εσωτερικών στρωμάτων (αντιδιαβρωτικής επικάλυψης και εποξειδικής επικάλυψης) δεν έχει καμία επίδραση επί των μετρούμενων νανομηχανικών ιδιοτήτων.

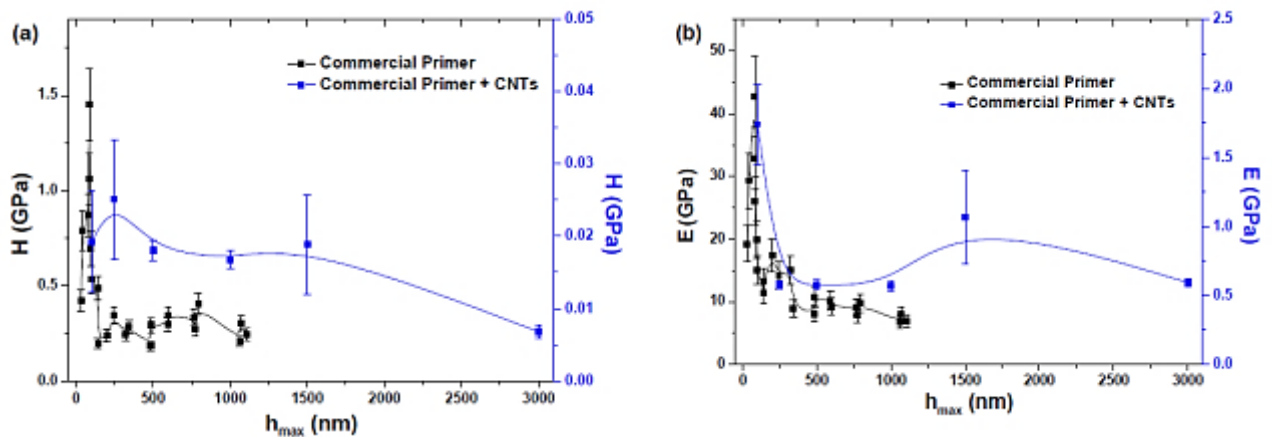
### 5.4.2. Αποτελέσματα

Αρχικά μελετήθηκαν δοκιμαστικά οι μηχανικές ιδιότητες της εποξειδικής επικάλυψης (αστάρι) χωρίς ή/και με προσθήκη 0.1% w/w CNTs-COOH. Εκτιμάται ότι τα CNTs μπορούν να βελτιώσουν την πρόσφυση με την τελική επικάλυψη (αντιρρυπαντική), ώστε να αποφευχθεί η χρήση του ενδιάμεσου αντιδιαβρωτικού στρώματος. Από τις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 10 παρατηρείται ότι το εμπορικό αστάρι παρουσιάζει ελαστοπλαστική συμπεριφορά, ενώ το τροποποιημένο με τα CNTs, παρουσιάζει πλαστική συμπεριφορά. Συγκρίνοντας τα δυο δείγματα, γίνεται φανερό ότι η επικάλυψη με τα CNTs παρουσιάζει μικρότερη αντίσταση στο επιβαλλόμενο φορτίο και εντονότερο ερπυσμό.



Διάγραμμα 10: Καμπύλη φόρτισης - αποφόρτισης κατά τη νανοδιείσδυση σε εποξειδική επικάλυψη τροποποιημένη με CNTs

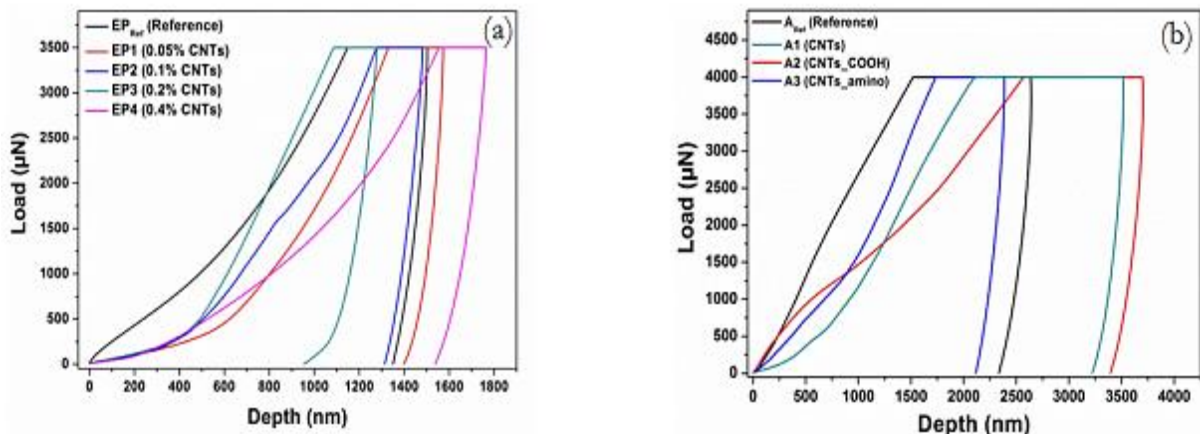
Επιπλέον, παρατηρείται ότι η προσθήκη των CNTs οδηγεί σε μείωση των τιμών  $H$  και  $E$  (βλ. Διάγραμμα 11). Η μείωση των τιμών αυτών των ιδιοτήτων πιθανόν υποδηλώνει βελτιωμένη πρόσφυση με την εξωτερική αντιρρυπαντική επικάλυψη λόγω παραπλήσιων μηχανικών ιδιοτήτων των δυο.



**Διάγραμμα 11: Τιμές σκληρότητας (α) και σύνθετου μέτρου ελαστικότητας (β) για την τροποποιημένη εποξειδική επικάλυψη με CNTs**

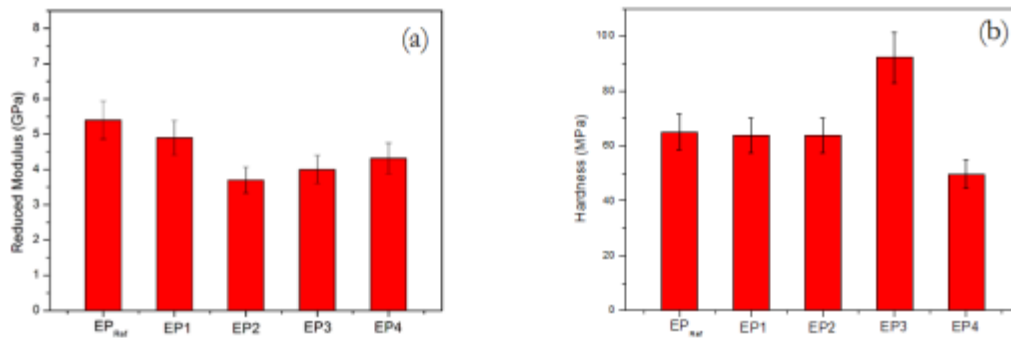
Εν συνεχεία, εξετάστηκαν τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την κωδικοποίηση που παρουσιάζεται στον Πίνακας 12. Το Διάγραμμα 12α παρουσιάζει τις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για τα δείγματα εποξειδικής βάσης, υπό μέγιστο φορτίο  $3.5 \times 10^{-3}$  N. Γίνεται φανερό ότι η διαφορά στη συγκέντρωση των MWCNTs-COOH έχει ως αποτέλεσμα τη διαφορετική νανομηχανική απόκριση των επικαλύψεων. Συγκεκριμένα, οι χαμηλές συγκεντρώσεις MWCNTs-COOH (0.05 and 0.1% w/w) εμφανίζουν παρεμφερή αποτελέσματα με το πρότυπο ( $EP_{Ref}$ ). Όμως, η συγκέντρωση του 0.2% w/w φαίνεται να οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της αντίστασης στο εφαρμοζόμενο φορτίο. Τέλος, η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας MWCNTs-COOH (0.4% w/w) έχει ως αποτέλεσμα τη χαλάρωση του υλικού, μιας και διαπιστώνονται μεγαλύτερα βάθη διείσδυσης για το ίδιο εφαρμοζόμενο φορτίο. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί, αν ληφθούν υπόψη τα συσσωματώματα που δημιουργούνται σε υψηλές συγκεντρώσεις, όπως αποδείχτηκε και μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (βλ. §5.3.4). Η παρουσία συσσωματωμάτων οδηγεί στην επιδείνωση των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοςύνθετων υλικών [103].

Οι καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης για τις τροποποιημένες αντιρρυπαντικές επικαλύψεις που δέχονται μέγιστο φορτίο διείσδυσης  $4 \times 10^{-3}$  N, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 12b. Η προσθήκη μη τροποποιημένων νανοςωλήνων καθώς και CNTs-COOH οδηγεί σε μείωση της αντίστασης στο εφαρμοζόμενο φορτίο και εμφάνιση μεγαλύτερων τιμών μετατόπισης. Αντιθέτως, η προσθήκη 0.1% w/w MWCNTs-Amino (A3) έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη αντίσταση στο ίδιο φορτίο, ειδικότερα συγκρινόμενη με το πρότυπο δείγμα ( $A_{Ref}$ ).



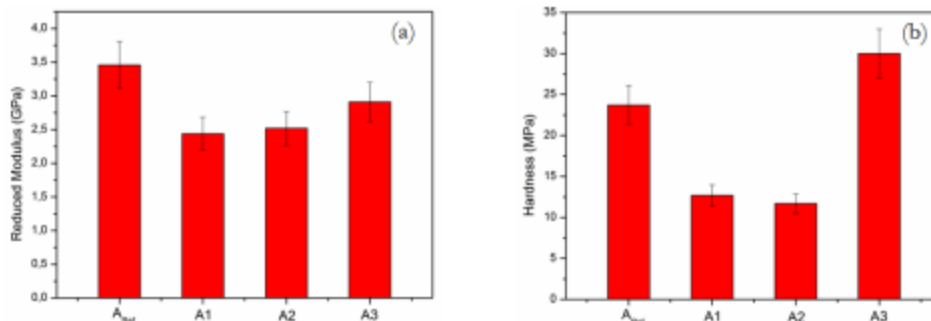
**Διάγραμμα 12: Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης για τις εποξειδικές (α) και τις αντιρρυπαντικές επικαλύψεις (β).**

Το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας, καθώς και τιμές της σκληρότητας για το κάθε δείγμα εποξειδικής βάσης παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 13a & b. Από τα αποτελέσματα για το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας αποδεικνύεται ότι η προσθήκη των MWCNTs-COOH οδηγεί σε μείωσή του (10% μείωση για το EP1 και 30% μείωση για το EP2), συγκρινόμενα με το πρότυπο δείγμα (EP<sub>Ref</sub>). Το δείγμα EP3 (0.2% w/w.MWCNTs-COOH) παρουσίασε αυξημένη σκληρότητα κατά 41.7%, ενώ το δείγμα EP4 (0.4% w/w MWCNTs-COOH) εμφάνισε μικρότερη σκληρότητα κατά 23.5%, συγκρινόμενα με το EP<sub>Ref</sub>.



Διάγραμμα 13: Σύνθετο μέτρο ελαστικότητας (a) και σκληρότητα (b) για τα δείγματα εποξειδικής βάσης.

Αντίστοιχα, στο Διάγραμμα 14a & b, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δείγματα κολοφονιακής βάσης. Είναι φανερό, ότι τα δείγματα A1, A2 και A3 παρουσιάζουν μειωμένες τιμές συνθέτου μέτρου ελαστικότητας κατά 29.5%, 27.2% και 15.9% αντίστοιχα, συγκρινόμενα με το πρότυπο (A<sub>Ref</sub>). Τα δείγματα A1 και A2 εμφάνισαν επίσης μειωμένη σκληρότητα κατά 46.4% και 50.6% σε σχέση με το A<sub>Ref</sub>, αντίστοιχα. Όμως, το δείγμα A3 (0.1% w/w MWCNTs-Amino) παρουσίασε αυξημένη σκληρότητα κατά 26.6%.



Διάγραμμα 14: Σύνθετο μέτρο ελαστικότητας (a) και σκληρότητα (b) δειγμάτων κολοφονιακής βάσης.

Για να μπορέσουμε να συγκρίνουμε τις συγκεκριμένες επικαλύψεις ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες, καταφεύγουμε στο λόγο H/E «δείκτης πλαστικότητας». Η κατάταξη των υλικών σύμφωνα με το λόγο H/E παρέχει μια συσχέτιση με την αντοχή τους προς τη φθορά [104,105].

Πίνακας 16: Υπολογισμός λόγου H/E<sub>r</sub>

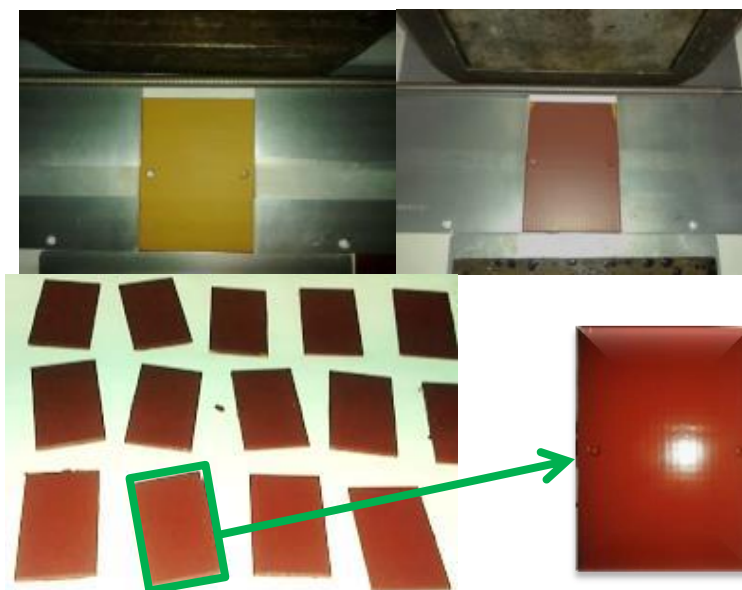
Εποξειδικές Επικαλύψεις				Αντιρρυπαντικές Επικαλύψεις			
A/A	H	E <sub>r</sub>	H/E <sub>r</sub>	B/A	H	E <sub>r</sub>	H/E <sub>r</sub>
EP <sub>Ref</sub>	65.0	5.50	11.8	A <sub>Ref</sub>	23.7	3.46	6.8
EP1	63.6	4.95	12.8	A1	12.7	2.44	5.2
EP2	63.8	3.46	18.4	A2	11.7	2.52	4.6
EP3	92.1	4.00	23.0	A3	30.0	2.91	10.3
EP3	49.7	4.46	11.1				

Από τα στοιχεία του Πίνακα 16, φαίνεται ότι τα δείγματα EP3 και A3 έχουν τον υψηλότερο λόγο  $H/E_T$ . Το γεγονός αυτό αποδεικνύει, ότι ειδικά η αντιρρυπαντική επικάλυψη μπορεί να έχει βελτιωμένη μηχανική συμπεριφορά και να είναι ανθεκτικότερη στα φαινόμενα τριβής από το θαλάσσιο περιβάλλον κατά τη διάρκεια κίνησης του πλοίου στο οποίο έχει εφαρμοστεί, με αποτέλεσμα να έχει μεγαλύτερο χρόνο ζωής. Η ανθεκτικότητα μιας τέτοιας επικάλυψης εξαρτάται γενικά από την αντοχή της σε μηχανικές καταπονήσεις, στη διαβρωτική επίδραση από την κίνηση του νερού, και τη χαλάρωση ή διάλυση των συστατικών της. Μια αντιρρυπαντική επικάλυψη πρέπει να αποσυντίθενται αργά για να επιτρέπεται η απελευθέρωση των δραστικών ουσιών, επομένως απαιτείται να γίνει ένας συμβιβασμός μεταξύ τοξικότητας και ανθεκτικότητας. Η αντοχή στις διαβρωτικές επιπτώσεις από την κίνηση του νερού είναι ένα σημαντικό πρόβλημα ειδικότερα για ταχύπλοα σκάφη. Σε αυτές τις περιπτώσεις απαιτούνται επικαλύψεις με αυξημένη σκληρότητα, ακόμα και αν αυτό επιβαρύνει άλλες ιδιότητες. Η απώλεια ανθεκτικότητας μιας αντιρρυπαντικής επικάλυψης είναι εντονότερη στην ίσαλο γραμμή. Η κόπωση που δέχεται η συγκεκριμένη περιοχή, λόγω της επανειλημμένης διαβροχής και ξήρανσης, σε συνδυασμό με την άμεση έκθεση στον ήλιο, επιταχύνουν τη φθορά της επικάλυψης. Είναι επομένως πρόκληση η σύνθεση επικαλύψεων που να μπορούν να έχουν αυξημένες μηχανικές αντοχές για να εφαρμόζονται στη συγκεκριμένη περιοχή [106].

## 5.5. Μελέτη Αντιρρυπαντικών Ιδιοτήτων

### 5.5.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Για τη μελέτη των αντιρρυπαντικών ιδιοτήτων, χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια από PVC διαστάσεων (10x5)cm, στα οποία επιστρώθηκε η αντιρρυπαντική επικάλυψη με τα CNTs-Amino σε περιεκτικότητα 0.1% w/w, καθώς αυτά παρουσίασαν τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες σύμφωνα με την §5.4.2. Τα δοκίμια ήταν επικαλυμμένα με εμπορικό αστάρι (Jotun S.A.), ειδικό για επιφάνειες από πολυβινυλοχλωρίδιο. Η εφαρμογή της επικάλυψης πραγματοποιήθηκε με φιλμογράφο, με τον οποίο εφαρμόστηκαν δυο στρώσεις πάχους υγρού υμένα 200 $\mu$ m (βλ.Εικόνα 44). Τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν για διάστημα 2 μηνών στη θάλασσα.



Εικόνα 44: Εφαρμογή αντιρρυπαντικής επικάλυψης με φιλμογράφο (πριν & μετά)















### 5.5.2. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα του ελέγχου απεικονίζονται στον Πίνακα 17. Για συγκριτικούς λόγους, παρατίθενται και οι εικόνες από ακάλυπτο δοκίμιο, καθώς και από την εμπορική αντιρρυπαντική επικάλυψη. Είναι φανερό, ότι η τροποποιημένη επικάλυψη με CNTs-Amino παρουσιάζει βελτιωμένες αντιρρυπαντικές ιδιότητες (παρεμπόδιση ανάπτυξης βιοεπιστρώσεων), ενώ παράλληλα φαίνεται να έχει και μεγαλύτερη ανθεκτικότητα συγκρινόμενη με την εμπορική.

Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν μια ένδειξη ότι τα CNTs μπορούν ενδεχομένως να βοηθήσουν κατά της σκληρής ρύπανσης και να καθυστερήσουν το σχηματισμό βιοφίλμ πάνω στις επικαλύψεις (τύρφη). Σύμφωνα με τους Beigbeder *et al.* (2008) τα CNTs στις αντιρρυπαντικές επικαλύψεις μπορούν να επηρεάσουν την προσκόλληση των οστρακοειδών, επεμβαίνοντας στις εκκρίσεις τους που λειτουργούν ως συγκολλητικό ή βελτιώνοντας τη λίπανση της επιφάνειας, αυξάνοντας έτσι τον αριθμό των οστρακοειδών που απελευθερώνονται κατά την κίνηση του πλοίου [53,63,64]. Αξίζει να αναφερθεί ότι για τα ίδια τα CNTs, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα για τον έλεγχο της αντιρρυπαντικής τους δράσης με δοκιμές μικρορύπανσης και μακρορύπανσης, οι οποίες έδειξαν ότι τα CNTs δεν αναστέλουν την ανάπτυξη του βιοφίλμ και την προσάρτηση μυδιών, ενώ οι δοκιμές τοξικότητας σε *Daphnia magna*, δεν έδειξαν καμία τοξικότητα σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,01 - 0,05 mg/mL. Παρ'όλα αυτά, απαιτείται περισσότερος χρόνος για την αξιόπιστη αξιολόγηση της αντιρρυπαντικής δράσης των επικαλύψεων που εμπεριέχουν CNTs.

**Πίνακας 17: Έλεγχος αντιρρυπαντικών ιδιοτήτων εντός 3 μηνών**

A/A	t <sub>0</sub> (0 day) 10/06/2015	1 <sup>ος</sup> Έλεγχος 13/07/2015	2 <sup>ος</sup> Έλεγχος 13/08/2015	3 <sup>ος</sup> Έλεγχος 10/10/2015
<b>Υπόστρωμα</b>				
<b>Εμπορική Αντιρρυπαντική Επικάλυψη</b>				
<b>Αντιρρυπαντική Επικάλυψη με CNTs</b>				



# ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις Οργανικών Επικαλύψεων Ενισχυμένων με Νανοσωλήνες Άνθρακα

### **6.1. Μεθοδολογία Ανάλυσης Κύκλου Ζωής**

Η Ανάλυση Κύκλο Ζωής (ΑΚΖ) είναι μια μέθοδος που επιτρέπει την αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που συνδέονται με ένα προϊόν σε όλο τον κύκλο ζωής του, δηλαδή από την εξόρυξη των απαραίτητων πρώτων υλών, την παραγωγή του, τη διανομή, χρήση του, καθώς και τη διαχείριση των αποβλήτων στο τέλος της ζωής του. Με την ΑΚΖ γίνεται δυνατή η μελέτη της συμβολής κάθε σταδίου του κύκλου ζωής στο συνολικό περιβαλλοντικό φορτίο και η σύγκριση διαφορετικών προϊόντων, που επιτρέπει τη λήψη αποφάσεων στα πρώιμα στάδια του σχεδιασμού.

Η ΑΚΖ είναι μια διεθνώς προτυποποιημένη μεθοδολογία που επιτρέπει την αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με τις εισροές και εκροές ενός συστήματος σε καθορισμένο όγκο ελέγχου, σύμφωνα με δύο πρότυπα ISO: το ISO 14040 / Principles and Framework και το πρότυπο ISO 14044 / Requirements and Guidelines [107]. Προκειμένου να διενεργηθεί η ΑΚΖ, πρέπει κατ' αρχάς να οριστεί η μονάδα αξιολόγησης, που ονομάζεται λειτουργική μονάδα (functional unit). Η λειτουργική μονάδα, πρέπει να αντικατοπτρίζει τη λειτουργία του προϊόντος και κατά δεύτερον να συμπεριληφθούν τα ακόλουθα στάδια [108]:

1. Στόχος και έκταση της μελέτης (Goal & Scope)
2. Απογραφή δεδομένων (Life Cycle Inventory – LCI)
3. Αξιολόγηση επιπτώσεων (Impact Assessment)
4. Ερμηνεία των αποτελεσμάτων (Interpretation)

Η ΑΚΖ είναι μια επαναληπτική διαδικασία, διότι τα πρώτα βήματα πρέπει συχνά να επανεξετάζονται μετά τα πρώτα αποτελέσματα που λαμβάνονται. Ο στόχος και η έκταση πλαισιώνουν τη μελέτη και καθορίζουν τα όριά της, διασαφηνίζοντας τη λειτουργία του προϊόντος, καθώς και τα είδη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που ενδιαφέρει να μελετηθούν. Η απογραφή των δεδομένων περιλαμβάνει τη συλλογή δεδομένων σχετικά με τις εισροές και εκροές κάθε δραστηριότητας που εμπλέκεται στο σύστημα παραγωγής. Η εκτίμηση των επιπτώσεων αντιστοιχίζει τη συνολική χρήση των πόρων σε εκπομπές, με καθορισμένους συντελεστές βαρύτητας, που καταλήγουν σε συγκεκριμένες κατηγορίες επιπτώσεων στις οποίες συμβάλλουν (π.χ. φαινόμενο του θερμοκηπίου, ευτροφισμός, οξίνιση εδάφους / υδάτων, οικοτοξικότητα κλπ). Διάφορες μέθοδοι αξιολόγησης των επιπτώσεων χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων περιλαμβάνει τη διεξαγωγή συμπερασμάτων από τα αποτελέσματα, σε σχέση με την ποιότητα και αξιοπιστία των δεδομένων, που ενδεχομένως μπορεί να οδηγήσει σε μια δεύτερη επανάληψη με αναζήτηση βελτιωμένων δεδομένων.

### **6.2. Στόχος & Έκταση της Μελέτης**

#### **6.2.1. Μελέτη Σκοπιμότητας**

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι αναγκαίο να μελετηθεί το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των νέων προηγμένων επικαλύψεων και οι τελευταίες, να συγκριθούν με τος

υφιστάμενες εμπορικές. Ο κύριος στόχος είναι η ανάπτυξη προηγμένων επικαλύψεων με ελάχιστες επιπτώσεις στο περιβάλλον και συγκεκριμένα στο θαλάσσιο οικοσύστημα και στους ανθρώπους, καθ' όλο τον κύκλο ζωής τους. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν και να ποσοτικοποιηθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις όλων των πρώτων υλών, καθώς και να πραγματοποιηθεί αξιολόγηση των διαδικασιών παραγωγής των CNTs και των επικαλύψεων που χρησιμοποιήθηκαν (όχι μόνο κατά τη διάρκεια της εφαρμογής τους, αλλά και κατά την παραγωγή τους).

#### 6.2.2. Αναμενόμενα Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την παρούσα μελέτη βρίσκουν ευρεία εφαρμογή τόσο στις επιχειρήσεις όσο και στους ερευνητικούς φορείς. Αρχικά, σε ερευνητικό επίπεδο και σε εργαστηριακή κλίμακα, είναι εφικτό να γίνουν αντιληπτές οι επιπτώσεις των συνθέσεων των διαφόρων υλικών και ειδικότερα των CNTs, οι οποίες μέχρι τώρα δεν έχουν μελετηθεί διεξοδικά. Επίσης, με τα αποτελέσματα της AKZ είναι εύκολο να πραγματοποιηθεί scale – up των διεργασιών και να αποτιμηθούν οι παράγοντες που επιδρούν κατά το πλείστον, για τη βελτιστοποίηση των διεργασιών ως προς το περιβαλλοντικό τους κόστος. Όσον αφορά τις επιχειρήσεις, μια ολοκληρωμένη AKZ μπορεί να προσδώσει κύρος στα προϊόντα, δίνοντας ανταγωνιστικό πλεονέκτημα στην επιχείρηση.

#### 6.2.3. Περιγραφή Προϊόντος

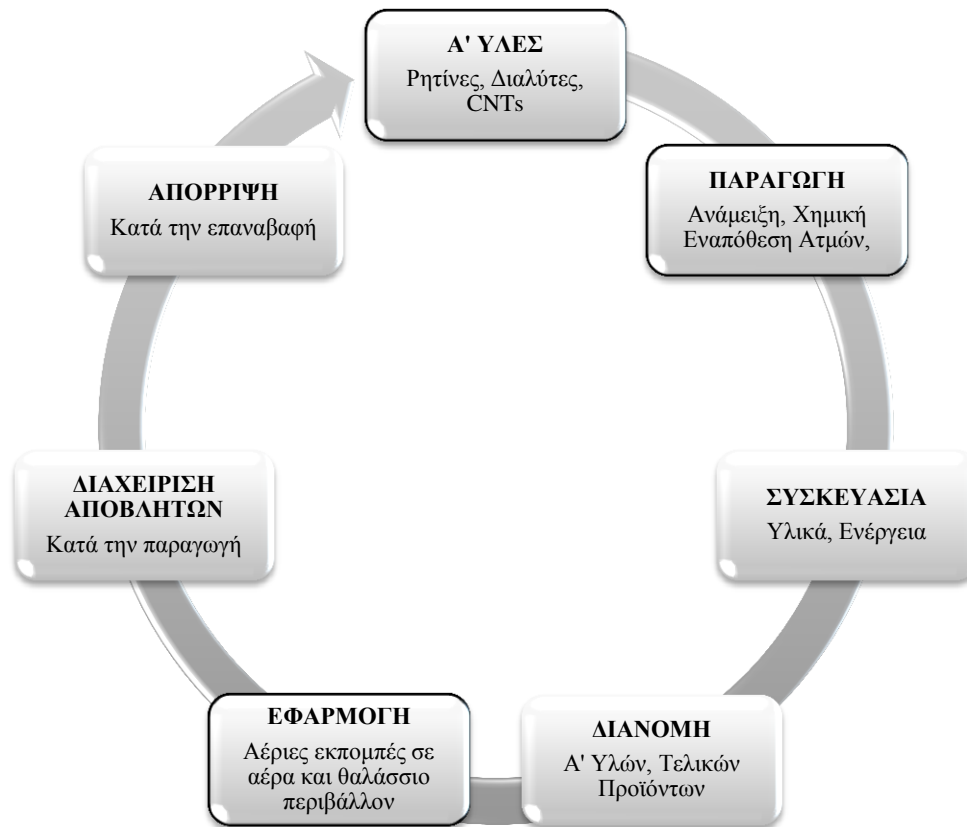
Το προϊόν που μελετάται είναι ένα προηγμένο σύστημα βαφής, που περιλαμβάνει δύο υποστρώματα και ένα εξωτερικό χρώμα, το οποίο είναι η νέα αντιρρυπαντική βαφή. Αυτό το σύστημα βαφής παρέχει προστασία έναντι στη διάβρωση των υφάλων του πλοίου, ενώ παράλληλα εμποδίζει τη βιοεπίστρωση των θαλάσσιων οργανισμών.

#### 6.2.4. Λειτουργική Μονάδα

Στη συγκεκριμένη AKZ πραγματοποιείται μια σύγκριση μεταξύ του νέου συστήματος βαφής και του υπάρχοντος. Η λειτουργική μονάδα που επιλέγεται στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι η μονάδα επιφάνειας, όπως συνηθίζεται σε συστήματα βαφής, λόγω της πολυστρωματικής επίστρωσης [109]. Για το λόγο αυτό ως λειτουργική μονάδα καθορίζεται το 1m<sup>2</sup> επιφάνειας υφάλων πλοίου, στο οποίο έχει εφαρμοστεί το σύστημα βαφής. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να αναφερθεί, ότι για την κατάστρωση της AKZ των CNTs, επιλέχθηκαν διαφορετική λειτουργική μονάδα. και συγκεκριμένα το 1g παραγόμενου προϊόντος. Ακόμα, για τα ίδια τα παραγόμενα χρώματα, εμπορικά και αναπτυσσόμενα, χρησιμοποιήθηκε ως λειτουργική μονάδα η ποσότητα των 100Kg, όπως συνηθίζεται στην παραγωγή χρωμάτων.

#### 6.2.5. Όρια Συστήματος

Η AKZ για τη συγκεκριμένη μελέτη περιορίζεται στην σύνθεση και παραγωγή των υλικών, καθώς επίσης και στις εκπομπές κατά τη διάρκεια εφαρμογής και χρήσης των υλικών. Το μεταλλικό υπόστρωμα στο οποίο εναποτίθεται το σύστημα των επιστρώσεων, δηλαδή η επιφάνεια των υφάλων του πλοίου, δεν αποτελεί μέρος της μελέτης. Επιπλέον, τα υλικά συσκευασίας δεν εξετάζονται ούτε η διαδικασία διανομής των Α' Υλών και των προϊόντων στον τελικό καταναλωτή, για την απλούστευση της προσομοίωσης. Ο κύκλος ζωής του συστήματος βαφής περιγράφεται στο ακόλουθο διάγραμμα, στο οποίο σημειώνονται τα στάδια που μελετώνται.



**Διάγραμμα 15: Σχηματική απεικόνιση σταδίων κύκλου ζωής που συμπεριλαμβάνονται στη μελέτη**

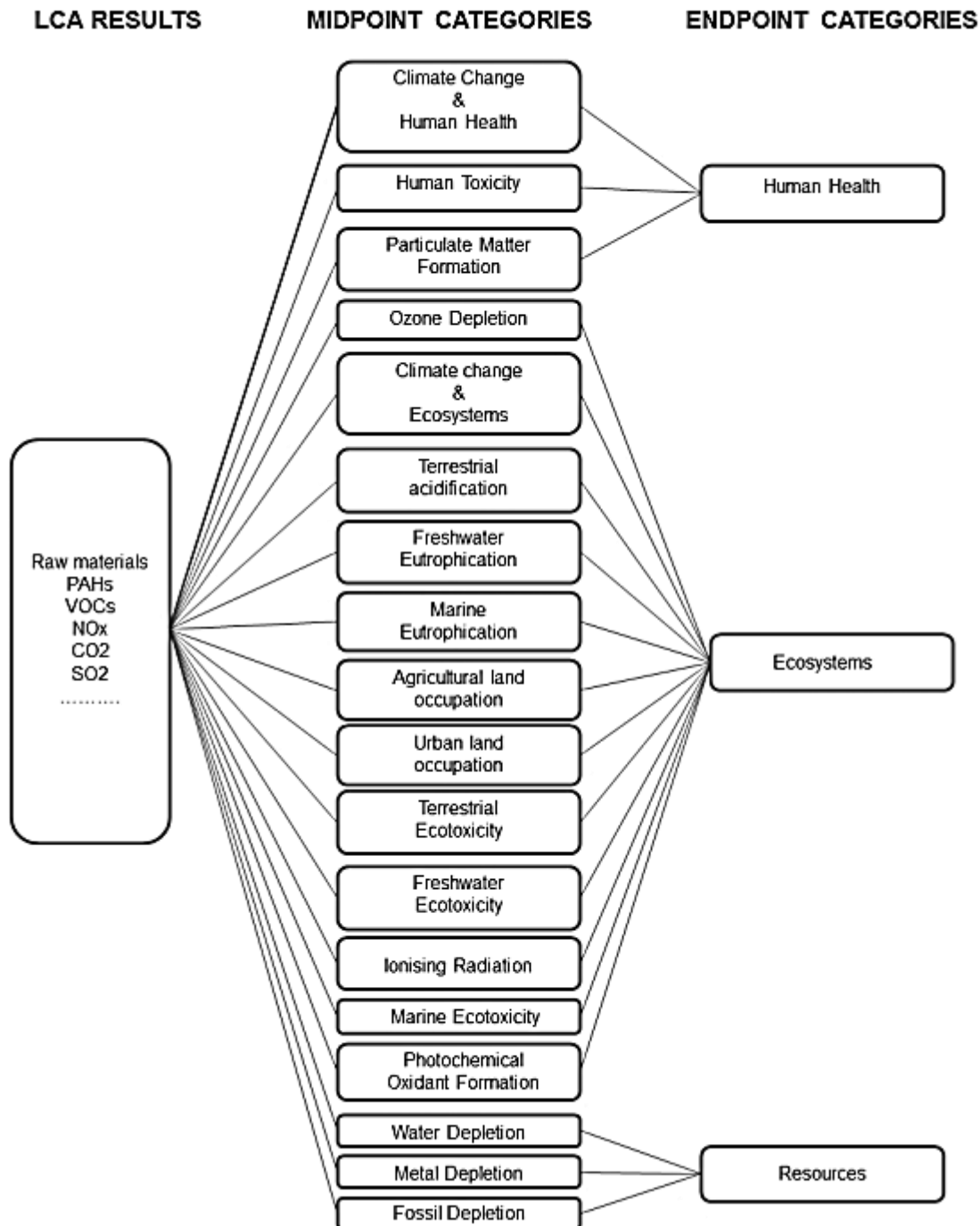
#### 6.2.6. Διαδικασίες Κατανομής

Αναλυτικοί υπολογισμοί κρίνονται απαραίτητοι για την κατανομή τιμών των δεδομένων που αφορούν ένα σύνολο προϊόντων που παράγονται ταυτόχρονα. Λόγου χάρι, στην παραγωγή των χρωμάτων, το εργοστάσιο παράγει ταυτόχρονα με το υπό μελέτη υλικό και άλλα, τα οποία δεν εντάσσονται στην παρούσα μελέτη. Γι' αυτό το λόγο, μια κατανομή των πόρων (π.χ. ηλεκτρική ενέργεια), καθώς επίσης και των αέριων εκπομπών κατά τη διάρκεια της παραγωγής, κρίνεται απαραίτητη.

#### 6.2.7. Μέθοδος Εκτίμησης Επιπτώσεων

Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιείται το λογισμικό SimaPro (Pre Consultants) που περιλαμβάνει τις βάσεις δεδομένων: Ecoinvent 3, ELCD, USA Input Output Database, USLCI και Industry Data 2.0. Για την εκτίμηση των επιπτώσεων επιλέγεται η μέθοδος ReCiPe [110], λόγω των κατάλληλων κατηγοριών επιπτώσεων που περιλαμβάνει (κλιματική αλλαγή, τοξικότητα ως προς τον άνθρωπο, εκπομπή αιωρούμενων σωματιδίων, τρύπα του όζοντος, οξίνιση εδαφών, φαινόμενο ευτροφισμού, φωτοχημικό νέφος, οικοτοξικότητα θαλασσιού περιβάλλοντος και εξάντληση φυσικών πόρων) που σχετίζονται άμεσα με τη διεργασίες παραγωγής χρωμάτων και επικαλυπτικών. Η συγκεκριμένη μέθοδος συγκεντρώνει τα πλεονεκτήματα των δύο από τις πιο καθιερωμένες μεθόδους υπολογισμού, την Eco-Indicator 99 και την Ολλανδική Centrum Milieukunde Leiden - IA (CML-IA), δίνοντας τόσο ενδιάμεσα αποτελέσματα (midpoint categories) όσο και τελικά (endpoint categories), έχοντας αντιστοιχίσει κατάλληλα τις ενδιάμεσες επιπτώσεις σε τρεις τελικές κατηγορίες: Φυσικοί Πόροι, Οικοσυστήματα και Ανθρώπινη Υγεία (βλ. Διάγραμμα 16).

Από φυσική σκοπιά, οι αποκτούμενες τιμές από τη μέθοδο Eco-indicator είναι αδιάστατες. Στην Eco-99, εμφανίζονται ως μονάδες μέτρησης τα Eco-indicator Points (Pt), που υποδιαιρούνται σε 1000 millipoints (mPt). Ο κύριος λόγος ένταξης της συγκεκριμένης μονάδας μέτρησης είναι η διευκόλυνση των συγκρίσεων εναλλακτικών λύσεων για τα συγκρινόμενα υλικά, τα προϊόντα και τις διεργασίες. Το μέγεθος της μονάδας αντιπροσωπεύει το ένα χιλιοστό του ετήσιου περιβαλλοντικού φορτίου ενός μέσου πολίτη στην Ευρώπη. Το Kilopoint προήλθε από τη διαίρεση της υπολογιζόμενης συνολικής περιβαλλοντικής επιβάρυνσης στην Ευρώπη με τον αριθμό των κατοίκων της [111].

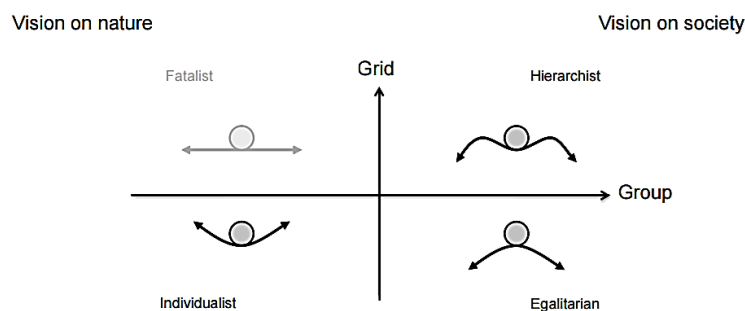


Διάγραμμα 16: Ενδιάμεσες και Τελικές Κατηγορίες Επιπτώσεων κατά τη μέθοδο ReCiPe [110]

Ως προς τον χρονικό ορίζοντα των επιπτώσεων, μπορούν να επιλεγούν τρεις διαφορετικές προοπτικές: Egalitarian (E), Individualist (I) και Hierarchist (H). Η προοπτική που έχει επιλεγεί για την ανάλυση των επιμέρους υλικών είναι η Hierarchist (H), η οποία αντιπροσωπεύει ένα επιστημονικό μοντέλο συναίνεσης για χρονικό ορίζοντα 100 ετών, σύμφωνα με το πρότυπο ISO 14044 [110]. Αντιθέτως, για τις συγκρίσεις των προϊόντων, επιλέχθηκε η Egalitarian (E). Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται τα χαρακτηριστικά κάθε προοπτικής, ενώ το Διάγραμμα 17 φανερώνει την τοποθέτησή τους σε σχέση με τη φύση και την κοινωνία.

**Πίνακας 18: Επιλογή Αξιών στην AKZ [112]**

Επιλογή Αξιών	Egalitarian (E)	Hierarchist (H)	Individualist (I)
Επιλεγμένος Χρονικός Ορίζοντας (έτη)	Απροσδιόριστος	100 έτη	20 έτη
Ποσοστό έκπτωσης	0%	3%	5%
Συντελεστής βαρύτητας	OXI	OXI	NAI
Θετικές επιδράσεις	OXI	OXI	NAI
Επίπεδο Απόδειξης	Ανευ Απόδειξης	Συναίνετική	Υψηλής Απόδειξης
Δημογραφική Ανάπτυξη	Απαισιόδοξη	Ουδέτερη	Αισιόδοξη



**Διάγραμμα 17: Προοπτικές της AKZ [112]**

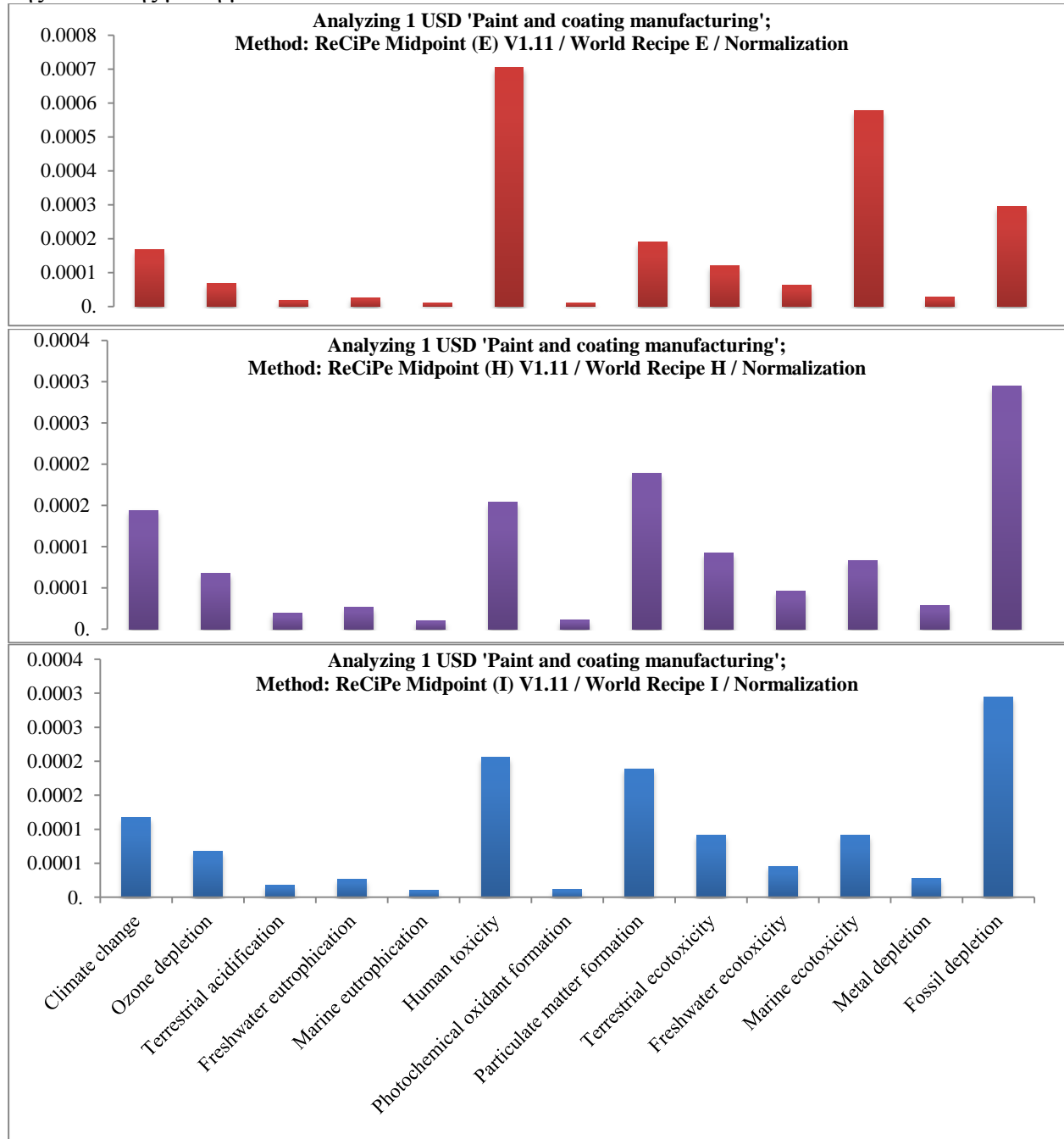
### 6.3. Ανάλυση Διεργασιών

Για την κατάστροψη της AKZ απαιτείται η μελέτη των διεργασιών και η εύρεση των κύριων παραγόντων που καθορίζουν την συνεισφορά επιπτώσεων. Για το λόγο αυτό είναι αναγκαίο να γνωστοποιούνται οι παραγωγικές διαδικασίες και να καθορίζονται οι προς εξέταση όγκοι ελέγχου.

#### 6.3.1. Παραγωγή επικαλύψεων

Αρχικά, πρέπει να μελετηθεί η συμβατική διεργασία παραγωγής επικαλύψεων, ώστε να γίνουν αντιληπτοί οι παράγοντες που επιδρούν κατά κύριο λόγο στο περιβάλλον. Για το λόγο αυτό, αξιολογήθηκε μια πρότυπη διεργασία παραγωγής χρωμάτων και επικαλυπτικών από τη βάση δεδομένων USA Input Output Database 2002, η οποία περιλαμβάνει εξοπλισμό για ανάμιξη χρωστικών, διαλυτών και ρητινών προς δημιουργία χρωμάτων και επικαλυπτικών, καθώς και παραγωγή συναφών ειδών όπως στόκοι, αφαιρετικά χρωμάτων, φρίττες και καθαριστικά εργαλείων. Η συγκεκριμένη διεργασία περιλαμβάνει τις εξής δραστηριότητες: Παραγωγή οικοδομικών χρωμάτων, διασπορές χρωστικών, παραγωγή λακών, στεγνωτικών, βερνικιών, βερνικοχρωμάτων, εποξειδικών χρωμάτων, πληρωτικών μέσων, χρωμάτων υδατικής διασποράς, ναυτιλιακών χρωμάτων, αλκυδικών χρωμάτων, χρωμάτων πολυουρεθάνης και πούδρας [113].

Όπως είναι φανερό, στη διεργασία παραγωγής χρωμάτων και επικαλυπτικών, μεγαλύτερο βάρος ως προς τις επιπτώσεις κατέχουν οι διεργασίες σύνθεσης πιγμέντων, χρωστικών και άλλων οργανικών ουσιών, καθώς επίσης και η παραγωγή ρητινών και γενικότερα πολυμερών. Επειδή η συγκεκριμένη βάση δεδομένων περιλαμβάνει και οικονομικά στοιχεία και οι υπολογισμοί έχουν πραγματοποιηθεί σε οικονομική μονάδα (1\$), διαδικασίες όπως η διαχείριση των εταιρειών φαίνεται να διαδραματίζουν επίσης σημαντικό ρόλο, ειδικότερα ως προς τις οικονομικές επιπτώσεις της συγκεκριμένης δραστηριότητας. Παρακάτω παρουσιάζονται οι επιπτώσεις κατά την παραγωγή χρωμάτων και επικαλυπτικών, λαμβάνοντας υπόψη τις τρεις προοπτικές αξιών (H, E και I). Επιλέγονται προς παρουσίαση οι 13 κατηγορίες ενδιάμεσων επιπτώσεων στις οποίες επιδρά η συγκεκριμένη διεργασία, βάσει της ανάλυσης με τη μέθοδο ReCiPe.

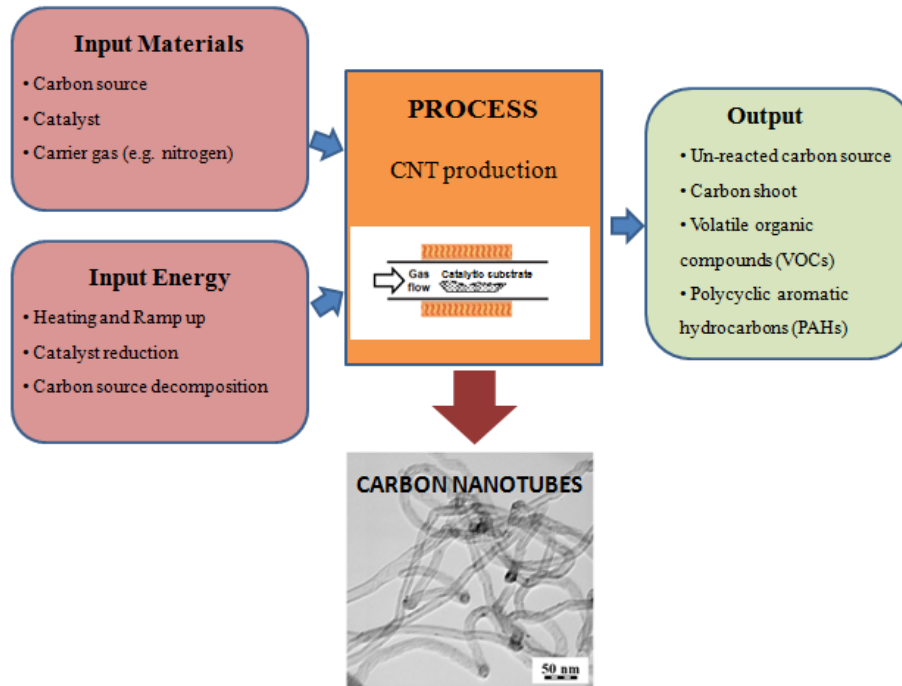


**Διάγραμμα 18: Επιπτώσεις παραγωγής χρωμάτων με συμβατική τεχνολογία, με τις τρεις προοπτικές (E, H, I).**



### 6.3.2. Νανοσωλήνες άνθρακα

Τα δεδομένα για τη σύνθεση των CNTs συλλέχθηκαν μέσω πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στην Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο Υλικών και Νανοτεχνολογίας (R-Nano Lab), ενώ τα στοιχεία για τις εκπομπές έχουν παρθεί από τη βιβλιογραφία [114-116]. Στο παρακάτω διάγραμμα ροής (Διάγραμμα 19) φαίνεται η παραγωγική διαδικασία. Ως είσοδος στο σύστημα θεωρούνται τα χρησιμοποιούμενα υλικά (πηγή άνθρακα, φέρον αέριο, καταλύτης), καθώς και η χρησιμοποιούμενη ενέργεια για τη θέρμανση του αντιδραστήρα και των περιφερειακών συσκευών. Ως έξοδος, εκλαμβάνεται το προϊόν (CNTs) και εκπομπές, καθώς και θερμότητα.



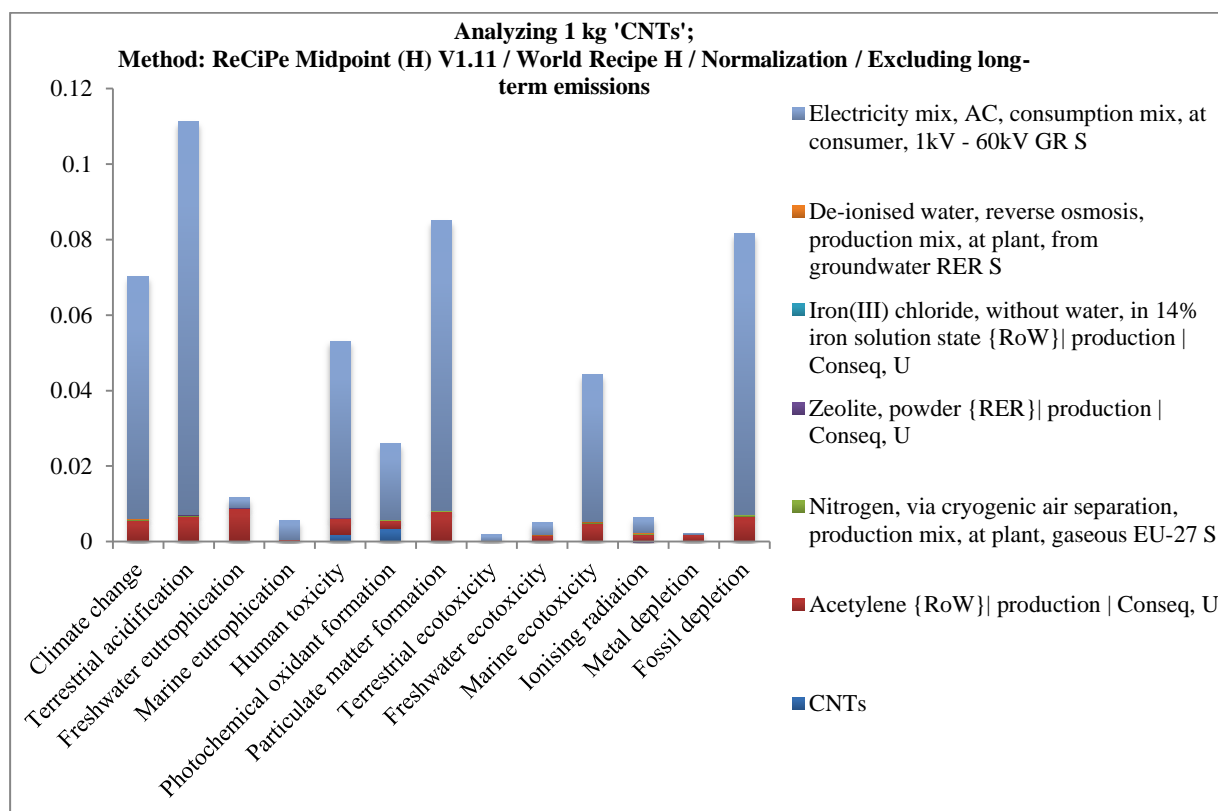
Διάγραμμα 19: Εισροές και εκροές στον επιλεγμένο όγκο ελέγχου για τη σύνθεση CNTs [117]

## 6.4. Παραδοχές

Μετά τη λήψη των δεδομένων από κάθε διεργασία, είναι απαραίτητο να γίνουν κατάλληλες παραδοχές ώστε να οριοθετηθεί το προς μελέτη σύστημα και η μελέτη να πραγματοποιηθεί σε συγκεκριμένο όγκο ελέγχου. Στην παράγραφο αυτή συγκεντρώνονται οι παραδοχές που λήφθηκαν υπόψη για την αξιολόγηση των επιπτώσεων όλων των υλικών. Για τις επιστρώσεις, οι παραδοχές αφορούν συγκεκριμένα συστατικά τα οποία γνωρίζοντας ότι απελευθερώνονται στον αέρα ή το νερό μέσω υδρόλυσης (π.χ. διαλύτες και χρωστικές), καταχωρήθηκαν στις εκπομπές. Η ενέργεια επίσης που χρησιμοποιήθηκε ως είσοδος, προήλθε από κατανομή, βάσει των δεδομένων παραγωγής που δόθηκαν από την επιχείρηση Wilckens για τη μηνιαία παραγωγή και τη μηνιαία κατανάλωση ρεύματος. Επίσης, για την ανάλυση των συστημάτων βαφής, υπολογίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα χρώματος που απαιτείται βάσει της καλυπτικότητας για  $1\text{m}^2$ . Τέλος, δεδομένα για συσκευασία και μεταφορά των προϊόντων στον τελικό καταναλωτή, δεν λήφθηκαν υπόψη καθώς ξεφεύγουν από τα όρια της συγκεκριμένης μελέτης. Στην περίπτωση των CNTs, οι μετρήσεις ηλεκτρικής ενέργειας έγιναν επί τόπου με μετρητή ισχύος και παραδοχές πραγματοποιήθηκαν για τις αέριες εκπομπές, βάσει την εργασίας των Plata *et al.* [114,118], θεωρώντας συγκεκριμένη ποσότητα από VOCs, PAHs και αιθάλης.

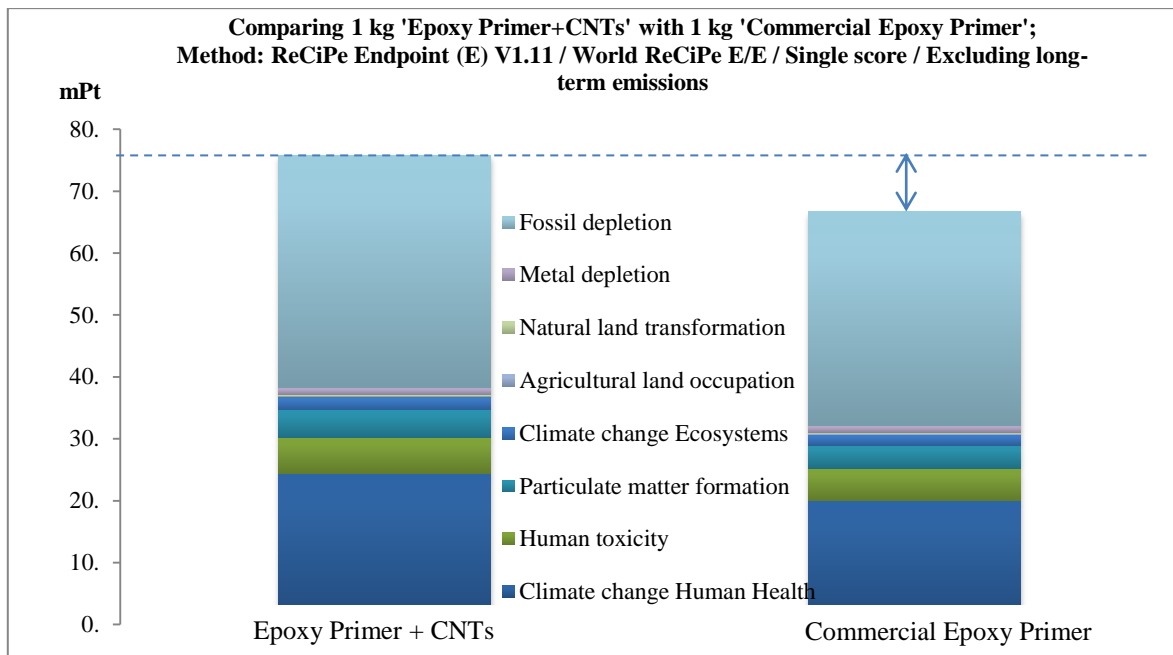
## 6.5. Αποτελέσματα

Στο Διάγραμμα 20 παρουσιάζονται οι ενδιάμεσες περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την παραγωγή των CNTs. Όπως φαίνεται, ο κύριος παράγοντας που διαδραματίζει βαρύνοντα ρόλο στις περισσότερες κατηγορίες ενδιάμεσων επιπτώσεων είναι η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των CNTs. Επειδή η διεργασία της σύνθεσης λαμβάνει χώρα σε εργαστηριακή κλίμακα, η καταναλισκόμενη ενέργεια αφορά την παραγωγή μικρής ποσότητας υλικού (~7-8g) και επιβαρύνει τις κατηγορίες επιπτώσεων περισσότερο απ' ό,τι η χρήση των Α' υλών. Επίσης, εκτός από την ενέργεια [119], σημαντικό ρόλο σε όλες σχεδόν τις κατηγορίες επιπτώσεων παίζει και η χρήση του ακετυλενίου ως πρόδρομη ένωση, ενώ τελικά το ίδιο το υλικό φαίνεται να είναι τοξικό ως προς τον άνθρωπο, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία για συγκεκριμένες δομές CNTs [120,121]. Τέλος, λόγω των αέριων εκπομπών της διεργασίας επιβαρύνεται το φωτοχημικό νέφος.



Διάγραμμα 20: Ενδιάμεσες περιβαλλοντικές επιπτώσεις CNTs

Στο Διάγραμμα 21 παρουσιάζονται οι τελικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις των τροποποιημένων επιστρώσεων, σε σχέση με τις εμπορικές (συμβατικής τεχνολογίας). Εμφανίζονται τα αποτελέσματα για τα υποστρώματα (αστάρια)· στο εποξειδικό αστάρι έχουν εισαχθεί 0,1% w/w CNTs, ως η βέλτιστη περιεκτικότητα, όπως αποδείχθηκε στην §5.3.4. Η σύγκριση έχει πραγματοποιηθεί για 1Kg παραγόμενου χρώματος σε κάθε περίπτωση. Τα εποξειδικά αστάρια επιδρούν στις εξής κατηγορίες: κατανάλωση ορυκτών πόρων και μετάλλων, εκμετάλλευση γης, κλιματική αλλαγή, εκπομπή αιωρούμενων σωματιδίων και τοξικότητα στον άνθρωπο. Το εποξειδικό αστάρι με τα CNTs επιδρά στις ίδιες κατηγορίες και εμφανίζει αυξημένη επιβάρυνση μόνο κατά 10mPt.

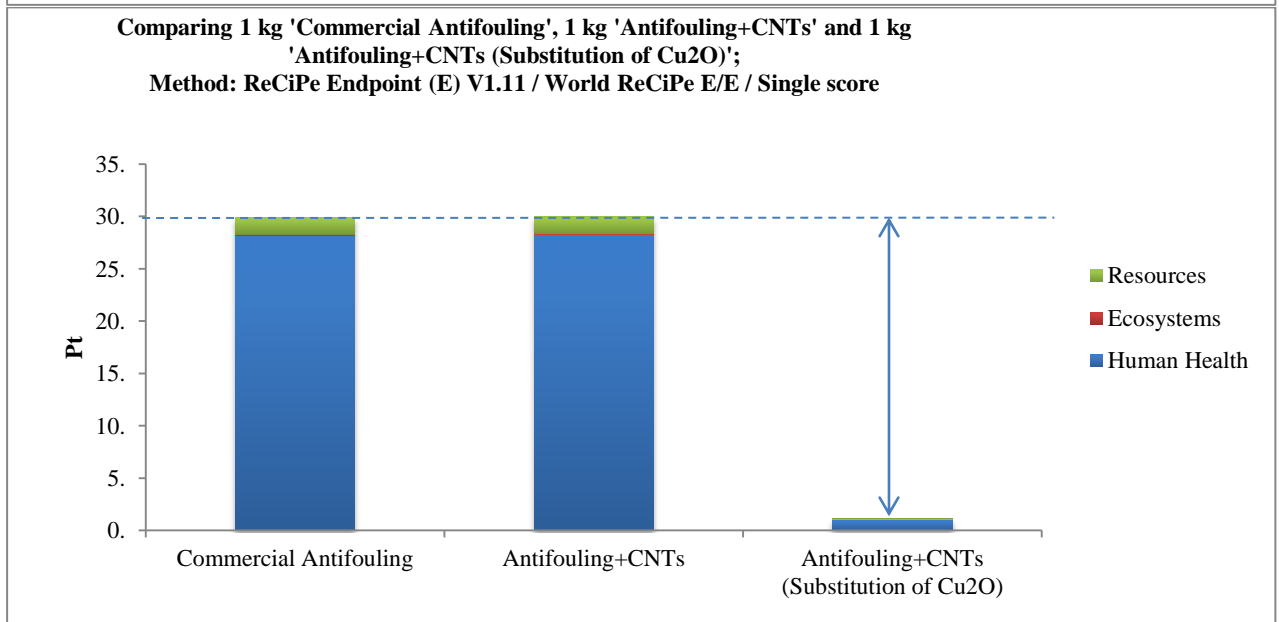
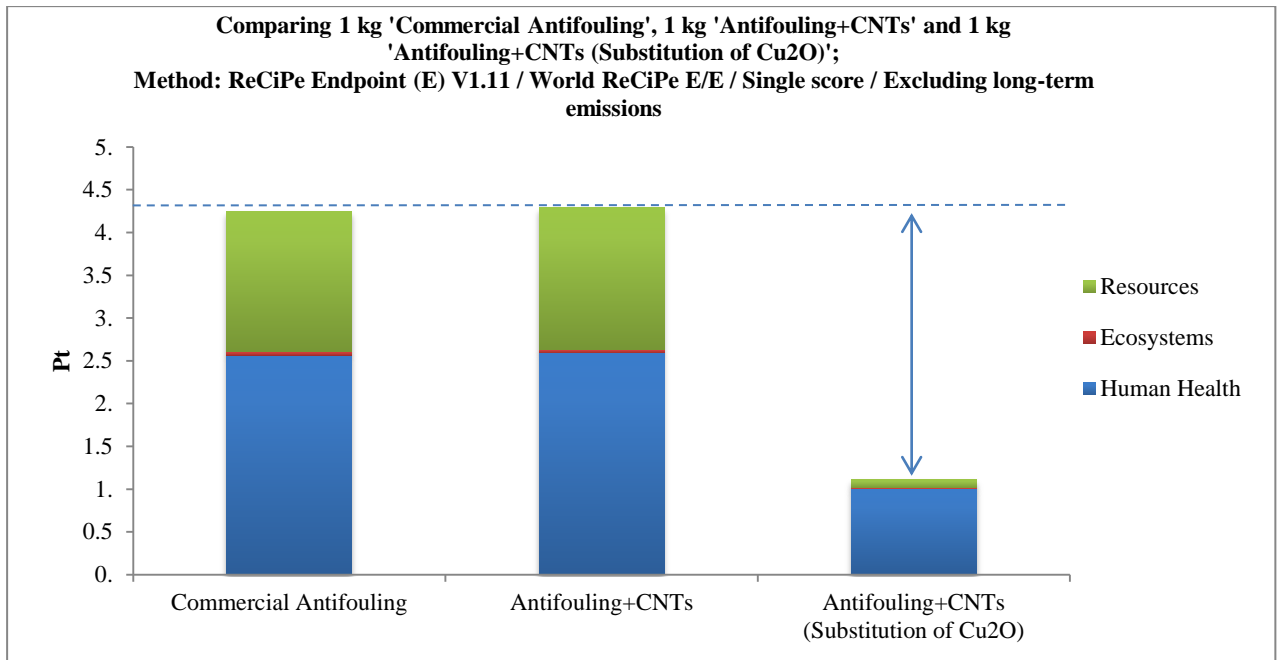


**Διάγραμμα 21: Συγκριτική παράθεση τελικών επιπτώσεων εποξειδικών επικαλύψεων**

Αντίστοιχα, στο Διάγραμμα 22, εμφανίζονται τα αποτελέσματα των τελικών επιπτώσεων των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων, συγκεντρωμένα στις τρεις τελικές κατηγορίες (κατανάλωση φυσικών πόρων, οικοσυστήματα και ανθρώπινη υγεία), χάριν ευκολίας συγκρίσεως. Συγκεκριμένα, συγκρίνεται μια εμπορική αντιρρυπαντική επικάλυψη, με μία που περιέχει 0.1% w/w CNTs. Η επιβάρυνση και σε αυτή την περίπτωση είναι μικρή (~1 Pt). Αξιοσημείωτο όμως είναι, ότι τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται αναλόγως με το αν ληφθούν ή όχι υπόψη οι μακροχρόνιες επιπτώσεις των εκπομπών. Έτσι, σε αυτή την περίπτωση (2<sup>ο</sup> Διάγραμμα 22), η επιβάρυνση των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων (με και χωρίς CNTs) αγγίζει τα 30Pt. Η επικάλυψη με τα CNTs δεν παρουσιάζει αυξημένο περιβαλλοντικό φορτίο συγκρινόμενη με την εμπορική, φαίνεται όμως να επηρεάζει τα οικοσυστήματα, σε μικρό βέβαια βαθμό.

Επίσης, συγκερύνοντας τα αποτελέσματα των δυο διαγραμμάτων, παρατηρούμε ότι αλλάζει η κατανομή στις τρεις τελικές κατηγορίες επιπτώσεων. Στην περίπτωση που εξαιρούνται οι μακροχρόνιες επιπτώσεις των εκπομπών, το περιβαλλοντικό φορτίο εμπίπτει τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στην εξάντληση των φυσικών πόρων. Αντιθέτως, λαμβάνοντας υπόψη τις μακροχρόνιες εκπομπές, το βάρος στους φυσικούς πόρους μετά βίας φτάνει τα 5Pt, ενώ όλη η υπόλοιπη επιβάρυνση πέφτει στην ανθρώπινη υγεία (~ 27Pt).

Τέλος, σε αυτό το σημείο αξίζει να γίνει και μια υπόθεση ως προς τις δυναμικές χρήσεις των CNTs στις αντιρρυπαντικές επικαλύψεις. Εκτός από πρόσθετο, για ενίσχυση της μηχανικής ακεραιότητας των επικαλύψεων, τα CNTs θα μπορούσαν να υποκαταστήσουν τα δραστικά συστατικά της επικάλυψης που της προσδίδουν αντιρρυπαντική ιδιότητα (Cu<sub>2</sub>O), στην περίπτωση που αποδειχθεί η αντιρρυπαντική τους δράση. Έτσι, στην τρίτη στήλη των διαγραμμάτων, μπορούμε να δούμε τα αποτελέσματα των επιπτώσεων των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων, όταν όλη η ποσότητα χαλκού που περιέχουν υποκατασταθεί από τα CNTs, σε περιεκτικότητα 0.1% w/w. Όπως φαίνεται, η επιβάρυνση είναι κατά πολύ μειωμένη (~3.5Pt στην περίπτωση εξαίρεσης των μακροχρόνιων επιπτώσεων των εκπομπών και ~28Pt στην περίπτωση που λαμβάνονται υπόψη οι μακροχρόνιες επιπτώσεις των εκπομπών). Το γεγονός αυτό αποδεικνύει, ότι η χρήση νανοϋλικών στη θέση συνηθισμένων χημικών ενώσεων μπορεί να μειώσει το περιβαλλοντικό φορτίο των εμπορικών προϊόντων και να τα κάνει φιλικότερα στο περιβάλλον και τον άνθρωπο.



**Διάγραμμα 22: Συγκριτική παράθεση περιβαλλοντικών επιπτώσεων αντιρροπαντικών επικαλύψεων**

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Συμπεράσματα & Μελλοντικές Προτάσεις

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα σε οργανικές επικαλύψεις εποξειδικής και κολοφονιακής βάσης. Οι εποξειδικές επικαλύψεις έρχονται σε απευθείας επαφή με τις μεταλλικές κατασκευές καθώς λειτουργούν ως υποστρώματα για τις τελικές επικαλύψεις, επομένως οφείλουν να έχουν καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και καλή πρόσφυση. Από την άλλη, οι επικαλύψεις κολοφονιακής βάσης χρησιμοποιούνται για την αποφυγή των βιοεπιστρώσεων σε ναυτιλιακές εφαρμογές, επομένως οφείλουν να έχουν συγκεκριμένη συμπεριφορά προς το νερό (υδρόφοβη), υψηλές μηχανικές αντοχές και αντιρρυπαντική δράση. Η προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα φάνηκε να επιδρά στις ανωτέρω ιδιότητες.

Για να επιτευχθεί μια ομοιογενής διασπορά του νανοσωλήνων στις πολυμερικές μήτρες, απαιτήθηκε συγκεκριμένη χημική τροποποίηση των τοιχωμάτων τους. Για την εποξειδική επικάλυψη, φάνηκε ότι οι νανοσωλήνες που στα τοιχώματά τους έχουν προσδεμένες καρβοξυλομάδες, εμφανίζουν σταθερές διασπορές, ειδικά στο Α' συστατικό του πολυμερούς, καθώς και σε πολικούς διαλύτες, όπως η μεθυλική ισοβουτυλική κετόνη και το νερό. Από την άλλη, νανοσωλήνες με προσαρτημένες αμινομάδες, παρουσιάζουν ικανοποιητικές διασπορές στις κολοφονιακές ρητίνες, καθώς και στις εποξειδικές κατόπιν της προσθήκης σκληρυντή, αλλά χάνουν την ικανότητα διασποράς τους στους οργανικούς διαλύτες και το νερό.

Όσον αφορά την τελική εφαρμογή, δηλαδή τις οργανικές επικαλύψεις, διαπιστώθηκε, ότι η ενσωμάτωση MWCNTs-COOH στο εποξειδικό αστάρι οδηγεί σε αυξημένες τιμές σκληρότητας για τη συγκέντρωση των 0.2% w/w. Όμως, η αντιδιαβρωτική δράση φάνηκε να χειροτερεύει για την ίδια συγκέντρωση και να είναι καλύτερη στην περίπτωση του 0.1% w/w σε CNTs-COOH. Όσον αφορά τις αντιρρυπαντικές επικαλύψεις, η παρουσία των MWCNTs-Amino φάνηκε να βελτιώνει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες, χωρίς να επιδρά στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά τους. Επίσης, οι ίδιες επικαλύψεις παρουσίασαν μια βελτιωμένη αντιρρυπαντική συμπεριφορά, αν και για να προκύψουν αξιόπιστα αποτελέσματα απαιτούνται περαιτέρω δοκιμές. Τέλος, οι επιφανειακές ιδιότητες ως προς την υδροφοβικότητα των επικαλύψεων, φαίνεται να βελτιώνονται με την προσθήκη των CNTs, μόνο και εφόσον αυτά αποκαλύπτονται στην επιφάνεια, δηλαδή μετά το πέρας ενός διαστήματος που η επικάλυψη να είναι σε επαφή με το νερό ώστε να υδρολυθούν τα ανώτερα στρώματα της ρητίνης.

Τέλος, από την ανάλυση περιβαλλοντικών επιπτώσεων, αποδείχτηκε ότι η σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα είναι μια ιδιαίτερος ενεργοβόρα διεργασία. Παρ' όλα αυτά, η προσθήκη τους στις επικαλύψεις, προσθέτει ένα περιβαλλοντικό φορτίο της τάξης των 10mPt για την περίπτωση των εποξειδικών επικαλύψεων, το οποίο είναι αμελητέο σε σχέση με την επιβάρυνση που προκύπτει σε τομείς όπως η κλιματική αλλαγή, η τοξικότητα προς τον άνθρωπο, η εκπομπή αιωρούμενων σωματιδίων και η εξάντληση φυσικών πόρων, στους οποίους επιδρούν οι ίδιες οι επικαλύψεις, ενώ η επίδραση στις αντιρρυπαντικές είναι μηδαμινή επίσης. Προτείνεται επομένως, οι νανοσωλήνες άνθρακα να υποκαταστήσουν κύρια συστατικά των επικαλύψεων με τα οποία ομοιάζουν ως προς τη σύσταση, όπως το carbon black (πιγμέντο/πληρωτικό μέσο) ή συστατικά που μπορούν να αντικαταστήσουν τη δράση τους, όπως το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού, που προσφέρει αντιρρυπαντική δράση.

Ως προτάσεις για μελλοντική έρευνα, προτείνεται να μελετηθούν και άλλα συστήματα βαφής, με διαφορετικούς φορείς, για να βρεθεί το πολυμερές με την βέλτιστη συμβατότητα με τους νανοσωλήνες άνθρακα, ώστε να αξιοποιηθούν οι ιδιότητές τους στο έπακρον. Ακόμα, θα μπορούσαν να γίνουν επιπλέον συνδυασμοί επικαλύψεων, με διαφορετικά αστάρια, ενδιάμεσα και τελικά επικαλυπτικά, καθώς επίσης και πιθανή απομάκρυνση κάποιων

στρωμάτων και έλεγχος των τελικών ιδιοτήτων των τροποποιημένων συστημάτων.

Επιπλέον, για την αξιοπιστία της εκτίμησης των τελικών επιτυγχανόμενων ιδιοτήτων, προτείνεται να γίνουν εκτενέστερες μελέτες σε βάθος χρόνου, ειδικά για τις αντιδιαβρωτικές και αντιρρυπαντικές ιδιότητες. Επίσης, μπορούν να μελετηθούν και οι μηχανικές ιδιότητες και συγκεκριμένα η επιδείνωσή τους κατά το πέρασμα του χρόνου, όσο οι επικαλύψεις βρίσκονται σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Ακόμα, για την αύξηση της συμβατότητας, θα μπορούσαν να γίνουν περαιτέρω ή διαφορετικές χημικές τροποποιήσεις στους νανοσωλήνες άνθρακα, όπως λ.χ. να αυξηθεί η διασπορά τους σε αρωματικούς διαλύτες, με την προσάρτηση αρωματικών δακτυλίων στα τοιχώματά τους.

Ως προς τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο, θα μπορούσε να γίνει μια εκτενέστερη μελέτη και να ληφθούν υπόψη και τα υπόλοιπα στάδια του κύκλου ζωής των επικαλύψεων, καθώς επίσης και το τέλος ζωής τους. Επιπλέον, θα μπορούσε να γίνει μια συσχέτιση με τις επιπτώσεις κατανάλωσης καυσίμου κατά τη λειτουργία του πλοίου στο οποίο έχουν χρησιμοποιηθεί οι τροποποιημένες επικαλύψεις, ώστε τα αποτελέσματα της ανάλυσης κύκλου ζωής να είναι σφαιρικότερα.

Τέλος, απαραίτητη φαίνεται να είναι η ανάλυση κόστους και προστιθέμενης αξίας των καινοτόμων επικαλύψεων εάν είναι επιθυμητή η πιθανή εμπορευματοποίησή τους.

*Γιατί η αναζήτηση για το καλύτερο δε σταματά ποτέ...*



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] ISO, 4618-1:1998 Paints and varnishes. Terms and definitions for coating materials Part 1: General terms, 1998.
- [2] A. Goldschmidt and H-J. Streitberger, *BASF Handbook on Basics of Coating Technology*. Hannover, Germany: BASF Coatings AG, 2003.
- [3] Ullmann, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2006.
- [4] Ε. Ζωγραφάκης, *Στοιχεία Ναυπηγίας*. Αθήνα: Ίδρυμα Ευγενίδου, 2011.
- [5] L. D. Chambers, K. R. Stokes, F. C. Walsh, and R. J. K. Wood, "Modern approaches to marine antifouling coatings," *Surf. Coat. Technol.*, no. 201, pp. 3642-3652, 2006.
- [6] R. Lambourne, "The painting of ships," in *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, R. Lambourne, Ed. England: Ellis Horwood Limited, 1987.
- [7] D. Stoye et al., "Paints and Coatings," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2006.
- [8] A. Jain and N. Bhosle, "Biochemical composition of the marine conditioning film: implications for bacterial adhesion," *Biofouling*, vol. 25, pp. 13-19, 2009.
- [9] J. A. Callow and M. Callow, "Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings," *Nat. Commun.*, vol. 2, no. 244, 2011.
- [10] C. M. Magin, S. P. Cooper, and A. B. Brennan, "Non-toxic antifouling strategies," *Mater.Today*, vol. 13, no. 4, pp. 36-44, April 2010.
- [11] M. Lejars, A. Margaillan, and C. Bressy, "Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal," *Chem. Rev.*, no. 112, pp. 4347-4390, 2012.
- [12] G. E. Weismantel, *Paint Handbook*. USA: McGraw-Hill, 1981.
- [13] AMC Advanced Marine Coatings,.
- [14] W. Schneider, *Farbe + Lack*, vol. 85, pp. 925-929, 1979.
- [15] R. Lapasin, G. Torriano, and S. Volpe, "Thick-film paints based on chlorinated rubber and inert pigments—special aspects of anticorrosive properties and the film-forming process," *Ind. Vernice*, vol. 29, no. 4, pp. 2-19, 1975.
- [16] G. C. Reid, "Chlorinated Rubber, the Solution to Many Corrosion Control Problems," *Anti-Corros. Methods Mater.*, vol. 22, no. 12, pp. 8-13, 1975.
- [17] B. Dodson and I. C. McNeill, "Thermal Degradation of Chlorinated Rubber, Evidence for an Alternative Cyclic Structure for Chlorinated Rubber," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 12, pp. 2305-2315, 1974.
- [18] Ν. Θωμαΐδης, Θ. Βαλαβανίδης, and Κ. Ευσταθίου. (2008, Φεβρουάριος) Η χημική ένωση του μήνα-Ενώσεις τριβουτυλοκασσιτέρου. [Online]. [http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_TBT.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm)
- [19] Energy World. (2012, Απρίλιος) Daily news for energy & environment. [Online]. <http://www.energyworld.gr/>
- [20] "Cedric: Πραγματικότητα ο πρώτος υπολογιστής από νανοσωλήνες άνθρακα," *Nature*, Σεπτέμβριος 2013.
- [21] C. A. Charitidis, P. Georgiou, M. A. Koklioti, A.-F. Trompeta, and V. Markakis, "Manufacturing nanomaterials: from research to industry.," *Manufacturing Rev.*, vol. 1, p. 11, 2014.

- [22] K. A. Χαριτίδης, *Νανοδομές & Νανοϋλικά, Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές*. Αθήνα, Ελλάδα: ΕΜΠ, 2007.
- [23] X. Zheng, M. J. O'Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, and et.al, *Nature Materials*, no. 3, pp. 673–676, 2004.
- [24] Φ. Ραβανή, "Μελέτη της επιφανειακής χημείας συνθέτων υλικών βασισμένων σε άνθρακα," Διατμηματικό - Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα "Επιστήμης και Τεχνολογίας Πολυμερών", Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Διατριβή Ειδίκευσης 2009.
- [25] Goteborg University. Atomic Physics. [Online].  
<http://www.fy.chalmers.se/atom/research/nanotubes/experimental.xml>
- [26] N. J. Coville, S. D. Mhlanga, E. N. Nxumalo, and A. Shaikjee, "A review of shaped carbon nanomaterials," *S. Afr. j. sci.*, vol. 107, no. 3-4, Μάρτιος/Απρίλιος 2011.
- [27] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, and W.A. de Heer, "Carbon nanotube quantum resistor," *Science*, no. 1744, 1998.
- [28] Α. Κουραβέλου, "Ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής απόθεσης από ατμό," Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Διδακτορική διατριβή 2008.
- [29] B. G. Demczyk et al., "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes," *Materials Science and Engineering*, vol. A, no. 334, p. 173, 2002.
- [30] J. Che, T. Cagin, and W.A. Goddard III, "Thermal conductivity of carbon nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 11, no. 65, 2000.
- [31] S. Berger, Y.K. Kwon, and Tomanek, "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 20, 2000.
- [32] S. W. Kim et al., "Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers," *Carbon*, vol. 50, pp. 3-33, 2012.
- [33] C. Park et al., "Dispersion of single wall carbon nanotubes by in-situ polymerization under sonication," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 364, pp. 303-8, 2002.
- [34] J.N. Coleman, U. Khan, W. Blau, and Y. K. Gun'ko, "Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon-polymer composites," *Carbon*, vol. 44, pp. 1624-1652, 2006a.
- [35] S. Bal and S. S. Samal, "Carbon nanotube reinforced polymer composites - A state of the art," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 379-386, 2007.
- [36] L. Vaisman, H. D. Wagner, and G. Marom, "The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes," *Adv. Colloid. Interf. Sci.*, vol. 128-130, pp. 37-46, 2006.
- [37] J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang, and F. Lockwood, "Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids," *J. Disper. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, 2003.
- [38] J. Lee, M. Kim, C. K. Hong, and S. E. Shim, "Measurement of the dispersion stability of pristine and surface-modified multiwalled carbon nanotubes in various nonpolar and polar solvents," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 18, pp. 3707-3712, 2007.
- [39] T. Parousis, D. Perivoliotis, E. P. Koumoulos, and C. A. Charitidis, "Evaluation of MWCNTs/PDMS composite coating for antifouling applications," in *European Coatings SHOW*, Nuremberg, 2015.
- [40] K. Yurekli, C. A. Mitchell, and R. Krishnamootri, "Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 9902-3, 2004.

- [41] L. Jiang, L. Gao, and J. Sun, "Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes," *J. Colloid. Interface. Sci.*, vol. 260, pp. 89-94, 2003.
- [42] H. J. Barraza, F. Pompeo, E. A. O'Rear, and D. E. Resasco, "SWNT-filled thermoplastic and elastomeric composites prepared by miniemulsion polymerization," *Nano Lett.*, vol. 2, pp. 797-802, 2002.
- [43] BYK Additives & Instruments. (2015, Αύγουστος) European Coatings. [Online]. [http://www.european-coatings.com/img/navigation/lack/BYK\\_MM\\_DOC\\_Disperbyk2155\\_brochure.pdf](http://www.european-coatings.com/img/navigation/lack/BYK_MM_DOC_Disperbyk2155_brochure.pdf)
- [44] J. Liu and et al., "Fullerene pipes," *Science*, vol. 280, pp. 1253-6, 1998.
- [45] X. Zhang et al., "Polyvinyl alcohol/SWNT composite film," *Nano Lett.*, vol. 3, pp. 1285-8, 2003.
- [46] R. J. Chen et al., "Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors," *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, vol. 100, pp. 4984-9, 2003.
- [47] D. Baskaran, J. W. Mays, and S. Bratcher, "Polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes through surface-initiated polymerization," *Angew. Chem. Int. Edn*, vol. 43, pp. 2138-42, 2004.
- [48] K. L. Lu et al., "Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound," *Carbon*, vol. 34, pp. 814-816, 1996.
- [49] Z. F. Li et al., "The quantitative characterization of the concentration and dispersion of multi-walled carbon nanotubes in suspension by spectrophotometry," *Nanotechnology*, vol. 17, p. 3692, 2006.
- [50] Y. Qin et al., "Large-Scale Preparation of Solubilized Carbon Nanotubes," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 17, pp. 3256-3260, 2003.
- [51] S. L. Ruan, P. Gao, X. G. Yang, and T. X. Yu, "Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multi-walled carbon nanotubes," *Polymer.*, vol. 44, no. 19, pp. 5643-5654, 2003.
- [52] A. Beigbeder et al., "Marine Fouling Release Silicone/Carbon Nanotube Nanocomposite Coatings: On the Importance of the Nanotube Dispersion State.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 5, pp. 2972-B, 2010.
- [53] E. K. Hobbie, J. Obrzut, S. B. Kharchenko, and E. A. Grulke, "Charge transport in melt-dispersed carbon nanotubes," *J. Chem. Phys.*, vol. 125, p. 044712, 2006.
- [54] H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, "Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 13838-42, 2003.
- [55] S. Yu, M. N. Tong, and G. Critchlow, "Use of carbon nanotubes reinforced epoxy as adhesives to join aluminum plates," *Materials and Design*, no. 31, pp. S126-S129, 2010.
- [56] C. Seidel et al., "Down-to-earth coatings: Carbon nanotube paints reduce lightning damage to aircraft," *ECJ*, vol. 12, pp. 1-4, 2012.
- [57] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, "Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications," *Science*, vol. 339, no. 6119, pp. 535-539, 2013.
- [58] Z. Spitalskya, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, "Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, pp. 357-401, 2010.
- [59] S. Sreevatsa, "Carbon nanotube electronic structures as anti-corrosion coatings," New Jersey Institute of Technology, 2009.

- [60] H. Wei, D. Ding, S. Wei, and Z. Guo, "Anticorrosive conductive polyurethane multiwalled carbon nanotube nanocomposites," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 10805-10813, 2013.
- [61] W. Turchyn, *Non-toxic Polymer Coatings for Fouling-Resistant Marine Surfaces*, 2011, Literature Seminar.
- [62] C. M. Grozea and G. C. Walker, "Approaches in designing non-toxic polymer surfaces to deter marine biofouling," *Soft. Matter.*, vol. 5, pp. 4088-4100, 2009.
- [63] Nanocyl. (2014) Carbon Nanotubes Applications. [Online].  
<http://www.nanocyl.com/kr/Products-Solutions/Products/BIOCYL>
- [64] A. Beigbeder et al., "Preparation and characterisation of silicone-based coatings filled with carbon nanotubes and natural sepiolite and their application as marine fouling-release coatings," *Biofouling*, vol. 24, pp. 291-302, 2008.
- [65] V. K. K. Upadhyayula and V. Gadhamshetty, "Appreciating the role of carbon nanotube composites in preventing biofouling and promoting biofilms on material surfaces in environmental engineering: A review," *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, pp. 802-816, 2010.
- [66] E. P. Koumoulos, A. Darivaki, and C. A. Charitidis, "CNTs/polymer nanocomposites for antifouling activity: surface properties and perspectives," in *10ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής*, Πάτρα, 2015.
- [67] F. Irani, A. Jannesari, and S. Bastani, "Effect of fluorination of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on the surface properties of fouling-release silicone/MWCNTs coatings," *Prog. Org. Coat.*, vol. 76, no. 2-3, pp. 375-383, 2013.
- [68] S. F. Nitodas, A. Stefopoulos, F. Katsaros, and Z. Sideratou, "Novel Carbon Nanotubes-Based Coatings for Marine Applications," in *Nanotech Conference & Expo*, Washington, DC, 2013.
- [69] M. P. Schultz, J. A. Bendick, E. R. Holm, and W. M. Hertel, "Economic impact of biofouling on a naval surface ship," *Biofouling*, vol. 27, pp. 87-98, 2011.
- [70] A. Fonseca et al., "Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts," *Appl. Physics. A*, vol. 67, no. 1, pp. 11-22, 1998.
- [71] W. Zhao, H. S. Kim, H. T. Kim, J. Gong, and I. J. Kim, "Synthesis and growth of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) by CCVD using Fe-supported zeolite templates," *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 12, no. 4, pp. 392-397, 2011.
- [72] Γεώργιος Κ. Τριανταφυλλίδης, *Μεταλλογνωσία*. Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα, 2013.
- [73] Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, *Ενόργανη Ανάλυση I*, 2005.
- [74] OXITENO, Isobutyl Alcohol, 2011, Bulletin.
- [75] G. P. Bierwaghen. (2015) Surface coating. [Online].  
<http://www.britannica.com/technology/surface-coating>
- [76] Dekaware Helath and Social Services, "Methyl Isobutyl Ketone,".
- [77] S. Porro et al., "Purification of carbon nanotubes grown by thermal CVD," *Physica E*, vol. 37, pp. 58-61, 2007.
- [78] Z. Zhao, Z. Yang, Y.W. Hu, J. Li, and X. Fan, "Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 476-481, 2013.
- [79] Wikipedia. [Online].  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier\\_transform\\_infrared\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform_infrared_spectroscopy)

- [80] P. Griffiths and J.A. de Hasseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd ed.: Wiley-Blackwell, May 2007.
- [81] NASA Tech Briefs, "Thermogravimetric Analysis of Single-Wall Carbon Nanotubes: An improved protocol yields greater consistency.," *TSP*, April 2010.
- [82] M. Soleimani, M. G. Afshar, and A.Sedghi, "Amino-Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes and Its Use for Solid Phase Extraction of Mercury Ions from Fish Sample," *ISRN Nanotechnology*, vol. 2013, pp. 1-8, 2013.
- [83] D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, and M. Prato, "Soluble Carbon Nanotubes," *Chem. Eur. J.*, vol. 9, pp. 4001-4008, 2003.
- [84] M. R. Ayatollahi, M. M. Shokrieh, S. Shadlou, A. R. Kefayati, and M. Chitsazzadeh, "Mechanical and Electrical Properties of Epoxy/Multi-walled Carbon Nanotube/Nanoclay Nanocomposites," *Iran. Polym. J.*, vol. 20, no. 10, pp. 835-843.
- [85] A.F. Trompeta et al., "Nanomechanical and electrochemical properties of nano-composite coatings for maritime applications," in *Environment & Energy in Ships*, Πειραιάς, 2015.
- [86] Σ. Ροκοτάς, "Ποιοτικός έλεγχος χρωμάτων," in *Ομιλίες περί χρωμάτων*, Αθήνα, 2001, pp. 119-128, 657-576.
- [87] BYK. (2012) BYK. [Online]. <http://www.byk.com>
- [88] C.A. Charitidis, A.-F. Trompeta, N. Vlachou, and V. Markakis, "Risk management of engineered nanomaterials in EU-The case of carbon nanotubes and carbon nanofibers: A review," *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 2015, Προς δημοσίευση.
- [89] ASTM, *Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems*. US: ASTM, 2006.
- [90] C. Carl et al., "Enhancing the efficiency of fouling-release coatings against fouling by *Mytilus galloprovincialis* using nanofillers," *Biofouling*, vol. 28, no. 10, pp. 1077-1091, 2012.
- [91] S.Y. Jo, S.C. Cho, K.H. Lee, and H.S. Uhm, "Hydrophobic Coating of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Using a HMDSO Glow Plasma under Loew Pressure," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 53, no. 2, pp. 641-645, 2008.
- [92] S.H. Lu et al., "Improved hydrophobicity of carbon nanotube arrays with micropatterning," *Langmuir*, vol. 25, no. 21, pp. 12806-11, 2009.
- [93] Y.Yuan and T. R. Lee, "Contact Angle and Wetting Properties," in *Surface Science Techniques*, G. Bracco and B. Holst, Eds. Houston: Springer, 2013, pp. 3-30.
- [94] M.D. Abramoff, P.J. Magalhaes, and S.J. Ram, "Image Processing with Image J," *Biophotonics International*, vol. 11, no. 7, pp. 36-42, 2004.
- [95] L. Schnieders, "Measuring the Corrosion Resistance of Water-Borne Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy – A Case Study," Lubrizol Advanced Materials Corporation, United States, March 2013.
- [96] Π. Γιαννακουδάκης, "Φασματοσκοπία Εμπέδησης," Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Εργαστηριακός Οδηγός Φυσικοχημείας 2013.
- [97] Α. Καραντώνης and Δ. Δραγατογιάννης, "Επιταχυνόμενες μέθοδοι μελέτης της φθοράς: Μέθοδος Tafel και μέθοδος ηλεκτροχημικής εμπέδησης," Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Εργαστηριακός Οδηγός Κατεύθυνσης Υλικών 2011.
- [98] D. Loveday, P. Peterson, and B. Rodgers, "Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy," *JCT CoatingsTech*, vol. 2, p. 46, 2004.

- [99] Ι. Καρτσωνάκης, Υβριδικές οργανικές-ανόργανες επιστρώσεις για αντιδιαβρωτική προστασία μετάλλων, 2015, Σεμιναριακό Μάθημα ΔΠΜΣ Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών.
- [100] F. Vahedi, H. R. Shahverdi, M. M. Shokrieh, and M. Esmkhani, "Effects of carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of epoxy-based composites," *New Carbon Mater.*, vol. 29, no. 6, pp. 419-425, 2014.
- [101] N.W. Khun, B. C. R. Troconis, and G. S. Frankel, "Effects of carbon nanotube content on adhesion strength and wear and corrosion resistance of epoxy composite coatings on AA2024-T3," *Prog. Org. Coat.*, vol. 77, no. 1, pp. 72-80, 2014.
- [102] W. C. Oliver and G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *JMR*, vol. 7, no. 6, pp. 1564-1583, 1992.
- [103] M. Nadler, J. Werner, T. Mahrholz, U. Riedel, and W. Hufenbach, "Effect of CNT surface functionalisation on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy-composites," *Composites: Part A*, vol. 40, pp. 932-937, 2009.
- [104] A. Leyland and A. Matthews, "On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite film approach to optimised tribological behavior.," *Wear*, vol. 246, p. 1, 2000.
- [105] C. A. Charitidis, E. P. Koumoulos, and D. A. Dragatogiannis, "Nanotribological Behavior of Carbon Based Thin Films: Friction and Lubricity Mechanisms at the Nanoscale," *Lubricants*, vol. 1, no. 2, pp. 22-47, 2013.
- [106] Woods Hole Oceanographic Institute, "Characteristics of Antifouling Coatings," in *Marine Fouling and Its Prevention*. Menasha: George Banta Publishing Co., 1952, ch. 18, p. 313.
- [107] ISO, *14040:2006(en) Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework.*, 2006.
- [108] Scientific Applications International Corporation, "Life Cycle Assessment: Principles and Practice," Ohio, 2006.
- [109] ECOBILAN COMPANY, "The Life Cycle, Analysis of eleven indoors decorative paints," France, 1993.
- [110] M. Goedkoop et al., *ReCiPe 2008 A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level*, 108th ed. Netherlands: Ruimte en Milieu Ministerie van Volkshuisvesting, 2013.
- [111] N. Themelis, "Eco-indicators 99," 2001.
- [112] An De Schryver, Rosalie van Zelm, Sebastien Humbert, Thomas E. McKone, and Mark A.J. Huijbregts, Value choices in human health endpoint modelling, 2009.
- [113] S. Suh, B. Weidema, J. H. Schmidt, and R. Heijungs, "Generalized Make and Use Framework for Allocation in Life Cycle Assessment," *J. Ind. Ecol.*, pp. 335-353, 2010.
- [114] D. E. L. Plata, A. J. Hart, C. M. Reddy, and P. M. Gschwend, "Early evaluation of potential environmental impacts of carbon nanotube synthesis by chemical vapor deposition," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 21, pp. 8367-8373, 2009.
- [115] S. Musso, M. Zanetti, M. Giorcelli, A. Tagliaferro, and L. Costa, "Gas chromatography study of reagent degradation during chemical vapor deposition of carbon nanotubes.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 6, pp. 3593-8, 2009.
- [116] T. C. Schmitt et al., "Analysis of effluent gases during the CCVD growth of multi-wall carbon nanotubes from acetylene," *Carbon*, vol. 44, pp. 2032-2038, 2006.



- [117] A.F. Trompeta et al., "Environmental Assessment of Carbon Nanotubes SYnthesis via Chemical Vapor Deposition," in *10ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής*, Πάτρα, 2015.
- [118] D. L. Plata, P. M. Gschwend, and C. M. Reddy, "Industrially synthesized single-walled carbon nanotubes: compositional data for users, environmental risk assessments, and source apportionment," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 18, p. 185706, 2008.
- [119] O. Glyn Griffiths et al., "Identifying the largest environmental life cycle impacts during carbon nanotube," *J. Clean Prod.*, vol. 42, pp. 180-189, 2013.
- [120] K. Aschberger et al., "Review of carbon nanotubes toxicity and exposure--appraisal of human health risk assessment based on open literature.," *Crit Rev Toxicol.*, vol. 40, no. 9, pp. 759-90, 2010.
- [121] C.-W. Lam, J. T. James, R. McCluskey, S. Arepalli, and R. L. Hunter, "A Review of Carbon Nanotube Toxicity and Assessment of Potential Occupational and Environmental Health Risks," *Crit. Rev. Toxicol.*, vol. 36, pp. 189-217, 2006.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### A. Συστάσεις Οργανικών Επικαλύσεων

**Πίνακας 19: Εποξειδικό αστάρι**

Δραστική Ουσία	Ιδιότητες / Χρήση	Ποσοστιαία περιεκτικότητα
<b>A' Συστατικό</b>		
Εποξειδική Ρητίνη	Συνδετικό Μέσο	15-20%
Ρητίνη Υδρογονανθράκων	Συνδετικό Μέσο	5-10%
Οξείδιο Σιδήρου (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Χρωστική	10%
Ταλκ	Πληρωτικό Μέσο	14-19%
Βαρίτης	Πληρωτικό Μέσο	19-24%
Τροποποιημένο Υδρογονωμένο Καστορέλαιο	Παχυντής	1-2 %
Πολυακρυλικό	Αντικαθιστικό	0.1-0.5 %
Συμπλήρωμα Εποξειδικής Ρητίνης 75%	Συνδετικό Μέσο	5-8%
Ισοβουτυλομεθυλοκετόνη (MIBK)	Διαλυτικό	1-3%
Ξυλένιο	Διαλυτικό	15-20%
<b>Σκληρυντής</b>		
Αμινο-Πολυαμίδιο	Πολυμερές	60-70%
Ισοβουτανόλη	Διαλυτικό	25-35%
Χυλένιο	Διαλυτικό	10-20%

**Πίνακας 20: Αντιδιαβρωτική Επικάλυψη Χλωριωμένου Καουτσούκ**

Δραστική Ουσία	Ιδιότητες / Χρήση	Ποσοστιαία περιεκτικότητα
Εποξειδική Ρητίνη	Συνδετικό Μέσο	0.1-1%
Χλωριωμένο Καουτσούκ	Συνδετικό Μέσο	10-15%
Παραφίνη	Πλαστικοποιητής	5-8%
Ρητίνη Κουμαροϊνδενίου	Συνδετικό Μέσο	10-15%
Οξείδιο σιδήρου (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Χρωστική	0.1-1%
Οξείδιο ψευδαργύρου (ZnO)	Αντιδιαβρωτικό πιγμέντο	0.1-1%
Πάστα Αλουμινίου	Αντιδιαβρωτικό πιγμέντο / Χρωστική	1-5%
Ταλκ	Πληρωτικό	10-25%
Βαρίτης	Πληρωτικό	1-5%
Μπεντονίτης	Παχυντής	0.3-0.5%
Πολυμερές Ολεφίνης	Αντικαθιστικό	2-5%
Οξικός Μεθυλαιθέρας Προπυλενογλυκόλης	Διαλυτικό	12-15%
Ξυλένιο	Διαλυτικό	15-20%

**Πίνακας 21: Αντιρρυπαντική Επικάλυψη**

<b>Δραστική Ουσία</b>	<b>Ιδιότητες / Χρήση</b>	<b>Ποσοστιαία περιεκτικότητα</b>
Οξείδιο Μονοσθενούς Χαλκού (Cu <sub>2</sub> O)	Βιοκτόνο	30-40%
Diuron (ISO)	Βιοκτόνο	3-5 %
Ευλένιο	Διαλύτης	30-40%
Κολοφωνιακή Ρητίνη	Υδρολυόμενη ρητίνη	9-14 %
Χλωριωμένη Ρητίνη	Υδρόφοβη ρητίνη για έλεγχο αποδέσμευσης βιοκτόνων και συνεκτικότητα της επικάλυψης	2-10%
Φωσφορικός τρικρεσυλεστέρας	Κύριος πλαστικοποιητής / Έλεγχος ρυθμού αποδέσμευσης βιοκτόνων	0.1 -3 %
Χλωριωμένη παραφίνη (C14-17)	Δευτερεύον πλαστικοποιητής (Χαμηλού κόστους)	0.1-3 %
Οξείδιο ψευδαργύρου (ZnO)	Αύξηση σκληρότητας και πορώδους της επικάλυψης	3-5 %
Ταλκ	Πληρωτικό / Έλεγχος ρυθμού αποδέσμευσης βιοκτόνων	0-5%
Οξείδιο Σιδήρου (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Χρωστική	1-5 %
Μπεντονίτης	Παχυντής	0-5%
Εποξειδική Ρητίνη	Συνδετικό Μέσο	0.1-2 %

Πηγή: Ε. Τσαούσογλου, Wilckens S.A.

# ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

## ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ



Τρομπέτα Αικατερίνη - Φλώρα

📍 3, Στερεάς Ελλάδος, Ν. Πεντέλη, Αθήνα, 15236, Ελλάδα

☎ 2108104695 📠 6939359533

✉ [ktrompeta@chemeng.ntua.gr](mailto:ktrompeta@chemeng.ntua.gr)  
[ktrombeta@gmail.com](mailto:ktrombeta@gmail.com)  
[kaith1990@hotmail.com](mailto:kaith1990@hotmail.com)

Φύλο Θήλυ | Ημερομηνία γέννησης 07/04/1990 | Εθνικότητα Ελληνική

**ΕΠΑΓΓΕΛΜΑ** Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

## ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ & ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ

02 / 2014 – 11/2015

**Διεπιστημονικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών:**  
**«Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών»**

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών

▪ Διπλωματική Εργασία με θέμα:  
«Επίδραση της Προσθήκης Νανοδομημένων Άνθρακα σε Οργανικές Επικαλύψεις», Βαθμός 10/10  
Επιβλέπων: Κ.Α. Χαριτίδης

10 / 2008 – 7 / 2013

**Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού (Βαθμός διπλώματος: 8,34 / 10)**

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών

▪ Διπλωματική Εργασία με θέμα:  
«Ποιοτικός έλεγχος βιομηχανικών και ναυτιλιακών χρωμάτων με έμφαση στο ιξώδες», Βαθμός: 10/10  
Επιβλέπων: Κ.Α. Χαριτίδης

9 / 2002 – 6 / 2008

**Απολυτήριο Ενιαίου Λυκείου (Βαθμός απολυτηρίου: 19,6/20)**

Αρσάκειο Τοσίτσειο Εκάλης

## ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ (Στα πλαίσια πρακτικής άσκησης)

04/2012 – 04/2013

(Στα πλαίσια εθελοντικής πρακτικής άσκησης & εκπόνησης διπλωματικής εργασίας)

**Ποιοτικός έλεγχος βιομηχανικών και ναυτιλιακών χρωμάτων**

**Wilckens Βιομηχανία Χρωμάτων ΑΕΒΤΕ**

(Αρχιμήδους 119,, 19400, Προφάρτα, Κορωπί, Ελλάδα / [www.wilckens-paints.com](http://www.wilckens-paints.com))

- Έλεγχος ιξώδους ρητινών και χρωμάτων με ιξωδόμετρο Brookfield, Krebs – Stormer και κύπελλο ροής
- Έλεγχοι καλυπτικότητα και απόχρωσης
- Μετρήσεις ειδικού βάρους
- Τεστ μηχανικών αντοχών (Αντοχή σε κάμψη)

08/2012 – 09/2012

(Υποχρεωτική πρακτική άσκηση μέσω IAESTE)

**Ποιοτικός έλεγχος και Ενόργανη Χημική Ανάλυση**

**Balint Analitika Ltd** (1116 Budapest, Fehérvári út 144, Hungary / [www.balintanalitika.hu/](http://www.balintanalitika.hu/))

- Ποιοτικός έλεγχος στερεών καυσίμων, υδάτων (πόσιμοι και όμβριων), εδάφους, τροφίμων
- Θερμιδομετρήσεις, Μετρήσεις pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας
- Φασματομετρία UV – VIS, ICP – AES
- Ανίχνευση βαρέων μετάλλων, TDS και ολικού O<sub>2</sub> σε νερό

## ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Μητρική γλώσσα  
Λοιπές γλώσσες

Ελληνικά

	ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ		ΟΜΙΛΙΑ		ΓΡΑΦΗ
	Προφορική	Γραπτή (ανάγνωση)	Επικοινωνία	Προφορική έκφραση	
Αγγλικά	C2	C2	C2	C2	C2
	Certificate of Proficiency in English (University of Michigan)				
Γερμανικά	B1	B1	B1	B1	B1
	Zertifikat Deutsch (Goethe – Istitut) / Begriedigend				
Τουρκικά	A1	A1	A1	A1	A1
	Αναμένεται				

Επίπεδα: A1/2: Βασικός χρήστης - B1/2: Ανεξάρτητος χρήστης - C1/2: Εμπειρος χρήστης  
Κοινό Ευρωπαϊκό Πλαίσιο Αναφοράς για Γλώσσες

## ΓΝΩΣΕΙΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

Άριστες γνώσεις πληροφορικής, που έχουν αποκτηθεί από την εμπειρία μου ως βοηθός στο Εργαστήριο Προσωπικών Υπολογιστών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για το μάθημα του Προγραμματισμού & Χρήσης Η/Υ.

- Άριστος χειρισμός των εργαλείων Microsoft Office™ (2003,2007,2010)
- Λογισμικό Windows (XP, Vista, 2007, 2008)

## ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΠΑΚΕΤΑ

- Ανάλυση Κύκλου Ζωής: SimaPro
- Προγράμματα προσομοίωσης: ASPEN, Comsol
- Υπολογιστικά πακέτα: Mathematica, Mathcad, Origin Pro 8, SciDAvis, Matlab
- Σχεδιαστικά πακέτα: Autocad
- Βάσεις δεδομένων: Lingua, Act

## ΓΛΩΣΣΕΣ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΙΣΜΟΥ

- Fortran

## ΗΜΕΡΙΔΕΣ / ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ / ΕΚΘΕΣΕΙΣ

- **Europeans Coatings Show 2013**, Νυρεμβέργη, Γερμανία
- **Συμπόσιο Χρωμάτων**, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- **Workshop: Polymer Nanocomposites: Properties, Modelling, Applications**, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- **Workshop "From materials to electroptical devices**, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- **Chemistry-free Nanoparticle Synthesis: Process Design for Applications**, Prof. Dr. Einar Kruis, Universitaet Duisburg – Essen
- **Carbonaceous materials for supercapacitors: from research to market**, Dr Paolo Bondavalli
- **Single-Wall and Multi-Wall Carbon Nanotube - Polymer Nanocomposites**, Dr Pravin Jagdale
- **Crackling at the mesoscale: Micromechanical modelling of dynamic plasticity**, Dr. Papanikolaou
- **ΗΜΕΡΕΣ ΑΕΙΦΟΡΙΑΣ 2015 ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΩΡΙΑ ΣΤΗΝ ΠΡΑΚΤΙΚΗ - Σεμινάριο Αναπτυξιακών Επιλογών**, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- **Χρηματοδοτικές δυνατότητες για νέες καινοτόμες επιχειρήσεις**, Μονάδα Καινοτομίας και Επιχειρηματικότητας (MoKE)
- **Διανοητική ιδιοκτησία και καινοτόμος επιχειρηματικότητα**, Εμπορικό & Βιομηχανικό Επιμελητήριο Αθηνών (ΕΒΕΑ)

## ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΙ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΟΙ

- Διεθνής Διαγωνισμός Επιχειρηματικής Στρατηγικής, Global Management Challenge '09

## ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ - ΕΠΙΤΕΥΓΜΑΤΑ

- Υποτροφία Αριστείας IKY – Siemens, για Μεταπτυχιακές Σπουδές στην Ελλάδα

## ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

### ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ (ΕΠΙΚΟΥΡΙΚΟ ΕΡΓΟ)

- **Συνθεση και τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα**, Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο Υλικών και Νανοτεχνολογίας(R-NanoLab) της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Υπεύθυνος: Κ.Α. Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ
- **Μέτρηση συντελεστή ιξώδους**, Εργαστήριο Φυσικοχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών, για το μάθημα «Φυσικοχημεία ΙΙ», Υπεύθυνος: Σ. Πολυμένης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ
- Υποστήριξη φοιτητών, Εργαστήριο Προσωπικών Υπολογιστών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, για το μάθημα «Προγραμματισμός και Χρήση Η/Υ», Υπεύθυνος: Α. Μπουντουβής, Κοσμήτορας Χημικών Μηχανικών

### ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

- **Καινοτόμα Αυτοϊάσιμα Οικολογικά Υφαλοχρώματα με Αντιδιαβρωτική και αντιβιοεπιστρωτική Δράση (MARIPAINTS)**  
Επιστημονικός Υπεύθυνος: Κ.Α. Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ
- **Ανάπτυξη & Εφαρμογή Συστήματος Ποιοτικού Ελέγχου σε Πρατήρια Καυσίμων**  
Επιστημονικός Υπεύθυνος: Ε.Λόης, Καθηγητής ΕΜΠ

### ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

- Charitidis CA, Georgiou P, Koklioti MA, Trompeta A-F and Markakis V: Manufacturing nanomaterials: from research to industry. *Manufacturing Rev.* 2014, 1, 11.
- Costas A. Charitidis, Aikaterini – Flora Trompeta, Nikoleta Vlachou and Vassileios Markakis, Risk management of engineered nanomaterials in EU-The case of carbon nanotubes and carbon fibers (To be published in Transactions of the Materials Research Society of Japan)
- Aikaterini-Flora Trompeta, Malamatenia A. Koklioti, Dimitrios K. Perivoliotis, Iseult Lynch, Costas A. Charitidis, Feasibility study and environmental impact assessment of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition (Under review)
- Manfredi Allegri, Dimitrios K. Perivoliotis, Massimiliano G. Bianchi, Martina Chiu, Alessandra Pagliaro, Malamatenia A. Koklioti, Aikaterini-Flora A. Trompeta, Enrico Bergamaschi, Ovidio Bussolati, Costantino A. Charitidis, Toxicity determinants of Multi-Walled Carbon Nanotubes: relationship between functionalization and agglomeration (submitted to Chemical Research in Toxicology)
- E. Koumoulos, T. Parousis, A.-F. Trompeta, I. Kartsonakis, C.A. Charitidis, Investigation of MWCNTs addition into polydimethylsiloxane based coatings (submitted to International Journal of Structural Integrity)

### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- **Rheological Properties of Alkyd Resins & Alkyd Paints (Ομιλία)**, A.F. Trompeta, C.A. Charitidis 29<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών, 22-25 Σεπτεμβρίου 2013, Αθήνα
- **Risk management of engineered nanomaterials in EU. The case of carbon nanotubes and carbon nanofibers (Oral, Co-author)**, C.A. Charitidis, A. F. Trompeta, N.Vlachou, V.Markakis  
15th International Union of Materials Research of Societies, International Symposium on the Social Acceptance of Engineered Nanomaterials, 24-30 August 2014, Fukuoka, Japan
- **Evaluation of the influence of innovative antifouling solutions on the environmental impact of maritime transportation (Poster)**, S.Dropsit, N.Vlachou, A. F. Trompeta, C.A.Charitidis, O.Talon  
4<sup>th</sup> (avniR) Conference in Lille, 5-6 November 2014
- **Ecotoxicity effect of multi walled carbon nanotubes (Oral, Co-author)**, C. Piller, E. Gunter-Hoch, N. Vlachou, D. Perivoliotis, A.F. Trompeta, A. Skarmoutsou, Y. Benayahu, C.A. Charitidis, Sustainable Nanotechnology Conference 2015, 9-11 March 2015 in Venice, Italy
- **Nanomechanical and Electrochemical Properties of Nano-composite Coatings for Maritime Applications (Oral)**, A.-F. Trompeta, D. K. Perivoliotis, E. K. Karaxi, E. Milioni, A. Karantonis, A. Skarmoutsou, C. A. Charitidis, International Conference in Environment & Energy in Ships, Athens 22-24 May 2015
- **Life Cycle Assessment as a Prerequisite Tool in Maritime Industry (Oral, Co-author)**, N. Vlachou, A.-F. Trompeta, H. Sarimveis, C. A. Charitidis, International Conference in Environment & Energy in Ships, Athens 22-24 May 2015
- **Carbon Nanotubes and their Effect on E. Coli Viability (Poster)**, N. Vlachou, A.-F. Trompeta, D. Perivoliotis, D. Mamma, A. Skarmoutsou, D. Kekos, C.A. Charitidis, 10ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 4-6 Ιουνίου 2015, Πάτρα
- **Environmental Assessment of Carbon Nanotubes Synthesis via Chemical Vapor Deposition (Ομιλία)**, A.F. Trompeta, N. Vlachou, D.K. Perivoliotis, M.A. Koklioti, V. Markakis, G. Tsiliki, H. Sarimveis, C.A. Charitidis, 10ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 4-6 Ιουνίου 2015, Πάτρα
- **Novel Eco-friendly Nanocomposite Coatings with Antifouling and Mechanical Properties for Maritime Applications (Poster)**, A.- F. Trompeta, E. Milioni, I. A. Kartsonakis, E. P. Koumoulos, C. A. Charitidis, EuroNanoForum 10-12 June 2015, Riga, Latvia
- **CNTs and antifouling coatings: sustainable synthesis, safe-by design and release assessment**, Aikaterini-Flora Trompeta, Vassileios Markakis, Elias P. Koumoulos, Costas A. Charitidis (Submitted to ETCC 2016)