



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ
ΣΤΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΗΤΡΑΣ
ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2016



**NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS
SCHOOL OF MECHANICAL ENGINEERING
SECTION OF MANUFACTURING TECHNOLOGY**

THESIS

***EFFECT OF GRAPHENE NANOPATELETS FILLERS
ON THE MECHANICAL RESPONSE OF POLYETHYLENE
MATRIX***

TRIANTAFYLLOU PANAGIOTIS

SUPERVISOR PROFESSOR: MANOLAKOS DIMITRIOS

ATHENS, NOVEMBER 2016

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2015-2016 στον Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών. Με την ολοκλήρωσή της θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν σε αυτήν.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα μου στην παρούσα εργασία, τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Μανωλάκο. Ο καθηγητής κ. Δημήτριος Μανωλάκος, εκτός από πρότυπο τόσο σε ανθρώπινο όσο και επιστημονικό επίπεδο, αποτέλεσε τον μέντορα μου καθ' όλη τη διάρκειά των προπτυχιακών μου χρόνων, με την συνεχή καθοδήγηση, συμβουλή και στήριξή του, με την έμπνευση που μου δημιουργούσε, αλλά και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου με την ανάθεση της παρούσας Διπλωματικής εργασίας. Επιπροσθέτως, δε θα μπορούσα να παραλείψω την ευγνωμοσύνη για τον Υπ. Διδάκτορα κ. Γεώργιο Σερέτη για την άψογη συνεργασία, την ανεκτίμητη βοήθειά του, τη συνεχή καθοδήγηση και συμβουλή του, αλλά και την απεριόριστη υπομονή του από την αρχή μέχρι και την ολοκλήρωση αυτής. Χωρίς τη βοήθειά και τη συμμετοχή τους σε κάθε βήμα αυτής της διαδικασίας, η παρούσα Διπλωματική εργασία δε θα είχε ποτέ επιτευχθεί. Θα ήθελα να σας ευχαριστήσω πολύ για την υποστήριξη και την κατανόηση για όλο αυτό το διάστημα

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Διδάκτορα κ. Γεώργιο Κούζιλο για τη πολύτιμη συνεισφορά από την αρχή της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ θερμά το τεχνικό προσωπικό του Τομέα τους κ. Κωνσταντίνο Κερασιώτη και κ. Νικόλαο Μελισσά για τη σημαντικότερη συμβολή τους, τόσο στην προετοιμασία, όσο και στην εκτέλεση των πειραματικών διαδικασιών.

Τέλος, τίποτα από αυτά δεν θα μπορούσε να είχε συμβεί χωρίς την οικογένειά μου. Για τους γονείς μου, Αναστάσιο και Θεοδούλα, τον αδελφό μου Κωνσταντίνο και την Δήμητρα. Σκόπιμο θα ήταν να πω ότι, ως οικογένεια, έχουμε βιώσει κάποια σκαμπανεβάσματα τα τελευταία χρόνια. Κάθε φορά που ήμουν έτοιμος να σταματήσω, δεν με αφήσατε και θα είμαι πάντα ευγνώμων. Αυτή η Διπλωματική εργασία στέκεται ως μια απόδειξη για την άνευ όρων αγάπη και την ενθάρρυνσή σας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό τη μελέτη της επίδρασης νανοδομών γραφενίου (Graphene nanoplatelets - GNPs) στις μηχανικές ιδιότητες της μήτρας πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE).

Τα δοκίμια που μελετήθηκαν είχαν παρασκευαστεί με τη βοήθεια εκβολέα και κόπηκαν με χειροκίνητο διατμητικό κόφτη και δισκοτόμο Struers Discotom-2 συνδυασμένο με κοπτικό τροχό 40A25. Εξετάστηκαν δοκίμια από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (SABIC B5823) και νανοδομές γραφενίου (Alfa Aesar), καθώς και καθαρά δοκίμια πολυαιθυλενίου, χωρίς ενσωμάτωση GNPs. Η προσθήκη των GNPs έγινε σε περιεκτικότητες 1% w.t., 2% w.t. και 3% w.t.

Στα παραχθέντα δοκίμια πραγματοποιήθηκαν μηχανικές δοκιμές εφελκυσμού και κάμψης τριών σημείων, λείανση με οπτικό μικροσκοπικό έλεγχο, καθώς και σκληρομέτρηση. Έγινε σύγκριση των ιδιοτήτων τους και κατ' επέκταση μια εκτίμηση της επίδρασης νανοδομών γραφενίου στη μηχανική τους συμπεριφορά.

Πραγματοποιήθηκε σκληρομέτρηση με σκοπό τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων του αρχικού και του πολυαιθυλενίου με προσθήκη GNPs. Μελετήθηκε η μέγιστη τάση τόσο σε δοκιμή εφελκυσμού όσο και σε κάμψη τριών σημείων. Η σκληρομέτρηση έγινε σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο ASTM D2240 σε 1 δοκίμιο καθαρής μήτρας πολυαιθυλενίου και 3 δοκίμια περιεκτικότητας 1,2,3%W.t. GNPs. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη GNPs στη μήτρα πολυαιθυλενίου, παρουσιάζει ανάλογη αύξηση στην σκληρότητα του υλικού.

Όσον αφορά τις μηχανικές δοκιμές, για περιεκτικότητα 1% w.t. GNPs, στον εφελκυσμό η μέγιστη τάση ήταν στο ίδιο επίπεδο με της μήτρας πολυαιθυλενίου(χωρίς προσθήκη GNPs), σε αντίθεση με τις περιεκτικότητες %2 και 3%, όπου σημειώθηκε σημαντική πτώση στο πλατό πλαστικής

παραμόρφωσης. Στην κάμψη το υλικό σημειώθηκε αύξηση της μέγιστης τάσης μέχρι προσθήκης 2%.

Από το σύνολο των ελέγχων και των πειραματικών διαδικασιών που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η προσθήκη GNPs σε περιεκτικότητα 1% w.t. βελτιώνει τις επιδόσεις του HDPE, ενώ περαιτέρω αύξηση του ποσοστού αυτού φαίνεται να τις εξασθενεί.

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the effect of graphene nanoplatelets (GNPs) fillers on the mechanical response the polyethylene matrix.

The under study samples were produced via the laboratory's extruder and were cut with the help of a manual shear cutter and a Struers Discotom-2 combined with a cutting wheel 40A25. There were examinations on samples of high density polyethylene (SABIC B5823), some of which were without incorporated graphene nanoplatelets GNPs (Alfa Aesar), while the rest of them were with GNPs. The investigated additions of GNPs were 1% w.t., 2% w.t. and 3% w.t.

The produced samples were metallographically investigated and they also underwent Vickers hardness tests, tensile tests and three point bending tests. Furthermore, a comparison of their properties and therefore an estimate of the nanostructures of graphene effect on the mechanical behavior took place.

A hardness test was conducted in order to study the mechanical properties of both the initial and the incorporated with GNPs polyethylene. We studied the maximum stress at both tensile and three point bending tests. The hardness test was performed according to the international standard ASTM D2240 on 1 sample of pure polyethylene matrix and 3 samples containing 1,2,3% W.t. GNPs. It was observed that the addition of GNPs in the polyethylene matrix, shows a proportional increase in the hardness of the material.

Regarding the mechanical tests, for content of 1% w.t. GNPs, the tensile maximum stress was at the same level as the polyethylene matrix's (without added GNPs), in contrast to those of content of 2% and 3%, where there was a significant decline of the plastic deformation. Additionally, concerning the 3 point bending, there was an increase of the maximum stress following the addition of 1% and 2% w.t. GNPs.

As a general remark, it is concluded that the addition of GNPs in content of 1% w.t. improves the performance of HDPE, while a further increase in this percentage seems to weaken them

Περιεχόμενα

ΕΙΚΟΝΕΣ - ΣΧΗΜΑΤΑ.....	4
-------------------------------	----------

ΠΙΝΑΚΕΣ.....	7
---------------------	----------

<i>A' ΜΕΡΟΣ: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</i>	8
---	----------

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥΜΕΡΗ	10
--------------------------------------	-----------

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
---------------------------	-----------

1.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	12
---------------------------------------	-----------

1.2.1. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΤΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ	12
---	----

1.2.2. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ	14
---	----

1.2.3. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΠΟΥ ΣΥΜΜΕΤΕΧΟΥΝ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΚΥΡΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ.....	15
--	----

1.2.4. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΤΟΥΣ ΣΥΣΤΑΣΗ.....	15
---	----

1.2.5. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥΣ	16
--	----

1.2.6. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΚΑΠΟΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ.....	17
--	----

1.2.7. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟΝ ΤΡΟΠΟ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥΣ	18
---	----

1.3. ΔΟΜΗ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ	19
---	-----------

1.3.1. ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ	19
-----------------------------------	----

1.3.2. ΣΤΕΡΕΟΪΣΟΜΕΡΕΙΑ.....	20
-----------------------------	----

1.3.3. ΣΤΕΡΕΟΤΑΚΤΙΚΗ ΚΑΝΟΝΙΚΟΤΗΤΑ Η ΤΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (STEREO- REGULARITY OR TACTICITY).....	21
---	----

1.4. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ	23
-----------------------------------	-----------

1.4.1. ΒΑΘΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑΣ	25
--------------------------------------	----

1.4.2. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ.....	27
---	----

1.5. ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	32
--	-----------

1.6. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ (GLASS TRANSITION) ΚΑΙ ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ (MELTING POINT)	34
---	-----------

1.7. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.....	35
--	-----------

1.8. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	38
--------------------------------	-----------

1.8.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	38
-----------------------	----

1.8.2. ΣΤΑΔΙΑΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	39
-------------------------------------	----

1.8.3. ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	39
--------------------------------------	----

1.8.4. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ - ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΑ.....	43
--	----

1.8.5. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (HIGH DENSITY POLYETHYLENE, HDPE).....	44
--	----

1.8.6. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ	46
---	----

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ.....	51
--	-----------

2.1. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ.....	55
---------------------------------------	-----------

2.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ.....	56
---	-----------

2.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ	57
--	-----------

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΓΡΑΦΕΝΙΟ (GRAPHENE)	59
3.1. ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	61
3.2. ΤΟ ΥΛΙΚΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ	62
3.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	64
3.3.1. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	65
3.3.2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	66
3.3.3. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	66
3.3.4. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	67
3.4. ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ (GRAPHENE NANOPLATELETS).....	67
3.4.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	69
3.4.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	69
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΚΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ	72
4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	72
4.2. Η ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΟΥ ΕΚΒΟΛΕΑ	72
4.3. Ο ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΕΚΒΟΛΕΑ	75
4.3.1. ΚΟΧΛΙΑΣ (SCREW).....	75
4.3.2. ΚΥΛΙΝΔΡΟΣ ΤΟΥ ΕΚΒΟΛΕΑ (BARREL).....	85
4.3.3. ΚΙΝΗΤΗΡΑΣ (MOTOR)	87
4.3.4. ΚΙΒΩΤΙΟ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ (GEAR BOX)	87
4.3.5. ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΛΕΓΧΟΥ (CONTROL CABINET).....	88
4.4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΡΟΗΣ ΣΕ ΜΟΝΟΚΟΧΛΙΟ ΕΚΒΟΛΕΑ.....	88
4.4.1. ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΚΟΧΛΙΑ	89
<i>B' ΜΕΡΟΣ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</i>	93
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	95
5.1. ΔΙΕΛΑΣΗ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ	95
5.1.1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ.....	95
5.1.2. ΜΕΤΡΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ (ΜΑΠ).....	101
5.1.3. ΔΟΚΙΜΙΑ.....	102
5.1.4. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ	107
5.1.5. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ.....	109
6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	111
6.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ	111
6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ - ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ	117
6.3. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ GNPs - ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ.....	118
6.4. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ GNPs – ΚΑΜΨΗ ΤΡΙΩΝ ΣΗΜΕΙΩΝ	123
6.5. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ GNPs – ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ	128

7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....129

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....131

Εικόνες - Σχήματα

Σχήμα 1.1: Ταξινόμηση πολυμερών σύμφωνα με την πολυμερική αλυσίδα	12
Σχήμα 1.2: Γενικό σχέδιο σκαλωτού πολυμερούς.....	13
Σχήμα 1.3: Ημισκαλωτά μακρομόρια.....	13
Σχήμα 1.4: Κτενοειδές Πολυμερές πολυ-ακρυλικός βινυλεστέρας.....	13
Σχήμα 1.5: Δομή ομοαλυσωτό πολυμερές (Πολυστανάνη)	15
Σχήμα 1.6: Δομική μονάδα ετεροαλυσωτού πολυμερούς (πολυιμίδιο).....	15
Σχήμα 1.7: Συντακτική Ισομέρεια.....	19
Σχήμα 1.8: Ισομέρεια θέσης	20
Σχήμα 1.9: Η cis-trans ισομέρεια του πολυβουταδιένιου	21
Σχήμα 1.10: Οπτική ισομέρεια πολυπροπυλενοξειδίου	21
Σχήμα 1.11: Ισοτακτικό πολυστυρένιο DDDD- ή LLLL-	22
Σχήμα 1.12: Συνδυοτακτικό πολυστυρένιο LDLD	22
Σχήμα 1.13: Ατακτικό πολυπροπυλένιο LDLLD.....	22
Σχήμα 1.14: Είδη τακτικότητας.....	23
Σχήμα 1.15: Αναδίπλωση πολυμερικής αλυσίδας	24
Σχήμα 1.16: Λαμέλλα πολυμερούς.....	24
Σχήμα 1.17: Μη τακτική διάταξη λαμέλλας.....	25
Σχήμα 1.18: Adjacent re-entry model και switchboard model	25
Σχήμα 1.19: Κρυστάλλωση πολυμερούς	26
Σχήμα 1.20: Σχηματισμός σφαιρουλίτη	26
Σχήμα 1.21: Απόψυξη τήγματος πολυμερών.....	28
Σχήμα 1.22: Επίδραση του βαθμού κρυσταλλικότητας στη θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης.....	29
Σχήμα 1.23: Επίδραση της αύξησης του μήκους πλευρικής διακλάδωσης στη θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης	29
Σχήμα 1.24: Συνδυοτακτικό και ατακτικό πολυστυρένιο	30
Σχήμα 1.25: Κρυσταλλικότητα στο Nylon 6,6.....	30
Σχήμα 1.26: Ισχυροί δεσμοί των πολωμένων εστερομάδων στους πολυεστέρες.....	31
Σχήμα 1.27: Συνήθειες πλαστικοποιητές.....	31
Σχήμα 1.28: Χαρακτηριστικά Μοριακά βάρη πολυμερών	33
Σχήμα 1.29: Αντιστοιχία Τάσης-Παραμόρφωσης πολυμερικού δείγματος.....	35
Σχήμα 1.30: Διαγράμματα αντοχής σε εφελκυσμό σιδήρου-πλαστικών	36
Σχήμα 1.31: Μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας	37
Σχήμα 1.32: Έναρξη αντίδρασης πολυμερισμού	41
Σχήμα 1.33: Πρόοδος αντίδρασης κατιοντικού πολυμερισμού	42
Σχήμα 1.34: Διακλαδωμένο Πολυαιθυλένιο	43
Σχήμα 1.35: Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας HDPE	44
Σχήμα 1.36: Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας LLDPE	44
Σχήμα 1.37: Διάγραμμα πίτας που δείχνει τη χρήση των πολυμερών παγκοσμίως για το 2012.....	46
Σχήμα 3.1: Ηλεκτρονιακή δομή ατόμου άνθρακα	60
Σχήμα 3.2: Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.	61
Σχήμα 3.3: Δομή του γραφίτη	62
Σχήμα 3.4: Άνθρακας	64
Σχήμα 3.5: Δομή του γραφενίου	64
Σχήμα 3.6: Μηχανική απολέπιση του γραφίτη με χρήση ταινίας (Scotch tape)	65
Σχήμα 3.7: Μικροσκοπική απεικόνιση νανοδομών γραφενίου (φακός x5).....	67

Σχήμα 3.8: Μικροσκοπική απεικόνιση νανοδομών γραφενίου (φακός x50), (αριστερά) Μικροσκοπική απεικόνιση νανοδομών γραφενίου με χρωματικό φίλτρο (φακός x50) (δεξιά).....	68
Σχήμα 4.1: Κύρια τμήματα εκβολέα	73
Σχήμα 4.2: Λεπτομέρειες της γεωμετρίας του κοχλία.....	76
Σχήμα 4.3: Τμήματα δοσιμετρικού κοχλία.....	77
Σχήμα 4.4: Μεταφορά στερεών συναρτήσεως του βάθους αύλακος για εκβολέα μήκους 75 mm και ταχύτητα περιστροφής 100 rpm.	79
Σχήμα 4.5: Τυπικός κοχλίας εκβολέα	81
Σχήμα 4.6: Τυπικός κοχλίας με επιπλέον έλικα στη ζώνη τροφοδοσίας	81
Σχήμα 4.7: Εκβολέας με πολλαπλές ζώνες απαερίωσης.....	83
Σχήμα 4.8: Συμβατικός κοχλίας πολλαπλής έλικας	83
Σχήμα 4.9: Κοχλίες πολλαπλής έλικας για βελτιωμένη τήξη.....	84
Σχήμα 4.10: Κοχλίας Φραγμού.....	84
Σχήμα 4.11: Χαρακτηριστικές διαστάσεις κοχλία	89

Εικόνα 5.1. Extruder του εργαστηρίου Κατεργασιών των Υλικών, που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δοκιμίων.....	95
Εικόνα 5.2. Τμήμα του extruder στο οποίο υπάρχουν οι αντιστάσεις θέρμανσης και ο άξονας/κοχλίας μεταφοράς του πολυαιθυλενίου.	96
Εικόνα 5.3. Μήτρα διέλασης του extruder που χρησιμοποιήθηκε.....	96
Εικόνα 5.4. Πολυαιθυλένιο σε μορφή κόκκων.	97
Εικόνα 5.5. Συσκευασία των graphene nanoplatelets που χρησιμοποιήθηκαν.	98
Εικόνα 5.6. Μικροσκοπική απεικόνιση των νανοδομών γραφενίου (GNPs) που χρησιμοποιήθηκαν, κατά την αποσυσκευασία τους και πριν υποστούν οποιαδήποτε προετοιμασία.	98
Εικόνα 5.7. Ζυγός ακριβείας που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των σύνθετων υλικών (GNPs/PE).	99
Εικόνα 5.8. Μικροσκοπική άποψη Graphene Nanoplatelets (GNPs) μετά από μηχανική ανάδευση (2000 rpm - 2 h).....	100
Εικόνα 5.9. Γυάλινο σκεύος ανάμιξης GNPs και PE, επάνω στο ζυγό ακριβείας.	101
Εικόνα 5.10. Μέσα Ατομικής Προστασίας (ΜΑΠ) που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια παρασκευής του νανο-σύνθετου υλικού (GNPOs/PE). (α)μάσκα μισού προσώπου για προστασία αναπνοής με φίλτρα τύπου FFP3 και προστατευτικά γυαλιά, (b) γάντια νιτριλίου, μη διαπερατά από νανο-σωματίδια και (c) χιτώνιο.	102
Εικόνα 5.11. Χειροκίνητος διατμητικός κόφτης.....	103
Εικόνα 5.12. Δισκοτόμος Struers Discotom-2.....	103
Εικόνα 5.13. Ελαφρώς συμπιεσμένο υλικό μετά τη διέλαση για δημιουργία δοκιμίων εφελκυσμού: αριστερά χωρίς προσθήκη GNPs και δεξιά με προσθήκη 1% w.t. GNPs.	104
Εικόνα 5.14: (αριστερά) Δοκίμια χωρίς προσθήκη GNPs, πριν την κοπή με βάση τις πρότυπες διαστάσεις. (δεξιά) Δοκίμια με προσθήκη 1% w.t. GNPs, πριν την κοπή στις πρότυπες διαστάσεις	104
Εικόνα 5.17: (αριστερά) Δοκίμιο με προσθήκη 1% GNPs, στις πρότυπες διαστάσεις για εφελκυσμό. (δεξιά) Δοκίμιο χωρίς προσθήκη GNPs, στις πρότυπες διαστάσεις για εφελκυσμό.....	105
Εικόνα 5.18: Δοκίμιο χωρίς προσθήκη GNPs, στις πρότυπες διαστάσεις για κάμψη.	106
Εικόνα 5.19: Δοκίμιο με προσθήκη 1% GNPs, στις πρότυπες διαστάσεις για κάμψη	106
Εικόνα 5.20. Σχηματική απεικόνιση δοκιμής 3-point bending κατά το διεθνές πρότυπο	

ASTM D790 [...]	106
Εικόνα 5.21: Δοκίμιο χωρίς προσθήκη GNPs, μετά από εφελκυσμό	108
Εικόνα 5.22: Δοκίμιο με προσθήκη 1% W.t. GNPs, μετά από εφελκυσμό	108
Εικόνα 5.23: Δοκίμιο με προσθήκη 1% W.t. GNPs, μετά από εφελκυσμό	108
Εικόνα 5.24: Δοκίμιο με προσθήκη 1% W.t. GNPs, μετά από εφελκυσμό	108
Εικόνα 5.25: Δοκίμιο με προσθήκη 2% W.t. GNPs, μετά από εφελκυσμό	109
Εικόνα 5.26: Δοκίμιο με προσθήκη 3% W.t. GNPs, μετά από εφελκυσμό	109
Εικόνα 5.27. Περιστρεφόμενος λειαντικός δίσκος Struers.	110
Εικόνα 5.28. Οπτικό μικροσκόπιο LEICA DMR.	110
Εικόνα 6.1. Μικροσκοπική άποψη διασποράς νανοδομών γραφενίου περιεκτικότητας 1% w.t. σε μήτρα PE.	111
Εικόνα 6.2. Μικροσκοπική άποψη διασποράς νανοδομών γραφενίου περιεκτικότητας 2% w.t. σε μήτρα PE.	112
Εικόνα 6.3. Μικροσκοπική άποψη διασποράς νανοδομών γραφενίου περιεκτικότητας 3% w.t. σε μήτρα PE.	112
Εικόνα 6.4. Μικροσκοπική άποψη διασποράς νανοδομών γραφενίου περιεκτικότητας 3% w.t. σε μήτρα PE.	113
Εικόνα 6.5. Μικροσκοπική άποψη συσσωματώματος μικρής διάστασης σε δοκίμιο περιεκτικότητας 1% w.t. GNPs.	114
Εικόνα 6.6. Μικροσκοπική άποψη τυπικού συσσωματώματος σε δοκίμιο περιεκτικότητας 2% w.t. GNPs.	114
Εικόνα 6.7. Μικροσκοπική άποψη τυπικού συσσωματώματος σε δοκίμιο περιεκτικότητας 2% w.t. GNPs.	115
Εικόνα 6.8. Μικροσκοπική άποψη τυπικού συσσωματώματος πολύ μεγάλου μεγέθους σε δοκίμιο περιεκτικότητας 3% w.t. GNPs.	115
Εικόνα 6.9. Μικροσκοπική άποψη δοκιμίου PE χωρίς προσθήκη GNPs.	116
Εικόνα 6.10. Μικροσκοπική άποψη δοκιμίου PE χωρίς προσθήκη GNPs.	116
Εικόνα 6.11. Η μηχανή εφελκυσμού INSTRO N 4482	117
Εικόνα 6.12. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο.	118
Εικόνα 6.13. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 1% κ.β GNPs	119
Εικόνα 6.14. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 2% κ.β GNPs	120
Εικόνα 6.15. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 3% κ.β GNPs	121
Εικόνα 6.16. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 1,2,3 % κ.β GNPs	122
Εικόνα 6.17. Μέγιστη τάση, πολυαιθυλένιο και 1,2,3 % κ.β GNPs	122
Εικόνα 6.18. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο	123
Εικόνα 6.19. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 1% κ.β GNPs	124
Εικόνα 6.20. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 2% κ.β GNPs	125
Εικόνα 6.21. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 3% κ.β GNPs	126
Εικόνα 6.22. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο με 1,2,3 % κ.β GNPs	127
Εικόνα 6.23. Μέγιστη τάση, πολυαιθυλένιο με 1,2,3 % κ.β GNPs	127

Πίνακες

<i>Πίνακας 1.1: Θερμοκρασίες και ορισμένων πολυμερών</i>	<i>34</i>
<i>Πίνακας 1.2: Τιμές μέτρου εφελκυσμού για συγκεκριμένα πολυμερή.....</i>	<i>35</i>
<i>Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά τυπικού κοχλίου</i>	<i>79</i>
<i>Πίνακας 6.1: Σκλήρομέτρηση πολυαιθυλενίου και νανοσύνθετου υλικού.....</i>	<i>128</i>

Α' ΜΕΡΟΣ: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η λέξη πολυμερές προέρχεται από την ελληνική λέξη που σημαίνει πολλά μέρη. Σήμερα ο όρος πολυμερές κατά τον ορισμό της IUPAC, αναφέρεται σε κάθε ουσία που τα μόριά της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσοτέρων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται δομικές μονάδες (constitutional units), ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή την αφαίρεση μιας ή περισσοτέρων τέτοιων μονάδων.[1-5]

Οι απλές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία των πολυμερών καλούνται μονομερή. Για να χρησιμοποιηθεί μια χημική ένωση ως μονομερές θα πρέπει να διαθέτει δύο ή περισσότερες θέσεις από τις οποίες να μπορεί να αντιδράσει.

Ο αριθμός των δραστικών θέσεων ενός μονομερούς χαρακτηρίζει τη δραστικότητά του. Μονομερή όπως το αιθυλένιο ($CH_2 = CH_2$) ή το αμινοξύ

($H_2N - R - COOH$) είναι διδραστικά ενώ αντίθετα η γλυκερίνη

($CH_2(OH) - CH(OH) - CH_2(OH)$) είναι τριδραστική και το βουταδιένιο

($CH_2 = CH - CH = CH_2$) τετραδραστικό.

Από το κάθε μονομερές προκύπτει μια ή περισσότερες μονάδες που συμμετέχουν στη δομή των μακρομορίων του αντίστοιχου πολυμερούς. Από το αιθυλένιο για παράδειγμα προκύπτουν δύο μονάδες η μεθυλενο-ομάδα

($-CH_2 -$) και η αιθυλενο-ομάδα ($-CH_2CH_2 -$). Η μεγαλύτερη μονάδα που προέρχεται από ένα μονομερές καλείται μονομερής μονάδα (monomer unit). Στην περίπτωση του αιθυλενίου η μεγαλύτερη μονομερής μονάδα είναι η αιθυλενο-ομάδα.

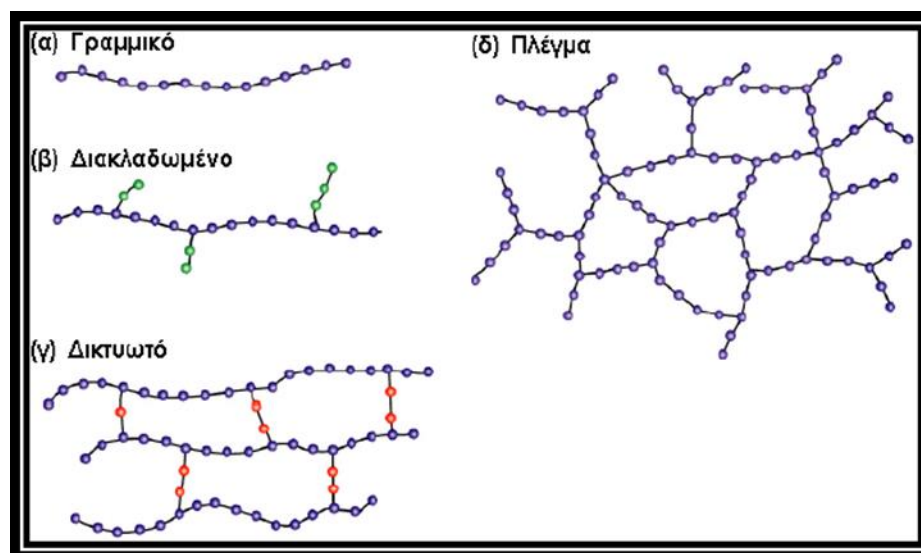
Η επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση με την οποία τα μόρια ενός ή περισσοτέρων μονομερών ενώνονται προς το σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς καλείται πολυμερισμός (polymerization).

Ο αριθμός n των δομικών μονάδων που συμμετέχουν στη δομή του μορίου του πολυμερούς δηλαδή στην πολυμερική αλυσίδα καλείται βαθμός πολυμερισμού DP (degree of polymerization). Επειδή σε ένα δείγμα πολυμερούς τα μήκη των αλυσίδων συνήθως ποικίλουν σε μέγεθος στην πράξη χρησιμοποιείται ο μέσος βαθμός πολυμερισμού (average degree of polymerization). Ενώσεις με <10 χαρακτηρίζονται ως ολιγομερή.[2,6-10]

1.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

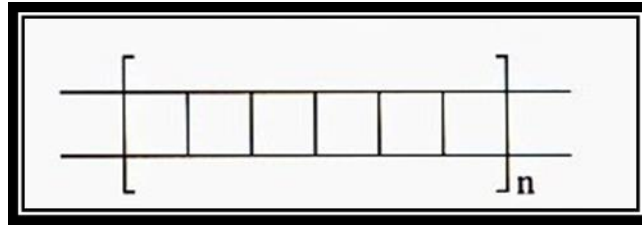
1.2.1. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΤΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ

Τα πολυμερή διακρίνονται σε γραμμικά (linear), διακλαδωμένα (branched) και δικτυωτά ή διασταυρωμένα (cross-linked).

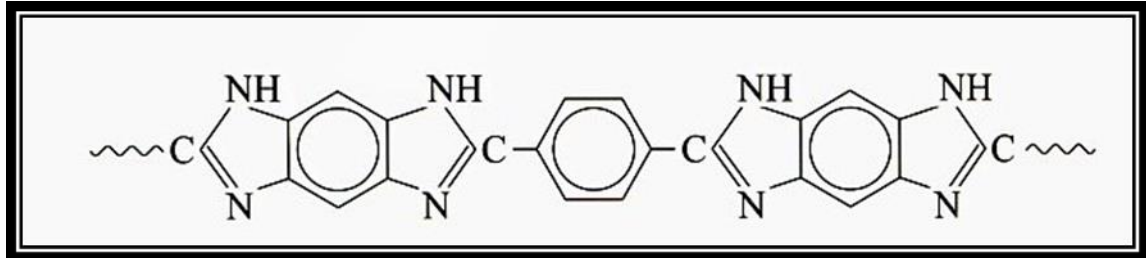


Σχήμα 1.1: Ταξινόμηση πολυμερών σύμφωνα με την πολυμερική αλυσίδα

Στα **γραμμικά** πολυμερή τα μόριά τους έχουν την μορφή απλής αλυσίδας και αναπτύσσονται σε μια διάσταση του χώρου. Το απλούστερο παράδειγμα γραμμικού πολυμερούς είναι το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας. Άλλα γραμμικά πολυμερή είναι επίσης το πολυβινυλοχλωρίδιο, το πολυστυρένιο και τα πολυαμίδια. Πολλές φορές τα γραμμικά πολυμερή έχουν στο χώρο σχήμα έλικας όπως το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο και οι ινώδεις πρωτεΐνες. Γραμμικά πολυμερή είναι και τα σκαλωτά πολυμερή (ladder polymers) στα οποία το μακρομόριο έχει σχήμα ανεμόσκαλας. Τα πλήρως σκαλωτά πολυμερή είναι πλήρως αδιάλυτα και δύστηκτα και συνεπώς δύσχρηστα για συνήθεις εφαρμογές, για αυτό αναπτύχθηκαν στη συνέχεια τα ημισκαλωτά πολυμερή.[2,11-12]

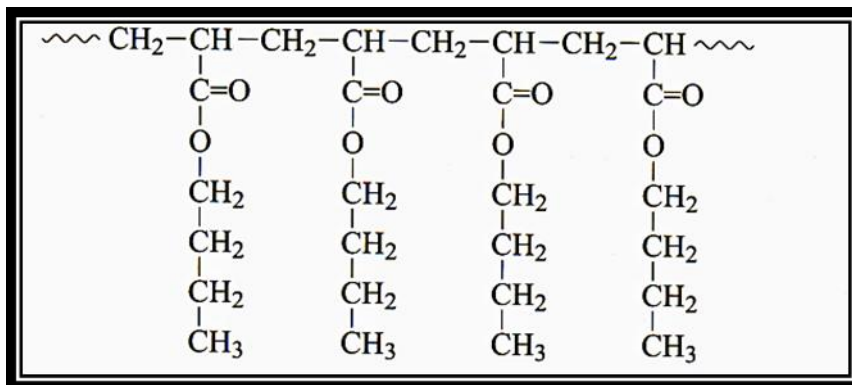


Σχήμα 1.2: Γενικό σχέδιο σκαλωτού πολυμερούς



Σχήμα 1.3: Ημισκαλωτά μακρομόρια

Στα **διακλαδωμένα** πολυμερή τα μόριά τους έχουν την μορφή κλάδων δένδρου και αποτελούνται από μια βασική αλυσίδα, από την οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις που δεν ανήκουν στη δομή του μονομερούς και αναπτύσσονται στις δύο διαστάσεις του χώρου. Ειδική κατηγορία διακλαδωμένων πολυμερών αποτελούν τα κτενοειδή πολυμερή (comblike polymers), στα οποία οι πλευρικές ομάδες ξεπροβάλλουν από την κύρια αλυσίδα σε μια σταθερά επαναλαμβανόμενη απόσταση [2,13-14]. Ο πολυακρυλικός βουτυλεστέρας είναι ένα κτενοειδές πολυμερές αφού η πλευρική εστερική ομάδα εμφανίζεται στην κύρια αλυσίδα κάθε δεύτερο άτομο άνθρακα και διαθέτει ένα αλκύλιο σημαντικού μήκους, το βουτύλιο.



Σχήμα 1.4: Κτενοειδές Πολυμερές πολυ-ακρυλικός βινυλεστέρας

Τέλος, τα **δικτυωτά** (ή **διασταυρωμένα**) πολυμερή τα μόριά τους αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις σχηματίζοντας πλέγμα όπως πολύ χαρακτηριστικά συμβαίνει στις

πολυαουρεθάνες, στους πολυεστέρες, στις πολυεποξυδικές ενώσεις και στη φορμοφαινόλη. Τα πολυμερή της κατηγορίας αυτής αναπτύσσονται στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Συχνά απαντώνται και με την ονομασία πλέγμα συνήθως όταν τα άτομα των συνδέσεων είναι όμοια με αυτά των αλυσίδων. Τυπικό παράδειγμα διασταυρωμένου πολυμερούς αποτελεί το βουλκανισμένο φυσικό καουτσούκ, το οποίο αποτελείται από μακρομόρια που οικοδομούνται από την επανάληψη ισοπροπενικών ομάδων. Κατά το βουλκανισμό παρεμβάλλονται μεταξύ των μακρομορίων, αλυσίδες από άτομα θείου, οι οποίες καλούνται σταυροδεσμοί (crosslinks). Τα διασταυρούμενα πολυμερή εξαιτίας των σταυροδεσμών παρουσιάζουν σταθερότητα διαστάσεων, δεν διαλύονται και δεν τήκονται με τη θέρμανση. Αντίθετα τα γραμμικά και τα διακλαδωμένα πολυμερή δεν παρουσιάζουν πάντοτε σταθερότητα διαστάσεων, διαλύονται σε ορισμένους διαλύτες και τήκονται με τη θέρμανση.

1.2.2. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στα **πολυμερή συμπύκνωσης** (*condensation polymers*) όπου οι μονομερείς μονάδες των μακρομορίων δεν περιέχουν όλα τα άτομα που υπάρχουν στα μονομερή από τα οποία προήλθαν και στα **πολυμερή προσθήκης** (*addition polymers*) όπου οι μονομερείς μονάδες ταυτίζονται με τα μονομερή.

Τα πολυμερή συμπύκνωσης προέρχονται από αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (polycondensations), ενώ τα πολυμερή προσθήκης από αντιδράσεις προσθήκης (addition reactions).[2]

1. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

- Πολυαιθυλένιο
- Πολυπροπυλένιο
- Πολυστυρένιο
- Πολυβινυλοχλωρίδιο
- Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας
-

2. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ

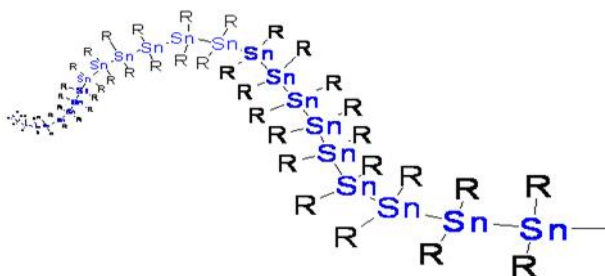
- Πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας
- Πολυεξαμεθυλενοαδιπαμίδιο
- Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο

1.2.3. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΠΟΥ ΣΥΜΜΕΤΕΧΟΥΝ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΚΥΡΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ

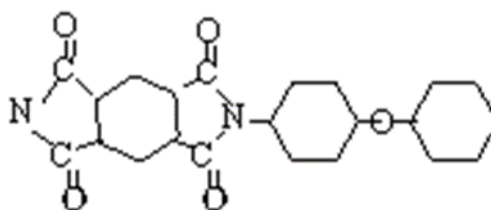
Τα πολυμερή των οποίων η αλυσίδα αποτελείται από ένα είδος ατόμων καλούνται ομοαλυσωτά και έχουν την ακόλουθη μορφή



Τα πολυμερή των οποίων η αλυσίδα αποτελείται από περισσότερα είδη ατόμων ονομάζονται ετεροαλυσωτά π.χ. πολυαιθέρες. Τα συνηθέστερα ετεροάτομα που συναντάμε στο σχηματισμό της κύριας αλυσίδας είναι το οξυγόνο (O), το θείο (S) και το άζωτο (N) [2].



Σχήμα 1.5: Δομή ομοαλυσωτό πολυμερές (Πολυστανάνη)



Σχήμα 1.6: Δομική μονάδα ετεροαλυσωτού πολυμερούς (πολυιμίδιο)

1.2.4. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΤΟΥΣ ΣΥΣΤΑΣΗ

Διακρίνονται αρχικά όπως οι απλές χημικές ενώσεις σε **οργανικά** και **ανόργανα**.

Οργανικά πολυμερή είναι εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα απαρτίζεται από άτομα άνθρακα, μπορεί όμως να περιλάβει και άτομα οξυγόνου, αζώτου ή θείου. Στη δομή τους μπορεί να συμμετέχουν και άτομα άλλων στοιχείων με την προϋπόθεση όμως να μην περιέχονται στην κύρια αλυσίδα.

Ανόργανα πολυμερή είναι εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα δεν περιέχει άτομα άνθρακα αλλά άτομα ενός ή περισσοτέρων δισθενών ή πολυσθενών στοιχείων.

Στην κατηγορία αυτή προφανώς υπάγονται και τα πολυμερή που προέρχονται από οργανομεταλλικές ενώσεις, συχνά όμως παρουσιάζονται στην διεθνή βιβλιογραφία και ως ξεχωριστή τάξη. Υπάρχουν βέβαια και τα οργανομεταλλικά πολυμερή. Είναι πολυμερή που περιέχουν μέταλλο είτε στην κύρια αλυσίδα (π.χ. πολυμερή συμπύκνωσης), είτε στην πλευρική αλυσίδα (πολυμερή προσθήκης). Ειδική κατηγορία αποτελούν τα χηλικά πολυμερή ή πολυμερή συναρμογής στα οποία το μέταλλο βρίσκεται στην κύρια αλυσίδα και αποτελεί τμήμα ενώσεως συναρμογής (μονομερές)[2].

1.2.5. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥΣ

Διακρίνονται σε *φυσικά*, *τροποποιημένα* και *συνθετικά* πολυμερή.

➤ Φυσικά πολυμερή:

Τα πολυμερή αυτά λαμβάνονται κατευθείαν από τη φύση π.χ. μαλλί, μετάξι.

➤ Τροποποιημένα φυσικά πολυμερή-ημισυνθετικά:

Προκύπτουν από χημικό μετασχηματισμό φυσικών προϊόντων π.χ κυτταρίνη, άμυλο, φυσικό ελαστικό, ύαλοι, κολοφώνιο, εβονίτης, cellofan κ.α

➤ Συνθετικά πολυμερή

Τα πολυμερή που επινοήθηκαν και παρασκευάστηκαν και συνεχίζουν να παρασκευάζονται από τον άνθρωπο με στόχο να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα υλικά άλλων παραδοσιακών υλικών π.χ πολυαμίδια, πολυολεφίνες, πολυεστέρες, σιλικόνες κ.α.[1,2]

1.2.6. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΚΑΠΟΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ

Τα πολυμερή ανάλογα με την βασικότερη χαρακτηριστική ιδιότητά τους κατατάσσονται σε:

- **Υγροκρυσταλλικά πολυμερή (*liquid crystalline polymers*)** τα οποία έχουν την ικανότητα να παρουσιάζουν ορισμένα στοιχεία αυτοοργάνωσης (τάξης) όταν βρίσκονται σε κατάσταση τήγματος ή διαλύματος. Η ιδιότητα αυτή δημιουργεί τις προϋποθέσεις για έναν πλήθος νέων τεχνολογικών εφαρμογών.[2,15-16]
- **Φωτονικά πολυμερή (*photonics*)** τα οποία είναι εκείνα τα πολυμερή που θα υπηρετήσουν τη φωτονική τεχνολογία, όπως σήμερα συμβαίνει με τους μεταλλικούς αγωγούς στην ηλεκτρονική τεχνολογία. Με άλλα λόγια, φαίνεται ότι σύντομα το φωτόνιο θα αντικαταστήσει το ηλεκτρόνιο στη θέση του φέροντος σωματιδίου. Πολλές ηλεκτρονικές εφαρμογές όπως η μετάδοση σήματος, η διακοπή, η ενίσχυση και η διαμόρφωση μπορούν να επιτευχθούν με χρήση φωτονικών πολυμερών. Προς το παρόν η εφαρμογή τους περιορίζεται στη μετάδοση σήματος με οπτικές ίνες (fiber-optic cables)[2,17-18].
- **Αγώγιμα και φωτοαγώγιμα πολυμερή (*conductive and photoconductive polymers*)** που άγουν σε κάποιο βαθμό το ηλεκτρικό ρεύμα (ημιαγωγοί) ή άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα εάν πέσει επάνω τους φως (φωτοαγωγοί) [2, 19-21].
- **Θερμοσταθερά πολυμερή (*heat-resistant polymers*)** που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες από τα υπόλοιπα (200-250°C). Τα πιο γνωστά θερμοσταθερά πολυμερή είναι τα πολυαμίδια [2,22].
- **Υδατοδιαλυτά πολυμερή (*water-soluble polymers*)** τα οποία διαλύονται εύκολα στο νερό και χρησιμοποιούνται με τη μορφή υδατικών διαλυμάτων. Τέτοια πολυμερή είναι η πολυ-βινυλική αλκοόλη κ.α.[2,23].

1.2.7. ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟΝ ΤΡΟΠΟ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥΣ

Τα πολυμερή ανάλογα με τον τρόπο μορφοποίησής τους διακρίνονται σε θερμοπλαστικά (*thermoplastics*), *θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings)* και *ελαστομερή (elastomers, rubbers)*.

Αναλυτικότερα:

➤ **Θερμοπλαστικά ή πλαστομερή ή πλαστικά (thermoplastics):**

Αποτελούνται συνήθως από γραμμικά μακρομόρια. Με θέρμανση μαλακώνουν και μετατρέπονται σε ρευστά (χαλάρωση των μοριακών δεσμών), διατηρούν δε την κατάσταση αυτή όσο χρόνο διαρκεί η επίδραση της θερμότητας και στη συνέχεια μπορούν εύκολα να μορφοποιηθούν με άσκηση υψηλών πιέσεων. Η ακολουθούσα απόψυξη αποδίδει στερεό υλικό. η όλη διεργασία είναι αντιστρεπτή. Τα θερμοπλαστικά διατίθενται σε υγρή ή στερεά μορφή. Είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες και παράγονται με πολυμερισμό προσθήκης ή συμπύκνωσης. Τυπικά θερμοπλαστικά πολυμερή είναι: Το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυστυρένιο (PS), τα πολυαμίδια (Nylon), τα φθοροπολυμερή κ.α.[1]

➤ **Θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοσταθερά (thermosettings):**

Αποτελούνται από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μακρομόρια. Με θέρμανση ή υπό πίεση αρχικά μαλακώνουν και μορφοποιούνται, αλλά με περαιτέρω κατεργασία αποκτούν πυκνή δικτυωτή δομή και μετατρέπονται σε σκληρά στερεά κατά τρόπο μη αντιστρεπτό. Τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά είναι άμορφα σκληρά στερεά, άτηκτα και δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία, παράγονται δε με πολυμερισμό συμπύκνωσης. Στα εν λόγω πολυμερή συχνά παρατηρείται το φαινόμενο της δίογκωσης.

➤ Τυπικά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή:

Είναι τα φαινολικά πολυμερή (φαινοπλάστες ή βακελίτες), οι ρητίνες, οι βακελίτες κ.α .

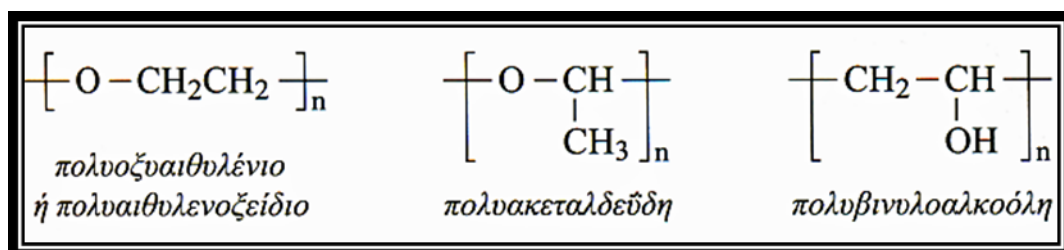
➤ Ελαστομερή ή (elastomers ή rubbers):

Είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Εμφανίζουν την ιδιότητα της υπερπλαστικότητας δηλαδή κατά τον εφελκυσμό επιδέχονται πολύ μεγάλη επιμήκυνση και κατά την αποφόρτιση ταχύτατη πλήρη επαναφορά. Σε πολλά ελαστομερή η διατήρηση της υπερελαστικής συμπεριφοράς διατηρείται σε ευρεία γκάμα αλλαγών θερμοκρασίας και συνθηκών περιβάλλοντος. Τυπικά ελαστικά είναι το ελαστικό κόμμι, το συνθετικό και φυσικό καοτσούκ, το συνθετικό πολυϊσοπροπένιο, οι σιλικόνες κ.λ.π[2].

1.3.ΔΟΜΗ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

1.3.1. ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

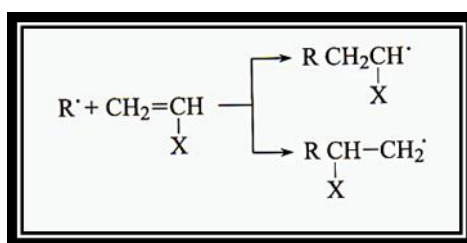
Τα πολυμερή, όπως όλες οι απλές χημικές ενώσεις, εμφανίζουν το φαινόμενο της συντακτικής ισομέρειας (constitutional or structural isomerism). Συντακτικώς ισομερή είναι τα πολυμερή που έχουν την ίδια χημική σύσταση, αλλά διαφορετικό τρόπο σύνδεσης των ατόμων ή των ομάδων ατόμων[2].



Σχήμα 1.7: Συντακτική Ισομέρεια

Συντακτικώς ισομερή επίσης θεωρούνται τα γραμμικά, διακλαδωμένα και διασταυρωμένα πολυμερή με την ίδια χημική σύσταση όπως για παράδειγμα το γραμμικό πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας και το διακλαδωμένο πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας με σημαντικές διαφορές στις φυσικές τους ιδιότητες.

Ειδικότερα στα πολυμερή εμφανίζεται και ένα άλλο είδος συντακτικής ισομέρειας που φέρει τον χαρακτηρισμό ισομέρεια θέσης (positional or regional isomerism or orienticity) και παρατηρείται στα πολυμερή που προέρχονται από τον πολυμερισμό βινυλομονομερών του τύπου $CH_2 = CHX$.

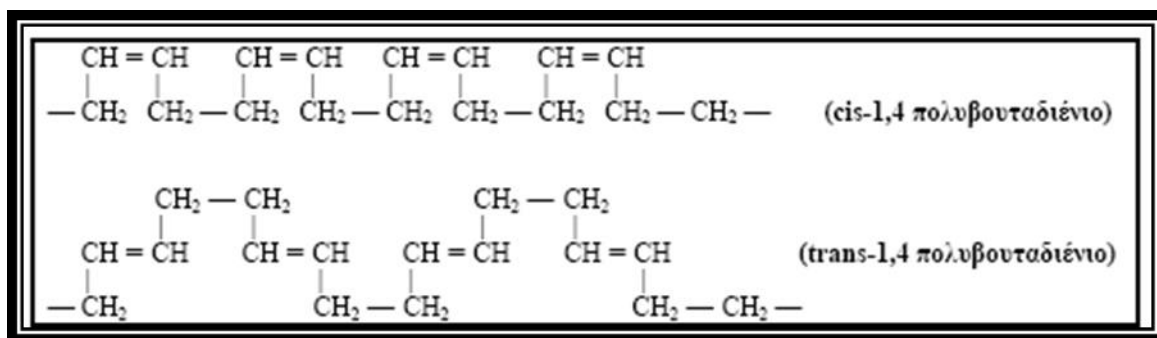


Σχήμα 1.8: Ισομέρεια θέσης

1.3.2. ΣΤΕΡΕΟΪΣΟΜΕΡΕΙΑ

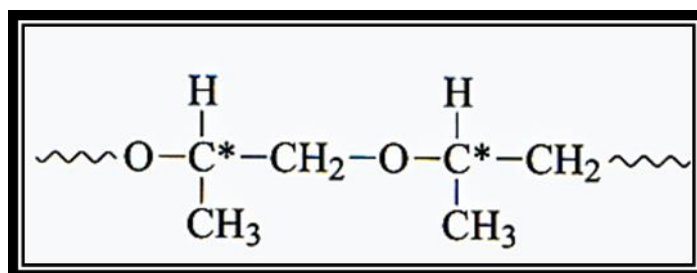
Η στερεοϊσομέρεια στα πολυμερή, όπως και στις απλές ενώσεις, οφείλεται στη διαφορετική διευθέτηση των ατόμων ή των υποκαταστατών του μακρομορίου στο χώρο. Στερεοϊσομερή είναι δύο πολυμερή με την ίδια χημική σύσταση και τον ίδιο συντακτικό τύπο αλλά διαφορετικό στερεοχημικό, ο οποίος γενικότερα είναι γνωστός ως απεικόνιση (configuration)[2].

Αξίζει δε να επισημάνουμε ότι μια άλλη μορφή στερεοϊσομέρειας που αφορά τη διάταξη των υποκαταστατών σε ένα διπλό δεσμό είναι η ισομέρεια cis-trans. Στα cis-ισομερή τα άτομα άνθρακα βρίσκονται όλα στην ίδια πλευρά του επιπέδου του διπλού δεσμού, ενώ στα trans-ισομερή εναλλάσσονται εκατέρωθεν του επιπέδου του διπλού δεσμού.



Σχήμα 1.9: Η cis-trans ισομέρεια του πολυβουταδιένιου

Τέλος ξεχωριστό είδος ισομέρειας αποτελεί η οπτική ισομέρεια η οποία εμφανίζεται σε βινυλικές ενώσεις όταν ο υποκαταστάτης περιέχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Τα αντίστοιχα πολυμερή είναι οπτικά ενεργά και οι οπτικές τους ιδιότητες είναι σημαντικά διαφορετικές από τις αντίστοιχες του μονομερούς του.



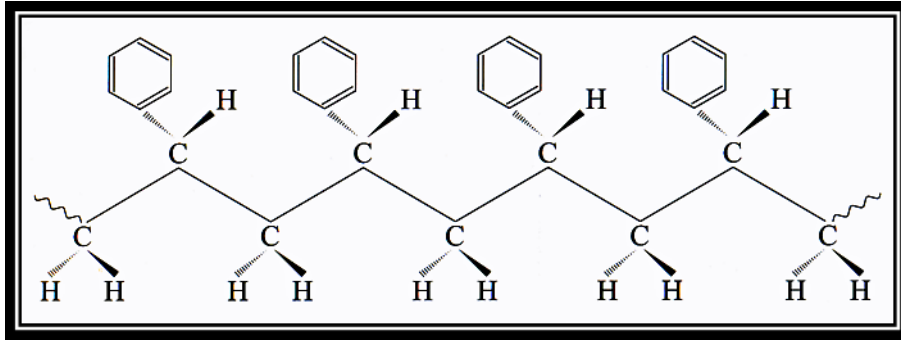
Σχήμα 1.10: Οπτική ισομέρεια πολυπροπυλενοξειδίου

1.3.3. ΣΤΕΡΕΟΤΑΚΤΙΚΗ ΚΑΝΟΝΙΚΟΤΗΤΑ Η ΤΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (STEREO-REGULARITY OR TACTICITY)

Στερεοτακτική κανονικότητα είναι ο τρόπος με τον οποίο διατάσσονται χωρικά οι προσαρτημένες ομάδες, οι υποκαταστάτες (pendant groups), στη βασική πολυμερική αλυσίδα. Εμφανίζεται στα ασύμμετρα άτομα άνθρακα της πολυμερικής αλυσίδας ενώ έχει ιδιαίτερη σημασία στα βινυλικά πολυμερή τα οποία αποτελούν μια ιδιαίτερη κατηγορία βιομηχανικών πολυμερών. Εάν με D- και L- χαρακτηριστούν αυθαίρετα οι δομές με τους υποκαταστάτες αντίστοιχα πάνω ή κάτω από το επίπεδο, τότε προκύπτουν οι επόμενες τρεις στερεοκανονικές δομές των πολυμερών[2]:

➤ **Ισοτακτικό πολυμερές**

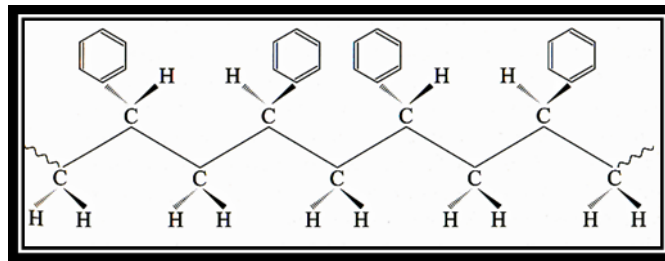
Στη δομή αυτή κάθε ψευδοασύμετρο άτομο άνθρακα της αλυσίδας έχει τους ίδιους υποκαταστάτες προς την ίδια πλευρά του επιπέδου του βασικού κορμού της. Δηλαδή οι μονομερείς μονάδες έχουν όλες τη δομή D- ή L- .



Σχήμα 1.11: Ισοτακτικό πολυστυρένιο DDDD- ή LLLL-

➤ **Συνδοτακτικό πολυμερές**

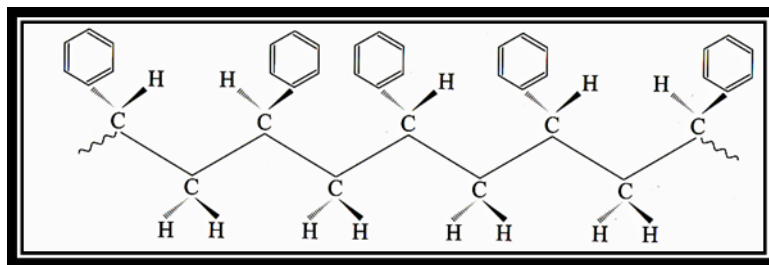
Οι όμοιοι υποκαταστάτες βρίσκονται εναλλάξ προς την ίδια πλευρά του επιπέδου



Σχήμα 1.12: Συνδοτακτικό πολυστυρένιο LDLD

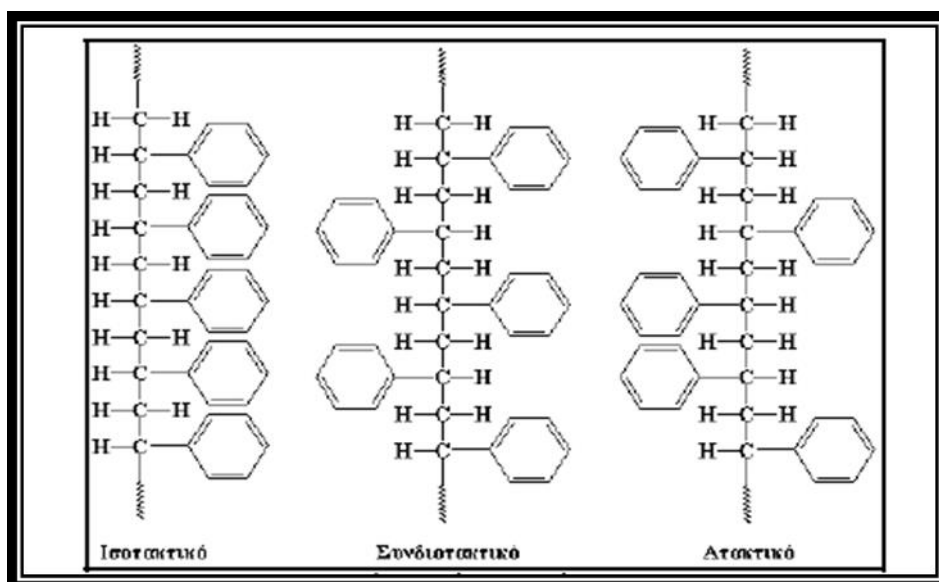
➤ **Ατακτικό πολυμερές (atactic polymer)**

Στη δομή αυτή η κατανομή των υποκαταστατών είναι τυχαία.



Σχήμα 1.13: Ατακτικό πολυπροπυλένιο LDLLD

Η τακτικότητα ενός πολυμερούς καθορίζεται σχεδόν αποκλειστικά από τον καταλύτη που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και επηρεάζεται υπό ορισμένες συνθήκες από τη θερμοκρασία. Οι διαφορετικές δομές στερεοκανονικότητας του ίδιου πολυμερούς συμπεριφέρονται σχεδόν με τον ίδιο τρόπο όταν βρίσκονται σε διάλυμα, αλλά παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στη στερεά φάση. Τα ατακτικά πολυμερή σε στερεά φάση είναι συνήθως άμορφα, ενώ αντίθετα τα ισοτακτικά και συνδυοτακτικά είναι κρυσταλλικά με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες (μεγάλη ανθεκτικότητα, ικανότητα σχηματισμού ίνας κ.α.[2, 23]

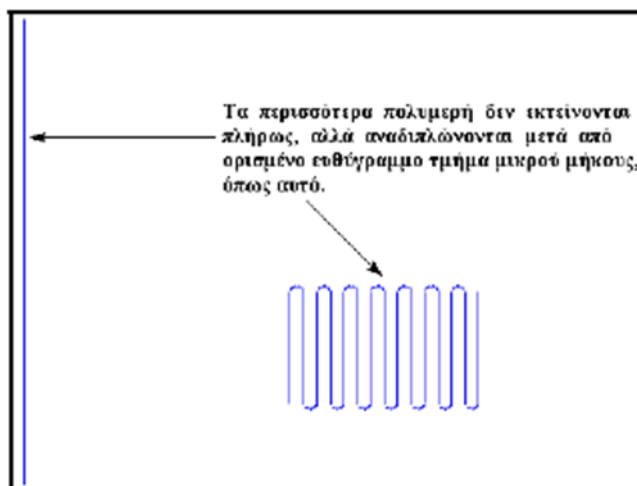


Σχήμα 1.14: Είδη τακτικότητας

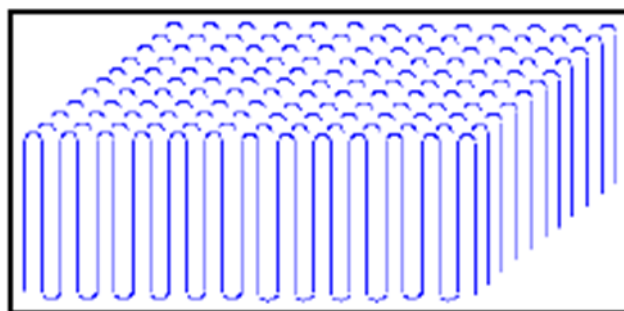
1.4.ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ

Τα πολυμερή σε στερεά κατάσταση είναι άμορφα (amorphous), κρυσταλλικά (crystalline) ή ημικρυσταλλικά (semi-crystalline). Ως άμορφες χαρακτηρίζονται οι περιοχές εκείνες όπου οι μακρομοριακές αλυσίδες διευθετούνται στο χώρο σε τυχαίες μεταξύ τους θέσεις, ενώ αντίθετα ως κρυσταλλικές χαρακτηρίζονται οι περιοχές με τις αλυσίδες διευθετημένες με τάξη. Οι κρυσταλλικές περιοχές ενός πολυμερούς ονομάζονται κρυσταλλίτες. Τα πολυμερικά υλικά έχουν την τάση να εκτείνονται σε τελείως ευθεία γραμμή.

Αυτό όμως δεν αποτελεί τον κανόνα. Αντίθετα ελάχιστα μόνο πολυμερή το επιτυγχάνουν όπως για παράδειγμα το υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο. Τα περισσότερα πολυμερή εκτείνονται σε μικρό διάστημα και στη συνέχεια αναδιπλώνονται ενώ παράλληλα σχηματίζουν στοίβες τέτοιων αλυσίδων που καλούνται λαμέλλες (lamella).



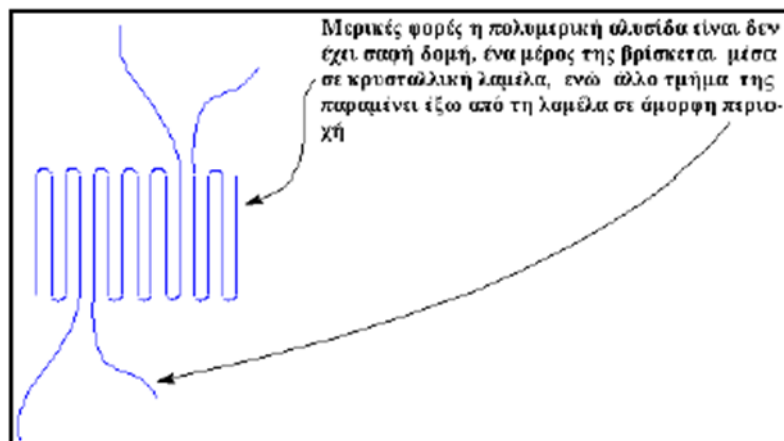
Σχήμα 1.15: Αναδίπλωση πολυμερικής αλυσίδας



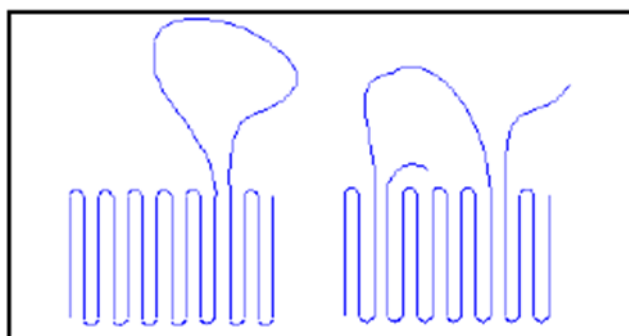
Σχήμα 1.16: Λαμέλλα πολυμερούς

Αρκετές φορές ένα τμήμα της αλυσίδας μπορεί να βρίσκεται μέσα στον κρύσταλλο και ένα άλλο τμήμα της έξω από αυτόν. Στην περίπτωση αυτή η λαμέλλα παρουσιάζει μη τακτική διάταξη με τμήματα των αλυσίδων να κρέμονται έξω από αυτή σε διάφορες κατευθύνσεις. Επίσης είναι δυνατόν τμήματα των αλυσίδων που έχουν εξέλθει από τη λαμέλλα να επανεισέρχονται σε αυτήν, αμέσως μετά την έξοδο τους ή αφού ήδη σημαντικό μήκος τους βρίσκεται εκτός λαμέλλας. Στην πρώτη περίπτωση, η διάταξη της κρυσταλλικής πολυμερικής λαμέλλας είναι γνωστή ως μοντέλο παρακείμενης επανεισόδου

(adjacent re-entry model) ενώ στη δεύτερη ως μοντέλο διακόπτη (switchboard model)[1].



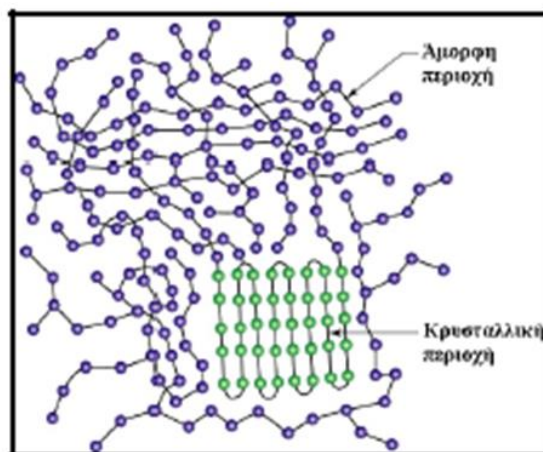
Σχήμα 1.17: Μη τακτική διάταξη λαμέλλας



Σχήμα 1.18: Adjacent re-entry model και switchboard model

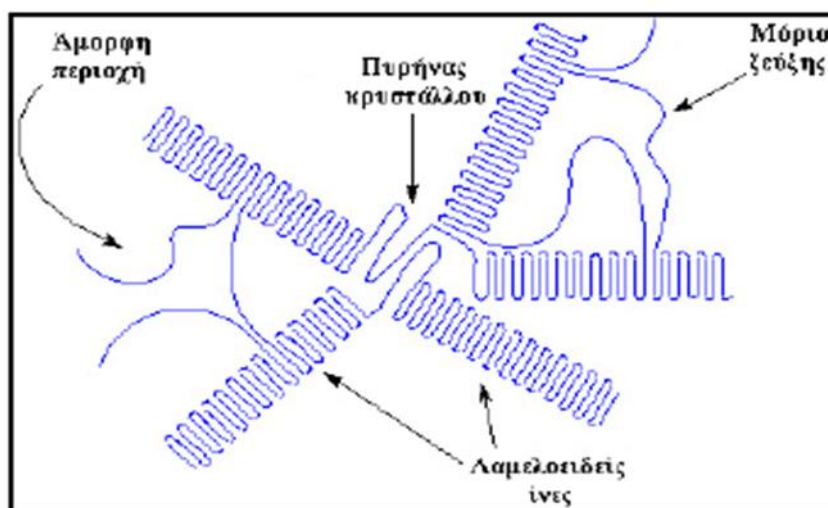
1.4.1. ΒΑΘΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑΣ

Τα κρυσταλλικά πολυμερή δεν είναι ποτέ πλήρως κρυσταλλικά. Αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Η κρυσταλλική περιοχή περικλείεται στις λαμέλλες ενώ η άμορφη περιοχή βρίσκεται έξω από αυτές. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας εκφράζει το ποσοστό του κρυσταλλικού υλικού επί του συνόλου και προσδιορίζεται με ειδική πειραματική τεχνική γνωστή ως Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC-Differential Scanning Calorimetry)[2, 25].



Σχήμα 1.19: Κρυστάλλωση πολυμερούς

Οι λαμέλλες αναπτύσσονται από έναν κεντρικό πυρήνα όπως οι ακτίνες του τροχού ενός ποδηλάτου. Τα νημάτιά τους αναπτύσσονται και στις τρεις διαστάσεις με αποτέλεσμα να μοιάζουν περισσότερο με σφαίρες παρά με τροχούς, γιατί όλη η σύνθεση ονομάζεται σφαιρουλίτης (spherulite) και αποδίδεται χαρακτηριστική μικροδομή πολυμερούς. Σε δείγμα κρυσταλλικού πολυμερούς μάζας λίγων γραμμαρίων περιέχονται δισεκατομμύρια σφαιρουλιτών.



Σχήμα 1.20: Σχηματισμός σφαιρουλίτη

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μια πολυμερική αλυσίδα μπορεί να ανήκει εν μέρει σε κρυσταλλική λαμέλλα και εν μέρει σε άμορφη περιοχή, αλλά υπάρχει και η περίπτωση η αλυσίδα αυτή να διασχίζει την άμορφη περιοχή και να επανασυνδέεται με άλλη λαμέλλα. Οι αλυσίδες αυτές ονομάζονται μόρια ζεύξης (tie molecules). Η κρυσταλλική δομή εξασφαλίζει την ανθεκτικότητα του

πολυμερούς, ωστόσο παράλληλα το καθιστά ψαθυρό, με αποτέλεσμα τα πολύ κρυσταλλικά πολυμερή να μην επιδεικνύουν την κλασική συμπεριφορά πλαστικού. Οι άμορφες περιοχές συντελούν στην αύξηση της ευκαμψίας του πολυμερούς. Συνεπώς, για την παραγωγή ινών (fibers) που είναι ουσιαστικά επιμήκεις κρύσταλλοι, πρέπει να προέρχονται από πολυμερές όσο το δυνατόν πιο κρυσταλλικό.

Παραδείγματα πολυμερών με εξόχως κρυσταλλική και εξόχως άμορφη δομή αντίστοιχα[1]:

Εξόχως Κρυσταλλικά Πολυμερή

- Πολυπροπυλένιο
- Συνδυοτακτικό πολυστυρένιο
- Nylon
- Kevlar

Εξόχως άμορφα πολυμερή

- Ατακτικό πολυστυρένιο
- Πολυκαρβονικά
- Πολυβουταδιένιο
- Πολυϊσοπροπένιο

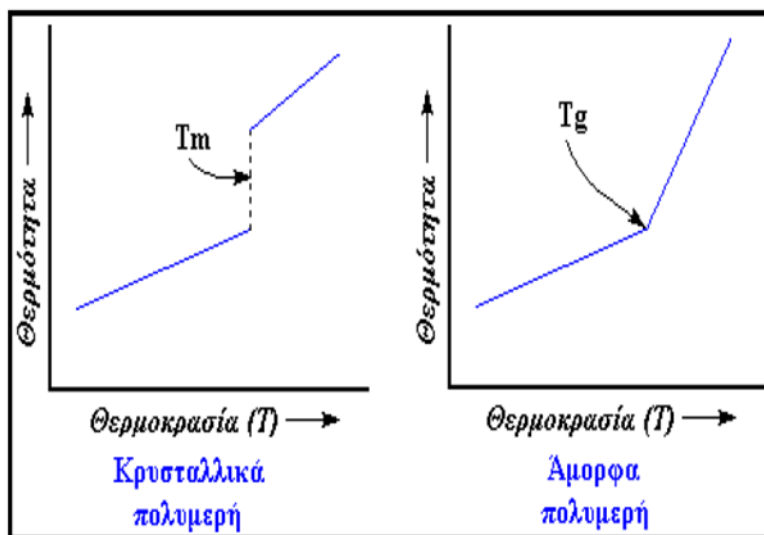
1.4.2. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ

➤ Η ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Κατά την απόψυξη πολυμερούς, υφίσταται μια θερμοκρασιακή περιοχή όπου σημειώνεται στερεοποίηση του υλικού. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να εμφανισθεί είτε σχηματισμός κρυσταλλικού στερεού εύθραυστου ή ανθεκτικού ανάλογα με το μοριακό βάρος του πολυμερούς, είτε σχηματισμός άμορφου στερεού, η συμπεριφορά του οποίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα υπάρχει μια θερμοκρασία που ονομάζεται θερμοκρασία ή σημείο υαλώδους μετάπτωσης T_g (transition glass temperature) και οριοθετεί δύο διαφορετικές συμπεριφορές για το άμορφο πολυμερές[2].

Μια περιοχή στην οποία ισχύει $T > T_g$ όπου το πολυμερές είναι μαλακό και εύκαμπτο και χαρακτηρίζεται από ιξωδοελαστική συμπεριφορά και μία άλλη

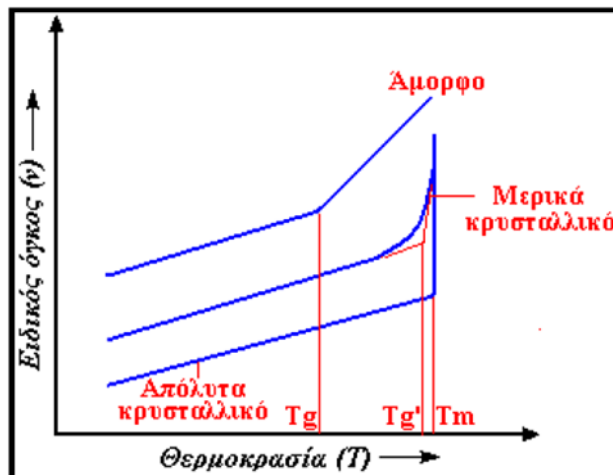
στην οποία ισχύει $T < T_g$ και το πολυμερές γίνεται σκληρό και εύθραυστο (και πολλές φορές διαφανές) και η συμπεριφορά του χαρακτηρίζεται ως υαλώδης κατάσταση. Στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης παρατηρείται αλλαγή της κλίσης της καμπύλης μεταβολής του ειδικού όγκου (ή της προσδιδόμενης θερμότητας) με τη θερμοκρασία.



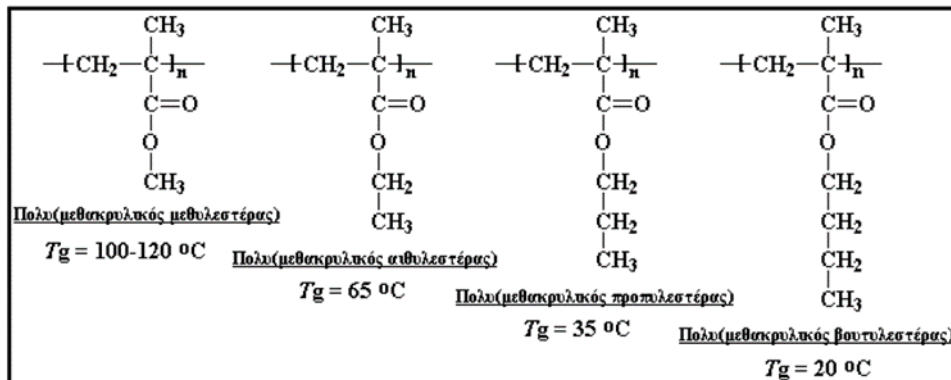
Σχήμα 1.21: Απόψυξη τμήματος πολυμερών

Δεδομένου ότι στα κρυσταλλικά πολυμερή συνυπάρχουν κρυσταλλική και άμορφη περιοχή, υφίσταται η έννοια της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g , η οποία επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες:

- * Από τον βαθμό κρυσταλλικότητας. Αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας.
- * Από την ευκαμψία της κύριας αλυσίδας. Αύξηση της ευκαμψίας της πολυμερικής αλυσίδας οδηγεί στη μείωση της T_g .
- * Από τις προστιθέμενες ομάδες στη βασική αλυσίδα (η προσθήκη έστω και μικρής ομάδας στη βασική αλυσίδα αυξάνει την T_g ενώ η αύξηση του μήκους πλευρικής διακλάδωσης οδηγεί σε μείωση της T_g).
- * Από την ύπαρξη διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, όπως Van der Waals ή δεσμοί υδρογόνου, οι οποίες αυξάνουν την κρυσταλλικότητα, επομένως και την T_g .



Σχήμα 1.22: Επίδραση του βαθμού κρυσταλλικότητας στη θερμοκρασία ναλόδου μετάπτωσης

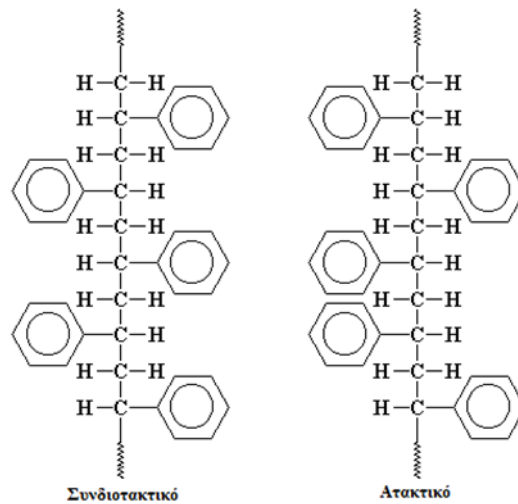


Σχήμα 1.23: Επίδραση της αύξησης του μήκους πλευρικής διακλάδωσης στη θερμοκρασία ναλόδου μετάπτωσης

➤ Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

Η δομή του πολυμερούς επηρεάζει σημαντικά την κρυσταλλικότητά του. Η κανονική και τακτική δομή διευκολύνει την τανομή των αλυσίδων σε κρυστάλλους ενώ αντίθετα δυσχεραίνει την κρυστάλλωση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το πολυστυρένιο και το πολυαιθυλένιο. Αναλυτικότερα, το συνδιοτακτικό πολυστυρένιο και το ατακτικό πολυστυρένιο έχουν διαφορετική στερεοταξική κανονικότητα. Στο συνδυοτακτικό πολυστυρένιο υφίσταται πολύ τακτική και κανονική δομή, με φαινολομάδες να εναλλάσσονται ομοιόμορφα εκατέρωθεν της βασικής αλυσίδας, διευκολύνοντας τη στοιβασία των αλυσίδων σε κρυστάλλους. Άρα, είναι λογικό να αναμένεται μεγάλη κρυσταλλικότητα για το πολυμερές αυτό. Αντίθετα, δεν συμβαίνει ανάλογη τάξη

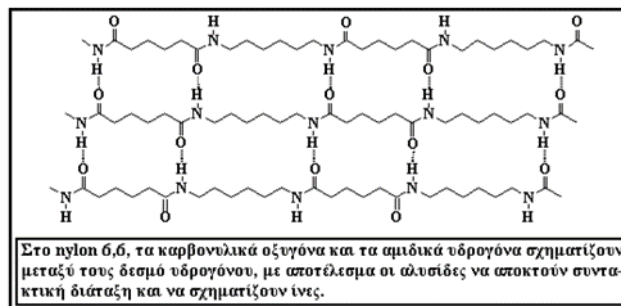
στο ατακτικό πολυστυρένιο, προκαλώντας έτσι αντίθετη συμπεριφορά του υλικού (έντονα άμορφο υλικό). Το δε πολυαιθυλένιο συναντάται και ως κρυσταλλικό και ως άμορφο.το γραμμικό πολυαιθυλένιο είναι σχεδόν 100% κρυσταλλικό,ενώ το αντίστοιχο διακλαδωμένο υλικό που δεν στοιβάζεται εύκολα είναι εξόχως άμορφο[2].



Σχήμα 1.24: Συνδίοτακτικό και ατακτικό πολυστυρένιο

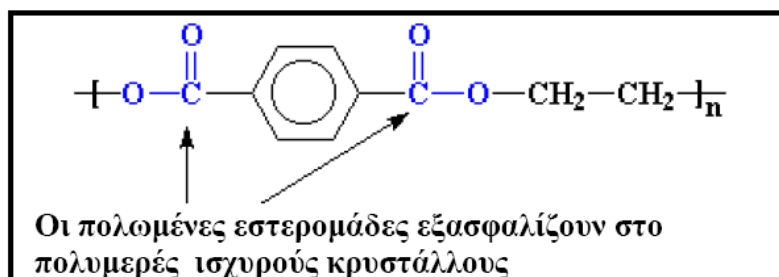
➤ ΟΙ ΕΝΔΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

Οι ενδομοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται στα διάφορα είδη χημικών δεσμών του πολυμερούς συνεισφέρουν σε σημαντικό βαθμό στο σχηματισμό κρυστάλλων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα το nylon και οι πολυεστέρες. Πιο συγκεκριμένα οι πολωμένες αμινομάδες στη βασική αλυσίδα του nylon 6,6 έλκονται έντονα μεταξύ τους και σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς, οι οποίοι συντελούν στη συγκράτηση των κρυστάλλων του πολυμερούς μεταξύ τους[1].



Σχήμα 1.25: Κρυσταλλικότητα στο Nylon 6,6

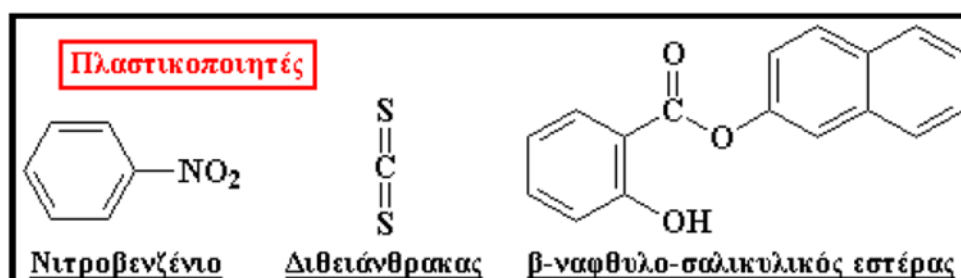
Από την άλλη πλευρά στους πολυεστέρες, η ενίσχυση της κρυσταλλικότητας οφείλεται αφενός στους ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των πολωμένων εστερομάδων και αφετέρου στην τάση των αρωματικών δακτυλίων να στοιβάζονται μεταξύ τους με απόλυτη τάξη.



Σχήμα 1.26: Ισχυροί δεσμοί των πολωμένων εστερομάδων στους πολυεστέρες

➤ ΟΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ

Ο προορισμός του πλαστικοποιητή είναι η μείωση της Tg. Πρόκειται για μικρό μόριο που παρεμβάλλεται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων με σκοπό να τις απομακρύνει μεταξύ τους και να εξασφαλίσει μεγαλύτερο ελεύθερο χώρο. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η διευκόλυνση της μετακίνησης των αλυσίδων σε μικρότερες θερμοκρασίες. Με τον τρόπο αυτό η Tg του πολυμερούς μειώνεται δραστικά και η κατεργασιμότητα αυξάνεται εντυπωσιακά. Συνήθεις πλαστικοποιητές είναι αυτοί του σχήματος που ακολουθεί[2,7,26]



Σχήμα 1.27: Συνήθεις πλαστικοποιητές

1.5. ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Η έννοια του μοριακού βάρους στα πολυμερή παρουσιάζει ορισμένες ιδιαιτερότητες. Ενώ στις καθαρές ουσίες μικρού μοριακού βάρους όλα τα μόρια είναι του ίδιου μεγέθους και του ίδιου μοριακού βάρους, στα πολυμερή είναι απίθανο να βρεθεί δείγμα με μόρια ίδιου μεγέθους και μοριακού βάρους (μη ομογενές υλικό). Τούτο έχει ως αποτέλεσμα το μοριακό βάρος πολυμερούς να αποκτά στατιστική έννοια. Δηλαδή αναμένεται να υφίσταται καμπύλη κατανομής του μοριακού βάρους. Από αυτή την καμπύλη κατανομής μπορεί να υπολογιστεί το αντίστοιχο μέσο μοριακό βάρος πολυμερούς. Τα συνηθέστερα μέσα μοριακά βάρη είναι [2]:

Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος (The number Average Molecular Weight), M_n :

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n f_i M_i}{\sum_{i=1}^n f_i} \quad (2.1)$$

Το μέσου βάρους μοριακό βάρος (The Weight Average Molecular Weight), M_w :

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i M_i}{\sum_{i=1}^n w_i} = \frac{\sum_{i=1}^n f_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n f_i M_i} \quad (2.2)$$

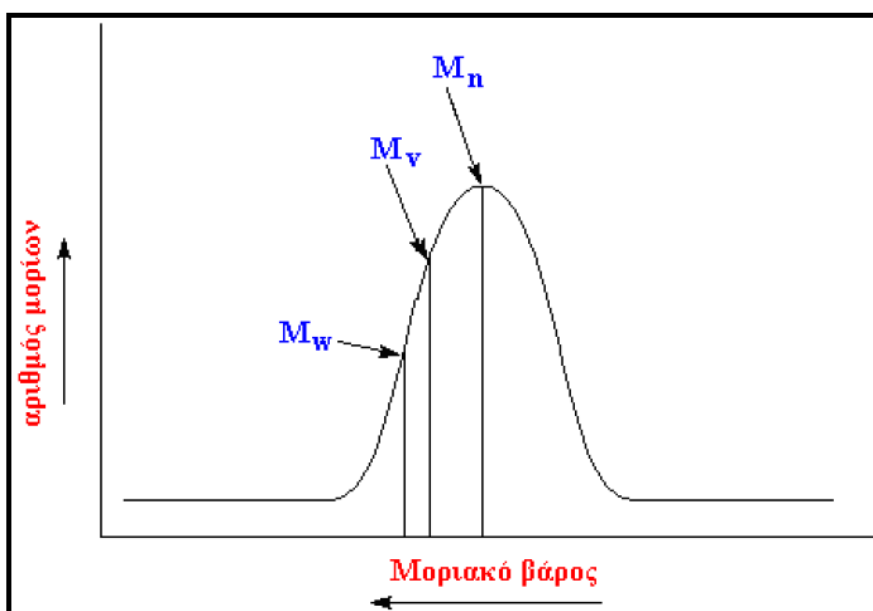
Το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος (The viscosity Average Molecular Weight)

$$M_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^n f_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^n f_i M_i} \right)^{\frac{1}{1+a}} \quad (2.3)$$

Όπου:

- f_i ο αριθμός αλυσίδων με μοριακό βάρος M_i
- w_i το κατά βάρος ποσοστό με το οποίο συμμετέχει κάθε κλάσμα μοριακού βάρους M_i
- a σταθερά που εξαρτάται από το σύστημα πολυμερές - διαλύτης.

Η κατανομή του μοριακού βάρους είναι μια καμπύλη μεταβολής σε σύστημα αξόνων, στο οποίο ο άξονας x αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος και ο άξονας y στη ποσότητα πολυμερούς με συγκεκριμένη τιμή μοριακού βάρους. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζονται συγκριτικά οι σχετικές τιμές των μέσων μοριακών βαρών [2,7].



Σχήμα 1.28: Χαρακτηριστικά Μοριακά βάρη πολυμερών

1.6. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ (GLASS TRANSITION) ΚΑΙ ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ (MELTING POINT)

Τα πολυμερή όπως προαναφέραμε υπάρχουν σε κρυσταλλική, ημικρυσταλλική ή άμορφη κατάσταση. Τα κρυσταλλικά και τα ημικρυσταλλικά πολυμερή, τήκονται σε μία χαρακτηριστική θερμοκρασία, τη θερμοκρασία τήξης, T_m .

Τα κρυσταλλικά πολυμερή εκτός από τη θερμοκρασία τήξης T_m παρουσιάζουν και T_g , αλλά αυτή η θερμοκρασία μετάπτωσης είτε αποκρύπτεται σε κάποιο βαθμό από την παρουσία της κρυσταλλικής φάσης ή είναι κάτω από τους 0 °C και έτσι δεν έχει πρακτική σημασία. Αντιστοιχεί σε χαμηλή κινητικότητα της αλυσίδας επειδή τα μόρια είναι ομοιόμορφα κατανομημένα στην κρυσταλλική τους δομή. Τα κρυσταλλικά πολυμερή χαρακτηρίζονται από την ικανότητα των μορίων τους να σχηματίζουν τρισδιάστατες ιεραρχημένες δομές.

Η σχέση που συνδέει τις δύο θερμοκρασίες μετάπτωσης παρουσιάζεται στην εξίσωση που ακολουθεί ενώ στον πίνακα που παρατίθεται στην συνέχεια παρατίθενται οι δύο αυτές θερμοκρασίες για διάφορα πολυμερή [2,27]:

$$\frac{T_g}{T_m} = 0,6 \quad (2.4)$$

Πίνακας 1.1: Θερμοκρασίες και ορισμένων πολυμερών

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	T_g (°C)	T_m C	ΕΥΡΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ (°C)
<i>HDPE</i>	-100	135	160-240
<i>LDPE</i>	-100	110	160-240
<i>PVC</i>	80	240	170-200
<i>NYLON-66</i>	40	265	275-290
<i>PS</i>	100	-	180-240

1.7. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

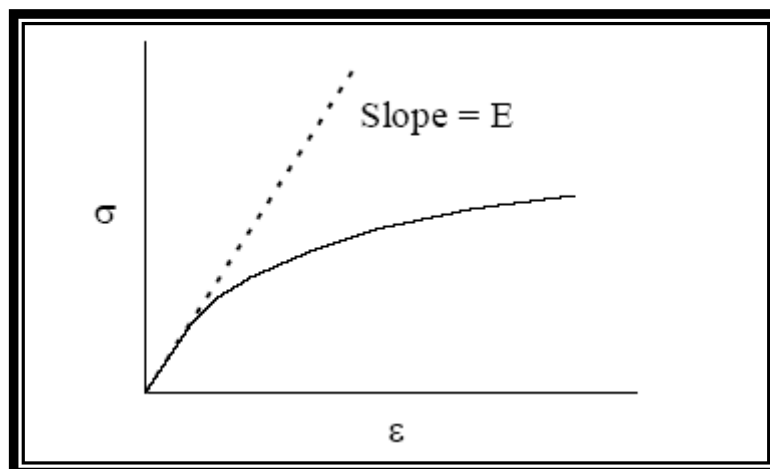
Η πιο γνωστή τεχνική για την μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών είναι η δοκιμή του εφελκυσμού (tensile test). Εάν το πολυμερές συμπεριφέρεται καθαρά ελαστικά, τότε ισχύει ο νόμος του Hooke :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.5)$$

όπου E το μέτρο ελαστικότητας του Young και ε είναι η παραμόρφωση που ορίζεται σαν:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (2.6)$$

Η κλίση στο διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης αντιπροσωπεύει το μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο εφελκυσμού (tensile modulus, E) σε μικρές παραμορφώσεις όπου η συμπεριφορά είναι γραμμική και ισχύει ο νόμος του Hooke.

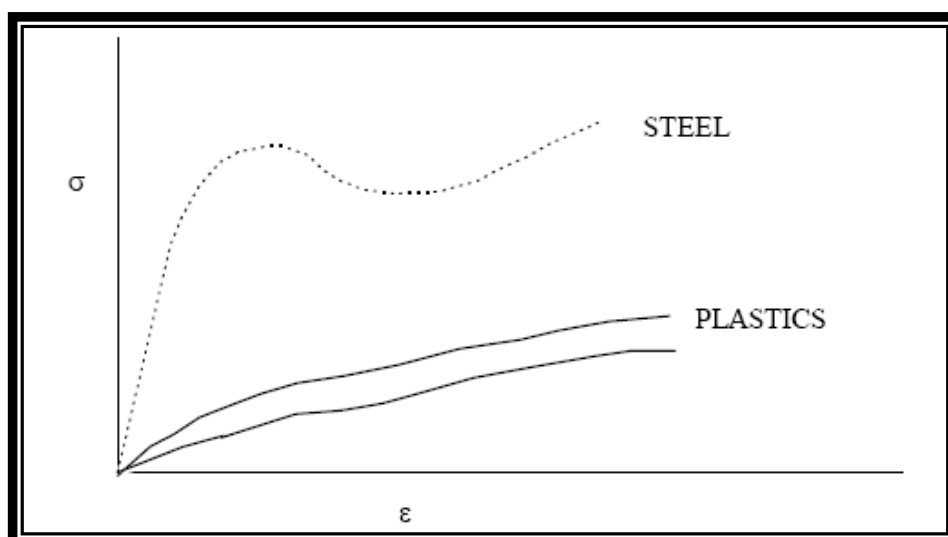


Σχήμα 1.29: Αντιστοιχία Τάσης-Παραμόρφωσης πολυμερικού δείγματος

Πίνακας 1.2: Τιμές μέτρου εφελκυσμού για συγκεκριμένα πολυμερή

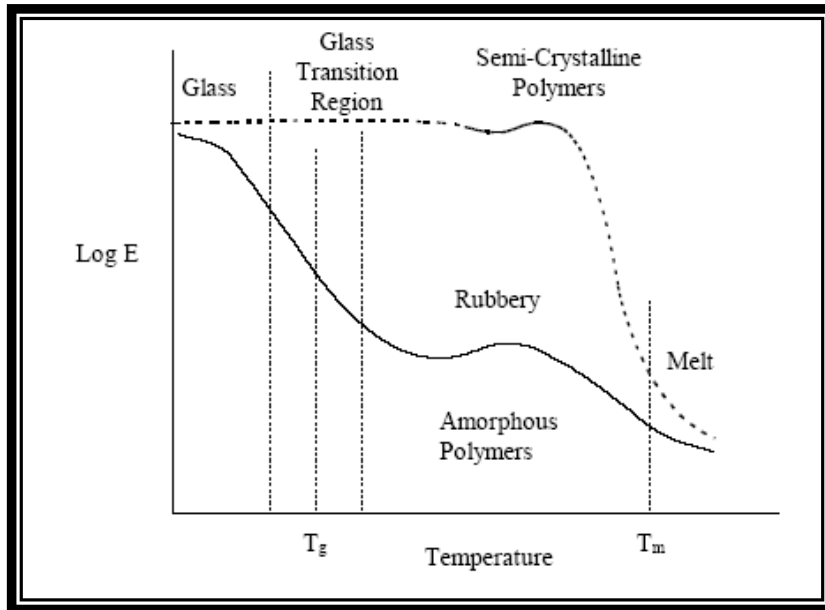
ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΜΕΤΡΟ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ (GPA)
HDPE	1.0
LDPE	0.2
PVC	2.5
NYLON-66	2.0

Η χαμηλή αντοχή των πλαστικών σε εφελκυσμό οφείλεται στις ασθενείς δυνάμεις συνάφειας (Van der Waals) μεταξύ των μεγάλων μήκους αλυσίδων. Για να πάρουμε πλαστικά με μεγάλη αντοχή πρέπει να ευθυγραμμίσουμε τις πολυμερικές αλυσίδες και τότε οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα θα αυξήσουν την αντοχή. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι το απλό νήμα πολυαιθυλενίου έχει μέτρο αντοχής που ξεπερνάει αυτό του σιδήρου. Ο προσανατολισμός των μοριακών αλυσίδων μπορεί να επιτευχθεί με ειδικές διεργασίες, π.χ. εκβολή και ταυτόχρονη εξέλαση των ινών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε χαμηλές δε θερμοκρασίες οι αλυσίδες έχουν χαμηλό βαθμό ευκινησίας και εάν επιμηκυνθούν δε μπορούν να συρρικνωθούν εκ νέου. Ωστόσο η εκβολή σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει ορισμένες δυσκολίες κυρίως λόγω του υψηλού ιξώδους.



Σχήμα 1.30: Διαγράμματα αντοχής σε εφελκυσμό σιδήρου-πλαστικών

Τέλος πολύ σημαντική είναι και η εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας E από την θερμοκρασία όπως διακρίνει κανείς από το γράφημα που ακολουθεί [1-4].



Σχήμα 1.31: Μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας

1.8.ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

1.8.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διεργασία μετατροπής ενός μονομερούς ή μίγματος μονομερών σε πολυμερές καλείται πολυμερισμός (polymerization). Εάν από τον πολυμερισμό, εκτός από το πολυμερές παράγονται και παραπροϊόντα τότε οι μονομερείς μονάδες των μακρομορίων του πολυμερούς είναι υπόλοιπα των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν. Αντίθετα όταν κατά τον πολυμερισμό δεν παράγονται παραπροϊόντα όπως για παράδειγμα στον πολυμερισμό του αιθυλενίου οι μονομερείς ομάδες ταυτίζονται με τα μονομερή. Τη διαφορά αυτή παρατήρησε για πρώτη φορά ο Carothers ο οποίος το 1929 πρότεινε την κατάταξη των πολυμερών με βάση τη σχέση μονομερούς και μονομερούς ομάδας σε πολυμερή συμπύκνωσης και πολυμερή προσθήκης. Στα πολυμερή συμπύκνωσης (condensation polymers) οι μονομερείς μονάδες των μακρομορίων δεν περιέχουν όλα τα άτομα που υπήρχαν στα μονομερή από τα οποία προήλθαν, ενώ στα πολυμερή προσθήκης (addition polymers) οι μονομερείς μονάδες ταυτίζονται με τα μονομερή. Από την άλλη μεριά τα πολυμερή συμπύκνωσης προέρχονται από αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (polycondensations) ενώ τα πολυμερή προσθήκης από αντιδράσεις προσθήκης (addition reactions). Επιπλέον, ο Flory μελετώντας το μηχανισμό των αντιδράσεων πολυμερισμού διαπίστωσε ότι οι πολυμερισμοί μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο κατηγορίες[2]:

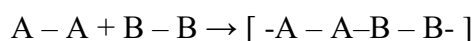
- Στο σταδιακό πολυμερισμό (step polymerization) και
- Στον αλυσιδωτό πολυμερισμό (chain polymerization)

1.8.2. ΣΤΑΔΙΑΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

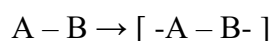
Ο σταδιακός πολυμερισμός γίνεται με αντίδραση μεταξύ δύο χαρακτηριστικών ομάδων και σχηματισμό μιας νέας χαρακτηριστικής δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στο μονομερές ή στα μονομερή.

Με βάση το είδος των χρησιμοποιούμενων μονομερών, η αντίδραση μπορεί να προχωρήσει ως εξής [2]:

- το ένα μονομερές φέρει αποκλειστικά το ένα είδος δραστικών ομάδων και το άλλο μονομερές φέρει το άλλο είδος, οπότε δύο διαφορετικά μονομερή αντιδρούν μεταξύ τους:



- ένα μονομερές που φέρει διαφορετικές δραστικές ομάδες:



Μια σημαντική κατηγορία αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού αποτελούν οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης. Κατά τις αντιδράσεις αυτές ο σχηματισμός των μακρομορίων γίνεται με αντίδραση διδραστικών ή πολυδραστικών μορίων με απόσπαση μιας μικρού μοριακού βάρους ενώσεως (π.χ. νερό ή αλκοόλη) που προέρχεται από τις δραστικές ομάδες που συμμετέχουν στην αντίδραση. Σημαντικά προϊόντα πολυσυμπύκνωσης είναι οι πολυεστέρες και τα πολυαμίδια.

1.8.3. ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Το 1950 ο Ελβετός Karl Ziegler (βραβείο Νόμπελ 1963) ανακάλυψε μια νέα κατηγορία καταλυτών που έφεραν επανάσταση στη χημεία των πολυμερών γιατί διευκόλυναν την παραγωγή πολυμερών από βινυλομονομερή που δεν μπορούσαν να παραχθούν αλλιώς, όπως το πολυπροπυλένιο [2, 27].

Η πρώτη εφαρμογή των καταλυτών αυτών ήταν η παραγωγή πολυαιθυλενίου σε χαμηλή πίεση (1-10 atm) και χαμηλή θερμοκρασία (50-75 °C) τα οποία μέχρι τότε παράγονταν με πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες σε πολύ

υψηλή πίεση (1500-2000 atm) και υψηλή επίσης θερμοκρασία ($\approx 200^{\circ}\text{C}$). Επίσης το πολυαιθυλένιο που κατασκεύασε ο Ziegler ήταν γραμμικό, κρυσταλλικό με υψηλότερο σημείο τήξης και καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από το πολυαιθυλένιο που μέχρι τότε παράγονταν και το οποίο παρουσίαζε μικρό ποσοστό κρυσταλλικότητας γιατί ήταν διακλαδωμένο. Τους καταλύτες που ανακάλυψε ο Ziegler βελτίωσε στη συνέχεια ο Ιταλός χημικός Giulio Natta, ο οποίος παρασκεύασε κρυσταλλικό ισοτακτικό και συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο, ενώ μέχρι τότε το πολυπροπυλένιο δεν μπορούσε να πολυμεριστεί σε ελεύθερες ρίζες και ιόντα. [2, 29-30].

Μετά την ανακάλυψη των καταλυτών αυτών, βρέθηκαν από άλλους ερευνητές και άλλοι καταλύτες με ανάλογες ιδιότητες όπως:

- Καταλύτες οξειδίων μεταβατικών μετάλλων (οξείδιο του χρωμίου ή μολυβδαινίου) .
- Καταλύτες AlR_3 , οι οποίοι είναι ένα μίγμα μιας αλκοόλης και μιας ολεφίνης.
- Καταλύτες θειικού οξέος-θειϊκού άλατος.
- Μεταλλοκένια του Ζιρκονίου ή Ζιρκοκένια.

Οι πρώτες τέσσερις κατηγορίες περιλαμβάνουν καταλύτες που είναι συνήθως αδιάλυτοι κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού δηλαδή δεν βρίσκονται στην ίδια φάση με το μονομερές ή το όλο σύστημα και για το λόγο αυτό οι πολυμερισμοί γενικά στους οποίους συμμετέχουν εκτός από στερεοκανονικοί είναι γνωστοί και ως πολυμερισμοί ετερογενούς κατάλυσης, ενώ τα μεταλλοκένια είναι διαλυτά στο μέσο πολυμερισμού (ομογενής κατάλυση) .

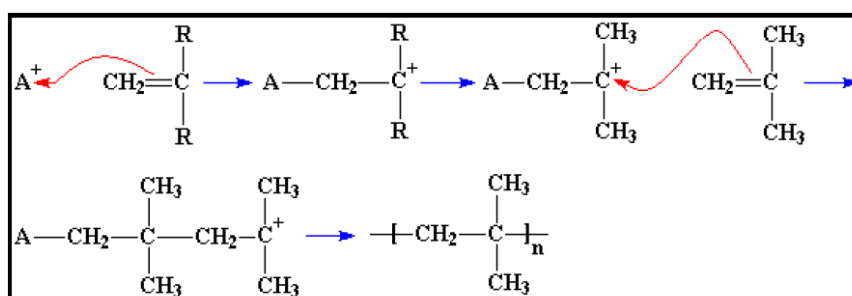
1.8.3.1. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΥ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

Στον εν λόγω πολυμερισμό σημειώνεται προσβολή του μονομερούς από ηλεκτρονιόφιλες ουσίες, που προκαλούν διάσπαση του διπλού δεσμού του μονομερούς και την παραγωγή καρβοκατιόντος. Περιλαμβάνει τα τρία στάδια αντίδρασης. Την έναρξη, την πρόοδο και τον τερματισμό ενώ εξελίσσεται ταχύτατα.

➤ ΕΝΑΡΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Για την έναρξη του πολυμερισμού χρησιμοποιούνται ως διεγέρτες οξέα όπως το θειικό (H_2SO_4) ή το φωσφορικό (H_2PO_4).

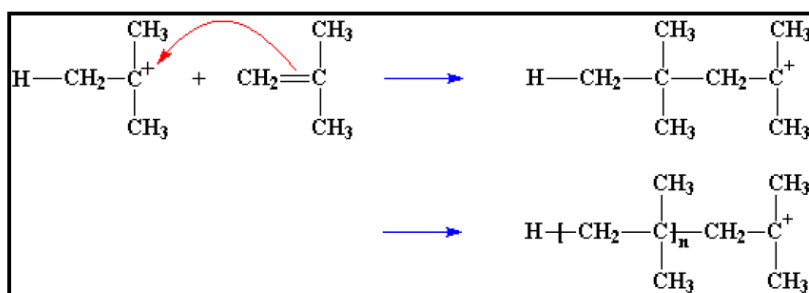
Σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιούνται οξέα κατά Lewis ($AlCl_3$, $SnCl_4$). Κατά την έναρξη της αντίδρασης ένα ζεύγος ηλεκτρονίων από το διπλό δεσμό έλκεται από το κατιόν/διεγέρτη και εγκαταλείπει το διπλό δεσμό για να σχηματίσει απλό χημικό δεσμό με το διεγέρτη. Ο μηχανισμός αυτός αφήνει ένα από τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού με έλλειμμα ηλεκτρονίων, δηλαδή δημιουργείται ένα νέο κατιόν, το οποίο θα αντιδράσει με ένα δεύτερο μόριο μονομερούς με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που έκανε ο διεγέρτης με το πρώτο μόριο μονομερούς. Και ο μηχανισμός αυτός επαναλαμβάνεται μέχρις ότου σχηματιστεί το επιθυμητό πολυμερές. Στο τέλος της φάσης της έναρξης παράγεται ένα καρβοκατιόν[2].



Σχήμα 1.32: Έναρξη αντίδρασης πολυμερισμού

➤ ΠΡΟΟΔΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Τα παραγόμενα καρβοκατιόντα είναι πολύ ασταθή, διότι το άτομο άνθρακα που περιέχει διαθέτει μόνο 6 ηλεκτρόνια στην εξώτατη στιβάδα του. Συνεπώς, απαιτεί τη συμπλήρωση της εξώτατης στιβάδας με δύο ακόμη ηλεκτρόνια, τα οποία ανευρίσκονται εύκολα στα ζεύγη ηλεκτρονίων του διπλού δεσμού του μορίου του μονομερούς. Έτσι, το καρβοκατιόν δεσμεύει το ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σχηματίζοντας απλό δεσμό με το μόριο μονομερούς, ενώ συγχρόνως σχηματίζεται ένα νέο καρβοκατιόν, το οποίο μπορεί να αντιδράσει με άλλο μονομερές και ο κύκλος να επαναληφθεί πολλές φορές μέχρι που να παραχθεί μια μακρά πολυμερική αλυσίδα[2].



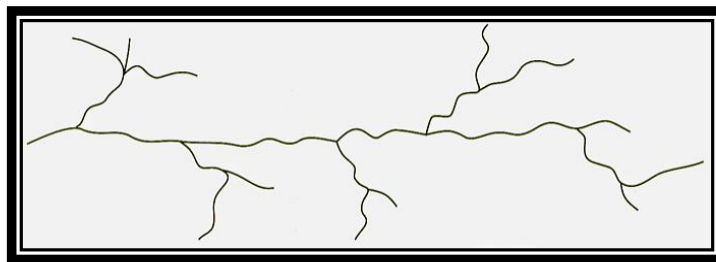
Σχήμα 1.33: Πρόοδος αντίδρασης κατιοντικού πολυμερισμού

➤ ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους μεταφοράς τόσο προς το μονομερές, όσο και προς το πολυμερές και προς άλλα μοριακά είδη παρόντα υπό μορφή ακαθαρσιών. Ωστόσο η περαιτέρω ανάλυση του μηχανισμού της εν λόγω αντίδρασης ξεφεύγει από τα όρια της παρούσης διπλωματικής εργασία [1].

1.8.4. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ - ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΑ

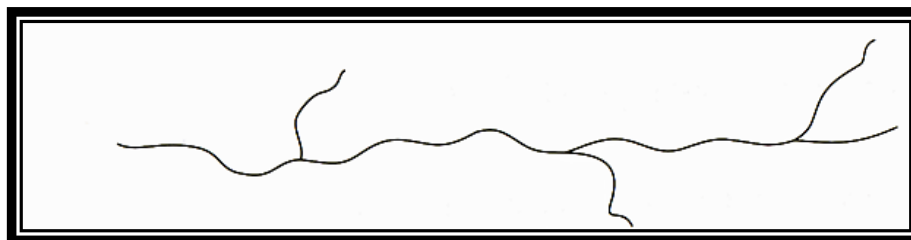
Το πολυαιθυλένιο, το θερμοπλαστικό πολυμερές με το μεγαλύτερο όγκο παραγωγής παγκοσμίως διατίθεται στην αγορά σε μια μεγάλη ποικιλία τύπων, που ο καθένας, εξαιτίας των διαφορετικών ιδιοτήτων, προορίζεται για κάποια άλλη εφαρμογή. Η διαφορετικότητα των διαφόρων πολυαιθυλενίων οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο πολυμερισμού του μονομερούς αιθυλενίου, ή στην παρουσία μέσα στην μακρομοριακή αλυσίδα μικρής ποσότητας κάποιου άλλου συμμονομερούς. Το πρώτο πολυαιθυλένιο που παρασκευάστηκε ήταν ουσιαστικά ένα ολιγομερές εξαιτίας της δυσκολίας πολυμερισμού του μονομερούς αιθυλενίου. Έτσι για την παραγωγή PE μεγάλου μοριακού βάρους χρειάστηκε να χρησιμοποιηθούν υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις[2].



Σχήμα 1.34: Διακλαδωμένο Πολυαιθυλένιο

Το PE που παρασκευάστηκε με τον τρόπο αυτό είχε στις μακρομοριακές αλυσίδες μεγάλους κλάδους. Ήταν δηλαδή διακλαδωμένο. Οι μεγάλες διακλαδώσεις εμποδίζουν την κρυστάλλωσή του και το PE αυτό εμφανίζει χαμηλή πυκνότητα. Γι'αυτό και ονομάστηκε πολυαιθυλένιο υψηλής πίεσης ή χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene, LDPE).

Αργότερα με τη χρήση των καταλυτών Ziegler Natta παρασκευάστηκε PE σε χαμηλή πίεση και όχι διακλαδωμένο και συνεπώς με μεγαλύτερη πυκνότητα. Το PE αυτό ονομάστηκε πολυαιθυλένιο χαμηλής πίεσης ή υψηλής πυκνότητας (High Density Polyethylene, HDPE)[2].



Σχήμα 1.35: Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας HDPE

Πρόσφατα ένα άλλο PE με πολλούς αλλά μικρούς κλάδους στις μακρομοριακές του αλυσίδες, συνεπώς και αυτό γραμμικό, βρήκε ευρεία εφαρμογή.

Το PE αυτό χαρακτηρίστηκε ως γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE).



Σχήμα 1.36: Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας LLDPE

1.8.5. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (HIGH DENSITY POLYETHYLENE, HDPE)

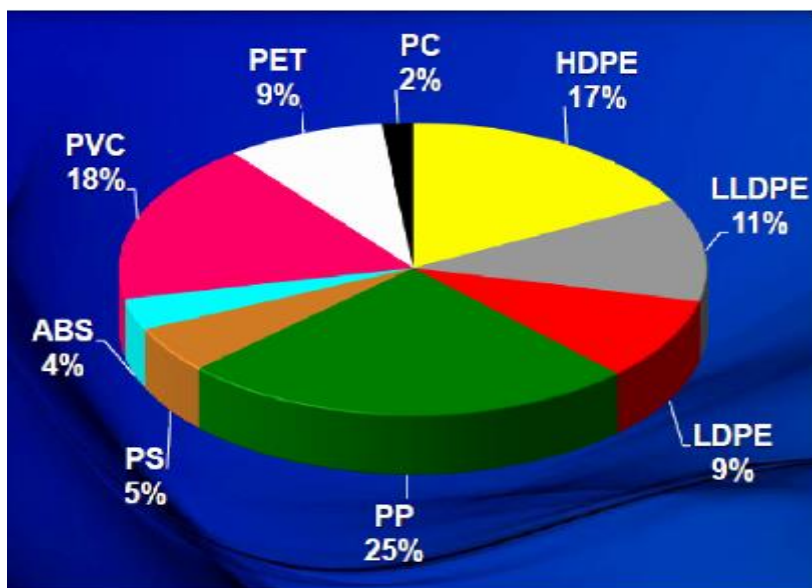
Το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας διατίθεται στην αγορά από το 1956, με την ανακάλυψη των καταλυτών Ziegler-Natta. Παράγεται με τρεις διαφορετικές διεργασίες, σε αιώρημα, σε αέρια φάση ή ακόμη και σε διάλυμα[2].

Το αιθυλένιο εισάγεται στον αντιδραστήρα με το καταλυτικό σύστημα και η εξώθερμη αντίδραση ελέγχεται με την παρουσία κάποιου υδρογονάνθρακα και υδρογόνου με το οποίο επιτυγχάνουμε το επιθυμητό μοριακό βάρος. Δύο κατηγορίες καταλυτών χρησιμοποιούνται συνήθως. Καταλύτες τύπου Philips(οξειδία χρωμίου) ή Z-N. Με τους πρώτους επιτυγχάνεται μεσαία έως ευρεία κατανομή μοριακών βαρών, ενώ με τους Z-N στενή κατανομή. Το HDPE είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές μη πολικό, με μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας, γαλακτώδες στην εμφάνιση με εξαιρετική αντοχή στα χημικά αντιδραστήρια. Η πυκνότητά του είναι πάνω από $0,940 \text{ g/cm}^3$ όμως

μπορεί να ρυθμιστεί προς τα κάτω αν προστεθεί μικρή ποσότητα μέχρι 2% συμμοномерούς (α-ολεφίνη). Μορφοποιείται με μια πληθώρα διεργασιών όπως η εξώθηση, τη θερμομόρφωση, η εμφύσηση, η έγχυση, η περιστροφική μορφοποίηση και φυσικά η εκβολή. Από το HDPE παράγονται παντός είδους δοχεία για απορρυπαντικά, ορυκτέλαια και άλλα χημικά, σωλήνες και διάφορα δοχεία, περιέκτες ακόμη και βαρέλια. Συνήθως το μοριακό βάρος του HDPE κυμαίνεται από 40.000-200.000. Όταν αυτό πάρει τιμές 200.000-500.000 τότε αναφερόμαστε για μια ομάδα μέσα στην οικογένεια των πολυαιθυλενίων γνωστών ως υψηλού μοριακού βάρους-υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (High Molecular-High Density Polyethylene, HMW-HDPE). Το PE αυτό κυρίως χρησιμοποιείται σε σωλήνες υψηλής πίεσης [31].

Μια άλλη κατηγορία PE, το Υπερύψηλου μοριακού βάρους PE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) διαθέτει πολυμερικές αλυσίδες 10-20 φορές μεγαλύτερες από αυτές του HDPE. Οι πολύ μακριές αλυσίδες δίνουν ιδιαίτερες ιδιότητες στο πολυμερικό αυτό υλικό όπως, μεγαλύτερη μηχανική αντοχή, αντοχή στην τριβή κ.α. Το UHMW-PE θερμαινόμενο πάνω από το σημείο τήξης γίνεται διαυγές, δηλαδή τήκεται, αλλά το υλικό δεν ρέει, άρα δεν μορφοποιείται με τις συνήθεις διεργασίες μορφοποίησης όπως εξώθηση, έγχυση κ.α. Σήμερα, διατίθεται στην αγορά PE με μοριακό βάρος από 3.000.000-6.000.000. Βρίσκει εφαρμογή σε διάφορα μηχανολογικά εξαρτήματα καθώς επίσης σε σχοινιά για σκάφη και ενισχυτικό πρόσθετο σε σύνθετα υλικά [32].

Γενικότερα, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί, το HDPE αποτελεί ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερή παγκοσμίως



Σχήμα 1.37: Διάγραμμα πίτας που δείχνει τη χρήση των πολυμερών παγκοσμίως για το 2012.

1.8.6. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Ανάλογα με την κατάσταση στην οποία το μονομερές ή τα μονομερή οδηγούνται προς αντίδραση πολυμερισμού διαμορφώνονται και οι αντίστοιχες εγκαταστάσεις παραγωγής. Με βάση αυτό το κριτήριο οι τεχνικές διεξαγωγής πολυμερισμού μπορούν να διαχωρισθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Πολυμερισμός μάζας (bulk polymerization)
- Πολυμερισμός διαλύματος (solution polymerization)
- Πολυμερισμός αιωρήματος (suspension polymerization)
- Πολυμερισμός γαλακτώματος (emulsion polymerization)

Η επιλογή της κατάλληλης τεχνικής για τη διεξαγωγή του πολυμερισμού ενός συγκεκριμένου μονομερούς εξαρτάται από τις ιδιαιτερότητες του συγκεκριμένου συστήματος πολυμερισμού όπως διαμορφώνονται για το συγκεκριμένο μονομερές, το μηχανισμό της αντίδρασης πολυμερισμού που θα ακολουθηθεί και τις προδιαγραφές του παραγόμενου πολυμερούς[2].

Κατά το σχεδιασμό μιας εγκατάστασης πολυμερισμού πρέπει να λαμβάνονται υπόψη:

- **Η καθαρότητα μονομερούς:** Οι αντιδράσεις πολυμερισμού είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στις ακαθαρσίες, για το λόγο αυτό υπάρχουν υψηλές απαιτήσεις για την καθαρότητα του χρησιμοποιούμενου μονομερούς που ανέρχονται στο 99,5%.
- **Ο έλεγχος του ιξώδους:** Με την αύξηση της μετατροπής παρατηρείται αύξηση του ιξώδους του αντιδρώντος μίγματος πολυμερισμού. Η τιμή του ιξώδους εξαρτάται από το σύστημα πολυμερισμού, τις συνθήκες της αντίδρασης, το μέσο μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς, την κατανομή του μοριακού βάρους, και από τη μορφή του μακρομορίου. Το υψηλό ιξώδες δυσκολεύει την ανάδευση και την απαγωγή θερμότητας από το μίγμα της αντίδρασης.
- **Ο έλεγχος της θερμοκρασίας:** Σχεδόν όλες οι αντιδράσεις πολυμερισμού είναι εξώθερμες και συχνά με υψηλό θερμοτονισμό. Η μεταβαλλόμενη θερμοκρασία πολυμερισμού επηρεάζει την κατανομή μοριακών βαρών του πολυμερούς. Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τρόποι για την απαγωγή της θερμότητας πολυμερισμού, όπως η έντονη ανάδευση ή δημιουργία τυρβώδους ροής, και σε σωληνωτούς αντιδραστήρες ύξη με επαναροή.
- **Ο έλεγχος της πυκνότητας:** Κατά τον πολυμερισμό έχουμε γενικά αύξηση της πυκνότητας του συστήματος. Αυτή η μεταβολή μπορεί κάτω από ορισμένες συνθήκες να προκαλέσει πρόβλημα. Συχνά από την καταγραφή της συρρίκνωσης του συστήματος με ειδικά όργανα (διασταλόμετρα) είναι δυνατή η παρακολούθηση της προόδου της αντίδρασης.
- **Οι προδιαγραφές του παραγόμενου πολυμερούς:** Κατά την παραγωγή ενός πολυμερούς σε τεχνική κλίμακα δεν είναι πάντα εύκολο να ληφθεί πολυμερές με την επιθυμητή καθαρότητα. Για το λόγο αυτό ακολουθούν διεργασίες απομάκρυνσης μονομερών, ολιγομερών, υπόλοιπα καταλύτη, διαλυτών κλπ. Επίσης αν υπάρχουν ειδικές απαιτήσεις για το μοριακό βάρος και την κατανομή του, το ποσοστό

διακλαδώσεων, την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς ακολουθούν ειδικές κατεργασίες. Στα περισσότερα πολυμερή μετά από τη διαδικασία πολυμερισμού ακολουθεί σταθεροποίηση, με ειδικά πρόσθετα, έναντι οξειδωτικών μηχανισμών καθώς και από την επίδραση της ακτινοβολίας.

1.8.6.1. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΑΖΑΣ

Κατά την τεχνική αυτή, στον αντιδραστήρα του συστήματος πολυμερισμού χρησιμοποιούνται το μονομερές και μόνο τα απαραίτητα μέσα για την πορεία και τη ρύθμιση της αντίδρασης. Έτσι ο πολυμερισμός μάζας είναι η απλούστερη τεχνική πολυμερισμού με ελάχιστο ποσοστό ακαθαρσιών στα τελικά προϊόντα. Το μονομερές μπορεί να πολυμερισθεί ως υγρό που είναι η συνηθέστερη περίπτωση ή ως αέριο, ενώ ο πολυμερισμός σε στερεό μονομερές παρουσιάζει περιορισμένο βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η τεχνική αυτή εμφανίζει τις μεγαλύτερες δυσκολίες για τον έλεγχο του ιξώδους και της θερμοκρασίας του συστήματος. Λόγω της σημαντικής αύξησης του ιξώδους απαιτείται ισχυρή και προσεκτική ανάδευση του συστήματος. Μη προσεκτικός έλεγχος της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε τοπικά θερμά σημεία με πολλά ανεπιθύμητα συνεπακόλουθα όπως τη διάσπαση του πολυμερούς, τη διεύρυνση της κατανομής των μοριακών βαρών και σε ακραίες περιπτώσεις, ακόμη και σε καταστροφικά υψηλές επιταχύνσεις της αντίδρασης[2].

Σε σύγκριση με τις άλλες τεχνικές ο πολυμερισμός μάζας παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Απαιτούνται σχετικά απλές εγκαταστάσεις
- Οι πορείες είναι σχετικά γρήγορες και οδηγούν σε πλήρη μετατροπή
- Το πολυμερές που λαμβάνεται έχει μεγάλη καθαρότητα

Η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί σε περιπτώσεις σταδιακού καθώς επίσης και αλυσωτού πολυμερισμού.

1.8.6.2. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Στην τεχνική αυτή για τον πολυμερισμό του μονομερούς, εκτός από τα απαραίτητα μέσα για τη διεξαγωγή του (π.χ. διεγέρτης) χρησιμοποιείται και διαλύτης. Όταν το μονομερές είναι υγρό, στις συνθήκες της αντίδρασης, τα δύο υγρά πρέπει να είναι πλήρως αναμίξιμα και το σύστημα μονοφασικό. Όταν το μονομερές είναι αέριο, υπάρχει μια ορισμένη διαλυτότητα στο διαλύτη, το σύστημα είναι διφασικό και η αντίδραση προχωρά στην υγρή φάση[2].

Στην περίπτωση αυτή η αύξηση του ιξώδους είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τον πολυμερισμό μάζας και η απαγωγή θερμότητας γίνεται ευκολότερα.

Ανάλογα με τη διαλυτότητα του παραγόμενου πολυμερούς στο διαλύτη του μονομερούς, διακρίνουμε τις ακόλουθες περιπτώσεις:

- Τυπικούς πολυμερισμούς διαλύματος (το πολυμερές είναι διαλυτό από το διαλύτη του μονομερούς)
- Πολυμερισμοί με καταβύθιση (το πολυμερές είναι αδιάλυτο στο διαλύτη του μονομερούς και έτσι αποβάλλεται κατά τον πολυμερισμό)
- Πολυμερισμοί διασποράς σε οργανική φάση (βασίζεται στην παρουσία κατάλληλων μέσων διασποράς τα οποία εμποδίζουν τη συσσωμάτωση και οδηγούν στην παραγωγή πολυμερούς με μορφή λεπτής και σταθερής διασποράς στο διαλύτη).

1.8.6.3. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ

Κατά την τεχνική αυτή ο πολυμερισμός διεξάγεται σε ένα διφασικό σύστημα υγρών, στο οποίο το μονομερές φέρεται σε διάσπαρτη φάση με τη μορφή σταγονιδίων. Η φάση διασποράς δεν πρέπει να είναι διαλύτης ούτε του μονομερούς ούτε του πολυμερούς. Στις περισσότερες των περιπτώσεων η φάση

διασποράς είναι το νερό, το οποίο καθίσταται το μέσο μεταφοράς θερμότητας και καθώς είναι η συνεχής φάση, το ιξώδες του όλου συστήματος αλλάζει ελάχιστα με την πρόοδο της αντίδρασης. Το μέγεθος των αιωρούμενων σταγόνων είναι της τάξης των 10-1000 μm σε διάμετρο. Οι χρησιμοποιούμενοι διεγέρτες πρέπει να είναι διαλυτοί στο μονομερές ενώ το παραγόμενο πολυμερές λαμβάνεται ως στερεή διάσπαρτη φάση. Ο πολυμερισμός γίνεται στις σταγόνες του μονομερούς με τα χαρακτηριστικά ενός πολυμερισμού μάζας. Καθώς οι αιωρούμενες σταγόνες είναι πολύ μικρές, είναι ανεχτές πολύ υψηλές ταχύτητες πολυμερισμού χωρίς τον κίνδυνο βρασμού του πολυμερούς[2].

1.8.6.4. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΣ

Ο πολυμερισμός γαλακτώματος διεξάγεται σε ένα διφασικό σύστημα όπου το μονομερές διασπείρεται με μορφή γαλακτώματος σε μια υδατική φάση. Είναι μια ενδιαφέρουσα τεχνική για τη διεξαγωγή ορισμένων αλυσωτών πολυμερισμών με ελεύθερες ρίζες. Το τελικό προϊόν είναι ένα σταθερό γαλάκτωμα πολυμερούς στο νερό, το οποίο χρησιμοποιείται ως έχει ή απαιτεί διαχωρισμό για την παραλαβή του πολυμερούς[2].

Πλαστικά χρώματα, βερνίκια και επικαλυπτικά μπορεί να είναι προϊόντα πολυμερισμού γαλακτώματος.

Τα κύρια συστατικά ενός συστήματος πολυμερισμού γαλακτώματος είναι:

- το μονομερές
- το μέσο διασποράς (συνήθως το νερό)
- ο γαλακτωματοποιητής και
- ο υδατοδιαλυτός διεγέρτης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

Τα πολυμερή αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της ύπαρξης τόσο της έμβιας όσο και της νεκρής ύλης. Από τα βασικά δομικά στοιχεία των ζώντων οργανισμών όπως οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα, και οι πολυσακχαρίτες, έως τα εμπορικά προϊόντα που λαμβάνονται από τις βιομηχανίες, όπως τα πλαστικά παιχνίδια και τα εργαλεία, βρίσκονται παντού γύρω μας. Η δομή τους είναι σχετικά απλή, καθώς αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μονομερή υλικά που συνδυάστηκαν προκειμένου να σχηματιστούν τα σύνθετα πολυμερή. Ωστόσο η κατανόηση της δομής τους κατέστη δυνατή για πρώτη φορά το 1926, όταν ο Hermann Staudinger απέδειξε ότι είναι ενώσεις που αποτελούνται από μακριές και με τάξη οργανωμένες αλυσίδες (μακρομόρια) και όχι από κολλοειδή σωματίδια ή κυκλικές ενώσεις όπως πολλοί επιστήμονες πίστευαν. [33-34]

Η ταυτοποίηση της γενικής μορφής της δομής των πολυμερών επέτρεψε στη συνέχεια τη μελέτη της επίδρασης της μακρομοριακής δομής στις ιδιότητες του υλικού και οδήγησε στην παρασκευή συνθετικών πολυμερών με προκαθορισμένες ιδιότητες, ώστε να δημιουργηθούν νέα υλικά για την αντιμετώπιση συγκεκριμένων ειδικών αναγκών της αγοράς. Το γεγονός αυτό προκάλεσε επανάσταση στη σύγχρονη τεχνολογία. Η αγορά κατακλύστηκε από μία πληθώρα συνθετικών πολυμερών σε διάφορες μορφές, όπως πλαστικά, ίνες, ελαστομερή, επιχρίσματα και κόλλες, τα περισσότερα από τα οποία έχουν ιδιότητες, που δεν παρουσιάζει κανένα άλλο φυσικό υλικό. [33-34]

Πριν το 1950 και στο απώτερο παρελθόν τα παραδοσιακά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για να καλύψουν τις ανάγκες της καθημερινής ζωής ήταν τα μέταλλα, το γυαλί, το ξύλο, η πέτρα, το τούβλο, το τσιμέντο ως συνδετική ύλη, ενώ το βαμβάκι, το μαλλί, και τα άλλα αγροτικά και κτηνοτροφικά προϊόντα αποτελούσαν την πρώτη ύλη για την παραγωγή ινών, υφασμάτων κ.α. Σήμερα κατακλύζει την αγορά μία πληθώρα νέων υλικών όπως συνθετικές ίνες, πλαστικές τσάντες, πλαστικά χρώματα, αφροί πολυουρεθάνης, έδρανα και διάφορα γρανάζια (οδοντωτοί τροχοί) από νάιλον, μαγειρικά σκεύη επικαλυμμένα με τεφλόν φιλμ συσκευασίας, συνθετικές κόλλες, βαλβίδες

καρδιάς από σιλικόνη κ.α.. Σε αρκετούς τομείς, τα νέα υλικά έχουν σχεδόν αντικαταστήσει πλήρως τα παραδοσιακά εξαιτίας βασικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν όπως οι μηχανικές αντοχές, η ελαστικότητα, το χαμηλό ειδικό βάρος, η αντοχή στη διάβρωση, η χαμηλή θερμική ηλεκτρική και ηχητική αγωγιμότητα και το χαμηλό κόστος.

Ανατρέχοντας στο παρελθόν, παρατηρούμε ότι η πρώτη ημερομηνία ορόσημο στη σχέση του ανθρώπου με τα πολυμερή, είναι το 1839, όταν οι Goodyear και Hancock ανακάλυψαν το βουλκανισμό του φυσικού ελαστικού και εγκαινιάσανε μια νέα εποχή όπου ο άνθρωπος αρχίζει πλέον να τροποποιεί τη δομή των φυσικών πολυμερών ώστε να τα μετατρέψει σε χρήσιμα τεχνολογικά υλικά, αν και αγνοεί τη μακρομοριακή δομή τους.

Την ίδια περίπου εποχή (Schonbein 1846) η μερική νίτρωση της κυτταρίνης επιτρέπει τη διαλυτοποίηση της σε μίγμα αλκοόλης – αιθέρα και την παρασκευή του κολλοδίου, που χρησιμοποιείται για την επίδεση τραυμάτων, ως στεγανωτικό υλικό, αλλά κυρίως, για την παρασκευή της πρώτης τεχνητής ίνας από τροποποιημένη κυτταρίνη, γνωστή και ως rayon (τεχνητό μετάξι) . Επίσης με διάλυση μερικώς νιτρωμένης κυτταρίνης σε αλκοολικό διάλυμα καμφοράς παρασκευάζεται το πρώτο θερμοπλαστικό υλικό, ο κελουλοϊτής (celluloid) ή πλαστικοποιημένη νιτρική κυτταρίνη. Λίγο αργότερα παρασκευάζεται η βισκόζη και μπαίνουν οι βάσεις της βιομηχανικής παραγωγής του μεταξιού με τη μέθοδο της βισκόζης. Επίσης, από τη βισκόζη, με εξώθηση της από λεπτή σχισμή και τη μορφοποίηση της σε φιλμ, λαμβάνεται η κελοφάνη ή σελοφάν (cellophane).

Παρά τις σημαντικές αυτές ανακαλύψεις οι επιστήμονες αγνοούσαν παντελώς την ύπαρξη μακρομοριακών ενώσεων. Ο T. Graham, το 1861, μελετώντας τη συμπεριφορά ορισμένων φυσικών πολυμερών σε διάλυμα, παρατήρησε ότι αυτά δείχνουν σχεδόν αμελητέα ταχύτητα διάχυσης, δεν διαπερνούν ημιπερατές μεμβράνες και δεν μπορούν να κρυσταλλωθούν. Τα διαλύματα αυτά, που δεν παρουσιάζουν τις συνηθισμένες ιδιότητες των διαλυμάτων, τα ονόμασε «κολλοειδή διαλύματα» ή απλώς «κολλοειδή» ενώ τα

διαλύματα από τα οποία η διαλυμένη ουσία μπορεί να ληφθεί σε κρυσταλλική μορφή «κρυσταλλοειδή». Στα κολλοειδή διαλύματα τα μόρια της ουσίας ενώνονται μεταξύ τους με διαμοριακές δυνάμεις van der Waals και σχηματίζουν κολλοειδή σωματίδια διαστάσεων 1-1000 nm. Αργότερα διαπιστώθηκε ότι κολλοειδή διαλύματα σχηματίζουν και άλλα υλικά, όπως ανόργανα άλατα, σωματίδια χρυσού, σάπωνες κ.α. των οποίων η δομή είναι τελείως διαφορετική από αυτή των φυσικών πολυμερών.

Πολλοί επιστήμονες πίστευαν λοιπόν, τότε, ότι το φυσικό ελαστικό, η κυτταρίνη το άμυλο και οι πρωτεΐνες είναι κολλοειδή. Αξίζει μάλιστα να σημειωθεί ότι χαρακτήριζαν την φυσική συσσωμάτωση των μορίων κατά ομάδες ως πολυμερισμό και το κολλοειδές σωματίδιο που προκύπτει ως πολυμερές (polymer από τις ελληνικές λέξεις πολύ και μέρος) εφόσον αποτελείται από πολλά μέρη. Ήταν πολύ δύσκολο να φανταστούν την εποχή εκείνη ότι τα μόρια μπορεί να ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς και να σχηματίζουν γιγαντιαία μόρια (μακρομόρια). Αυτό ήταν απόλυτα δικαιολογημένο, γιατί πριν τη δουλειά του Raoult και του Van Hoff τη δεκαετία του 1880, δεν υπήρχαν μέθοδοι για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους της διαλυμένης ουσίας. Όταν αναπτύχθηκαν πειραματικές μέθοδοι και εφαρμόστηκαν σε δείγματα φυσικού ελαστικού και αμύλου, προσδιορίστηκαν μοριακά βάρη από 10.000 μέχρι 40.000. Οι τιμές αυτές μαρτυρούσαν την ύπαρξη των μεγάλων μορίων, οι επιστήμονες όμως δεν δέχονταν αυτή την πιθανότητα για δύο κύριους λόγους. Πρώτον, διότι είχε παρατηρηθεί ότι όταν μία ένωση με τελείως διευκρινισμένη δομή βρεθεί σε κολλοειδή κατάσταση, το μοριακό βάρος που παρουσιάζει είναι πολύ μεγαλύτερο από το πραγματικό, άρα ο νόμος του Raoult δεν ισχύει για τα κολλοειδή συστήματα. Δεύτερον, τις δεκαετίες του 1890 και 1900 ήταν πολύ δημοφιλής η θεωρία των συμπλοκών συναρμογής και της συνένωσης των μικρών μορίων σε φυσικά συσσωματώματα.

Το 1907 ο Baekeland παρασκεύασε το πρώτο συνθετικό πολυμερές, με συμπύκνωση περίσσειας φαινόλης και φορμαλδεΐδης σε όξινο περιβάλλον. Η

συμπύκνωση της φαινόλης με τη φορμαλδεΐδη ήταν γνωστή στους οργανικούς χημικούς της εποχής εκείνης, δεν ήταν όμως γνωστή ή έννοια της λειτουργικής δραστηριότητας (functionality), δηλαδή ότι η φαινόλη είναι τριδραστική ένωση, ενώ η φορμαλδεΐδη διδραστική. Η χρησιμοποίηση από τον Baekeland ελεγχόμενων ποσοτήτων φαινόλης – φορμαλδεΐδης, οι οποίες μάλιστα χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα, αποδεικνύει ότι γνώριζε τη δραστηριότητα τους. Δεν υπάρχουν όμως αποδείξεις, που να βεβαιώνουν ότι γνώριζε και τη δομή του βακελίτη (bakelite), δηλαδή του προϊόντος που παρασκεύασε.

Το 1926 στο συνέδριο του Ντίσελντορφ, ο H. Staudinger, όπως προαναφέρθηκε, απέδειξε την ύπαρξη των μακρομορίων.

Από τότε χρειάστηκε να περάσει μία δεκαετία για να γίνει συνείδηση ή έννοια του μακρομόριου, όμως το 1936, στο συνέδριο που έγινε στο Cambridge, όχι μόνο δεν υπήρξε αμφισβήτηση γύρω από την ύπαρξη των μακρομορίων, αλλά το μεγαλύτερο μέρος των εισηγήσεων αναφερόταν πλέον στη μελέτη του μηχανισμού των αντιδράσεων πολυμερισμού, σε μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους, στην σύνθεση και μελέτη των ιδιοτήτων νέων πολυμερών και στα πεδία εφαρμογής τους. Στο συνέδριο αυτό ξεχώρισε ο W. Carothers ο οποίος ανέπτυξε τα αποτελέσματα της δεκάχρονης ερευνάς του στο πεδίο των πολυμερών.

Τέλος μία δεκαετία αργότερα, το 1947, η IUPAC οργάνωσε το πρώτο συνέδριο πολυμερών στη Λιέγη. Στο συνέδριο αυτό η Χημεία των Πολυμερών (Polymer Chemistry) καθιερώθηκε ως ξεχωριστός κλάδος της Χημείας. Ωστόσο σήμερα αναγνωρίζεται ότι η Χημεία των Πολυμερών δεν αποτελεί απλά Κλάδο της παραδοσιακής Χημείας, αλλά μια ευρύτερη περιοχή της επιστήμης, η οποία περιλαμβάνει όλη τη Χημεία και αρκετά άλλα επιστημονικά πεδία αφού τα πολυμερή εκτός από χημικές ουσίες είναι ταυτόχρονα υλικά. Η επιστήμη των πολυμερών (polymer science) στηρίζεται στις αρχές της ανόργανης, οργανικής, φυσικής και αναλυτικής χημείας, αλλά και της φυσικής, της μηχανικής και της βιολογίας. [33-34]

Το πολυαιθυλένιο είναι σήμερα το πολυμερές με την ευρύτερη εφαρμογή σε όλες σχεδόν τις χώρες. Είναι εμπορικά διαθέσιμο σε μεγάλο αριθμό τύπων και ποιοτήτων, σε τρόπο που να καλύπτονται οι απαιτήσεις ενός ευρύτατου φάσματος εφαρμογών. Κατά την προδιαγραφή ASTM D 1248 οι βασικοί τύποι πολυαιθυλενίου (PE) είναι[33-34]:

- Τύπος 1 : PE χαμηλής πυκνότητας (LDPE) ή διακλαδωμένο PE. Πυκνότητα από 0.91 έως 0.925 g/cm³.
- Τύπος 2 : PE μέσης πυκνότητας (MDPE). Πυκνότητα από 0.926 έως 0.94 g/cm³.
- Τύπος 3 : PE υψηλής πυκνότητας (HDPE) ή γραμμικό PE. Πυκνότητα από 0.941 έως 0.96 g/cm³.

Οι παραπάνω τύποι αναφέρονται σε πολυμερές συνήθους μοριακού βάρους (MW : 1 έως 3 χ10⁵). PE με μικρό μοριακό βάρος (1500-7000) φέρονται σαν κηροί PE, ενώ τα προϊόντα με πολύ μεγαλύτερο μοριακό βάρος (άνω του 5*10⁵, συχνά 1.5 έως 5 χ10⁶) φέρονται σαν PE υπερβολικού μοριακού βάρους (UHMWPE).

Εκτός από τα ομοπολυμερή αιθυλενίου έχουν αναπτυχθεί και συμπολυμερή αιθυλενίου με ανώτερες α-ολεφίνες. Τα προϊόντα αυτά από πλευράς χημικής δομής είναι PE που εμφανίζουν συχνές διακλαδώσεις μικρού μήκους. Αποτέλεσμα είναι η ανάπτυξη δομής γραμμικού μορίου χωρίς όμως δυνατότητα κρυσταλλώσεως σε υψηλούς βαθμούς. Τα συμπολυμερή αυτά αποτελούν το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE).

2.1.ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Το PE παράγεται με πολυμερισμό του αιθυλενίου. Ο πολυμερισμός ακολουθεί τόσο μηχανισμό ελεύθερων ριζών, όσο και ετερογενούς κατάλυσης. Από πλευράς τεχνικής εφαρμόζονται τόσο πολυμερισμοί μάζας όσο και διαλύματος και γαλακτώματος. Η ποιότητα του PE είναι βασικά συνάρτηση της

μεθόδου παραγωγής. Οι συνηθισμένες μέθοδοι παραγωγής μπορούν να διαχωρισθούν σε:

1. Υψηλής πίεσης
 - Πολυμερισμός μάζας
 - Πολυμερισμός γαλακτώματος
2. Χαμηλής πίεσης
 - Μέθοδος Ziegler
 - Μέθοδος Phillips
 - Μέθοδος Standard Oil

Οι μέθοδοι υψηλής πίεσης ακολουθούν μηχανισμό ελεύθερων ριζών και δίνουν PE χαμηλής πυκνότητας. Οι μέθοδοι χαμηλής πίεσης ακολουθούν μηχανισμούς ετερογενούς κατάλυσης και δίνουν PE υψηλής πυκνότητας. Επίσης οι μέθοδοι Union Carbide και Dow παράγουν PE χαμηλής πυκνότητας με πορείες σχετικά χαμηλών πιέσεων, εφαρμόζοντας τον πολυμερισμό σε αέρια ή υγρή φάση αντίστοιχα.

2.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

Η δομή του PE μπορεί να αποδοθεί σε μια άλυσο πολυμεθυλενίου (-CH₂-) n από την οποία αναπτύσσονται διακλαδώσεις. Οι διακλαδώσεις είναι συχνές και μεγάλου ή μικρού μήκους, η δε εκτίμηση τους γίνεται με τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του PE σε μεθυλομάδες.

Η πυκνότητα είναι ιδιότητα που δίνει ενδείξεις για τον βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς και μεταβάλλεται ανάλογα με τη μέθοδο πολυμερισμού. Ο δείκτης τήγματος (MFI) παρέχει μία ένδειξη για το μέγεθος του μορίου και μαζί με την πυκνότητα αποτελούν τα κύρια κριτήρια κατάταξης του PE. Έτσι, PE με χαρακτηριστικά 18070 σημαίνει PE με πυκνότητα 0.918 και δείκτη τήγματος 70. Τα δύο κριτήρια αυτά σχετίζονται με τη βασική δομή

του PE και δίνουν πληροφορίες τόσο για τις αναμενόμενες ιδιότητες του τελικού προϊόντος όσο και για τα χαρακτηριστικά επεξεργασίας.

Το μοριακό βάρος του PE παρουσιάζει δυσχέρειες προσδιορισμού και μεταβάλλεται σε μια ευρεία περιοχή τιμών για το ίδιο δείγμα πολυμερούς. Βασικά διακρίνουμε τρεις ομάδες προϊόντων:

1. PE μικρού μοριακού βάρους ή κηροί PE. Μοριακό βάρος 1500-7000.
2. PE συνήθους μοριακού βάρους. Είναι τα συνήθη στερεά PE, με ευρεία κατακόμβη μοριακού βάρους. Σε πολλές περιπτώσεις εμφανίζεται ένα ποσοστό γιγάντιων μορίων ή υψηλή αναλογία σε μικρά μόρια. Το εύρος της κατανομής μοριακών βαρών εκτιμάται από την τιμή του λόγου MW / Mn . Συνήθη γραμμικά PE έχουν τιμές λόγου που κυμαίνονται μεταξύ 6 και 20. Τα διακλαδωμένα PE παρουσιάζουν τιμές μεταξύ 10 και 50.
3. PE με πολύ μεγάλο μοριακό βάρος. Είναι τα στερεά PE που το μοριακό τους βάρος είναι μεγαλύτερο και παίρνει τιμές της τάξεως του 106. Συνήθως φέροκται σαν PE υπερ-υψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE).

2.3.ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

Το PE άρχισε να εφαρμόζεται σαν ειδικό διηλεκτρικό υλικό με ιδιαίτερη αξία σαν μονωτικό υλικό για υψηλές συχνότητες. Με την αυξανόμενη διαθεσιμότητα του πολυμερούς επεκτάθηκε η εφαρμογή του σε χημικές εγκαταστάσεις και σωλήνες ύδρευσης. Μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο υπήρξε συνεχής ανάπτυξη στην παραγωγή του PE και αυτό σε συνδυασμό με τον ανταγωνισμό οδήγησε σε ευρύ φάσμα εφαρμογών.

Τα χαρακτηριστικά του PE που το οδήγησαν σε εκτεταμένες εφαρμογές μπορούν να συνοψιστούν στα εξής[33-34]:

- Εύκολη επεξεργασία
- Άριστες ηλεκτρικές ιδιότητες

- Άριστη χημική αντοχή
- Ευκαμψία σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Διαφάνεια λεπτών φύλλων
- Απουσία οσμής και τοξικότητας
- Ικανοποιητικά χαμηλή διαπερατότητα υδρατμών

Στα παραπάνω μπορεί να προστεθεί και η διαθεσιμότητα μεγάλου όγκου πληροφοριών σχετικά με την επεξεργασία και τις ιδιότητες του υλικού.

Τα χαρακτηριστικά που περιορίζουν την εφαρμογή του PE είναι[33-34]:

- Το χαμηλό σημείο μαλάκυνσης
- Η ευπάθεια των τύπων χαμηλού μοριακού βάρους σε ρηγμάτωση, υπό μηχανική καταπόνηση, σε συνθήκες πεδίου
- Η ευπάθεια στην οξείδωση
- Η αδιαφάνεια του υλικού σε μεγάλο πάχος
- Η κηρώδης εμφάνιση
- Η κακή αντοχή σε τριβή
- Η χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό
- Η υψηλή διαπερατότητα αερίων

Σε πολλές περιπτώσεις αυτοί οι περιορισμοί δεν είναι σοβαροί, ενώ σε άλλες η ορθή επιλογή του πολυμερούς, των προσθέτων και των συνθηκών επεξεργασίας μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Ο ευρύτερος τομέας κατανάλωσης του PE είναι η παραγωγή λεπτών φύλλων. Ανεπτυγμένος είναι επίσης ο τομέας παραγωγής αντικειμένων με μόρφωση με έγχυση για είδη οικιακής χρήσης, παιχνίδια και εξαρτήματα

ηλεκτρικών και χημικών εγκαταστάσεων. Σημαντική είναι ακόμα η συμμετοχή του PE στον τομέα της συσκευασίας υγρών. Επίσης εφαρμόζεται ως ηλεκτρικός μονωτής στις επικαλύψεις συρμάτων και καλωδίων.

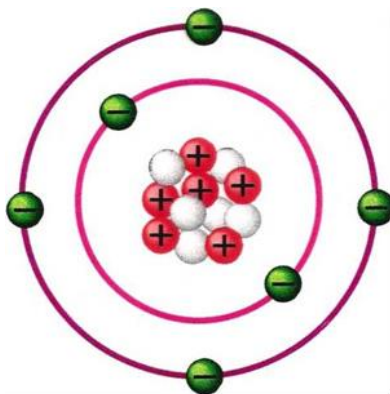
Παρ' ότι το PE είναι ακατάλληλο για μεταφορά θερμού νερού, οι σωλήνες από PE έχουν βρει σημαντική εφαρμογή. Η αντοχή του σε διάρρηξη από παγωμένο νερό και η εξασφάλιση που παρέχει από πλευράς υγιεινής οδήγησαν το PE σε εκτενή εφαρμογή για σωλήνες ψυχρού νερού.

Η περίπτωση ενσωμάτωσης πληρωτικών υλικών, όπως αιθάλης, στο PE επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες του πολυμερούς. Η έκταση των αλλαγών αυτών είναι συνάρτηση του τύπου και της ποσότητας του πληρωτικού. Μικρές ποσότητες λεπτομερισμένης αιθάλης εφαρμόζονται για προστασία του PE από αποικοδόμηση όταν είναι εκτεθειμένο στο ύπαιθρο. Μεγάλες ποσότητες αιθάλης προστιθέμενες στο PE το μετατρέπουν από εύκαμπτο και ανθεκτικό σε δύσκαμπτο και ψαθυρό υλικό. Ακόμη και μέτριες ποσότητες αιθάλης περιορίζουν την επιμήκυνση του PE στις δοκιμές καταπόνησης-παραμορφώσεως και επιφέρουν αύξηση στο σημείο ευθραυστότητας χαμηλών θερμοκρασιών. [33-34]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Γραφένιο (Graphene)

Ο άνθρακας είναι το 15ο αφθονότερο στοιχείο στο φλοιό της Γής και το 4ο στον κόσμο μετά από το υδρογόνο, το ήλιο, και το οξυγόνο. Είναι παρόν σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής, ενώ συγκεκριμένα στο ανθρώπινο σώμα ο άνθρακας είναι το 2ο σε ποσοστό στοιχείο (περίπου 18, 5% σε μάζα) μετά από το οξυγόνο. Αυτή η αφθονία, μαζί με τη μοναδική ποικιλομορφία των οργανικών ενώσεων (που έχουν περίπου δέκα εκατομμύρια πιθανές δυνατότητες αντίδρασης με άλλα στοιχεία) στις θερμοκρασίες που συναντάμε συνήθως στη

γη, κάνουν τον άνθρακα τη χημική βάση όλων των γνωστών ζωντανών οργανισμών.[35,36]



Σχήμα 3.1: Ηλεκτρονική δομή ατόμου άνθρακα

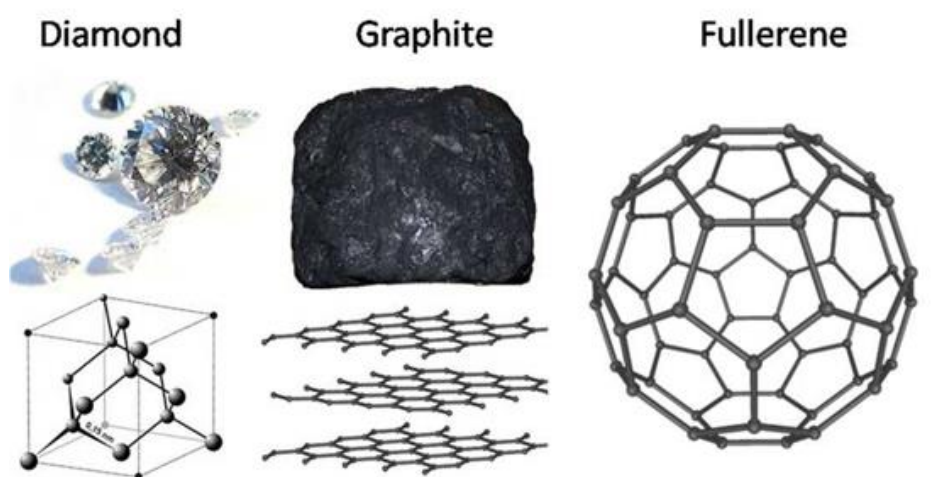
Κάθε άτομο άνθρακα αποτελείται από 6 ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα $1s^2, 2s^2, 2p^2$ ατομικά τροχιακά. Το $1s^2$ τροχιακό

περιλαμβάνει δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια, τα οποία καλούνται πυρηνικά ηλεκτρόνια. Επίσης, 4 ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα $2s^2, 2p^2$ ατομικά τροχιακά τα οποία είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα. Τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων κατανέμονται στα $2s, 2p_x, 2p_y$ και $2p_z$ τροχιακά τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα ανθρακικά υλικά. Εφόσον η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του $2p$ υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου και του χαμηλότερου $2s$ ενεργειακού επιπέδου στον άνθρακα είναι μικρή, συγκρινόμενη με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών, οι ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν εύκολα να συνδυαστούν μεταξύ τους, μεταβάλλοντας την κατάληψη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών με σκοπό την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των ανθρακικών ατόμων με τα γειτονικά τους άτομα. Αυτή η 'μίξη' των ατομικών τροχιακών καλείται υβριδισμός και συνδέεται άμεσα με

τις διάφορες πιθανές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που συχνά είναι δυνατόν να παρατηρηθούν σε ένα ανθρακικό άτομο[36,37].

3.1. ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

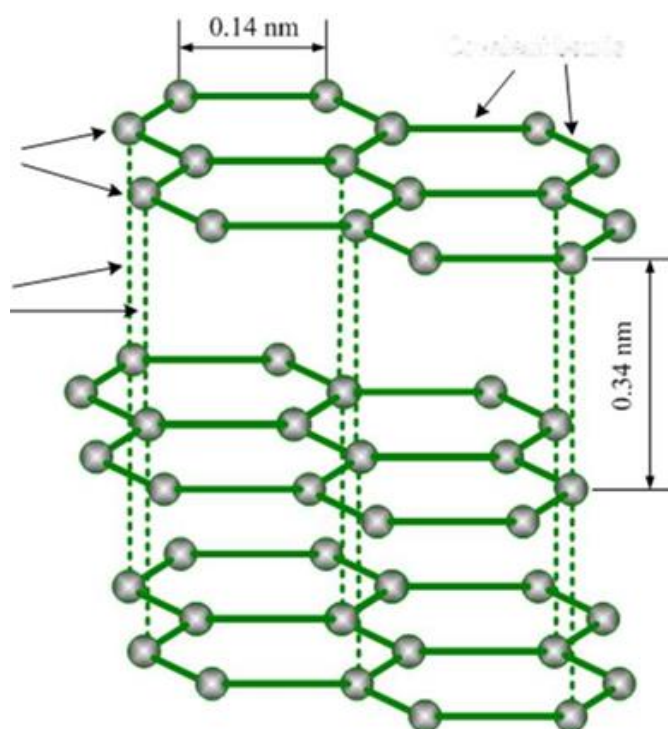
Ο άνθρακας εμφανίζεται σε διάφορες φυσικές κρυσταλλικές αλλοτροπικές μορφές, εκ των οποίων οι ευρύτερα γνωστές είναι αυτές του γραφίτη, του διαμαντιού και του άμορφου άνθρακα. Κάθε μια έχει τη δική της ευδιάκριτη δομή και κρυσταλλικές ιδιότητες. Οι φυσικές ιδιότητες του άνθρακα ποικίλουν ανάλογα τη μορφή του. Για παράδειγμα το διαμάντι έχει υψηλό βαθμό διαφάνειας, ενώ ο γραφίτης είναι αδιαφανής και μαύρος. Το διαμάντι είναι το σκληρότερο φυσικό υλικό, ενώ ο γραφίτης είναι τόσο μαλακός που αφήνει ίχνη πάνω σε χαρτί, εξού και η ονομασία του. Μια άλλη σημαντική διαφορά τους είναι η φτωχή ηλεκτρική αγωγιμότητα που έχει το διαμάντι σε αντίθεση με αυτή του γραφίτη. Υπό κανονικές συνθήκες οι μορφές του άνθρακα έχουν υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από όλα τα υπόλοιπα γνωστά υλικά, έχουν υψηλή χημική ανοχή και απαιτούν μεγάλες θερμοκρασίες για να αντιδράσουν ακόμα και με το οξυγόνο[36,38-39]..



Σχήμα 3.2: Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.

3.2.ΤΟ ΥΛΙΚΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ

Ο γραφίτης αντλεί το όνομά του από την ελληνική λέξη «γράφειν», που σημαίνει γράφω. Το υλικό είναι γενικά γκριζωπό-μαύρο, αδιαφανές και έχει μια λαμπερή μαύρη γυαλάδα. Είναι μοναδικό, δεδομένου ότι έχει τις ιδιότητες και ενός μετάλλου και ενός αμέταλλου. Είναι εύκαμπτο αλλά μη ελαστικό, έχει υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, και είναι ιδιαίτερα πυρίμαχο και χημικά αδρανές. Ο γραφίτης έχει μια χαμηλή προσρόφηση ακτίνων X και νετρονίων που τον κάνει ένα ιδιαίτερα χρήσιμο υλικό στις πυρηνικές εφαρμογές και όχι μόνο[36,40].



Σχήμα 3.3: Δομή του γραφίτη

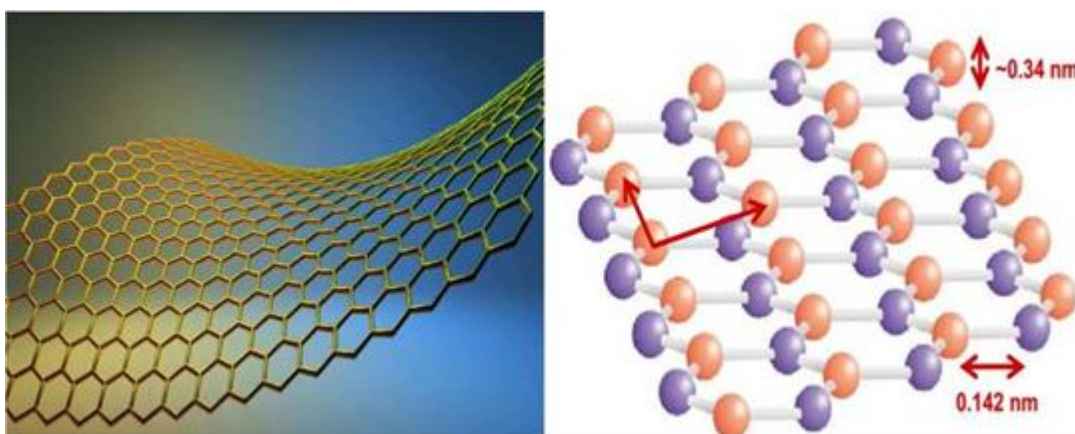
Ο ασυνήθιστος συνδυασμός ιδιοτήτων οφείλεται στη δομή των κρυστάλλου του (Σχήμα 5.) Τα άτομα άνθρακα δομούνται εξαγωνικά σε ένα επίπεδο και συμπυκνώνονται σε ένα σύστημα δαχτυλιδιών. Τα στρώματα είναι συσσωρευμένα παράλληλα το ένα στο άλλο. Τα άτομα μέσα στα δαχτυλίδια συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ τα στρώματα συνδέονται αόριστα

με δυνάμεις Van der Waals. Ο υψηλός βαθμός της ανισοτροπίας στο γραφίτη προκύπτει από τους δύο τύπους συνδέσεων ενεργοποιώντας τις διαφορετικές κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις. Παραδείγματος χάριν, η δυνατότητα του γραφίτη να διαμορφώνεται σε ένα στερεό λεπτό λιπαντικό προέρχεται από αυτούς τους δύο αντιπαραβαλλόμενους χημικούς δεσμούς. Το γεγονός ότι οι όχι τόσο ισχυρές δυνάμεις Van der Waals, κυβερνούν τη σύνδεση μεταξύ των μεμονωμένων στρωμάτων, επιτρέπει στα στρώματα να γλιστρήσουν το ένα πάνω στο άλλο δημιουργώντας έτσι ένα ιδανικό λιπαντικό. Η παγκόσμια παραγωγή του γραφίτη υπολογίστηκε σε περίπου 602.000 τόνους το 2000, με την Κίνα να είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός, ακολουθούμενη από την Ινδία, τη Βραζιλία, το Μεξικό και έπειτα τη Δημοκρατία της Τσεχίας.

3.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ



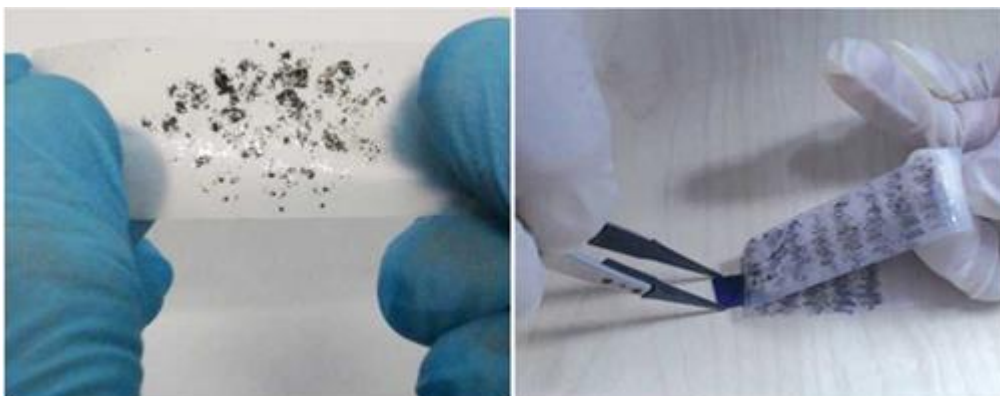
Σχήμα 3.4: Ανθρακας



Σχήμα 3.5: Δομή του γραφενίου

Το γραφένιο ανακαλύφθηκε το 2004 από τους A.Geim και K.Novoselov μετά από μηχανική απολέπιση του γραφίτη με χρήση ταινίας (Scotch tape), γεγονός που τους απέφερε το Νόμπελ Φυσικής το 2010. Το γραφένιο είναι βασικά, ένα ενιαίο δισδιάστατο ατομικό στρώμα του γραφίτη και αποτελείται από πολύ στενά συνδεδεμένα άτομα άνθρακα που οργανώνονται σε ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα. Αυτό που κάνει το γραφένιο τόσο μοναδικό είναι οι sp δεσμοί του και το πολύ λεπτό ατομικό πάχος του (0.345nm). Αυτές οι ιδιότητες είναι που επιτρέπουν στο γραφένιο να σπάει τόσα ρεκόρ από την άποψη της

μηχανικής δύναμης του σαν υλικό, αλλά και της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητάς του[36,41-42].



Σχήμα 3.6: Μηχανική απολέπιση του γραφίτη με χρήση ταινίας (Scotchtape)

Τις ιδιότητες αυτές του γραφενίου θα γνωρίσουμε επιγραμματικά παρακάτω.

3.3.1. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Για να υπολογίσουν τη δύναμη του γραφενίου, οι επιστήμονες χρησιμοποίησαν μια τεχνική αποκαλούμενη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy- AFM). Με άσκηση πίεσης σε φύλλα γραφενίου τοποθετημένα σε κοιλότητες διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), κατέστη δυνατή η μέτρηση της σταθεράς ελαστικότητας ($1-5\text{N/m}$). Παράλληλα, διαπιστώθηκε ότι είναι σκληρότερο από το διαμάντι και περίπου 300 φορές σκληρότερο από το χάλυβα. Το μέτρο ελαστικότητας του Young υπολογίζεται στο $0,5\text{ TPa}$ επομένως το γραφένιο είναι επίσης πολύ ελαστικό. Έχει τη δυνατότητα επιμηκυνθεί μέχρι και 20% του αρχικού μήκους του. Από τα πρώτα χρόνια εφαρμογών του γραφενίου, κατέστη σαφές το γεγονός ότι λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων του, θα πρωταγωνιστήσει στην παραγωγή μιας νέας γενιάς ισχυρών σύνθετων υλικών[43-45]

3.3.2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το γραφένιο είναι χημικά πιο αντιδραστικό από τις υπόλοιπες μορφές άνθρακα λόγω της πλευρικής διαθεσιμότητας των ατόμων άνθρακα. Τροποποιείται συνήθως με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου και αζώτου και αναλύεται από την υπέρυθη φασματοσκοπία και τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών. Η δισδιάστατη δομή του γραφενίου, μαζί με το ασυνήθιστο άμαζο φάσμα Dirac των ηλεκτρονικών διεγέρσεων χαμηλής ενέργειας, του προσδίδουν μια πολύ ιδιαίτερη χημική ευαισθησία. Αυτή η ευαισθησία για ένα μόνο μόριο, που αποδίδεται στο εξαιρετικά χαμηλό ηλεκτρονικό θόρυβο του γραφενίου και στην γραμμική ηλεκτρονική της πυκνότητας καταστάσεων (DOS), το καθιστά ένα πολλά υποσχόμενο ανιχνευτή, ιδιαίτερα ευαίσθητο σε εξωτερικά φορτία, μαγνητικό πεδίο ή μηχανική ένταση[43,45].

3.3.3. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

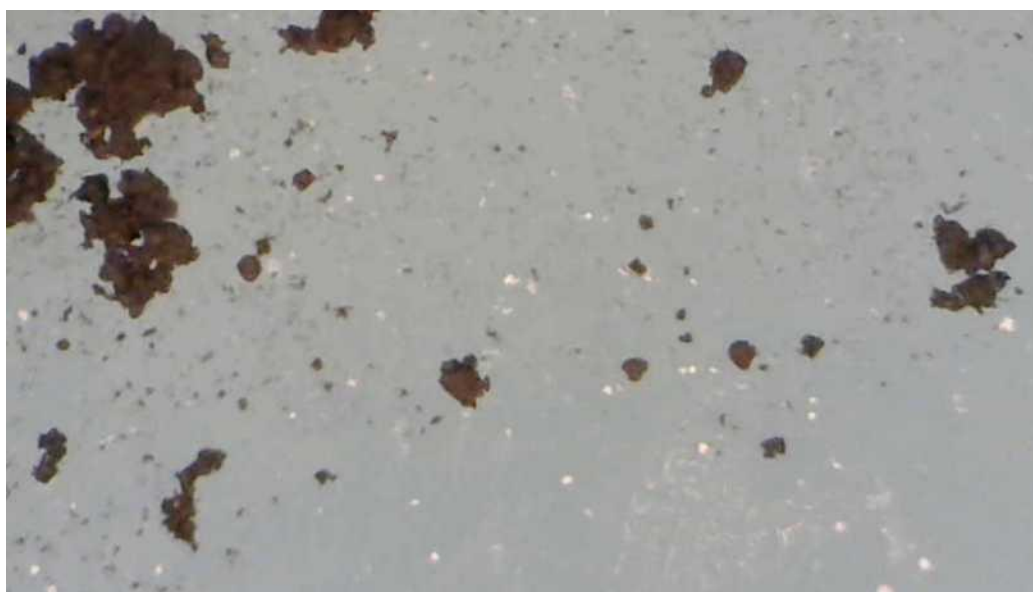
Τα συστατικά στοιχεία που συμμετέχουν στην παραγωγή των τόσο ασυνήθιστων αλλά εξαιρετικών ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του γραφενίου είναι: το κυψελωτό πλέγμα του, η δισδιάστατη δομή του και το γεγονός ότι όλες οι πλευρές στο κρυσταλλικό πλέγμα καταλαμβάνονται από τα ίδια άτομα, γεγονός το οποίο του προσδίδει ανάστροφη συμμετρία. Τα κβαντικά άλματα των ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων οδηγούν σε σχηματισμό ενεργειακών ζωνών και η τομή τους στα άκρα της ζώνης Brillouin προάγει τη δημιουργία των κωνικών δομών στο ενεργειακό φάσμα. Σαν αποτέλεσμα τα quasi-σωματίδια του γραφενίου συμπεριφέρονται σαν να ήταν σχετικιστικά σωματίδια χωρίς μάζα (όπως τα φωτόνια), ενώ το ρόλο της ταχύτητας του φωτός διαδραματίζει σε αυτήν την περίπτωση η ταχύτητα Fermi με $v^*F = c/300$. Πιο συγκεκριμένα, οι φορείς φορτίου στο εξαγωνικό πλέγμα μπορούν να ρυθμίζονται (tuned) συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών σε συγκεντρώσεις της τάξεως του $n=10^{13}\text{cm}^{-2}$ και να εμφανίζουν κινητικότητα της τάξεως των $\sim 15000\text{cm}^2/\text{Vs}$ σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι παρατηρούμενες τιμές κινητικότητας εξαρτώνται ασθενώς από την θερμοκρασία, κάτι που σημαίνει ότι η κινητικότητα σε θερμοκρασίες 300K περιορίζεται από σκεδάσεις λόγω των

ατελειών και για αυτό μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά φθάνοντας και σε τιμές της τάξεως των $\sim 100000\text{cm}^2/\text{Vs}$ [44,46-47].

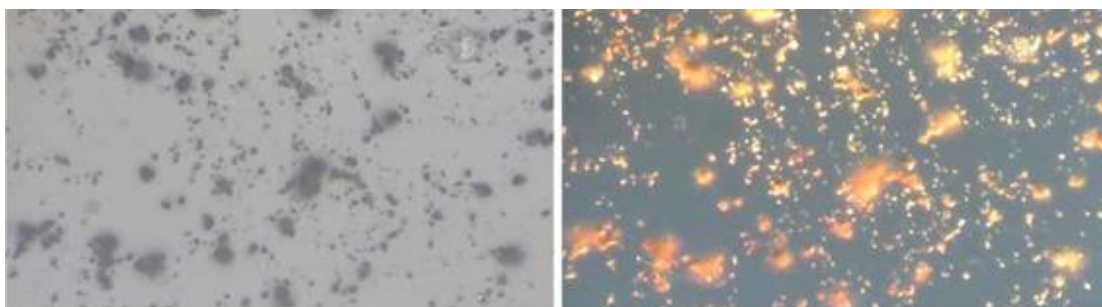
3.3.4. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το γραφένιο διακρίνεται για την εξαιρετικά υψηλή θερμική του αγωγιμότητα. Αυτό οφείλεται στους ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Η θερμική αγωγιμότητα για το απομονωμένο γραφένιο φτάνει σε τιμές της τάξεως των $\sim 5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Η αγωγιμότητα αυτή είναι 2,5 φορές μεγαλύτερη από αυτή του διαμαντιού. Όσον αφορά το πεδίο εφαρμογών στη βιομηχανία, το πιθανότερο είναι εκεί να συναντήσουμε γραφένιο που στηρίζεται σε κάποιο υπόστρωμα, όπου εκεί η θερμική αγωγιμότητα (κοντά στη θερμοκρασία δωματίου) διαμορφώνεται περίπου στα $600\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, τιμή η οποία είναι περίπου διπλάσια από αυτή του χαλκού και 50 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του πυριτίου[44-45,47].

3.4. NANOΔΟΜΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ (GRAPHENE NANOPLALETS)



Σχήμα 3.7: Μικροσκοπική απεικόνιση νανοδομών γραφενίου (φακός x5)



Σχήμα 3.8: Μικροσκοπική απεικόνιση νανοδομών γραφενίου (φακός x50), (αριστερά) Μικροσκοπική απεικόνιση νανοδομών γραφενίου με χρωματικό φίλτρο (φακός x50) (δεξιά)

Ύστερα από το πρωτοποριακό πείραμα του Andre Geim και Kostya Novoselov [44,49], το γραφένιο έχει ξυπνήσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον στον τομέα της επιστήμης υλικών και της μηχανικής κοινότητας. Ένας τρόπος για την αξιοποίηση των εξαιρετικών μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων αυτών του γραφενίου είναι η ενσωμάτωση του σε διάφορα υλικά όπως πολυμερή, μέταλλα και κεραμικά. Η πιο άμεση εφαρμογή του γραφενίου είναι πιθανότατα η χρήση του στον τομέα των νανοσύνθετων υλικών. Παρατηρήθηκε ότι η σκόνη γραφενίου με κρυσταλλίτες μικρομετρικών διαστάσεων μπορεί να παραχθεί και να είναι κατάλληλη για μαζική παραγωγή. Αυτό επέτρεψε τη σύνθεση αγωγίμων πλαστικών, πράγμα το οποίο σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος καθιστά τα νανοσύνθετα υλικά με βάση το γραφένιο ελκυστικά για ένα μεγάλο εύρος χρήσεων. Έτσι, το γραφένιο έχει πλέον διαδεδομένες εφαρμογές στον τομέα των ηλεκτρονικών και στην ενίσχυση πολυμερών. Ωστόσο, υπάρχουν μόνο λίγες αναφορές όσον αφορά την ενίσχυση μετάλλων. Στον τομέα των θερμικών υλικών διεπαφής (Thermal Interface Materials) το γραφένιο έχει χρησιμοποιηθεί ως εξαιρετικό πληρωτικό. Η ισχυρή σύζευξη του γραφενίου με τα μεταλλικά σωματίδια προκάλεσε αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα του προκύπτοντος σύνθετου έως και 2.300%[42,48-50]. Κατά την τελευταία δεκαετία, έχουν χρησιμοποιηθεί νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nano Tubes) εκτενώς για την ενίσχυση μετάλλων, όμως είναι μια μεγάλη πρόκληση για τους ερευνητές διότι απαγορεύει τη χρήση του σε πρακτικές εφαρμογές[42,51]. Οι νανοδομές γραφενίου (Graphene nanoplatelets) που έχουν δισδιάστατη δομή,

μπορούν και αυτές να διασπείρονται σε όλα τα είδη των διαλυτών και μητρών εύκολα όπως συμβαίνει και με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Ως εκ τούτου υπάρχει βεβαιότητα για την αντικατάσταση των σύνθετων νανοσωλήνων άνθρακα με σύνθετα nanoplatelets γραφίνης στο μέλλον, με τη χρήση διαφόρων τεχνικών[44,54].

3.4.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Η αποφολίδωση σε υγρή φάση (liquid phase exfoliation) του γραφενίου είναι μια ευέλικτη μέθοδος για την μαζική παραγωγή μονοστρωματικής γραφίνης. Μέχρι στιγμής η πιο συνηθισμένη μορφή της παραπάνω μεθόδου πραγματοποιείται με οξείδωση του γραφενίου και μετά με αποφολίδωση του οξειδίου του γραφενίου. Ωστόσο, ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι ότι οξειδωμένο γραφένιο μαστίζεται με δομικά ελαττώματα. Αυτές οι ατέλειες, οι οποίες βρίσκονται συνήθως με τη χρήση φασματοσκοπίας Raman, επηρεάζουν αρνητικά και την κρυσταλλογραφική δομή του γραφενίου. Το γεγονός αυτό επηρεάζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου οι οποίες είναι και οι πιο σημαντικές. Σημαντική βελτίωση σε αυτό το πρόβλημα σημειώθηκε με την προσθήκη διαφόρων διαλυτών κατά την διαδικασία αποφολίδωσης. Με βάση τη βιβλιογραφία, η παραγωγή των νανοδομών γραφενίου μέσω της παραπάνω διαδικασίας περιλαμβάνει τρεις γενικές μορφές του γραφίτη[44]:

- Φυσικές νιφάδες γραφίτη
- Ενδοϋποστηλωμένο γραφίτη
- Αποφολιδωμένο γραφίτη

3.4.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Οι νανοδομές γραφενίου (GNPs) με μέσο πάχος 5-10 νανομέτρων, προσφέρονται διάφορα μεγέθη. Αυτά τα ενδιαφέροντα νανοσωματίδια αποτελούνται από μικρές στοίβες των platelets σε σχήμα φύλλων γραφενίου που είναι ταυτόσημα με εκείνα που βρέθηκαν στα τοιχώματα των νανοσωλήνων

άνθρακα, αλλά σε μία επίπεδη μορφή. Λόγω της μοναδικού μεγέθους νανοκλίμακα τους, το σχήμα και την υλική σύνθεση τους, οι νανοδομές γραφενίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση των ιδιοτήτων σε ευρύ φάσμα των πολυμερών υλικών, συμπεριλαμβανομένων των θερμοπλαστικών και θερμοσκληρυνόμενων σύνθετων υλικών, φυσικών ή συνθετικών καουτσούκ, θερμοπλαστικών ελαστομερών, αλλά και χρωμάτων και επικαλύψεων. Το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο του και να αντικαταστήσει τα συμβατικά σε νανοκλίμακα πρόσθετα, επεκτείνοντας το φάσμα των ιδιοτήτων υλικών ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε συνδυασμό με άλλα πρόσθετα συμβάλλοντας έτσι στη μείωση του κόστους και στην επέκταση των ιδιοτήτων τροποποίησης[44].

Με τις νανοδομές γραφενίου επιτυγχάνεται:

- Αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας και σταθερότητα
- Αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας
- Βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού
- Μείωση της μάζας του σύνθετου υλικού με παράλληλα διατήρηση ή και βελτίωση των ιδιοτήτων
- Αύξηση της αντοχής (αντοχή σε κρούση)
- Βελτίωση στην εμφάνιση
- Μείωση ευφλεκτικότητας

Όπως και οι υπόλοιπες τεχνολογίες που βασίζονται στον άνθρακα, τα φύλλα γραφενίου που σχηματίζουν οι νανοδομές γραφενίου είναι τόσο θερμικά, όσο και ηλεκτρικά αγώγιμα. Σε αντίθεση με τους νανοσωλήνες και τις ίνες άνθρακα, η μορφολογία των platelets παρέχει χαμηλότερη θερμική αντίσταση επαφής σε χαμηλότερα επίπεδα φόρτωσης, με αποτέλεσμα υψηλότερη θερμική

αγωγιμότητα έναντι άλλων. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής και την αύξηση των τιμών της απόλυτης θερμοκρασίας χρήσης στα πολυμερή υλικά. Επίσης, ο συνδυασμός τους με ένα φιλμ ή στερεό μέρος πολυμερούς έχει σαν αποτέλεσμα στην μείωση των συντελεστών διαπερατότητας και διάχυσης του υλικού της μήτρας. Το γεγονός ότι είναι σημαντικά μεγαλύτερα σε φάρδος από ότι σε πάχος, τα καθιστά πολύ αποτελεσματικά σε χαμηλά επίπεδα πλήρωσης (φόρτωσης) που συνεπάγεται με σημαντική μείωση του κόστους. Εργαστηριακές δοκιμές σε νάιλον και άλλες θερμοπλαστικές ρητίνες παρουσιάζουν βελτιώσεις στη διαπερατότητα όταν συνδυάζονται με νανοδομές γραφενίου. Η διαπερατότητα επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος των σωματιδίων του πρόσθετου και σε γενικές γραμμές τα σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου παρέχουν μεγαλύτερες μειώσεις στην διαπερατότητα. Οι πολυλειτουργικές ιδιότητες που προσφέρονται από τις νανοδομές γραφενίου τα καθιστούν ιδανικά πρόσθετα για εφαρμογές όπου απαιτούνται αρκετές βελτιώσεις. Σημαντική επεξεργασία υλικού ή εξοικονόμηση κόστους μπορεί να επιτευχθεί με τη μείωση ή την εξάλειψη της ανάγκης για πολλαπλά φιλμ ή δαπανηρές διαδικασίες ελασματοποίησης[44,55].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΚΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

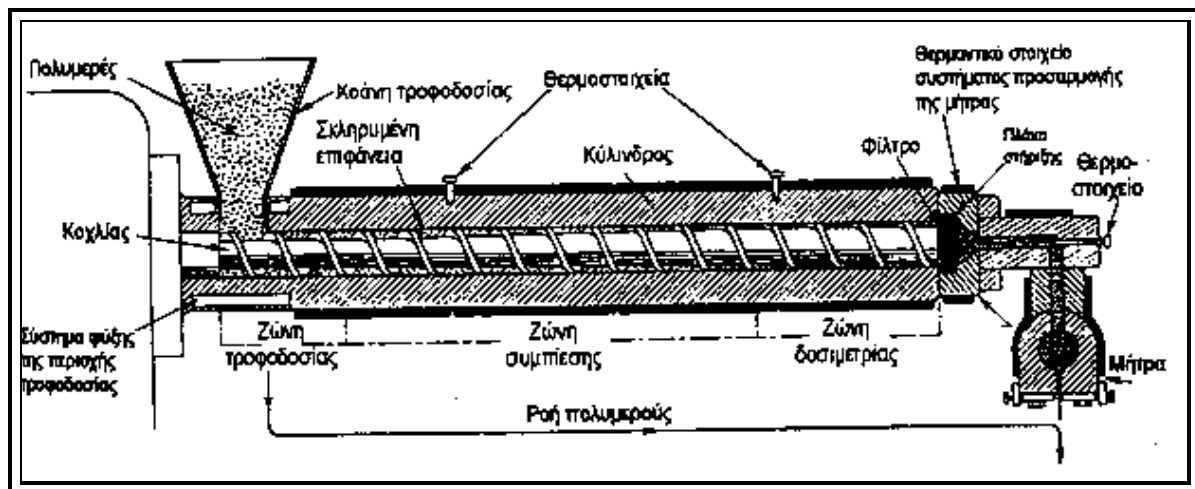
4.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εκβολή αποτελεί μια από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές τόσο για τη μορφοποίηση όσο και για την ανάμειξη πολυμερών. Περίπου το 60% των πλαστικών παγκοσμίως μορφοποιούνται με τη μέθοδο αυτή. Στα προϊόντα που μορφοποιούνται με εκβολή ανήκουν οι σωλήνες, ράβδοι, προφίλ (όπως πλαίσια σε παράθυρα), φιλμ, ίνες, μονωμένα καλώδια για ηλεκτρικές εφαρμογές.

Η λειτουργία ενός εκβολέα συνίσταται στη μετατροπή των στερεών κόκκων του πολυμερούς τροφοδοσίας σε ομογενές τήγμα το οποίο στη συνέχεια προωθείται με ομοιόμορφο ρυθμό σε μια μήτρα. Διακρίνουμε συστήματα εκβολής ενός κοχλία και δύο κοχλιών [56-61].

4.2.Η ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΟΥ ΕΚΒΟΛΕΑ

Ο εκβολέας είναι η μονάδα παροχής τήγματος στη διαδικασία της εκβολής. Παρέχει τήγμα του πολυμερούς σε ομοιόμορφη θερμοκρασία και σύσταση με έναν σταθερό και ελεγχόμενο ρυθμό. Οι μηχανές αυτές εξελίχθηκαν, από τις πρώτες διατάξεις που κάποτε μετέτρεψαν τους εκβολείς ελαστικών, στις σύνθετες μονάδες παραγωγής τήγματος που χρησιμοποιούνται τώρα. Οι περισσότεροι εκβολείς που είναι σε χρήση είναι μονοκόχλιοι (single-screw extruders). Οι μηχανές με δύο (twin-screw) ή πολλαπλούς κοχλίες (multiple-screw) είναι πιο πρόσφατη εξέλιξη. Επίσης υπάρχουν εκβολείς για πιο ειδικές εφαρμογές όπως ο εκβολέας ελαστικού τήγματος (elastic melt extruder) και η γριναζωτή αντλία (gear pump).



Σχήμα 4.1: Κύρια τμήματα εκβολέα

Η λειτουργία των περισσότερων εκβολέων γίνεται με την κάθοδο των πολυμερών υπό μορφή κόκκων, σκόνης ή φολιδίων από τη χοάνη τροφοδοσίας στο άνοιγμα μεταξύ του περιστρεφόμενου κοχλίου (screw) και του θερμαινόμενου κυλίνδρου (barrel). Το πολυμερές μεταφέρεται προς τα εμπρός, συμπιέζεται και τήκεται και τελικά υπό μορφή τήγματος περνά μέσα από τη μήτρα εκβολής όπου παίρνει το κατάλληλο σχήμα προτού εξέλθει και στερεοποιηθεί με ψύξη στην ατμόσφαιρα [56].

Ο κοχλίας περιστρέφεται από το σύστημα μετάδοσης κίνησης που αποτελείται από ένα κινητήρα (motor) και ένα κιβώτιο ταχυτήτων (gear box) για τον έλεγχο των στροφών του κοχλίου. Το σύστημα μετάδοσης κίνησης εξασφαλίζει τις απαιτήσεις της διάταξης σε μηχανική ενέργεια. Η απαιτούμενη μηχανική ενέργεια μιας διάταξης εκβολής αυξάνεται όταν:

- Αυξάνεται η ογκομετρική παροχή εξόδου
- Αυξάνεται η διάμετρος του κυλινδρικού σώματος
- Αυξάνεται το μήκος του κοχλίου και
- Απαιτείται υψηλή ογκομετρική παροχή εξόδου σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι απαιτήσεις σε μηχανική ενέργεια επίσης εξαρτώνται από τον τύπο της πολυμερικής ρητίνης και το σχεδιασμό της μήτρας. Το σύστημα μεταφοράς θερμότητας αποτελείται από θερμαντικά στοιχεία ηλεκτρικής αντίστασης (heating elements), σύστημα ψύξης στην περιοχή της τροφοδοσίας και έναν

αριθμό θερμοστοιχείων. Τα θερμοστοιχεία είναι συνδεδεμένα με τους ρυθμιστές θερμοκρασίας οι οποίοι ενεργοποιούν τα θερμοαντικά ή ψυκτικά στοιχεία ώστε να διατηρηθεί το επιθυμητό θερμοκρασιακό προφίλ του εκβολέα. Κατά την περιστροφή του ο κοχλίας δέχεται μια ώθηση από το πολυμερικό τήγμα προς το πίσω μέρος του εκβολέα. Για το λόγο αυτό υπάρχουν τα έδρανα αντίθλιψης (thrust bearing) που λειτουργούν για την απόσβεση αυτής της δράσης. Το κύριο σώμα της διάταξης εκβολής αποτελείται από τον κύλινδρο (barrel) και τον κοχλία (screw).

Ο κύλινδρος είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και η εσωτερική επιφάνεια είναι ειδικά επεξεργασμένη για να έχει αντίσταση στην τριβή και στη διάβρωση. Η εσωτερική διάμετρος του κυλίνδρου είναι μια σημαντική παράμετρος που καθορίζει το μέγεθος και τη δυναμικότητα του εκβολέα. Με τη βοήθεια του ηλεκτροκινητήρα (motor) ο κοχλίας περιστρέφεται αξονικά μέσα στον κύλινδρο, προωθώντας το πολυμερές που τροφοδοτείται μέσω της χοάνης τροφοδοσίας (hopper).

Κατά τη διαδρομή προς την έξοδο το προϊόν τήκεται. Το τήγμα οδηγείται σε μια πλάκα όπου βρίσκονται στερεωμένα μεταλλικά δισκία με διάφορα ανοίγματα, που παίζουν το ρόλο του φίλτρου. Συγκρατούν δηλαδή ακαθαρσίες και ξένα σώματα που μπορεί να βρίσκονται μέσα στο πολυμερές. Μετά το φίλτρο, το τήγμα του πολυμερούς οδηγείται στην κεφαλή του εκβολέα και στη συνέχεια βγαίνει από τη μήτρα (die), έχοντας πάρει τη μορφή που επιθυμούμε να κατασκευάσουμε. Πρέπει να σημειωθεί ότι, μετά την έξοδο από τον εκβολέα, το μορφοποιημένο τήγμα του πολυμερούς πρέπει να σταθεροποιηθεί.

Η τήξη συντελείται από τους ακόλουθους μηχανισμούς:

- Με τη μεταφορά θερμότητας από τα θερμοαντικά στοιχεία
- Με την διάτμηση η οποία προκαλείται από την κίνηση του κοχλίας [57].

4.3. Ο ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΕΚΒΟΛΕΑ

4.3.1. ΚΟΧΛΙΑΣ (SCREW)

Ο κοχλίας εκτελεί σημαντικές λειτουργίες όπως:

- Η μεταφορά ρητίνης μέσα στον εκβολέα
- Η μετάδοση της μηχανικής ενέργειας η οποία αποτελεί τμήμα της διαδικασίας τήξης
- Η ανάμιξη των διαφορετικών πρώτων υλών
- Η ανάπτυξη πίεσης στον εκβολέα έτσι ώστε η ρητίνη να εξωθηθεί στη μήτρα

Η διάμετρος του σώματος σημειώνεται σαν **D**. Η γωνία που σχηματίζει η ελίκωση με έναν άξονα κάθετο προς τον κοχλία ονομάζεται γωνία ελίκωσης (ϕ). Σε πολλούς κοχλίες η ελίκωση προχωρεί σε μια στροφή κατά μήκος ίσο προς τη διάμετρο του “**τετραγωνικού βήματος**” (squared pitched screw). Αυτό αντιστοιχεί σε γωνία ελίκωσης ίση προς 17.65° . Το διάστημα κατά το οποίο προχωρεί η ελίκωση σε μια πλήρη περιστροφή ονομάζεται “βήμα” (**t**). Το πέλμα της ελίκωσης είναι η επιφάνεια της που είναι στραμμένη προς το σώμα του συστήματος εκβολής. Το πλάτος του πέλματος και του διάκενου μεταξύ πέλματος και σώματος συμβολίζονται σαν **e** και **δ** αντίστοιχα. Το **δ** είναι τόσο μικρό ώστε οι διάμετροι σώματος και κοχλίας μπορούν να θεωρηθούν ότι ταυτίζονται στις περισσότερες εφαρμογές. Το διάκενο που υπάρχει μεταξύ των σπειρών της ελίκωσης ονομάζεται αύλακα. Το πλάτος της αύλακας παρίσταται με **w** ενώ το ύψος του με **h**. Μια σημαντική παράμετρος η οποία συνδέεται με τον κοχλία είναι ο αδιάστατος λόγος L/D , όπου **L** το μήκος του κοχλίας και **D** η διάμετρός του. Για τα θερμοπλαστικά ο λόγος αυτός κυμαίνεται συνήθως από 16:1 μέχρι 32:1, ενώ για τα ελαστομερή είναι πολύ μικρότερος και κυμαίνεται μεταξύ 4:1 μέχρι 7:1. Η διάμετρος του κοχλίας ποικίλει, με τις τιμές κάτω των 20 mm για τους εργαστηριακούς εκβολείς, ενώ στους βιομηχανικούς εκβολείς η

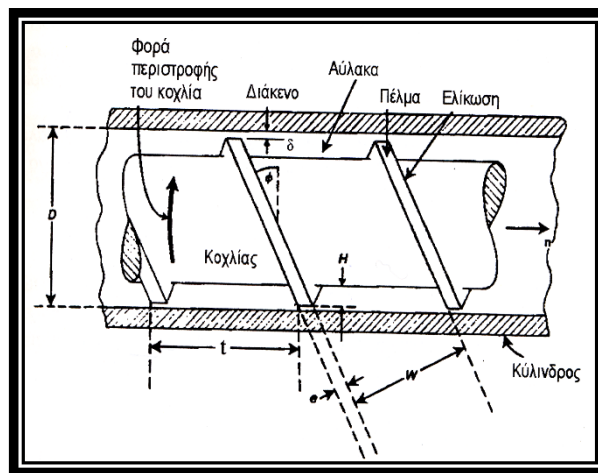
διάμετρος φθάνει τα 750 mm. Γενικά όσο αυξάνει το μήκος του κοχλία τόσο αυξάνει η απόδοση της εγκατάστασης ανά μονάδα καταναλισκόμενης ισχύος, καθώς και η ομοιομορφία του τήγματος και η ακρίβεια των διαστάσεων του εξερχόμενου προϊόντος.

Η διάμετρος του κυλίνδρου D_b είναι σταθερή σε όλο το μήκος του εκβολέα ενώ για τη διάμετρο του κοχλία ισχύει :

$$D_s = D_b - 2 \cdot \delta \quad (4.1)$$

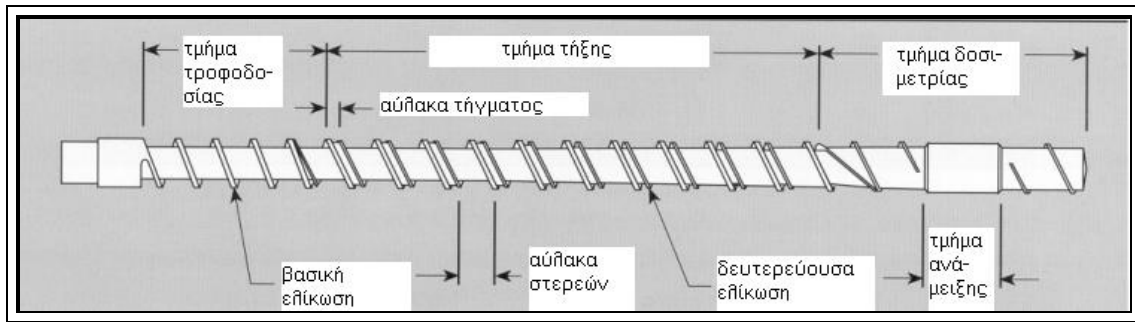
Το διάκενο είναι τόσο μικρό ώστε η διάμετρος του κυλίνδρου και η διάμετρος του κοχλία μπορεί να θεωρηθεί ότι στις περισσότερες περιπτώσεις ταυτίζονται.

$$D_b = D_s = D \quad (4.2)$$



Σχήμα 4.2: Λεπτομέρειες της γεωμετρίας του κοχλία

Στο δοσιμετρικό κοχλία ενός εκβολέα διακρίνουμε τρία τμήματα: το τμήμα τροφοδοσίας (**feed section**), το τμήμα συμπίεσης ή τήξης (**compression section**) και το τμήμα δοσιμετρίας (**metering section**). Η ακριβής λειτουργία των τμημάτων αυτών αναλύεται παρακάτω.



Σχήμα 4.3: Τμήματα δοσιμετρικού κοχλίας

➤ Τμήμα Τροφοδοσίας

Η λειτουργία του τμήματος αυτού έχει ως σκοπό την προθέρμανση του πολυμερούς και την μεταφορά του στο επόμενο τμήμα. Το τμήμα τροφοδοσίας χαρακτηρίζεται από σταθερό και σχετικά μεγάλο βάθος αύλακος. Προσοχή πρέπει να δοθεί ώστε το υλικό να μην υπερθερμανθεί πολύ γρήγορα γιατί στην περίπτωση αυτή η ρητίνη θα κολλήσει στον κοχλία και απλώς θα περιστρέφεται χωρίς να μεταφέρεται στο επόμενο τμήμα. Το τμήμα αυτό σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να έχει τη μεγαλύτερη δυνατότητα μεταφοράς στα επόμενα τμήματα του κοχλίας και να μην παρουσιασθεί έλλειψη του υλικού.

➤ Τμήμα Συμπίεσης ή Τήξης

Κατά μήκος του τμήματος αυτού το βάθος της αύλακας του κοχλίας μειώνεται βαθμιαία, με αποτέλεσμα το τήγμα να συμπιέζεται και να εξαναγκάζεται ο εγκλωβισμένος από το πλαστικό αέρας και άλλες πτητικές ουσίες να εξέλθουν από το πολυμερές.

➤ Τμήμα Δοσιμετρίας

Στο τμήμα αυτό ο κοχλίας χαρακτηρίζεται από σταθερό και πολύ μικρό βάθος αύλακος. Το μικρό βάθος αύλακος επιφέρει την ανάπτυξη υψηλών διατμητικών τάσεων στην ρητίνη με αποτέλεσμα την ολοκλήρωση της τήξης του πολυμερούς. Η ανάπτυξη υψηλών διατμητικών τάσεων στο τμήμα αυτό οδηγεί στην ανάπτυξη πίεσης στο πολυμερικό τήγμα ούτως ώστε να εξωθηθεί προς την έξοδο του εκβολέα. Το τήγμα ομογενοποιείται και με ομοιόμορφη σύσταση,

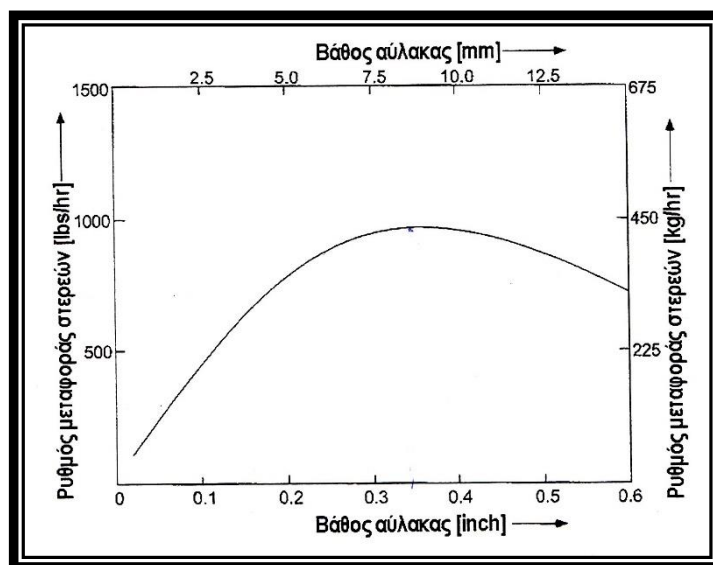
θερμοκρασία και πίεση οδηγείται με σταθερή παροχή στην μήτρα εκβολής. Η συμπίεση του πολυμερούς οφείλεται στην προοδευτική μείωση στο βάθος αύλακος του κοχλία κατά μήκος του εκβολέα. Μια σημαντική παράμετρος ενός συστήματος εκβολής είναι ο **λόγος συμπίεσης** (compression ratio) που ορίζεται ως ο λόγος του βάθους της αύλακος στο τμήμα τροφοδοσίας προς το βάθος της αύλακος στο τμήμα δοσιμετρίας [56].

Βασική απαίτηση για ένα σωστά σχεδιασμένο κοχλία, είναι η διατήρηση σταθερού ρυθμού εξόδου του υλικού, εφ' όσον και ο χαρακτηρισμός του είναι «δοσιμετρικός κοχλίας».

Η δύναμη τριβής με τα τοιχώματα του κυλίνδρου προστατεύει τα σωματίδια από την ελεύθερη περιστροφή τους με την περιστροφή του κοχλία και επομένως αποτελεί δύναμη προώθησης των στερεών σωματιδίων προς την έξοδο. Η δύναμη τριβής με την επιφάνεια του κοχλία ευνοεί τη περιστροφή των σωματιδίων και κατά συνέπεια αποτελεί επιβραδυντική δύναμη στην αξονική μετακίνηση των σωματιδίων. Επομένως στην περίπτωση που η δύναμη τριβής στην επιφάνεια του κυλίνδρου είναι μηδενική, δεν συμβαίνει αξονική μετατόπιση του υλικού προς την έξοδο του εκβολέα. Αντίθετα όταν η δύναμη τριβής στον κοχλία είναι μηδενική έχουμε τη μέγιστη αξονική μετατόπιση των σωματιδίων. Για το λόγο αυτό οι κοχλίες έχουν γυαλισμένες επιφάνειες ενώ τα τοιχώματα των κυλίνδρων φέρουν αυλακώσεις για την σκόπιμη αύξηση της τραχύτητας.

Τέλος, έχει αποδειχθεί ότι ο ρυθμός μεταφοράς των στερεών σωματιδίων εξαρτάται από το βάθος της αύλακος του κοχλία. Για την περιοχή μικρών τιμών, ο ρυθμός μεταφοράς των σωματιδίων αυξάνει με την αύξηση του βάθους αύλακος. Εντούτοις, με περαιτέρω αύξηση του βάθους ο ρυθμός μεταφοράς φτάνει σε μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια μειώνεται (Σχήμα 4.4). Αναλυτικότερα, αν αυξηθεί το βάθος της αύλακος θα αυξηθούν οι δυνάμεις τριβής στον κοχλία ενώ δεν θα επηρεασθούν οι δυνάμεις που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του κυλίνδρου.

Επομένως η δύναμη επιβράδυνσης θα αυξηθεί ενώ η δύναμη προώθησης μένει ίδια γεγονός που οδηγεί στη μείωση του ρυθμού μεταφοράς των στερεών. Ο συντελεστής τριβής επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και επομένως οποιαδήποτε θερμοκρασιακή αλλαγή στον κοχλία ή στον κύλινδρο θα επηρεάσει αντίστοιχα και τις τιμές του συντελεστή τριβής.



Σχήμα 4.4: Μεταφορά στερεών συναρτήσει του βάθους αύλακος για εκβολέα μήκους 75 mm και ταχύτητα περιστροφής 100 rpm.

Έχουν προταθεί εξισώσεις που περιγράφουν την τροφοδοσία στερεών κόκκων σε κοχλίες εκβολέων, απ' όπου εξάγονται τα ακόλουθα υψίστης σημασίας συμπεράσματα:

- Όσο μικρότερη είναι η τριβή μεταξύ κοχλία και κόκκων τόσο ταχύτερη είναι η προώθησή τους.
- Όσο μεγαλύτερη είναι η τριβή μεταξύ κόκκων και σώματος του εκβολέα τόσο ταχύτερη είναι η μεταφορά τους.
- Η αύξηση στο βάθος αύλακος αυξάνει την εγκάρσια επιφάνεια της και επιφέρει αύξηση στο ρυθμό μεταφοράς των σωματιδίων.

Ο κοχλίας συνήθως κατασκευάζεται από κραματωμένο χάλυβα (π.χ. SAE 4140), με μεγάλη σκληρότητα στις θερμοκρασίες τήξης του υλικού. Οι άκρες των ελικώσεων του κοχλία συνήθως καλύπτονται με κάποιο σκληρό κράμα, για

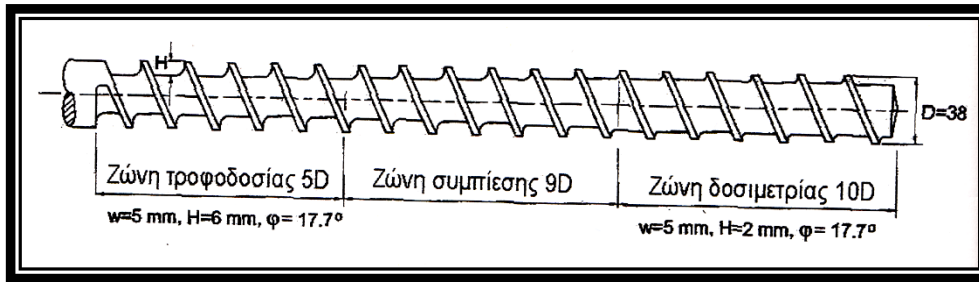
να βελτιώσουν την αντοχή σε φθορά. Ο σχεδιασμός του κοχλία καθορίζεται από τον ρυθμό παραγωγής που απαιτείται και από το εκβαλλόμενο πολυμερές [58].

4.3.1.1. ΤΥΠΟΙ ΚΟΧΛΙΩΝ

Μια επιτυχημένη διαδικασία εκβολής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σχεδιασμό του κοχλία. Τα γενικά χαρακτηριστικά ενός τυπικού κοχλία είναι τα εξής:

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά τυπικού κοχλία

ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΜΗΚΟΣ	$20D - 30D$
ΜΗΚΟΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ	$4D - 8D$
ΜΗΚΟΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΔΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ	$6D - 10D$
ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΑΡΑΛΛΗΛΩΝ ΕΛΙΚΩΣΕΩΝ	1
ΒΗΜΑ ΚΟΧΛΙΑ	$1 D$ (γωνία ελίκωσης $\varphi = 17,66^\circ$)
ΠΛΑΤΟΣ ΑΥΛΑΚΟΣ	$0.1D$
ΒΑΘΟΣ ΑΥΛΑΚΟΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ	$0.15D - 0.20D$
ΛΟΓΟΣ ΒΑΘΟΥΣ ΑΥΛΑΚΟΣ	$2 - 4$



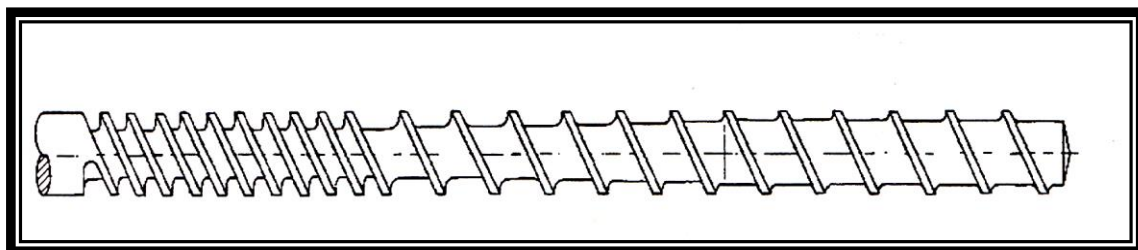
Σχήμα 4.5: Τυπικός κοχλίας εκβολέα

Ο τυπικός κοχλίας έχει αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες κυρίως με εμπειρικό τρόπο και έχει διαπιστωθεί ότι λειτουργεί πολύ καλά με πολλούς και διαφορετικούς τύπους πολυμερών. Για να ικανοποιούνται όσο το δυνατόν πληρέστερα οι συγκεκριμένες απαιτήσεις κάθε διεργασίας εκβολής έχουν γίνει μια σειρά από τροποποιήσεις στο σχεδιασμό της γεωμετρίας του κοχλίας [56].

4.3.1.2. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΣΙΚΟΥ ΚΟΧΛΙΑ

Α. ΚΟΧΛΙΑΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΗ ΕΛΙΚΑ

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται ο τυπικός κοχλίας με μια επιπλέον έλικα στη ζώνη τροφοδοσίας. Η πρόσθετη έλικα έχει ως σκοπό να εξομαλύνει τη διακύμανση στην πίεση που προκαλείται από τη διακοπή στην ελεύθερη ροή του υλικού που εισάγεται από τη χοάνη τροφοδοσίας σε κάθε περιστροφή του κοχλίας.



Σχήμα 4.6: Τυπικός κοχλίας με επιπλέον έλικα στη ζώνη τροφοδοσίας

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα στη γεωμετρία της διπλής έλικας είναι ότι εξισορροπούνται καλύτερα οι δυνάμεις που ασκούνται στον κοχλίας, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η πιθανότητα εκτροπής του κοχλίας. Από την άλλη μεριά όμως η επιπλέον έλικα μειώνει την εγκάρσια επιφάνεια της αύλακας ενώ αυξάνει την επιφάνεια επαφής μεταξύ της κλίνης των στερεών σωματιδίων του

πολυμερούς και του κοιλία. Σε πολλές περιπτώσεις παρατηρείται διαφοροποίηση στο βήμα της έλικας γεγονός που δίνει τη δυνατότητα να χρησιμοποιείται για κάθε ζώνη η βέλτιστη γωνία ελίκωσης του κοιλία. Η συνεχής μείωση στο βήμα του κοιλία επιφέρει εγκάρσια συμπίεση στο υλικό μέσα στην αύλακα .Πρέπει να αναφερθεί ότι ο κοιλίας μεταβλητού ελλατούμενου βήματος δεν αποτελεί κοιλία υψηλών αποδόσεων [56].

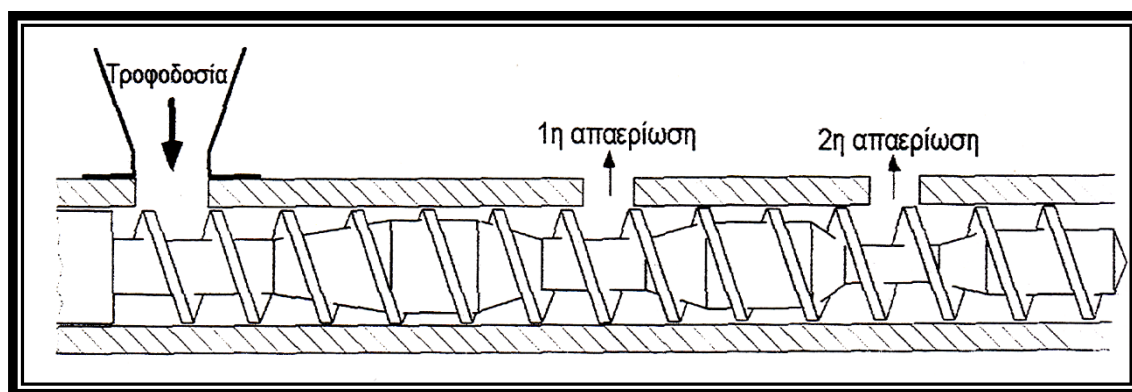
B. ΑΠΑΕΡΙΟΥΜΕΝΟΣ ΚΟΧΛΙΑΣ

Ο απαεριούμενος κοιλίας είναι μια διάταξη που επιτρέπει τη συνεχή απαερίωση του τήγματος πριν την εξώθησή του στη μήτρα. Η απαερίωση είναι πολύ σημαντική ιδιαίτερα στις περιπτώσεις των υγροσκοπικών πολυμερών καθώς και στις ακόλουθες εφαρμογές:

- Απομάκρυνση oligομερών και μονομερών κατά την παραγωγή πολυμερών (PS, HOPE κ.α.)
- Απομάκρυνση παραπροϊόντων αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης (νερό, μεθανόλη) και oligομερών από πολυεστέρες και νάιλον
- Απομάκρυνση του αέρα από τα ενισχυμένα πολυμερή
- Απομάκρυνση από το μέσο διασποράς σε πολυμερισμούς διαλύματος, αιωρήματος και γαλακτώματος
- Απομάκρυνση πτητικών ουσιών κατά την ανάμιξη πολυμερών-πρόσθετων.

Ο απαεριούμενος κοιλίας αποτελείται από δύο βαθμίδες η οποίες χωρίζονται από την περιοχή απαερίωσης. Στην πρώτη βαθμίδα το πολυμερές παραλαμβάνεται από τη ζώνη τροφοδοσίας, τήκεται, συμπιέζεται και ομογενοποιείται. Στη συνέχεια το πολυμερές περνά από τη ζώνη αποσυμπίεσης όπου η πίεση μειώνεται στην ατμοσφαιρική. Η αποσυμπίεση επιτρέπει και την απομάκρυνση των πτητικών απαερίων μέσω μιας ειδικής εξόδου απαερίωσης

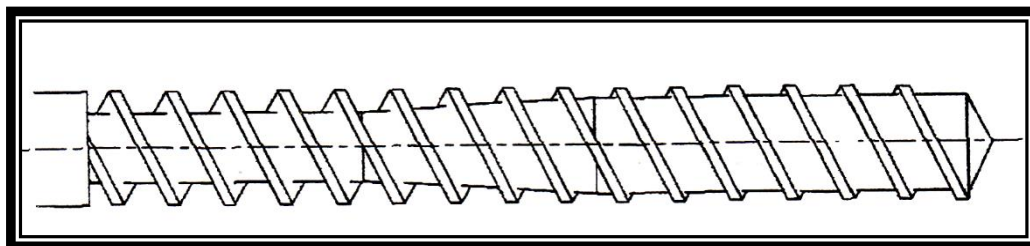
που υπάρχει στον κύλινδρο. Το απαεριωμένο τήγμα στη συνέχεια προωθείται προς τη δεύτερη βαθμίδα όπου υπάρχει δεύτερη ζώνη συμπίεσης και ακολουθεί δεύτερη ζώνη δοσιμετρίας όπου το τήγμα ομογενοποιείται και εξωθείται στη μήτρα εκβολής [57].



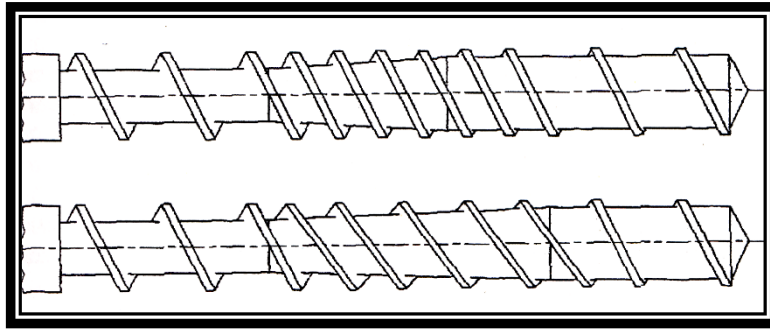
Σχήμα 4.7: Εκβολέας με πολλαπλές ζώνες απαερίωσης

Γ. ΚΟΧΛΙΕΣ ΠΟΛΛΑΠΛΗΣ ΕΛΙΚΑΣ

Υπάρχει πλειάδα γεωμετρικών κοχλίων πολλαπλής έλικας. Όταν η επιπρόσθετη έλικα είναι ίδια με την κύρια έλικα, η γεωμετρία αυτή αναφέρεται ως συμβατικός κοχλίας πολλαπλής έλικας (Σχήμα 4.8). Η γεωμετρία πολλαπλής έλικας έχει διαφορετική επίδραση στη μεταφορά των στερεών σωματιδίων και στη μεταφορά τήγματος του πολυμερούς. Με την προϋπόθεση ότι η γεωμετρία έλικας είναι αρκετά μεγάλη, η γεωμετρία αυτή βελτιώνει σημαντικά την απόδοση της διαδικασίας τήξης [56].



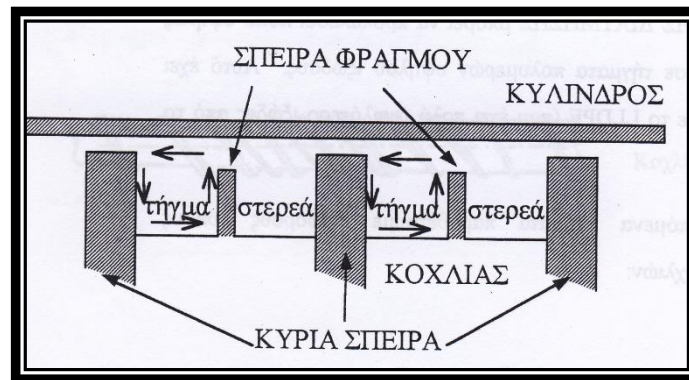
Σχήμα 4.8: Συμβατικός κοχλίας πολλαπλής έλικας



Σχήμα 4.9: Κοχλίες πολλαπλής έλικας για βελτιωμένη τήξη

Γ. ΚΟΧΛΙΕΣ ΦΡΑΓΜΟΥ

Στην περίπτωση της κατηγορία αυτής η κλίνη στερεών και το τήγμα χωρίζονται από τη σπείρα φραγμού.



Σχήμα 4.10: Κοχλίας Φραγμού

Οι πρώτοι κοχλίες φραγμού χρησιμοποιήθηκαν από την αμερικανική εταιρία UNIROYAL για καουτσούκ και από την ελβετική MAILLEFER για πλαστικά. Λειτουργούσαν με την αρχή της **συνεχούς μείωσης του πλάτους των στερεών**. Η λειτουργία αυτή οδηγεί σε **αυξημένη παροχή τήγματος** και **καλύτερη ποιότητα** αλλά επίσης και σε **προβλήματα ευστάθειας**. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες ευρεσιτεχνίες κοχλίων φραγμού όπως για παράδειγμα π κοχλία φραγμού HARTIG BARR όπου το πλάτος της κλίνης των στερεών παραμένει σταθερό, αλλά μειώνεται το βάθος της πριν την έξοδο ενώ αυξάνει το βάθος του καναλιού τήγματος [57].

4.3.2. ΚΥΛΙΝΔΡΟΣ ΤΟΥ ΕΚΒΟΛΕΑ (BARREL)

Η εσωτερική κυλινδρική επιφάνεια του σώματος ενός εκβολέα αποτελεί αφενός μια επιφάνεια για ανάπτυξη διάτμησης και αφετέρου για μετάδοση θερμότητας. Ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο (L/D) είναι μια σημαντική παράμετρος σχεδιασμού. Σαν μήκος θεωρείται το ενεργό, δηλαδή, η απόσταση από το χωνί τροφοδοσίας μέχρι το φίλτρο, ενώ σαν διάμετρος θεωρείται η εσωτερική διάμετρος του κυλίνδρου. Ο λόγος L/D είναι ενδεικτικός της διατιθέμενης επιφάνειας για εναλλαγή θερμότητας και ανάμειξης που πρέπει να υποστεί το πολυμερές. Οι συνηθισμένοι λόγοι L/D σε εκβολείς για θερμοπλαστικά υλικά κυμαίνονται από 16/1 μέχρι 24/1. Το σώμα ενός εκβολέα μπορεί να θερμαίνεται με ηλεκτρικές αντιστάσεις ή με επαγωγικό ρεύμα, είναι όμως δυνατό να θερμαίνεται και μέσω κελύφους που κυκλοφορεί λάδι ή άλλο θερμαντικό ρευστό. Η ηλεκτρική θέρμανση έχει το πλεονέκτημα της γρήγορης απόκρισης, του θερμοκρασιακού ελέγχου κατά ζώνες και δεν συνεπάγεται περιορισμούς ως προς το ύψος της επιθυμητής θερμοκρασίας όπως συμβαίνει με το ρευστό. Επιπλέον τα ηλεκτρικά στοιχεία θέρμανσης μπορούν να κατασκευασθούν σε μεγάλη ποικιλία μεγεθών, σχημάτων και ηλεκτρικής ισχύος.

Οι εκβολείς που θερμαίνονται με ηλεκτρικά στοιχεία μπορούν να ψύχονται με κυκλοφορία αέρα ή νερού. Η απομάκρυνση θερμότητας είναι βασική απαίτηση, όταν υπάρχουν κίνδυνοι από την υπερθέρμανση της ρητίνης λόγω τριβών. Οι μηχανές με μεγαλύτερο μήκος έχουν και μεγαλύτερη επιφάνεια ανταλλαγής θερμότητας και προτιμώνται για πιο δύστηκτα πολυμερή. Στους περισσότερους κυλίνδρους ανοίγονται κάθετες οπές για θερμοστοιχεία (thermocouples) που ανιχνεύουν και ελέγχουν τη θερμοκρασία τους. Οι κύλινδροι σχεδιάζονται για ελάχιστη διαστολή στη μέγιστη πίεση λειτουργίας τους, η οποία είναι 5000psi (34,45MPa), και έχουν ελάχιστη πίεση θραύσης 10000psi (68,9MPa). Οι ακριανές φλάντζες μπορούν να προσαρμοστούν στον κύλινδρο με βίδες ή με shrink and wedge συνδέσμους σχεδιασμένους να παραλαμβάνουν την εσωτερική πίεση των κυλίνδρων. Οι κύλινδροι κατασκευάζονται από χοντρό κραματομένο χάλυβα. Είναι πλέον καθιερωμένο

ο κύλινδρος να επενδύεται με σκληρό κράμα με βάση το κοβάλτιο, για να τον κάνει ανθεκτικό στην τριβή και στις χημικές αντιδράσεις. Υπάρχουν μερικοί κύλινδροι που φτιάχνονται ακόμα από χάλυβα που μπορεί να σκληρυνθεί με νιτριδίωση (εναζώτωση). Οι νιτριδιωμένοι κύλινδροι έχουν μικρότερη διάρκεια ζωής από τους επιμεταλλωμένους. Μερικά υλικά είναι πολύ διαβρωτικά και απαιτούν κυλίνδρους από ειδικά κράματα όπως Hastelloy ή Z-nickel. Οι απαιτήσεις ακρίβειας του κυλίνδρου είναι ότι το ολικό σφάλμα ευθυγράμμισης μετά από όλες τις μηχανουργικές κατεργασίες πρέπει να είναι μικρότερο από το μισό της απόστασης κυλίνδρου-κοχλία. Αυτό κυμαίνεται από 0,002 για μηχανές 2 ιντσών (5,08 cm) έως 0,010 για μηχανές 6 ιντσών (15,24cm). Στις σύγχρονες μηχανές οι κύλινδροι είναι εξοπλισμένοι με έναν αεραγωγό για να εξαερίζεται το πολυμερές. Ο αεραγωγός μπορεί να ταπώνεται όταν ο εξαερισμός δεν είναι απαραίτητος.

4.3.2.1. ΖΩΝΗ ΚΥΛΙΝΔΡΟΥ ΜΕ ΑΥΛΑΚΩΣΕΙΣ

Όπως αναφέρθηκε η μεταφορά των στερεών σωματιδίων μπορεί να βελτιωθεί με την αύξηση της τραχύτητας της εσωτερικής επιφάνειας του κυλίνδρου. Η απαίτηση για μεγάλο συντελεστή τριβής οδήγησε στη δημιουργία αυλακώσεων, με κατάλληλη μηχανουργική κατεργασία στα τοιχώματα του κυλίνδρου. Διαπιστώθηκε δε ότι η δημιουργία αυλακώσεων στα τοιχώματα του κυλίνδρου:

- Βελτιώνει την ογκομετρική παροχή εξόδου του εκβολέα
- Βελτιώνει τη σταθερότητα της διεργασίας εκβολής
- Μειώνει την ευαισθησία της ογκομετρικής παροχής στις μεταβολές της πίεσης
- Συνδράμει στην επεξεργασία πολυμερών πολύ υψηλού μοριακού βάρους

Το μήκος του κυλίνδρου που φέρει αυλακώσεις εκτείνεται από 3D–5D από την είσοδο της τροφοδοσίας. Το βάθος των αυλακώσεων μειώνεται

γραμμικά και μηδενίζεται στο τέλος της ζώνης. Για να αποφευχθεί η απότομη ανάπτυξη θερμότητας λόγω τριβής στη ζώνη αυτή είναι απαραίτητο να υπάρχει στην επιφάνεια του κυλίνδρου σύστημα ψύξης. Τέλος, στα μειονεκτήματα της χρήσης κυλίνδρων με αυλακώσεις συγκαταλέγονται η ανάπτυξη υψηλών τάσεων και φθοράς λόγω τριβής όπως επίσης και η συσσώρευση υλικού στις αυλακώσεις [56].

4.3.3. ΚΙΝΗΤΗΡΑΣ (MOTOR)

Ένας εκβολέας πρέπει να περιλαμβάνει έναν κινητήρα ρυθμιζόμενης ταχύτητας περιστροφής, εφ' όσον απαιτείται λειτουργία με διαφορετικούς ρυθμούς παραγωγής και πολυμερή διαφόρων χαρακτηριστικών επεξεργασίας. Για την ρύθμιση της ταχύτητας εφαρμόζονται τόσο μηχανικά όσο και ηλεκτρικά συστήματα.

- Μηχανικά: Για μηχανική ρύθμιση μπορούν να χρησιμοποιηθούν συστήματα τροχαλίας-ιμάντα. Η μηχανική ρύθμιση εφαρμόζεται σε εκβολείς που απαιτούν ισχύ κινητήρα άνω των 25HP.
- Ηλεκτρικά: υπάρχουν δύο τρόποι ηλεκτρικής ρύθμισης της ταχύτητας. Ο ένας εφαρμόζει κινητήρα συνεχούς ρεύματος μεταβλητής ταχύτητας και ο άλλος κινητήρα εναλλασσόμενου σε συνδυασμό με μια μαγνητική αρπάγη.

Και οι δύο παραπάνω τρόποι δίνουν ακρίβεια στη ρύθμιση για μεγαλύτερο εύρος ταχυτήτων απ' ό τι οι μηχανικά ρυθμιζόμενοι κινητήρες.

4.3.4. ΚΙΒΩΤΙΟ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ (GEAR BOX)

Τα κιβώτια ταχυτήτων που χρησιμοποιούνται στους μονοκόχλιους εκβολείς είναι εδώ και πολλά χρόνια, σχεδόν αποκλειστικά, μονάδες άμεσης μετάδοσης (direct-drive units) παρά μειωτήρες ατέρμονα κοχλία (wormgear reducers). Τα γρανάζια έχουν είτε ελικοειδή οδόντωση, είτε τύπου ψαροκόκαλου (herringbone type) για ελάχιστη φθορά κατά τη μέγιστη μεταφορά ροπής. Τα κιβώτια ταχυτήτων είναι σταθερά ρυθμισμένα καθώς οι εκβολείς λειτουργούν γενικά για βδομάδες χωρίς διακοπή. Οι σχέσεις

μετάδοσης των κιβωτίων κυμαίνονται από 6:1 έως 12:1 ανάλογα και με τη βασική ταχύτητα του κινητήρα και τις απαιτήσεις ροπής για το κατεργαζόμενο πολυμερές. Τυπικές κλίμακες ταχύτητας του κοχλία είναι 2-35rpm, 10-90 rpm, 15-150 rpm, ενώ υπάρχουν και άλλες για ειδικές περιπτώσεις. Μηχανές που είναι σχεδιασμένες για να λειτουργούν με ποικιλία πολυμερών έχουν εναλλάξιμα κιβώτια ταχυτήτων όπως αυτό που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Αλλάζοντας θέση ή αντικαθιστώντας τα γρανάζια, η σχέση μετάδοσης μπορεί να αλλάξει από μια τιμή που παρέχει υψηλές ταχύτητα και μέτρια ροπή σε μια που δίνει χαμηλές ταχύτητες και υψηλή ροπή. Είναι πάντα ευνοϊκότερο να χρησιμοποιείται το κιβώτιο ταχυτήτων στην κλίμακα όπου ο κινητήρας λειτουργεί σε υψηλότερες ταχύτητες, τόσο για καλύτερο έλεγχο, όσο και για πιο αποδοτική λειτουργία του κινητήρα.

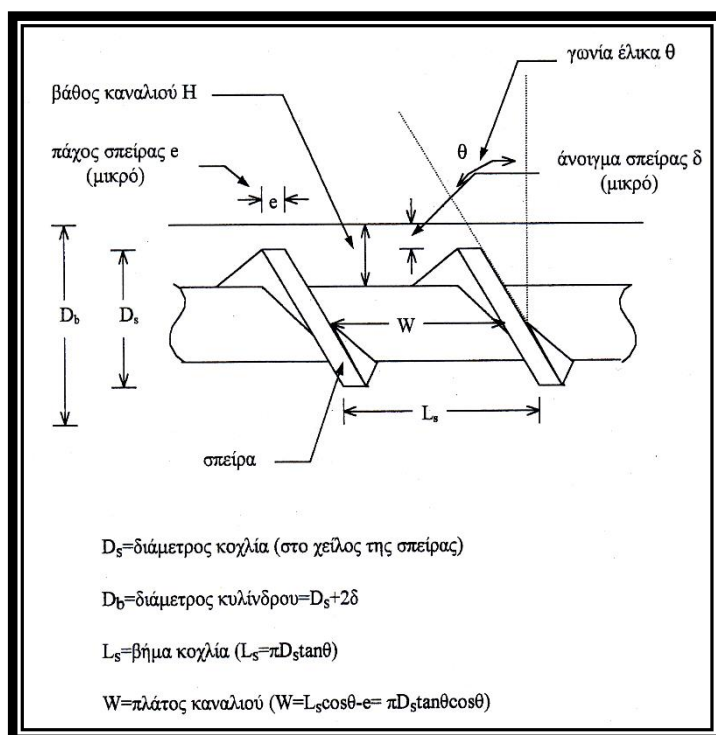
4.3.5. ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΛΕΓΧΟΥ (CONTROL CABINET)

Τα όργανα ελέγχου για τον κινητήρα και για τη θερμοκρασία του κυλίνδρου είναι τοποθετημένα σε μια καμπίνα (control cabinet). Μερικές φορές η καμπίνα είναι ανεξάρτητη μονάδα τοποθετημένη κοντά στον εκβολέα, αλλά τελευταία συνηθίζεται να προσαρμόζεται στην ίδια βάση με τον εκβολέα. Τα χειριστήρια ελέγχου της θερμοκρασίας μπορούν να επιλεγθούν ανάμεσα σε διάφορους τύπους ανάλογα με τις ανάγκες της μηχανής και τον βαθμό πολυπλοκότητας της εγκατάστασης παραγωγής.

4.4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΡΟΗΣ ΣΕ ΜΟΝΟΚΟΧΛΙΟ ΕΚΒΟΛΕΑ

Στην κλασική μηχανική των ρευστών, οι επονομαζόμενες στροφοδυναμικές (φυγόκεντρες) αντλίες δημιουργούν πίεση μετατρέποντας την κινητική ενέργεια του περιστρεφόμενου τροφείου. Οι αντλίες αυτές δεν λειτουργούν με ρευστά υψηλού ιξώδους όπως τα τήγματα πολυμερών. Η αρχή του Bernoulli δεν ισχύει για ρευστά υψηλού ιξώδους επειδή η κινητική ενέργεια είναι αμελητέα. Σε ροή τηγμάτων πολυμερών έχουμε ισορροπία δυνάμεων πίεσης και ιξωδών τάσεων. Θα προσπαθήσουμε λοιπόν να παράγουμε πίεση από

τάσεις. Το ρευστό σε οπισθέλκουσα ροή σύρεται από την κινούμενη πλάκα και αν το ένα άκρο είναι μερικά κλειστό τότε κάποια ποσότητα ρευστού θα συνεχίσει να κινείται οπότε θα έχουμε παραγωγή πίεσης. Παραγωγή πίεσης μας παραπέμπει σε αντλία όπου η πλάκα άπειρου πλάτους θεωρητικά αποτελεί τον κυλινδρικό αγωγό και το «ρηχό» κανάλι με τον ελιγμό και την στροφή του παίζει το ρόλο του κοχλία, οπότε έχουμε εκβολέα τήγματος τύπου κοχλία.



Σχήμα 4.11: Χαρακτηριστικές διαστάσεις κοχλία

4.4.1. ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΚΟΧΛΙΑ

- D_s = διάμετρος κοχλία
- D_d = διάμετρος κυλίνδρου
- L_s = βήμα κοχλία ($L_s = \pi D_s \tan \varphi$)
- w = πλάτος καναλιού ($W = L_s \cos \varphi - e = \pi D_s \tan \varphi \cos \varphi$)

Συχνά ισχύει $D_s = L_s$ οπότε πρόκειται για τον επονομαζόμενο κοχλία τετραγωνικού βήματος. Τότε $\varphi = 17,65^\circ$ ($\tan\varphi = 1/\pi$). Έστω αμελητέο άνοιγμα σπείρας δ οπότε

$$D_b = D_s = D \quad (4.3)$$

Έστω επίσης ότι ο κοχλίας είναι στατικός και ο κύλινδρος περιστρέφεται με ταχύτητα:

$$V_b = \pi \cdot D \cdot N \quad (4.4).$$

όπου N η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του κοχλία (σε rpm) και Z η κάτω κατεύθυνση του καναλιού. Η συνιστώσα της ταχύτητας στην κάτω κατεύθυνση του καναλιού θα δίνεται από τη σχέση :

$$V_{bz} = V_b \cdot \cos\varphi = \pi \cdot D \cdot N \cdot \cos\varphi \quad (4.5)$$

Η απόσταση z σχετίζεται με την αξονική L από τη σχέση

$$z = L/\sin\varphi \quad (4.6)$$

Για το βήμα t του κοχλία ισχύει:

$$t = \pi D \tan\varphi \quad (4.7)$$

Το πλάτος της αύλακος δηλαδή η κάθετη απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών ελικώσεων δίνεται από τη σχέση :

$$W = t \cos\varphi - e = t \cos\varphi \quad (4.8)$$

Και με αντικατάσταση από την εξίσωση (4.6) έχουμε

$$W = t \cos\varphi - e = t \cos\varphi = \pi D \sin\varphi - e = \pi D \sin\varphi \quad (4.9) \text{ ενώ ισχύει } z = \frac{L}{\sin\varphi} \quad (4.10)$$

Η ροή λόγω οπισθέλκουσας ισούται με :

$$Q_d = \frac{1}{2} V_z HW \quad (4.11)$$

και η ροή λόγω πίεσης ισούται με

$$Q_p = \frac{H^3 W \Delta P}{12 \mu L} \sin \phi \quad (4.12)$$

όποτε η απλουστευμένη έκφραση για τη ροή του εκβολέα είναι η ακόλουθη:

$$Q = \frac{1}{2} \pi^2 D^2 H N \sin \phi \cos \phi - \frac{\pi D H^3}{12 \mu} \sin^2 \phi \frac{\Delta P}{L} \quad (4.13)$$

όπου ΔP η διαφορά πίεσης που αναπτύσσεται στη ζώνη δοσιμετρίας. Στην τελευταία εξίσωση δεν λαμβάνεται υπόψιν το πλάτος του πέλματος της έλικας e το οποίο θεωρείται πολύ μικρό σε σχέση με το πλάτος της αύλακος [57].

Εάν το άνοιγμα δ μεταξύ σπείρας του κοχλίου και του κυλίνδρου δεν είναι αμελητέο, πρέπει να αφαιρέσουμε το ποσό της **παροχής διαφυγής** (leakage flow) που εύκολα αποδεικνύεται ότι είναι:

$$Q_L = \frac{\pi D^2 \delta^3}{12 \mu e} \tan \theta \frac{\Delta P}{L} \quad (4.14)$$

Επομένως η εξίσωση παροχής γράφεται τελικά:

$$Q = \frac{1}{2} \pi^2 D^2 H N \sin \theta \cos \theta - \frac{\pi D H^3}{12 \mu} \sin^2 \theta \frac{\Delta P}{L} - \frac{\pi D \delta^3}{12 \mu e} \tan \theta \frac{\Delta P}{L} \quad (4.15)$$

Φυσικά τα πολυμερικά τήγματα είναι ρευστά διατμητικής λέπτυνσης, επομένως πρέπει να χρησιμοποιήσουμε κάποιο ισοδύναμο νευτωνικό ιξώδες για την εκτέλεση των υπολογισμών. Στην πράξη όμως μετά τον εκβολέα ακολουθεί

η μήτρα μορφοποίησης. Άρα η εκροή από τον εκβολέα είναι εισροή για τη μήτρα.

Δηλαδή

$$Q_{\text{εκβολέα}} = Q_{\text{μήτρας}} \quad (4.16)$$

Σε μήτρα κυκλικής διατομής ακτίνας R και μήκους L_d για νευτωνικό ρευστό και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, η ογκομετρική παροχή και η πτώση πίεσης δίνονται από την εξίσωση Haagen-Poiseulle:

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\mu L_d} \quad (4.17)$$

Στην περίπτωση μήτρας με μορφή σχισμής η ογκομετρική παροχή δίνεται από την σχέση

$$Q = \frac{wh^3 \Delta P}{8\mu L_d} \quad (4.18)$$

όπου w το πλάτος και h το άνοιγμα της μήτρας. Η σχισμή μπορεί να είναι ευθεία (παραγωγή επίπεδων φύλλων) ή κυκλική (παραγωγή σωλήνων). Στην τελευταία περίπτωση αντί για το πλάτος της μήτρας w , χρησιμοποιείται μια μέση περιφέρεια [56-59].

Β' ΜΕΡΟΣ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η παρασκευή των δοκιμίων πολυαιθυλενικής μήτρας, οι μηχανικές δοκιμές και ο μικροσκοπικός έλεγχος πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Κατεργασιών των Υλικών, της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ).

5.1. ΔΙΕΛΑΣΗ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

5.1.1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Για τη διέλαση των δοκιμίων πολυαιθυλενικής μήτρας χρησιμοποιήθηκε ο extruder του εργαστηρίου Κατεργασιών των Υλικών του ΕΜΠ, που παρουσιάζεται στην *Εικόνα 5.1*. Επιμέρους τμήματα του extruder παρουσιάζονται στην *Εικόνα 5.2* (θάλαμος θέρμανσης και μεταφοράς του πολυαιθυλενίου) και στην *Εικόνα 5.3* (μήτρα διέλασης).



Εικόνα 5.1. Extruder του εργαστηρίου Κατεργασιών των Υλικών, που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δοκιμίων.



Εικόνα 5.2. Τμήμα του extruder στο οποίο υπάρχουν οι αντιστάσεις θέρμανσης και ο άξονας/κοχλίας μεταφοράς του πολυαιθυλενίου.



Εικόνα 5.3. Μήτρα διέλασης του extruder που χρησιμοποιήθηκε.

Το πολυαιθυλένιο (PE) χρησιμοποιήθηκε σε μορφή κόκκων, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 5.4*. Όπως μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί από την ίδια εικόνα, οι κόκκοι του πολυαιθυλενίου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε σχήμα «φακής» (ελλειψοειδούς διατομής) και η μέγιστη διάμετρός τους ήταν της τάξης των 3-4 mm.

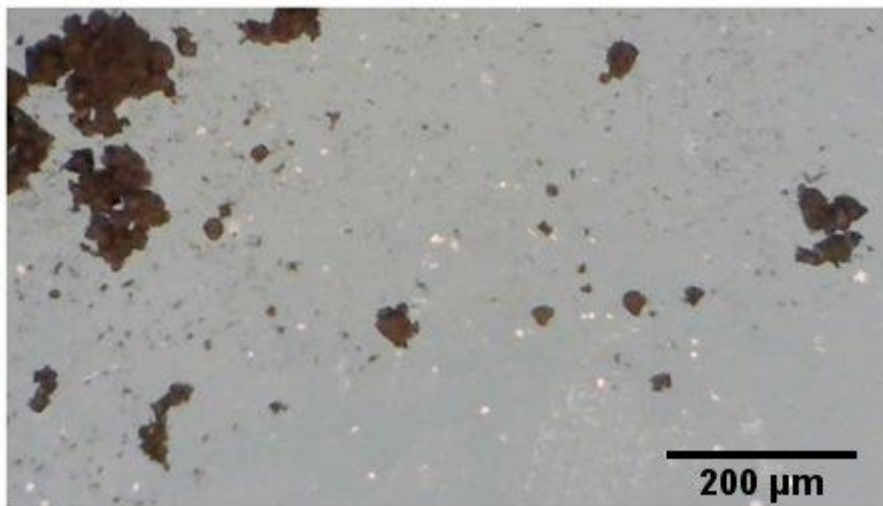


Εικόνα 5.4. Πολυαιθυλένιο σε μορφή κόκκων.

Σαν ενισχυτικό υλικό της πολυαιθυλενικής μήτρας, χρησιμοποιήθηκαν νανοδομές γραφενίου (graphene nanoplatelets – GNPs) της Alfa Aesar., όπως φαίνεται στην *Εικόνα 5.5*, δηλαδή submicron particles με S.A. 500 m²/g (surface area). Στην *Εικόνα 5.6* παρουσιάζεται μία μικροσκοπική απεικόνιση των GNPs αμέσως μετά την αποσυσκευασία τους και πριν υποστούν οποιαδήποτε προετοιμασία για τη διευκόλυνση της ένταξής τους στην πολυαιθυλενική μήτρα. Είναι ευδιάκριτος ο σχηματισμός συσσωματωμάτων (aggregates) που αποτελούν σημεία συγκέντρωσης τάσεων όταν ενταχθούν σε μήτρα σύνθετων υλικών στην παρούσα μορφή τους.



Εικόνα 5.5. Συσκευασία των graphene nanoplatelets που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικόνα 5.6. Μικροσκοπική απεικόνιση των νανοδομών γραφενίου (GNPs) που χρησιμοποιήθηκαν, κατά την αποσυσκευασία τους και πριν υποστούν οποιαδήποτε προετοιμασία.

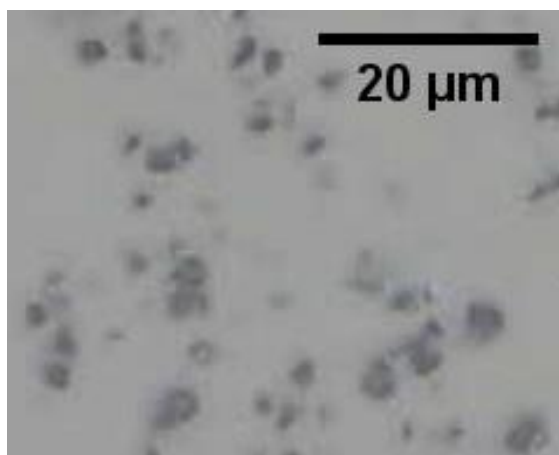
Για τον ακριβή προσδιορισμό των κατά βάρος περιεκτικοτήτων, τόσο της πολυαιθυλενικής μήτρας, όσο και των νανοδομών ενίσχυσης, χρησιμοποιήθηκε ζυγός ακριβείας, που παρουσιάζεται στην *Εικόνα 5.7*.



Εικόνα 5.7. Ζυγός ακριβείας που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των σύνθετων υλικών (GNPs/PE).

Λόγω της αρχικής μορφής των GNPs (μεγάλα συσσωματώματα), ήταν απαραίτητη μία αρχική επεξεργασία τους, ώστε να αποδεσμευθούν οι νανοδομές ως μονάδες. Εκτός από μηχανικό τρόπο λύσης των δεσμών των συσσωματωμάτων, υπάρχει και η μέθοδος διέγερσης με υπερήχους (sonication). Είναι όμως γνωστό, ότι η τελευταία αυτή μέθοδος (sonication) δημιουργεί μία κυματοειδή επιφάνεια στα GNPs, τροποποιώντας έτσι τις ιδιότητές τους. Προκειμένου, λοιπόν, να ελεγχθεί η επίδραση των GNPs (χωρίς τροποποιημένες ιδιότητες) σε πολυαιθυλενική μήτρα, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί μηχανικός τρόπος ανάδευσης. Έτσι, ζυγισμένες ποσότητες GNPs τοποθετήθηκαν σε

κλειστά γυάλινα σκεύη και αναμίχθηκαν με ταχύτητα 2000 rpm για διάρκεια 2 h (2 ώρες). Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στην *Εικόνα 5.8*, όπου μπορούν να παρατηρηθούν οι αποδεσμευμένες νανοδομές στο in-plane επίπεδό τους.



Εικόνα 5.8. Μικροσκοπική άποψη Graphene Nanoplatelets (GNPs) μετά από μηχανική ανάδευση (2000 rpm - 2 h).

Για την προετοιμασία της πρώτης ύλης του σύνθετου υλικού, ήταν απαραίτητη η ανάμιξη των (αποδεσμευμένων πια από συσσωματώματα) GNPs με τους κόκκους πολυαιθυλενίου. Λόγω της αδράνειας που παρουσιάζει ο γραφίτης (και ειδικότερα οι 2D δομές του, όπως το γραφένιο) σε επαφή με γυάλινες επιφάνειες, σε συνδυασμό με την τάση του να προσκολλάται σε πολυμερικά υλικά, επιλέχθηκε η ανάμιξη να πραγματοποιηθεί σε γυάλινο σκεύος, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 5.9*. Στο στάδιο αυτό, η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε αργά (με το χέρι) και με γυάλινο σωλήνα, χωρίς τη χρήση εργαστηριακού αναδευτήρα, ώστε να μην αποκολλώνται τα GNPs από τους κόκκους πολυαιθυλενίου.



Εικόνα 5.9. Γυάλινο σκεύος ανάμιξης GNPs και PE, επάνω στο ζυγό ακριβείας.

Στη συνέχεια, το αναμεμιγμένο μίγμα τροφοδοτήθηκε στον extruder σαν πρώτη ύλη και παράχθηκαν ράβδοι κοκκώδους νανο-σύνθετου υλικού (particulate nanocomposite).

5.1.2. ΜΕΤΡΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ (ΜΑΠ)

Λόγω της επικινδυνότητας του γραφενίου (προκαλεί αναπνευστικά προβλήματα σε περίπτωση εισπνοής, προβλήματα όρασης σε επαφή με τα μάτια, κτλ) χρησιμοποιήθηκαν τα Μέσα Ατομικής Προστασίας (ΜΑΠ) που ορίζονται από τις προδιαγραφές του δελτίου ασφαλείας του υλικού (παρέχεται από τον κατασκευαστή). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μάσκα μισού προσώπου με φίλτρο τύπου FFP3 για δέσμευση νανο-σωματιδίων, γυαλιά προστασίας, χιτώνιο με μακριά μανίκια για να αποφευχθεί η επαφή των νανοδομών με το δέρμα και τα ρούχα και γάντια νιτριλίου μη διαπερατά από νανο-σωματίδια. Τα ΜΑΠ που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζονται συνολικά στην *Εικόνα 5.10*.



Εικόνα 5.10. Μέσα Ατομικής Προστασίας (ΜΑΠ) που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια παρασκευής του νανο-σύνθετου υλικού (GNPs/PE). (α) μάσκα μισού προσώπου για προστασία αναπνοής με φίλτρα τύπου FFP3 και προστατευτικά γυαλιά, (β) γάντια νιτριλίου, μη διαπερατά από νανο-σωματίδια και (γ) χιτώνιο.

5.1.3. ΔΟΚΙΜΙΑ

Με τον τρόπο που περιεγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους, παρασκευάστηκαν δοκίμια, τόσο χωρίς προσθήκη GNPs, όσο και με περιεκτικότητες 1%, 2% και 3% w.t GNPs. Τα δοκίμια κόπηκαν στις τελικές τους διαστάσεις με χειροκίνητο διατμητικό κόφτη (Εικόνα 5.11) και δισκοτόμο Struers Discotom-2 (Εικόνα 5.12) συνδυασμένο με κοπτικό τροχό 40A25.



Εικόνα 5.11. Χειροκίνητος διατμητικός κόφτης.



Εικόνα 5.12. Δισκοτόμος Struers Discotom-2.

Τα δοκίμια που προορίζονταν για δοκιμές εφελκυσμού, συμπίεστηκαν ελαφρά αμέσως μετά τη διέλαση ώστε να πάρουν τη μορφή που παρουσιάζεται στην *Εικόνα 5.13*, δηλαδή, να επιτευχθεί τελικό πάχος 5 ± 0.1 mm..



Εικόνα 5.13. Ελαφρώς συμπίεσμένο υλικό μετά τη διέλαση για δημιουργία δοκιμών εφελκυσμού: αριστερά χωρίς προσθήκη GNPs και δεξιά με προσθήκη 1% w.t. GNPs.



Εικόνα 5.14: (αριστερά) Δοκίμια χωρίς προσθήκη GNPs, πριν την κοπή με βάση τις πρότυπες διαστάσεις. (δεξιά) Δοκίμια με προσθήκη 1% w.t. GNPs, πριν την κοπή στις πρότυπες διαστάσεις

Στη συνέχεια κόπηκαν σε μήκος 110 mm και πλάτος 25.4 mm. Έτσι ετοιμάστηκαν 5 δοκίμια από κάθε περιεκτικότητα, ώστε να ακολουθείται η

επαναληψιμότητα που απαιτείται από τα διεθνή πρότυπα για μηχανικές δοκιμές πολυμερικών υλικών, τελικών διαστάσεων **110 × 25.4 × 5±0,1 mm**, όπως φαίνεται στις παρακάτω εικόνες:



Εικόνα 5.15: (αριστερά) Δοκίμιο με προσθήκη 1% GNPs, στις πρότυπες διαστάσεις για εφελκυσμό. (δεξιά) Δοκίμιο χωρίς προσθήκη GNPs, στις πρότυπες διαστάσεις για εφελκυσμό

Για τις δοκιμές κάμψης ακολουθήθηκε το διεθνές πρότυπο **ASTM D790**, το οποίο περιγράφει την πρότυπη μέθοδο δοκιμών για εύρεση καμπτικών ιδιοτήτων ενισχυμένων και μη-ενισχυμένων πλαστικών και ηλεκτρικών μονωτών.

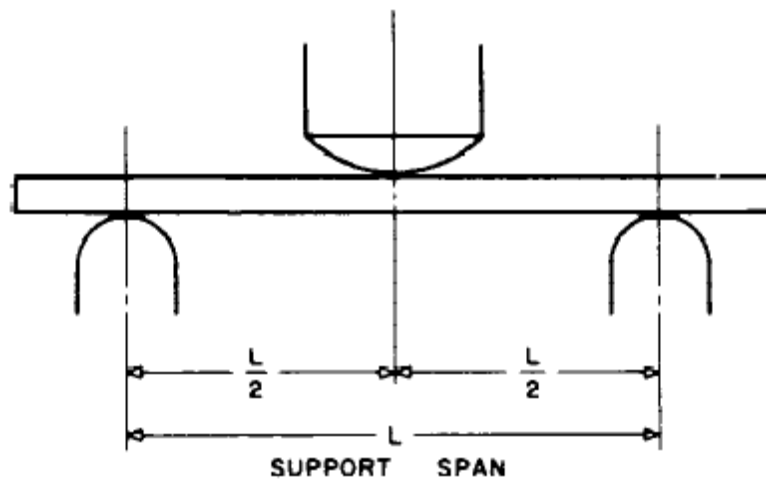
Το εν λόγω πρότυπο χρησιμοποιεί τη μέθοδο κάμψης τριών σημείων (3-point bending), διάταξη που σχηματικά περιγράφεται στην *Εικόνα 5.18*. Τα δοκίμια κόπηκαν σε τελικό **πάχος 3.2 mm** και **πλάτος 12.7 mm**. Για τις διαστάσεις αυτές και τον τύπο του υλικού που αφορά την παρούσα διπλωματική εργασία, το συγκεκριμένο πρότυπο ορίζει ότι πρέπει να χρησιμοποιηθεί **span-to-depth ratio** (λόγος απόστασης μεταξύ των στηρίξεων - πάχους) τουλάχιστον 32:1, με συνιστάμενο όμως **40:1**. Επιλέχθηκε λοιπόν λόγος 40:1, από τον οποίο προκύπτει απόσταση **span 128 mm**. Το πρότυπο επίσης ορίζει περιοχές του δοκιμίου εκτός των ορίων του ενεργού μήκους κάμψης (δεξιά και αριστερά από τα σημεία στήριξης) τουλάχιστον 10% της συνολικής απόστασης μεταξύ των σημείων στήριξης σε κάθε πλευρά. Η απόσταση αυτή δεν μπορεί να είναι, σύμφωνα πάντα με το πρότυπο, μικρότερη από 6.4 mm σε κάθε πλευρά. Έτσι, υπολογίστηκε επιπλέον μήκος 12.7 mm σε κάθε πλευρά. Το **τελικό μήκος** δηλαδή του δοκιμίου προέκυψε **153.6 mm**. Οι τελικές διαστάσεις του δοκιμίου ήταν **153.6 × 12.7 × 3.2 mm** (εικόνες 5.18 και 5.19) και η απόσταση μεταξύ των στηρίξεων (**span support**) **128 mm**(εικόνα 5.20).



Εικόνα 5.16: Δοκίμο χωρίς προσθήκη GNPs, στις πρότυπες διαστάσεις για κάμψη



Εικόνα 5.17: Δοκίμο με προσθήκη 1% GNPs, στις πρότυπες διαστάσεις για κάμψη



Εικόνα 5.18. Σχηματική απεικόνιση δοκιμής 3-point bending κατά το διεθνές πρότυπο ASTM D790 [...].

5.1.4. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

5.1.4.1. ΚΑΜΨΗ ΤΡΙΩΝ ΣΗΜΕΙΩΝ (3-POINT BENDING)

Για τις δοκιμές κάμψης τριών σημείων, η ταχύτητα που ορίζεται από το πρότυπο ASTM D790 για δοκίμια των προαναφερθέντων διαστάσεων δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$R = \frac{ZL^2}{6d}$$

όπου:

R: η ταχύτητα της δοκιμής (ταχύτητα της κινούμενης κεφαλής – rate of crosshead motion) σε mm/min.

L: το support span σε mm.

d: το πάχος σε mm.

Z: το rate of straining σε mm/mm/min. Ορίζεται από το πρότυπο ίσο με 0.01.

Από τον παραπάνω τύπο, η ταχύτητα της δοκιμής κάμψης τριών σημείων (η ταχύτητα της κινούμενης κεφαλής) επιλέχθηκε **9 mm/min**, που αποτελεί τη στρογγυλοποίηση της υπολογισθείσας ταχύτητας 8.533 mm/min.

Σε δοκιμή κάμψης τριών σημείων υποβλήθηκαν **5 δοκίμια από κάθε περιεκτικότητα** και 5 δοκίμια χωρίς προσθήκη GNPs, σύμφωνα με το πρότυπο που ακολουθήθηκε (ASTM D790).

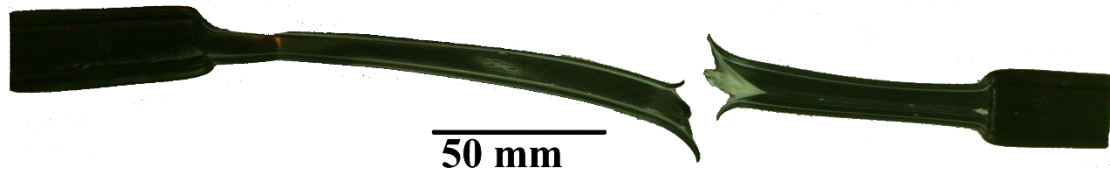
5.1.4.2. ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ

Η ταχύτητα και ο αριθμός δοκιμίων στις δοκιμές εφελκυσμού επιλέχθηκαν σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο **ASTM D638**.

Το εν λόγω πρότυπο ορίζει για την κατηγορία υλικών στην οποία ανήκει το υλικό μήτρας της παρούσας διπλωματικής **αριθμό δοκιμίων** ίσο με **5**. Έτσι, 5 δοκίμια από κάθε περιεκτικότητα (1%, 2%, 3%) w.t. GNPs και 5 δοκίμια χωρίς προσθήκη GNPs υποβλήθηκαν σε δοκιμή εφελκυσμού.



Εικόνα 5.19: Δοκίμιο χωρίς προσθήκη GNPs, μετά από εφελκυσμό



Εικόνα 5.20: Δοκίμιο με προσθήκη 1% W.t. GNPs, μετά από εφελκυσμό



Εικόνα 5.21: Δοκίμιο με προσθήκη 1% W.t. GNPs, μετά από εφελκυσμό



Εικόνα 5.22: Δοκίμιο με προσθήκη 1% W.t. GNPs, μετά από εφελκυσμό



Εικόνα 5.23: Δοκίμιο με προσθήκη 2% W.t. GNPs, μετά από εφελκυσμό



Εικόνα 5.24: Δοκίμιο με προσθήκη 3% W.t. GNPs, μετά από εφελκυσμό

Η ταχύτητα της κινούμενης κεφαλής (**ταχύτητα δοκιμής**) επιλέχθηκε **50 mm/min**, όπως ορίζεται στον Πίνακα 1 του εν λόγω προτύπου, για υλικά Τύπου I, II και III (κατηγορίες στις οποίες εντάσσεται το υλικό της παρούσας διπλωματικής).

5.1.5. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

Για την προετοιμασία των δοκιμίων για έλεγχο σε οπτικό μικροσκόπιο, χρησιμοποιήθηκε περιστρεφόμενος λειαντικός δίσκος Struers, βλ. *Εικόνα 5.25*. Όλα τα δοκίμια που εξετάστηκαν σε οπτικό μικροσκόπιο λειάνθηκαν με χρήση λειαντικών χαρτιών από καρβίδιο πυριτίου (Silicon Carbide) με προοδευτικά αυξανόμενο grid (μειούμενο βαθμό τραχύτητας): 800, 1000, 1200, 2400 και 4000.



Εικόνα 5.25. Περιστρεφόμενος λειαντικός δίσκος Struers.

Για το μικροσκοπικό έλεγχο των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε οπτικό μικροσκόπιο LEICA DMR, που παρουσιάζεται στην *Εικόνα 5.26*. Δοκίμια από κάθε περιεκτικότητα εξετάστηκαν με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου, ώστε να ελεγχθεί τόσο η διασπορά του γραφενίου στην πολυμερική μήτρα, όσο και η ποιότητα ένταξής του σε κάθε περίπτωση.



Εικόνα 5.26. Οπτικό μικροσκόπιο LEICA DMR.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ

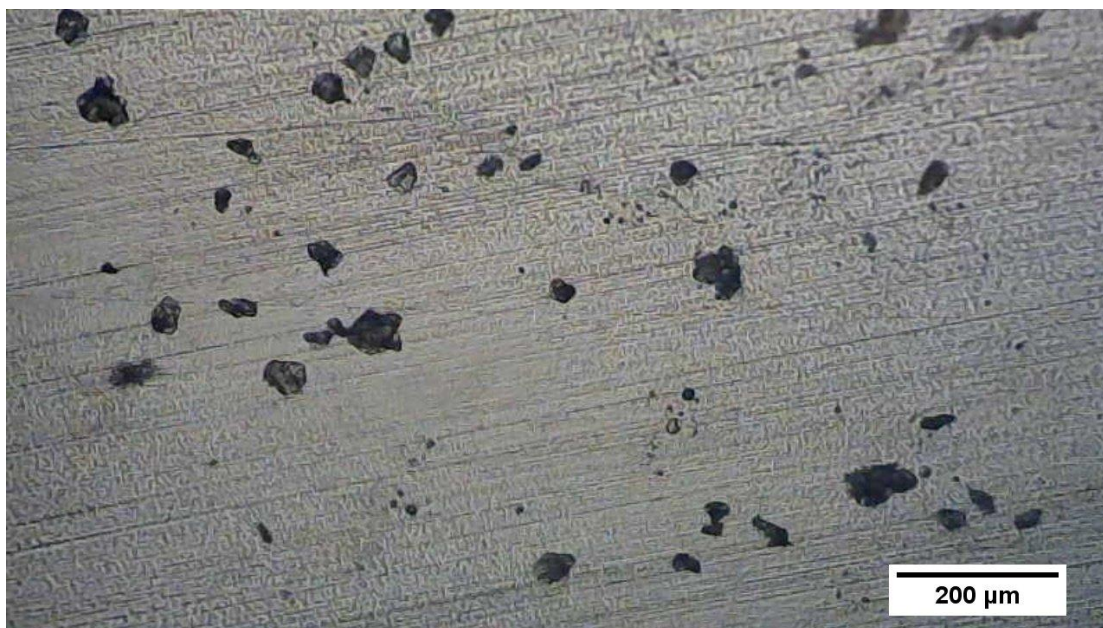
Κύριος στόχος του μικροσκοπικού ελέγχου των νανο-σύνθετων που δημιουργήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν ο έλεγχος της διασποράς που επιτεύχθηκε με το μηχανικό τρόπο διάλυσης των δεσμών των συσσωματωμάτων γραφενίου (2000 rpm – 2 h) που χρησιμοποιήθηκε και την εν συνεχεία δημιουργία του μίγματος με ελαφρά ανάμιξη GNPs και πολυαιθυλενίου με το χέρι.

Παρατηρήθηκε ότι, σε κάθε περίπτωση, η διασπορά των νανοδομών γραφενίου μέσα στην πολυαιθυλενική μήτρα ήταν πολύ ικανοποιητική και χωρίς ιδιαίτερες ατέλειες. Στην *Εικόνα 6.1* παρουσιάζεται η διασπορά του γραφενίου στην περίπτωση προσθήκης 1% w.t. GNPs.

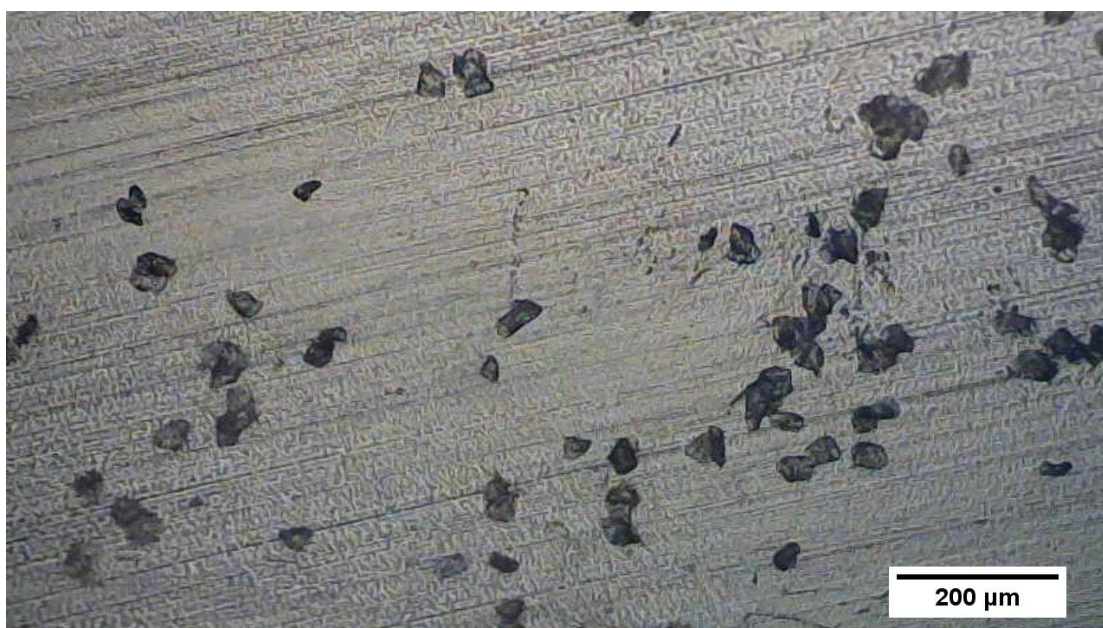


Εικόνα 6.1. Μικροσκοπική άποψη διασποράς νανοδομών γραφενίου περιεκτικότητας 1% w.t. σε μήτρα PE.

Η διασπορά στην περίπτωση προσθήκης 2% w.t. GNPs παρουσιάζεται στην *Εικόνα 6.2* και στην περίπτωση προσθήκης 3% w.t. GNPs στην *Εικόνα 6.3*.



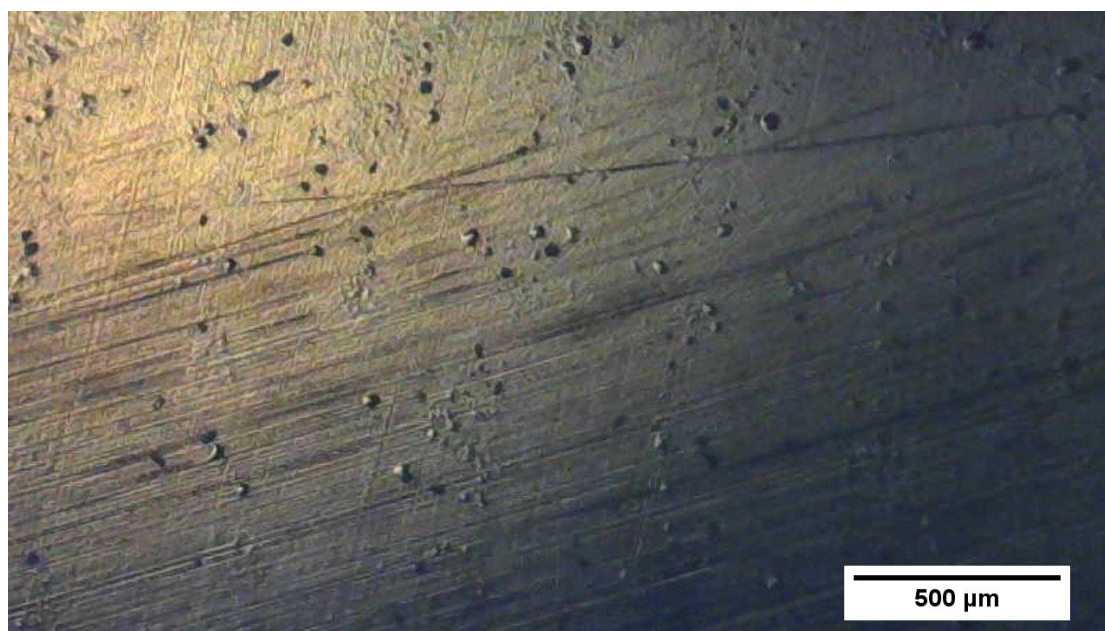
Εικόνα 6.2. Μικροσκοπική άποψη διασποράς νανοδομών γραφενίου περιεκτικότητας 2% w.t. σε μήτρα PE.



Εικόνα 6.3. Μικροσκοπική άποψη διασποράς νανοδομών γραφενίου περιεκτικότητας 3% w.t. σε μήτρα PE.

Εύκολα διαπιστώνεται ότι η αργή ανάμιξη με γυάλινο σωλήνα εντός γυάλινου σκεύους, που επιλέχθηκε βάση των ιδιοτήτων των graphene nanoplatelets, απέφερε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα ως μέθοδος προετοιμασίας

σύνθετων κοκκωδών υλικών GNPs/PE με ομογενή διασπορά. Για την ενίσχυση της διαπίστωσης αυτής, στην *Εικόνα 6.4* παρουσιάζεται μικροσκοπική άποψη παρασκευασθέντος με τη μέθοδο αυτή δοκιμίου περιεκτικότητας 3% w.t. GNPs σε μικρότερη εστίαση.



Εικόνα 6.4. Μικροσκοπική άποψη διασποράς νανοδομών γραφενίου περιεκτικότητας 3% w.t. σε μήτρα PE.

Στην περίπτωση περιεκτικότητας 1% w.t. GNPs, παρατηρήθηκαν πολύ μικρά και αραιά συσσωματώματα, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 6.5*. Ως εκ τούτου, μπορεί να διαπιστωθεί πως η αργή ανάδευση με το χέρι σε γυάλινο δοχείο που επιλέχθηκε, ευνόησε το σχηματισμό συσσωματωμάτων στην επιφάνεια των κόκκων πολυαιθυλενίου όπου επικολλούνταν, ενώ αρχικά είχαν διασπαστεί από την πρώτη μηχανική ανάδευση του γραφενίου (2000 rpm – 2 h), βλ. *Εικόνα 5.8*. Όσο αυξανόταν το ποσοστό γραφενίου στο σύνθετο υλικό, παρατηρήθηκαν μεγαλύτερων διαστάσεων συσσωματώματα, που αναμένεται να λειτουργήσουν ως περιοχές συσσώρευσης τάσεων και έναρξης αστοχιών, μειώνοντας με τον τρόπο αυτό τις επιδόσεις του σύνθετου υλικού. Συγκεκριμένα, τυπικά συσσωματώματα που παρατηρήθηκαν σε δοκίμια περιεκτικότητας 2% w.t. GNPs, παρουσιάζονται στην *Εικόνα 6.6* και στην *Εικόνα 6.7*. Τέλος, στην *Εικόνα 6.8*

παρουσιάζεται πολύ μεγάλου μεγέθους συσσωμάτωμα, που παρατηρήθηκε σε περιοχές των δοκιμίων περιεκτικότητας 3% w.t. GNPs.



Εικόνα 6.5. Μικροσκοπική άποψη συσσωματώματος μικρής διάστασης σε δοκίμιο περιεκτικότητας 1% w.t. GNPs.



Εικόνα 6.6. Μικροσκοπική άποψη τυπικού συσσωματώματος σε δοκίμιο περιεκτικότητας 2% w.t. GNPs.

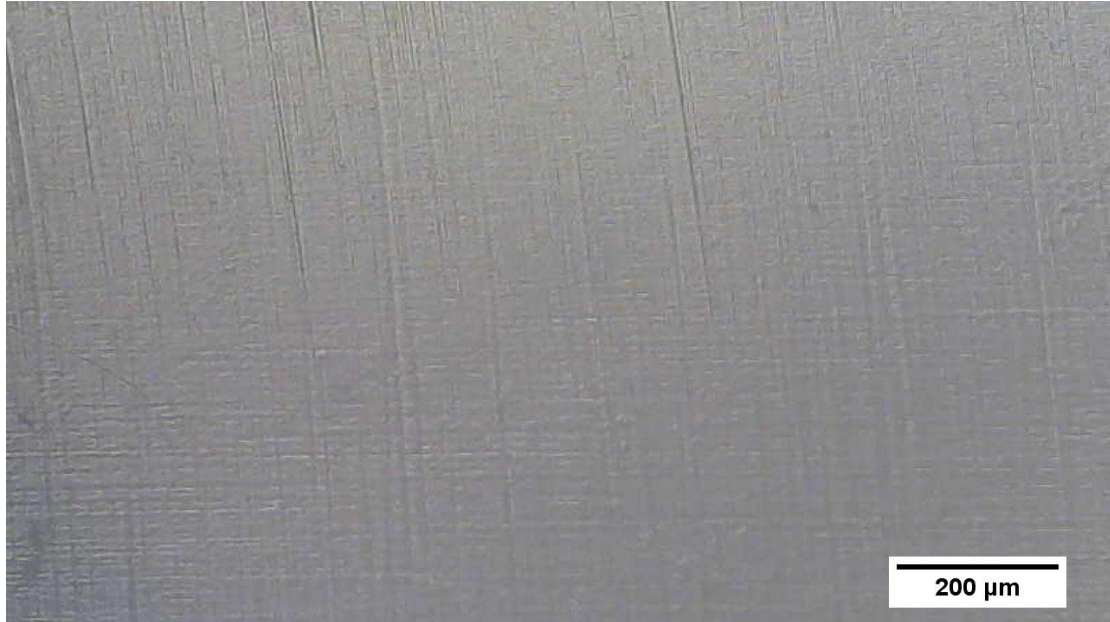


Εικόνα 6.7. Μικροσκοπική άποψη τυπικού συσσωματώματος σε δοκίμιο περιεκτικότητας 2% w.t. GNPs.



Εικόνα 6.8. Μικροσκοπική άποψη τυπικού συσσωματώματος πολύ μεγάλου μεγέθους σε δοκίμιο περιεκτικότητας 3% w.t. GNPs.

Για σύγκριση παρουσιάζονται μικροσκοπικές απόψεις της καθαρής μήτρας πολυαιθυλενίου (χωρίς προσθήκη GNPs) στην *Εικόνα 6.9* και στην *Εικόνα 6.10*.



Εικόνα 6.9. Μικροσκοπική άποψη δοκιμίου PE χωρίς προσθήκη GNPs.



Εικόνα 6.10. Μικροσκοπική άποψη δοκιμίου PE χωρίς προσθήκη GNPs.

6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ - ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ

Η πειραματική διαδικασία γίνεται με σκοπό τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων του αρχικού και του πολυαιθυλενίου με προσθήκη GNPs. Συγκεκριμένα μελετάμε τη μέγιστη τάση τόσο σε δοκιμή εφελκυσμού όσο και σε κάμψη τριών σημείων. Η σκληρομέτρηση των δοκιμίων έγινε σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο ASTM D2240. Για τις μηχανικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκε η μηχανή INSTRON 4482 με φορτίο 100 KN.



Εικόνα 6.11. Η μηχανή εφελκυσμού INSTRO N 4482

Συνολικά για την κάθε περιεκτικότητα του σύνθετου υλικού σε νανοδομές γραφενίου (graphene nanoplatelets - GNPs) καθώς και για το πολυαιθυλένιο μήτρας παρήχθησαν και υπεβλήθησαν σε μηχανικές δοκιμές πέντε δοκίμια.

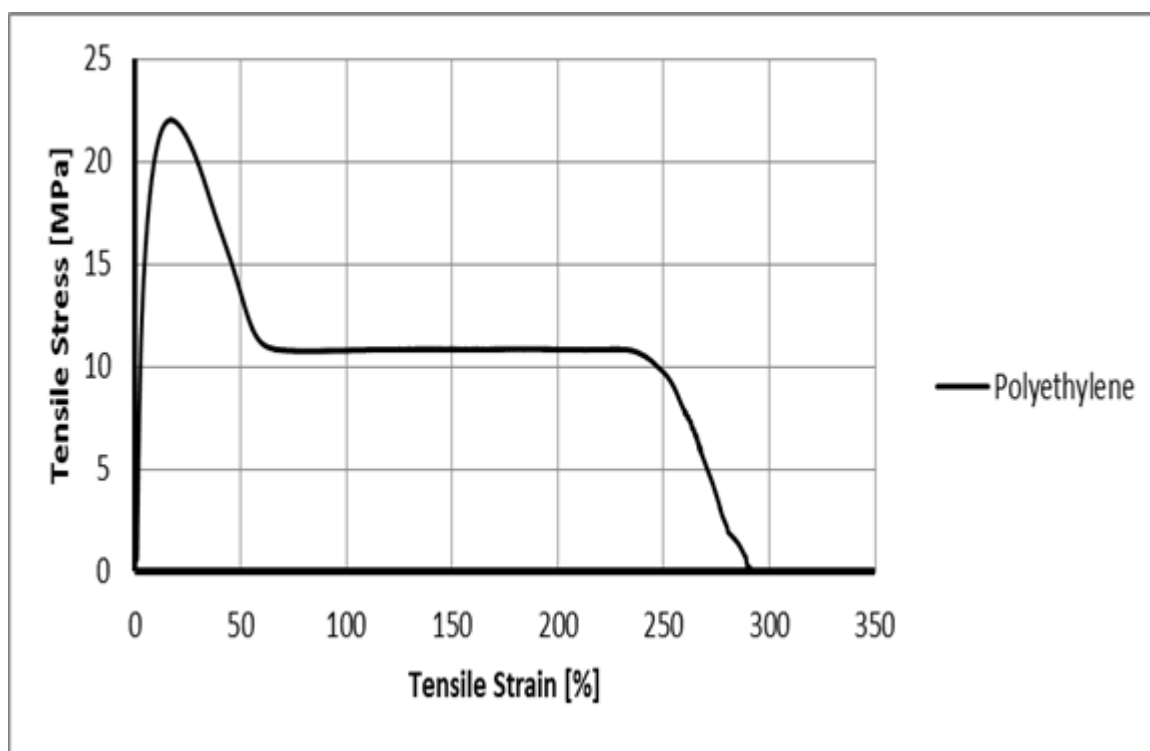
6.3. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ GNPS - ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ

ΔΕΙΓΜΑ Νο1

Ταχύτητα εφελκυσμού= 50 mm/min

(Ενεργό μήκος δοκιμίου) Specimen Gauge length= 36 mm

GNPs % κ.β = 0



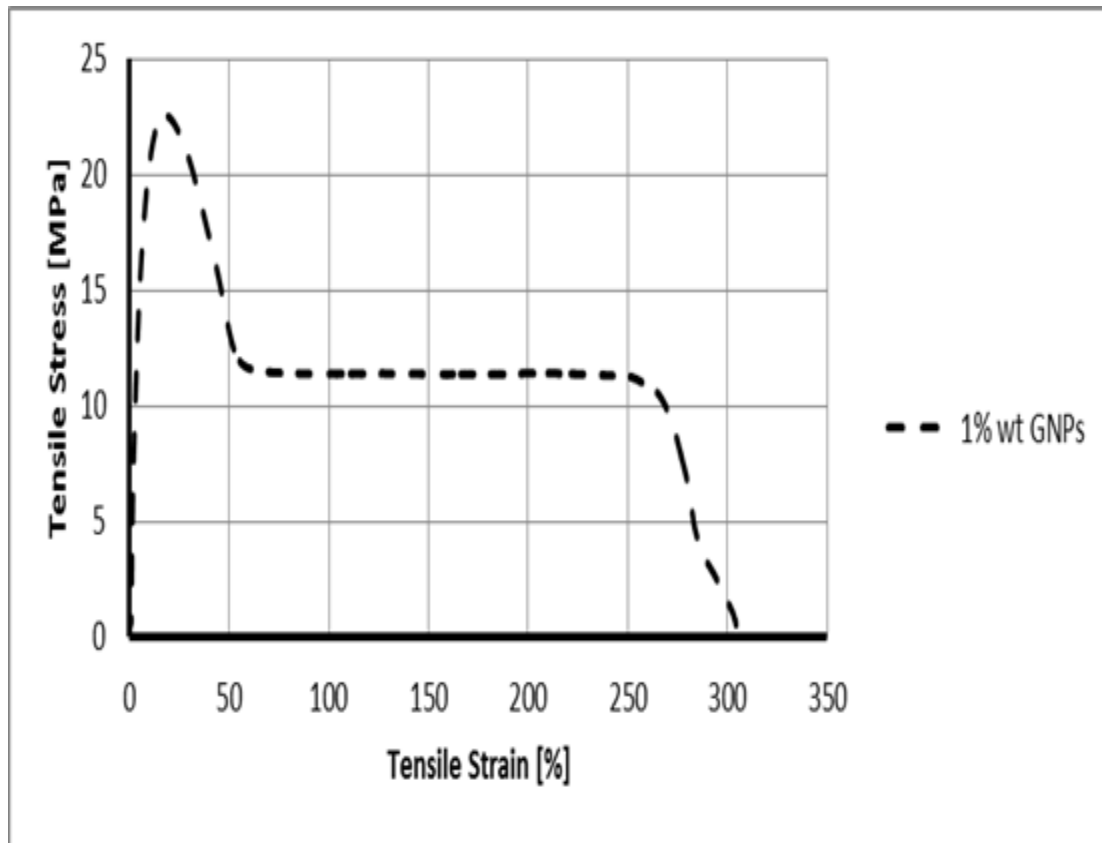
Εικόνα 6.12. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθλένιο.

ΔΕΙΓΜΑ Νο2

Ταχύτητα εφελκυσμού= 50 mm/min

(Ενεργό μήκος δοκιμίου) Specimen Gauge length= 36 mm

GNPs % κ.β = 1



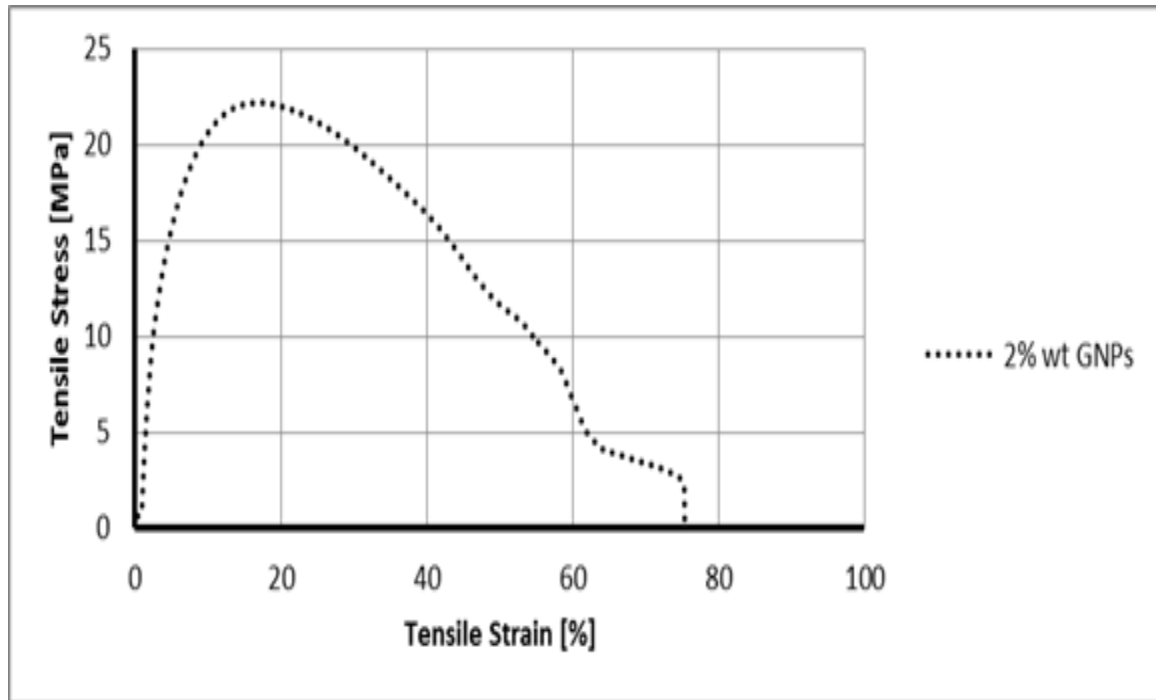
Εικόνα 6.13. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 1% κ.β GNPs

ΔΕΙΓΜΑ Νο 3

Ταχύτητα εφελκυσμού= 50 mm/min

(Ενεργό μήκος δοκιμίου) Specimen Gauge length= 37 mm

GNPs % κ.β = 2



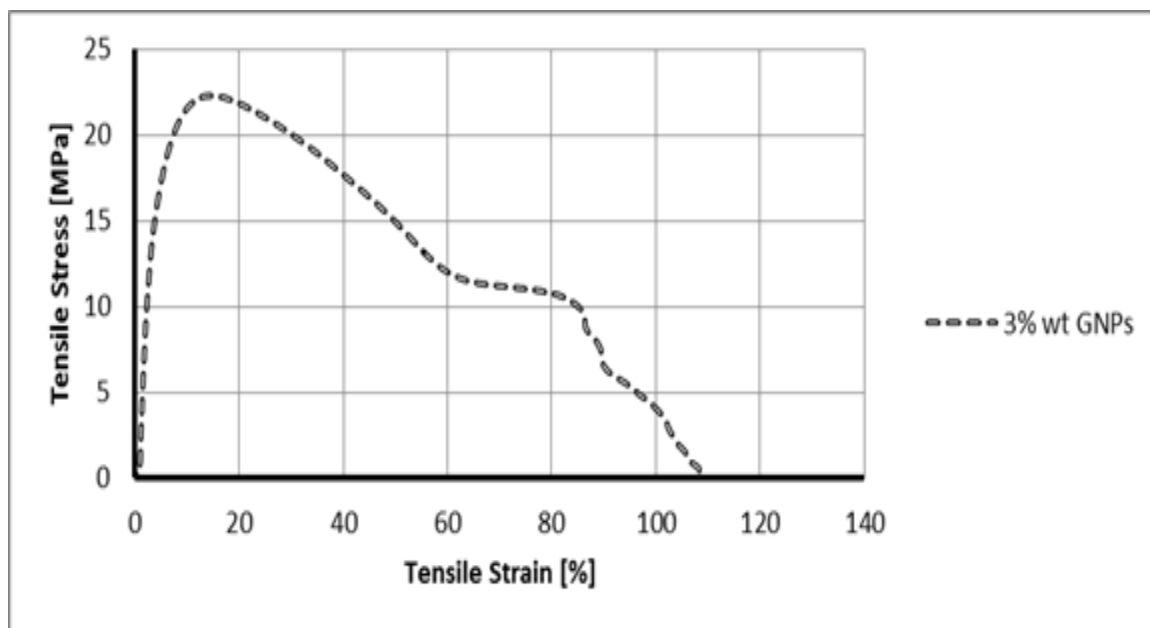
Εικόνα 6.14. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 2% κ.β GNPs

ΔΕΙΓΜΑ Νο 4

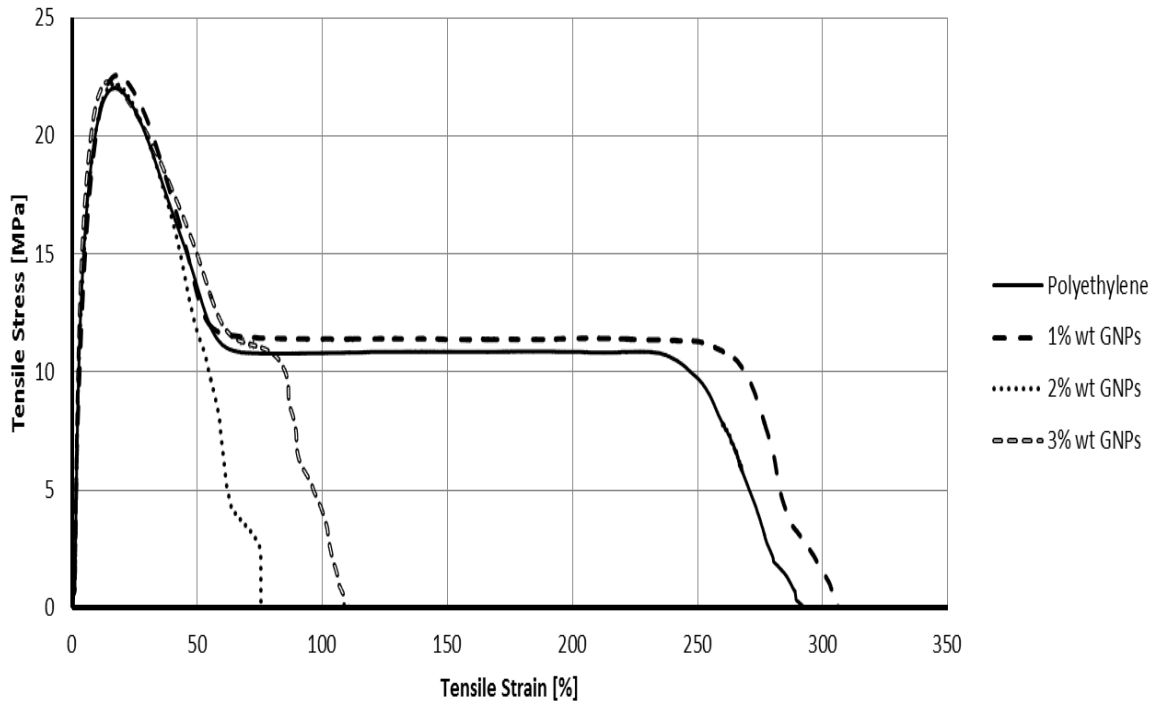
Ταχύτητα εφελκυσμού= 50 mm/min

(Ενεργό μήκος δοκιμίου) Specimen Gauge length= 36 mm

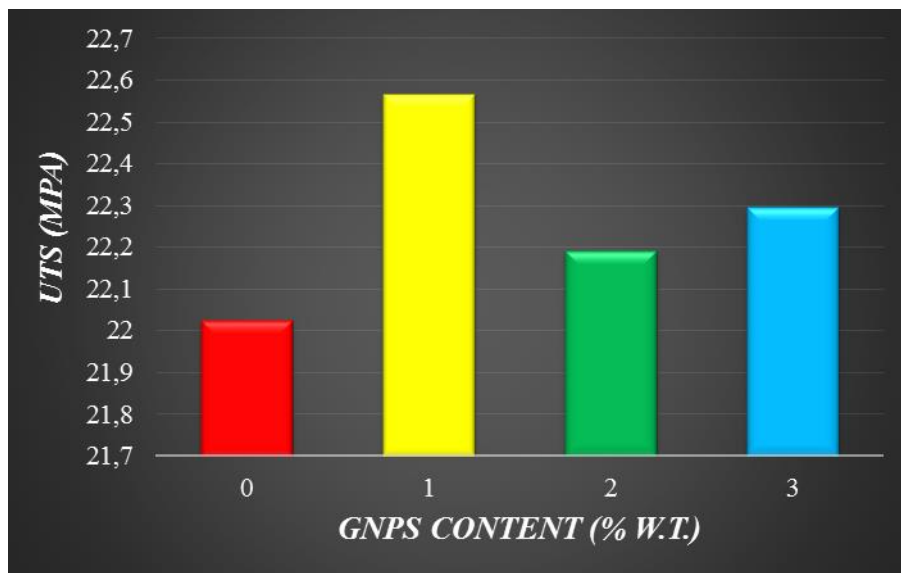
GNPs % κ.β = 3



Εικόνα 6.15. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 3% κ.β GNPs



Εικόνα 6.16. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 1,2,3 % κ.β GNPs



Εικόνα 6.17. Μέγιστη τάση, πολυαιθυλένιο και 1,2,3 % κ.β GNPs

6.4. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ GNPS – ΚΑΜΨΗ ΤΡΙΩΝ ΣΗΜΕΙΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ Νο1

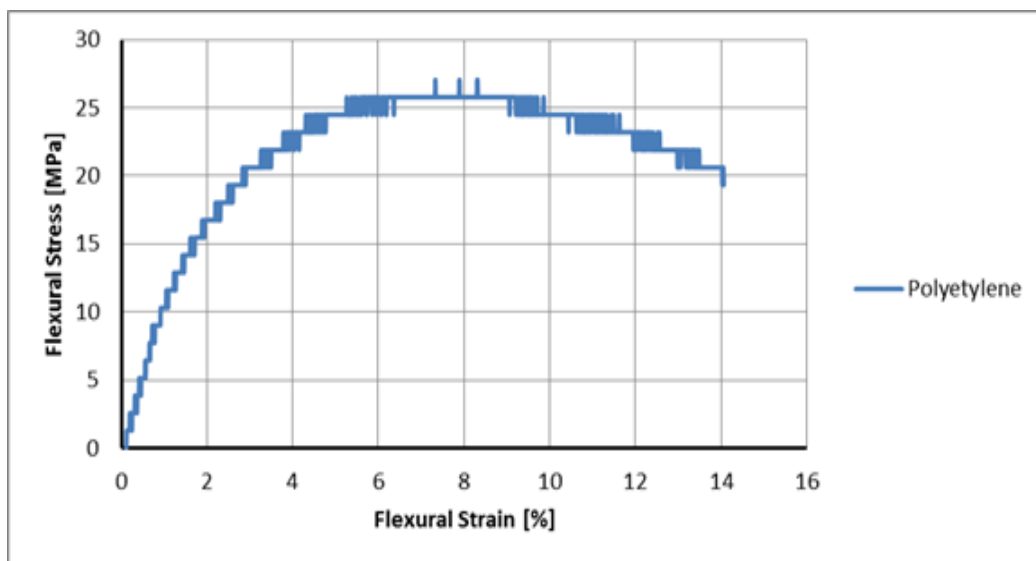
Πάχος, 3,2 mm

Πλάτος, 12,7 mm

Μήκος, 153,6 mm

Ταχύτητα κινούμενης κεφαλής = 9 mm/min

GNPs % κ.β = 0



Εικόνα 6.18. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο

ΔΕΙΓΜΑ Νο2

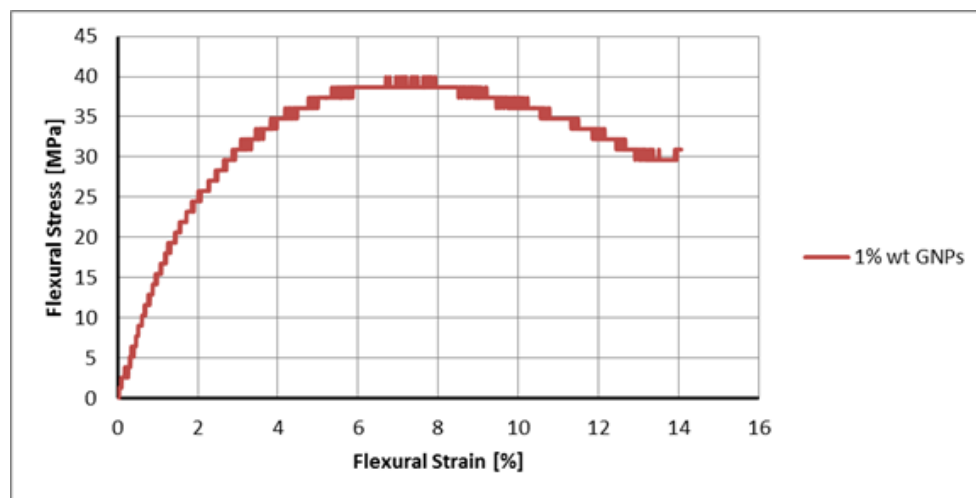
Πάχος, 3,2 mm

Πλάτος, 12,7 mm

Μήκος, 153,6 mm

Ταχύτητα κινούμενης κεφαλής = 9 mm/min

GNPs % κ.β = 1



Εικόνα 6.19. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 1% κ.β GNPs

ΔΕΙΓΜΑ Νο3

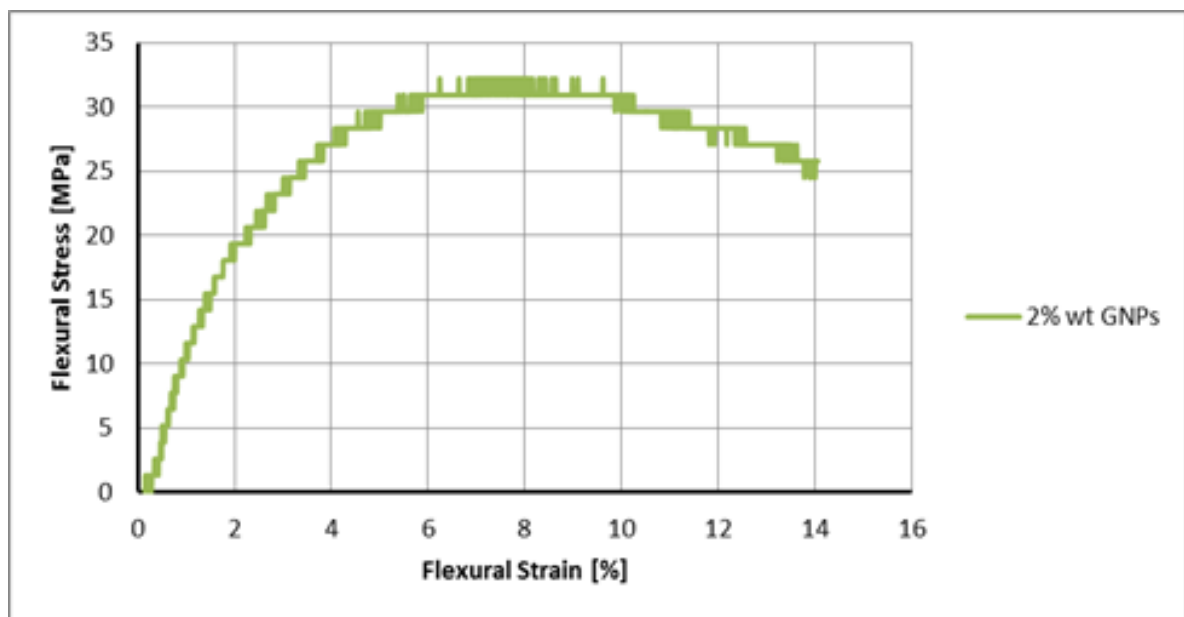
Πάχος, 3,2 mm

Πλάτος, 12,7 mm

Μήκος, 153,6 mm

Ταχύτητα κινούμενης κεφαλής = 9 mm/min

1 GNPs % κ.β = 2



Εικόνα 6.20. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 2% κ.β GNPs

ΔΕΙΓΜΑ Νο4

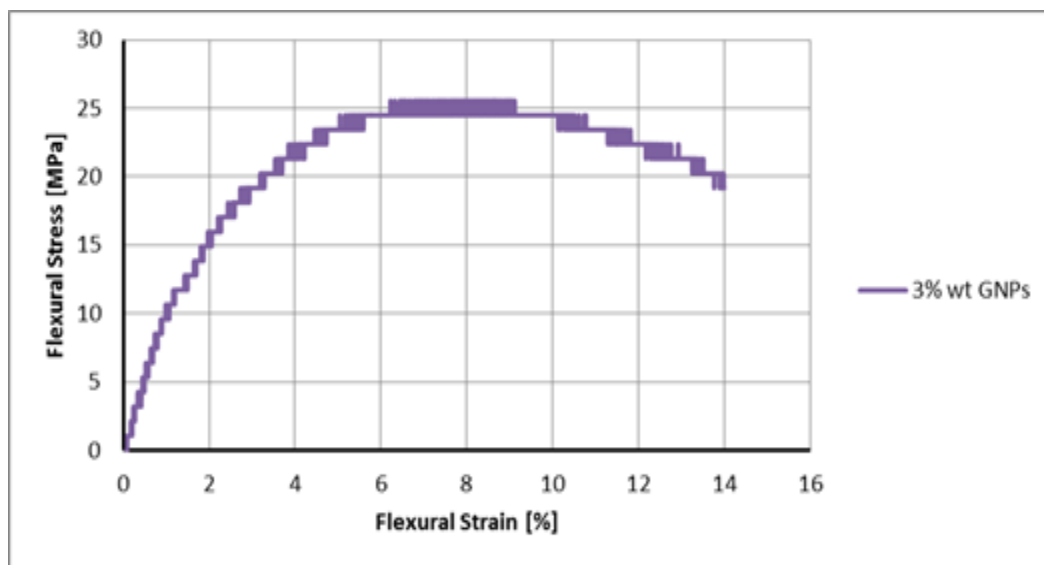
Πάχος, 3,2 mm

Πλάτος, 12,7 mm

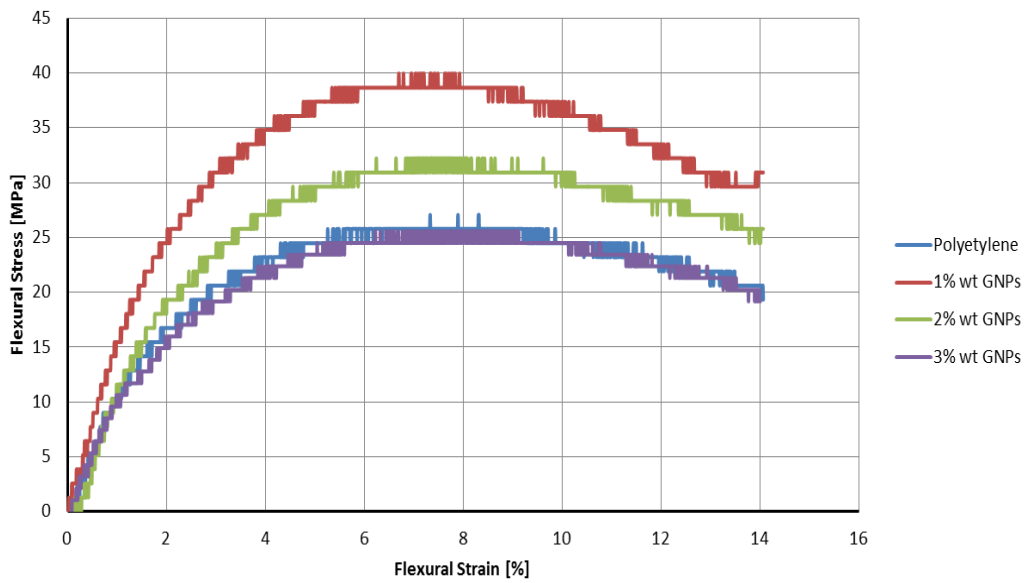
Μήκος, 153,6 mm

Ταχύτητα κινούμενης κεφαλής = 9 mm/min

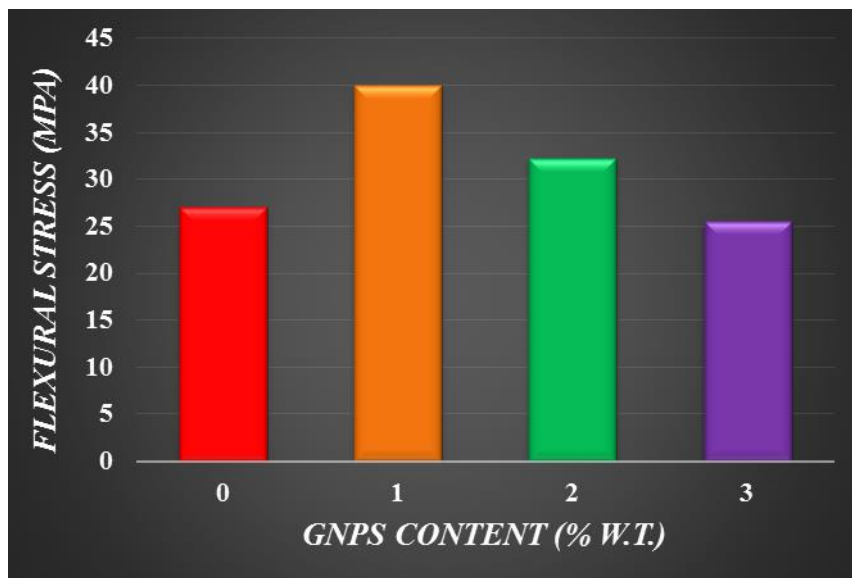
GNPs % κ.β = 3



Εικόνα 6.21. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο και 3% κ.β GNPs



Εικόνα 6.22. Τάση – Επιμήκυνση, πολυαιθυλένιο με 1,2,3 % κ.β GNPs



Εικόνα 6.23. Μέγιστη τάση, πολυαιθυλένιο με 1,2,3 % κ.β GNPs

6.5.ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ GNPS – ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ

Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 6.1

Πίνακας 6.1: Σκληρομέτρηση πολυαιθυλενίου και νανοσύνθετου υλικού

<i>ΔΟΚΙΜΙΟ</i>	<i>ΠΟΣΟΣΤΟ GNPs (μήτρα πολυαιθυλενίου)</i>	<i>SHORE D</i>
<i>1</i>	<i>0</i>	<i>86,5</i>
<i>2</i>	<i>1</i>	<i>93,8</i>
<i>3</i>	<i>2</i>	<i>95,6</i>
<i>4</i>	<i>3</i>	<i>96,4</i>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η ένταξη των GNPs στο πολυαιθυλένιο παρουσιάζεται με πολύ καλή διασπορά, γεγονός που καθιστά αποδεκτή τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάμιξη του υλικού μήτρας με το υλικό ενίσχυσης. Ωστόσο, οι νανοδομές γραφενίου, ενώ αρχικά είχαν διαχωριστεί πλήρως μεταξύ τους, λόγω της προσκόλλησης στην επιφάνεια των κόκκων του πολυαιθυλενίου παρουσιάζονται σε μορφή συσσωματωμάτων ομοιόμορφων διαστάσεων σε κάθε περίπτωση, οι οποίες (διαστάσεις) αυξάνουν με την αύξηση του κατά βάρους ποσοστού του γραφενίου.

Όσο οι νανοδομές γραφενίου συναντώνται σε συσσωματώματα μεγέθους περίπου 20 μm, οι ιδιότητες του υλικού φαίνεται να ενισχύονται με εντυπωσιακά αποτελέσματα στην περίπτωση της κάμψης τριών σημείων. Για μεγαλύτερου μεγέθους συσσωματώματα, οι ιδιότητες παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη πτώση, ώστε το υλικό να κρίνεται ακατάλληλο για πρακτικές εφαρμογές.

Η προσθήκη GNPs στη μήτρα του πολυαιθυλενίου, δεν επέφερε καμία μεταβολή στη μέγιστη τάση στη δοκιμή εφελκυσμού. Συνακολούθως στην προσθήκη 2% κ.β και 3% κ.β, το πλατό πέφτει κατακόρυφα και δεν παρουσιάζεται το φαινόμενο της ψυχρής έλασης. Αντίθετα στη μήτρα (πολυαιθυλένιο χωρίς προσθήκη GNPs) και στην προσθήκη 1% κ.β, η μέγιστη τάση και το πλατό της ψυχρής έλασης είναι ακριβώς τα ίδια. Στην περίπτωση της μηχανικής δοκιμής, κάμψης τριών σημείων, παρατηρείται αύξηση της μέγιστης τάσης μέχρι προσθήκης 2% κ.β. Ειδικότερα στην προσθήκη 1% παρουσιάζεται αύξηση κοντά στο 48% σε σχέση με την αρχική μήτρα, ενώ στο 2% κ.β η αύξηση είναι κοντά στο 22%. Η προσθήκη 3% κ.β φαίνεται να έχει αρνητική επίδραση στη μέγιστη τάση της αρχικής μήτρας και να μειώνεται 1%.

Η προσθήκη GNPs στη μήτρα πολυαιθυλενίου, παρουσιάζει θετική επίδραση στην σκληρότητα του υλικού, καθώς υπάρχει αύξηση στη σκληρότητα όσο ανεβαίνει το ποσοστό του GNPs.

Η επιλογή προσθήκης 1% κ.β GNPs δείχνει να είναι το βέλτιστο ποσοστό για εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα. Η προετοιμασία του υλικού δεν απαιτεί ειδικό εξοπλισμό, που θα ήταν αρνητικός παράγοντας για άμεση εφαρμογή σε βιομηχανία πλαστικών ειδών. Η αύξηση 48 % στη μέγιστη τάση της κάμψης τριών σημείων και η ουδέτερη επίδραση στη μέγιστη τάση, δείχνουν ότι η βέλτιστη περιοχή βρίσκεται κοντά στο 1% κ.β. Βεβαίως θα ήταν καλό να εξεταστούν μικρότερα ποσοστά από το 1% κ.β, για ελαχιστοποίηση των εξόδων για αγορά πρώτων υλών από τη βιομηχανία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Μανωλάκος, Δ 2003, *Σημειώσεις διαλέξεων στα πλαίσια του μαθήματος Προηγμένα Υλικά*, Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π.
2. Κούζιλος, Γ 2008, *Μελέτη μηχανικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων επαναμορφοποιημένων δειγμάτων πολυαιθυλενίου*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Χημικό ΕΚΠΑ.
3. Cowie, J M G 1991, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Chapman and Hall, 2nd edition.
4. Rubinstein, M & Colby, R 2006, *Polymer Physics*, Oxford University Press.
5. Sperling, L H 2006, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley & Sons.
6. Flory, P J & Vrij, A 1963, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 85, p. 3548-3553.
7. Young, R J 1987, *Introduction to Polymers* Chapman & Hall.
8. Odian, G 2004, *Principles of Polymerization, 4th edition*, New York: Wiley-Interscience.
9. Cowie, J M G & Arrighi, V 2008, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, 3rd edition*, Scotland: CRC Press.
10. Likhtman, A E & McLeish, T C B 2002, *Macromolecules*, vol. 35, p. 6332–6343.
11. Doi, M & Edwards, S F 1986, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford.
12. Stockmayer, W H & Fixman, A 1988, *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 57, no. 4, p. 334-352.
13. Andruzzi, F, Lupinacci, D & Magagnini, P L 1980, *Macromolecules*, vol. 13, p. 15–18.
14. Erman, B, Flory, P J & Hummel, J P 1980, *Macromolecules*, vol. 13, p. 86-90.
15. Meredith, G R, VanDusen, J & Williams, D J 1982, *Macromolecules*, vol. 15, p. 1385–1389.
16. Hide, F, Díaz-García, M A, Schwartz, B J & Heeger, A J 1997, *Acc. Chem. Res.*, vol. 30, p. 430–436.
17. Eldada, L, Blomquist, R, Maxfield, M & Pant, D 1999, *IEEE Photonics*, vol. 38, p. 482-500.
18. Gunter, P & Huignard, P J 1988 & 1989, *Photorefractive Materials and Their Applications I&II*, Springer-Verlag, Berlin.
19. Reiss, H & Heller, A J 1985, *Phys. Chem.*, vol. 89, p. 4207-4211.
20. Moerner, W E & Silence, S M 1994, *Chem. Rev.*, vol. 94, p. 127-137.
21. Kurita, K & Williams, R L 1988, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 12, p. 8809 – 1822.
22. Swift, G 1988, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 45, p. 215-231.
23. Leonard, J & Malhotra, S L 1990, *Journal of Polymer Science: Polymer*

- Chemistry Edition*, vol. 12, p. 2391 – 2401.
24. Wunderlich, B 1990, *Thermal Analysis*, Academic Press.
 25. Wilke, G 2003, 'Fifty Years of Ziegler Catalysts: Consequences and Development of an Invention', *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, p. 5000–5008.
 26. Hosler, D, Burkett, S L & Tarkanian, M J 1999, 'Prehistoric Polymers: Rubber Processing in Ancient Mesoamerica', *Science*, vol. 284, no. 5422, p. 1988-1991.
 27. Osswald, T A & Menges, G 2003, '*Materials Science of Polymers for Engineers*', Hanser Publisher, New York.
 28. Corradini, P, Guerra, G & Cavallo, L 2004, *Acc. Chem. Res.*, vol. 37, p. 231–241.
 29. Hill, A F 2002, *Organotransition Metal Chemistry*, Wiley-InterScience: New York.
 30. Birley A W, Haworth B & Batchelor J 1992, *Physics of Plastics*, Hanser, New York.
 31. Kelly, J M 2002, *Polymer Reviews*, vol. 42, p. 355 – 371.
 32. Kausch, H H 1978, *Polymer Fracture*, Springer-Verlag, Berlin.
 33. Ανδρεόπουλου, Α 1983. Έρευνα και ανάπτυξη παραγωγής πολυαιθυλενίων με διασταυρούμενες συνδέσεις, Διδακτορική διατριβή, Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
 34. Σπυρίδης, Δ 2009. Μηχανική και Τεχνολογία Υλικών και Κατασκευών, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης
 35. 'Carbon and properties', *Encyclopedia Wikipedia 2014*, προβλήθηκε Αύγουστος 2016 <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>.
 36. Παπαγεωργίου, Γ 2014, Πολυμερή ναοσύνθετα υλικά βασισμένα στο γραφένιο, Πτυχιακή Εργασία, Τ.Ε.Ι. Κρήτης
 37. Satto, R. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. S. 2003, *Nanotubes, Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College.
 38. 'Fullerenes and types', *Encyclopedia Wikipedia 2014*, προβλήθηκε Αύγουστος 2016 <http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>.
 39. 'Say balls to high end skin care', *Realize beauty 2010*, Προβλήθηκε Αύγουστος 2016 <https://realizebeauty.wordpress.com/2010/09/09/say-balls-to-high-end-skin-care/>.
 40. Kopeliovich, D 2013, *Graphite, Substances and Technologies 2013*, προβλήθηκε Αύγουστος 2016 <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite>.
 41. 'Γραφένιο', *Encyclopedia Wikipedia 2013*, Προβλήθηκε Αύγουστος 2016 <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>.
 42. 'Ιδιότητες του γραφενίου', *University of Manchester 2012*, προβλήθηκε Αύγουστος 2016 <http://www.graphene.manchester.ac.uk/story/properties/>.
 43. Lee, C, Wei, X D, Kysar, J W & Hone, J 2008, 'Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene', *Science*, vol. 321, p. 385-388.
 44. Κρομμύδας, Α 2016, *Επίδραση Νανοδομών Γραφενίου στις Μηχανικές*

- Ιδιότητες και τη Μικροδομή Αλουμινίου Καθαρότητας 96,66%, Πτυχιακή Εργασία, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π.*
45. Andrei, E Y, Li, G & Du, X 2012, ‘Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport’, *Reports on Progress in Physics*, vol 75, no. 5.
 46. Παπάζογλου, Σ 2013, *Διεργασίες laser στο γραφένιο*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π.
 47. Bolotin, K I, Sikes, K J, Jiang, Z, Klima, M, Fudenberg, G, Hone J et al. 2008, *Solid State Communications*, vol. 146, p. 351-355.
 48. Balandin, A A, Ghosh S, Bao, W, Calizo, I, Teweldebrhan, D, Miao, F et al. 2008, ‘Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene’, *NanoLetters*, vol. 8, no. 3, p 902-907.
 49. Geim, A K & Novoselov, K S 2007, ‘The Rise of Graphene’, *Natural Material*, vol. 6, p. 183-191.
 50. Goyal, V & Balandin, A A 2012, ‘Thermal properties of the hybrid graphene-metal nano-micro-composites: Applications in thermal interface materials’, *Applied Physics Letters*, vol. 100.
 51. Shahil, K M F & Balandin, A A 2012, ‘Graphene-Multi- layer Graphene Nanocomposites as Highly Efficient Thermal Interface Materials,’ *Nano Letters*, vol. 12, no. 2, p. 861-867.
 52. Shahil, K M F & Balandin, A A 2012, ‘Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials’, *Solid State Communications*, vol. 152, p. 1331-1340.
 53. Bakshi, S R, Lahiri, D & Agarwal, A 2010, *International Materials Reviews*, vol. 55, p. 41-64.
 54. Rashad, M, Pan, F., Tang, A & Asif, A 2014, ‘Effect of Graphene Nanoplatelets addition on mechanical properties of pure aluminum using a semi-powder method’, *Elsevier*, p. 101-108.
 55. ‘Graphene Nanoplatelets’, *Strem.com 2014*, προβλήθηκε Αύγουστος 2016
https://secure.strem.com/uploads/resources/documents/graphene_nanoplatelets_copy1.pdf.
 56. Teoh, S.H., Cherry, B.W. 1984, *Polymer*, 25, 727–734.
 57. Giles, H.F., Wagner, J.R., Mount, E.M. 2005., *Extrusion: the definitive processing guide and handbook*, William Andrew,
 58. Vlachopoulos, J., Wagner, J.R., (eds.) 2001, *The SPE Guide on Extrusion Technology and Troubleshooting*, Society of Plastics Engineers, Brookfield CT.
 59. Μητσούλης Ε. 1999, *Βασικές Αρχές Μορφοποίησης Πολυμερών*, Ε.Μ.Π.
 60. Chung, E. 2000, *Extrusion of Polymers – Theory and Practice*, Hanser Gardner Publishing, Inc., Cincinnati, Ohio
 61. Rauwendaal, R. 2001, *Polymer Extrusion*, Hanser Publishers.