



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS  
SCHOOL OF MECHANICAL ENGINEERING  
MECHANICAL DESIGN AND CONTROL SYSTEMS SECTION

# **Reinforcement of fibrous laminated composite structures using graphene nanoplatelets**

**Ph.D. THESIS**

by

**Georgios V. Seretis**

Advisor: Professor Christopher G. Provatidis

Athens, 2018





NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS  
SCHOOL OF MECHANICAL ENGINEERING  
MECHANICAL DESIGN AND CONTROL SYSTEMS SECTION

# **Reinforcement of fibrous laminated composite structures using graphene nanoplatelets**

**Ph.D. THESIS**

by

**Georgios V. Seretis**

Advisor: Professor Christopher G. Provatidis

Athens, 2018



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS  
SCHOOL OF MECHANICAL ENGINEERING  
MECHANICAL DESIGN AND CONTROL SYSTEMS SECTION

## **Reinforcement of fibrous laminated composite structures using graphene nanoplatelets**

**Ph.D. THESIS**

by **Georgios V. Seretis**

**Ph.D. Examination Committee:**

Professor Christopher Provatidis (Advisor)

Professor Dimitrios Manolakos (Ph.D. Consultative Committee)

Professor Ioannis Antoniadis (Ph.D. Consultative Committee)

Professor Stefanos Skolianos

Professor Stavros Kourkoulis

Professor Evagelia Kontou-Drougka

Assistant Professor Vasilios Spitas

Athens, 2018



# Preface

This dissertation is submitted for the degree of Doctor of Philosophy at the National Technical University of Athens, Greece. The research described herein was conducted in the Mechanical Design and Control Systems Section, School of Mechanical Engineering, National Technical University of Athens between January 2014 and February 2018. The main part of the experimental work was conducted in the Laboratory of Manufacturing Technology, School of Mechanical Engineering, National Technical University of Athens.

This work is to the best of my knowledge original, except where acknowledgements and references are made to previous work.

First and foremost, I would like to express my warmest thanks to my advisor Professor Christopher G. Provatidis for his endless support, enthusiasm and guidance in each stage of the dissertation. I particularly appreciate the way in which he inspiringly supervised this Thesis, resulting both in excellent guidance and freedom of initiatives.

I would also like to wholeheartedly thank Professor Dimitrios E. Manolakos, member of the consultative committee, whose tremendous academic support and invaluable guidance throughout the dissertation made my Thesis work possible. I am extremely grateful for the provision of his laboratory facilities for the experimental part of this Ph.D. as well.

I would like to acknowledge Professor Ioannis Antoniadis, who was a member of the consultative committee, for his collaboration and support.

I am indebted to Professor P. Vassiliou, Director of the Department of Materials Science and Engineering, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens for her kind assistance with Scanning Electron Microscopy.

Finally, I am thankful to everyone else who contributed to the studies conducted during my time as a PhD student.

# Table of Contents

<b>Introduction and Synopsis.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapter 1. Introduction to the subject .....</b>	<b>3</b>
1.1. Aims and objective of the Thesis .....	4
1.2. FEM models for graphene monolayer and graphene nanoplatelet reinforced epoxy unit cells .....	6
1.3. Results and discussion on the unit cell FEM models .....	10
1.4. Introduction to the research subjects of the Thesis .....	12
1.5. References.....	14
<b>Chapter 2. Effect of graphene nanoplatelets reinforcement on the mechanical response of glass fabric/epoxy laminated composites .....</b>	<b>17</b>
2.1. Introduction.....	18
2.2. Materials .....	19
2.3. Preparation of E-glass fabric reinforced GNPs/epoxy laminated nanocomposites.....	21
2.4. Experimental set-up and tests for laminated nanocomposites.....	23
2.5. Method of “plateau” evaluation .....	25
2.6. Results and discussion on nanocomposite laminates.....	25
2.6.1. Effect of GNPs content on T2x2 nanocomposite laminated specimens	26
2.6.2. Effect of GNPs content on UD nanocomposite laminated specimens ..	28
2.6.3. Microstructural characterization of nanocomposite laminated specimens .....	31
2.6.4. Conclusions on nanocomposite laminated specimens.....	35
2.7. Preparation of E-glass fabric reinforced GNPs/epoxy nanocomposite laminae.....	36
2.8. Experimental set-up and tests for nanocomposite laminae.....	36
2.9. Results and discussion on nanocomposite laminae .....	37
2.9.1. Microstructure of nanocomposite laminae .....	37
2.9.2. Effect of GNPs content on T2x2 reinforced nanocomposite laminae ...	41
2.9.3. Effect of GNPs content on UD specimens.....	42

2.9.4.	Conclusions on nanocomposite laminae .....	44
2.10.	References .....	45
<b>Chapter 3. Effect of graphene nanoplatelets reinforcement on the curing of glass fabric/epoxy laminated composites .....</b>		
<b>48</b>		
3.1.	Introduction.....	49
3.2.	Taguchi Design of Experiments .....	51
3.3.	E-glass fabric/epoxy composites .....	53
3.3.1.	Materials .....	53
3.3.2.	Preparation of E-glass fabric/epoxy composites .....	54
3.3.3.	Curing of E-glass fabric/epoxy composites .....	56
3.3.4.	Experimental set-up and tests .....	57
3.3.5.	Taguchi results .....	60
3.3.6.	Analysis of Variance .....	62
3.3.7.	Poisson Regression Analysis with Backward Elimination .....	64
3.3.8.	Process optimization using a genetic algorithm .....	69
3.3.9.	Comparison between commonly used regression models and Poisson regression model .....	72
3.4.	GNPs/E-glass fabric/epoxy nanocomposites .....	78
3.4.1.	Materials .....	78
3.4.2.	Preparation of GNPs/E-glass fabric/epoxy nanocomposites.....	79
3.4.3.	Curing of GNPs/E-glass fabric/epoxy nanocomposites .....	80
3.4.4.	Experimental set-up and tests .....	81
3.4.5.	Taguchi results .....	81
3.4.6.	Analysis of Variance .....	83
3.4.7.	Regression Analysis.....	83
3.5.	Conclusions.....	86
3.6.	References.....	87
<b>Chapter 4. Effect of graphene nanoplatelets reinforcement on the post-curing of glass fabric/epoxy laminated composites .....</b>		
<b>92</b>		
4.1.	Introduction.....	93
4.2.	Materials .....	95
4.3.	Preparation of GNPs/glass fabric/epoxy nanocomposites .....	96



4.4.	Curing – Post-curing .....	98
4.5.	Experimental set-up and tests .....	99
4.6.	Results and discussion.....	100
4.6.1.	Post-cured nanocomposite laminae .....	102
4.6.2.	Post-cured nanocomposite laminates .....	105
4.6.3.	Conclusions.....	106
4.7.	Multi-objective optimization of the post-curing process for nanocomposite laminae.....	109
4.7.1.	Taguchi results .....	110
4.7.2.	Analysis of Variance .....	112
4.7.3.	Multiple Regression Analysis with Backward Elimination .....	113
4.7.4.	Post-curing optimization using a genetic algorithm .....	117
4.7.5.	Conclusions .....	119
4.8.	References.....	120
<b>Chapter 5. Effect of sonication process on GNPs/glass fabric/epoxy laminated nanocomposites .....</b>		<b>124</b>
5.1.	Introduction.....	125
5.2.	Materials .....	126
5.3.	Sonication process .....	128
5.4.	Fabrication of the nanocomposites .....	128
5.5.	Experimental set-up and tests .....	130
5.6.	Results and discussion.....	131
5.6.1.	Microstructural characterization of the GNPs.....	131
5.6.2.	Effect on the tensile performance .....	135
5.6.3.	Effect on the flexural performance.....	137
5.7.	Conclusions.....	140
5.8.	References.....	141
<b>Chapter 6. Summary of conclusions and future works.....</b>		<b>145</b>

# List of Figures

FIGURE 1.1. TYPICAL HONEYCOMB STRUCTURE OF THE CARBON ATOMS IN GRAPHENE.	4
FIGURE 1.2. GRAPHENE NANOPATELET (GNP) IN THE EPOXY MATRIX (SERETIS ET AL. 2017A).	5
FIGURE 1.3. NANOCOMPOSITE EPOXY MATRIX UNIT CELL GEOMETRY MODEL WITH MONOLAYER GRAPHENE (UP) AND GRAPHENE NANOPATELETS (DOWN) FILLER.	6
FIGURE 1.4. MESH MODEL FOR NANOCOMPOSITE EPOXY MATRIX UNIT CELL WITH MONOLAYER GRAPHENE (UP) AND GRAPHENE NANOPATELETS (DOWN) FILLER.	7
FIGURE 1.5. TENSILE DISPLACEMENTS APPLIED IN THE UNIT CELL MODELS.	7
FIGURE 1.6. GRAPHENE/EPOXY INTERFACES OF THE MONOLAYER GRAPHENE REINFORCED EPOXY UNIT CELL MODEL, WHICH WERE CONSIDERED AS BONDED.	8
FIGURE 1.7. GRAPHENE/EPOXY INTERFACES OF THE GRAPHENE NANOPATELET REINFORCED EPOXY UNIT CELL MODEL, WHICH WERE CONSIDERED AS BONDED.	8
FIGURE 1.8. GRAPHENE/GRAPHENE INTERFACES OF THE GRAPHENE NANOPATELET REINFORCED EPOXY UNIT CELL MODEL, WHERE FRICTIONAL SLIDING IN THE IN-PLANE LEVEL WAS ALLOWED.	9
FIGURE 1.9. RESULTS OF THE FEM BENDING MODEL OF THE MONOLAYER GRAPHENE REINFORCED EPOXY UNIT CELL.	10
FIGURE 1.10. RESULTS OF THE FEM BENDING MODEL OF THE GRAPHENE NANOPATELET REINFORCED EPOXY UNIT CELL.	10
FIGURE 1.11. RESULTS OF THE FEM TENSILE MODEL OF THE MONOLAYER GRAPHENE REINFORCED EPOXY UNIT CELL.	11
FIGURE 1.12. RESULTS OF THE FEM TENSILE MODEL OF THE GRAPHENE NANOPATELET REINFORCED EPOXY UNIT CELL.	11
FIGURE 1.13. FOCUSED VIEW OF FIGURE 1.12 AT THE BOUNDARY OF THE GRAPHENE NANOPATELET.	12
FIGURE 1.14. FOCUSED VIEW OF FIGURE 1.11 AT THE BOUNDARY OF THE MONOLAYER GRAPHENE.	12
FIGURE 2.1. THE E-GLASS FABRIC USED: UD IN ORIENTATION 0° (A) AND 90° (B) AND T2×2 IN ORIENTATION 0° (C), 45° (D) AND -45° (E) (SERETIS ET AL. 2017A).	20
FIGURE 2.2. LAYER SEQUENCE AND FABRIC ORIENTATION ON THE TESTED [0°/90°] <sub>2</sub> LAMINATES (SERETIS ET AL. 2017A).	22
FIGURE 2.3. HOLDING REGION BOUNDARIES AND THEORETICAL TAB LIMITS FOR BOTH TYPES OF COMPOSITE LAMINATES: UD FABRIC REINFORCED (UP) AND T2X2 FABRIC REINFORCED (DOWN) (SERETIS ET AL. 2017A).	23
FIGURE 2.4. SUPPORTS AND HEAD USED FOR THE 3-POINT BENDING TESTS.	24
FIGURE 2.5. 2716 SERIES MANUAL WEDGE ACTION GRIPS USED FOR THE TENSILE TESTS.	25
FIGURE 2.6. FLEXURAL STRENGTH FOR TWILL 2×2 E-GLASS FABRIC SUPPORTED SPECIMENS OF [45°/0°/0°/-45°] LAYER SEQUENCE WITH DIFFERENT GNPS CONTENTS (SERETIS ET AL. 2017A).	27
FIGURE 2.7. ULTIMATE TENSILE STRENGTH FOR TWILL 2×2 E-GLASS FABRIC SUPPORTED SPECIMENS OF [45°/0°/0°/-45°] LAYER SEQUENCE WITH DIFFERENT GNPS CONTENTS (SERETIS ET AL. 2017A).	27
FIGURE 2.8. STRAIN AT BREAK FOR TWILL 2×2 E-GLASS FABRIC SUPPORTED SPECIMENS OF [45°/0°/0°/-45°] LAYER SEQUENCE WITH DIFFERENT GNPS CONTENTS (SERETIS ET AL. 2017A).	28
FIGURE 2.9. FLEXURAL STRENGTH FOR UD E-GLASS FABRIC SUPPORTED SPECIMENS OF [0°/90°/0°/90°] LAYER SEQUENCE WITH DIFFERENT GNPS CONTENTS (SERETIS ET AL. 2017A).	29

FIGURE 2.10. ULTIMATE TENSILE STRENGTH FOR UD E-GLASS FABRIC SUPPORTED SPECIMENS OF $[0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}]$ LAYER SEQUENCE WITH DIFFERENT GNPS CONTENTS (SERETIS ET AL. 2017A).	30
FIGURE 2.11. STRAIN AT BREAK FOR UD E-GLASS FABRIC SUPPORTED SPECIMENS OF $[0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}]$ LAYER SEQUENCE WITH DIFFERENT GNPS CONTENTS (SERETIS ET AL. 2017A).	30
FIGURE 2.12. GNPS AND SMALL GNPS AGGREGATES DISPERSION IN THE INTER-LAMINAR REGION OF UD SPECIMEN (SERETIS ET AL. 2017A).	32
FIGURE 2.13. BREAK OF THE FILAMENTS UNDER THE FLEXURAL LOADING REGION FOR A SPECIMEN OF 25% WT GNPS. INITIAL FILAMENT CONDITION IS PRESENTED IN FIGURE 2.16 (SERETIS ET AL. 2017A).	32
FIGURE 2.14. BREAK OF THE FILAMENTS UNDER THE FLEXURAL LOADING REGION FOR A SPECIMEN OF 10% WT GNPS. INITIAL FILAMENT CONDITION IS PRESENTED IN FIGURE 2.17 (SERETIS ET AL. 2017A).	33
FIGURE 2.15. BREAK OF THE FILAMENTS UNDER THE FLEXURAL LOADING REGION FOR A SPECIMEN OF 1% WT GNPS (SERETIS ET AL. 2017A).	33
FIGURE 2.16. GNPS SETTLING ONTO A FILAMENT OF SPECIMEN WITH 25% WT GNPS (SERETIS ET AL. 2017A).	34
FIGURE 2.17. GNPS SETTLING ONTO A FILAMENT OF SPECIMEN WITH 10% WT GNPS (SERETIS ET AL. 2017A).	34
FIGURE 2.18. SEM MICROGRAPH SHOWING A GNP IN THE EPOXY MATRIX (A) AND AFM MICROGRAPHS SHOWING DETAILS OF ITS BOUNDARY (B,C).	38
FIGURE 2.19. AFM MICROGRAPHS SHOWING GNPS ON THE FIBRILS' SURFACE, AFTER SOUTH EAST LAPLACE GRADIENT FIR FILTER (LONGITUDINAL SECTION), TOGETHER WITH THE RECORDED HEIGHT DISTRIBUTION.	38
FIGURE 2.20. AFM MICROGRAPHS WITH SMOOTHING FILTER APPLIED SHOWING GNPS ON A FIBRIL SURFACE (CROSS SECTION).	39
FIGURE 2.21. AFM MICROGRAPHS WITH SMOOTHING FILTER APPLIED SHOWING GNPS ON A FIBRIL SURFACE (CROSS SECTION).	39
FIGURE 2.22. AFM MICROGRAPHS WITH SMOOTHING FILTER APPLIED SHOWING GNPS ON A FIBRIL SURFACE (CROSS SECTION).	40
FIGURE 2.23. EDAX ANALYSIS RESULTS FOR A GNP IN THE EPOXY MATRIX.	40
FIGURE 2.24. EDAX ANALYSIS RESULTS FOR A GNP ON THE FIBRILS SURFACE.	40
FIGURE 2.25. ULTIMATE TENSILE STRENGTH OF ALL GNPS CONTENTS OF T2x2 SPECIMENS. THE AVERAGE UTS VALUE FOR EACH GNPS CONTENT IS NOTED ON THE GRAPH.	41
FIGURE 2.26. STRAIN AT BREAK FOR ALL GNPS CONTENTS OF T2x2 SPECIMENS. THE AVERAGE STRAIN AT BREAK VALUE FOR EACH GNPS CONTENT IS NOTED ON THE GRAPH.	42
FIGURE 2.27. ULTIMATE TENSILE STRENGTH OF ALL GNPS CONTENTS OF UD SPECIMENS. THE AVERAGE UTS VALUE FOR EACH GNPS CONTENT IS NOTED ON THE GRAPH.	42
FIGURE 2.28. STRAIN AT BREAK FOR ALL GNPS CONTENTS OF UD SPECIMENS. THE AVERAGE STRAIN AT BREAK VALUE FOR EACH GNPS CONTENT IS NOTED ON THE GRAPH.	43
FIGURE 3.1. STRAIN AT BREAK FOR ALL GNPS CONTENTS OF UD SPECIMENS. THE AVERAGE STRAIN AT BREAK VALUE FOR EACH GNPS CONTENT IS NOTED ON THE GRAPH (SERETIS ET AL. 2018).	55
FIGURE 3.2. LAYER SEQUENCE AND FABRIC ORIENTATION ON THE TESTED $[0^{\circ}/45^{\circ}/-45^{\circ}/0^{\circ}]_T$ LAMINATES (SERETIS ET AL. 2018).	55
FIGURE 3.3. HOLDING REGION BOUNDARIES AND THEORETICAL TAB LIMITS FOR THE COMPOSITE LAMINATES WHICH UNDERWENT TENSILE TESTS (SERETIS ET AL. 2018).	56
FIGURE 3.4. THE CURING CYCLE APPLIED TOGETHER WITH THE PARAMETERS OF THE TAGUCHI DESIGN OF THE EXPERIMENTS (SERETIS ET AL. 2018).	58

FIGURE 3.5. MAIN EFFECT PLOTS FOR TENSILE LOAD FOR A, T <sub>1</sub> AND H <sub>1</sub> FACTORS (SERETIS ET AL. 2018).	61
FIGURE 3.6. MAIN EFFECT PLOTS FOR FLEXURAL STRENGTH FOR A, T <sub>1</sub> AND H <sub>1</sub> FACTORS (SERETIS ET AL. 2018).	62
FIGURE 3.7. NORMAL PROBABILITY OF REGRESSION EQUATION FOR TENSILE LOAD (SERETIS ET AL. 2018).	66
FIGURE 3.8. NORMAL PROBABILITY OF REGRESSION EQUATION FOR FLEXURAL STRENGTH (SERETIS ET AL. 2018).	67
FIGURE 3.9. COMPARISON BETWEEN THE EXPERIMENTAL RESULTS AND THE THEORETICAL VALUES OF TENSILE LOAD (SERETIS ET AL. 2018).	67
FIGURE 3.10. COMPARISON BETWEEN THE EXPERIMENTAL RESULTS AND THE THEORETICAL VALUES OF FLEXURAL STRENGTH (SERETIS ET AL. 2018).	68
FIGURE 3.11. AVERAGE DISTANCE BETWEEN INDIVIDUALS PER GENERATION AND PARETO FRONT (SERETIS ET AL. 2018).	71
FIGURE 3.12. NORMAL PROBABILITY PLOT OF REGRESSION EQUATIONS FOR TENSILE LOAD (A) AND FLEXURAL STRENGTH (B) OF SCENARIO 1.	73
FIGURE 3.13. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL VALUES OF TENSILE LOAD (SCENARIO 1).	74
FIGURE 3.14. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL VALUES OF FLEXURAL STRENGTH (SCENARIO 1).	74
FIGURE 3.15. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL VALUES OF FLEXURAL STRENGTH (SCENARIO 1).	75
FIGURE 3.16. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL VALUES OF TENSILE LOAD (SCENARIO 2).	76
FIGURE 3.17. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL VALUES OF FLEXURAL STRENGTH (SCENARIO 2).	76
FIGURE 3.18. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL VALUES OF TENSILE LOAD (SCENARIO 3).	77
FIGURE 3.19. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL VALUES OF FLEXURAL STRENGTH (SCENARIO 3).	77
FIGURE 3.20. MAIN EFFECT PLOTS FOR TENSILE LOAD FOR A, T <sub>1</sub> AND H <sub>1</sub> FACTORS.	82
FIGURE 3.21. MAIN EFFECT PLOTS FOR FLEXURAL STRENGTH FOR A, T <sub>1</sub> AND H <sub>1</sub> FACTORS.	83
FIGURE 3.22. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL VALUES OF TENSILE STRENGTH (CALCULATED USING THE MODIFIED FULL QUADRATIC REGRESSION MODEL).	85
FIGURE 3.23. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL VALUES OF FLEXURAL STRENGTH (CALCULATED USING THE POISSON REGRESSION MODEL).	85
FIGURE 4.1. SEM MICROGRAPH SHOWING THE GNPS DISPERSION IN THE EPOXY MATRIX (SERETIS ET AL. 2017C).	96
FIGURE 4.2. SEM MICROGRAPH SHOWING A LONGITUDINAL VIEW OF A NANOCOMPOSITE LAMINA WITH 2% WT GNPS REINFORCEMENT.	97
FIGURE 4.3. SEM MICROGRAPH SHOWING A LONGITUDINAL VIEW OF A NANOCOMPOSITE LAMINA WITH 2% WT GNPS REINFORCEMENT (SERETIS ET AL. 2017C).	101
FIGURE 4.4. SEM MICROGRAPH SHOWING A LONGITUDINAL VIEW OF A NANOCOMPOSITE LAMINA WITH 2% WT GNPS REINFORCEMENT (SERETIS ET AL. 2017C).	101
FIGURE 4.5. SEM MICROGRAPH SHOWING A LONGITUDINAL VIEW OF A NANOCOMPOSITE LAMINA WITH 2% WT GNPS REINFORCEMENT (SERETIS ET AL. 2017C).	102
FIGURE 4.6. SEM MICROGRAPH SHOWING A LONGITUDINAL VIEW OF A NANOCOMPOSITE LAMINA WITH 2% WT GNPS REINFORCEMENT (SERETIS ET AL. 2017C).	102
FIGURE 4.7. SEM MICROGRAPH SHOWING A LONGITUDINAL VIEW OF A NANOCOMPOSITE LAMINA WITH 2% WT GNPS REINFORCEMENT (SERETIS ET AL. 2017C).	104
FIGURE 4.8. SEM MICROGRAPH SHOWING A LONGITUDINAL VIEW OF A NANOCOMPOSITE LAMINA WITH 2% WT GNPS REINFORCEMENT (SERETIS ET AL. 2017C).	106
FIGURE 4.9. MAIN EFFECT PLOTS FOR UTS FOR TEMPERATURE (T <sub>PC</sub> ) AND TIME (T <sub>PC</sub> ) FACTORS (SERETIS ET AL. 2018).	111
FIGURE 4.10. MAIN EFFECT PLOTS FOR STRAIN AT BREAK FOR TEMPERATURE (T <sub>PC</sub> ) AND TIME (T <sub>PC</sub> ) FACTORS (SERETIS ET AL. 2018).	111

FIGURE 4.11. NORMAL PROBABILITY OF REGRESSION EQUATION FOR UTS (SERETIS ET AL. 2018).	115
FIGURE 4.12. NORMAL PROBABILITY OF REGRESSION EQUATION FOR STRAIN AT BREAK (SERETIS ET AL. 2018).	115
FIGURE 4.13. COMPARISON BETWEEN THE EXPERIMENTAL RESULTS AND THE THEORETICAL VALUES OF UTS (SERETIS ET AL. 2018).	115
FIGURE 4.14. COMPARISON BETWEEN THE EXPERIMENTAL RESULTS AND THE THEORETICAL VALUES OF STRAIN AT BREAK (SERETIS ET AL. 2018).	116
FIGURE 4.15. AVERAGE DISTANCE BETWEEN INDIVIDUALS PER GENERATION AND PARETO FRONT (SERETIS ET AL. 2018).	119
FIGURE 5.1. THE E-GLASS FABRIC IN THE ORIENTATIONS USED FOR THE STACKING SEQUENCE OF THE LAMINATED NANOCOMPOSITE SPECIMENS, I.E. 0°, 45° AND -45°.	127
FIGURE 5.2. HOLDING REGIONS, THEORETICAL TAB LIMITS AND CONTROL REGION (GAGE LENGTH) OF THE NANOCOMPOSITE SPECIMENS FOR TENSILE TESTING. THE FAILURE, WHICH IS USED FOR EVALUATION OF TABS NECESSITY, OCCURRED IN THE CENTER OF THE CONTROL REGION.	130
FIGURE 5.3. SEM MICROGRAPH SHOWING TYPICAL GNP SURFACE AFTER SONICATION TIME 20 MIN.	132
FIGURE 5.4. SEM MICROGRAPH SHOWING TYPICAL GNP SURFACE AFTER SONICATION TIME 40 MIN.	132
FIGURE 5.5. AFM MICROGRAPHS SHOWING TYPICAL GNP SURFACE AFTER SONICATION TIME 20 MIN.	133
FIGURE 5.6. AFM MICROGRAPHS SHOWING TYPICAL GNP SURFACE AFTER SONICATION TIME 20 MIN.	133
FIGURE 5.7. AFM MICROGRAPHS SHOWING THE LINEAR HEIGHT PROFILE OF A GNP AFTER SONICATION TIME 20 MIN AS WELL AS THE GNP BOUNDARIES USING AN EDGE DETECTION FILTER.	134
FIGURE 5.8. AFM MICROGRAPHS SHOWING TYPICAL GNP SURFACE AFTER SONICATION TIME 40 MIN TOGETHER WITH ITS LINEAR HEIGHT PROFILE.	134
FIGURE 5.9. AFM MICROGRAPHS SHOWING HEIGHT MEASUREMENTS AT THE BOUNDARIES OF A TYPICAL GNP AFTER SONICATION TIME 40 MIN.	134
FIGURE 5.10. SEM MICROGRAPH SHOWING TYPICAL GNP SURFACE AFTER SONICATION TIME 60 MIN.	135
FIGURE 5.11. ULTIMATE TENSILE STRENGTH VS GNPS CONTENT FOR ALL DIFFERENT SONICATION TIMES TESTED.	136
FIGURE 5.12. ULTIMATE TENSILE STRENGTH VS SONICATION TIME FOR ALL DIFFERENT GNPS CONTENTS TESTED.	138
FIGURE 5.13. FLEXURAL STRENGTH VS GNPS CONTENT FOR ALL DIFFERENT SONICATION TIMES TESTED.	139
FIGURE 5.14. ULTIMATE TENSILE STRENGTH VS SONICATION TIME FOR ALL DIFFERENT GNPS CONTENTS TESTED.	140

# List of Tables

TABLE 2.1. PROPERTIES OF THE E-GLASS FABRICS USED (SERETIS ET AL. 2017A).	20
TABLE 3.1. PARAMETERS AND DESIGN OF EXPERIMENTS (DOE) LEVELS.	53
TABLE 3.2. PARAMETERS AND DESIGN OF EXPERIMENTS (DOE) LEVELS.	54
TABLE 3.3. TAGUCHI $L_{25}$ OA RESPONSE VALUES AND S/N RATIO FOR LOAD IN TENSILE TESTS (SERETIS ET AL. 2018).	58
TABLE 3.4. TAGUCHI $L_{25}$ OA RESPONSE VALUES AND S/N RATIO FOR STRESS IN FLEXURAL TESTS (SERETIS ET AL. 2018).	59
TABLE 3.5. ANOVA FOR TENSILE LOAD VALUE, WITHOUT INTERACTION, $F_{0,05,4,12=3,26}$ , * SIGNIFICANT AT 95% CONFIDENCE LEVEL.	63
TABLE 3.6. ANOVA FOR FLEXURAL STRESS VALUE, WITHOUT INTERACTION, $F_{0,05,4,12=3,26}$ , * SIGNIFICANT AT 95% CONFIDENCE LEVEL.	63
TABLE 3.7. CONFIRMATION TABLE FOR TENSILE LOAD.	63
TABLE 3.8. CONFIRMATION TABLE FOR FLEXURAL STRENGTH.	64
TABLE 3.9. REGRESSION COEFFICIENTS OF TENSILE MODEL WITH ALL FACTORS (SERETIS ET AL. 2018).	68
TABLE 3.10. REGRESSION COEFFICIENTS OF FLEXURAL MODEL WITH SIGNIFICANT FACTORS.	69
TABLE 3.11. PARETO FONT-FUNCTION VALUES AND OPTIMAL CURING PARAMETERS (SERETIS ET AL. 2018).	71
TABLE 3.12. ANOVA RESULTS FOR TENSILE TESTS WITHOUT INTERACTION, * SIGNIFICANT AT 95% CONFIDENCE LEVEL.	83
TABLE 3.13. ANOVA RESULTS FOR FLEXURAL TESTS WITHOUT INTERACTION, * SIGNIFICANT AT 95% CONFIDENCE LEVEL.	83
TABLE 4.1. PROPERTIES OF THE FABRIC TYPE USED.	95
TABLE 4.2. POST-CURING CONDITIONS APPLIED ON THE COMPOSITE LAMINAE AND LAMINATES (SERETIS ET AL. 2017C).	99
TABLE 4.3. PARAMETERS AND DESIGN OF EXPERIMENTS (DOE) LEVELS (SERETIS ET AL. 2018).	110
TABLE 4.4. TAGUCHI $L_9$ OA RESPONSE VALUES AND S/N RATIO FOR UTS AND STRAIN AT BREAK IN TENSILE TESTS (SERETIS ET AL. 2018).	110
TABLE 4.5. ANOVA FOR UTS VALUE, WITHOUT INTERACTION (SIGNIFICANT AT 95% CONFIDENCE LEVEL) (SERETIS ET AL. 2018).	112
TABLE 4.6. ANOVA FOR STRAIN AT BREAK VALUE, WITHOUT INTERACTION (SIGNIFICANT AT 95% CONFIDENCE LEVEL) (SERETIS ET AL. 2018).	113
TABLE 4.7. CONFIRMATION TABLE FOR UTS (SERETIS ET AL. 2018).	113
TABLE 4.8. CONFIRMATION TABLE FOR STRAIN AT BREAK (SERETIS ET AL. 2018).	113
TABLE 4.9. ANOVA FOR THE UTS REGRESSION MODEL (SIGNIFICANT AT 95% CONFIDENCE LEVEL). SOURCE A REPRESENTS $T_{PC}$ AND SOURCE B REPRESENTS $T_{PC}$ (SERETIS ET AL. 2018).	116
TABLE 4.10. ANOVA FOR THE STRAIN AT BREAK REGRESSION MODEL (SIGNIFICANT AT 95% CONFIDENCE LEVEL). SOURCE A REPRESENTS $T_{PC}$ AND SOURCE B REPRESENTS $T_{PC}$ (SERETIS ET AL. 2018).	117
TABLE 4.11. PARETO FONT-FUNCTION VALUES AND OPTIMAL POST-CURING PARAMETERS (SERETIS ET AL. 2018).	118
TABLE 5.1. PROPERTIES OF THE FABRICS USED.	127

---

# Introduction and Synopsis

---

The subject of the present Thesis is “Reinforcement of fibrous laminated composite structures using graphene nanoplatelets”. The Thesis’ main language is English, followed by an additional short version in Greek.

The reasons for this language selection are two. Primarily, the rendering of key terms of international terminology for this scientific field in Greek is in many cases problematic or even impossible. Therefore, in order to maintain the fidelity of the international terminology, it was necessary to writing the Thesis in English. Also, since the English language is the only official language of all reputable international scientific journals and conferences, it is obvious that the international scientific community is mostly familiar with the use of English language and terminology. Thus, the second objective of the above selection is to facilitate access of the international scientific community to the present Thesis.

The research work presented in this thesis is reflected through publications in prestigious international journals and international conferences. It also includes papers that have been submitted for publication in international scientific journals, but the preview process is not completed yet. This Thesis is a synthesis of the above works, bridged together through discussion, annotations and analytical explanations.

After the present section, the main body of the Thesis follows in English language. In this part, the reader can find all the research work conducted, together with the required theoretical and analytical background, as well as comparisons with the current literature where required. At the end of each chapter, the literature used is presented.

The shortened Greek version can be found at the end of the present manuscript. Thus, the reader will obtain an overview of the materials used, the

production/fabrication, control and evaluation of nanoscale materials methods and processes, the computational methods (finite elements analysis, analytical, statistics, etc.), as well as the most important results. All the above is presented analytically in the main body of the Thesis.



---

# Chapter 1. Introduction to the subject

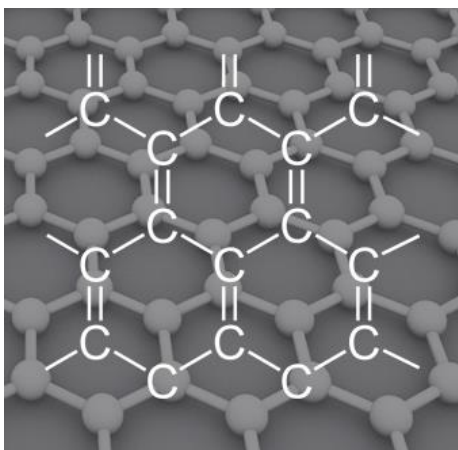
## **Abstract**

*Fibrous composite materials have a long history as regards their applications and the research performed on subjects related to them. The main reason for this is their unique properties. Their roots can be detected in the ancient years and civilizations, when they were finding service in both static (use of composite materials as structural elements) and dynamic applications (use of fibrous laminated composite materials in body armor applications, such as the famous "Linothorax" of Alexander the Great). In the modern world, fibrous composite materials see service in numerous everyday life and industrial applications. Heavy weight lifting ropes, thermal isolation products, fire retardant elements and products and industrial floors are only some of these applications. However, the "conventional" composite materials of this type, i.e. the fibers or fibrils reinforced matrices, have almost shown their best performance, leading as a consequent both researchers and industry to a pursuit of different ways and methods to further reinforce them. Recently, worldwide research tends to focus on the "double" reinforcement of these composite materials using microparticles and nanoparticles. This "double" reinforcement is an attempt to combine the nature of fibrous and particulate composites in a single composite material. This kind of matrix (the material in which the reinforcing particles or fibers are embedded) reinforcement has lead to the production of composite materials with even more impressive properties, combining the unique properties (mechanical, thermal, electrical, etc.) provided by both fibers and particles reinforcement. One of the most important materials for such reinforcing applications is graphene, since the properties of the graphene based composite materials are extremely impressive as compared to all known "competitor" reinforcing materials. For this reason, a great part of current research activities has focused on the development of new graphene structures, which could provide even better properties. The newest graphene structure developed is known as "graphene nanoplatelets". This structure consists of several layers of single-layer graphene, of about the same dimensions, which are stuck together with weak Van der Waals forces. Due to their young age, these graphene particles have not been widely used yet in research applications. The present Ph.D. Thesis examines the possibility of using the specific graphene nanostructures for reinforcing epoxy matrix fibrous laminated composite materials.*

## 1.1. Aims and objective of the Thesis

The aim and scope of the present Thesis is to investigate the reinforcement of epoxy matrix laminated fibrous composite materials using graphene nanoplatelets (GNPs). This Thesis focuses on the Materials Technology and Materials Processing fields.

Graphene nanoplatelets are of the newest kinds of graphene nanoparticles. Graphene is a perfect 2-D lattice of sp<sup>2</sup>-bonded carbon atoms (Part and Ruoff 2009, Shahil and Balandin 2012) forming a honeycomb arrangement with excellent properties. Such a honeycomb arrangement is presented in Figure 1.1. Graphene nanoplatelets (GNPs) with two-dimensional structure and high aspect ratio are composed of several layers of graphite nanocrystals, which are ideal reinforcing and conducting fillers, stacked together by van der Waals forces through the (002) plane (Part and Ruoff 2009, Shahil and Balandin 2012, Seretis et al. 2017a). A typical arrangement of graphite nanocrystals in a graphene nanoplatelet (GNP) is presented in Figure 1.2.



*Figure 1.1. Typical honeycomb structure of the carbon atoms in graphene.*

Due to the very “young” age of the GNPs, literature on the reinforcement of composite materials using graphene nanoplatelets can hardly be found. Especially on

the field of mechanical reinforcement, the research community has recently started giving its first efforts. However, year by year the number of the related scientific references rapidly increases, mostly due to the graphene nanoplatelet structure itself.



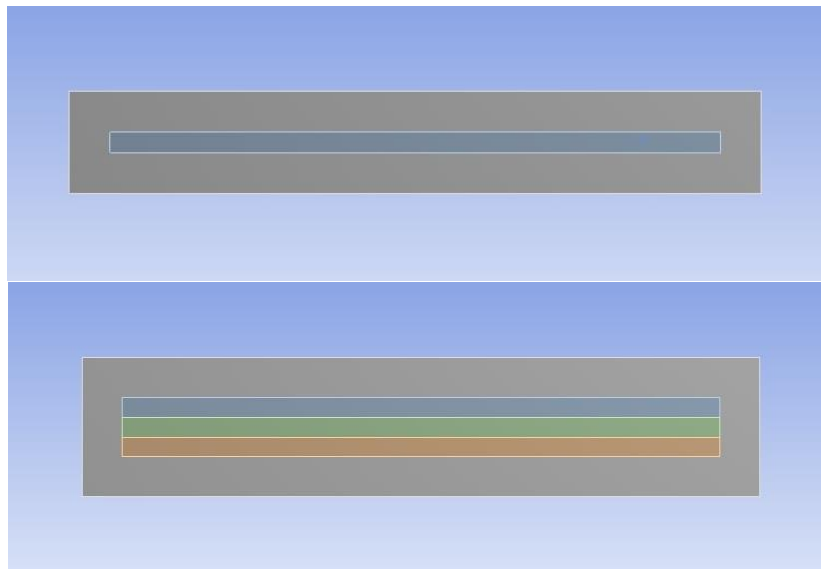
*Figure 1.2. Graphene nanoplatelet (GNP) in the epoxy matrix (Seretis et al. 2017a).*

Although the impressive bending performance improvement caused by the current reinforcements of composite materials using graphene nanofillers, the structure of which is monolayer, their main disadvantage is the simultaneous reduction of the tensile performance of the reinforced composites. This is mostly due to the greatly different stiffness values between the graphene particle and the polymer matrix, which consequently lead to a stress accumulation mechanism taking place at the graphene particle/polymer matrix interface. Without losing the extraordinary properties of the monolayer graphene, since their structure is composed of several graphene layers, GNPs can provide an additional stress releasing mechanism. The graphene layers of a GNP are stuck together with Van der Waals forces, which provide a weak bonding between them. Therefore, under loading conditions, the graphene layers of a GNP can slide on the surface of the neighbour graphene layers. As a result, a single GNP can perform as a spring element while embedded in a polymer matrix, leading in this manner to the maintenance or even the increase of tensile performance of the GNPs reinforced nanocomposite (Seretis et al. 2017a).

## 1.2. FEM models for graphene monolayer and graphene nanoplatelet reinforced epoxy unit cells

In order to make the above described mechanism more clear to the reader and to explain the differences between a monolayer graphene and a graphene nanoplatelet, when they are embedded in an epoxy matrix, a unit cell finite elements model of a nanocomposite materials of both these cases is presented below. The FEM software used was ANSYS Workbench 17.0. From the following analysis it becomes clear that graphene nanoplatelets could be a considerably more effective reinforcement for epoxy matrices, as compared to graphene monolayer fillers.

Figure 1.3 presents the geometries designed for each case of graphene filler reinforcements described above. The matrix material, i.e. a common epoxy resin for general applications, and thickness were the same for both cases. The mesh used for the unit cells analysis is also presented in Figure 1.4.



*Figure 1.3. Nanocomposite epoxy matrix unit cell geometry model with monolayer graphene (up) and graphene nanoplatelets (down) filler.*

In both unit cell models a tensile displacement of 1  $\mu\text{m}$  was applied to both sides of the unit cell, as presented in Figure 1.5. Additionally, a bending model was

examined by applying two opposite torques of  $5 \mu\text{N} \times \mu\text{m}$  to the same sides of the unit cells.

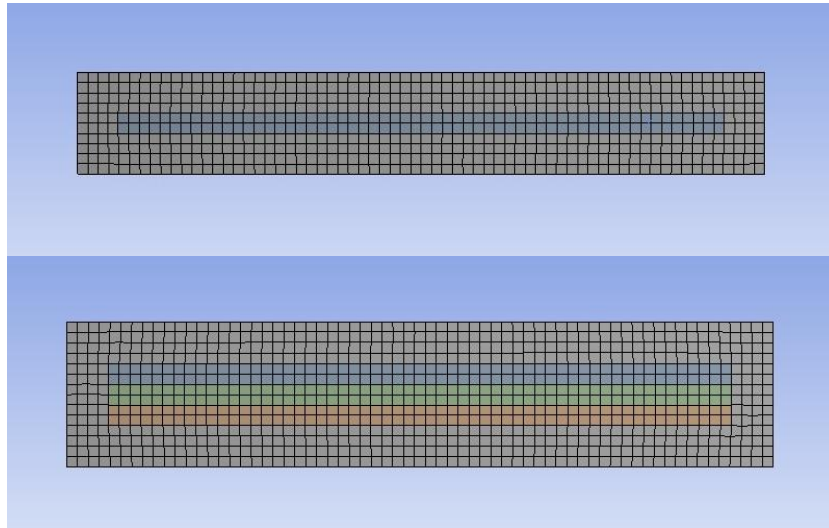


Figure 1.4. Mesh model for nanocomposite epoxy matrix unit cell with monolayer graphene (up) and graphene nanoplatelets (down) filler.

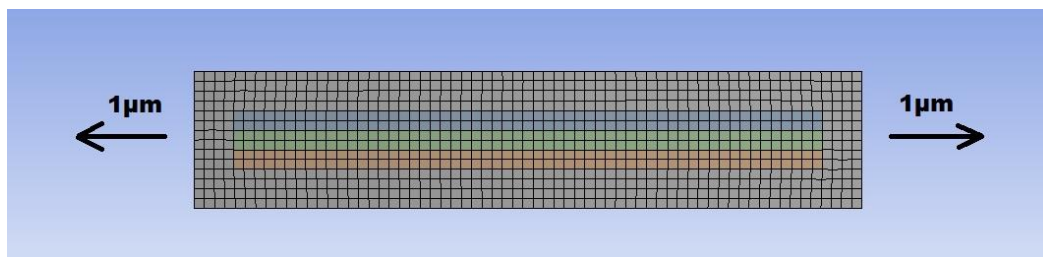


Figure 1.5. Tensile displacements applied in the unit cell models.

All the graphene/epoxy interfaces of the monolayer graphene reinforced epoxy matrix unit cell finite elements model, see Figure 1.6, were considered bonded. For the graphene nanoplatelet (of three graphene layers/levels) reinforced epoxy matrix unit cell finite elements model, all the graphene/epoxy interfaces were considered bonded as well, as presented in Figure 1.7. However, for all the graphene/graphene interfaces of this model, see Figure 1.8, a frictional sliding was allowed.

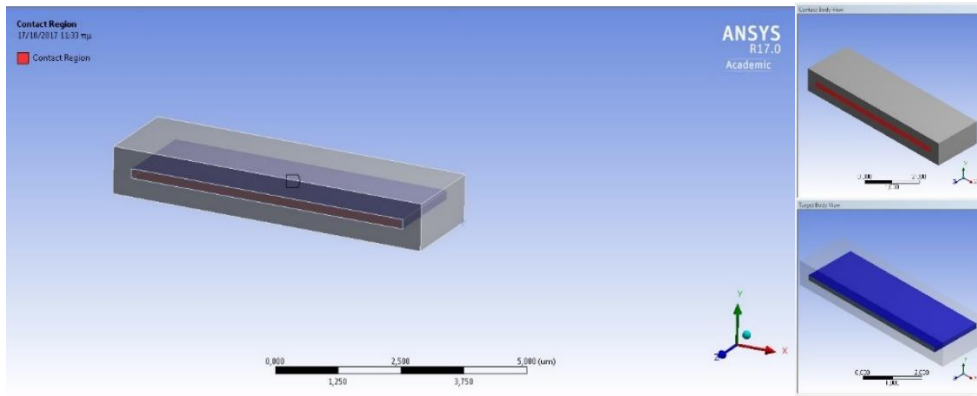


Figure 1.6. Graphene/epoxy interfaces of the monolayer graphene reinforced epoxy unit cell model, which were considered as bonded.

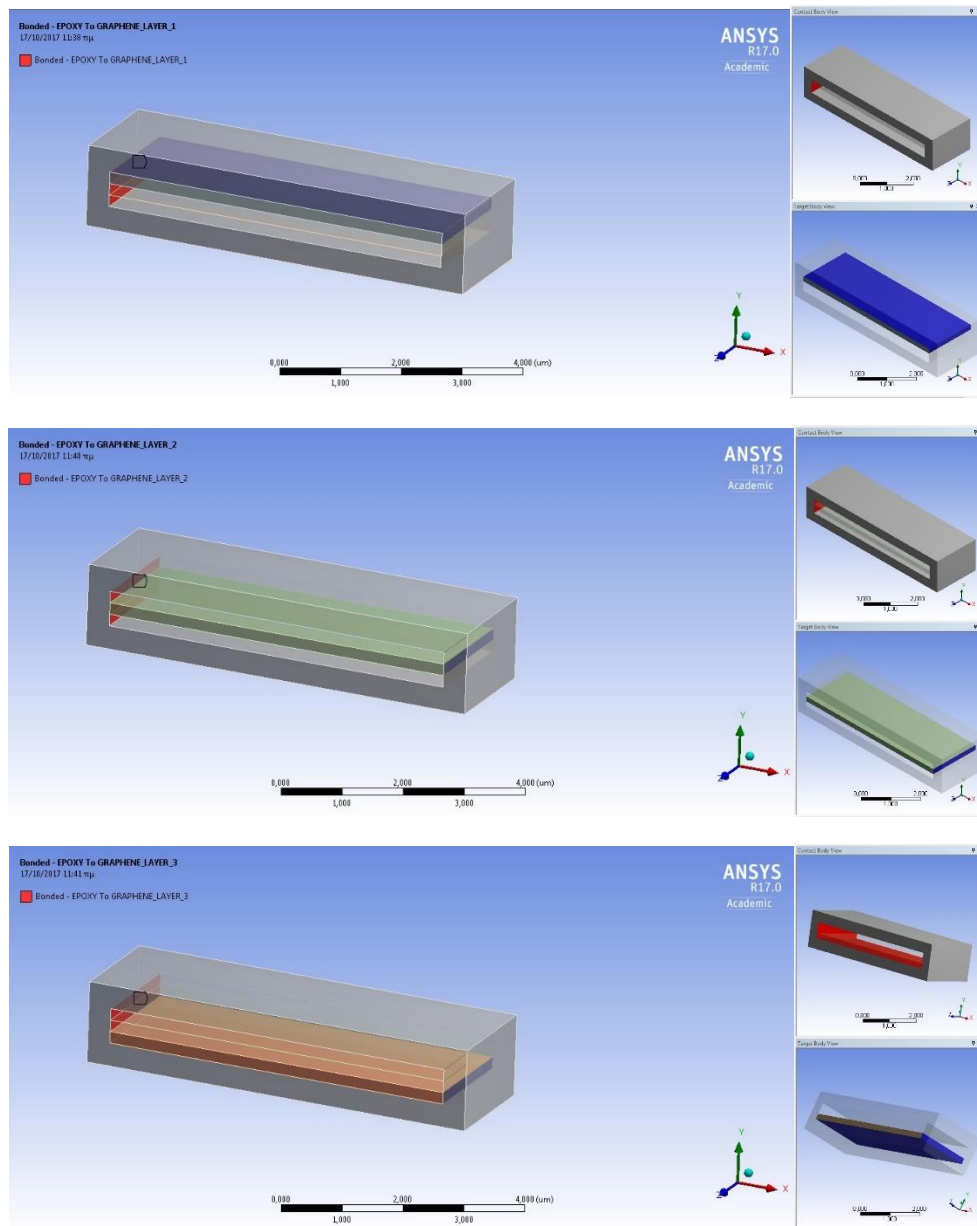


Figure 1.7. Graphene/epoxy interfaces of the graphene nanoplatelet reinforced epoxy unit cell model, which were considered as bonded.

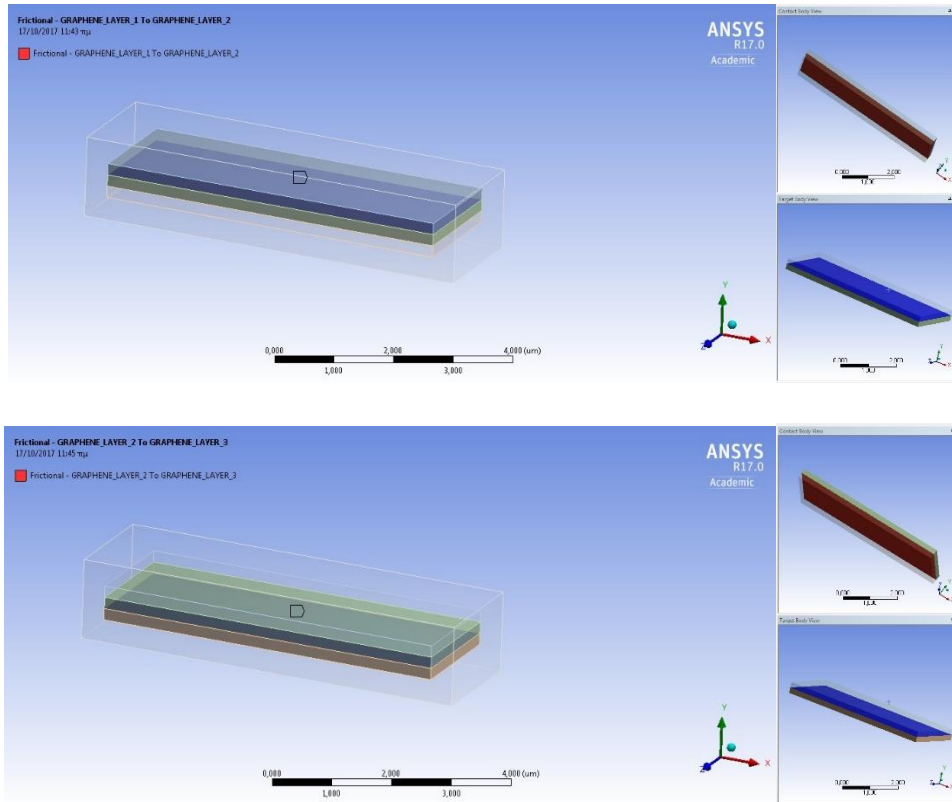


Figure 1.8. Graphene/graphene interfaces of the graphene nanoplalelet reinforced epoxy unit cell model, where frictional sliding in the in-plane level was allowed.

Literature on the finite elements analysis of a microstructural unit cell of nanocomposites can hardly be found. Therefore, the described above frictional sliding selection for the graphene/graphene interfaces of the graphene nanoplalelets reinforced epoxy unit cell model was made based on both analytical and theoretical, older and recent, research works (Levitov 1989, Lessel et al. 2013, Sheehan and Lieber 2017). In these articles it has been proved that when the surfaces of two bodies are bonded with Van der Waals forces, then the relative movement of these two bodies on the Van der Waals bonding interface level can be characterized as frictional. Since the Van der Waals bonding interface level is the in-plane level in our model, frictional relative movement was allowed only on this level. On the vertical direction no movement was allowed, since, by simultaneously supporting the graphene layers due to the existence of the epoxy matrix, the forces caused by the Van der Waals bonds (Levitov 1989, Lessel et al. 2013) cannot be overcome on this direction.

### 1.3. Results and discussion on the unit cell FEM models

As regards the results of the unit cell FEM bending models, see Figures 1.9 and 1.10, it is obvious that graphene nanoplatelets provide a much better support (reinforcement) to the epoxy matrix, as compared to the support provided by graphene monolayers, which are commonly used today worldwide. Using graphene nanoplatelets the maximum stress in a specific time and under the same loading is considerably lower (39.9 MPa) in comparison to the respective one occurred using graphene monolayer (259.07 MPa).

The results of the unit cell FEM tensile models, see Figures 1.11 and 1.12, indicate that, again, the maximum stress is considerably greater in the case of monolayer graphene reinforced epoxy unit cell, as compared to the respective one reinforced with graphene nanoplatelet.

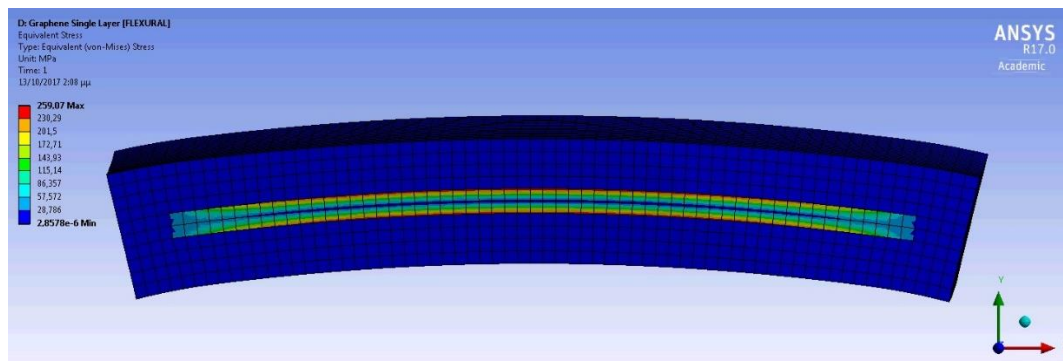


Figure 1.9. Results of the FEM bending model of the monolayer graphene reinforced epoxy unit cell.

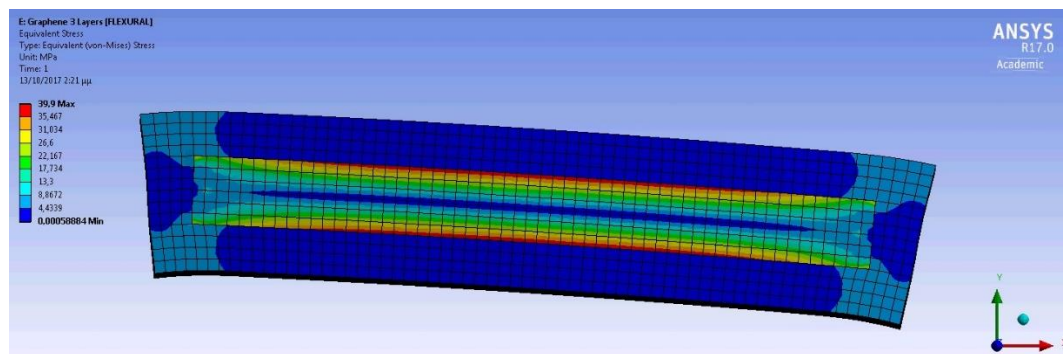


Figure 1.10. Results of the FEM bending model of the graphene nanoplatelet reinforced epoxy unit cell.



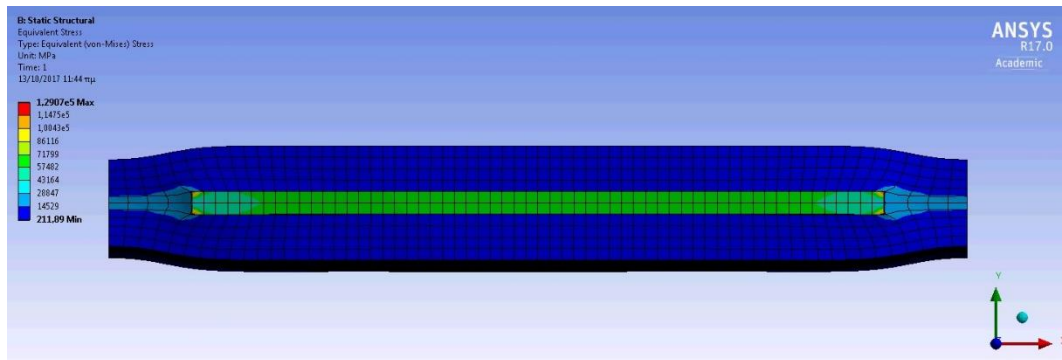


Figure 1.11. Results of the FEM tensile model of the monolayer graphene reinforced epoxy unit cell.

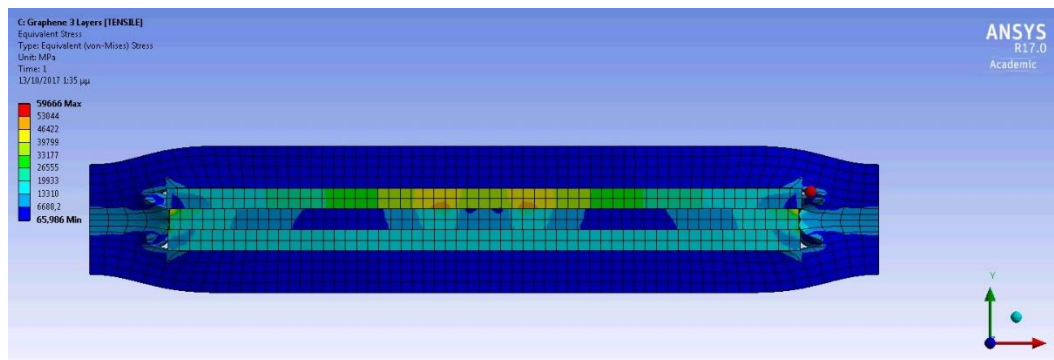


Figure 1.12. Results of the FEM tensile model of the graphene nanoplatelet reinforced epoxy unit cell.

As can be seen in Figure 1.13, a slight dislocation of the graphene layers that constitute a graphene nanoplatelets occurs after tensile loading. This dislocation occurs due to the frictional interface relative movement of the graphene layers in the in-plane level. As result, a stress relaxation mechanism takes place at the boundaries of the graphene nanoplatelets, leading in this manner to a considerably lower maximum stress, as compared to the monolayer graphene model, see Figure 1.14.

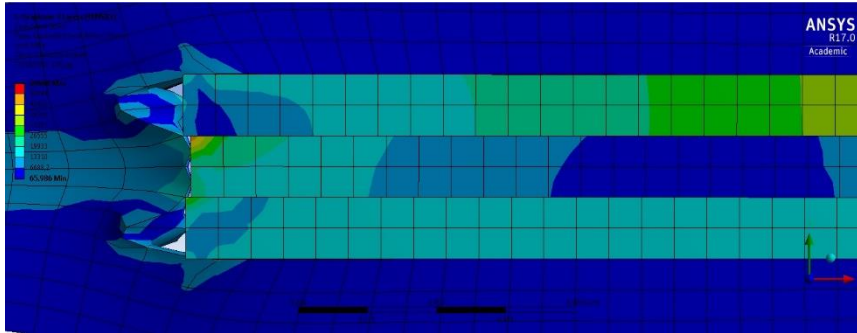


Figure 1.13. Focused view of Figure 1.12 at the boundary of the graphene nanoplatelet.

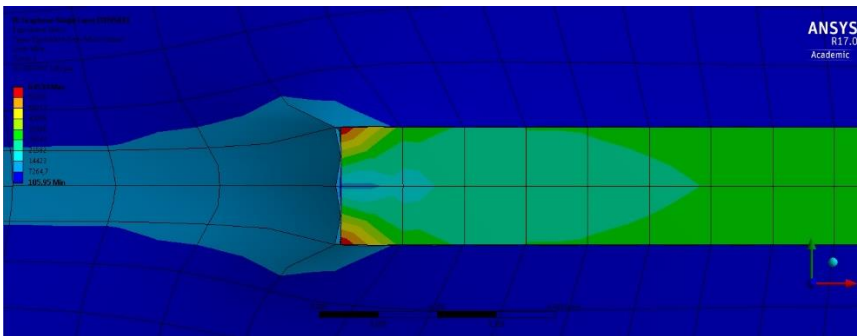


Figure 1.14. Focused view of Figure 1.11 at the boundary of the monolayer graphene.

Due to this graphene layers sliding, and the consequent stress relaxation mechanism, the stress accumulation at the boundaries of the embedded in epoxy matrix graphene nanoplatelet is quite lower than the boundaries of a monolayer graphene. Therefore, graphene nanoplatelets can provide a further increase of the flexural strength of the reinforced nanocomposite without decreasing the tensile performance (Seretis, 2017a), which is a quite common problem of graphene reinforced polymer nanocomposites.

#### 1.4. Introduction to the research subjects of the Thesis

In order to provide applicable research results, both in the industrial field as well as in a wider group of general applications, the research work presented in this Thesis

is based on the most commonly used production method for fibrous laminated composite materials.

In this Thesis, the “hand lay-up” method, i.e. hand-rolling interlaminar fabrication method, was used to produce the fibrous laminated composite materials. This method is one of the most commonly used methods for applications in the field of composite and nanocomposite materials. There is a great variety of general applications for which this method is the only one applicable. The graphene nanoplatelets used for epoxy matrix reinforcement were pre-dried, i.e. the humidity of the nanoparticles (graphene nanoplatelets) had been removed.

Another graphene nanoparticles preparation method used was “sonication”. Specifically, a sonication bath process was applied to the graphene nanoplatelets, before the application of the hand lay-up fabrication method, to modify the morphology of the graphene layers. The current graphene monolayer related research has shown that the above process turns the surface of the graphene monolayers into a wavy form (Morange et al. 2015). The sonication conditions/parameters are known to affect the characteristics of the surface waves occurred by this process. However, since the research in the specific field has just recently started, measured or accurate results as well as analytical methods have not been risen yet. Therefore, in this Thesis, the effect of specific sonication times, i.e. different specific durations of the sonication bath process, were investigated as per the morphological characteristics of the graphene nanoplatelets themselves as well as the properties and mechanical response of the produced laminated nanocomposite materials, which were produced using this process.

A part of the Thesis deals with the curing behavior of the graphene nanoplatelets reinforced laminated fibrous nanocomposites. Specifically, the significance of the curing cycle (multi-step curing process) parameters, i.e. the duration, the temperature and the heating rate, for the properties of the produced nanocomposites is investigated. The results are compared to the respective ones of laminated fibrous composites without graphene nanoplatelets reinforcement. In this section, the research conducted is also focused on the optimization of both kinds of composite materials, i.e. with and without graphene nanoplatelets reinforcement. Regression

and multi-regression models, as well as a multi-objective genetic algorithm are used for multi-parameter (optimization of one property each time) and multi-objective (optimization of all investigated properties simultaneously) optimization, respectively. The optimization results are analyzed for each case. Additionally, a multi-regression model which is commonly used in psychology, sociology and financial sciences, i.e. the Poisson regression model, is introduced to create properties prediction models able to achieve greater accuracy. Using this model in the field of composite materials processing for the very first time, the prediction accuracy of the regression models reached a value greater than 97% (Seretis et al. 2017d, Seretis et al. 2018a, Seretis et al. 2018b).

Also, the post-curing behavior of the graphene nanoplatelets reinforced laminated fibrous nanocomposites is investigated. Literature can hardly be found in this field. The very few research works of this field have been conducted for different composite materials, such as of ceramic matrix or without reinforcing fillers, and they conclude that a post-curing process can only be used to estimate or evaluate the natural (i.e. in performance conditions) aging process of a composite material. This is because in these works the post-curing process significantly worsen the mechanical performance of the investigated composite materials (Yagoubi et al. 2010, Rudd et al. 2013). In this Thesis, post-curing processes of specific parameter values are suggested as part of the nanocomposite materials manufacturing processes (Seretis et al. 2017b, Seretis et al. 2017c). This section of the present work was based on the consideration that graphene nanoplatelets could perform as cooling points of the epoxy matrix during a post-curing process, leading in this way to different results than the already known. Glass transition temperature ( $T_g$ ) of the epoxy matrix was used as a reference value for temperature selection for the post-curing processes investigated.

## **1.5. References**

El Yagoubi, J., Lamon, J. and Batsale, J.-C. (2010) 'Model of the Influence of Damage on the Thermal Properties of Ceramic Matrix Composites', in Mechanical

Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites V: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.31 (eds Singh, D., Salem, J., Mathur, S. and Ohji, T.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.

Lessel, M., Loskill, P., Hausen, F., Nand Gosvami, N., Bennewitz, R. and Jacobs, K. (2013) 'Impact of van derWaals Interactions on Single Asperity Friction', *Physical Review Letters*, Vol.111(035502), pp.1-5.

Levitov, L.S. (1989) 'Van der Waals' Friction', *Europhysics Letters*, Vol.8(6), pp.499-504.

Moriche, R., Prolongo, S.G., Sánchez, M., Jiménez-Suárez, A., Sayagués, M.J. and Ureña, A. (2015) 'Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods', *Composites Part B: Engineering*, Vol.72, pp.199-205.

Park, S. and Ruoff, R. (2009) 'Chemical methods for the production of graphenes', *Nature Nanotechnology*, Vol.4, pp.217-224.

Rudd, R.M., Ghafarian, S.R. and Taherkhani, A. (2013) 'The Effects of Post Curing Process on the Mechanical Properties of Glass Fiber/Phenol –Formaldehyde Molded Composites', *Journal of Basic and Applied Scientific Research*, Vol.3(1s), pp.36-39.

Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2017a) 'On the graphene nanoplatelets reinforcement of hand lay-up glass fabric/epoxy laminated composites', *Composites Part B: Engineering*, Vol.118, pp.26-32. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.03.015

Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Nitodas, S.F., Mimigianni, P.D., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2017b) 'EFFECT OF POST-CURING CONDITIONS ON THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF GNPs/EPOXY LAMINATED NANOCOMPOSITES', *25th International Conference on Composites/Nano-Engineering (ICCE-25)*, Rome, Italy, 16-22 July 2017.

Seretis, G.V., Nitodas, S.F., Mimigianni, P.D., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2017c) 'On the post-curing of graphene nanoplatelets reinforced

hand lay-up glass fabric/epoxy nanocomposites', *Composites Part B: Engineering*, Vol.140, pp.133-138. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.12.041

Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2017d) 'On the multi-parameter analysis of curing cycle for glass fabric/epoxy laminated composites', **Submitted to: SAE International Journal of Materials and Manufacturing (October 01, 2017)**.

Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2018a) 'Multi-objective curing cycle optimization for glass fabric/epoxy composites using Poisson regression and genetic algorithm', *Materials Research*, 2018, IN PRESS. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0815

Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2018b) 'Multi-objective optimization of post-curing process for GNPs reinforced glass fabric/epoxy nanocomposite laminae', *Polymer Composites*, 2018, IN PRESS. DOI: 10.1002/pc.24777

Shahil, K.M.F. and Balandin, A. (2012) 'Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials', *Nano Letters*, Vol.12, pp.861-867.

Sheehan, P.E. and Lieber, C.M. (2017) 'Friction between van der Waals solids during lattice directed sliding', *Nano Letters*, Vol.17(7), pp. 4116–4121.

---

# Chapter 2. Effect of graphene nanoplatelets reinforcement on the mechanical response of glass fabric/epoxy laminated composites

## **Abstract**

*Bending properties are of the most significant properties in structural elements. On the other hand, in a great variety of structural applications the weight of the structure is necessary to be kept as low as possible. Due to this necessity for light weight structures, in most of the cases the use of composite materials as structural part is imperative. However, composite laminates often fail in bending when in structures. Therefore, in last decades a need for new composites with improved flexural performance has been raised. As a result, new nano-reinforced and hybrid composites have been widely appeared recently both in general and applied research worldwide. These composite materials have further increased specific mechanical properties, such as bending.*

*2D particles/nanoparticles are mostly used as fillers to increase the bending properties of the reinforced composites. One of the most commonly used 2D materials for such applications is graphene, mostly in the form of monolayers, due to the extraordinary properties of graphene itself as well as the matrix properties improvement can be achieved by using it. However, the use of 2D materials as filler has some extremely important withdraws. Specifically, a wide stress accumulation mechanism takes place at the boundaries of 2D nanofillers, when embedded in a polymer matrix, under tensile loading. As a result, even if the bending performance appears greatly improved, its tensile performance is always significantly decreased.*

*The present Chapter of the Thesis aims to investigate the possibility of enhancing the bending and tensile performance of an epoxy matrix laminated composite produced by a hand lay-up process by matrix reinforcement with GNPs. The response of the produced nano-composites is being explained by the settling of the GNPs onto the surface of the fiberglass filaments, as it was observed by a scanning electron microscope. Due to the different settlings while increasing GNPs content, different fracture modes of the filaments were detected.*

## 2.1. Introduction

Recently, many efforts to enhance properties of polymer matrices using graphene particles have been recorded (Dichiara et al. 2012, Rafiee et al. 2009, Rafiee et al. 2010, Yang et al. 2011, Zhao et al. 2010). When used as fillers with polymer matrix, such as thermoplastic polyurethane (TPU) (Kim et al. 2010), polycarbonate (Kim and Macosko 2009) or epoxy (Miller et al. 2010, Yu et al. 2007), graphene greatly enhance the electrical conductivity of the composites. Effects of various factors (e.g. aggregation of filler, the presence of functional groups on graphene sheets, concentration of fillers, aspect ratio of the graphene sheets, inter-sheet junction, distribution in the matrix, wrinkles and folds, processing methods, etc.) on the electrical conductivity and the percolation threshold of the composite have been confirmed by experimental results (Kuilla et al. 2010, Singh et al. 2011).

Graphene nanoplatelets is one of the newest graphene particles used for this purpose, in order to make polymer matrices both electrically and thermally conductive, simultaneously enhancing their mechanical properties (Mukhopadhyay and Gupta 2011, Potts et al. 2011, Shahil et al. 2012). However, GNPs morphology and therefore properties as well are highly affected by the manufacturing/preparation method (Morange et al. 2015). It is newly reported that waviness affects both thermal properties (Chu et al. 2012) and electrical conductivity (Martin-Gallego et al. 2013) of the GNPs reinforced nanocomposites.

Bending properties are of the most important properties of structural elements. Due to their increased bending properties and their light weight, fibrous composite materials are the most commonly used materials for such applications. However, when in structures, they often fail under bending loading (Omrani et al. 2015). This has brought a need for further improvement of the flexural behavior of the composite materials or for new composites with improved flexural performance.

2D particles/nanoparticles are mostly used as fillers to increase the bending properties of the reinforced composites. One of the most commonly used 2D materials for such applications is graphene, mostly in the form of monolayers, due to



the extraordinary properties of graphene itself as well as the matrix properties improvement can be achieved by using it. However, the use of 2D materials as filler has some extremely important withdraws. Specifically, a wide stress accumulation mechanism takes place at the boundaries of 2D nanofillers, when embedded in a polymer matrix, under tensile loading. As a result, even if the bending performance appears greatly improved, its tensile performance is always significantly decreased.

The aim of this Chapter of the Thesis is to investigate the possibility of enhancing both the bending and tensile performance of an epoxy matrix laminated composite produced by a hand lay-up process by matrix reinforcement with GNPs. Graphene nanoplatelets (GNPs), which are used in the work presented in this Chapter for epoxy matrix reinforcement, due to the weak Van der Waals forced that bond the graphene layers that constitute them, allow their graphene layers to slightly slip frictionally in the in-plane level (Lessel et al. 2013, Levitov 1989, Sheehan and Lieber 2017), reducing the nanoparticle stiffness under tensile loading. Thus, a stress releasing mechanism takes place at the boundaries of the GNPs, maintaining or even increasing in this manner the tensile performance of the GNPs reinforced epoxy nanocomposites (Seretis et al. 2017a).

The response of the produced nano-composites is being explained by the settling of the GNPs onto the surface of the fiberglass filaments, as it was observed by a scanning electron microscope. Due to the different settlings while increasing GNPs content, different fracture modes of the filaments were detected.

## **2.2. Materials**

The matrix material used for the experimental study of the present chapter was the medium viscosity epoxy system ES35A/B (ES35A resin and ES35B hardener) for general applications. The term “epoxy system” indicates the use of epoxy resin combined with a hardener. The resin/hardener proportion was 2/1 w.t., according to the manufacturer recommendations.

Two different types of E-glass fabrics were used for matrix reinforcement. Specifically, a unidirectional (UD) of 520 g/m<sup>2</sup> density and a Twill 2 × 2 (T2 × 2) of 280 g/m<sup>2</sup> density were used. These two fabric types together with their orientations (positioning angles) employed in the stacking sequence of the laminated composite materials are presented in Figure 2.1. The properties and the characteristics of the fabrics used can be found in Table 2.1.

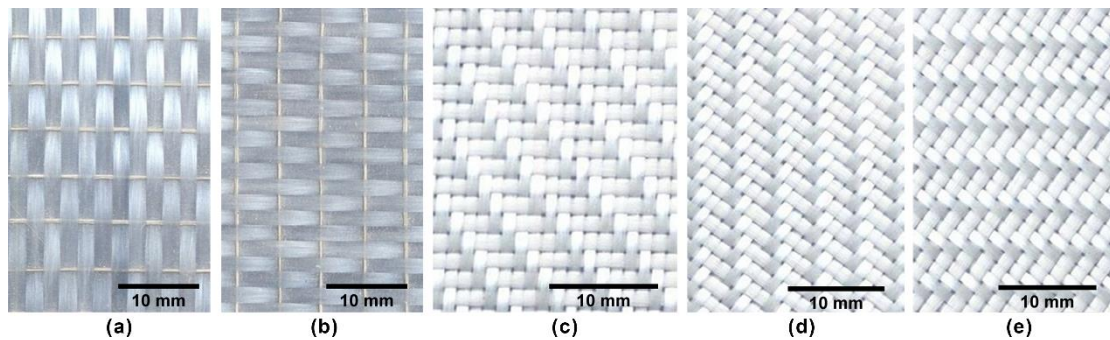


Figure 2.1. The E-glass fabric used: UD in orientation 0° (a) and 90° (b) and T2×2 in orientation 0° (c), 45° (d) and -45° (e) (Seretis et al. 2017a).

Table 2.1. Properties of the E-glass fabrics used (Seretis et al. 2017a).

<b>Fabric type</b>	<b>Twill 2x2 (T2x2)</b>	<b>Uni-Directional (UD)</b>
Filaments/yarn	1141	3230
Average yarn linear density	1.9 dtex – 1.66 denier	2.3 dtex – 2.03 denier

For the reinforcement of the epoxy matrix, before the composite specimens' fabrication procedure was applied, graphene nanoplatelets (GNPs) by Alfa Aesar of surface area (S.A.) 500 m<sup>2</sup>/g were also used as filler material. A typical graphene nanoplatelet in the epoxy matrix is presented in Figure 1.2. In this Figure the multi-layer structure of a GNP can be observed.

### **2.3. Preparation of E-glass fabric reinforced GNPs/epoxy laminated nanocomposites**

To prepare the GNPs-reinforced epoxy matrix, weighed amount of pre-dried graphene nanoplatelets were stirred gently into the epoxy resin using a laboratory mixer for mechanical stirring for a process time of 25 min at 200 rpm. Subsequently, the hardener was added in the mixture at the manufacturer recommended resin/hardener proportion, which was a 2:1 by volume ratio, followed by a 5 min mechanical stirring process at 200 rpm before using the epoxy matrix mixture. The above fabrication process was used to ensure homogeneity of the suspension (Seretis et al. 2017a).

The GNPs w.t. contents used for UD laminates reinforcement were 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% and 30% and for T2×2 laminates reinforcement were 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10%, 15% and 20%. The initial specimen's series produced were fabricated using a GNPs content increasing step equal to 5% w.t. for nanocomposites of both E-glass fabrics reinforcement. Due to the constant performance which was observed from the very first contents tested, a necessity for a considerably lower GNPs content increasing step was risen. Therefore, for the nanocomposite specimens of low GNPs contents, a content increasing step equal to 1% was used. Using this mixed increasing step, the above described nanocomposite specimens' series were produced.

The composite laminates used for investigation were manufactured using a hand lay-up procedure. Under constant stirring, the prepared GNPs reinforced matrix mixture was coated and hand-rolled on E-glass fabrics in layer sequence. The hand-rolling procedure was carried out using a metallic rod. The hand lay-up procedure applied is schematically presented in 3D in Figure 2.2. Before the above procedure was applied, the surface on which the nanocomposite specimens were fabricated was cleaned and coated using a mold releasing wax to facilitate the release of the produced specimens after the solidification process was completed.

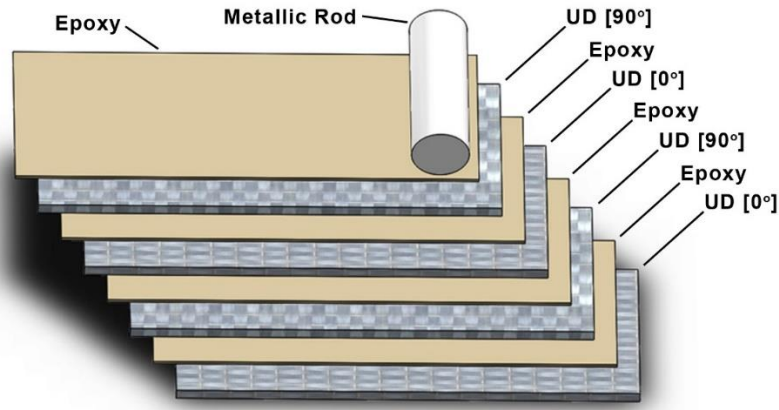


Figure 2.2. Layer sequence and fabric orientation on the tested  $[0^\circ/90^\circ]_2$  laminates (Seretis et al. 2017a).

Four layers of E-glass fabric were employed for each specimen in  $[0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ]_T$ , or equivalently  $[0^\circ/90^\circ]_2$ , sequence in the case of UD fabric, see Figure 16, and in  $[45^\circ/0^\circ/0^\circ/-45^\circ]_T$  sequence in the case of T2×2 fabric. In order to achieve a  $40\pm 1\%$  by volume epoxy reinforcement in all specimens, both the fabric and the amount of resin used for coating were weighed before each hand lay-up process as well as after solidification. Due to the same GNPs/epoxy matrix content of all specimens, the repeatability of the mechanical testing results was great and accepted according to the ASTM international standard test methods used.

The total size of each UD specimen (i.e. UD fabric reinforced specimen) which underwent 3-point bending tests was  $129 \times 12.7 \times 1.6$  mm, as in accordance with ASTM D790-03 test method. According to the same international standard, the total size of each T2×2 specimen (i.e. T2×2 fabric reinforced specimen) was  $93.6 \times 12.7 \times 1.1$  mm. All specimens which underwent tensile test were prepared in accordance with ASTM D3039/3039M. Specifically, the dimensions of UD specimens were  $126 \times 13 \times 1.6$  mm and of T2×2 specimens were  $102 \times 6 \times 1.1$  mm. All specimens were cut at their testing dimensions using a Struers Discotom-2 along with a 40A25 cut-off wheel, according to the guidelines of the Struers company for such materials.

According to the aforementioned ASTM standard test method for tensile testing of composites, the theoretical tab limits were marked on each tensile specimen, see Figure 2.3, in order to specify if tabs are needed to support the holding

regions of the specimens. If the break occurs in any region of the specimens but the region between the theoretical tab limits, the use of tabs is necessary. Since the break occurred between the theoretical tab limits, no tabs are recommended from the above ASTM standard test method.

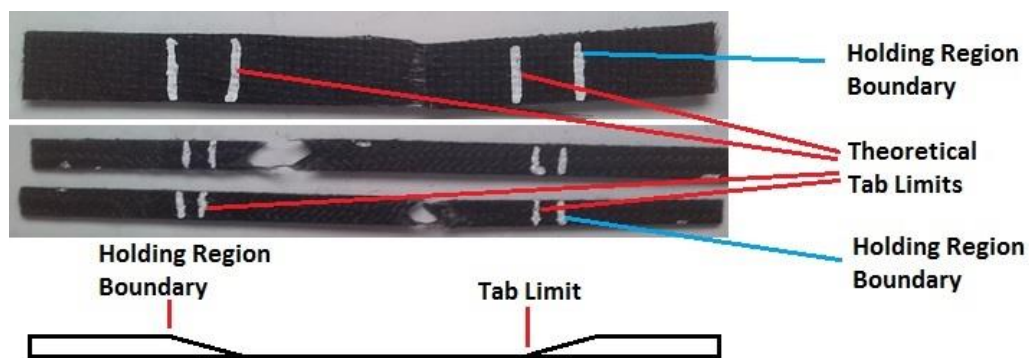


Figure 2.3. Holding region boundaries and theoretical tab limits for both types of composite laminates: UD fabric reinforced (up) and T2x2 fabric reinforced (down) (Seretis et al. 2017a).

In Figure 2.3, the theoretical tab limits are schematically explained as well as the holding regions and the control regions (gage length), i.e. the regions between the theoretical tab limits, for specimens of both types of E-glass fabric reinforcement.

After the hand lay-up process, each specimen was allowed to cure at ambient conditions for one week, according to manufacturer guidelines. At least five specimens of each GNPs content and of each fabric type were prepared and underwent each test.

## 2.4. Experimental set-up and tests for laminated nanocomposites

An Instron 4482 test machine of 100 kN capacity was used for the tensile and 3-point bending tests. The support span was set at 108 mm in the case of UD specimens and at 78 mm in the case of T2x2 specimens, to meet the test method's span-to-depth specification. The test speed for both tensile and 3-point bending tests

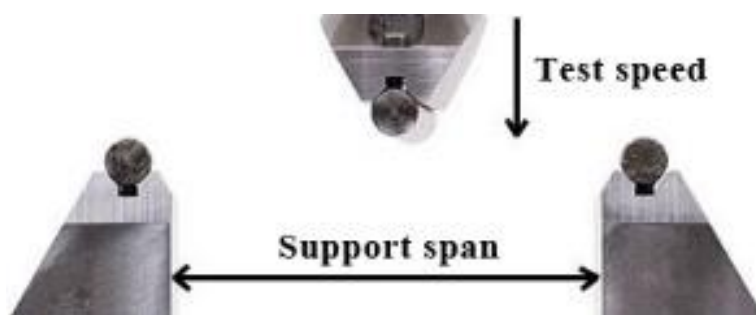
was calculated equal to 2 mm/min, according to the aforementioned ASTM test methods.

The support span as well as the morphology of the support contact rods and the head contact rod used for the 3-point bending tests are presented in Figure 2.4. Both support and head contact rods had a 5 mm radius, according to the standard test method used.

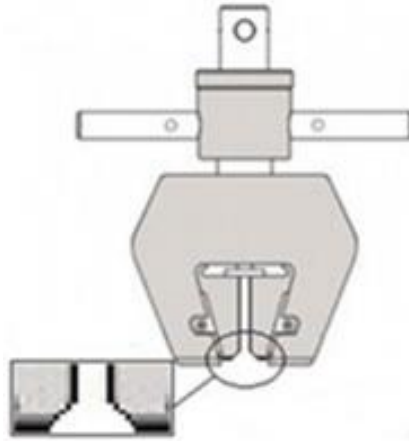
The Instron 2716 series manual wedge action grips used for the tensile tests are schematically presented in Figure 2.5. In the focused region of this Figure, the morphology of the holding region lower boundaries is also schematically presented.

All tests were performed in the standard laboratory atmosphere of  $23\pm 1^\circ\text{C}$  and  $50\pm 5\%$  relative humidity and in accordance with ASTM D790-03 and D3039/3039M test methods. Test conditioning was kept constant for 6 hours before each test.

A FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope was used for microstructural investigation of the specimens, in order to evaluate the dispersion of the particles, the near failure regions characteristics in terms of the fibrils failure mode in the region under the load application point and the size of possible GNPs aggregates formed.



*Figure 2.4. Supports and head used for the 3-point bending tests.*



*Figure 2.5. 2716 series manual wedge action grips used for the tensile tests.*

## **2.5. Method of “plateau” evaluation**

In order to evaluate if diagram regions that seem stable are presented unchanged values or not, Tukey’s tests were applied. Tukey's method is used in ANOVA to create confidence intervals for all pairwise differences between factor level means while controlling the family error rate to a level you specify. It is important to consider the family error rate when making multiple comparisons because your chances of making a type I error for a series of comparisons is greater than the error rate for any one comparison alone. To counter this higher error rate, Tukey's method adjusts the confidence level for each individual interval so that the resulting simultaneous confidence level is equal to the value you specify (Seretis et al. 2017a).

## **2.6. Results and discussion on nanocomposite laminates**

Both the fabric type and the additive content are of great importance as final laminated nanocomposite properties are strongly dependent on them. Additionally, good repeatability of its mechanical performance is strongly dependent on the dispersion of particles. Therefore, a study on different supporting fabric types with different GNPs contents is presented.

Additionally, a good repeatability of the results is closely correlated to the dispersion of the nanoparticles in the matrix material. Another significant factor that greatly affects the repeatability of the results is the interlaminar humidity between the graphene layers that compose a graphene nanoplatelet. Therefore, in order to enhance the repeatability of the results, pre-dried graphene nanoplatelets were used for the epoxy matrix reinforcement.

### **2.6.1. Effect of GNPs content on T2x2 nanocomposite laminated specimens**

The GNPs addition improves in any case the bending performance of the composite. Specifically, as can be seen in Figure 2.6, in the case of T2x2 specimens the increase reaches the value of about 140 percent for GNPs contents ranging from 5% to 15% wt. In this region of the Figure 2.6 diagram (from 5% to 15% w.t. GNPs) the flexural strength can be considered unchanged, as in accordance with Tukey's test results. Therefore, this region could be characterized as a "plateau". Before this plateau, by increasing the GNPs content the flexural strength is being increased in a parabolic manner. After this plateau, the bending performance of the composite is being reduced but still there is a significant improvement of about 90 percent in comparison with the flexural strength of T2x2 specimens without GNPs addition.

Since the flexural strength of a composite laminate is majorly controlled by the strength of the outer layer which is in direct contact to bending load (Mallick 2008, Murugan et al. 2014), it could be concluded that the recorded flexural strength majorly depicts the flexural strength of the outer E-glass/epoxy layer and, therefore, its increase depicts the lamina reinforcement and not the reinforcement of the interlaminar surface.

The tensile properties of the composite are being slightly increased as well. As can be observed in Figures 2.7-2.8, both the Ultimate Tensile Strength (UTS) and the strain at break were slightly increased in the case of 5% w.t. GNPs. After this content, the increase remains between the standard error (SE) limit values of the previous content each time and, therefore, according to Tukey's test as well, it could be



considered non-evaluable. In other words, both UTS and strain at break seem to be unchanged for GNPs contents ranging from 5% to 20% w.t.

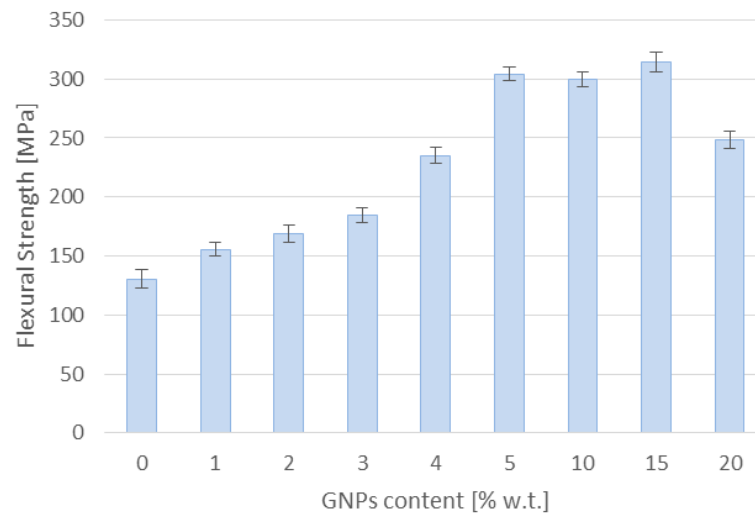


Figure 2.6. Flexural strength for Twill 2x2 E-glass fabric supported specimens of  $[45^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/-45^{\circ}]$  layer sequence with different GNPs contents (Seretis et al. 2017a).

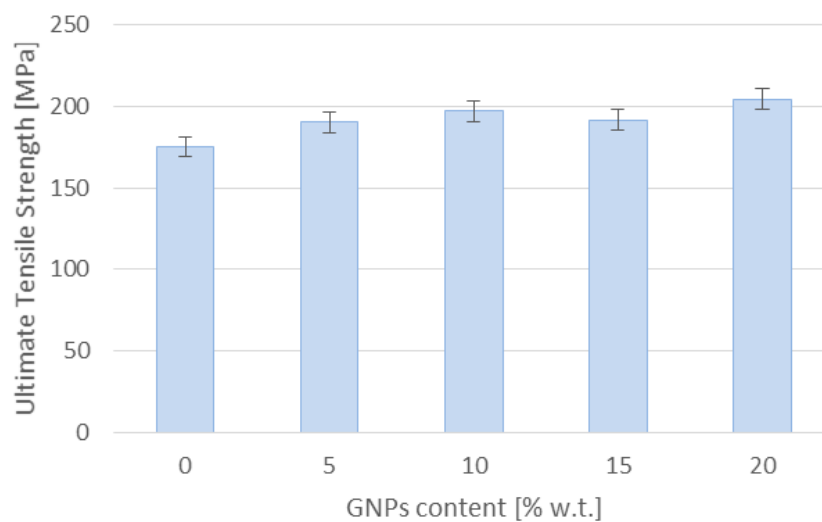


Figure 2.7. Ultimate Tensile Strength for Twill 2x2 E-glass fabric supported specimens of  $[45^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/-45^{\circ}]$  layer sequence with different GNPs contents (Seretis et al. 2017a).

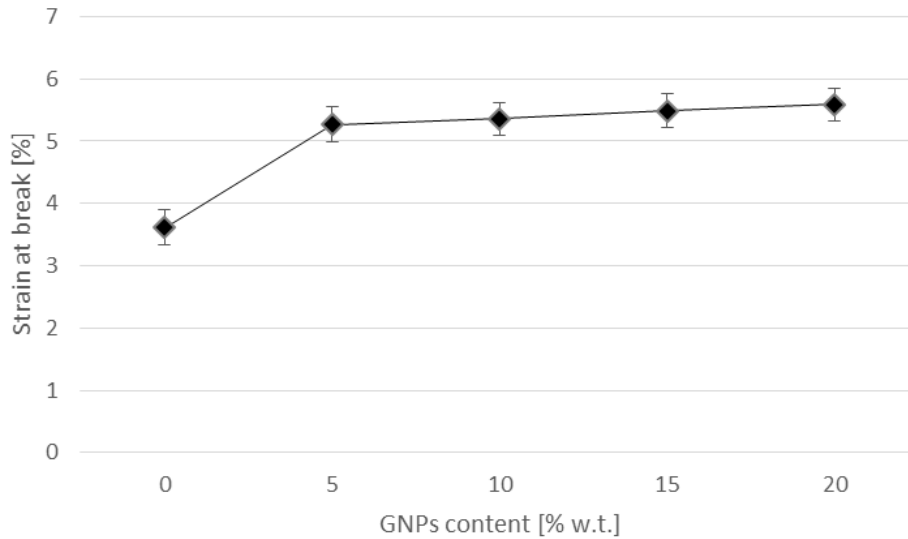


Figure 2.8. Strain at break for Twill 2x2 E-glass fabric supported specimens of  $[45^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/-45^{\circ}]$  layer sequence with different GNPs contents (Seretis et al. 2017a).

### 2.6.2. Effect of GNPs content on UD nanocomposite laminated specimens

Similar effect of the GNPs addition on the flexural performance can be observed in the case of UD specimens as well, as presented in Figure 2.9. More specifically, an almost linear increase of the flexural strength can be observed by increasing the GNPs content until 5%. After this content, a “plateau” is being formed, according to Tukey's test results, for GNPs contents ranging from 5% to 20%. For GNPs contents greater than 20% w.t. the flexural strength of the composites is being extremely reduced, even in comparison with UD specimens without GNPs addition. In this case, GNPs can be observed in groups in the interlaminar surface performing as stress accumulation regions. These specimens had a brittle early collapse under bending loading.

The size of the plateau as well as the increase rate to it are different in the case of UD specimens compared to the respective ones of T2×2 specimens. This implies a slightly different effect on the aforementioned kinds of specimens. However, by increasing the GNPs content, the improvement of the flexural strength of the composite is running in the same manner as in the case of T2×2 specimens, i.e. “increase-plateau-decrease”.

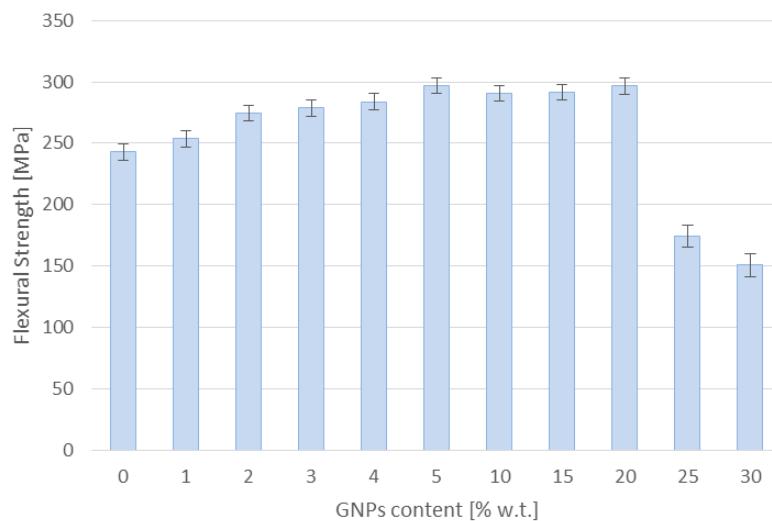


Figure 2.9. Flexural strength for UD E-glass fabric supported specimens of  $[0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ]$  layer sequence with different GNPs contents (Seretis et al. 2017a).

The tensile performance of UD specimens considerably differs from the respective one of the T2×2 specimens, as can be seen in Figures 2.10-2.11. GNPs addition seems to weaken the performance of the laminated nano-composite, with only exception the 5% w.t. content. After a significant UTS drop in the case of 1% w.t. GNPs, the tensile performance is being progressively increased until the value that corresponds to 5% w.t. GNPs, which was the maximum UTS recorded. For greater GNPs contents a progressive drop in the UTS values can be observed. Strain at break values seem to be less dependent on the GNPs content. Besides a considerable drop in the case of 1% w.t. GNPs and a significant increase in the case of 2% w.t. GNPs, no considerable variation was observed in the recorded values that correspond to the rest of the investigated GNPs contents.

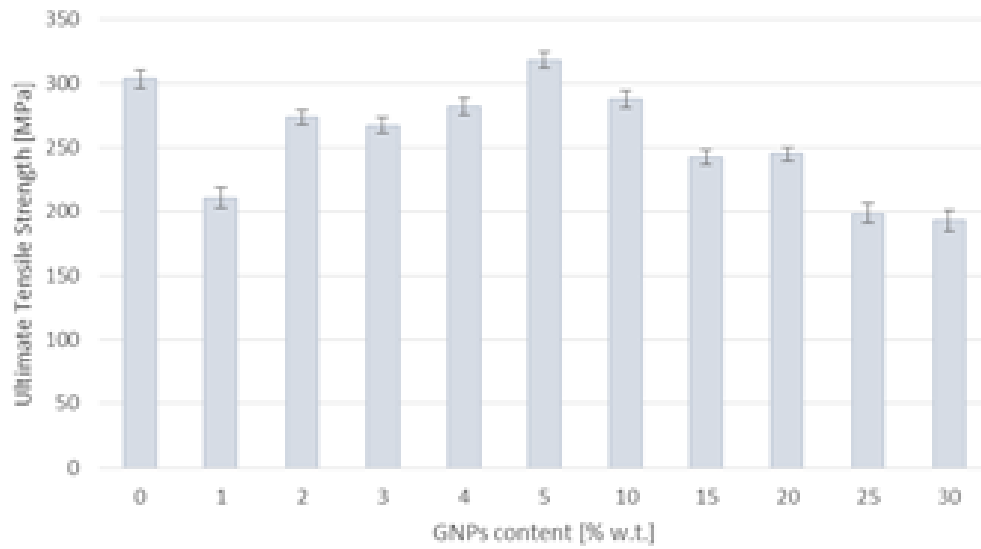


Figure 2.10. Ultimate Tensile Strength for UD E-glass fabric supported specimens of  $[0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ]$  layer sequence with different GNPs contents (Seretis et al. 2017a).

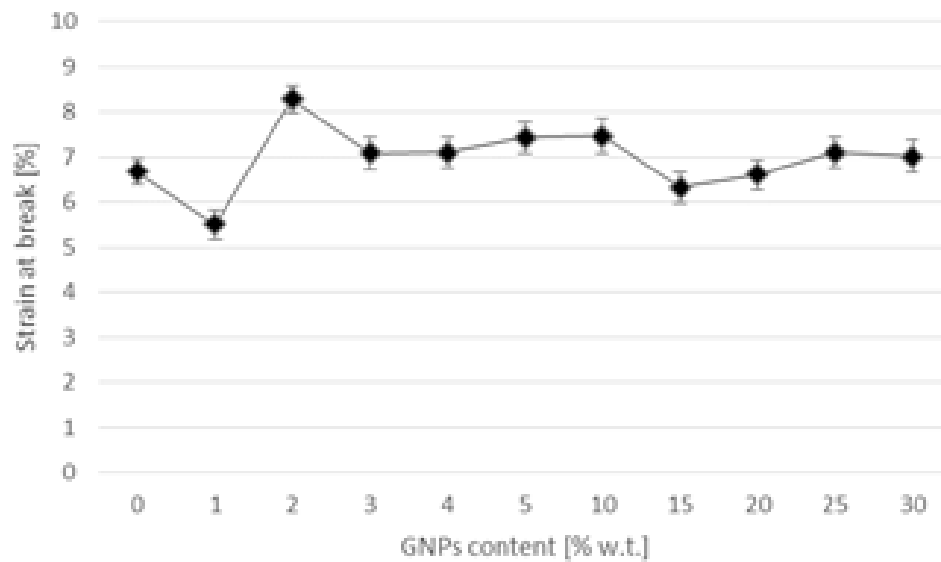


Figure 2.11. Strain at break for UD E-glass fabric supported specimens of  $[0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ]$  layer sequence with different GNPs contents (Seretis et al. 2017a).

### **2.6.3. Microstructural characterization of nanocomposite laminated specimens**

Using a FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope, a graphene nanoplatelet (GNP) is presented in Figure 1.2. Some aggregates of a very small size were detected in the epoxy matrix. The uniform dispersion of the GNPs and the small GNPs aggregates formed are presented in Figure 2.12.

Yarns just under the loading regions were examined in composites with different GNPs contents and representative results are presented in Figures 2.13-2.15. For GNPs contents greater than 20%, through-breaks were observed on the filaments, which were, in this case, highly damaged. For GNPs contents that correspond to the aforementioned “plateau”, i.e. ranging from 5% to 15%, medium destroyed filaments could be detected under the load contact regions. Finally, for very low GNPs contents, i.e. under 5%, no significant damage of the filaments was found. This behavior can be explained by the longitudinal settling of the GNPs onto the filaments. Figure 2.16 shows a longitudinal view of a filament into a specimen with 25% w.t. GNPs. A representative filament view for a specimen with 10% w.t. GNPs is given in Figure 2.17. As can be easily observed, in the case of 25% w.t. GNPs there is a great number of GNPs onto the surface of the filaments that could wound it under a small compression, which occurs when a flexural load applies on the region above these filaments. However, for a GNPs content within the “plateau”, for instance 10%, a considerable lower number of GNPs can be detected onto the filaments. Therefore, the same compression would cause much less damage to the filaments in comparison with the case of 25% w.t. GNPs.

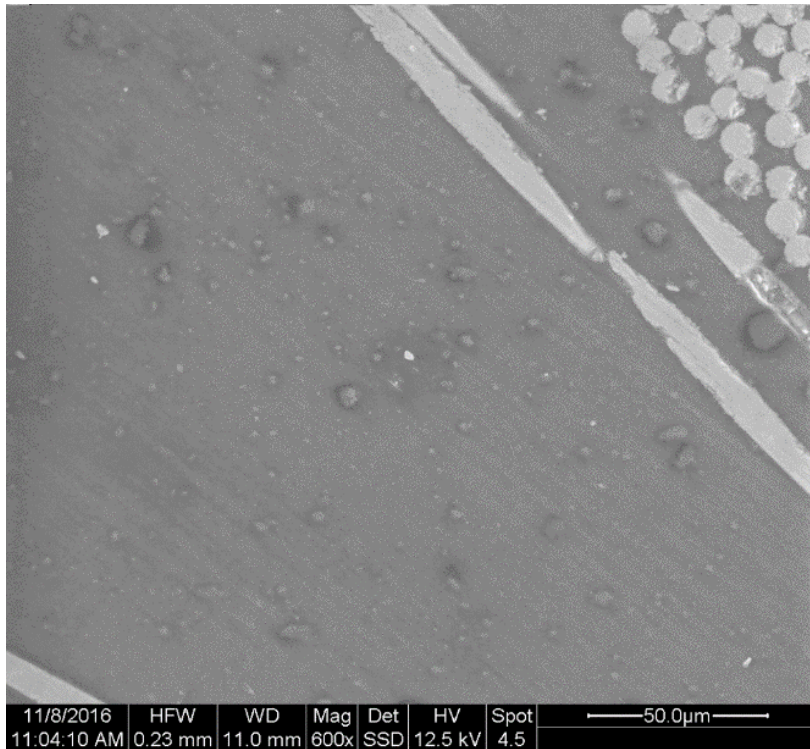


Figure 2.12. GNPs and small GNPs aggregates dispersion in the inter-laminar region of UD specimen (Seretis et al. 2017a).

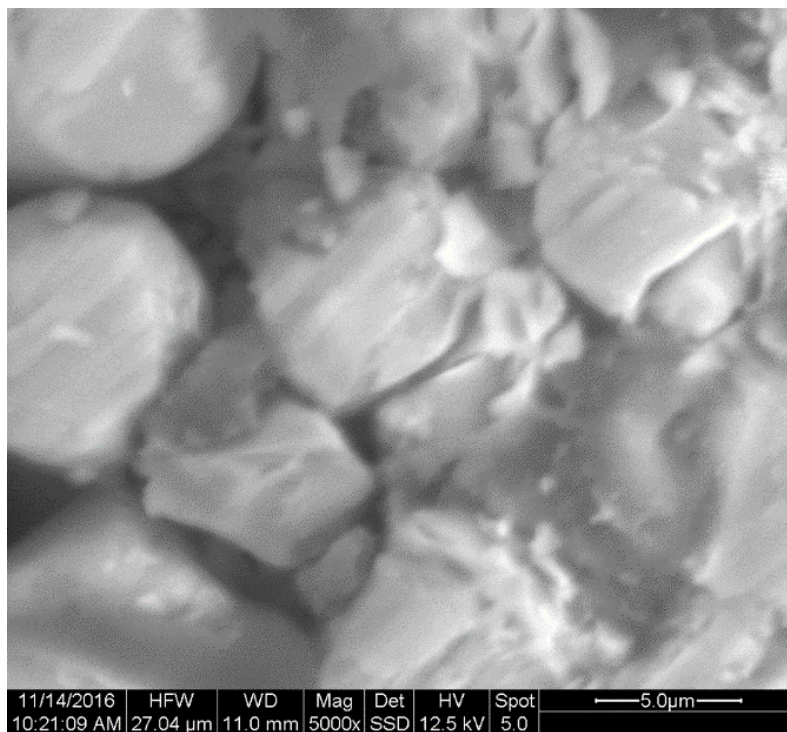


Figure 2.13. Break of the filaments under the flexural loading region for a specimen of 25% wt GNPs. Initial filament condition is presented in Figure 2.16 (Seretis et al. 2017a).

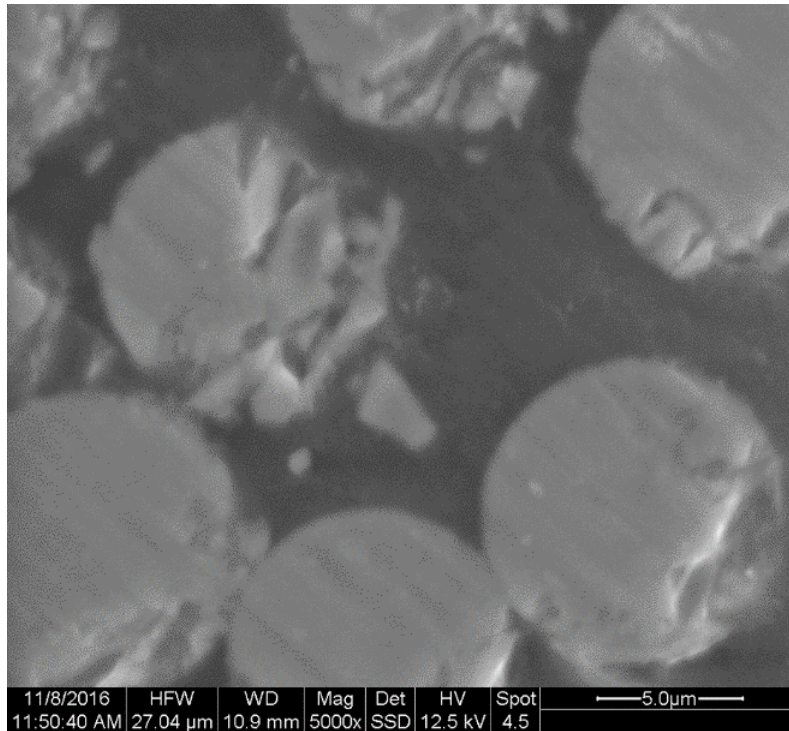


Figure 2.14. Break of the filaments under the flexural loading region for a specimen of 10% wt GNPs. Initial filament condition is presented in Figure 2.17 (Seretis et al. 2017a).

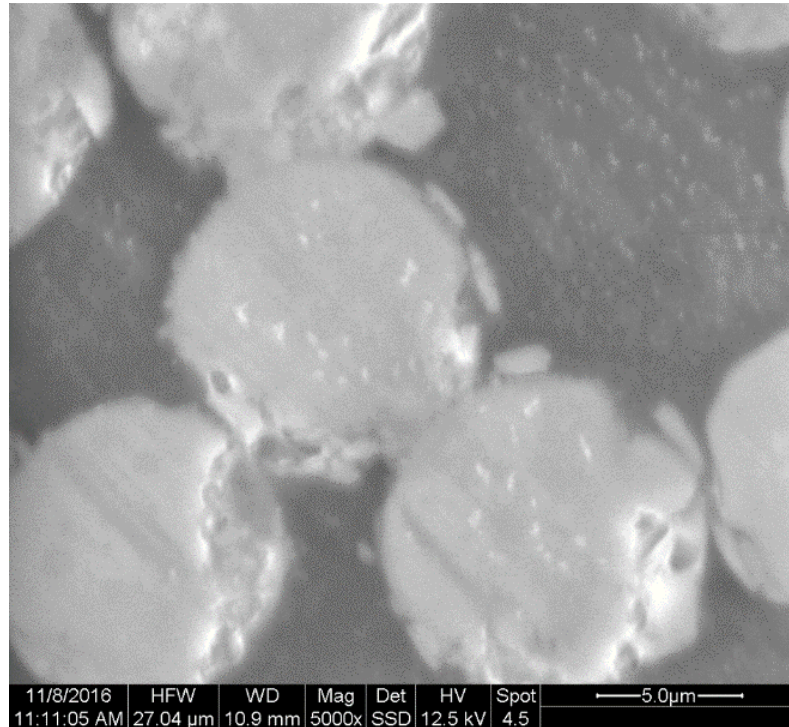


Figure 2.15. Break of the filaments under the flexural loading region for a specimen of 1% wt GNPs (Seretis et al. 2017a).

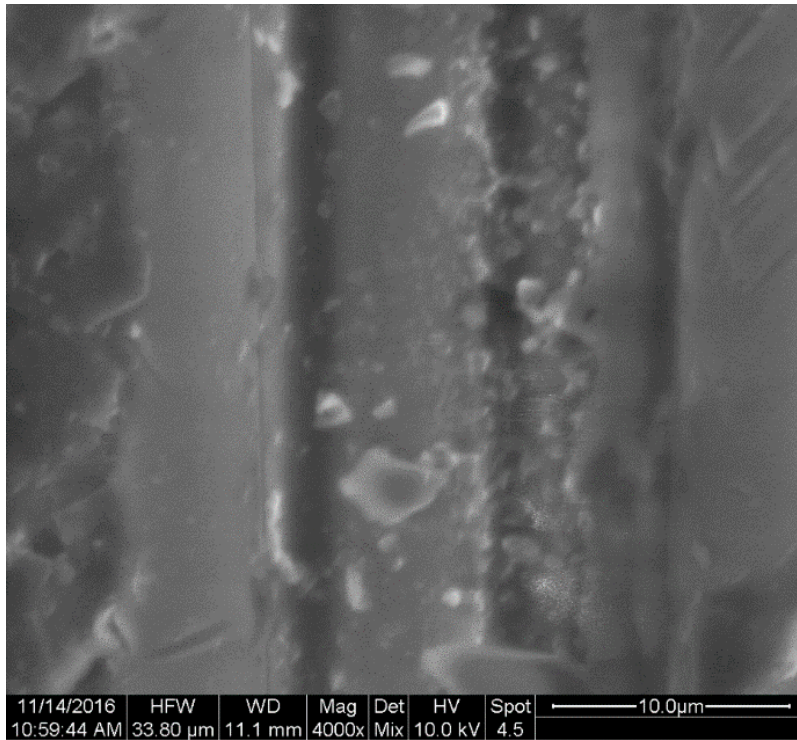


Figure 2.16. GNPs settling onto a filament of specimen with 25% wt GNPs (Seretis et al. 2017a).

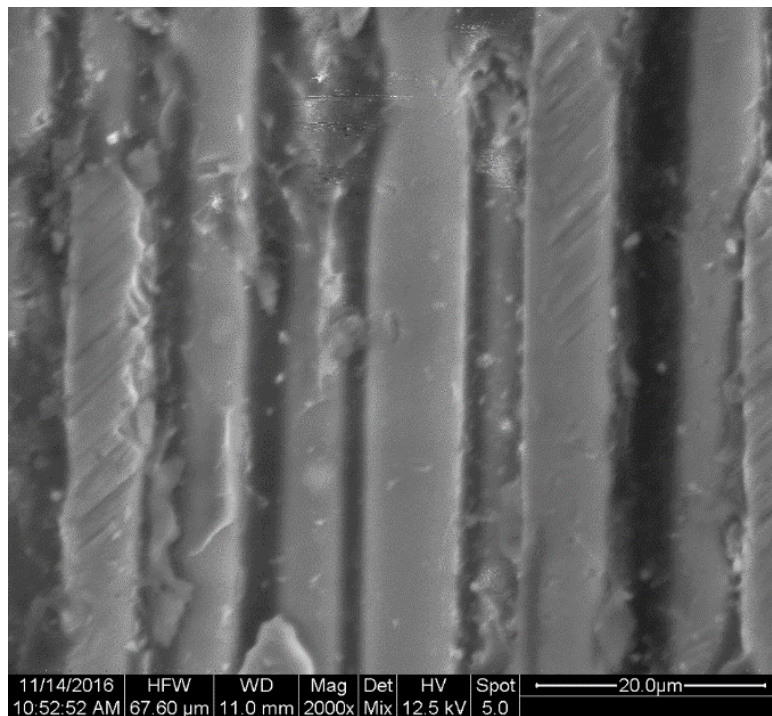


Figure 2.17. GNPs settling onto a filament of specimen with 10% wt GNPs (Seretis et al. 2017a).



#### **2.6.4. Conclusions on nanocomposite laminated specimens**

Graphene nanoplatelets (GNPs) reinforced epoxy matrix composite laminates of different GNPs contents were produced in two different stacking sequences using two different E-glass fabric types. The produced composites underwent three-point bending and tensile tests and examined using scanning electron microscopy. Based on the experimental observations the following general conclusions may be drawn:

GNPs addition improves in any case the bending performance of the composites. By increasing GNPs content, the flexural strength of the composites is being increased as well for both fabric types used until 5% w.t. GNPs. For specimens with twill 2×2 fabric this increase runs in a parabolic manner and for specimens with uni-directional fabrics in an almost linear one. A region of constant flexural performance starts at this content, until the content of 15% in the case of twill 2×2 fabric and 20% in the case of uni-directional fabric, which could be characterized as a “plateau”. After this plateau, the bending performance is being reduced.

A slight increase of Ultimate Tensile Strength (UTS) can be observed in the case of specimens with twill 2×2 fabrics after GNPs addition to a 20% w.t. content. However, in the case of uni-directional fabric reinforced specimens similar behavior was not observed. The tensile performance of these specimens weakened, with only exception the 5% w.t. content where a slight increase detected.

Filaments just under the loading region were fully damaged with through-breaks in the case of 25% w.t. GNPs. For the within the “plateau” contents, i.e. for GNPs contents ranging from 5% to 15% (T2×2) or 20% (UD), medium damaged filaments were detected in the same region. Under 5% w.t. GNPs content, no significant damage of the filaments was detected. This response of the near load application regions could be explained, in every case, by the longitudinal settling of the GNPs onto the filaments.

## **2.7. Preparation of E-glass fabric reinforced GNPs/epoxy nanocomposite laminae**

To ensure homogeneity of the suspension (GNPs) in the matrix material, weighed amount of pre-dried graphene nanoplatelets were stirred gently into the epoxy resin (monomer) at the constant speed of 200 rpm for a process time of 25 min using a laboratory mixer. Subsequently, the hardener was added in the mixture at a 2:1 by volume ratio, which was the manufacturer recommended monomer/hardener proportion, followed by a 5 min mechanical stirring at 200 rpm before using the matrix mixture (Seretis et al. 2017a, Seretis et al. 2017b, Seretis et al. 2017c). The GNPs contents used for both fabric reinforcements were 1%, 2%, 3%, 4% and 5%.

To produce the nanocomposite laminae, the prepared matrix mixture was coated under constant stirring and hand-rolled on E-glass fabrics using a hand lay-up procedure. One layer of E-glass fabric was employed for each specimen in [45°] stacking sequence. The total thickness of the produced composite laminae was 0.4 mm in the case of UD fabrics and 0.27 mm in the case of T2×2 fabrics. The final dimensions of each specimen which underwent tensile tests was 250 × 50 mm (Seretis et al. 2016). To achieve a  $40 \pm 1\%$  by volume epoxy reinforcement in all specimens, both the fabric and the amount of resin used for coating were weighed before each hand lay-up process as well as after solidification.

After the hand lay-up process, each specimen left to cure in ambient conditions for one week, according to manufacturer guidelines for the curing process. Five specimens of each GNPs content and of each fabric type were prepared and underwent tensile test.

## **2.8. Experimental set-up and tests for nanocomposite laminae**

An Instron 4482 test machine of 100 kN capacity was used for the tensile tests. The holding surfaces of the 2716 series manual wedge action grips used were 50 mm

× 50 mm, leaving in this manner a control area of 150 mm × 50 mm on each specimen. All tests were performed in the polymer matrix composites' standard laboratory atmosphere of 23±1°C and 50±5% relative humidity. Test conditioning was kept constant for 6 hours before each test. The test speed for the tensile tests was set at 2 mm/min.

A FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope equipped with an EDAX device for energy dispersive X-ray spectroscopy and a DME DS 95-E Atomic Force Microscope were used for microstructural investigation of the specimens, to evaluate the coating depth and the dispersion of the particles.

## **2.9. Results and discussion on nanocomposite laminae**

Both the fabric type and the additive content are of great importance as final composite lamina properties are strongly dependent on them. Therefore, different supporting fabric types with different GNPs contents are investigated in the present study.

### **2.9.1. *Microstructure of nanocomposite laminae***

To evaluate the proper embodiment of the GNPs into both the epoxy matrix and the fibers, i.e. whether the GNPs were located between the fibrils, microstructural investigation of the produced nanocomposites was carried out using a scanning electron microscope (SEM) and an atomic force microscope (AFM). A typical example of the observation of a GNP using the above equipment is given in Figure 2.18. On the left of the figure, see Figure 2.18(a), a SEM micrograph showing a GNP in the epoxy matrix is provided. The marked region is also presented focused using AFM, see Figure 2.18(b),(c). In the AFM 3D micrographs, the multi-layer structure of a GNP can be easily observed. There are surfaces formed on different heights as indicated by the height bar on the right of the micrographs.

The way in which the GNPs were located into the fibers, i.e. between the fibrils, is presented in Figures 2.19 and 2.20. In Figure 2.19 AFM micrographs on the longitudinal section of a fiber of a nanocomposite lamina, after the application of a South-East Laplace gradient FIR filter, show GNPs on the fibrils' surface and between, together with the recorded height distribution. The height distribution corresponds to the region marked with a red square, i.e. the region around a GNP. Fig.3 shows a cross section of a fiber, in which a few fibrils and GNPs on their boundaries can be found. As can be observed in the 3D micrographs the GNPs are located on the fibrils surfaces and not in the inter-fibril regions.

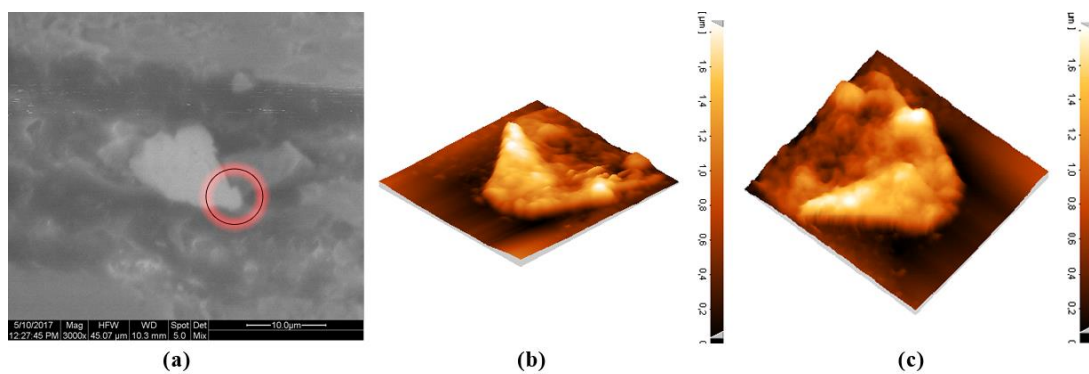


Figure 2.18. SEM micrograph showing a GNP in the epoxy matrix (a) and AFM micrographs showing details of its boundary (b,c).

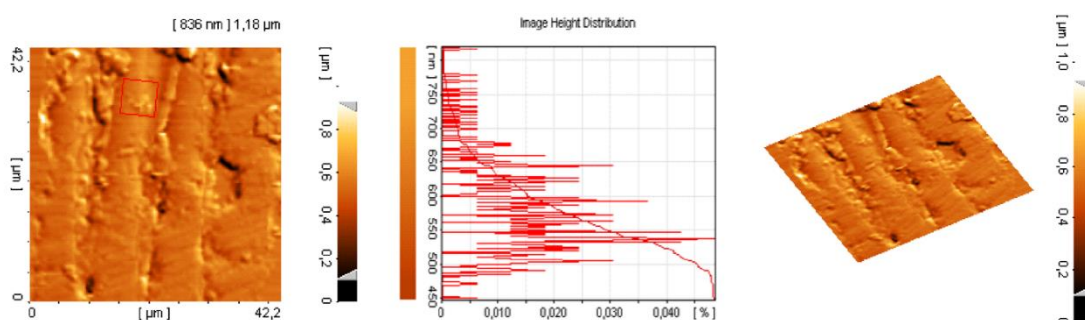


Figure 2.19. AFM micrographs showing GNPs on the fibrils' surface, after South East Laplace gradient FIR filter (longitudinal section), together with the recorded height distribution.

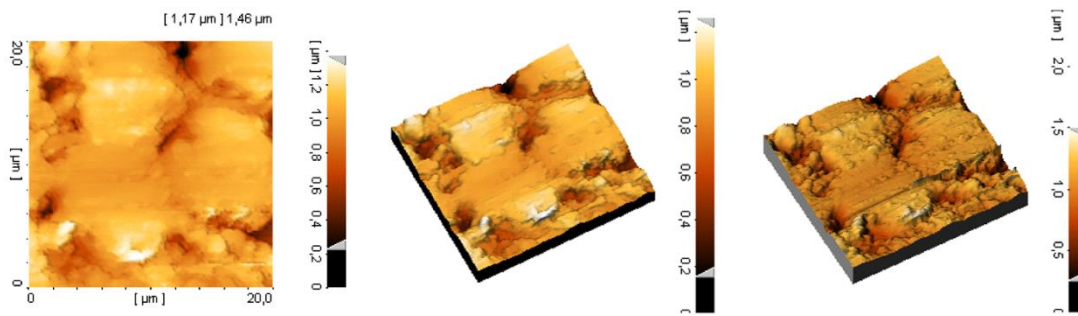


Figure 2.20. AFM micrographs with smoothing filter applied showing GNPs on a fibril surface (cross section).

The GNPs embodiment in the epoxy matrix is presented in Figures 2.21 and 2.22. In Figure 2.21 four GNPs in the matrix material can be observed, together with the linear height distribution of the line indicated with a red arrow, which includes a GNP and the regions before and after it. Figure 2.22 shows a region of the matrix with GNPs around a pore. The linear height distribution of this figure corresponds to the line marked with a red arrow, which includes same regions as before, i.e. a GNP and the regions before and after it. The height distribution before and after the peak that corresponds to a GNP is described by a constant height profile, indicating that no voids were found at the GNPs boundaries. Therefore, it can be concluded that the embodiment of the GNPs in the epoxy matrix was proper.

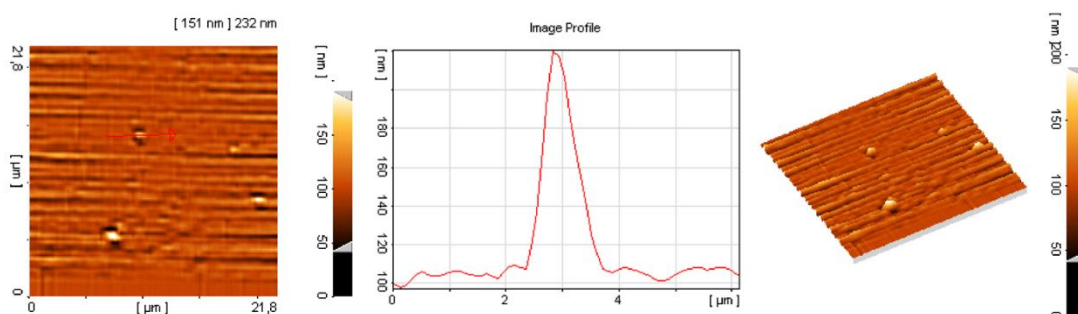


Figure 2.21. AFM micrographs with smoothing filter applied showing GNPs on a fibril surface (cross section).

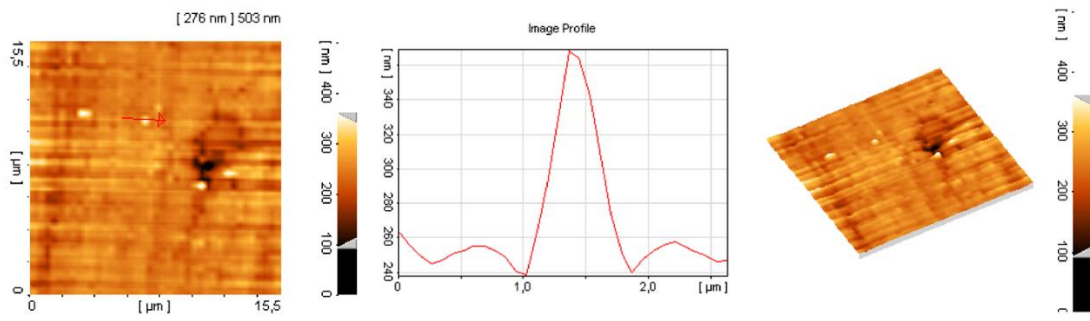


Figure 2.22. AFM micrographs with smoothing filter applied showing GNPs on a fibril surface (cross section).

To ensure the existence of GNPs in the investigated regions EDS analysis was carried out in each one of them. Figure 2.23 presents the EDS analysis results for a GNP located in an epoxy matrix region and Figure 2.24 for a GNP located on a fibril surface.

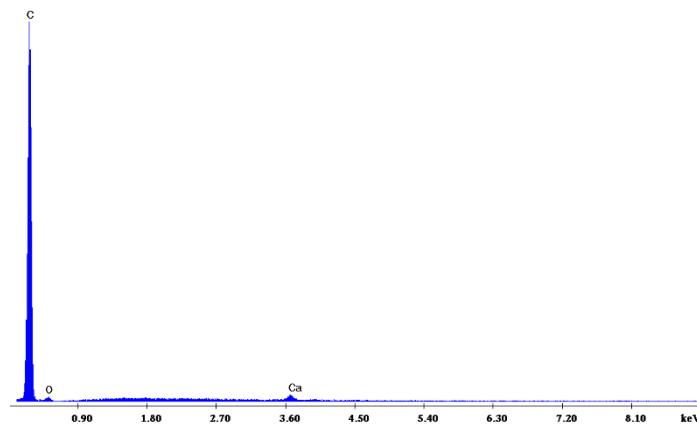


Figure 2.23. EDAX analysis results for a GNP in the epoxy matrix.

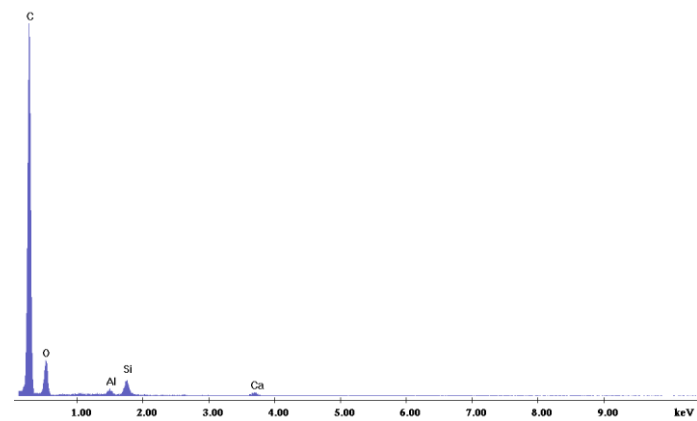


Figure 2.24. EDAX analysis results for a GNP on the fibrils surface.

### 2.9.2. Effect of GNPs content on T2x2 reinforced nanocomposite laminae

For the specimens reinforced with Twill 2x2 fabric, a GNPs content equal to 1% w.t. leads to a considerable increase in Ultimate Tensile Strength (UTS), as can be observed in Figure 2.25. For further increase of the GNPs content UTS progressively decreases. This indicates a progressive increase of the inter-yarn friction while GNPs content increases. Due to this increasing frictional behavior, the wear of the fibrils is getting progressively greater, leading to the failure of the specimens at lower tensile loads.

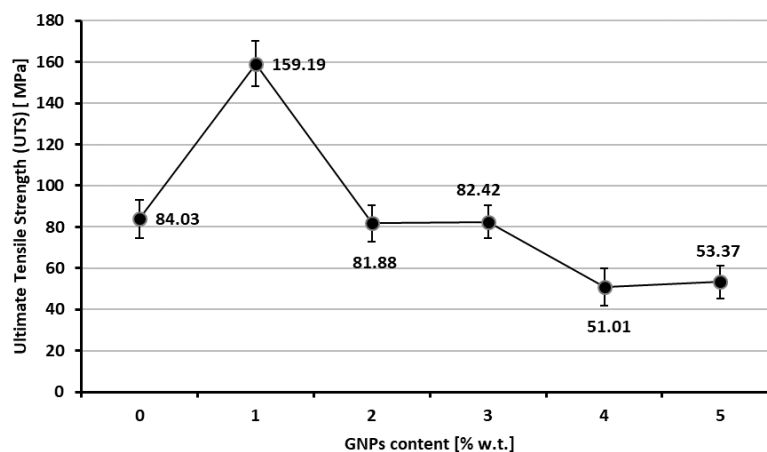


Figure 2.25. Ultimate Tensile Strength of all GNPs contents of T2x2 specimens. The average UTS value for each GNPs content is noted on the graph.

However, this constantly increasing frictional behavior seems to have a positive effect on the tensile strain. Specifically, the strain at break progressively increases until a GNPs content equal to 4% w.t. and, subsequently, it shows a reduction trend, see Figure 2.26. Since the fibers can rotate in the in-plane level until they reach a specific angle (Seretis et al. 2016), which is constant for a specific kind of specimens, by increasing the GNPs content, and consequently the inter-yarn friction, the fibrils reach this specific angle value at greater tensile stain. On the other hand, the greatly increased friction values in the case of 5% w.t. GNPs seem to cause an early collapse of the fibrils, before they reach the locking angle.

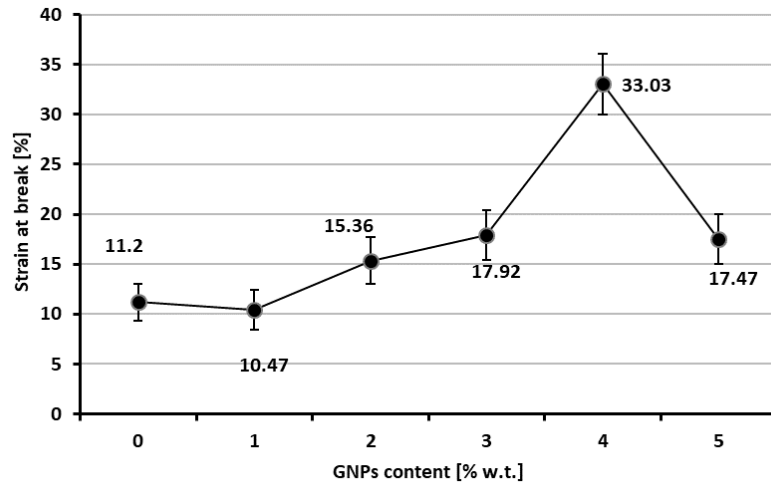


Figure 2.26. Strain at break for all GNPs contents of T2x2 specimens. The average strain at break value for each GNPs content is noted on the graph.

### 2.9.3. Effect of GNPs content on UD specimens

The structure of the Uni-Directional fabric constituted by a high-density warp direction (main direction) and a low-density weft direction. Therefore, in this fabric the weft direction was used only to keep the structure of the warp direction.

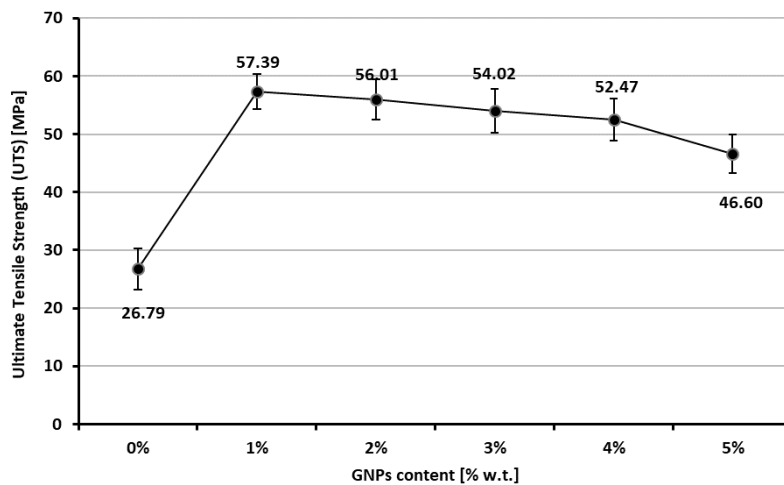


Figure 2.27. Ultimate Tensile Strength of all GNPs contents of UD specimens. The average UTS value for each GNPs content is noted on the graph.



Similar behavior was observed for the nanocomposite specimens with UD fabric reinforcement, see Figure 2.27. Specifically, after an initial UTS increase, that occurred for the specimens with 1% w.t. GNPs, a subsequent progressive UTS decrease was observed while further increasing the GNPs content. This seem to be a result of the progressively increasing inter-yarn friction. However, due to the structure of the UD fabric, there is a considerably lower number of weaving nodes (Seretis et al. 2016) and, consequently, much lower inter-yarn frictional interactions in comparison with the T2×2 fabric. Therefore, the UTS reduction rate while increasing the GNPs content is quite lower for this kind of fabric.

As regards the tensile strain, it seems to be affected by the GNPs content increase similarly to the T2×2 fabric reinforced specimens, as can be observed in Figure 2.28. After an initial slight tensile strain drop, strain at break increases while GNPs content increases up to 4% w.t. The constantly increasing inter-yarn friction, while increasing the GNPs content, lead to a subsequent increase in tensile strain. However, since there are much lower inter-yarn interactions for this kind of fabric, the increase rate is considerably lower as compared with the T2×2 fabric reinforced specimens. Further increase in GNPs content, which causes an even greater frictional inter-yarn interaction, lead to a significant strain at break decrease, indicating an early collapse of the fibrils.

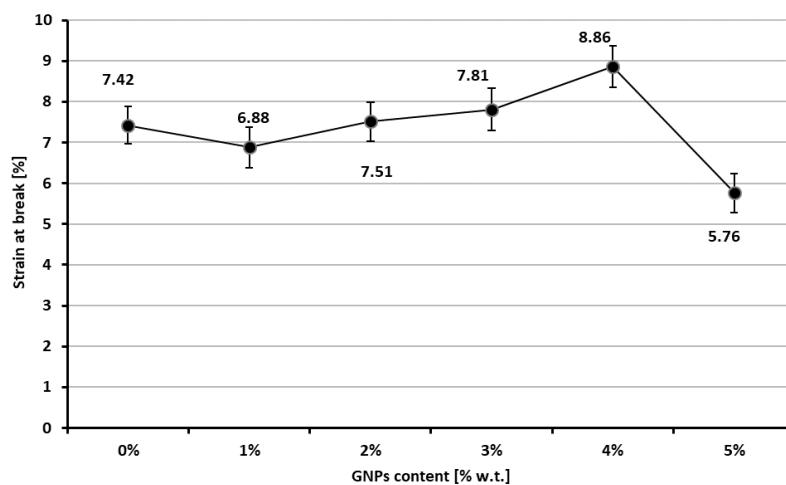


Figure 2.28. Strain at break for all GNPs contents of UD specimens. The average strain at break value for each GNPs content is noted on the graph.

#### **2.9.4. Conclusions on nanocomposite laminae**

Graphene nanoplatelets (GNPs) reinforced glass fabric/epoxy nanocomposite laminae of different GNPs contents were produced using two different E-glass fabric types. The produced nanocomposite specimens were investigated as per their tensile performance and examined using a scanning electron microscope (SEM) and an atomic force microscope (AFM). Based on the experimental observations the following general remarks may be drawn:

- (a) The AFM measured height distribution before and after the peak that corresponds to a GNP is described by a constant height profile, indicating that no voids were found at the GNPs boundaries. Therefore, the embodiment of the GNPs in the epoxy matrix was proper.
- (b) As can be observed in the 3D micrographs, into a fiber, the GNPs are located on the fibrils surfaces and not in the inter-fibril regions.
- (c) For the specimens reinforced with both types of E-glass fabric, i.e. Uni-Directional and Twill 2×2, a considerable increase in Ultimate Tensile Strength (UTS) can be observed for w.t. GNPs contents up to 1%. For further increase of the GNPs content UTS progressively decreases. This indicates a progressive increase of the inter-yarn friction while GNPs content increases. However, this progressively increasing inter-yarn frictional behavior positively affects the tensile strain.
- (d) For the Uni-Directional fabric reinforced specimens, since there are much lower inter-yarn interactions for this kind of fabric due to the considerably lower number of weaving nodes in this case, the tensile strain increase rate was considerably lower as compared with the Twill 2×2 fabric reinforced specimens.
- (e) For the same reason, i.e. due to the lower number of weaving nodes and therefore of inter-yarn interactions, the UTS reduction rate while increasing the GNPs content is quite lower for Uni-Directional fabric reinforced specimens.

## 2.10. References

- Chu, K., Li, W., Dong, H. (2012) 'Role of graphene waviness on the thermal conductivity of graphene composites', *Applied Physics A*, Vol.111, pp.221-225.
- Dichiara, A., Yuan, J.K., Yao, S.H., Sylvestre, A., Bai, J. (2012) 'Chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotube/graphene nanosheet hybrids and their application in polymer composites', *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.12, pp.6935-6940.
- Kim, H., Macosko, C.W. (2009) 'Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites', *Polymer*, Vol.50, pp.3797-3809.
- Kim, H., Miura, Y., Macosko, C.W. (2010) 'Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity', *Chemistry of Materials*, Vol.22, pp.3441-3450.
- Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N.H., Bose, S., Lee, J.H. (2010) 'Recent advances in graphene based polymer composites', *Progress in Polymer Science*, Vol.35, pp.1350-1375.
- Lessel, M., Loskill, P., Hausen, F., Nand Gosvami, N., Bennewitz, R. and Jacobs, K. (2013) 'Impact of van derWaals Interactions on Single Asperity Friction', *Physical Review Letters*, Vol.111(035502), pp.1-5.
- Levitov, L.S. (1989) 'Van der Waals' Friction', *Europhysics Letters*, Vol.8(6), pp.499-504.
- Martin-Gallego, M., Bernal, M.M., Hernandez, M., Verdejo, R., Lopez-Manchado, M. (2013) 'Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites', *European Polymer Journal*, Vol.49, pp.1347-1353.
- Miller, S.G., Bauer, J.L., Maryanski, M.J., Heimann, P.J., Barlow, J.P., Gosau, J.-M., et al. (2010) 'Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the

- physical properties of epoxy matrix nanocomposites', *Composites Science and Technology*, Vol.70, pp.1120-1125.
- Moriche, R., Prolongo, S.G., Sánchez, M., Jiménez-Suárez, A., Sayagués, M.J. and Ureña, A. (2015) 'Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods', *Composites Part B: Engineering*, Vol.72, pp.199-205.
- Mukhopadhyay, P., Gupta, R.K. (2011) 'Trends and frontiers in graphene-based polymer', *Plastics Engineering*, pp.32-43.
- Omrani, E., Barari, B., Moghadam, A.D., Rohatgi, P.K. and Pillai, K.M. (2015) 'Mechanical and tribological properties of self-lubricating bio-based carbon-fabric epoxy composites made using liquid composite molding', *Tribology International*, Vol.92, pp.222-232.
- Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S. (2011) 'Graphene-based polymer nanocomposites', *Polymer*, Vol.52, pp.5-25.
- Rafiee, M.A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z.Z., Koratkar, N. (2009) 'Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content', *ACS Nano*, Vol.3(12), pp.3884-3890.
- Rafiee, M.A., Lu, W., Thomas, A.V., Zandiatashbar, A., Rafiee, J., Tour, J.M., et al. (2010) 'Graphene nanoribbon composites', *ACS Nano*, Vol.4(12), pp.7415-720.
- Seretis, G.V., Kostazos, P.K., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2016) 'Effect of the initial weaving conditions on para-aramid fabrics' tensile performance', 11th HSTAM International Congress on Mechanics, Athens, Greece, May 27-30 2016.
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2017a) 'On the graphene nanoplatelets reinforcement of hand lay-up glass fabric/epoxy laminated composites', *Composites Part B: Engineering*, Vol.118, pp.26-32. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.03.015
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Nitodas, S.F., Mimigianni, P.D., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2017b) 'EFFECT OF POST-CURING CONDITIONS ON THE

MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF GNPs/EPOXY LAMINATED NANOCOMPOSITES', 25th International Conference on Composites/Nano-Engineering (ICCE-25), Rome, Italy, 16-22 July 2017.

Seretis, G.V., Nitodas, S.F., Mimigianni, P.D., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2017c) 'On the post-curing of graphene nanoplatelets reinforced hand lay-up glass fabric/epoxy nanocomposites', *Composites Part B: Engineering*, Vol.140, pp.133-138. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.12.041

Shahil, K.M.F. and Balandin, A. (2012) 'Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials', *Nano Letters*, Vol.12, pp.861-867.

Sheehan, P.E. and Lieber, C.M. (2017) 'Friction between van der Waals solids during lattice directed sliding', *Nano Letters*, Vol.17(7), pp. 4116–4121.

Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S.I., Seal, S. (2011) 'Graphene based materials: past, present and future', *Progress in Materials Science*, Vol.56, pp.1178-1271.

Yang, S.Y., Lin, W.N., Huang, Y.L., Tien, H.W., Wang, J.Y., Ma, C.C.M., et al. (2011) 'Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites', *Carbon*, Vol.49(3), pp.793-803.

Yu, A., Ramesh, P., Itkis, M.E., Elena, B., Haddon, R.C. (2007) 'Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials'. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.111, pp.7565-7569.

Zhao, X., Zhang, Q., Chen, D. (2010) 'Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites', *Macromolecules*, Vol.43(5), pp.2357-2363.

---

# Chapter 3. Effect of graphene nanoplatelets reinforcement on the curing of glass fabric/epoxy laminated composites

## **Abstract**

*Graphene is of the newest and most commonly used nanofillers, due to its extraordinary properties as well as the matrix properties improvement can be achieved by using it. Graphene is a 2-D layer of sp<sup>2</sup>-bonded carbon atoms arranged in a honeycomb-like form. Graphene nanoplatelets (GNPs) are of the newest graphene based nanoparticles. Each GNP is comprised from several layers of graphene nanocrystals which are stack together by Van der Waal's forces through the (002) plane. Due to the "young" age of the specific nanoparticles, graphene nanoplatelets (GNPs) reinforced nanocomposites have been limited investigated as per the dispersion techniques and methods, which are still being developed, and their mechanical and physical properties.*

*GNPs morphology and therefore properties as well are highly affected by the manufacturing/preparation method. This is because of the effect of the manufacturing process/method on the nanoparticle/matrix interface interaction and interface strength. It is newly reported that nanoparticle/matrix interface interaction affects both thermal properties and electrical conductivity as well as mechanical response of the GNPs reinforced nanocomposites.*

*In this Chapter of the Thesis, a multi-parameter analysis of the curing process (regular curing using heating as an energy source) of both fibrous laminated epoxy composites and GNPs reinforced nanocomposites is conducted. The investigated parameters are duration (time) of the curing process, temperature of the main curing process step and heating rate (for increasing the temperature from the ambient one to the curing temperature). In other words, the sensitivity of the curing process, and consequently of its results/products, to the above process parameters as per the mechanical properties of the produced composites and nanocomposites. Three Multiple-Regression model were tested in order to create a highly accurate prediction model; two widely used in composite materials production processes and machining, the prediction accuracy of which was found about 65% ( $R^2 \approx 65\%$ ), and the suggested for the first time Poisson Multiple-Regression model, the prediction accuracy of which was found greater than 97% ( $R^2 > 97\%$ ).*

### 3.1. Introduction

One of the most important processes for epoxy composites production is curing, since most of the final properties of the composites are controlled and affected by the curing cycle applied (Gao et al. 2016, Fu et al. 2011). Many different parameters that affect the curing cycle and its results, such as the relation between the curing temperature ( $T_{cure}$ ) and the glass transition temperature ( $T_g$ ) (Mousa et al. 2012), have been widely investigated (Ellis 1993, Maljaee et al. 2017, Moussa et al. 2012, Wisanrakkit and Gillham 1990).

Regular curing processes, which apply heating to the composite materials, are not the only applicable, since curing could be take place even with different energy sources. Such alternative curing processes, e.g. curing process using microwaves as an energy source, have been studied as well (De Vergara et al. 2014, Johnston et al. 2015, Kwak et al. 2015, Mijovic et al. 1992).

Taguchi design of experiments and analysis has been used in many cases to predict the response of composite materials, evaluate the significance of affecting parameters and calculate the optimum conditions/parameters for various types of composite materials and related processes. A.Q. Barbosa et al. (2017) used a Taguchi design of experiments to understand the influence of each parameter under study (amount, size and presence of surface treatment) and the interaction between them. The finite element (FE) simulation, the Taguchi technique, and the analysis of variance (ANOVA) techniques were carried out by Thipprakmas (2010) to investigate the degree of importance of V-ring indenter parameters. A. K. Parida et al. (2015) applied response surface methodology (RSM) to determine the optimum machining conditions leading to minimum surface roughness in drilling of GFRP composite. The experimental plan and analysis is based on the Taguchi  $L_{27}$  orthogonal array taking spindle speed (N), feed (f) and diameter of drill bit (d) as important parameters. Rout and Satapathy (2012) describe a Taguchi design methodology to determine optimal parameter settings in the development of multiphase hybrid composites consisting of epoxy reinforced with glass-fiber and filled with rice husk particulates. R.A. Kishore et

al. (2009) performed a Taguchi analysis of the residual tensile strength after drilling in glass fiber reinforced epoxy composites. V.N. Gaitonde et al. (2008) investigated and analyzed the parametric influence on delamination in high-speed drilling of carbon fiber reinforced plastic composites. Tsao and Hocheng (2004) investigated the delamination associated with various drill bits in drilling of composite materials using Taguchi analysis. Davim and Reis (2003) investigated the drilling process on carbon fiber reinforced plastics manufactured by autoclave, performing an experimental study followed by a statistical analysis of the results.

Several different methods have been used to analyze the influence of the curing parameters on the final properties of the produced composites. Full factorial approaches are the most commonly used although they employ limited number of levels for each factor, due to the considerably large number of experiments (Aruniit et al. 2012, Davies et al. 2007, Kumar et al. 2015). Some studies control only one factor per time, i.e. per experimental series<sup>21</sup>. The central composite rotatable design combined with a quadratic response surface model has been also used (Sultania et al. 2011). Finally, Taguchi design of experiments has been used combined mostly with linear or quadratic regression models (Barbosa et al. 2017).

The commonly used Multiple Regression Analyses are based on many different regression models (Guo et al. 2017, Li et al. 2015, Li et al. 2016, Luangpaiboon et al. 2016, Sharma et al. 2016, Tangjitsitcharoen et al. 2017). Many efforts have been made in order to achieve a highly accurate multiple regression model (Jurkovic et al. 2016, Li et al. 2015, Li et al. 2016, Luangpaiboon et al. 2016). However, the widely used regression models are quite trivial and their accuracy is in many cases quite low (Barbosa et al. 2017).

In this Chapter of the Thesis, a multi-parameter analysis of the curing process (regular curing using heating as an energy source) of both fibrous laminated epoxy composites and GNPs reinforced nanocomposites is conducted. The investigated parameters are duration (time) of the curing process, temperature of the main curing process step and heating rate (for increasing the temperature from the ambient one to the curing temperature). In other words, the sensitivity of the curing process, and



consequently of its results/products, to the above process parameters as per the mechanical properties of the produced composites and nanocomposites.

The first step of the multi-parameter analysis conducted was a Taguchi design of experiments for each case, i.e. composite and GNPs reinforced nanocomposite materials. Subsequently, the significance of each parameter of the curing process was investigated using Analysis of Variance (ANOVA). Using Multiple-Regression model the curing process, i.e. the investigated parameters, was optimized as per the tensile and three point bending performance of the produced composites and nanocomposites. Three Multiple-Regression model were tested; two widely used in composite materials production processes and machining, the prediction accuracy of which was found about 65% ( $R_2 \approx 65\%$ ), and the suggested for the first time Poisson Multiple-Regression model, the prediction accuracy of which was found greater than 97% ( $R_2 > 97\%$ ). The Poisson model was used together with the “backward elimination” method, which was applied to all the variants included in the regression. Using this method, all the non-significant variants, i.e. the variants with the least effect on increasing the residual mean square ( $MS_{res}$ ), were removed (Seretis et al. 2018).

### **3.2. Taguchi Design of Experiments**

In order to study the entire process parameter space with a small number of experiments only, Taguchi’s method uses a special design of orthogonal arrays (Douglas 2001). The Taguchi approach is a more effective method than traditional design of experiment methods such as factorial design, which is resource and time consuming. With this method the number of experiments to evaluate the influence of control parameters on certain quality properties or characteristics is markedly reduced compared to a full factorial approach. For example, a process with 8 variables, each with 3 states, would require  $3^8 = 6561$  experiments to test all variables (full factorial design). However, using Taguchi's orthogonal arrays, only 18 experiments are necessary, i.e. less than 0.3% of the original number of experiments. Taguchi recommends the use of the loss function to determine the deviation between the

experimental value of the performance characteristic and the desired value. The loss function is further transformed into an S/N ratio, which is used to rank the influencing parameters according to their impact on the measured value. After that, the significant parameters can be separated from the parameters which are negligible using ANOVA. This allows a prediction of the optimal manufacturing or process parameters (Rashmi et al. 2011). To verify the predicted optimal testing parameters, a confirmation experiment with these parameters should be employed (Naghbi et al. 2014, Olivia and Nikraz 2012).

In the calculation of the loss function there are three ways of transformation depending on the desired characteristic of the measured value. The characteristic of the desired value can either be the-lower-the-better, the-higher-the-better or the-nominal-the better. The loss function of the “the-nominal-the-better” quality characteristic ( $y_k$ ) with  $m$  as the mean of the target quality parameter is calculated as shown in Eq. (3.1) where  $L_{ij}$  is the loss function of the  $i_{th}$  performance characteristic in the  $j_{th}$  experiment.

The loss function of the “the-lower-the-better” and the “the higher- the-better” from the target value of the quality performance characteristic are shown in Eqs. (3.2) and (3.3), respectively.

$$L_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (y_{ij} - m)^2 \quad (3.1)$$

$$L_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_{ij}^2 \quad (3.2)$$

$$L_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \frac{1}{y_{ij}^2} \quad (3.3)$$

In the Taguchi method, the S/N ratio is used to determine the deviation of the performance characteristic from the desired value. The S/N ratio  $n_{ij}$  for the  $i_{th}$  performance characteristic in the  $j_{th}$  experiment can be calculated using the following equation:

$$n_{ij} = -10 \log(L_{ij}) \quad (3.4)$$

Regardless of the category of the performance characteristic, a larger S/N ratio corresponds to a better quality performance. Therefore, the optimal level of the process parameters is the level with the highest S/N ratio (Kim et al. 2004, Mehat and Kamaruddin 2011).

The selection of control factors is the most important part in the design of experiment. Therefore, a large number of factors are initially included so that the non-significant variables can be identified easily. Factors like heating rate ( $a$ ), temperature ( $T_1$ ), time ( $h_1$ ) largely influence the mechanical behavior of the epoxy matrix and, consequently, of the laminated composite. The impact of these three factors on tensile and fracture stresses in glass fabric/epoxy composites is, therefore, studied in this work using an  $L_{25}$  orthogonal array design. The selected levels of the three control factors are listed in Table 1.

Table 3.1. Parameters and Design of Experiments (DOE) Levels.

Control factor	Level					Units
	I	II	III	IV	V	
A: Heating Rate	1	2	3	4	5	°C/min
B: Temperature	50	80	100	120	140	°C
C: Time	2	4	6	8	10	h

### 3.3. E-glass fabric/epoxy composites

#### 3.3.1. Materials

The low-viscosity Araldite GY 783 epoxy resin combined with the low-viscosity, phenol free, modified cycloaliphatic polyamine hardener was used as matrix material for the composite specimens. The glass transition temperature ( $T_g$ ) was 100°C and the

gel time for the specific matrix composition at 20°C and 65% relative humidity (RH), conditioning requirements which were obeyed during the preparation of the composites laminates, was 35 min. Woven E-glass fabric of 282 g/m<sup>2</sup> density was used for matrix reinforcement, as presented in Figure 3.1. Figure 3.2 presents an explosive view of the fabrication process together with the E-glass fabric (P) orientations in the composite laminates. The characteristics of the fabric used can be found in Table 2. Since the warp direction is the enhanced one, see Table 2, it is clear that this is the main weave direction. Therefore, the laminae orientations in the stacking sequence of the composites will be based on the warp direction.

### 3.3.2. Preparation of E-glass fabric/epoxy composites

Weighed amount of hardener was added into the epoxy resin at the manufacturer recommended resin/hardener proportion, which was a 100:50 by weight ratio, and stirred gently using a laboratory mixer for mechanical stirring for a process time of 5 min at 200 rpm. Subsequently, the matrix mixture was coated and hand-rolled on E-glass fabrics in layer sequence under constant stirring. For each hand lay-up procedure, four layers of E-glass fabric were employed in  $[0^\circ/45^\circ/-45^\circ/0^\circ]_T$  sequence. Before the first layer coating, the surface on which the specimens were produced was covered by release paste wax. The hand lay-up procedure applied, along with the stacking sequence of the specimens, is presented in Figure 3.2 through a 3D model in explosive view mode.

Table 3.2. Parameters and Design of Experiments (DOE) Levels.

	<b>Warp</b>	<b>Weft</b>
Fiber description	Glass EC11 204 fiber	Glass EC11 204 fiber
Thread count (ends/cm)	8	6
Weight distribution (%)	57	43

To achieve a  $40\pm 1\%$  by volume epoxy proportion in all specimens, both the fabric and the matrix mixture used for coating were weighed before each hand lay-up process and after solidification (Seretis et al. 2017a).

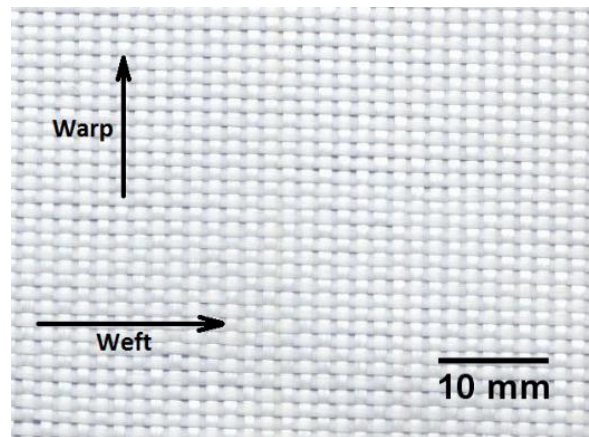


Figure 3.1. Strain at break for all GNPs contents of UD specimens. The average strain at break value for each GNPs content is noted on the graph (Seretis et al. 2018).

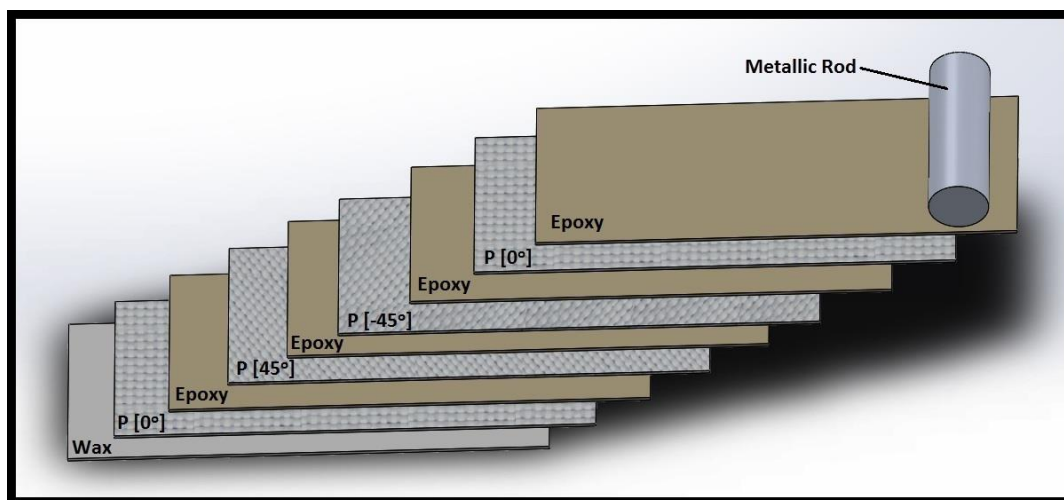


Figure 3.2. Layer sequence and fabric orientation on the tested  $[0^\circ/45^\circ/-45^\circ/0^\circ]_T$  laminates (Seretis et al. 2018).

The dimensions of each specimen which underwent 3-point bending tests were  $93.6 \times 12.7 \times 1.1$  mm, as in accordance with ASTM D790-03 test method. The specimens which underwent tensile test had a total size of  $102 \times 6 \times 1.1$  mm according to ASTM D3039/3039M. All specimens were cut at their testing dimensions using a

Struers Discotom-2 along with a 40A25 cut-off wheel. To evaluate if tabs were needed on the holding regions of the specimens, the theoretical tab limits were marked on the specimens, as indicated from the aforementioned ASTM standard method. Thus, if the failure occurs between the two theoretical tab limits (theoretical control region) no tabs are needed. As it can be seen in Figure 3.3, the failure occurred into the theoretical control region and, therefore, no tabs are recommended by the ASTM standard used.

For each experiment number (run number) of the Taguchi design of experiments, see Tables 3.3 and 3.4, five specimens were prepared and underwent each test (five specimens for each tensile and five for each flexural test).

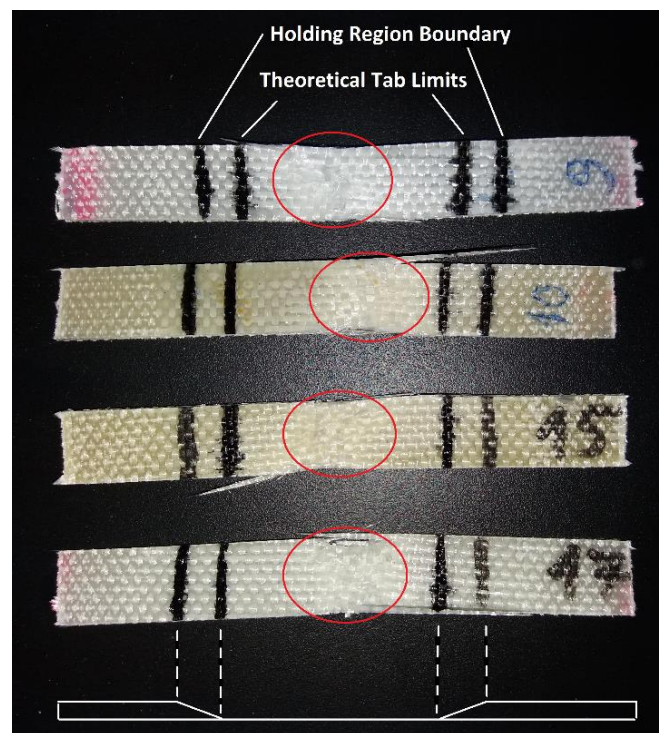


Figure 3.3. Holding region boundaries and theoretical tab limits for the composite laminates which underwent tensile tests (Seretis et al. 2018).

### 3.3.3. Curing of E-glass fabric/epoxy composites

All specimens left in ambient temperature for 6 hours before the curing conditions of the Taguchi design of experiments, as described in Tables 3.3 and 3.4, were applied. Therefore, the complete curing cycle applied is presented in Figure 3.4,

where parameter  $a$ ,  $T_1$  and  $h_1$  represent the heating rate [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ], the temperature of the first curing step [ $^{\circ}\text{C}$ ] and the duration of the first curing step [h], respectively. The selected values for each parameter under study (i.e. the design of experiment levels) can be found in Table 3.1.

The curing temperature ( $T_{cure}$ ) can be either higher or lower of the glass transition temperature ( $T_g$ ) (Ellis 1993, Moussa et al. 2012, Wisanrakkit and Gillham 1990). When  $T_{cure} > T_g$ , the reaction proceeds rapidly at a rate driven by chemical kinetics. When  $T_{cure} = T_g$ , vitrification takes place (i.e. material solidifies). Finally, when  $T_{cure} < T_g$ , the reaction rate decelerates and becomes diffusion-controlled. In order to include all the aforementioned mechanisms in the Taguchi design of experiments, apart from the  $T_g$  temperature, two different temperatures under  $T_g$  were selected as well as two different temperatures over it, see Table 3.1.

#### **3.3.4. Experimental set-up and tests**

The test machine used for the both tensile and 3-point bending tests was an Instron 4482 of 100 kN capacity. In accordance with the ASTM standard methods used, i.e. D790-03 and D3039/3039M, all tests were performed in a standard laboratory atmosphere ( $23\pm 1^{\circ}\text{C}$  and  $50\pm 5\%$  relative humidity). Test conditioning was kept constant for 6 hours before each test. To meet the test method's span-to-depth specification, the support span was set at 52 mm for the flexural tests. The recommended from the ASTM methods test speed of 2 mm/min was applied on both tensile and 3-point bending tests.

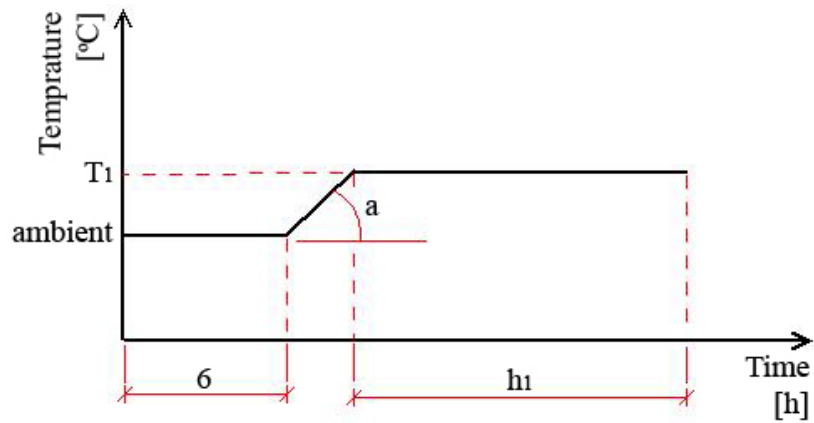


Figure 3.4. The curing cycle applied together with the parameters of the Taguchi design of the experiments (Seretis et al. 2018).

Table 3.3. Taguchi  $L_{25}$  OA response values and S/N ratio for Load in Tensile tests (Seretis et al. 2018).

Run no	Heating Rate a (°C/min)	Temperature $T_1$ (°C)	Time $h_1$ (h)	Load (N)	S/N Ratio (dB)
1	1	1	1	2612,00	68,3395
2	1	2	2	3690,00	71,3405
3	1	3	3	2797,50	68,9354
4	1	4	4	3397,00	70,6219
5	1	5	5	2971,00	69,4581
6	2	1	2	2736,75	68,7447
7	2	2	3	3059,00	69,7116
8	2	3	4	3643,00	71,2292
9	2	4	5	3275,00	70,3042
10	2	5	1	3122,00	69,8887
11	3	1	3	2894,00	69,2300
12	3	2	4	3178,50	70,0444
13	3	3	5	2831,00	68,7542
14	3	4	1	3307,50	70,3900
15	3	5	2	3309,00	70,3939



16	4	1	4	2938,00	69,3610
17	4	2	5	2769,00	68,8465
18	4	3	1	3156,00	69,9827
19	4	4	2	3862,33	71,7370
20	4	5	3	3629,50	71,1969
21	5	1	5	2526,00	68,0487
22	5	2	1	2594,50	68,2811
23	5	3	2	3409,50	70,6538
24	5	4	3	3277,50	70,3109
25	5	5	4	3542,50	70,9862

Table 3.4. Taguchi  $L_{25}$  OA response values and S/N ratio for Stress in Flexural tests (Seretis et al. 2018).

Run no	Heating Rate a (°C/min)	Temperature $T_1$ (°C)	Time $h_1$ (h)	Stress (MPa)	S/N Ratio (dB)
1	1	1	1	143,333	42,7872
2	1	2	2	327,333	50,2998
3	1	3	3	286,333	49,1374
4	1	4	4	442,667	52,9215
5	1	5	5	299,5	49,7259
6	2	1	2	295	49,3964
7	2	2	3	346	50,7815
8	2	3	4	369	51,3405
9	2	4	5	420	52,465
10	2	5	1	371	51,3875
11	3	1	3	307	49,7428
12	3	2	4	362,5	51,1862
13	3	3	5	318,5	49,9065
14	3	4	1	349	50,8565

15	3	5	2	297	49,4551
16	4	1	4	277,5	48,8653
17	4	2	5	335,5	50,5139
18	4	3	1	235	47,4214
19	4	4	2	402,667	52,0989
20	4	5	3	387,5	51,7654
21	5	1	5	306,5	45,8673
22	5	2	1	149,5	43,4928
23	5	3	2	357,5	51,0655
24	5	4	3	377,5	51,5383
25	5	5	4	477,5	53,5795

### 3.3.5. Taguchi results

In terms of the S/N ratio for stresses and load value, the higher the better. This can be calculated as logarithmic transformation of loss function (Eq. 3.2). The calculated signal to noise (S/N) ratio for each experiment is presented in Tables 3.3 and 3.4 for tensile and flexural test respectively, along with their experimental results. S/N ratio is an important characteristic in order to achieve robustness in Taguchi design of experiment, desired output is known as the signal and variability caused by factors is known as noise.

The main effects plot for the main effect terms in tensile load for factors  $a$ ,  $T_1$ , and  $h_1$  are shown in Figure 3.5. From the main effect plots, it has been observed that the tensile load of the composite increases for heating rate values ranging from 1°C/min to 2°C/min and from 3°C/min to 4°C/min and decreases with faster heating. The curing temperature affects the tensile load increase of the composite material as well. Specifically, while temperature is ranging from 50°C to 80°C an increase in load occurred. Subsequently, from 80°C to 100°C the load remains constant and from

100°C up to 120°C it increases. Further increase in temperature leads to an opposite outcome, showing downgrading of mechanical properties due to thermal decomposition of long chains of the epoxy matrix. The temperature increase affects the increase of the tensile load of the composite material while factor  $h_1$  is ranging from 2 to 4 hours. From 4 to 6 hours the tensile load decreases. From 6 to 8 hours the load increases and for greater values of  $h_1$  the load decreases. From the main effect plots of Figure 3.6, it can be observed that the flexural strength of the composite increases with increase in heating rate ranging from 1°C/min to 2°C/min. For further increase of heating rate from 2°C/min to 3°C/min a reduction of the flexural strength takes place. For heating rate values ranging from 3°C/min up to 5°C/min the flexural strength is constant and independent of the heating rate. The temperature increase affects the increase of the strength of the composite as well. Specifically, in the range from 50°C to 80°C an increase in flexural strength can be observed. Subsequently, from 80°C to 100°C the flexural strength remains constant and from 100°C up to 120°C it increases. A greater increase in temperature leads to an opposite outcome, demonstrating downgrading of mechanical properties due to thermal decomposition of long chains of the epoxy matrix. The  $h_1$  factor, which represents the curing duration, has a positive effect in terms of increasing the flexural strength of the composite. For  $h_1$  values up to 8 hours a rise of load can be observed and with further increase of  $h_1$  factor the flexural strength decreases.

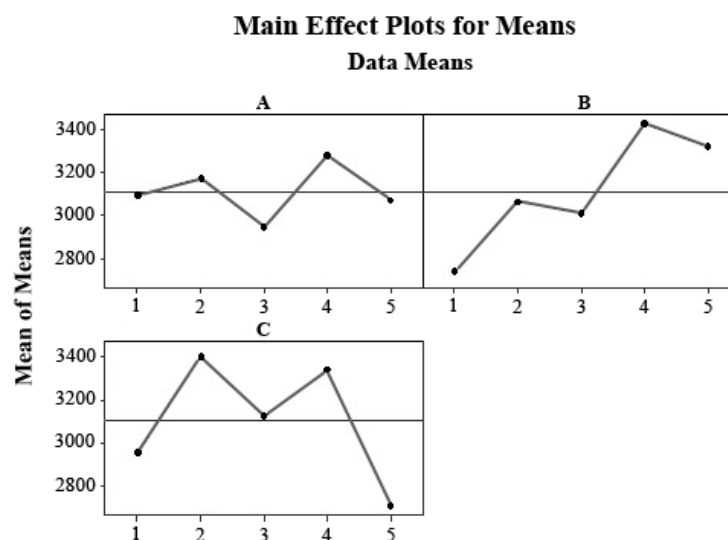


Figure 3.5. Main effect plots for tensile load for  $a$ ,  $T_1$  and  $h_1$  factors (Seretis et al. 2018).

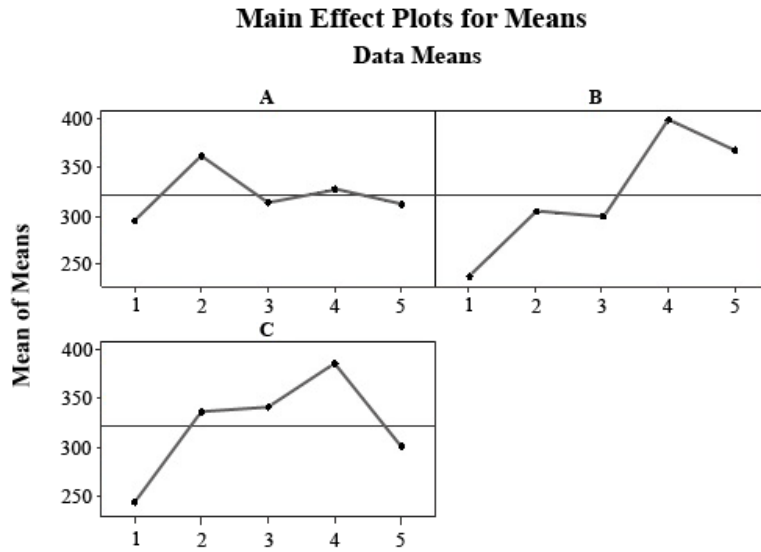


Figure 3.6. Main effect plots for flexural strength for  $a$ ,  $T_1$  and  $h_1$  factors (Seretis et al. 2018).

### 3.3.6. Analysis of Variance

Analysis of variance (ANOVA) is a statistical tool which examines the hypothesis that the means of two or more populations are equal. It evaluates the significance of one or more factors by comparing the response variable means at the different factor levels. It was observed that the significant factor for tensile and flexural strength was temperature and time at 95% confidence level, see Tables 3.5 and 3.6. In order to evaluate the analysis, conformation tests were performed (Tables 3.7 and 3.8) by comparing actual values and optimal ones. The optimal values can be predicted using Eq. (3.5) (Hakimian and Sulong 2012).

$$n_{opt} = n_m + \sum_{i=1}^q (n_i - n_m) \quad (3.5)$$

where:  $n_m$  is the total mean of the response (tensile load and flexural strength respectively) and characteristic under consideration;  $n_i$  is the mean values at the

optimum level and  $q$  is the number of control factors that significantly affects curing process of composite.

Table 3.5. ANOVA for Tensile load value, without interaction,  $F_{0,05,4,12=3,26}$ , \* Significant at 95% confidence level.

Source	dF	Sum of squares	Mean square	F-value	P value	C (%)
A	4	293004	73251	0,80	0,367	6,62
B	4	1447822	361955	3,96*	0,003*	32,71
C	4	1588652	397163	4,34*	0,010*	35,89
Error	12	1097301	91442			
Total	24	4426778				

Table 3.6. ANOVA for Flexural stress value, without interaction,  $F_{0,05,4,12=3,26}$ , \* Significant at 95% confidence level.

Source	dF	Sum of squares	Mean square	F-value	P value	C (%)
A	4	12361	3090	1,18	0,367	6,92
B	4	78612	19653	7,53*	0,003*	44,02
C	4	56284	14071	5,39*	0,010*	31,52
Error	12	31335	2611			
Total	24	178591				

Table 3.7. Confirmation table for tensile load.

Parameter	Optimal Parameter	
	Experimental	Predicted
	A <sub>4</sub> B <sub>4</sub> C <sub>2</sub>	
Load (N)	3862,33	3878,10
Error %	0,41 %	

Table 3.8. Confirmation table for flexural strength.

Parameter	Optimal Parameter	
	A <sub>2</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub>	
	Experimental	Predicted
Flexural Stress (N)	498,70	501,93
Error %	0,65%	

### 3.3.7. Poisson Regression Analysis with Backward Elimination

Regression analysis is a statistical process for approximating the relationships between variables. It is a method for modelling different variables. It helps to understand how the dependent variable deviates when any one of the independent variables is changed (Quirogaa et al. 2016). Poisson regression is a regression method, which employees a logarithmic transformation that compensates for skewness, prevents a negative predicted value, and also includes the proportionality between variance and the mean (Hoffman 2015).

Therefore, if  $Y$  has a Poisson distribution, then a log-linear model can be constructed as

$$\ln \hat{Y} = \alpha + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k \quad (3.6)$$

The difficulty of the above form is that the prediction is in terms of log counts. However, in practice actual counts are needed. To handle this difficulty, both sides have to be exponentiated.

$$e^{\ln \hat{Y}} = e^{(\alpha + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k)} \quad (3.7)$$

or equally

$$\hat{Y} = e^{(\alpha + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k)} \quad (3.8)$$

In this form, the predicted value of Y is in counts.

The backward elimination applied to all the variants included in the regression. The effect of removing a variable on residual mean square ( $MS_{res}$ ) was assessed for each variable, and the variable with the least effect on increasing  $MS_{res}$  was removed if it did not increase the  $F$  ratio for removal,  $F_{out}$ .  $F_{out}$  was set at 4. The process continued until removal caused a significant change in  $MS_{res}$ , when that variant was left in and no further removals were done.

Poisson regression analysis, together with backward elimination, was carried out for tensile load and flexural strength taking all factors ( $a$ ,  $T_1$ ,  $h_1$ ) as independent variables. In the case of flexural strength regression model, only the significant factors ( $T_1$ ,  $h_1$ ) were kept, since the heating rate factor ( $a$ ) was eliminated by the backward elimination process. Normal probability of regression equation was also plotted in Figures 3.7 and 3.8 for tensile load and flexural strength respectively. The regression coefficients of tensile load and flexural stress values are provided in Tables 3.9 and 3.10 respectively.

$$\text{Tensile Load} = e^{Y'_1} \quad (3.9)$$

where

$$\begin{aligned} Y'_1 = & -0.3 - 8.8 \times a + 0.524 \times T_1 - 0.83 \times h_1 + 0.784 \times a^2 - 0.002901 \times T_1^2 \\ & + 1.547 \times h^2 + 5.31 \times a \times h_1 - 0.1979 \times T_1 \times h_1 \\ & + 0.000003 \times T_1^3 - 0.285 \times h_1^3 - 0.3327 \times a \times h^2 \\ & + 0.00099 \times T_1^2 \times h_1 + 0.01975 \times T_1 \times h^2 + 0.0153 \times h_1^4 \\ & + 0.03159 \times a^2 \times h^2 + 0.126 \times a \times h_1^3 - 0.000001 \times T_1^3 \times h_1 \\ & - 0.000064 \times T_1^2 \times h^2 - 0.000481 \times T_1 \times h^3 - 0.00573 \times a \times h^4 \end{aligned}$$

$$\text{Flexural Strength} = e^{Y'_2} \quad (3.10)$$

where

$$Y'_2 = 4.6336 + 0.009461 \times T_1 + 0.1188 \times h_1 - 0.000792 \times T_1 \times h_1$$

Taking this data into consideration it is possible to formulate an equation that allows for the prediction of the mechanical behavior of the composite by altering the temperature and the curing time. Figures 3.9 and 3.10 present a comparison between the theoretical model, see Eqs. (3.9) and (3.10), and the experimental results for both tensile and flexural tests. It can be easily observed that the experimental and theoretical results always show a perfect correlation. Therefore, the equations of the theoretical model above are a useful tool to accurately predict both the tensile ( $R^2=97.05\%$ ) and flexural ( $R^2=98.11\%$ ) response of the cured composites.

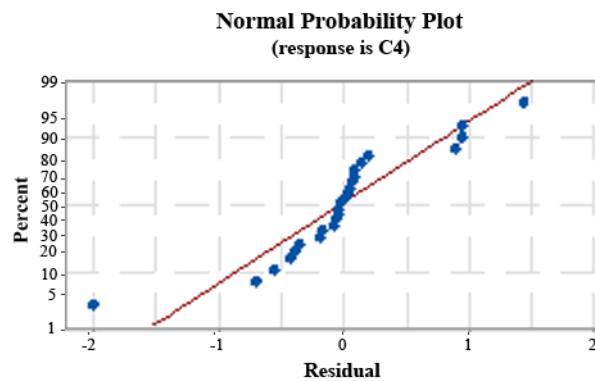


Figure 3.7. Normal probability of regression equation for tensile load (Seretis et al. 2018).



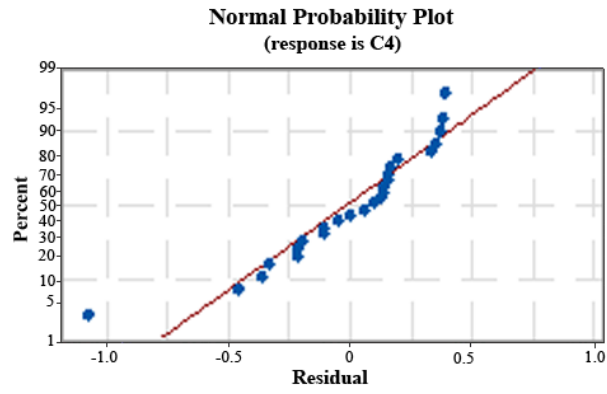


Figure 3.8. Normal probability of regression equation for flexural strength (Seretis et al. 2018).

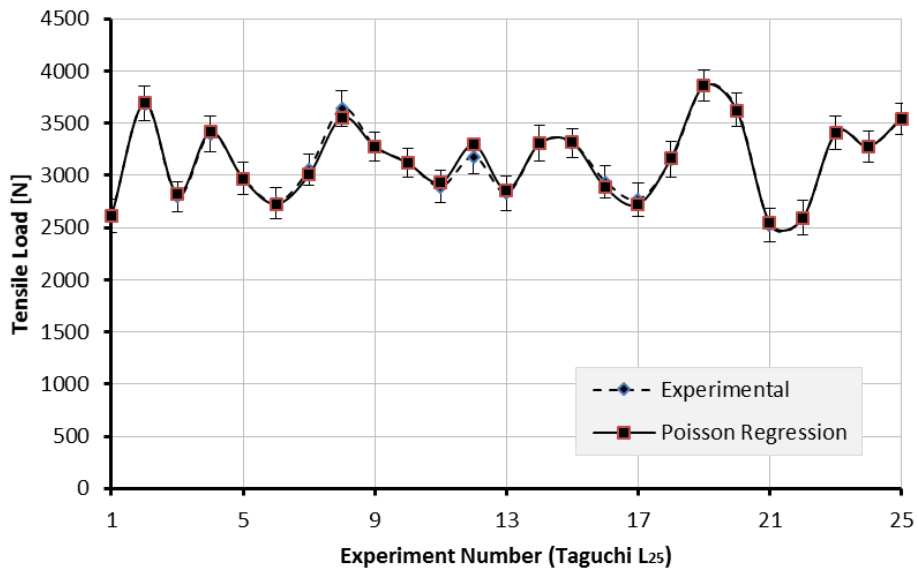


Figure 3.9. Comparison between the experimental results and the theoretical values of tensile load (Seretis et al. 2018).

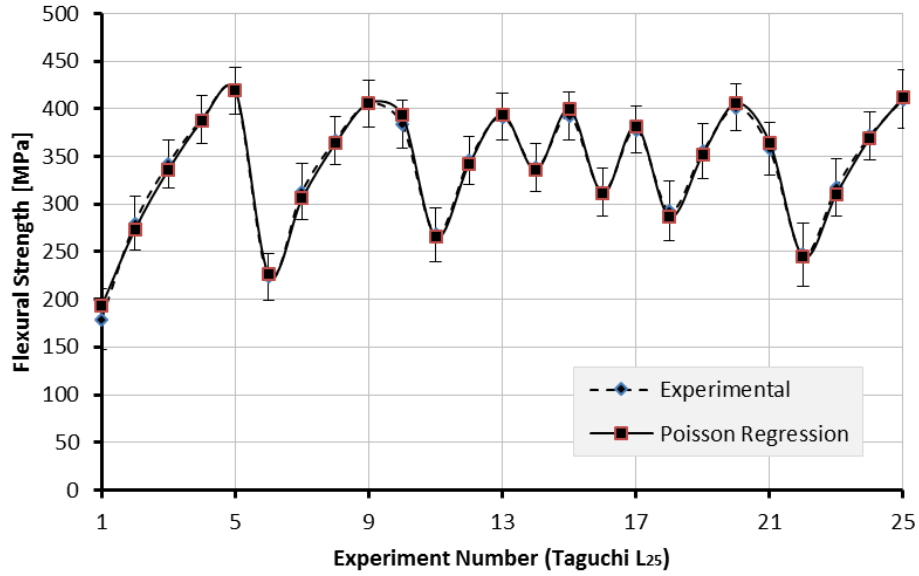


Figure 3.10. Comparison between the experimental results and the theoretical values of flexural strength (Seretis et al. 2018).

Table 3.9. Regression coefficients of tensile model with all factors (Seretis et al. 2018).

Term	Coef	SE Coef	95% CI	Z-Value	P-Value
Constant	-0.30	1.33	( -2.90; 2.31)	-0.22	0.824
a	-8.80	2.15	( -13.02; -4.58)	-4.09	0.000
T <sub>1</sub>	0.524	0.131	( 0.268; 0.781)	4.01	0.000
h <sub>1</sub>	-0.83	1.12	( -3.03; 1.37)	-0.74	0.461
a <sup>2</sup>	0.784	0.167	( 0.457; 1.111)	4.70	0.000
T <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-0.002901	0.000848	(-0.004563; -0.001239)	-3.42	0.001
h <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1.547	0.672	( 0.230; 2.863)	2.30	0.021
a*h <sub>1</sub>	5.31	1.45	( 2.47; 8.15)	3.67	0.000
T <sub>1</sub> *h <sub>1</sub>	-0.1979	0.0484	( -0.2928; -0.1030)	-4.09	0.000
T <sub>1</sub> <sup>3</sup>	0.000003	0.000002	(-0.000000; 0.000006)	1.94	0.053
h <sub>1</sub> <sup>3</sup>	-0.285	0.109	( -0.498; -0.073)	-2.63	0.009
a <sup>2</sup> *h <sub>1</sub>	-0.3327	0.0728	( -0.4754; -0.1900)	-4.57	0.000

$a \cdot h_1^2$	-1.177	0.357	( -1.876; -0.479)	-3.30	0.001
$T_1^2 \cdot h_1$	0.000990	0.000248	( 0.000504; 0.001477)	3.99	0.000
$T_1 \cdot h_1^2$	0.01975	0.00507	( 0.00981; 0.02969)	3.89	0.000
$h_1^4$	0.01530	0.00550	( 0.00452; 0.02607)	2.78	0.005
$a \cdot a \cdot h_1^2$	0.03159	0.00741	( 0.01707; 0.04612)	4.26	0.000
$a \cdot h_1^3$	0.1260	0.0403	( 0.0471; 0.2049)	3.13	0.002
$T_1^3 \cdot h_1$	-0.000001	0.000000	(-0.000002; -0.000000)	-3.43	0.001
$T_1^2 \cdot h_1^2$	-0.000064	0.000017	(-0.000097; -0.000031)	-3.84	0.000
$T_1 \cdot h_1^3$	-0.000481	0.000128	(-0.000731; -0.000231)	-3.77	0.000
$a \cdot h_1^4$	-0.00573	0.00183	( -0.00932; -0.00214)	-3.13	0.002

Table 3.10. Regression coefficients of flexural model with significant factors.

Term	Coef	SE Coef	95% CI	Z-Value	P-Value
Constant	4.6336	0.0952	( 4.4469; 4.8202)	48.66	0.000
$T_1$	0.009461	0.000879	( 0.007739; 0.011183)	10.77	0.000
$h_1$	0.1188	0.0135	( 0.0924; 0.1453)	8.80	0.000
$T_1 \cdot h_1$	-0.000792	0.000126	(-0.001039; -0.000545)	-6.28	0.000

### 3.3.8. Process optimization using a genetic algorithm

The aim of the optimization procedure is to determine the optimal values of the curing parameters ( $a$ ,  $T_1$ ,  $h_1$ ) that contribute to the maximum values for both criteria; Tensile Load and Flexural Strength. The solution of the aforementioned task lies on the multi-objective optimization concept. The Poisson regression models for both criteria, i.e. Eqs. (3.9) and (3.10), were converted into a MATLAB® function for maximizing Tensile Load and Flexural Strength. Therefore, the two-fold function of Eq. (3.11) was created.

$$\max f(a, T_1, h_1) = \begin{cases} \max \text{Tensile Load} = \min(1/\text{Tensile Load}) = \min(1/e^{Y_1'}) \\ \max \text{Flexural Strength} = \min(1/\text{Flexural Strength}) = \min(1/e^{Y_2'}) \end{cases} \quad (3.11)$$

where

$$\begin{aligned}
Y_1' = & -0.3 - 8.8 \times a + 0.524 \times T_1 - 0.83 \times h_1 + 0.784 \times a^2 - 0.002901 \times T_1^2 \\
& + 1.547 \times h^2 + 5.31 \times a \times h_1 - 0.1979 \times T_1 \times h_1 \\
& + 0.000003 \times T_1^3 - 0.285 \times h_1^3 - 0.3327 \times a \times h^2 \\
& + 0.00099 \times T_1^2 \times h_1 + 0.01975 \times T_1 \times h^2 + 0.0153 \times h_1^4 \\
& + 0.03159 \times a^2 \times h^2 + 0.126 \times a \times h_1^3 - 0.000001 \times T_1^3 \times h_1 \\
& - 0.000064 \times T_1^2 \times h^2 - 0.000481 \times T_1 \times h^3 - 0.00573 \times a \times h^4
\end{aligned}$$

and

$$Y_2' = 4.6336 + 0.009461 \times T_1 + 0.1188 \times h_1 - 0.000792 \times T_1 \times h_1$$

Eq. (3.11) was the fitness function for the multi-objective optimization GA of MATLAB® optimization toolbox. For the optimization process a population size of 45 individuals (15 × number of variables) was specified to evolve for 500 generations with 0.8 probability single point crossover and a constraint dependent mutation function. The algorithmic parameter values were selected as recommended by the optimization toolbox employed, i.e. the migration interval was set to 20; migration fraction was set to 0.2 and Pareto fraction was set to 0.35.

The Pareto-optimal solutions obtained together with their corresponding performance values are summarized in Table 3.11. The average distance between individuals (candidate solutions) referring to the objective values is depicted in Figure 3.11. As can be seen in Table 3.11, the minimum individual distance was obtained for solutions 1 and 2. Therefore, the respective Pareto-optimal fronts indicate that the curing process is optimum, as per the maximization of both tensile and flexural performance, for  $a = 1$  (°C/min),  $T_1 = 85$  (°C) and  $h_1 = 10$  (h).

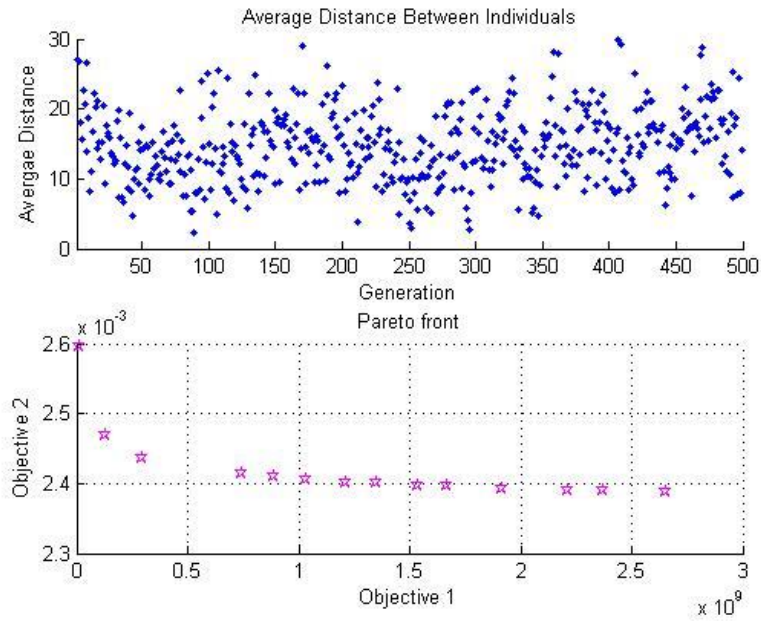


Figure 3.11. Average distance between individuals per generation and Pareto front (Seretis et al. 2018).

Table 3.11. Pareto front-function values and optimal curing parameters (Seretis et al. 2018).

Solution no.	$\alpha$ (°C/min)	$T_1$ (°C)	$h_1$ (h)	Pareto distance
1	1.001841317	139.9999999	9.999999959	1.6914
2	1.000105286	85.51085564	9.997251776	1.4935
3	1.001847642	139.4348674	9.99881099	1.6890
4	1.001838635	135.9951147	9.999994125	1.6747
5	1.000105286	85.51085564	9.997251776	1.4935
6	1.001731003	137.6706621	9.999573415	1.6816
7	1.00182876	135.1332839	9.999991494	1.6711
8	1.001841317	139.9999999	9.999999959	1.6914
9	1.008023956	136.3610771	9.990931862	1.6788
10	1.014562832	126.9283418	9.986363612	1.6438
11	1.001839871	138.3768794	9.999494526	1.6846
12	1.079739416	118.477614	9.971796304	1.6464

13	1.001841216	137.2358606	9.999992492	1.6798
14	1.00264489	133.0118608	9.979005419	1.6616
15	1.001839235	139.0998201	9.999996542	1.6876
16	1.008728622	134.1460715	9.999806411	1.6706

### 3.3.9. Comparison between commonly used regression models and Poisson regression model

Regression analysis is a statistical process for approximating the relationships between variables. It is a method for modelling different variables. It helps to understand how the dependent variable deviates when any one of the independent variables is changed (Quirogaa et al. 2016). In this study, three different Multiple Regression Models (scenarios) were used for analysis and comparison: a commonly used multiple regression model involving only the significant factors, the same regression model as before involving all the factors this time and a Poisson regression model (which employees a logarithmic transformation and is widely used in epidemiology, sociology and psychology).

Backward elimination applied to all possible combinations (up to fourth order) of the variants included in the regression of each scenario. The effect of removing a variable on residual mean square ( $MS_{res}$ ) was assessed for each variable, and the variable with the least effect on increasing  $MS_{res}$  was removed if it did not increase the  $F_{out}$  ratio for removal. For all three scenarios  $F_{out}$  was set equal to 0.1. The process continued until removal caused a significant change in  $MS_{res}$ , when that variant was left in and no further removals were done.

*Scenario 1 (Commonly Used Regression Model Involving Only Significant Factors)*

In this first Scenario, Multiple Regression Analysis was carried out for tensile load and flexural strength using a commonly used Regression method (Barbosa et al. 2017), i.e. using the model of Eqs. (3.12) and (3.13) and taking only significant factors ( $T_1$ ,  $h_1$ ) as independent variables. Normal probability of regression equations for tensile load and flexural strength are plotted in Figure 3.12.

$$\text{Tensile Load} = 2439.95 + 8.86 \times T_1 - 0.26 \times T_1 \times h_1 + 0.01 \times h_1 \quad (3.12)$$

$$\text{Flexural Strength} = 0.01 + 2.68 \times T_1 + 32.37 \times h_1 - 0.20 \times T_1 \times h_1 \quad (3.13)$$

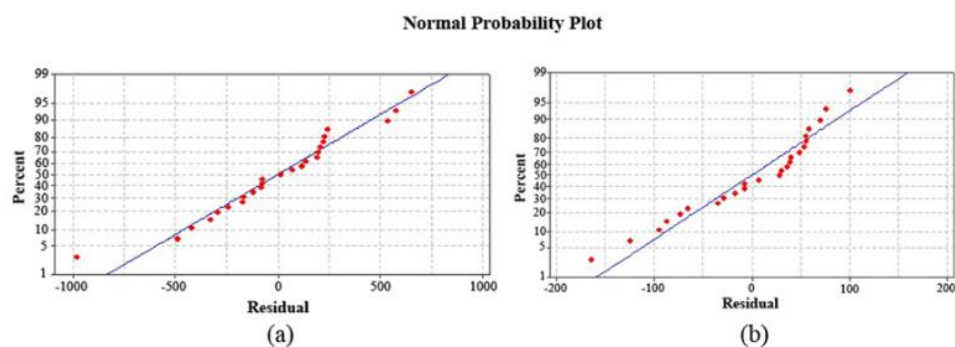


Figure 3.12. Normal probability plot of regression equations for tensile load (a) and flexural strength (b) of Scenario 1.

A comparison between the experimental results and the theoretical values (calculated using the Regression Models of Scenario 1) is provided in Figures 3.13 and 3.14. It is clear that, even if the trendline is almost the same in both cases and therefore the model can predict the trend for tensile and flexural performance, the accuracy of the Multiple Regression Models of this scenario is quite low. Specifically, in both the tensile and flexural case,  $R^2$  is about 0.65 or 65%.

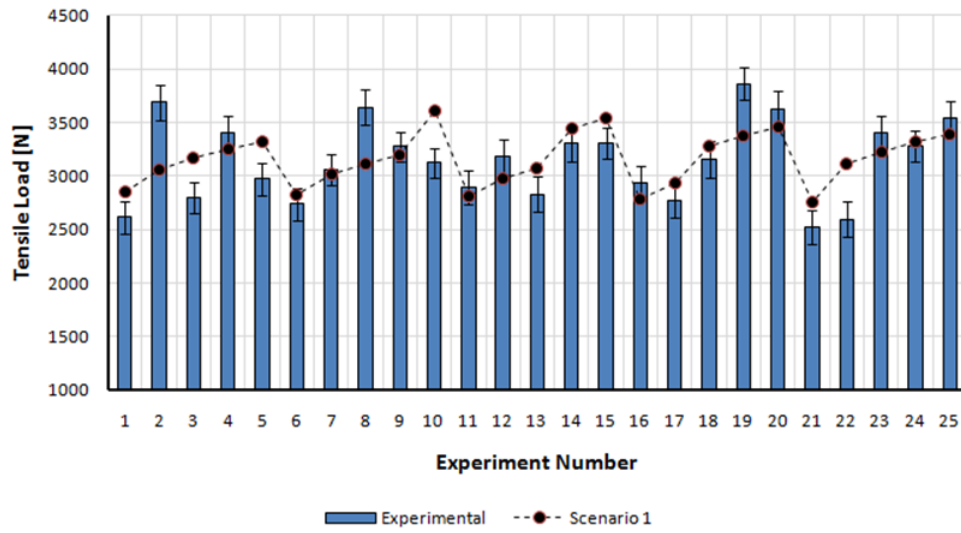


Figure 3.13. Experimental and theoretical values of tensile load (Scenario 1).

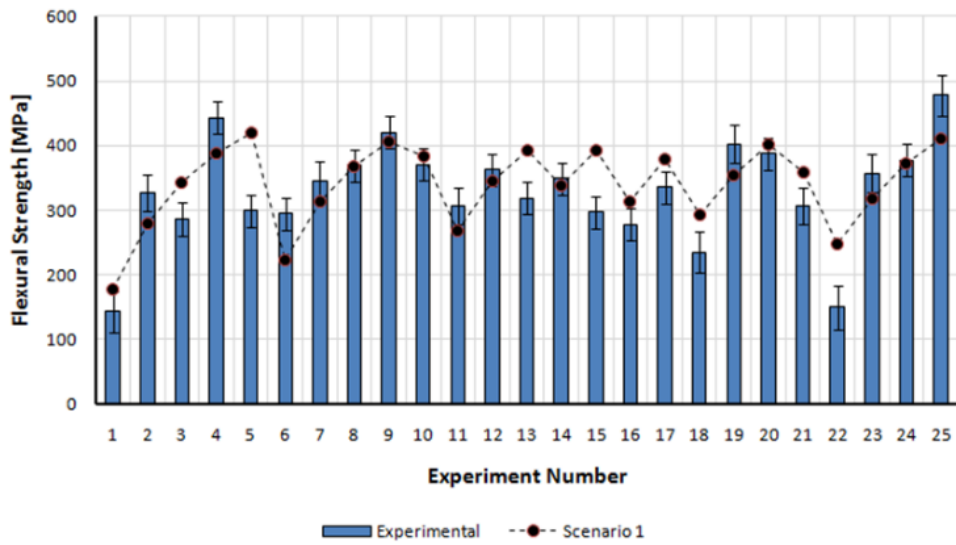


Figure 3.14. Experimental and theoretical values of flexural strength (Scenario 1).



## Scenario 2 (Commonly Used Regression Model Involving All Factors)

In this Scenario, Multiple Regression Analysis was carried out for tensile load and flexural strength using the same commonly used Regression method as in Scenario 1, but involving all the factors of the Taguchi L<sub>25</sub> ( $a$ ,  $T_1$ ,  $h_1$ ) as independent variables. The regression equations of this scenario are presented below, see Eqs. (3.14) and (3.15). Normal probability of regression equations for tensile load and flexural strength are plotted in Figure 3.15.

$$\begin{aligned} \text{Tensile Load} = & 2311 - 432 \times a + 0.08 \times T_1 + 413 \times h_1 + 6.63 \times T_1 \times a - \\ & 45.4 \times a \times h_1 - 2.53 \times T_1 \times h_1 \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \text{Flexural Strength} = & 135 + 81.8 \times a + 1.176 \times T_1 + 51.4 \times h_1 + \\ & 0.781 \times T_1 \times a - 0.363 \times T_1 \times h_1 \end{aligned} \quad (3.15)$$

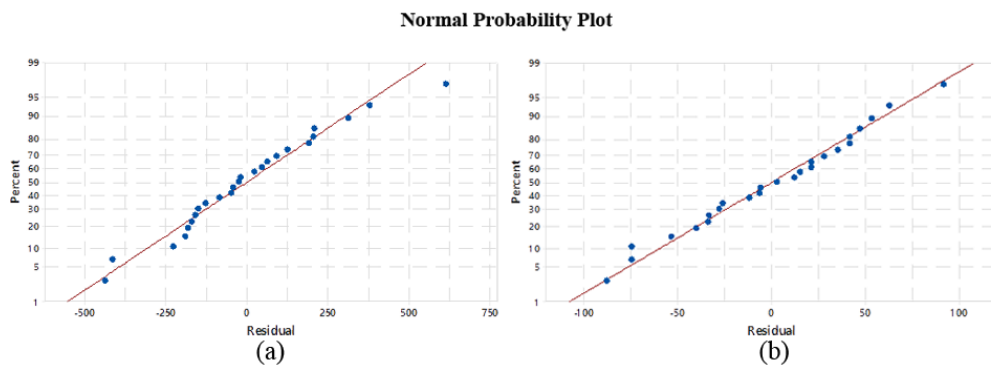


Figure 3.15. Experimental and theoretical values of flexural strength (Scenario 1).

A comparison between the experimental results and the theoretical values (calculated using the Regression Models of Scenario 2) is provided in Figures 3.16 and 3.17. It can be easily observed that the accuracy of the Multiple Regression Models of

this scenario is considerably increased in comparison with the respective one of Scenario 1.

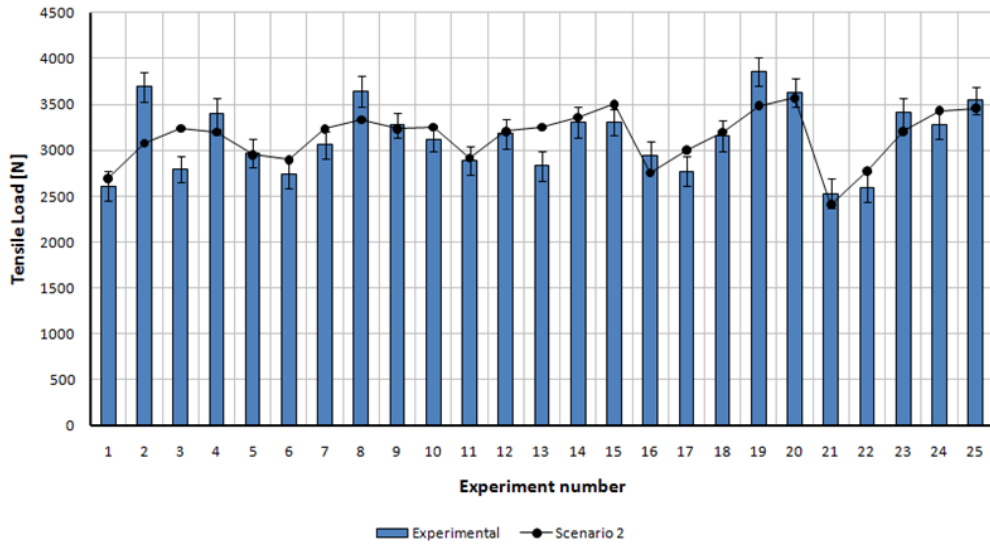


Figure 3.16. Experimental and theoretical values of tensile load (Scenario 2).

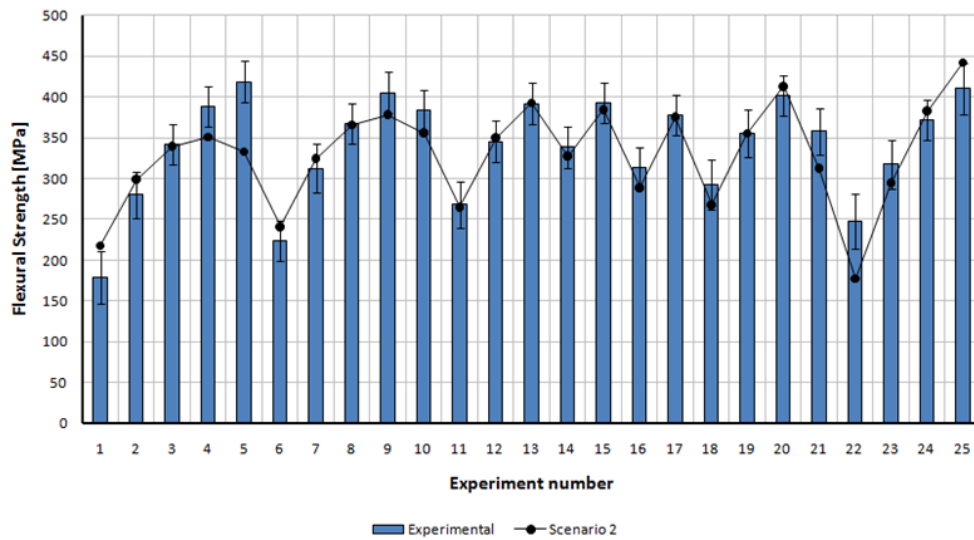


Figure 3.17. Experimental and theoretical values of flexural strength (Scenario 2).

### Scenario 3 (Poisson Regression Model Involving All Factors)

The Poisson regression model used for this Scenario has been described and discussed above in Section 3.3.6, see Eqs. (3.9) and (3.10). Therefore, only the results occurred from the specific regression model (Scenario 3) are provided in this Section.

The Poisson regression model was the regression model of the highest accuracy. In the case of tensile model  $R^2$  is equal to 97.05% and in the case of flexural model  $R^2$  reaches the value of 98.11%. It can be easily observed in Figures 3.18 and 3.19 that the experimental and theoretical results always show a perfect correlation.

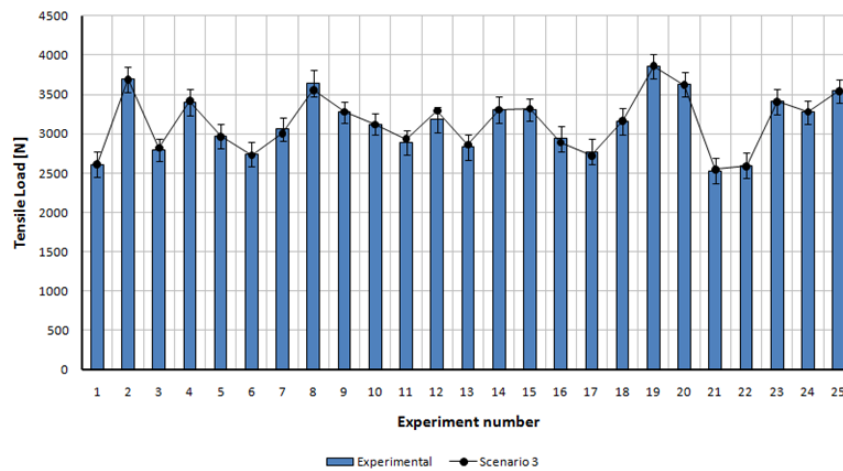


Figure 3.18. Experimental and theoretical values of tensile load (Scenario 3).

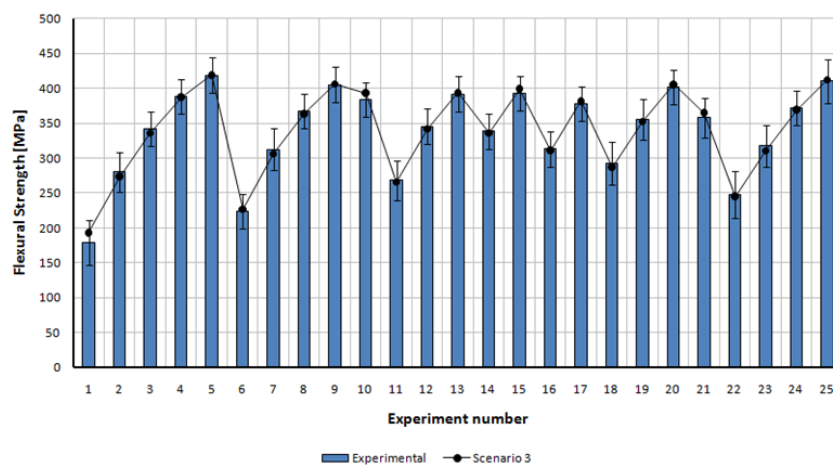


Figure 3.19. Experimental and theoretical values of flexural strength (Scenario 3).

## *Conclusions of the regression model scenarios comparison*

Due to the form of the experimental results' curves, especially in the case of tensile testing where absolute lack of symmetry and a non-sinusoidal manner of the curve slope's change can be observed, the commonly used Multiple Regression model fails to predict the experimental results with high accuracy. Both in the case of the involvement of only significant factors in the aforementioned regression model and in the case where all factors were involved, the low accuracy of the regression model make it risky to further optimize the curing process, using, for instance, multi-objective optimization techniques. The use of Poisson regression method, combined with backward elimination, is introduced to increase the accuracy of the multiple regression model. In fact, the accuracy ( $R^2$ ) of the Poisson Regression model was about 97 – 98%, when the respective one of the commonly used Multiple Regression model tested was about 65%. Therefore, further process optimization based on such an accurate model would not be risky, since the correlation of the experimental results and the theoretical values of the Poisson Regression model was almost perfect.

### **3.4. GNPs/E-glass fabric/epoxy nanocomposites**

#### **3.4.1. Materials**

The matrix material used for the nanocomposite specimens was the low-viscosity Araldite GY 783 epoxy resin together with the low-viscosity, phenol free, modified cycloaliphatic polyamine hardener. The glass transition temperature ( $T_g$ ) was 100°C and the gel time for the specific matrix composition at 20°C and 65% relative humidity (RH), conditioning requirements which were obeyed during the preparation of the nanocomposites laminates, was 35 min. Woven E-glass fabric of 282 g/m<sup>2</sup> density was used for matrix reinforcement, as presented in Figure 3.1. Figure 3.2 presents an explosive view of the fabrication process together with the E-glass fabric

(P) orientations in the nanocomposite laminates. The characteristics of the fabric used can be found in Table 2. The warp direction is the enhanced one, as can be seen in Table 2, and therefore it was the main weave direction. Thus, the laminae orientations in the stacking sequence of the composites will be based on the warp direction. Graphene nanoplatelets (GNPs) by Alfa Aesar of surface area (S.A.) 500 m<sup>2</sup>/g were also used as filler material.

#### **3.4.2. Preparation of GNPs/E-glass fabric/epoxy nanocomposites**

To prepare the GNPs-reinforced matrix, weighed amount of pre-dried graphene nanoplatelets were stirred gently into the epoxy resin using a laboratory mixer for mechanical stirring for a process time of 25 min at 200 rpm, to ensure homogeneity of the suspension (Seretis et al. 2017a). Weighed amount of hardener was added into the GNPs reinforced epoxy resin mixture at the manufacturer recommended resin/hardener proportion, which was a 100:50 by weight ratio, and stirred gently using a laboratory mixer for mechanical stirring for a process time of 5 min at 200 rpm. Subsequently, the matrix mixture was coated and hand-rolled on E-glass fabrics in layer sequence under constant stirring. For each hand lay-up procedure, four layers of E-glass fabric were employed in  $[0^\circ/45^\circ/-45^\circ/0^\circ]_T$  sequence. The GNPs w.t. contents used for UD laminates reinforcement were 5%. Before the first layer coating, the surface on which the specimens were produced was covered by release paste wax. The hand lay-up procedure applied, along with the stacking sequence of the specimens, is presented in Figure 3.2 through a 3D model in explosive view mode. To achieve a  $40\pm 1\%$  by volume epoxy proportion in all specimens, both the fabric and the matrix mixture used for coating were weighed before each hand lay-up process and after solidification.

The dimensions of each specimen which underwent 3-point bending tests were  $93.6 \times 12.7 \times 1.1$  mm, according to the ASTM D790-03 test method. The specimens which underwent tensile test had a total size of  $102 \times 6 \times 1.1$  mm in accordance to ASTM D3039/3039M. All specimens were cut at their testing dimensions using a

Struers Discotom-2 along with a 40A25 cut-off wheel. To evaluate if tabs were needed on the holding regions of the specimens, the theoretical tab limits were marked on the specimens, as indicated from the above ASTM standard method. Since the failure occurred into the theoretical control region no tabs are recommended by the ASTM standard used.

For each experiment number (run number) of the Taguchi design of experiments, see Tables 3.3 and 3.4, five specimens were prepared and underwent each test (five specimens for each tensile and five for each flexural test).

### **3.4.3. Curing of GNPs/E-glass fabric/epoxy nanocomposites**

All specimens left in ambient temperature for 6 hours before the curing conditions of the Taguchi design of experiments were applied. Therefore, the complete curing cycle applied is presented in Figure 3.4, where parameter  $\alpha$ ,  $T_1$  and  $h_1$  represent the heating rate [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ], the temperature of the first curing step [ $^{\circ}\text{C}$ ] and the duration of the first curing step [h], respectively. The selected values for each parameter under study (i.e. the design of experiment levels) can be found in Table 3.1.

The curing temperature ( $T_{cure}$ ) can be either higher or lower of the glass transition temperature ( $T_g$ ) (Ellis 1993, Moussa et al. 2012, Wisanrakkit and Gillham 1990). When  $T_{cure} > T_g$ , the reaction proceeds rapidly at a rate driven by chemical kinetics. When  $T_{cure} = T_g$ , vitrification takes place (i.e. material solidifies). Finally, when  $T_{cure} < T_g$ , the reaction rate decelerates and becomes diffusion-controlled. To include all these mechanisms in the Taguchi design of experiments, apart from the  $T_g$  temperature, two different temperatures both under and over  $T_g$  were selected as presented in Table 3.1.

#### **3.4.4. Experimental set-up and tests**

An Instron 4482 test machine of 100 kN capacity was used for the both tensile and 3-point bending tests. In accordance with the ASTM standard methods D790-03 and D3039/3039M, all tests were performed in a standard laboratory atmosphere ( $23\pm 1^\circ\text{C}$  and  $50\pm 5\%$  relative humidity). Test conditioning was kept constant for 6 hours before each test. To meet the test method's span-to-depth specification, the support span was set at 52 mm for the flexural tests. The recommended from the ASTM methods test speed of 2 mm/min was applied on both tensile and 3-point bending tests.

#### **3.4.5. Taguchi results**

The main effects plot for the main effect terms in tensile load for factors  $a$ ,  $T_1$ , and  $h_1$  are shown in Figure 3.20. From the main effect plots, it has been observed that the tensile load of the composite significantly increases for temperature increase from  $50^\circ\text{C}$  to  $80^\circ\text{C}$ . Temperature increase up to  $120^\circ\text{C}$  does not cause any change in the tensile performance, while further increase again increases the tensile performance of the nanocomposites. It seems that the nanofillers act like cooling points within the epoxy matrix, negating in this manner the previously reported negative effect of temperature increase on E-glass fabric/epoxy composite specimens' performance. The heating rate, when it increases from  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  to  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , results in a slight tensile increase, while greater increase of its value tend to decrease the tensile performance of the material. Specifically, for heating rate values ranging from  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  to  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  a significant performance drop can be observed. Subsequently, for heating rate value increase up to  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  the tensile performance slightly increases and for further increase of  $a$  it decreases again. Overall, for heating rate values greater than  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  the tensile load values are considerably low. The curing time increase up to 6 hours leads to a consequent significant performance drop. However, for further curing time

increase, up to 10 hours, the tensile performance increases again, overpassing the performance that corresponds to a curing time equal to 2 hours.

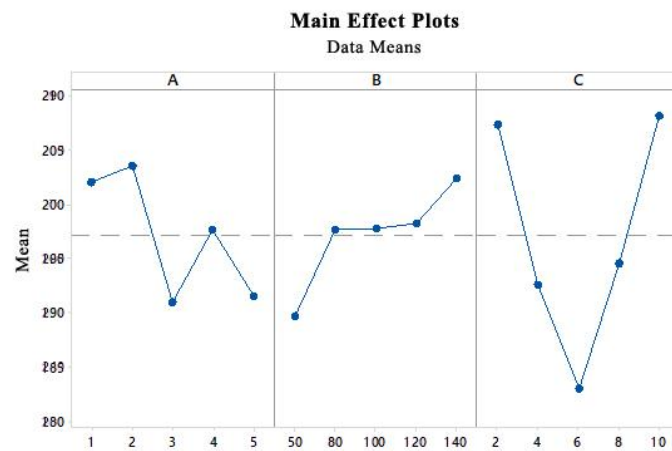


Figure 3.20. Main effect plots for tensile load for  $\alpha$ ,  $T_1$  and  $h_1$  factors.

The main effects plot for the main effect terms in flexural strength for factors  $\alpha$ ,  $T_1$ , and  $h_1$  are shown in Figure 3.21. The heating rate increase leads to an initial flexural performance increase, for heating rate value increase from 1°C/min to 2°C/min, and subsequently, for further increase of the heating rate value, to a flexural performance drop. Slight curing temperature increase, i.e. from 50°C to 80°C, dramatically decrease the flexural strength of the material. Further temperature increase causes a consequent increase in flexural performance. A progressive increase of the curing time significantly decreases the flexural strength of the material.

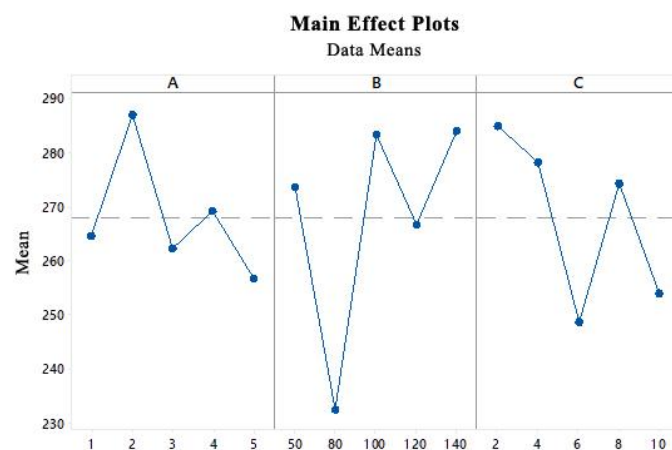




Figure 3.21. Main effect plots for flexural strength for  $a$ ,  $T_1$  and  $h_1$  factors.

### 3.4.6. Analysis of Variance

The ANOVA results for both experimental series, i.e. for tensile and flexural tests, are presented in Tables 3.12 and 3.13.

Table 3.12. ANOVA results for tensile tests without interaction, \* Significant at 95% confidence level.

Source	dF	Sum of squares	Mean square	F-value	P value	C (%)
A	4	661.7	165.4	0.51	0.73	9.23
B	4	423,2	105,8	0.31	0.865	5.9
C	4	2235	558.6	2.26	0.098	31.18

Table 3.13. ANOVA results for flexural tests without interaction, \* Significant at 95% confidence level.

Source	dF	Sum of squares	Mean square	F-value	P value	C (%)
A	4	2644	661	0.54	0.711	9.68
B	4	8925	2231.2	2.43	0.082	32.67
C	4	5004	1251	1.12	0.374	18.32

### 3.4.7. Regression Analysis

The above analysis was followed by a regression analysis (Quiroga et al. 2016), which was applied to create a model for prediction of the performance of the nanocomposites as regards both tensile and flexural performance.

The commonly used full quadratic regression model, involving only the main factors as they occurred from the ANOVA analysis, achieved significantly low

prediction accuracy in the case of the nanocomposite materials (about 62%). Due to the low accuracy of this regression model led to the necessity for a more leviabile and accurate regression model. Therefore, a Poisson regression model (Hoffman 2015) was used to improve the prediction accuracy for the flexural performance and the full quadratic regression model enhanced with the interaction between the second order terms (modified full quadratic model) was used for tensile performance prediction. The accuracy of these models was 94.9% and 90.99%, respectively.

The backwards elimination method was applied again on all the parameters included in the regression. The  $F_{out}$  factor for terms removal was selected equal to 4.

All three curing process parameters selected were considered as independent variables. Therefore, two different regression models were created, i.e. a Poisson regression model for the flexural performance prediction and a modified full quadratic regression model for the tensile performance prediction of the nanocomposites. These two regression models are presented in Eqs. (3.16) and (3.17), respectively.

$$\text{Flexural Strength} = e^{Y'_3} \quad (3.16)$$

where

$$Y'_3 = 6.09 - 4.10 \times a + 0.0054 \times T_1 + 4.703 \times h_1 - 1.105 \times a^2 - 0.001897 \times T_1^2 - 0.12 \times h^2 + 0.063 \times a \times T_1 - 0.841 \times a \times h_1 - 0.03293 \times T_1 \times h_1 + 0.33 \times a^3 + 0.00001 \times T_1^3 + 0.0401 \times h_1^3 + 0.0914 \times a^2 \times h_1 + 0.0001 \times a \times T_1^2 - 0.001283 \times a \times h_1 \times T_1 - 0.01888 \times a^4 - 0.001775 \times h_1^4 - 0.01132 \times a^3 \times h_1$$

$$\text{Tensile Strength} = Y'_4 \quad (3.17)$$

where

$$Y'_4 = 407 - 166 \times a - 10.29 \times T_1 + 2.4 \times h_1 + 55.8 \times a^2 + 0.0491 \times T_1^2 - 19.22 \times h^2 + 11.77 \times a \times T_1 - 84.7 \times a \times h_1 + 1.399 \times T_1 \times h_1 - 2.403 \times a^2 \times T_1 + 18.51 \times a^2 \times h_1 - 0.0654 \times a \times T_1^2 + 9.31 \times a \times h_1^2 + 0.01051 \times a^2 \times T_1^2 - 1.597 \times a^2 \times h_1^2$$

Figure 3.22 presents the performance of the modified full quadratic regression model used for the tensile performance prediction. Figure 3.23 presents the performance of the Poisson regression model used for the flexural performance prediction.

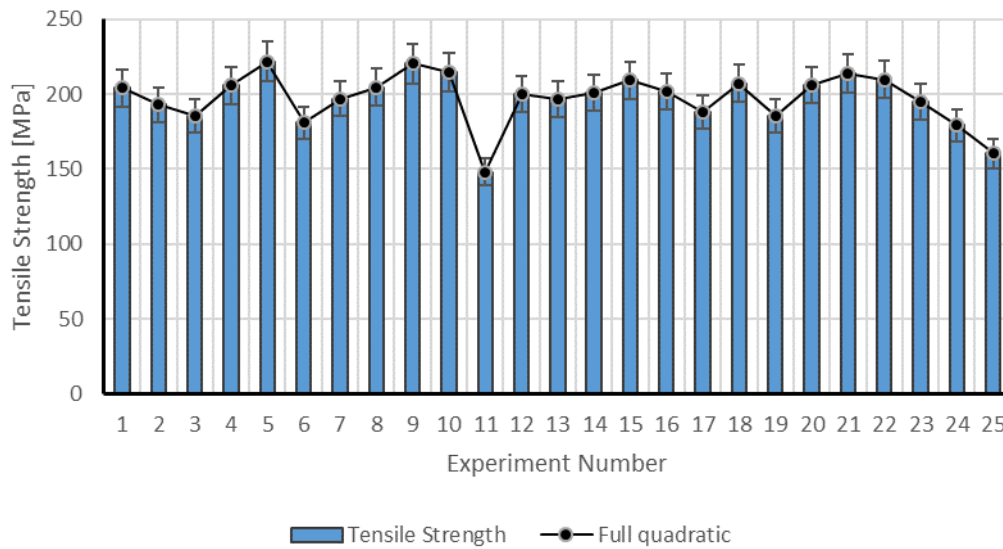


Figure 3.22. Experimental and theoretical values of tensile strength (calculated using the modified full quadratic regression model).

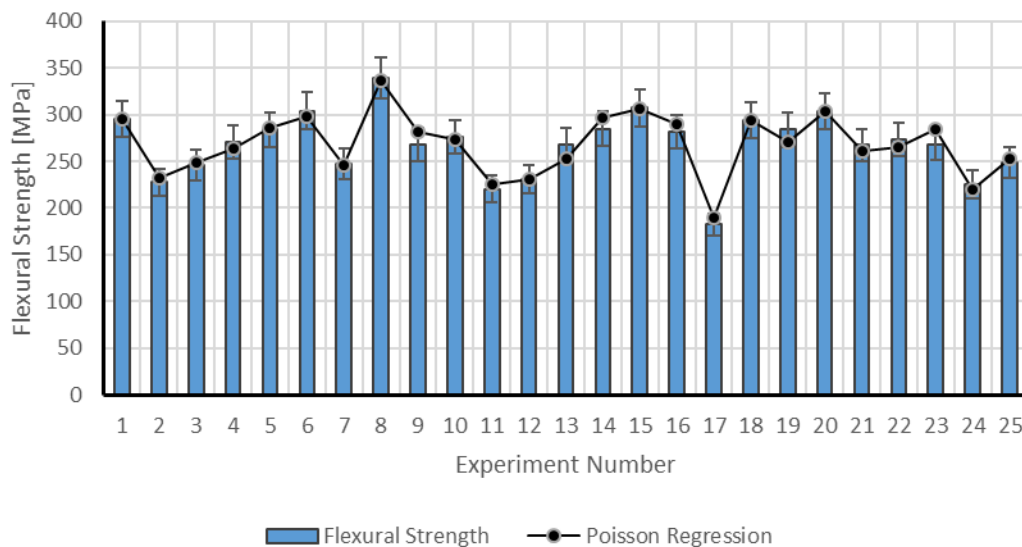


Figure 3.23. Experimental and theoretical values of flexural strength (calculated using the Poisson regression model).

### 3.5. Conclusions

Based on the experimental and theoretical results of the present chapter, the following remarks may be drawn:

- (a) In composite specimens without GNPs reinforcement curing, the significant parameters for both tensile and flexural strength are temperature ( $T_1$ ) and duration ( $h_1$ ), at a 95% confidence level. Therefore, for slow temperature increase values, i.e. 1-5 °C/min, the effect of the heating rate  $\alpha$  on the performance of the cured laminated composite is not considerable. In GNPs reinforced nanocomposite specimens curing, the significant parameters for tensile strength are temperature ( $T_1$ ) and duration ( $h_1$ ), at a 95% confidence level. However, as regards the flexural strength, the duration ( $h_1$ ) is a non-significant parameter, since it affects the flexural strength about 5.9%.
- (b) In both cases, i.e. composites and nanocomposites, the heating rate ( $\alpha$ ) affects equally (at the same percentage) both the tensile and the flexural strength. However, the percentage in which it affects the result is different for each materials type. Specifically, in the case of composite specimens this percentage is about 6.5-7% and in the case of GNPs reinforced nanocomposites is about 9.5%. Therefore, it can be concluded that GNPs nanocomposites are more sensitive to heating rate as compared to composites without GNPs reinforcement.
- (c) The commonly used “semi-quadratic” and “full-quadratic” regression models achieve very low accuracy in prediction of the mechanical response of composites and GNPs nanocomposites, if the parameters of a curing process are used as independent variables. The suggested “Poisson regression” model, which can achieve highly accurate prediction for models with great value variance, achieved a prediction accuracy greater than 94% in all cases. Only in the case of nanocomposites’ tensile response prediction model, where the result values variance is not high, the greater accuracy was achieved using an enhanced with the interaction of all second order terms full quadratic model.

### 3.6. References

- Aruniit, A., Kers, J., Krumme, A., Poltimäe, T., Tall, K. (2012) 'Preliminary Study of the Influence of Post Curing Parameters to the Particle Reinforced Composite's Mechanical and Physical Properties', *Materials Science*, Vol.18(3), pp.256-261.
- Barbosa, A.Q., da Silva, L.F.M., Abenojar, J., Figueiredo, M., Öchsner, A. (2017) 'Toughness of a brittle epoxy resin reinforced with micro cork particles: Effect of size, amount and surface treatment', *Composites Part B: Engineering*, Vol.114, pp.299-310.
- Davies, L.W., Day, R.J., Bond, D., Nesbitt, A., Ellis, J., Gardon, E. (2007) 'Effect of cure cycle heat transfer rates on the physical and mechanical properties of an epoxy matrix composite', *Composites Science and Technology*, Vol.67(9), pp.1892-1899.
- Davim, J. P., Reis, P. (2003) 'Drilling carbon fiber reinforced plastics manufactured by autoclave — experimental and statistical study', *Materials and Design*, Vol.24(5), pp.315–324.
- De Vergara, U.L., Sarrionandia, M., Gondra, K., Aurrekoetxea, J. (2014) 'Polymerization and curing kinetics of furan resins under conventional and microwave heating', *Thermochimica Acta*, Vol.581, pp.92-99.
- Douglas, C.M. (2001) 'Design and analysis of experiments', USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Ellis, B. (1993) 'Chemistry and Technology of Epoxy Resins', London; New York: Blackie Academic & Professional. An imprint of Chapman & Hall.
- Fu, Y., Zhong, W.H. (2011) 'Cure kinetics behavior of a functionalized graphitic nanofiber modified epoxy resin', *Thermochimica Acta*, Vol.516(1-2), pp.58-63.
- Gaitonde, V. N., Karnik, S. R., Rubio, J. C., Correia, A. E., Abrão, A. M., Davim, J. P. (2008) 'Analysis of parametric influence on delamination in high-speed drilling of carbon fiber reinforced plastic composites', *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.203, pp.431–438.

- Gao, L., Zhang, Q., Guo, J., Li, H., Wu, J., Yang, X., et al. (2016) 'Effects of the amine/epoxy stoichiometry on the curing behavior and glass transition temperature of MWCNTs-NH<sub>2</sub>/epoxy nanocomposites', *Thermochimica Acta*, Vol.639, pp.98-107.
- Guo, H., Wang, X., Gao, Z. (2017) 'Uncertain linear regression model and its application', *Journal of Intelligent Manufacturing*, Vol.28, pp.559. DOI: 10.1007/s10845-014-1022-4 34.
- Hakimian, E., Sulong, A.B. (2012) 'Analysis of warpage and shrinkage properties of injection-molded micro gears polymer composites using numerical simulations assisted by the Taguchi method', *Materials and Design*, Vol.42, pp.62-71.
- Hoffman, J.I.E. (2015) 'Biostatistics for Medical and Biomedical Practitioners', Tiburon, California, USA: Academic Press. An imprint of Elsevier.
- Johnston, K., Pavuluri, S.K., Leonard, M.T., Desmulliez, M.P.Y., Arrighi, V. (2015) 'Microwave and thermal curing of an epoxy resin for microelectronic applications', *Thermochimica Acta*, Vol.616, pp.100-109.
- Jurkovic, Z., Cukor, G., Brezocnik, M., Brajkovic, T. (2016) 'A comparison of machine learning methods for cutting parameters prediction in high speed turning process', *Journal of Intelligent Manufacturing*. DOI: 10.1007/s10845-016-1206-1 31.
- Kim, K.D., Han, D.N., Kim, H.T. (2004) 'Optimization of experimental conditions based on the Taguchi robust design for the formation of nano-sized silver particles by chemical reduction method', *Chemical Engineering Journal*, Vol.104, pp.55–61.
- Kishore, R. A., Tiwari, R., Dvivedi, A., Singh, I. (2009) 'Taguchi analysis of the residual tensile strength after drilling in glass fiber reinforced epoxy composites', *Materials and Design*, Vol.30, pp.2186–2190.
- Kumar, D.S., Shukla, M.J., Mahato, K.K., Rathore, D.K., Prusty, R.K., Ray, B.C. (2015) 'Effect of post-curing on thermal and mechanical behavior of GFRP composites', *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol.75, pp.012012.

- Kwak, M., Robinson, P., Bismarck, A., Wise, R. (2015) 'Microwave curing of carbon-epoxy composites: Penetration depth and material characterisation', *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.75, pp.18-27.
- Li, H., Wang, Y., Zhao, P., Zhang, X., Zhou, P. (2015) 'Cutting tool operational reliability prediction based on acoustic emission and logistic regression model', *Journal of Intelligent Manufacturing*, Vol.26(5), pp.923-931. DOI: 10.1007/s10845-014-0941-4
- Li, C., Li, L., Tang, Y., Zhu, Y., Li, L. (2016) 'A comprehensive approach to parameters optimization of energy-aware CNC milling', *Journal of Intelligent Manufacturing*. DOI: 10.1007/s10845-016-1233-y
- Luangpaiboon, P., Boonhao, S. Montemanni, R. (2016) 'Steepest ant sense algorithm for parameter optimization of multi-response processes based on taguchi design', *Journal of Intelligent Manufacturing*. DOI: 10.1007/s10845-016-1257-3
- Maljaee, H., Ghiassi, B., Lourenço, P.B. (2017) 'Effect of synergistic environmental conditions on thermal properties of a cold curing epoxy resin', *Composites Part B: Engineering*, Vol.113, pp.152-163. 32.
- Mehat, N.M., Kamaruddin, S. (2011) 'Investigating the effects of injection molding parameters on the mechanical properties of recycled plastic parts using the Taguchi method', *Materials and Manufacturing Processes*, Vol.26(2), pp.202–209.
- Mijovic, J., Fishbain, A., Wijaya, J. (1992) 'Mechanistic modeling of epoxy amine kinetics. 2. Comparison of kinetics in thermal and microwave fields', *Macromolecules*, Vol.25(2), pp.986-989.
- Moussa, O., Vassilopoulos, A.P. and Keller, T. (2012) 'Effects of low-temperature curing on physical behavior of cold-curing epoxy adhesives in bridge construction', *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol.32, pp.15–22.
- Naghbi, S., Sani, M.A.F., Hosseini, H.R.M. (2014) 'Application of the statistical Taguchi method to optimize TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesis by the hydrothermal assisted sol-gel technique', *Ceramics International*, Vol.40(3), pp.4193-4201.

- Olivia, M., Nikraz, H. (2012) 'Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method', *Materials & Design* (1980-2015), Vol.36, pp.191-198.
- Parida, A. K., Routara, B. C., Bhuyan, R. K. (2015) 'Surface roughness model and parametric optimization in machining of GFRP composite: Taguchi and Response surface methodology approach', *Materials Today: Proceedings*, Vol.2, pp.3065-3074.
- Quiroga, A., Marzocchib, V. and Rintoul, I. (2016) 'Influence of wood treatments on mechanical properties of wood–cement composites and of *Populus Euroamericana* wood fibers', *Composites Part B: Engineering*, Vol.84, pp.25–32.
- Rashmi, Renukappa, N.M., Suresha, B., Devarajaiah, R.M., Shivakumar, K.N. (2011) 'Dry sliding wear behaviour of organo-modified montmorillonite filled epoxy nanocomposites using Taguchi's techniques', *Materials & Design*, Vol.32(8-9), pp.4528-4536.
- Rout, A. K., Satapathy, A. (2012) 'Study on mechanical and tribo-performance of rice-husk filled glass–epoxy hybrid composites', *Materials and Design*, Vol.41, pp.131-141.
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2017a) 'On the graphene nanoplatelets reinforcement of hand lay-up glass fabric/epoxy laminated composites', *Composites Part B: Engineering*, Vol.118, pp.26-32. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.03.015
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2017b) 'On the multi-parameter analysis of curing cycle for glass fabric/epoxy laminated composites', **Submitted to: SAE International Journal of Materials and Manufacturing (October 01, 2017).**
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2018) 'Multi-objective curing cycle optimization for glass fabric/epoxy composites using Poisson regression and genetic algorithm', *Materials Research*, 2018, IN PRESS. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0815



- Sharma, N., Kumar, K., Raj, T., Kumar, V. (2016) 'Porosity exploration of SMA by Taguchi, regression analysis and genetic programming', *Journal of Intelligent Manufacturing*. DOI: 10.1007/s10845-016-1236-8
- Sultania, M., Rai, J.S.P., Srivastava, D. (2011) 'Process modeling, optimization and analysis of esterification reaction of cashew nut shell liquid (CNSL)-derived epoxy resin using response surface methodology', *Journal of Hazardous Materials*, Vol.185(2-3), pp.1198-1204.
- Tangjitsitcharoen, S., Thesniyom, P. & Ratanakuakangwan, S. (2017) 'Prediction of surface roughness in ball-end milling process by utilizing dynamic cutting force ratio', *Journal of Intelligent Manufacturing*, Vol.28, pp.13. DOI: 10.1007/s10845-014-0958-8
- Thipprakmas, S. (2010) 'Application of Taguchi technique to investigation of geometry and position of V-ring indenter in fine-blanking process', *Materials and Design*, Vol.31, pp.2496-2500.
- Tsao, C.C., Hocheng, H. (2004) 'Taguchi analysis of delamination associated with various drill bits in drilling of composite material', *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, Vol.44, pp.1085–1090.
- Wisandrakkit, G. and Gillham, J.K. (1990) 'Glass transition temperature (T<sub>g</sub>) as an index of chemical conversion for high-T<sub>g</sub> amine/epoxy system: chemical and diffusion controlled reaction kinetics', *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.41(11-12), pp.2885–2929.

---

## Chapter 4. Effect of graphene nanoplatelets reinforcement on the post-curing of glass fabric/epoxy laminated composites

### **Abstract**

*Literature can hardly be found on the effect of post-curing parameters on the performance of graphene reinforced nanocomposites. As has been previously reported, post-curing processes result in a decrease of the mechanical properties and, therefore, they are considered mostly as methods to evaluate the natural degradation processes. However, the use of the graphene nanoplatelets for matrix reinforcement seems to drive this negative effect of the post-curing processes to begin later, possibly performing as cooling points in the epoxy matrix.*

*In this study, the effect of post-curing temperature and time on the mechanical and thermal properties of graphene nanoplatelets (GNPs) reinforced E-glass fabric/epoxy nanocomposites is investigated. Tensile, flexural and TGA tests were carried out for the mechanical and thermal characterization. An opposite relation between mechanical and thermal properties was observed. Also, the already reported decrease of the mechanical properties while increasing the post-curing time begins later (after 4 hour and 6 hours for tensile and flexural tests respectively) for the GNPs nanocomposites.*

*Research studies on the effect of post-curing conditions on the produced composite's properties are very few and focus on the effect of post-curing temperature on the properties of the produced composites, considering post-curing time as a non-important factor. This study also applies a Taguchi's design of experiment methodology and multiple regression analysis in order to perform a post-curing process optimization for GNPs reinforced glass fabric/epoxy nanocomposite laminae.*

---

## 4.1. Introduction

The most commonly and widely used nano-materials for matrix reinforcement are carbon (Koo 2016) and graphene (Kostagiannakopoulou et al. 2017, Seretis et al. 2017a) nano-particles. The use of such reinforcing nano-materials for fabrication of fiber reinforced composites has demonstrated positive effects not only on the mechanical performance of the composites, but also on thermal and electrical properties (Adar et al. 2017, Wang and Tsai 2016, Zakaria et al. 2017). Therefore, since the thermal behavior of the composite materials differs after the addition of such nano-particles, the effect of the curing process on the properties of the material is influenced as well (Kugler et al. 2017, Odom et al. 2017, Poornima Vijayan et al. 2017). Due to the different thermal properties of a nano-composite, the post-curing processes are also expected to be influenced. Earlier, the post-curing processes were considered as naturally applied processes, since, most of the time, structures are exposed to environments where high stresses and temperatures are present (Sarvestani and Naghashpour 2013). However, recently has been found that post-curing can significantly change both the mechanical and thermal performance of the nanocomposites (El Yagoubi et al. 2010, Rudd et al. 2013). Therefore, it now can also be considered as part of the manufacturing process.

Recently, post-curing conditions and their effect on both mechanical and thermal properties of different types of composites (El Yagoubi et al. 2010, Rudd et al. 2013) are being investigated. However, the research is still limited only to fabric reinforced composites. Considering that composite materials used in structures are likely to fail in bending and, therefore, the development of composites with improved flexural characteristics is necessary (Omrani et al. 2015), 2D materials, such as graphene nanoplatelets (GNPs), will be incorporated as additives in both laminae and laminate composites, since it is well known that these nanoparticles result in the production of composites with enhanced mechanical performance (Koo 2016, Seretis et al. 2017a). Therefore, the aim of this work is to investigate the effect of post-curing conditions on the mechanical and thermal properties of graphene nanoplatelets GFRP nanocomposites, for which the post-curing effect seems to be quite different in

comparison with the reported results of the recent works on the same type of composites but with no nano-additives (Rudd et al. 2013). More specifically, research was conducted on mechanical behavior, such as tensile performance in the case of laminae and flexural performance in the case of laminates, under different post-curing conditions (post-curing time and temperature), in order to investigate if there is a relation between their behavior and the way in which thermal degradation of the nanocomposite epoxy resin is influenced by different post-curing cycles. As has been previously reported (Rudd et al. 2013), post-curing processes result in a decrease of the mechanical properties. However, the use of the graphene nanoplatelets for matrix reinforcement seems to drive this negative effect of the post-curing processes to begin later, possibly performing as cooling points in the epoxy matrix.

Current studies on the effect of post-curing conditions on the produced composite's properties are very few and focus on the effect of post-curing temperature on the properties of the produced composites, considering post-curing time as a non-important factor. This study also applies a Taguchi's design of experiment methodology and multiple regression analysis in order to perform a post-curing process optimization for GNPs reinforced glass fabric/epoxy nanocomposite laminae. The experiments have been carried out, in the same manner as previously described in this chapter, according to a  $L_9$  standard orthogonal array design with two factors, i.e. post curing temperature ( $T_{pc}$ ) and post-curing time ( $t_{pc}$ ), aiming to improve the tensile properties (UTS and strain at break) of GNPs/epoxy nanocomposite laminae. The proposed Multiple Regression models are statistically significant and adequate because of their higher  $R^2$  value. The predicted value from the developed model and the experimental value are almost equal, indicating the significance of the models developed. For both models it was observed that there was a very good agreement between the estimated and the experimental values. Both Multiple Regression models, i.e. for UTS and for strain at break, were converted into a two-fold function for maximizing both criteria, and used as fitness function for a multi-objective optimization genetic algorithm.

In this Chapter of the Thesis, it is proven that a post-curing process not only does not necessarily worsen the mechanical performance of the graphene

nanoplatelets reinforced fibrous laminated nanocomposites, but also it can significantly improve its mechanical properties and, therefore, post-curing processes can be used as part of the manufacturing processes for such nanocomposite materials.

## 4.2. Materials

The matrix material for the composite specimens of the present study was the medium viscosity epoxy system ES35A/B (ES35A resin and ES35B hardener) for general applications. The manufacturer recommended resin/hardener weight proportion was 2/1. The glass transition temperature of the specific epoxy system was  $T_g = 50^\circ\text{C}$ .

Uni-Directional (UD) E-glass fabric was used for matrix reinforcement, the properties of which can be found in Table 4.1. Two different series of nanocomposite specimens were produced: laminae and four-layer laminates.

Graphene nanoplatelets (GNPs) of surface area (S.A.)  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  by Alfa Aesar were also used as additives, in the content of 2% w.t., in order to produce a particulate composite matrix material for both laminae and laminates produced. Characteristic morphology of a GNP in the epoxy matrix can be found in Figure 1.2.

Table 4.1. Properties of the fabric type used.

<b>Fabric type</b>	<b>Uni-Directional</b>
Filaments/yarn	3230
Average yarn linear density [dtex]	2.3
Density [ $\text{g}/\text{m}^2$ ]	520
Filaments diameter [ $\mu\text{m}$ ]	9

### 4.3. Preparation of GNPs/glass fabric/epoxy nanocomposites

For the production of the GNPs-reinforced matrix, weighed amounts of pre-dried graphene nanoplatelets (GNPs) were stirred gently into the epoxy resin using a laboratory mixer for mechanical stirring for a process time of 25 min at 200 rpm, to ensure homogeneity of the suspension (Seretis et al. 2017a). Subsequently, the hardener was added to the mixture according to the manufacturer recommended resin/hardener proportion, which was a 2/1 by weight ratio. This production step was followed by a 5 min mechanical stirring at 200 rpm before coating the matrix mixture on the E-glass fabrics. The GNPs wt content used for the reinforcement of both UD laminae and laminates was the same for all the specimens and equal to 2% by weight. In Figure 4.1 the GNPs dispersion in the epoxy matrix of a nanocomposite laminate is presented. Figure 4.2 shows a longitudinal view of a nanocomposite lamina with 2% wt GNPs reinforcement.

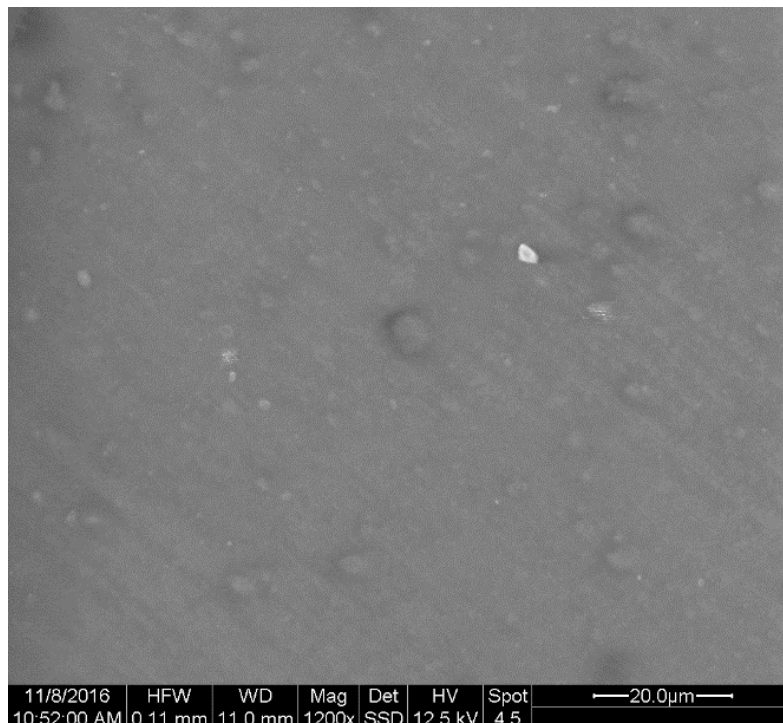


Figure 4.1. SEM micrograph showing the GNPs dispersion in the epoxy matrix (Seretis et al. 2017c).

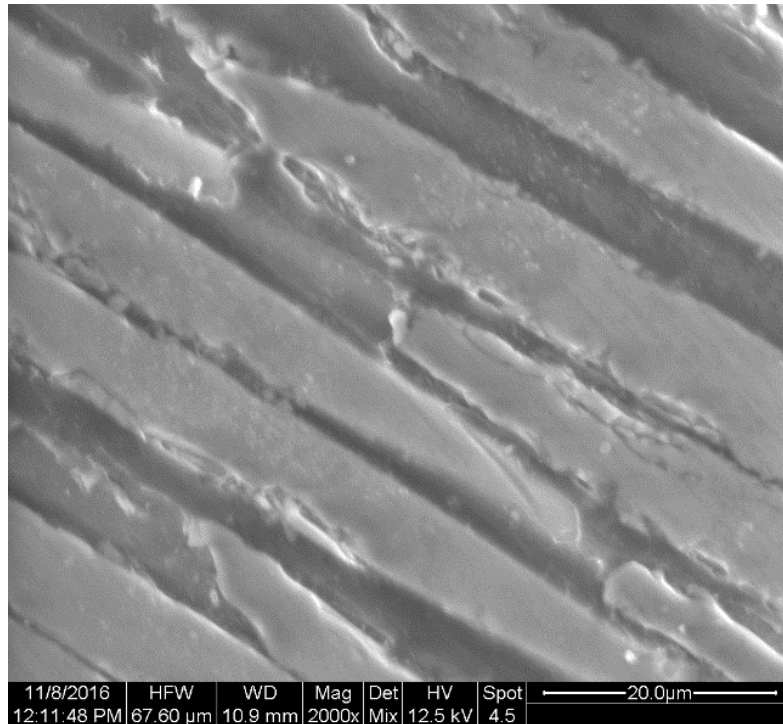


Figure 4.2. SEM micrograph showing a longitudinal view of a nanocomposite lamina with 2% wt GNPs reinforcement.

The production method for the composite laminae and laminates of the present study was a hand lay-up procedure. The matrix mixture, under constant stirring, was coated and hand-rolled on UD E-glass fabrics. For the preparation of the composite laminates, 4 layers of UD E-glass fabric were employed in  $[0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ]_T$ , or equivalently  $[0^\circ/90^\circ]_2$ , sequence. For the preparation of the composite laminae, 1 layer of UD E-glass fabric was employed in  $[45^\circ]$  sequence, in order to have the structure of the lamina tested (stretched) during the experiment and not the fibers that constitute it (Seretis et al. 2016). The total thickness of the produced composite laminae was 0.4 mm, and that of the composite laminates was 1.6 mm. In order to achieve a  $40\pm 1\%$  by volume epoxy reinforcement in all specimens, both the fabric and the amount of resin used for coating were weighed before each hand lay-up process as well as after solidification.

All nanocomposite laminates which underwent 3-point bending tests were prepared in accordance with ASTM D790-03. Specifically, the dimensions of these specimens were  $129 \times 12.7 \times 1.6$  mm. All laminated specimens were cut at their testing dimensions using a Struers Discotom-2 along with a 40A25 cut-off wheel. Regarding

the nanocomposite laminae, the total size of each specimen was 250 mm × 50 mm, the thickness 0.4 mm and the size of the control area 150 mm × 50 mm, leaving two holding regions of 50 mm × 50 mm (Seretis et al. 2016). Five specimens of each specimen type, i.e. lamina and laminate, were prepared and underwent each test performed.

#### **4.4. Curing – Post-curing**

Both the produced nanocomposite laminae and laminates were allowed to cure at room temperature for 7 days, as in accordance with the manufacturer's guidelines. After curing at room temperature, the composite specimens (laminae and laminates) were post-cured at different post-curing conditions, which are presented in Table 4.2. However, due to the big number of the experiments carried out, in order to create easily readable performance curves, except from the lower and greater durations tested, i.e. post-curing times, only the crucial ones are denoted on the performance curves below. For these crucial points, i.e. where change in the curve's slope occurred or the behavior of the material was different before and after this specific point, TGA analysis was conducted using the process parameters which are presented below.

In order to use a curing process driven by chemical kinetics, all post-curing temperatures ( $T_{pc}$ ) were selected greater than  $T_g$  (Moussa et al. 2012), except the one equal to  $T_g$ . In this case, i.e. when  $T_{pc} > T_g$ , the reaction proceeds rapidly at a rate driven by chemical kinetics (Ellis 1993, Moussa et al. 2012, Wisanrakkit and Gillham 1990).

In general, for curing processes, the curing temperature can be either higher or lower of the glass transition temperature ( $T_g$ ) (Ellis 1993, Moussa et al. 2012, Wisanrakkit and Gillham 1990). When the curing temperature is greater than  $T_g$ , the reaction proceeds rapidly at a rate driven by chemical kinetics. When the curing temperature is equal to  $T_g$ , vitrification takes place (i.e. material solidifies). Finally, when the curing temperature is lower than  $T_g$ , the reaction rate decelerates and becomes diffusion-controlled.



Table 4.2. Post-curing conditions applied on the composite laminae and laminates (Seretis et al. 2017c).

Laminae		Laminates	
Post-curing temperature [°C]	Duration [h]	Post-curing temperature [°C]	Duration [h]
50	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18	50	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 24
80	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18		
100	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18	100	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 24
120	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18		

#### 4.5. Experimental set-up and tests

An Instron 4482 test machine of 100 kN capacity was used for the tensile and 3-point bending tests. For the tensile tests the Instron test machine used was equipped with Instron 2716 manual wedge action grips. All tests were performed in the polymer matrix composites' standard laboratory atmosphere of  $23\pm 1^\circ\text{C}$  and  $50\pm 5\%$  relative humidity. Test conditioning was kept constant for 6 hours before each test. For the flexural testing of the laminated nanocomposite specimens the support span was set at 108 mm, to meet the test method's span-to-depth specification. The test speed for both tensile (laminae) and 3-point bending (laminates) tests was calculated equal to 2 mm/min, according to the standard test methods ASTM D790-03 for flexural and ASTM D3039/3039M for tensile testing.

Samples were characterized as regards their thermal properties using a TGA 4000 Thermogravimetric Analyzer of Perkin Elmer. The process temperature for all specimens ranged from 50 to 800 °C using a heating step of 20 °C/min and synthetic air gas.

A FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope was used for microstructural investigation of the specimens, in order to evaluate the dispersion of the particles and the size of possible GNPs aggregates formed.

#### **4.6. Results and discussion**

Performance curves of post-curing temperature ( $T_{pc}$ ) and post-curing time ( $t_{pc}$ ) that occurred from post-testing computational processing are shown in Figures 4.3-4.6. In Figure 4.3 the tensile performance of the post-cured composite laminae for specific values of  $t_{pc}$  by increasing the  $T_{pc}$  is presented. Figures 4.4 and 4.5 present the Ultimate Tensile Strength (UTS) and the strain at break, respectively, of the post-cured composite laminae for specific values of  $T_{pc}$  by increasing the  $t_{pc}$ . The laminated nanocomposites' flexural performance for specific values of  $T_{pc}$  by increasing the  $t_{pc}$  is represented in Figure 4.6.

For temperatures ranging from 50°C to 120°C, the thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) of graphene is negative (Mounet and Marzani 2005, Yoon et al. 2011). Specifically, thermal expansion coefficient is about  $-3.8 \times 10^{-6} \times C^{-1}$  for temperature value 50°C and while temperature increases up to 120°C it progressively increases up to the value  $-3.8 \times 10^{-6} \times C^{-1}$ .

For temperatures ranging from 40°C to 100°C the thermal expansion coefficient of epoxy/fiberglass is positive and follows an increasing trend. For temperature values greater than 100°C it progressively decreases (McElroy et al. 1988).

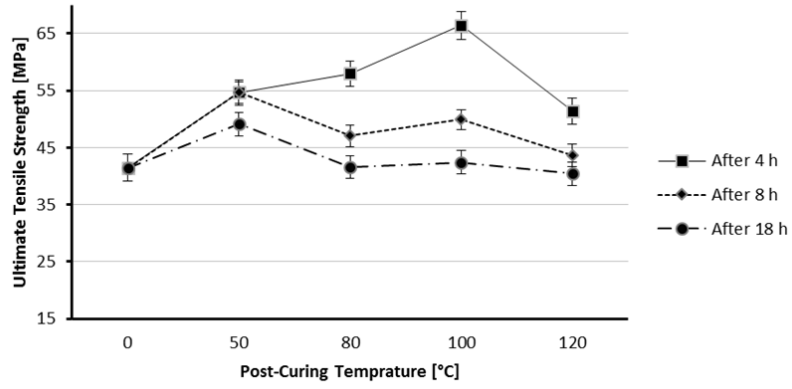


Figure 4.3. SEM micrograph showing a longitudinal view of a nanocomposite lamina with 2% wt GNPs reinforcement (Seretis et al. 2017c).

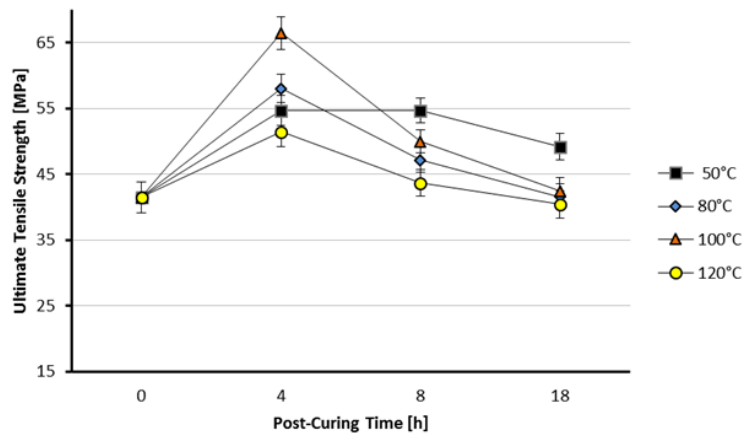


Figure 4.4. SEM micrograph showing a longitudinal view of a nanocomposite lamina with 2% wt GNPs reinforcement (Seretis et al. 2017c).

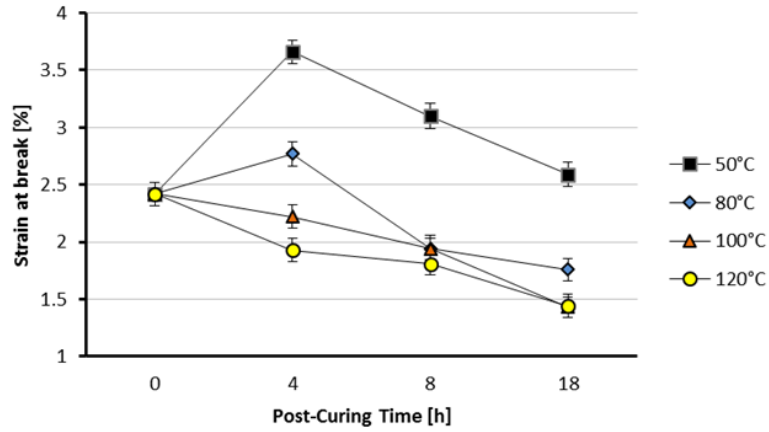


Figure 4.5. SEM micrograph showing a longitudinal view of a nanocomposite lamina with 2% wt GNPs reinforcement (Seretis et al. 2017c).

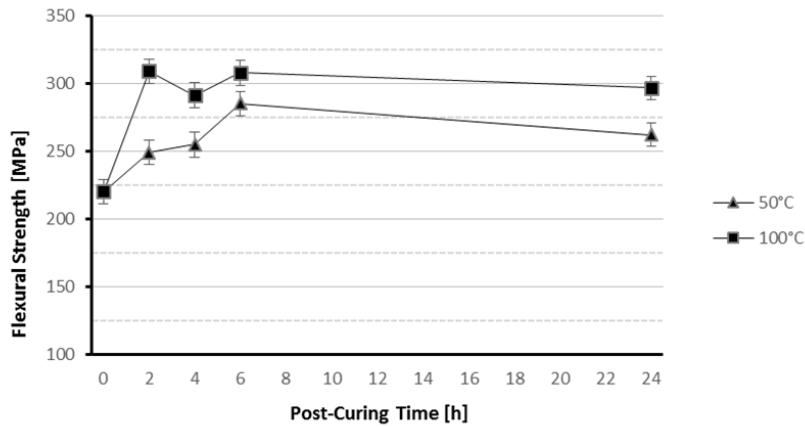


Figure 4.6. SEM micrograph showing a longitudinal view of a nanocomposite lamina with 2% wt GNPs reinforcement (Seretis et al. 2017c).

#### 4.6.1. Post-cured nanocomposite laminae

For a post-curing time ( $t_{pc}$ ) up-to 4 hours, UTS was increased for all post-curing temperatures ( $T_{pc}$ ), as can be seen in Figure 4.4. After this  $t_{pc}$ , a decrease in UTS can be observed for all  $T_{pc}$ , besides  $T_{pc} = T_g = 50\text{oC}$ , for which UTS remains constant up to 8 hours post-curing time, see Figure 4.4. The section of the curves that represents this decrease runs in the same manner for all  $T_{pc}$ . The reported results for  $t_{pc}$  greater than 4 hours are in accordance with those published in another study that was carried out by Rudd et al. (2013) on different matrix material. In this study, the UTS of

phenol/glass fiber composites was investigated and found that increasing post-curing time results in a decrease in tensile strength. Therefore, all the reported results were below the performance of the reference sample, i.e. the sample with no post-curing process applied. However, in this study, all the post-cured samples showed better performance compared to the reference sample (or equal in the case of  $t_{pc} = 18$  hours and  $T_{pc} = 120^\circ\text{C}$ , conditions for which the value is considered unchanged according to the Tukey's test performed (Seretis et al. 2017a)) due to the initial UTS increase for  $t_{pc}$  up to 4 hours. It seems that GNPs perform as cooling points in the epoxy matrix driving in this manner the negative effect of the post-curing process to begin later (after 4 hours of post-curing). Additionally, even though there is no specific trend that describes the relation between  $T_{pc}$  and UTS, it seems that post-curing at  $120^\circ\text{C}$  leads to lower UTS values compared to the post-curing at  $50^\circ\text{C}$ .

Regarding strain at break, for  $T_{pc} = 50^\circ\text{C}$  and  $T_{pc} = 80^\circ\text{C}$  an initial increase (compared to the reference material) can be observed for  $t_{pc}$  up to 4 hours. However, for  $t_{pc} \geq 8\text{h}$ , the tensile strain (strain at break) of the post-cured nanocomposites exhibits values lower than those obtained in the case of  $t_{pc} = 4$  hours. Strain seems to follow a reduction trend as the  $T_{pc}$  increases, for all post-curing times, see Figure 4.5, followed by a decrease at an almost constant rate.

Due to the significantly different thermal expansion coefficient between matrix, fibers and graphene nanoparticles, while extending the thermal exposure time, voids are formed on the matrix matrix/fiber and matrix/GNPs interfaces [20] leading to an interface quality drop and, consequently, to a progressive property drop.

For low values of post-curing time, thermal expansion coefficient increases for temperature increase up to  $100^\circ\text{C}$  and, subsequently, for further increase of the temperature value it decreases. As can be seen in Figure 4.5, for post-curing time equal to 4 hours strain at break decreases while the process temperature increases. The increase of thermal expansion coefficient facilitates voids formation, the boundaries of which perform as stress accumulation regions while the fibers rotate in the in-plane level as well as during their crimp removal mechanism (in the thickness direction) (Hearle et al. 1969), and, therefore, leads to a strain at break decrease. This

strain at break drop occurs as a result of the increased wear degree of the fibers, while the fabric deforms with the above deformation mechanisms.

All the above seem to be contrary to the thermal measurement results. For all post-curing times, as the post-curing temperature increases, there is a tendency for a deceleration of the resin's combustion, as indicated by the increment of the weight loss at higher temperatures. More specifically, the reference and post-cured samples at 50°C exhibit the first weight loss earlier (at a lower temperature), followed by the post-cured samples at 80°C, and finally (at the greatest temperature reported) the post cured samples at 100°C and 120°C, as can be observed in Figure 4.7. For a specific combustion temperature, the higher the post-curing temperature the smaller the weight loss, for all post-curing times.

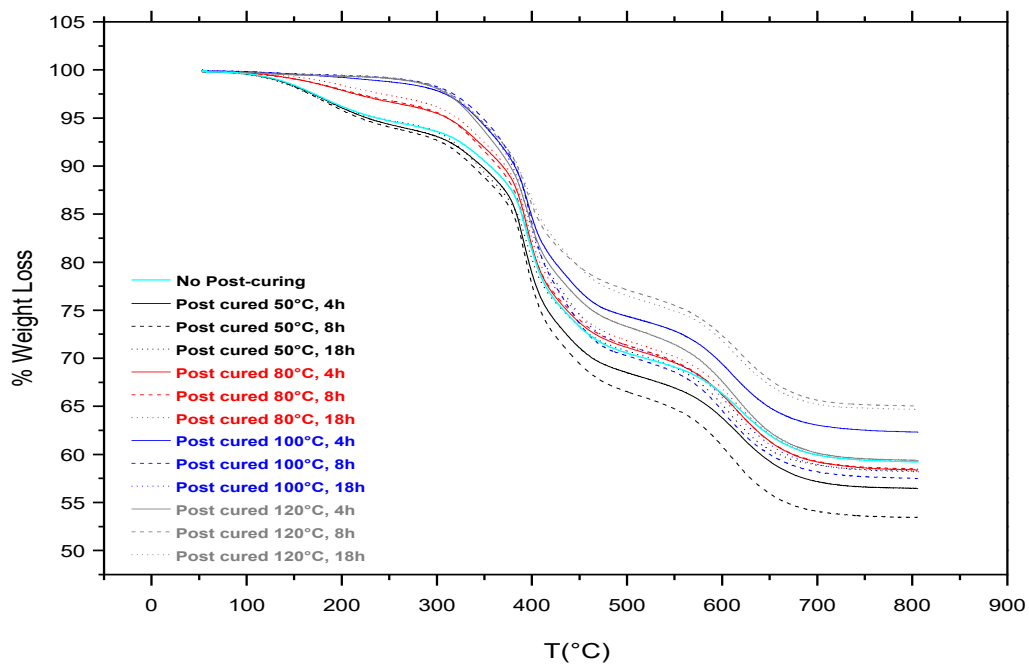


Figure 4.7. SEM micrograph showing a longitudinal view of a nanocomposite lamina with 2% wt GNPs reinforcement (Seretis et al. 2017c).

#### 4.6.2. *Post-cured nanocomposite laminates*

The behavior of the material while increasing  $t_{pc}$  seems to be the same as reported before for the tensile tests. A progressive increase in flexural strength can be observed for  $t_{pc}$  up to 6 hours for both  $T_{pc}$  investigated, see Figure 4.6. After a  $t_{pc}$  equal to 6 hours, a slight flexural strength decrease takes place, the reduction rate of which is quite low. Therefore, again, GNPs seem to perform as cooling points in the epoxy matrix driving in this manner the negative effect of the post-curing process to begin later (after 6 hours of post-curing).

In general, both  $T_{pc}$  curves, i.e. curves of 50°C and 100°C, run in the same manner. Therefore, the flexural behavior of the composite is similar for post-curing at glass transition temperature ( $T_g$ ) and for a temperature considerably higher.

This observation can be explained on the ground of the laminated composites' main deformation mechanism. Since the flexural performance of a laminated composite is mainly controlled by the reinforcing fabric, it is reasonable that the curves for different  $T_{pc}$  values run in the same manner. The matrix material, which is the one affected by the thermal exposure (this temperature is too low to affect E-glass fabric), affects only the values of the vertical axis of the curve, i.e. the flexural strength, and not the form of the curves. More specifically, it seems that as the post-curing temperature increases, the flexural strength slightly increases for all  $t_{pc}$ .

The performance drop occurs later for the laminated nanocomposites, see Figure 4.6, compared to nanocomposite laminae, see Figure 4.4. The interlaminar regions of the laminates include less interface area, due to the lack of epoxy/fiber interfaces, than the lamina regions. In these regions (interlaminar) the number of voids formed is significantly lower as compared to the respective one of the lamina regions. This leads to a consequent reduced percentage of voids in any cross-section. Therefore, the performance drop starts in greater time.

Regarding thermal properties, in the majority (75%) of the tested post cured samples, the loss of weight begins later than that of the reference samples that did not undergo any post-curing. Also in the majority of the post-cured samples, the

thermal degradation seems to take place earlier (at lower temperatures) for a post-curing temperature of 100°C than for 50°C (Figure 4.8).

The thermogravimetric analysis also certified the weight percentage of the graphene-based resin composite of the post cured samples, which was found to be between 37% and 43% w/w in the 1st series of samples, and between 37.6 and 43.2% w/w in the 2nd series. The combustion of resin and graphene is completed at 700-750°C. From 750°C onwards, the combustion is significantly decelerated and reaches a plateau at 800°C. The material that remains is glass fibers, the combustion of which takes place at higher temperatures.

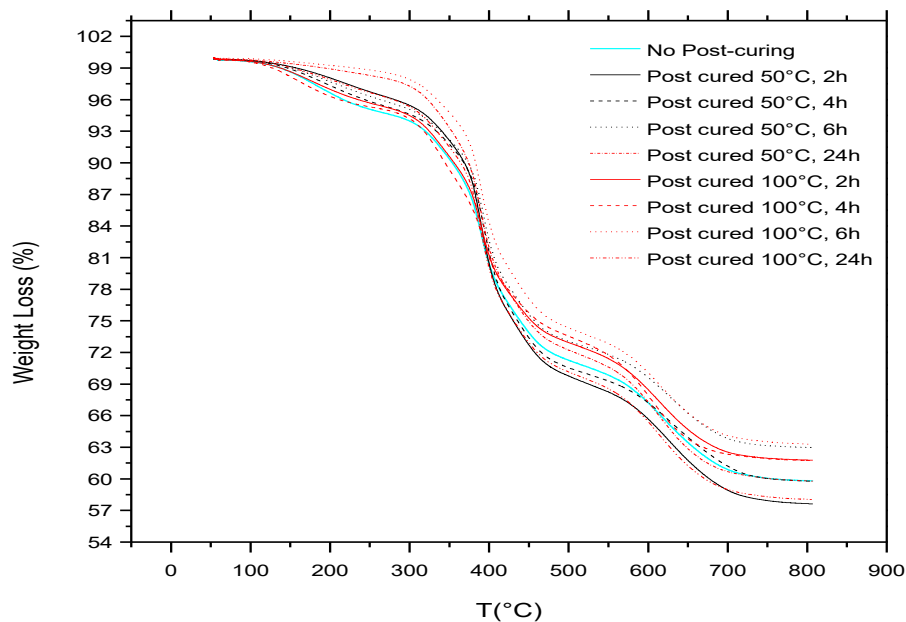


Figure 4.8. SEM micrograph showing a longitudinal view of a nanocomposite lamina with 2% wt GNPs reinforcement (Seretis et al. 2017c).

#### 4.6.3. Conclusions

Based on the experimental results, it could be concluded that short post-curing processes are beneficial for the mechanical performance (UTS and strain at break) of the final nanocomposite laminae. Additionally, for post-curing temperatures greater than glass transition temperature, the lower the post-curing temperature is the better



behavior of the nanocomposites can be observed in terms of the mechanical properties. Also, it was observed that greater values of the post-curing parameters (temperature and time) lead to deterioration of the nanocomposites' mechanical response. This may be related to the different thermal expansion coefficient of all the involved components, i.e. graphene nanoplatelets, glass fibers and epoxy matrix. More accurately, while the composite laminae undergo thermal cycles during post-curing, voids may be formed on the graphene/epoxy or epoxy/fibers interfaces leading to an interface interruption (Rudd et al. 2013). However, since in previous studies the negative effect of the post-curing process on the mechanical performance starts immediately, it seems that GNPs perform as cooling points in the epoxy matrix leading in this manner this negative effect to start later (after 4 hours for tensile and 6 hours for flexural performance).

On the other hand, post-curing seems to boost the thermal properties of nanocomposite laminae in all post-curing conditions. Specifically, there is a tendency for deceleration of the resin's combustion rate (smaller slope of the curve and higher temperature of the first weight drop) not only as the post-curing temperature increases, but also as the post-curing time increases. This opposite relation between mechanical and thermal properties has been previously reported for ceramic matrix composites with fiber reinforcement (El Yagoubi et al. 2010).

In regard to the laminates, an increase in post-curing temperature improves the flexural strength. Regarding its relation to the post-curing time, it was observed that the best values were for a set of combinations of post curing temperature and time 100°C/2h and 50°C/6h. This is aligned with the literature since the best results are expected for post curing of laminated structures in conditions of either lower temperature and more time, or higher temperature and less time (Yoon et al. 2011). Regarding thermal properties, in 75% of the post cured tested samples, the loss of weight begins later than that of the reference samples that did not undergo any post-curing process. Finally, the thermal degradation seems to begin earlier (at lower temperatures) for post curing temperatures of 100°C than for 50°C.

Summarizing, the following general remarks may be drawn from the experimental work described in this section of the manuscript:

- (a) Regarding nanocomposite laminae, greater values of post-curing parameters (temperature and time) lead to deterioration of the nanocomposites' mechanical response. This may be related to the different thermal expansion coefficient of all the involved components which result to an interface quality drop. Even in this case, it seems that GNPs perform as cooling points in the epoxy matrix postponing the negative effect to a later time.
- (b) On the other hand, greater values of post-curing parameters seem to boost the thermal properties of the nanocomposite laminae, since there is a tendency for deceleration of the resin's combustion rate not only as the post-curing temperature increases, but also as the post-curing time increases.
- (c) For the nanocomposite laminates, the best mechanical performance was achieved for post-curing conditions of either lower temperature and more time, or higher temperature and less time.
- (d) Regarding thermal properties of laminates, the loss of weight begins later than that of the reference samples, i.e. the samples that did not undergo any post-curing process.
- (e) The mechanical performance drop occurs later for the nanocomposite laminates, compared to nanocomposite laminae. The interlaminar regions of the laminates include less interface area, due to the lack of epoxy/fiber interfaces, than the lamina regions, which leads to a consequent reduced percentage of voids in any cross-section.

Investigation of the electrical properties of nanocomposite laminae and laminates could be of interest for future studies. Since both thermal and mechanical properties were found to be affected by the post-curing conditions, it is expected that the electrical properties would be affected as well. Possible relation between electrical and mechanical properties could potentially indicate that nanocomposite laminae and laminates could be used towards the development of piezoresistive sensors, for demanding applications (such as health monitoring structures etc.).

#### **4.7. Multi-objective optimization of the post-curing process for nanocomposite laminae**

Current studies on the effect of post-curing conditions on the produced composite's properties are very few and focus on the effect of post-curing temperature on the properties of the produced composites, considering post-curing time as a non-important factor. This study applies a Taguchi's design of experiment methodology and multiple regression analysis in order to perform a post-curing process optimization for GNPs reinforced glass fabric/epoxy nanocomposite laminae. The experiments have been carried out, in the same manner as previously described in this chapter, according to a  $L_9$  standard orthogonal array design with two factors, i.e. post curing temperature ( $T_{pc}$ ) and post-curing time ( $t_{pc}$ ), aiming to improve the tensile properties (UTS and strain at break) of GNPs/epoxy nanocomposite laminae. The proposed Multiple Regression models are statistically significant and adequate because of their higher  $R^2$  value. The predicted value from the developed model and the experimental value are almost equal, indicating the significance of the models developed. For both models it was observed that there was a very good agreement between the estimated and the experimental values. Both Multiple Regression models, i.e. for UTS and for strain at break, were converted into a two-fold function for maximizing both criteria, and used as fitness function for a multi-objective optimization genetic algorithm.

The selection of control parameters is the most important part in a design of experiments. Therefore, a large number of factors are initially included so that the non-significant variables can be identified easily. Factors like post-curing temperature ( $T_{pc}$ ) and post-curing time ( $t_{pc}$ ) significantly influence the tensile behavior of the epoxy matrix and, consequently, of the composite lamina. The effect of these two factors on tensile performance of glass fabric/GNPs/epoxy nanocomposites is, therefore, studied in this work using an  $L_9$  orthogonal array design. The selected levels of the two control parameters are listed in Table 4.3.

Table 4.3. Parameters and Design of Experiments (DOE) Levels (Seretis et al. 2018).

Control parameter	Level			Units
	I	II	III	
A: Post-curing time $t_{pc}$	4	8	18	h
B: Post-curing temperature $T_{pc}$	80	100	120	°C

#### 4.7.1. Taguchi results

The Taguchi  $L_9$  orthogonal array together with its response values and S/N/ ratio for both UTS and strain at break are presented in Table 4.4.

Table 4.4. Taguchi  $L_9$  OA response values and S/N ratio for UTS and strain at break in tensile tests (Seretis et al. 2018).

Exp. No.	$t_{pc}$ [h]	$T_{pc}$ [°C]	UTS [Mpa]	Std (UTS)	Strain at Break [%]	Std (Strain at break)	UTS S/N Ratio [dB]	Strain at break S/N Ratio [dB]
1	4	80	58	4.1082	2.77	0.2049	35.2686	8.8496
2	4	100	66.44	4.2987	2.22	0.1891	36.4486	6.92706
3	4	120	51.4	4.9763	1.93	0.1646	34.2193	5.71115
4	8	80	47.11	4.8104	1.94	0.1931	33.4623	5.75603
5	8	100	49.93	4.4598	1.94	0.1972	33.9672	5.75603
6	8	120	43.62	4.3923	1.81	0.2162	32.7937	5.15357
7	18	80	41.55	4.8571	1.76	0.2298	32.3714	4.91025
8	18	100	42.41	4.9168	1.43	0.2363	32.5494	3.10672
9	18	120	40.4	4.6700	1.44	0.2467	32.1276	3.16725

The main effects plot for the main effect terms in UTS and strain at break for factors  $T_{pc}$ , and  $t_{pc}$  are shown in Figures 4.9 and 4.10, respectively. It has been observed that both UTS and strain at break decrease by increasing the post-curing time ( $t_{pc}$ ), showing almost the same reduction rate, since their curves run in the same

manner. However, the post-curing temperature ( $T_{pc}$ ) increase seems to have a totally different effect. Specifically, by increasing  $T_{pc}$ , strain at break decreases, with a lower reduction rate this time, but UTS increases for  $T_{pc}$  up to 100°C and decreases for further  $T_{pc}$  increase.

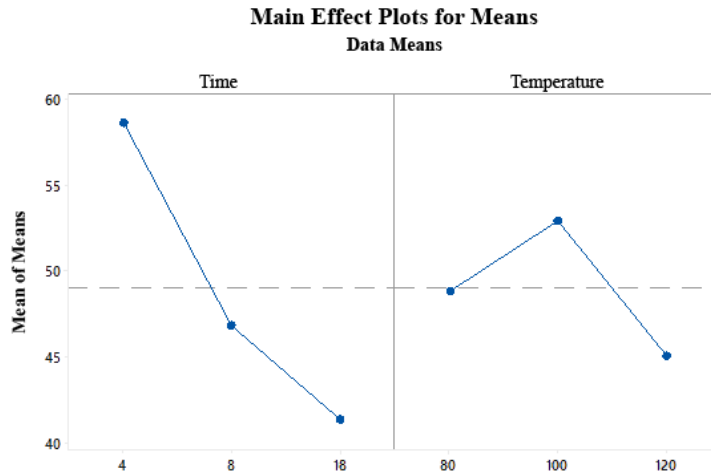


Figure 4.9. Main effect plots for UTS for Temperature ( $T_{pc}$ ) and Time ( $t_{pc}$ ) factors (Seretis et al. 2018).

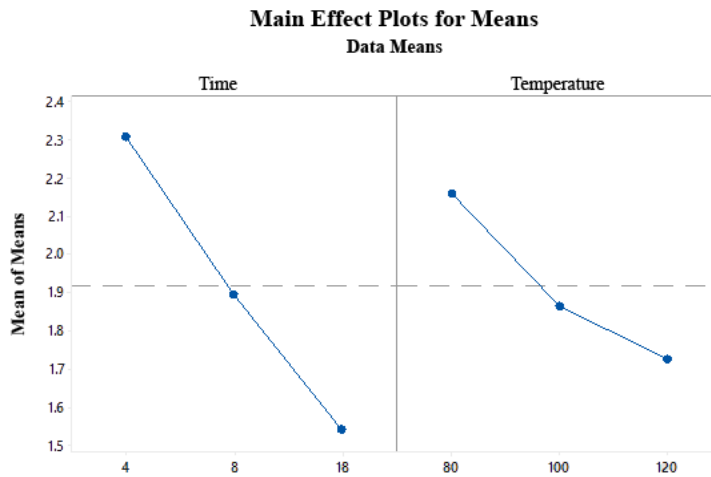


Figure 4.10. Main effect plots for strain at break for Temperature ( $T_{pc}$ ) and Time ( $t_{pc}$ ) factors (Seretis et al. 2018).

#### 4.7.2. Analysis of Variance

Using Analysis of Variance (ANOVA), the hypothesis that the means of two or more populations are equal is examined. The significance of one or more factors by comparing the response variable means at the different factor levels is being evaluated by this statistical tool. It was observed that the most significant factor for both UTS and strain at break is post-curing time ( $t_{pc}$ ) at 95% confidence level, as can be seen in Tables 4.5 and 4.6. More specifically, post-curing time ( $t_{pc}$ ) found to control the 75.42% of UTS and the 61.99% of strain at break. In order to evaluate the ANOVA results, two conformation tests were performed and presented in Tables 4.7 and 4.8 comparing actual values and optimal ones, which can be predicted using Eq. (1) (Hakimian and Sulong 2012).

$$n_{opt} = n_m + \sum_{i=1}^q (n_i - n_m) \quad (1)$$

where:  $n_m$  is the total mean of the response (UTS and strain at break respectively) and characteristic under consideration;  $n_i$  is the mean values at the optimum level and  $q$  is the number of control factors that significantly affects post-curing process of the nanocomposite.

Table 4.5. ANOVA for UTS value, without interaction (significant at 95% confidence level) (Seretis et al. 2018).

Source	DF	Sum of Squares (SS)	Mean Square (MS)	F-value	P-value
Time	2	461.5	230.75	20.65	0.008
Temperature	2	90.99	45.5	4.07	0.108
Error	4	44.69	11.17		
Total	8	597.18			
S = 3.34256		R <sup>2</sup> = 92.52%		R <sup>2</sup> (adj) = 85.03%	

Table 4.6. ANOVA for strain at break value, without interaction (significant at 95% confidence level) (Seretis et al. 2018).

Source	DF	Sum of Squares (SS)	Mean Square (MS)	F-value	P-value
Time	2	0.87562	0.43781	11.21	0.023
Temperature	2	0.28962	0.14481	3.71	0.123
Error	4	0.15618	0.03904		
Total	8	1.32142			
S = 0.197597		R <sup>2</sup> = 88.18%		R <sup>2</sup> (adj) = 76.36%	

Table 4.7. Confirmation table for UTS (Seretis et al. 2018).

Parameter	Optimal Parameter	
	$T_{pc} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}, t_{pc} = 4\text{ h}$	
	Experimental	Predicted
UTS [MPa]	66.44	66.58
Error %	0.21 %	

Table 4.8. Confirmation table for strain at break (Seretis et al. 2018).

Parameter	Optimal Parameter	
	$T_{pc} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}, t_{pc} = 4\text{ h}$	
	Experimental	Predicted
Strain at break [mm/mm]	2.77	2.63
Error %	5.05 %	

#### 4.7.3. Multiple Regression Analysis with Backward Elimination

Regression analysis is a statistical process for approximating the relationships between variables. It is a method for modelling different variables. It helps to understand how the dependent variable deviates when anyone of the independent variables is changed (Quiroga et al. 2016). Multiple Regression Analysis was carried out for both UTS and strain at break considering all factors ( $T_{pc}$ ,  $t_{pc}$ ) as independent variables. Normal probability of regression equation were also plotted in Figures 4.11 and 4.12 for UTS and strain at break, respectively. The ANOVA performed on the

regression models for UTS and strain at break values versus the independent variables are provided in Tables 4.9 and 4.10 respectively.

The backward elimination applied to all the variants included in the regression. The effect of removing a variable on residual mean square ( $MS_{res}$ ) was assessed for each variable, and the variable with the least effect on increasing  $MS_{res}$  was removed if it did not increase the  $\alpha$  ratio for removal,  $F_{out}$  (here,  $\alpha = 0.1$ ). The process continued until removal caused a significant change in  $MS_{res}$ , when that variant was left in and no further removals were done.

The formulated equations that allows for the prediction of the tensile performance of the nanocomposite by altering the post-curing temperature ( $T_{pc}$ ) and the post-curing time ( $t_{pc}$ ) are the following:

$$UTS = -439.4 + 66.44 \times t_{pc} + 10.88 \times T_{pc} - 2.306 \times t_{pc}^2 - 0.05575 \times T_{pc}^2 - 1.5 \times t_{pc} \times T_{pc} + 0.05191 \times t_{pc}^2 \times T_{pc} + 0.007657 \times t_{pc} \times T_{pc}^2 - 0.000264 \times t_{pc}^2 \times T_{pc}^2 \quad (2)$$

$$Strain \ at \ break = 19.79 - 3.718 \times t_{pc} - 0.2951 \times T_{pc} + 0.01655 \times t_{pc}^2 + 0.001225 \times T_{pc}^2 + 0.06399 \times t_{pc} \times T_{pc} - 0.002931 \times t_{pc}^2 \times T_{pc} - 0.000277 \times t_{pc} \times T_{pc}^2 + 0.000013 \times t_{pc}^2 \times T_{pc}^2 \quad (3)$$

In Figures 4.13 and 4.14, a comparison between the theoretical model, comprised from Eqs. (2) and (3), and the experimental results for both UTS and strain at break is presented. It can be easily observed that experimental and theoretical results always show an almost perfect correlation. Therefore, the equations of the above theoretical model are a useful tool to accurately predict the tensile behavior (UTS and strain at break) of the post-cured nanocomposites.



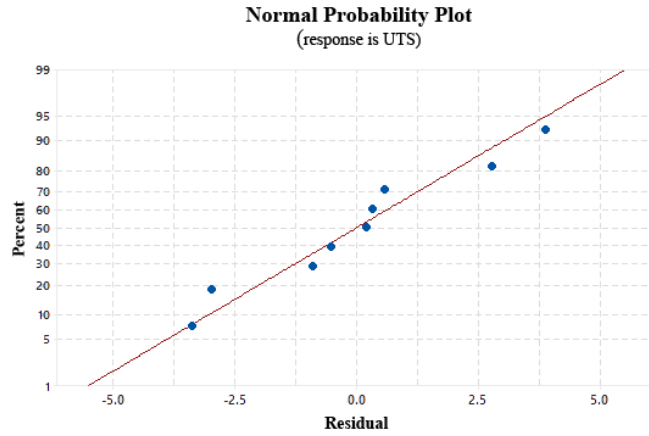


Figure 4.11. Normal probability of regression equation for UTS (Seretis et al. 2018).

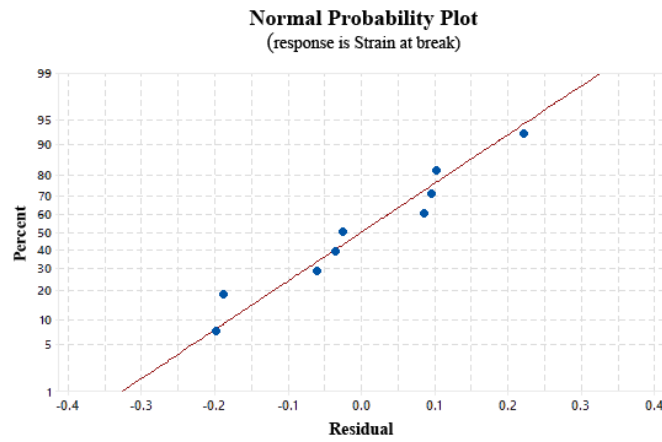


Figure 4.12. Normal probability of regression equation for strain at break (Seretis et al. 2018).

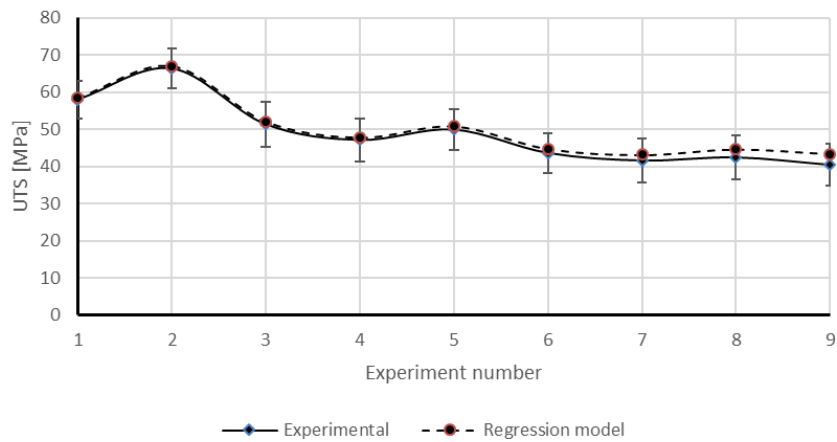


Figure 4.13. Comparison between the experimental results and the theoretical values of UTS (Seretis et al. 2018).

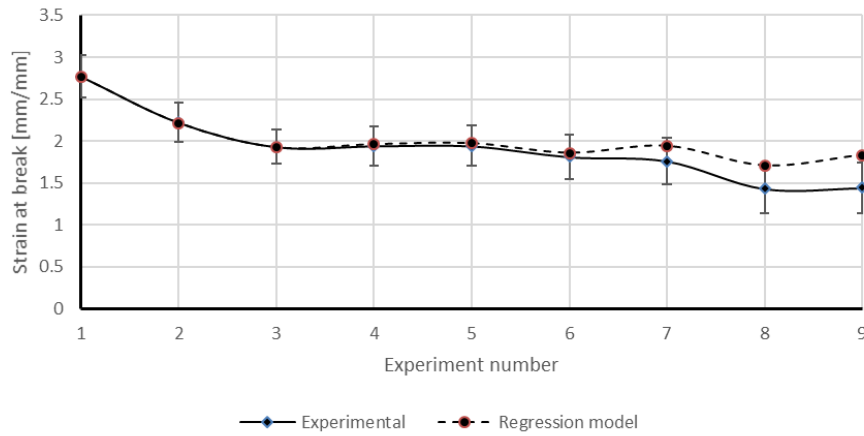


Figure 4.14. Comparison between the experimental results and the theoretical values of strain at break (Seretis et al. 2018).

Table 4.9. ANOVA for the UTS regression model (significant at 95% confidence level). Source A represents  $t_{pc}$  and source B represents  $T_{pc}$  (Seretis et al. 2018).

Source	DF	Seq SS	Contribution	Adj SS	Adj MS
Regression	8	597.183	100.00%	597.183	74.648
A	1	373.745	62.58%	9.326	9.326
B	1	21.056	3.53%	31.742	31.742
A*A	1	87.756	14.69%	5.932	5.932
B*B	1	69.935	11.71%	33.471	33.471
A*B	1	6.718	1.12%	11.388	11.388
A*A*B	1	0.757	0.13%	7.2	7.2
A*B*B	1	29.72	4.98%	11.904	11.904
A*A*B*B	1	7.496	1.26%	7.496	7.496
Error	0	0	0.00%	0	*
Total	8	597.183	100.00%		

Table 4.10. ANOVA for the strain at break regression model (significant at 95% confidence level). Source A represents  $t_{pc}$  and source B represents  $T_{pc}$  (Seretis et al. 2018).

Source	DF	Seq SS	Contribution	Adj SS	Adj MS
Regression	8	1.32142	100.00%	1.32142	0.16518
A	1	0.80622	61.01%	0.0292	0.0292
B	1	0.27735	20.99%	0.02336	0.02336
A*A	1	0.06941	5.25%	0.03054	0.03054
B*B	1	0.01227	0.93%	0.01617	0.01617
A*B	1	0.03609	2.73%	0.02071	0.02071
A*A*B	1	0.09901	7.49%	0.02295	0.02295
A*B*B	1	0.00323	0.24%	0.01554	0.01554
A*A*B*B	1	0.01785	1.35%	0.01785	0.01785
Error	0	0	0.00%	0	*
Total	8	1.32142	100.00%		

#### 4.7.4. Post-curing optimization using a genetic algorithm

To determine the optimal values of the post-curing parameters ( $T_{pc}$ ,  $t_{pc}$ ) that contribute to the maximum values for both tensile performance criteria, i.e. UTS and strain at break, a genetic algorithm based optimization process was applied. The solution of the above task lies on the multi-objective optimization concept. The multiple regression models for both criteria of Eqs. (2) and (3) were converted into a MATLAB® function for maximizing UTS and strain at break, leading to the two-fold function of Eq. (4).

$$\max f(T_{pc}, t_{pc}) = \begin{cases} \max UTS \\ \max Strain\ at\ break \end{cases} = \begin{cases} \min(\frac{1}{UTS}) \\ \min(\frac{1}{Strain\ at\ break}) \end{cases} \quad (4)$$

Eq. (4) was the fitness function for the multi-objective optimization GA of MATLAB® optimization toolbox. For the optimization process a population size of 30 individuals ( $15 \times$  number of variables) was specified to evolve for 750 generations with

0.8 probability single point crossover and a constraint dependent mutation function. The algorithmic parameter values were selected as recommended by the optimization toolbox employed, i.e. the migration interval was set to 20; migration fraction was set to 0.2 and Pareto fraction was set to 0.35.

The Pareto-optimal solutions obtained together with their corresponding performance values are summarized in Table 4.11. The average distance between individuals (candidate solutions) referring to the objective values as well as the formulation of the Pareto-optimal front consisting of the final solutions set is depicted in Figure 4.15. As shown in Table 4.11, the minimum individual distance was obtained for solution 9. Therefore, the respective Pareto-optimal fronts indicate that the post-curing process is optimum, as per the maximization of tensile performance (i.e. of both UTS and strain at break), for  $T_{pc} = 80$  (°C) and  $t_{pc} = 4$  (h).

Table 4.11. Pareto front-function values and optimal post-curing parameters (Seretis et al. 2018).

<b>Solution no.</b>	<b><math>T_{pc}</math> (°C)</b>	<b><math>t_{pc}</math> (h)</b>	<b>Pareto distance</b>
1	4.00000	80.00000	1.2939
2	4.00012	96.63306	1.4103
3	4.00012	96.63306	1.4103
4	4.02245	83.59961	1.3223
5	4.00000	80.00000	1.2939
6	4.00026	81.16243	1.3017
7	4.01114	88.57950	1.3545
8	4.00153	82.64197	1.3119
9	4.00011	92.45425	1.3800
10	4.00025	93.82278	1.3898
11	4.00797	90.02413	1.3641

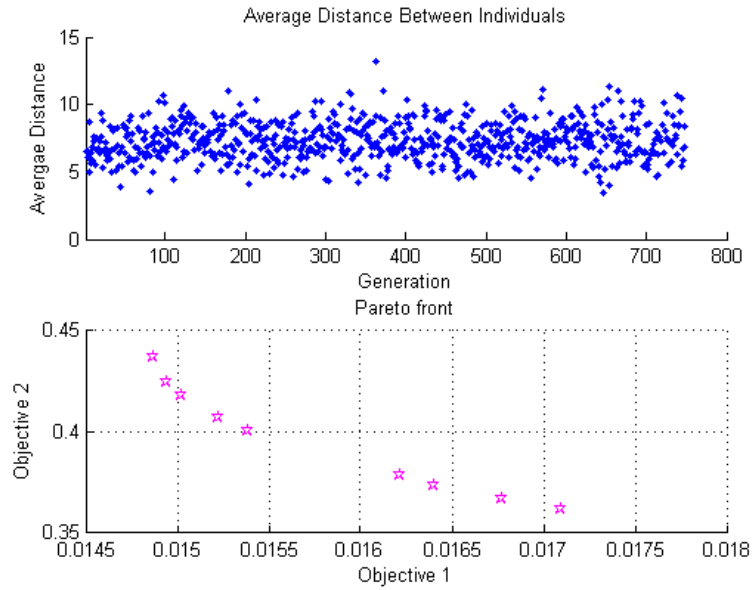


Figure 4.15. Average distance between individuals per generation and Pareto front (Seretis et al. 2018).

#### 4.7.5. Conclusions

Based on the UTS and strain at break experimental results as well as the subsequent statistical analysis and genetic algorithm optimization the following remarks may be drawn:

- (a) The parameter that affects most the performance of the post-cured nanocomposite specimens is the post-curing time ( $t_{pc}$ ). However, both parameters ( $t_{pc}$ ,  $T_{pc}$ ) are significant.
- (b) The estimation of the post-curing parameters ( $t_{pc}$ ,  $T_{pc}$ ) for optimum tensile performance, i.e. for maximum UTS and strain at break, can be achieved with a very low error.
- (c) Multiple Regression Analysis, combined with Backward Elimination, led to a theoretical model, the correlation of which with the experimental results was almost perfect. Therefore, the regression theoretical model can accurately predict the tensile performance, i.e. both UTS and strain at break, of the post-cured nanocomposites.

(d) The optimum post-curing process, regarding the maximization of both UTS and strain at break, can be obtained for temperature  $T_{pc}$  considerably greater than the glass transition temperature  $T_g$  (highly chemical kinetics controlled reaction). However, even if the multi-parameter analysis shown that short post-curing processes are needed to achieve UTS or strain at break maximum values, in order to achieve a combined UTS and strain at break optimum performance, a long post-curing process is required.

#### 4.8. References

Adrar, S., Habi, A., Ajji, A., Grohens, Y. (2017) 'Combined effect of epoxy functionalized graphene and organomontmorillonites on the morphology, rheological and thermal properties of poly (butylenes adipate-co-terephthalate) with or without a compatibilizer', Applied Clay Science, Vol.146, pp.306-315.

El Yagoubi, J., Lamon, J., Batsale, J.-C. (2010) 'Model of the Influence of Damage on the Thermal Properties of Ceramic Matrix Composites', In Singh D, Salem J, Mathur S, Ohji T, editors. Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites V: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.31, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. doi: 10.1002/9780470944127.ch34.

Ellis, B. (1993) 'Chemistry and Technology of Epoxy Resins', London; New York: Blackie Academic & Professional. An imprint of Chapman & Hall.

Hakimian, E., Sulong, A.B. (2012) 'Analysis of warpage and shrinkage properties of injection-molded micro gears polymer composites using numerical simulations assisted by the Taguchi method', Materials and Design, Vol.42, pp.62-71.

Hearle, J.W.S., Grosberg, P., Baker, S. (1969) 'Structural mechanics of Fibers yarn and Fabrics', Volume 1, Wiley-Interscience, New York.

Koo, J.H. (2016) 'Fundamentals, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites', Cambridge University Press, 1st edition.

- Kostagiannakopoulou, C., Tsilimigkra, X., Sotiriadis, G., Kostopoulos, V. (2017) 'Synergy effect of carbon nano-fillers on the fracture toughness of structural composites', *Composites Part B: Engineering*, Vol.129, pp.18-25. doi: 10.1016/j.compositesb.2017.07.012.
- Kugler, S., Kowalczyk, K., Spychaj, T. (2017) 'Influence of synthetic and bio-based amine curing agents on properties of solventless epoxy varnishes and coatings with carbon nanofillers', *Progress in Organic Coatings*, Vol.109, pp.83-91.
- McElroy, D.L., Weaver, F.J., Bridgman, C. (1988) 'Thermal Expansion of Epoxy-Fiberglass Composite Specimens', *International Journal of Thermophysics*, Vol.9(2), pp.233-243.
- Mounet, N., Marzani, N. (2005) 'First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives', *Physical Review B*, Vol.71(20), pp.205214.
- Moussa, O., Vassilopoulos, A.P. and Keller, T. (2012) 'Effects of low-temperature curing on physical behavior of cold-curing epoxy adhesives in bridge construction', *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol.32, pp.15–22.
- Odom, M.G.B., Sweeney, C.B., Parviz, B., Sill, L.P., Saed, M.A., Green, M.J. (2017) 'Rapid curing and additive manufacturing of thermoset systems using scanning microwave heating of carbon nanotube/epoxy composites', *Carbon*, Vol.120, pp.447-453.
- Omrani, E., Barari, B., Moghadam, A.D., Rohatgi, P.K., Pillai, K.M. (2015) 'Mechanical and tribological properties of self-lubricating bio-based carbon-fabric epoxy composites made using liquid composite molding', *Tribology International*, Vol.92, pp.222-232.
- Poornima Vijayan, P., Puglia, D., Rastin, H., Saed, M.R., Shojaei, B., Formela, K. (2017) 'Cure kinetics of epoxy/MWCNTs nanocomposites: Isothermal calorimetric and rheological analyses', *Progress in Organic Coatings*, Vol.108, pp.75-83.

- Quiroga, A., Marzocchib, V. and Rintoul, I. (2016) 'Influence of wood treatments on mechanical properties of wood–cement composites and of Populus Euroamericana wood fibers', *Composites Part B: Engineering*, Vol.84, pp.25–32.
- Rudd, R.M., Ghafarian, S.R., Taherkhani, A. (2013) 'The Effects of Post Curing Process on the Mechanical Properties of Glass Fiber/Phenol –Formaldehyde Molded Composites', *Journal of Basic and Applied Scientific Research*, Vol.3(1s), pp.36-39.
- Sarvestani, H.Y., Naghashpour, A. (2013) 'Investigation of Through-Thickness Stresses in Composite Laminates Using Layerwise Theory', *International Journal of Engineering Mathematics*, Article ID 676743. doi: 10.1155/2013/676743.
- Seretis, G.V., Kostazos, P.K., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2016) 'Effect of the initial weaving conditions on para-aramid fabrics' tensile performance', 11th HSTAM International Congress on Mechanics, Athens, Greece, May 27-30 2016.
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2017a) 'On the graphene nanoplatelets reinforcement of hand lay-up glass fabric/epoxy laminated composites', *Composites Part B: Engineering*, Vol.118, pp.26-32. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.03.015
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Nitodas, S.F., Mimigianni, P.D., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2017b) 'EFFECT OF POST-CURING CONDITIONS ON THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF GNPs/EPOXY LAMINATED NANOCOMPOSITES', *25th International Conference on Composites/Nano-Engineering (ICCE-25)*, Rome, Italy, 16-22 July 2017.
- Seretis, G.V., Nitodas, S.F., Mimigianni, P.D., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2017c) 'On the post-curing of graphene nanoplatelets reinforced hand lay-up glass fabric/epoxy nanocomposites', *Composites Part B: Engineering*, Vol.140, pp.133-138. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.12.041
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2018) 'Multi-Objective Optimization of Post-Curing Process for GNPs Reinforced Glass Fabric/Epoxy Nanocomposite Laminae', *Polymer Composites*, 2018, IN PRESS. DOI: 10.1002/pc.24777



- Wang, T.-Y., Tsai, J.-L. (2016) 'Investigating thermal conductivities of functionalized graphene and graphene/epoxy nanocomposites', *Computational Materials Science*, Vol.122, pp.272-280.
- Wisnarakit, G. and Gillham, J.K. (1990) 'Glass transition temperature (T<sub>g</sub>) as an index of chemical conversion for high-T<sub>g</sub> amine/epoxy system: chemical and diffusion controlled reaction kinetics', *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.41(11-12), pp.2885–2929.
- Yoon, D., Son, Y.-W., Cheong, H. (2011) 'Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy', *Nano Letters*, Vol.11, pp.3227-3231.
- Zakaria, M.R., Kudus, M.H.A., Akil, H.M., Thirmizir, M.Z.M. (2017) 'Comparative study of graphene nanoparticle and multiwall carbon nanotube filled epoxy nanocomposites based on mechanical, thermal and dielectric properties', *Composites Part B: Engineering*, Vol.119pp.57-66.

---

## Chapter 5. Effect of sonication process on GNP/glass fabric/epoxy laminated nanocomposites

### **Abstract**

*Graphene nanoplatelets is one of the newest graphene particles used for this purpose, in order to make polymer matrices both electrically and thermally conductive, simultaneously enhancing their mechanical properties. However, GNPs morphology and therefore properties as well are highly affected by the manufacturing/preparation method. It is newly reported that waviness affects both thermal properties and electrical conductivity of the GNPs reinforced nanocomposites.*

*The morphology of the embedded in a polymer matrix graphene nanoplatelets affects significantly the properties of the nanofillers and, consequently, the properties of the composite material. The waviness of the GNPs surface strongly affects the electrical conductivity, as well as the thermal properties of the graphene nanoplatelets reinforced nanocomposite. Since GNPs are of the newest graphene particles, very few studies have been conducted to investigate their effect on each different property of the composite matrix.*

*The morphological changes of a graphene nanoparticles are closely correlated with the dispersion method applied. Of the most commonly used dispersion methods for graphene nanoparticles is the dispersion through sonication. A sonication process modifies the graphene surface morphology, giving the graphene a more wrinkled form. One of the two forms of the sonication dispersion method, which are widely applied, is the sonication bath.*

*In the present study, the effect of different sonication bath process times on the mechanical properties of GNP/glass fabric/epoxy nanocomposites has been investigated. Using a pure sonication bath dispersion method, this study focuses on the effect of sonication process time on the above described characteristics and properties. Specifically, three different times, 20, 40 and 60 min, were tested. The rest of the sonication process parameters were kept constant, i.e. 100 W and 28 kHz. The effect of the sonication time on the morphology of the graphene nanoplatelets was investigated using both a scanning electron microscope (SEM) and an atomic force microscope (AFM). Based on the microstructural investigations, the effect of the sonication time on the mechanical performance was explained and discussed.*

## 5.1. Introduction

The morphology of the embedded in a polymer matrix graphene nanoplatelets affects significantly the properties of the nanofillers and, consequently, the properties of the composite material (Morange et al. 2015, Prolongo et al. 2014). The waviness of the GNPs surface strongly affects the electrical conductivity (Martin-Gallego et al. 2013), as well as the thermal properties of the graphene nanoplatelets reinforced nanocomposite (Chu et al. 2012). Since GNPs are of the newest graphene particles (Seretis et al. 2017, Shahil and Balandin 2012), very few studies have been conducted to investigate their effect on each different property of the composite matrix. However, for other carbon and graphene nanoparticles such as multi-walled carbon nanotubes, which are commercially available for more time, experimental studies have been carried out to investigate the effect of the nanoparticle morphology on the final mechanical properties of the nanocomposite (Montazeri and Chitsazzadeh 2014, Tang et al. 2013). The morphology of the nanofiller significantly affects the nanoparticle/matrix interface interaction (Li et al. 2013, Starr et al. 2002, Wan et al. 2014) and, consequently, the deformation mechanism and the mechanical properties of the nanocomposite.

The morphological changes of a graphene nanoparticles are closely correlated with the dispersion method applied (Li et al. 2013, Monti et al. 2013, Moriche et al. 2015, Starr et al. 2002, Wan et al. 2014, Zegeye et al. 2014). Of the most commonly used dispersion methods for graphene nanoparticles is the dispersion through sonication (Li et al. 2013, Moriche et al. 2015, Starr et al. 2002, Wan et al. 2014, Zegeye et al. 2014). Two different forms of the sonication dispersion method are widely applied, the sonication bath and the probe sonication (Montazeri and Chitsazzadeh 2014, Vaisman et al. 2006, Yu et al. 2012). A sonication process modifies the graphene surface morphology, giving the graphene a more wrinkled form (Morange et al. 2015, Pinto et al. 2013, Zegeye et al. 2014).

In the present Chapter of the Thesis, the effect of different sonication bath process times on the mechanical properties of GNPs/glass fabric/epoxy

nanocomposites has been investigated. Current research on this field lacks analytical studies on the relation between the morphological characteristics occurred from a pure sonication process (i.e. a sonication process which is not combined with other dispersion methods (Morange et al. 2015) and the final mechanical properties of the produced nanocomposites. Additionally, one of the two most commonly used sonication processes, i.e. using a probe sonicator (Li et al. 2013, Moriche et al. 2015, Starr et al. 2002, Zegeye et al. 2014), cannot be easily applied on large scale productions. Therefore, the sonication bath dispersion method (Montazeri and Chitsazzadeh 2014, Vaisman et al. 2006, Yu et al. 2012) was used for this study to facilitate the application of the results on such productions. Using a pure sonication bath dispersion method, this study focuses on the effect of sonication process time on the above described characteristics and properties. Specifically, three different times, 20, 40 and 60 min, were tested. The rest of the sonication process parameters were kept constant, i.e. 100 W and 28 kHz. The effect of the sonication time on the morphology of the graphene nanoplatelets was investigated using both a scanning electron microscope (SEM) and an atomic force microscope (AFM). Based on the microstructural investigations, the effect of the sonication time on the mechanical performance was explained and discussed.

## **5.2. Materials**

The matrix material of the nanocomposite laminates was the low-viscosity Araldite GY 783 epoxy resin combined with the low-viscosity, phenol free, modified cycloaliphatic polyamine hardener Aradur 2965, both purchased from Huntsman. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of the matrix mixture was 100°C and its pot life, i.e. the time after mixing the matrix ingredients during which the matrix mixture remains liquid in temperature 20°C and relative humidity (RH) 65%, was 35 min. These temperature and relative humidity conditions were used during the manufacturing process of the nanocomposite laminates produced.

A Twill 2×2 (T2×2) E-glass fabrics of 280 g/m<sup>2</sup> density was used for matrix reinforcement. The fabric used as well as its orientations in the nanocomposite laminates can be seen in Figure 5.1. The properties of the fabrics used can be found in Table 5.1.

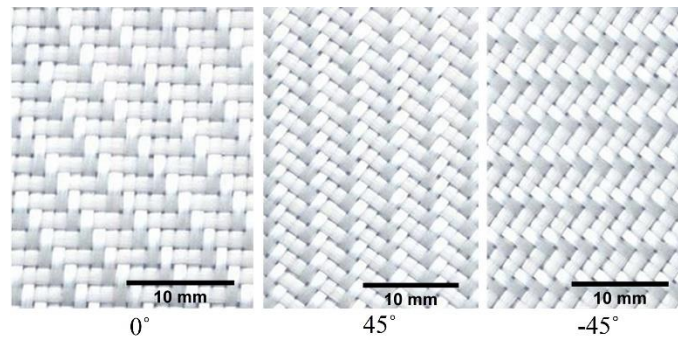


Figure 5.1. The E-glass fabric in the orientations used for the stacking sequence of the laminated nanocomposite specimens, i.e. 0°, 45° and -45° (Seretis et al. 2018).

Table 5.1. Properties of the fabrics used.

<b>Fabric type</b>	<b>Twill 2x2</b>	<b>Uni-Directional</b>
Filaments/yarn	1141	3230
Average yarn linear density	1.9 dtex – 1.66 denier	2.3 dtex – 2.03 denier

Graphene nanoplatelets (GNPs) of surface area (S.A.) 500 m<sup>2</sup>/g, which were also used as filler material, were supplied by Alfa Aesar. The average graphene flake thickness within the structure of a GNP was 8-10 nm. Typical morphological characteristics of these nanoparticles are presented in previous sections.

### **5.3. Sonication process**

Weighed amounts of pre-dried graphene nanoplatelets (GNPs), which were used for matrix reinforcement, were stirred gently into the epoxy resin using a laboratory mixer. For the above mechanical stirring process, the speed was 200 rpm and the process time was 25 min (Seretis et al. 2017, Seretis et al. 2018) to ensure homogeneity of the suspension. Subsequently, the resin/GNPs mixture underwent different sonication bath processes (Montazeri and Chitsazzadeh 2014, Seretis et al. 2018, Vaisman et al. 2006, Yu et al. 2012). One of the main parameters for all sonication processes is sonication time (Yu et al. 2012). Therefore, three different commonly used process times were employed for sonication processes at 100 W and 28 kHz, which are commonly used sonicator characteristics (Bittmann et al. 2009, Durge et al. 2014, Yu et al. 2012). Specifically, the sonication process times used were 20, 40 and 60 min (Bittmann et al. 2009, Durge et al. 2014, Moriche et al. 2015, Seretis et al. 2018, Yu et al. 2012).

### **5.4. Fabrication of the nanocomposites**

After the sonication process was completed, the hardener was added in the mixture at the manufacturer recommended resin/hardener proportion, i.e. a weight ratio 2:1. A additional 5-min mechanical stirring process at 200 rpm was applied to the resin/GNPs/hardener mixture before it was used for the preparation of the specimens.

Five different GNPs w.t. contents, i.e. 1%, 2%, 3%, 4% and 5%, were used to produce the laminated nanocomposites. Nanocomposites of each GNPs content included specimens, the matrix mixture of which was produced using different sonication times, i.e. 20, 40 and 60 min (Seretis et al. 2018). For each GNPs content, an additional specimen series without any sonication process applied was produced for comparison.

All specimens were manufactured using a hand lay-up procedure. The prepared matrix mixture was coated under constant stirring and hand-rolled on E-glass fabrics in layer sequence. Four E-glass fabric layers in  $[0^\circ / 45^\circ / -45^\circ / 0^\circ]_T$  sequence were employed for each specimen. In order to achieve a  $40 \pm 1\%$  by volume epoxy reinforcement in all specimens, both the fabric and the amount of resin used for coating were weighed before each hand lay-up process as well as after solidification (Seretis et al. 2017).

The total size of each specimen which underwent 3-point bending tests was  $126 \times 12.7 \times 1.3$  mm, as in accordance with ASTM D790-03 test method. The dimensions of all the specimens which underwent tensile tests were  $126 \times 13 \times 1.3$  mm according to the ASTM D3039/3039M standard test method. All specimens were cut at their testing dimensions using a Struers Discotom-2 along with a 40A25 cut-off wheel.

The evaluation of whether the use of tabs in the holding regions was necessary for the specimens which underwent tensile tests was carried out according to the aforementioned ASTM standard test method for tensile testing. The theoretical tab limits were marked on each specimen, see Figure 5.2. If the failure occurs between the holding region and the theoretical tab limit, tab should be applied to all specimens. As can be seen in Figure 5.2, since the breaks occurred in the control region (gage length), i.e. between the theoretical tab limits, no tabs were recommended from the standard test method.

After the hand lay-up process, each specimen was left to cure at ambient conditions for five days, according to manufacturer guidelines. Eight specimens of each GNPs content and of each sonication time were prepared and underwent each test (tensile and 3-point bending).

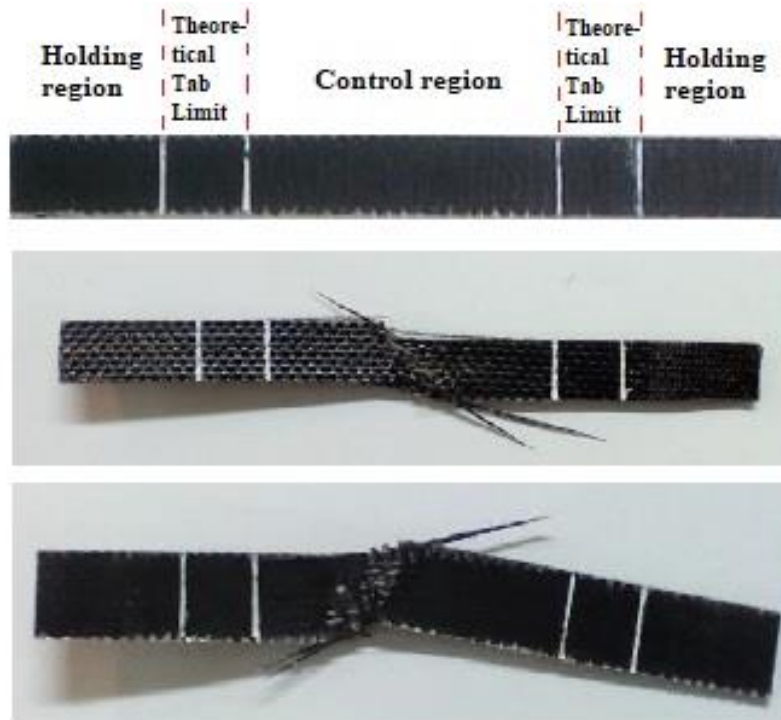


Figure 5.2. Holding regions, theoretical tab limits and control region (gage length) of the nanocomposite specimens for tensile testing. The failure, which is used for evaluation of tabs necessity, occurred in the center of the control region (Seretis et al. 2018).

## 5.5. Experimental set-up and tests

An Instron 4482 test machine, the capacity of which was 100 kN, was used for the experiments. All tests, i.e. tensile and 3-point bending tests, were performed in the standard laboratory atmosphere of  $23\pm 1^\circ\text{C}$  and  $50\pm 5\%$  relative humidity in accordance with ASTM D3039/3039M and D790-03 test methods. Test conditioning was kept constant for 6 hours before each test. The support span was set at 78 mm to meet the span-to-depth specification of the test method. The radius of the support rods and head contact rod was 5 mm. The test speed for both mechanical tests (tensile and 3-point bending) was selected equal to 2 mm/min, as recommended in the above ASTM test methods.

A FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope equipped with an EDAX device for energy dispersive X-ray spectroscopy and a DME DS 95-E Atomic Force Microscope were used for microstructural investigation of the specimens, in order to evaluate the



dispersion of the particles, the coating quality and the morphological changes of the nanoparticles after sonication.

## **5.6. Results and discussion**

The nanofillers content are of great importance, since the final laminated nanocomposite properties are strongly dependent on them. Another factor that affects these properties is the morphology of the nanoparticles used as filler materials. Therefore, a study on different GNPs contents with different sonication dispersion processes, which affect the morphology of the graphene nanoplatelets (Morange et al. 2015, Seretis et al. 2018), is presented.

### **5.6.1. *Microstructural characterization of the GNPs***

The sonication process was found to significantly affect the morphology of the graphene nanoplatelets. Specifically, the sonication time increase leads to a more wrinkled structure of the GNPs (Pinto et al. 2013, Seretis et al. 2018, Zegeye et al. 2014). This effect was clearly observed using Scanning Electron Microscopy (SEM). However, it was difficult to extract specific conclusions for the GNPs structure after short sonication times, i.e. 20 and 40 min, using SEM. For these two cases, additional observations and measurements carried out using an Atomic Force Microscope (AFM).

The surface of a GNP after 20 min of sonication is presented in Figure 5.3. The surface of the nanoparticle can be observed almost flat, with possible small curvatures close to its boundaries. Figure 5.4 presents the surface of a typical GNP after 40 min of sonication. In this case, the curvatures of the surface can be observed on the whole surface area of the GNP and the structure of the nanoparticle looks more wrinkle. However, it is difficult to have specific conclusions drawn from these pictures and, therefore, additional observations have been made for these two cases using AFM.

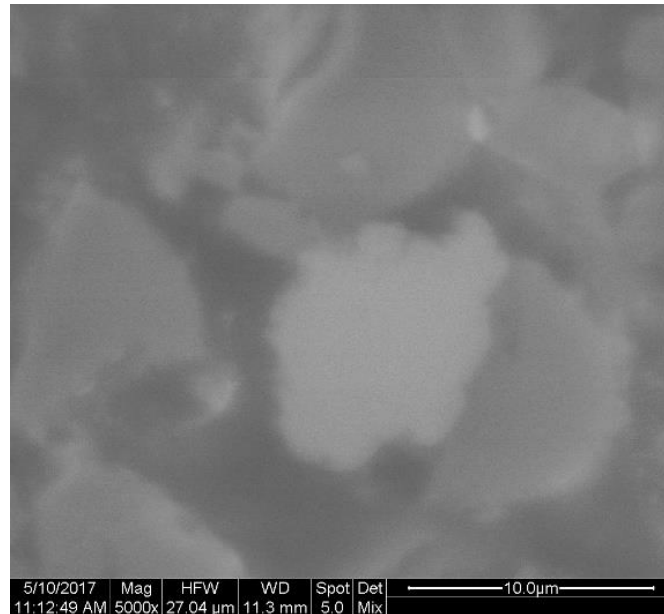


Figure 5.3. SEM micrograph showing typical GNP surface after sonication time 20 min (Seretis et al. 2018).

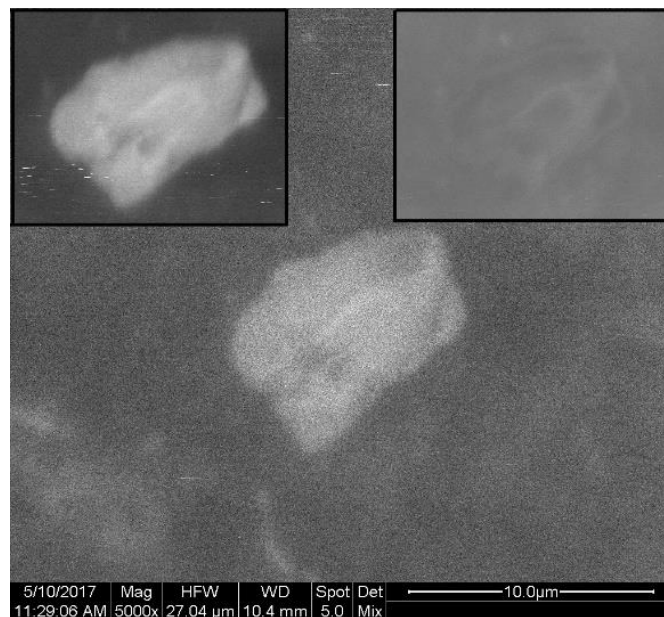


Figure 5.4. SEM micrograph showing typical GNP surface after sonication time 40 min (Seretis et al. 2018).

A typical GNP after sonication time 20 min can be seen in Figure 5.5. GNPs in the epoxy matrix for the same duration of the sonication process can be found in Figure 5.6. The surface of the nanoparticles could be characterized by a slight curvature, as can be observed in the linear height distribution along its surface, see Figure 5.7. The wrinkled surface of a typical GNP after sonication time 40 min, together

with its linear height profile, are presented in Figure 5.8. Measurements on the boundaries of the GNP, which show the GNP's thickness, can be found in Figure 5.9. The sonication process alters the Van der Waals interactions between the graphene layers that constitute a GNP (Zegeye et al. 2014), allowing such surface modifications and consequent defects like the wrinkled topology at the nanoscale (McAllister et al. 2007, Schniepp et al. 2006). However, even this nanoscale surface roughness can be considered as a defect (McAllister et al. 2007, Schniepp et al. 2006, Zegeye et al. 2014), it may enhance the mechanical interlocking of the GNPs with the polymer chains resulting in a better adhesion quality (Starr et al. 2002).

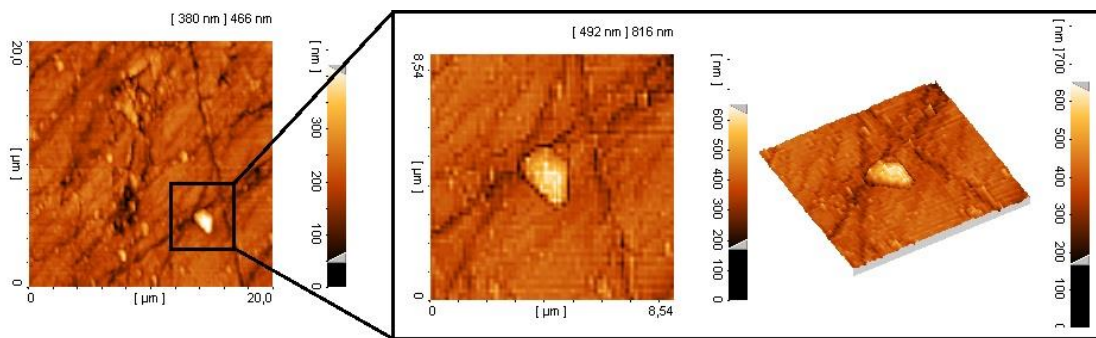


Figure 5.5. AFM micrographs showing typical GNP surface after sonication time 20 min (Seretis et al. 2018).

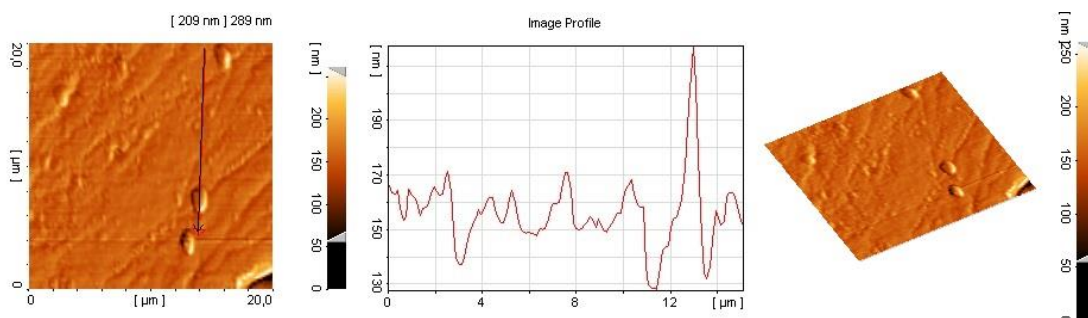


Figure 5.6. AFM micrographs showing typical GNP surface after sonication time 20 min (Seretis et al. 2018).



Figure 5.7. AFM micrographs showing the linear height profile of a GNP after sonication time 20 min as well as the GNP boundaries using an edge detection filter (Seretis et al. 2018).

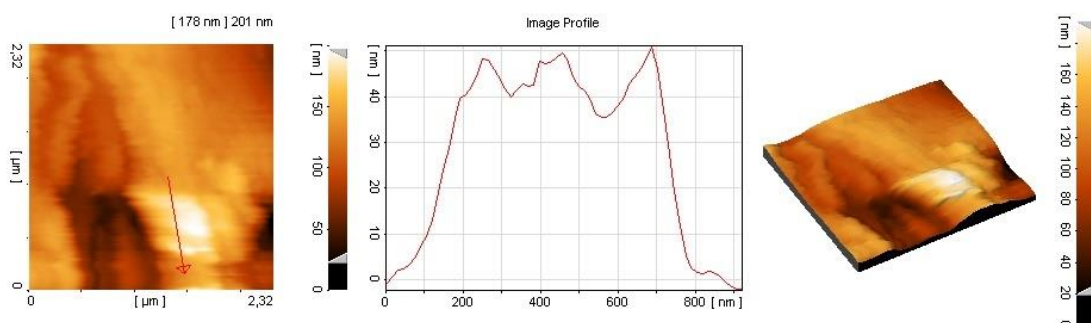


Figure 5.8. AFM micrographs showing typical GNP surface after sonication time 40 min together with its linear height profile (Seretis et al. 2018).

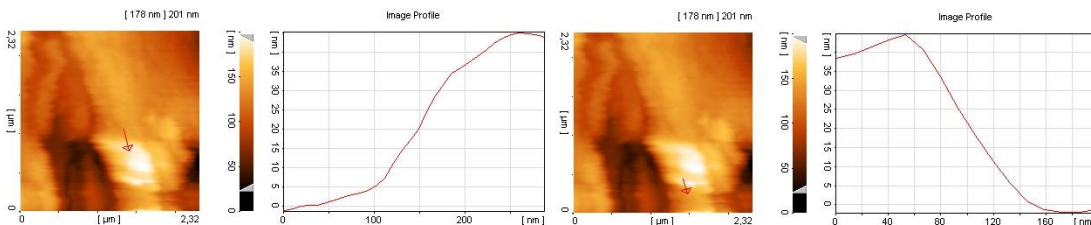


Figure 5.9. AFM micrographs showing height measurements at the boundaries of a typical GNP after sonication time 40 min (Seretis et al. 2018).

The effect of the sonication process on the GNPs' morphology differs in the case of sonication time 60 min. The structure of the nanoparticles is presented non-continuous due to several fractures detected on the surface of the GNPs. Typical GNP after sonication time 60 min can be seen in Figure 5.10. The developed residual stresses (Morange et al. 2015) for this sonication process are quite high and the wrinkles very sharp leading to the fracture of the graphene layers (Seretis et al. 2018).

The wavy/wrinkled surface still exists, but due to the fractures there are several sharp edges on the GNPs' surfaces, see Figure 5.10.

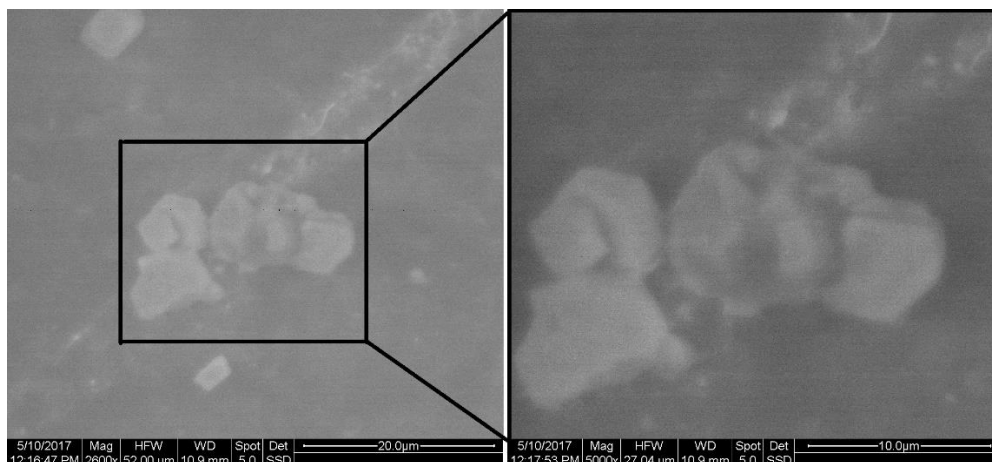


Figure 5.10. SEM micrograph showing typical GNP surface after sonication time 60 min (Seretis et al. 2018).

### 5.6.2. Effect on the tensile performance

The morphological changes caused to the GNPs because of the sonication processes consequently affect the tensile performance of the produced nanocomposites. This is mostly due to the different interaction between the graphene nanoplatelets and the epoxy matrix that occurred for the morphologically modified nanoparticles (Pinto et al. 2013, Yu et al. 2012, Zegeye et al. 2014). The planar morphology of the graphene layers that constitute a GNP lead to a very weak graphene/epoxy matrix interface (Pinto et al. 2013, Prolongo et al. 2014, Raza et al. 2012). This weak interface prevents the load transfer from matrix to nanofiller and, therefore, the nanofillers perform as stress concentrators leading to a decrease of the mechanical properties of the nanocomposite (Prolongo et al. 2014). To avoid this effect, the enhancement of the graphene/epoxy matrix interaction is required (Li et al. 2013, Prolongo et al. 2014, Wan et al. 2014). The wrinkled graphene nanoplatelets surface after sonication can increase the graphene/matrix interface strength due to an additional mechanical interaction it provides.

The effect of the GNPs content on the tensile performance of the produced nanocomposites for all different sonication times tested is summarized in Figure 5.11. For all sonication times Ultimate Tensile Strength (UTS) increases with GNPs content increase. This effect is known for bi-directional fabric reinforced GNPs/epoxy nanocomposites without sonication process applied (Seretis et al. 2017). However, this effect is not significant since the UTS increase is quite low, as can be also seen in Figure 5.11. While the sonication time increases the UTS increase becomes more significant, taking its maximum value for sonication time 60 min.

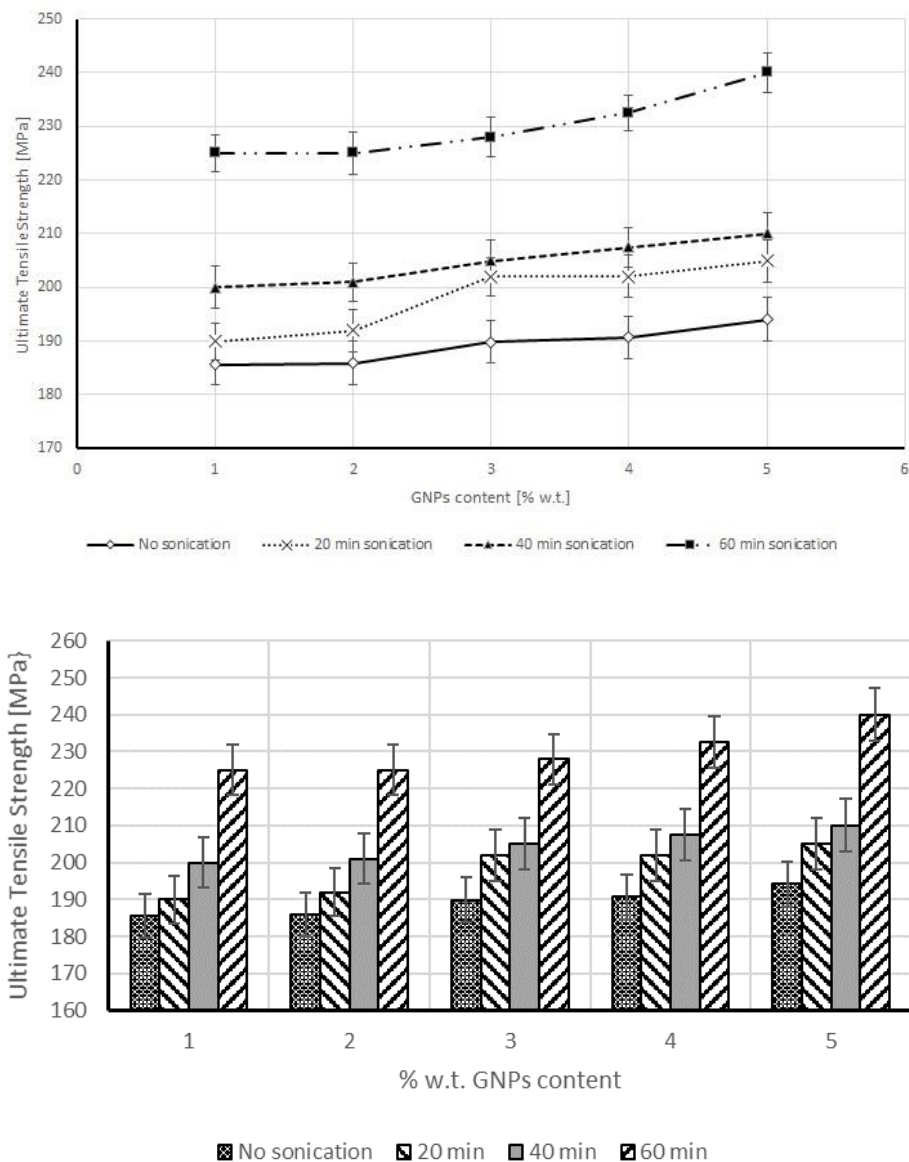


Figure 5.11. Ultimate Tensile Strength VS GNPs content for all different sonication times tested (Seretis et al. 2018).

The effect of the sonication time per GNPs content on the tensile performance of the composites is also summarized in Figure 5.12. For all GNPs contents UTS increases with sonication time increase. Curves for all GNPs contents run exactly in the same manner. While the sonication time increases the morphology of the GNPs is changing taking a progressively more wrinkled form. This leads to a consequent stronger graphene/epoxy matrix interface. Due to this strong interface the wrinkled graphene nanoplatelets may perform as spring elements on the in-plane level, increasing the tensile performance of the nanocomposites. Additionally, a graphene inter-layer frictional sliding can take place due to the Van der Waal's forces between the graphene layers that constitute a GNP, since Van der Waal's forces can lead to frictional move on the in-plane level (Lessel et al. 2013, Levitov 1989, Sheehan and Lieber 2017). Because of this sliding mechanism, a subsequent stress releasing mechanism is expected to take place on the GNPs boundaries, improving the stress distribution on any in-plane direction, including the tensile direction.

### **5.6.3. Effect on the flexural performance**

The morphological changes caused to the GNPs due to the sonication processes affect the flexural performance of the produced nanocomposites as well. The flexural strength of the nanocomposites increases with GNPs content increase up to 4% w.t., while higher GNPs percentage lead to a consequent performance drop, see Figure 5.13. This behavior, which can be observed for all different sonication times, is common on composites reinforced with nanofillers and is possibly associated to dispersion problems (Morange et al. 2015, Seretis et al. 2017). Aggregates, which perform as stress concentrators, are formed at high nanofiller contents due to the decreased dispersion degree of the nanocomposites (Morange et al. 2015, Seretis et al. 2017). As a result, the flexural performance of the composites decreases.

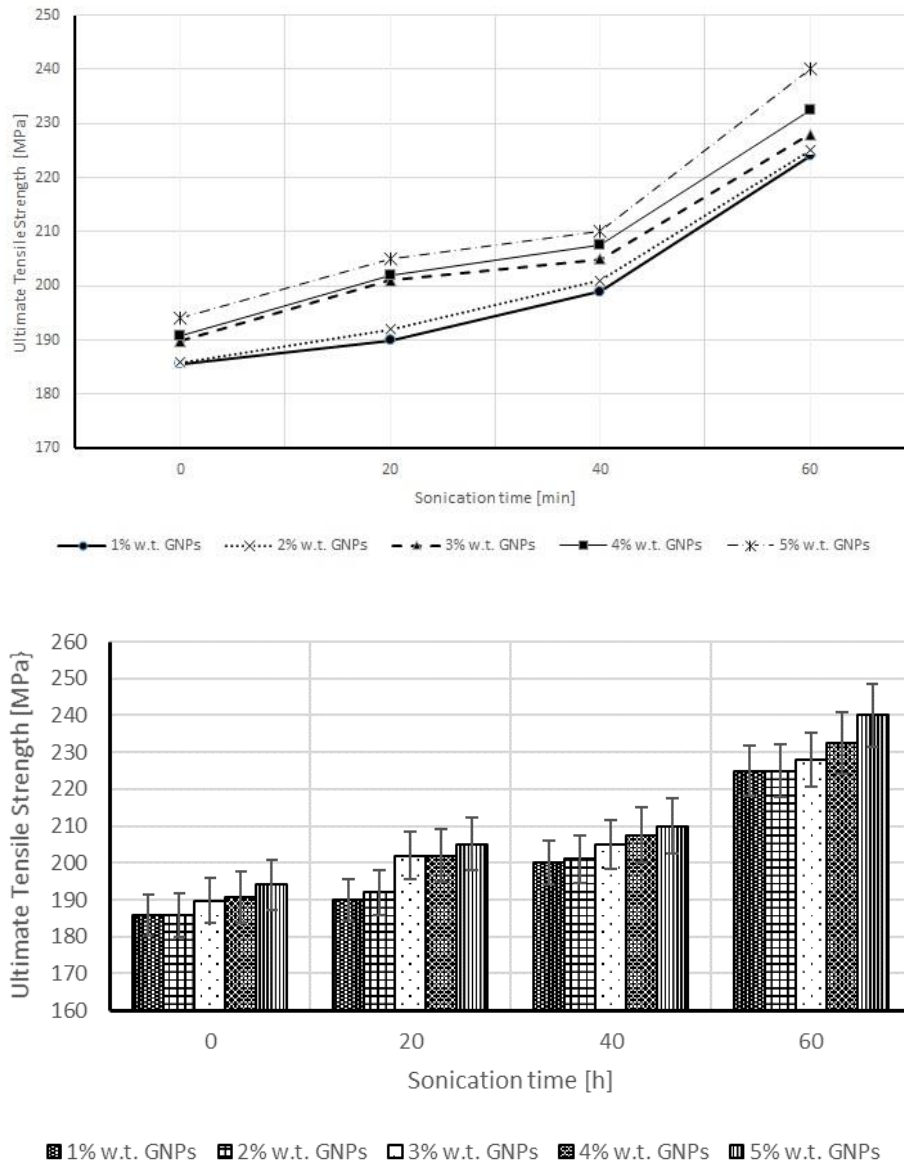


Figure 5.12. Ultimate Tensile Strength VS sonication time for all different GNPs contents tested (Seretis et al. 2018).

A sonication process changes the surface morphology of the GNPs from planar to wrinkled (Morange et al. 2015, Prolongo et al. 2014, Seretis et al. 2018). Consequently, when a vertical flexural load is applied, there are regions where stress accumulation is high, i.e. the edges of the wrinkled surface. The wrinkled surface of the GNPs has sharper edges while sonication time increases, see Figures 5.7, 5.8 and 5.10. Therefore, the above described stress accumulation on the surface edges of the wrinkled GNPs is getting greater values for progressively greater sonication times, leading to a subsequent progressive drop of the flexural performance, see Figure 5.14.



Especially for the sonication time of 60 min, the surface edges have the sharper form they can get, due to the fractures occurred on the surface of the GNPs, as presented in Figure 5.10.

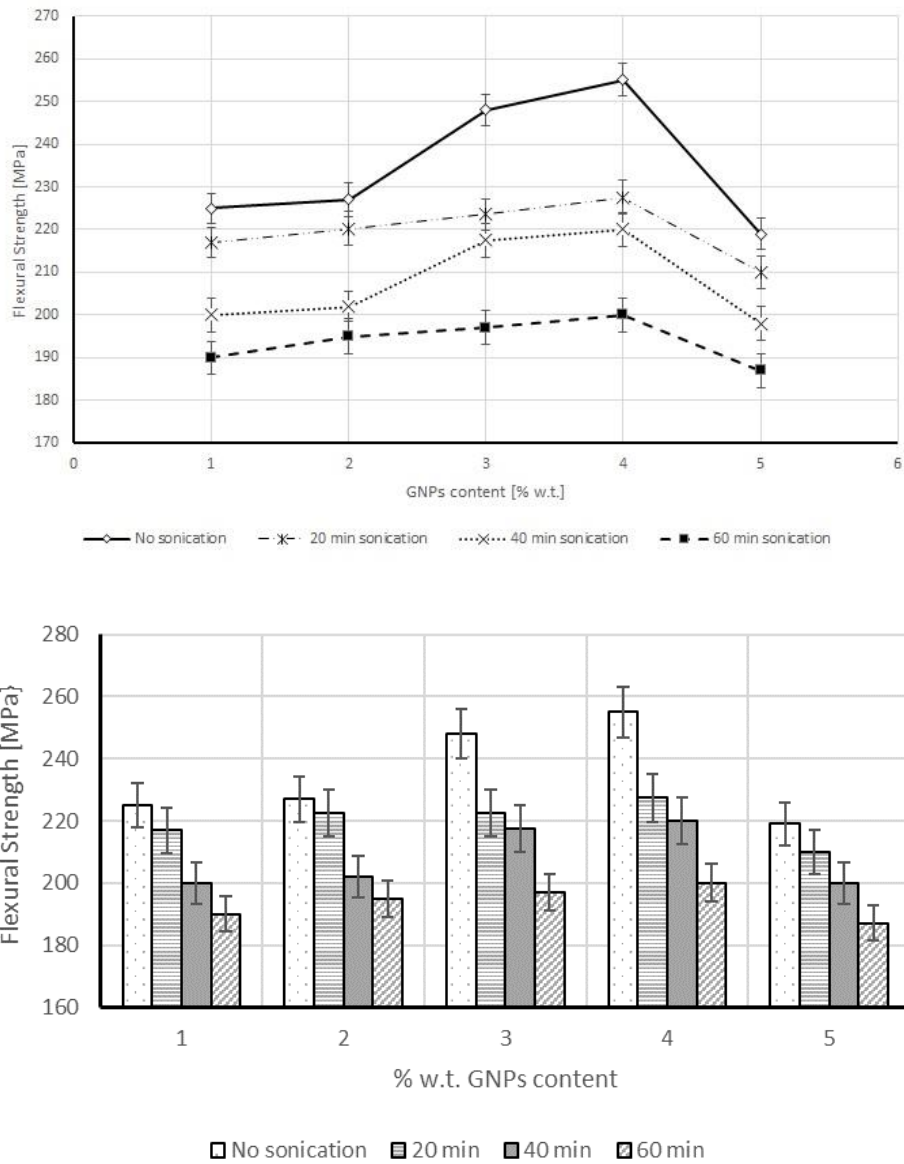


Figure 5.13. Flexural Strength VS GNPs content for all different sonication times tested (Seretis et al. 2018).

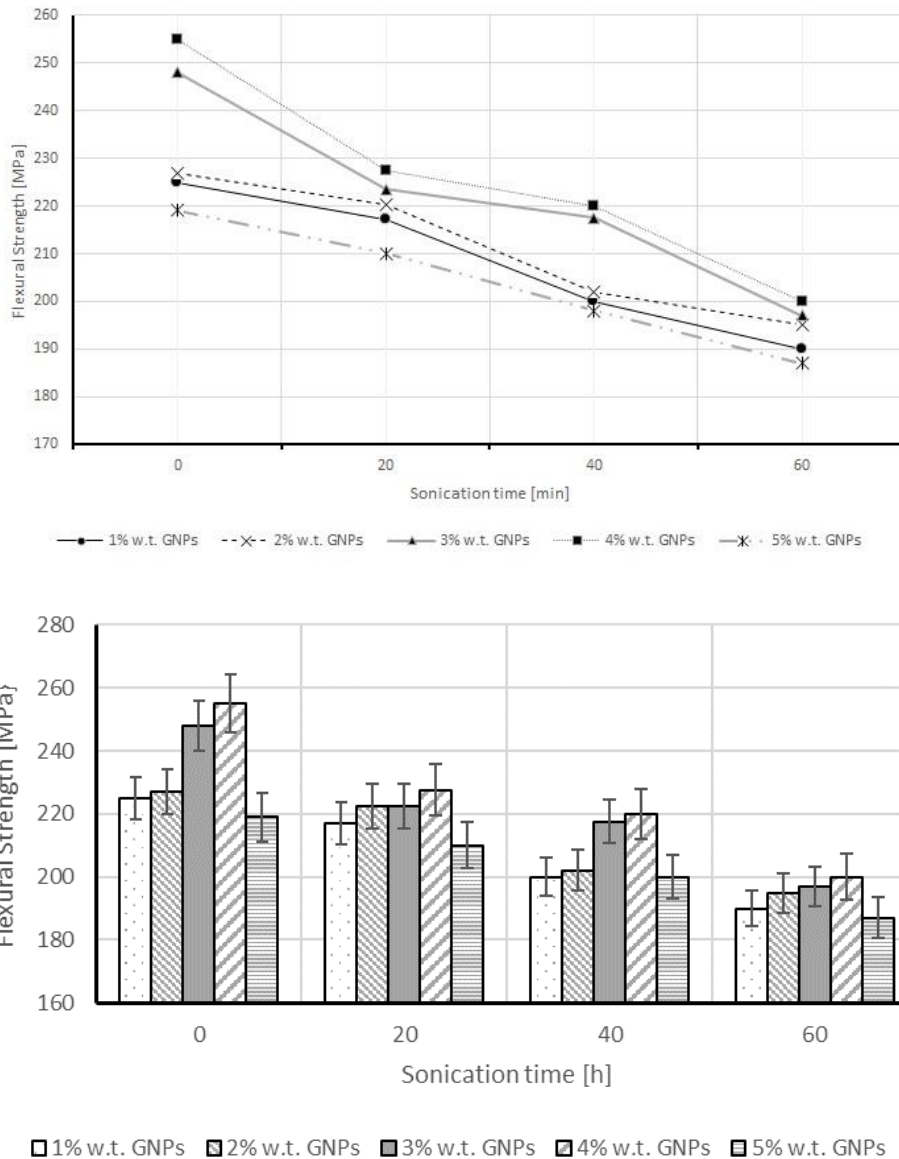


Figure 5.14. Ultimate Tensile Strength VS sonication time for all different GNPs contents tested (Seretis et al. 2018).

## 5.7. Conclusions

Graphene nanoplatelets (GNPs) reinforced glass fabric/epoxy nanocomposite laminates of different GNPs contents were produced using different sonication bath times for the nanofillers dispersion. The produced nanocomposites underwent three-point bending and tensile tests and examined using scanning electron (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Based on the experimental observations the following general conclusions may be drawn:

- (a). The sonication process was found to significantly affect the morphology of the graphene nanoplatelets. While the sonication time increases, the morphology of the GNPs is getting a progressively more wrinkled form. For 60 min sonication time the wrinkled form still exists, but the structure of the nanoparticles is presented non-continuous due to several fractures detected on the surface of the GNPs.
- (b). For nanocomposites with no sonication process applied, a GNPs content increase improves the tensile performance of the nanocomposites. However, the UTS increase is quite low.
- (c). While the sonication time increases, UTS shows the same increasing trend. However, the UTS increase values are getting greater for greater sonication times. Therefore, the maximum UTS increase can be observed for the maximum sonication time and GNPs content tested, i.e. 60 min sonication and 5% w.t. GNPs. The progressively more wrinkled form of the GNPs surface morphology, while the sonication time increases, leads to a consequent stronger graphene/epoxy matrix interface, which allow GNPs to perform as spring elements on the in-plane level, increasing in this manner the tensile performance of the nanocomposites.
- (d). For nanocomposites with no sonication process applied, by increasing GNPs content, the flexural strength is being initially increased and subsequently, after the GNPs content of 4% w.t., it considerably decreases.
- (e). While the sonication time increases, flexural strength shows a clear decreasing trend. This is due to the progressively sharper edges formed on the GNPs wrinkled surface for progressively greater sonication times.

## **5.8. References**

Bittmann, B., Hauptert, F. and Schlarb, A.K. (2009) 'Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin', *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol.16, pp.622-628.

- Chu, K., Li, W., Dong, H. (2012) 'Role of graphene waviness on the thermal conductivity of graphene composites', *Applied Physics A*, Vol.111, pp.221-225.
- Durge, R., Kshirsagar, R.V. and Tambe, P. (2014) 'Effect of sonication energy on the yield of graphene nanosheets by liquid-phase exfoliation of graphite', *Procedia Engineering*, Vol.97, pp.1457 – 1465.
- Lessel, M., Loskill, P., Hausen, F., Nand Gosvami, N., Bennewitz, R. and Jacobs, K. (2013) 'Impact of van derWaals Interactions on Single Asperity Friction', *Physical Review Letters*, Vol.111(035502), pp.1-5.
- Levitov, L.S. (1989) 'Van der Waals' Friction', *Europhysics Letters*, Vol.8(6), pp.499-504.
- Li, Y., Pan, D., Chen, S., Wang, Q., Pan, G., Wang, T. (2013) 'In situ polymerization and mechanical, thermal properties of polyurethane/graphene oxide/epoxy nanocomposites', *Materials and Design*, Vol.47, pp.850-856.
- Martin-Gallego, M., Bernal, M.M., Hernandez, M., Verdejo, R., Lopez-Manchado, M. (2013) 'Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites', *European Polymer Journal*, Vol.49, pp.1347-1353.
- McAllister, M.J., Li, J.-L., Adamson, D.H., Schniepp, H.C., Abdala, A.A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D.L., Car, R., Prud'homme, R.K., Aksay, I.A. (2007) 'Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite', *Chemistry of Materials*, Vol.19, pp.4396-4404.
- Montazeri, A. and Chitsazzadeh, M. (2014) 'Effect of sonication parameters on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites', *Materials and Design*, Vol.56, pp.500–508.
- Monti, M., Rallini, M., Puglia, D., Peponi, L., Torre, L., Kenny, J.M. (2013) 'Morphology and electrical properties of graphene–epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods', *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.46, pp.166-172.

- Moriche, R., Prolongo, S.G., Sánchez, M., Jiménez-Suárez, A., Sayagués, M.J. and Ureña, A. (2015) 'Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods', *Composites Part B: Engineering*, Vol.72, pp.199-205.
- Pinto, A.M., Cabral, J., Pacheco Tanaka, D.A., Mendes, A.M., Magalhaes, F.D. (2013) 'Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films', *Polymer International*, Vol.62(1), pp.33-40.
- Prolongo, S.G., Moriche, R., Jiménez-Suárez, A., Sánchez, M., Ureña, A. (2014) 'Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins', *European Polymer Journal*, Vol.61, pp.206-214.
- Raza, M.A., Westwood, A.V.K., Brown, A.P., Stirling, C. (2012) 'Texture, transport and mechanical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites produced by three roll mill', *Composites Science and Technology*, Vol.72, pp.467-475.
- Schniepp, H.C., Li, J.-L., McAllister, M.J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D.H., Prud'homme, R.K., Car, R., Saville, D.A., Aksay, I.A. (2006) 'Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide', *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.110(17), pp.8535-8539.
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolagos, D.E., Provatidis, C.G. (2017) 'On the graphene nanoplatelets reinforcement of hand lay-up glass fabric/epoxy laminated composites', *Composites Part B: Engineering*, Vol.118, pp.26-32. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.03.015
- Seretis, G.V., Theodorakopoulos, I.D., Manolagos, D.E., Provatidis, C.G. (2018) 'Effect of sonication on the mechanical response of graphene nanoplatelets/glass fabric/epoxy laminated nanocomposites', *Composites Part B: Engineering*, (ACCEPTED)
- Shahil, K.M.F. and Balandin, A. (2012) 'Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials', *Nano Letters*, Vol.12, pp.861-867.

- Sheehan, P.E. and Lieber, C.M. (2017) 'Friction between van der Waals solids during lattice directed sliding', *Nano Letters*, Vol.17(7), pp. 4116–4121.
- Starr, F., Schrøder, T.B., Glotzer, S.C. (2002) 'Molecular Dynamics Simulation of a Polymer Melt with a Nanoscopic Particle', *Macromolecules*, Vol.35, pp.4481-4492.
- Tang, L.-C., Wan, Y.-J., Yan, D., Pei, Y.-B., Zhao, L., Li, Y.-B., Wu, L.-B., Jiang, J.-X., Lai, G.-Q. (2013) 'The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites', *Carbon*, Vol.60, pp.16-27.
- Vaisman, L., Wanger, H.D., Marom, G. (2006) 'The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes', *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol.128–130, pp.37–46.
- Wan, Y.-J., Tang, L.-C., Gong, L.-X., Yan, D., Li, Y.-B., Wu, L.-B., Jiang, J.-X., Lai, G.-Q. (2014) 'Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties', *Carbon*, Vol.69, pp.467-480.
- Yu, H., Hermann, S., Schulz, S.E., Gessner, T., Dong, Z. and Li, W.J. (2012) 'Optimizing sonication parameters for dispersion of single-walled carbon nanotubes', *Chemical Physics*, Vol.408, pp.11-16.
- Zegeye, E., Ghamsari, A.K., Woldesenbet, E. (2014) 'Mechanical properties of graphene platelets reinforced syntactic foams', *Composites Part B: Engineering*, Vol.60, pp.268-273.

---

## Chapter 6. Summary of conclusions and future works

---

In this last Chapter of the Thesis, a summary of conclusions is presented at a higher level, concisely tailored for higher level discussion making. Conclusions and summaries, which are also mentioned in the introductory section of the Thesis, are extensively presented within each chapter in great details. Thus, the most important results and conclusions of the research work performed are presented herein in short. Together with the results and conclusions, suggestions for future research works are presented as well:

- Based on analytical research works on the Van der Waals forces between the graphene layers of multi-layer graphene nanoparticles, the introductory finite elements model showed that a frictional sliding may occur, under tensile loading, between the graphene layers of a GNP. Therefore, the stress accumulation on the boundaries of the GNP is much lower as compared to the respective one on the boundaries of a single layer graphene nanoparticle. Such numerical models based on experimental accurate measurement results taken using Raman spectroscopy, which can measure the real stresses on the surface of a nanoparticle, poses a lot of challenges for future research works.
- The mechanism considered using the introductory finite elements model has been proven correct within the analysis of the experimental work presented in Chapter 2. The tensile performance of the GNPs reinforced nanocomposites was found not only to be maintained in comparison with the non-reinforced composite material, but also to be enhanced in many cases. This is due the above-mentioned graphene layers sliding, which leads to graphene layers

dislocations within a GNP, after tensile loading. The experimental measuring of these dislocations for different tensile loads would be a quite challenging research work, which could lead to the formulation of analytical models.

- Regarding the curing and post-curing process analysis as per the mechanical properties of the produced composites and nanocomposites, the commonly used linear and quadratic-type regression models are of low accuracy. In order to achieve a more accurate prediction, the use of the Poisson regression model was introduced in this Thesis. In practice, the prediction accuracy of the specific model surpassed the  $R^2$  value of 97%.
- For composites without GNPs reinforcement curing, the significant curing parameters for both tensile and flexural strength are temperature and duration, at a 95% confidence level. For GNPs reinforced nanocomposites curing, the significant parameters for tensile strength are temperature and duration, at a 95% confidence level. However, as regards the flexural strength, the duration is a non-significant parameter, since it affects the flexural strength about 5.9%.
- Based on the experimental results, it could be concluded that short post-curing processes are beneficial for the mechanical performance (UTS and strain at break) of the final nanocomposite laminae. Additionally, post-curing seems to boost the thermal properties of nanocomposite laminae in all post-curing conditions.
- Finally, as regards the sonication bath processes, while the sonication time increases, UTS shows the same increasing trend. The progressively more wrinkled form of the GNPs surface morphology, while the sonication time increases, leads to a consequent stronger graphene/epoxy matrix interface, which allow GNPs to perform as spring elements on the in-plane level, increasing in this manner the tensile performance of the nanocomposites.





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΩΝ & ΑΥΤΟΜΑΤΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ

---

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΓΛΩΣΣΑ

---

## **Ενίσχυση ινωδών σύνθετων πολυστρωματικών κατασκευών με νανοδομές γραφενίου**

**Γεώργιος Β. Σερέτης**

Επιβλέπων: Καθηγητής Χριστόφορος Γ. Προβατίδης

Αθήνα, 2018



## Περιεχόμενα

<b>E.1. Σκοπός και αντικείμενο διατριβής</b> .....	3
<b>E.2. Επίδραση νανοδομών γραφενίου (GNPs) στις μηχανικές ιδιότητες ινωδών σύνθετων υλικών εποξειδικής μήτρας</b> .....	13
E.2.1. Υλικά .....	13
E.2.2. Διαδικασία παρασκευής των ενισχυμένων με GNPs νανοσύνθετων πολυστρωματικών υλικών .....	15
E.2.3. Πειραματικές διατάξεις και εξοπλισμός .....	19
E.2.4. Μέθοδος αξιολόγησης των περιοχών των διαγραμμάτων με αμετάβλητες τιμές (plateau).....	20
E.2.5. Αποτελέσματα και συζήτηση .....	21
E.2.5.1. Επίδραση του ποσοστού GNPs στα δοκίμια με ενίσχυση T2×2 υαλοϋφάσματος .....	22
E.2.5.2. Επίδραση του ποσοστού GNPs στα δοκίμια με ενίσχυση UD υαλοϋφάσματος .....	25
E.2.5.3. Μικροσκοπία .....	28
E.2.6. Συμπεράσματα .....	33
<b>E.3. Επίδραση στη διαδικασία curing</b> .....	36
E.3.1. Υλικά .....	37
E.3.2. Σχεδιασμός πειραμάτων Taguchi .....	38
E.3.3. Παρασκευή σύνθετων και νανοσύνθετων δοκιμίων .....	39
E.3.4. Διαδικασία curing.....	40
E.3.5. Πειραματικές διατάξεις και εξοπλισμός .....	41
E.3.6. Αποτελέσματα και συζήτηση .....	42
E.3.6.1. Σύνθετα πολυστρωματικά υλικά .....	42
E.3.6.2. Νανοσύνθετα πολυστρωματικά υλικά .....	48
E.3.7. Συμπεράσματα .....	53
<b>E.4. Επίδραση στη διαδικασία post-curing</b> .....	55
E.4.1. Υλικά .....	56
E.4.2. Διαδικασία παρασκευής των ενισχυμένων με GNPs νανοσύνθετων πολυστρωματικών υλικών .....	57
E.4.3. Διαδικασίες curing και post-curing .....	60

E.4.4.	Πειραματικές διατάξεις και εξοπλισμός .....	61
E.4.5.	Αποτελέσματα και συζήτηση .....	63
E.4.5.1.	Μονοστρωματικά νανοσύνθετα δοκίμια .....	64
E.4.5.2.	Πολυστρωματικά νανοσύνθετα δοκίμια .....	68
E.4.6.	Συμπεράσματα .....	70
<b>E.5.</b>	<b>Επίδραση της διαδικασίας sonication (λουτρό υπερήχων).....</b>	<b>72</b>
E.5.1.	Υλικά .....	73
E.5.2.	Λουτρό υπερήχων (Sonication) .....	73
E.5.3.	Παρασκευή των νανοσύνθετων δοκιμίων .....	74
E.5.4.	Πειραματικές διατάξεις και εξοπλισμός .....	74
E.5.5.	Αποτελέσματα και συζήτηση .....	75
E.5.5.1.	Επίδραση του χρόνου έκθεσης σε υπερήχους στις μηχανικές ιδιότητες 75	
E.5.5.2.	Μικροσκοπία .....	78
E.5.6.	Συμπεράσματα .....	83
<b>E.6.</b>	<b>Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα .....</b>	<b>84</b>
<b>E.7.</b>	<b>Αναφορές.....</b>	<b>86</b>

## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1. Τυπική κυψελοειδής δομή ατόμων άνθρακα στο γραφένιο. ....	3
Σχήμα 2. Τυπική μορφή nanoplatelet γραφενίου (GNP) (Seretis et al. 2017a). ....	4
Σχήμα 3. Γεωμετρίες στοιχειωδών μονάδων όγκου σε νανοσύνθετα υλικά με ενίσχυση μονοστρωματικού γραφενίου (επάνω) και GNPs (κάτω). ....	5
Σχήμα 4. Πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των νανοσύνθετων υλικών με ενίσχυση μονοστρωματικού γραφενίου (επάνω) και GNPs (κάτω). ....	5
Σχήμα 5. Εφελκυστικές μετατοπίσεις που επιβλήθηκαν και στα δύο μοντέλα. ....	6
Σχήμα 6. Διεπιφάνειες γραφενίου/εποξειδικής ρητίνης του μοντέλου μονοστρωματικού γραφενίου που ορίστηκαν ως συνδεδεμένες (bonded). ....	6
Σχήμα 7. Διεπιφάνειες γραφενίου/εποξειδικής ρητίνης του μοντέλου GNPs που ορίστηκαν ως συνδεδεμένες (bonded). ....	7
Σχήμα 8. Διεπιφάνειες γραφενίου/γραφενίου του μοντέλου GNPs για τις οποίες επιλέχθηκε δυνατότητα σχετικής κίνησης με την επίδραση τριβής. ....	8
Σχήμα 9. Αποτελέσματα του μοντέλου μονοστρωματικού γραφενίου σε καμπτική φόρτιση. ....	9
Σχήμα 10. Αποτελέσματα του μοντέλου GNPs σε καμπτική φόρτιση. ....	9
Σχήμα 11. Αποτελέσματα του μοντέλου μονοστρωματικού γραφενίου σε εφελκυστική φόρτιση. ....	9
Σχήμα 12. Αποτελέσματα του μοντέλου GNP σε εφελκυστική φόρτιση. ....	9
Σχήμα 13. Εστιασμένη απεικόνιση των αποτελεσμάτων στα όρια ενός GNP. ....	10
Σχήμα 14. Εστιασμένη απεικόνιση των αποτελεσμάτων στα όρια ενός μονοστρωματικού γραφενίου. ....	10
Σχήμα 15. Υαλοϋφασμα τύπου «E-glass» που χρησιμοποιήθηκε: UD σε γωνία τοποθέτησης 0° (a) και 90° (b) και T2×2 σε γωνία τοποθέτησης 0° (c), 45° (d) and -45° (e) (Seretis et al. 2017a). ....	14
Σχήμα 16. Σχηματική τρισδιάστατη απεικόνιση της μεθόδου "hand lay-up" που χρησιμοποιήθηκε. Στο σχήμα παρουσιάζεται ενδεικτικά η αλληλουχία στρώσεων των δοκιμών με υαλοϋφασμα UD (Seretis et al. 2017a). ....	16

Σχήμα 17. Επεξήγηση θεωρητικών ορίων tabs σε νανοσύνθετα πολυστρωματικά δοκίμια με ενίσχυση GNPs. Στην εικόνα παρουσιάζονται δοκίμια και των δύο τύπων: με UD υαλοϋφάσματα (επάνω) και με T2×2 υαλοϋφάσματα (κάτω) (Seretis et al. 2017a). .....	18
Σχήμα 18. Χαρακτηριστικά της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές κάμψης τριών σημείων.....	19
Σχήμα 19. Σχηματική απεικόνιση των αρπαγών χειροκίνητης σύσφιξης (σειράς 2716) που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές εφελκυσμού. ....	20
Σχήμα 20. Επίδοση των T2×2 νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων στις δοκιμές κάμψης τριών σημείων, για κάθε περιεκτικότητα GNPs (Seretis et al. 2017a). .....	22
Σχήμα 21. Αντοχή σε εφελκυσμό των T2×2 νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων, για κάθε περιεκτικότητα GNPs (Seretis et al. 2017a).....	24
Σχήμα 22. Επιμήκυνση εφελκυσμού των T2×2 νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων, για κάθε περιεκτικότητα GNPs (Seretis et al. 2017a).....	25
Σχήμα 23. Επίδοση των UD νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων στις δοκιμές κάμψης τριών σημείων, για κάθε περιεκτικότητα GNPs (Seretis et al. 2017a).....	26
Σχήμα 24. Αντοχή σε εφελκυσμό των UD νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων, για κάθε περιεκτικότητα GNPs (Seretis et al. 2017a).....	27
Σχήμα 25. Επιμήκυνση εφελκυσμού των UD νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων, για κάθε περιεκτικότητα GNPs (Seretis et al. 2017a).....	28
Σχήμα 26. Μονάδες και μικρά συσσωματώματα GNPs στη διαστρωματική περιοχή (inter-laminar region) νανοσύνθετου πολυστρωματικού δοκιμίου με ενίσχυση UD υαλοϋφάσματος (Seretis et al. 2017a). .....	29
Σχήμα 27. Περιοχή κάτω από το σημείο επιβολής καμπτικού φορτίου σε δοκίμιο περιεκτικότητας GNPs 25% (Seretis et al. 2017a). .....	30
Σχήμα 28. Περιοχή κάτω από το σημείο επιβολής καμπτικού φορτίου σε δοκίμιο περιεκτικότητας GNPs 10% (Seretis et al. 2017a). .....	31
Σχήμα 29. Περιοχή κάτω από το σημείο επιβολής καμπτικού φορτίου σε δοκίμιο περιεκτικότητας GNPs 1% (Seretis et al. 2017a). .....	31
Σχήμα 30. Επικόλληση GNPs στην εξωτερική επιφάνεια ινιδίων σε δοκίμιο με ποσοστό GNPs 25% (Seretis et al. 2017a). .....	32

Σχήμα 31. Επικόλληση GNPs στην εξωτερική επιφάνεια ινιδίων σε δοκίμιο με ποσοστό GNPs 10% (Seretis et al. 2017a). .....	33
Σχήμα 32. Υαλοϋφασμα απλής πλέξης 1:1 και τύπου «E-glass» που χρησιμοποιήθηκε, με σημειωμένες της δύο κατευθύνσεις ινών (στημόνι και υφάδι) (Seretis et al. 2018a). .....	38
Σχήμα 33. Κύκλος curing που εφαρμόστηκε και παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στο σχεδιασμό πειραμάτων Taguchi (Seretis et al. 2018a).....	40
Σχήμα 34. Διαγράμματα κύριων επιδράσεων (main effect plots) που αφορούν στην εφελκυστική επίδοση των σύνθετων πολυστρωματικών υλικών (Seretis et al. 2018a). .....	43
Σχήμα 35. Διαγράμματα κύριων επιδράσεων (main effect plots) που αφορούν στην καμπτική επίδοση των σύνθετων πολυστρωματικών υλικών (Seretis et al. 2018a)..	43
Σχήμα 36. Πειραματικές και υπολογισθείσες από το μοντέλο «full quadratic» τιμές εφελκυστικής επίδοσης των σύνθετων υλικών (Seretis et al. 2018a). .....	45
Σχήμα 37. Πειραματικές και υπολογισθείσες από το μοντέλο «full quadratic» τιμές καμπτικής επίδοσης των σύνθετων υλικών (Seretis et al. 2018a).....	45
Σχήμα 38. Πειραματικές και υπολογισθείσες από το μοντέλο «Poisson regression» τιμές εφελκυστικής επίδοσης των σύνθετων υλικών (Seretis et al. 2018a). .....	47
Σχήμα 39. Πειραματικές και υπολογισθείσες από το μοντέλο «Poisson regression» τιμές καμπτικής επίδοσης των σύνθετων υλικών (Seretis et al. 2018a).....	48
Σχήμα 40. Διαγράμματα κύριων επιδράσεων (main effect plots) που αφορούν στην εφελκυστική επίδοση των νανοσύνθετων πολυστρωματικών υλικών. ....	49
Σχήμα 41. Διαγράμματα κύριων επιδράσεων (main effect plots) που αφορούν στην καμπτική επίδοση των νανοσύνθετων πολυστρωματικών υλικών. ....	49
Σχήμα 42. Πειραματικές και υπολογισθείσες από το προσαρμοσμένο μοντέλο «Full quadratic» τιμές εφελκυστικής επίδοσης των νανοσύνθετων υλικών. ....	52
Σχήμα 43. Πειραματικές και υπολογισθείσες από το μοντέλο «Poisson regression» τιμές καμπτικής επίδοσης των νανοσύνθετων υλικών. ....	53
Σχήμα 44. Μικροδομή νανοσύνθετου πολυστρωματικού δοκιμίου περιεκτικότητας σε GNPs 2% κατά βάρος σε τμήμα της διαστρωματικής περιοχής.....	58

Σχήμα 45. Επιμήκης άποψη των ινιδίων σε μονοστρωματικό νανοσύνθετο δοκίμιο περιεκτικότητας σε GNPs 2% κατά βάρος.....	59
Σχήμα 46. Αντοχή σε εφελκυσμό (UTS) μονοστρωματικών νανοσύνθετων δοκιμίων για διάφορες θερμοκρασίες post-curing (Seretis et al. 2017c). ....	64
Σχήμα 47. Αντοχή σε εφελκυσμό (UTS) μονοστρωματικών νανοσύνθετων δοκιμίων για διάφορους χρόνους post-curing (Seretis et al. 2017b). ....	65
Σχήμα 48. Παραμόρφωση εφελκυσμού (strain at break) μονοστρωματικών νανοσύνθετων δοκιμίων για διάφορους χρόνους post-curing (Seretis et al. 2017c). ....	65
Σχήμα 49. Αντοχή σε κάμψη (flexural strength) πολυστρωματικών νανοσύνθετων δοκιμίων για διάφορους χρόνους post-curing (Seretis et al. 2017b). ....	66
Σχήμα 50.Θερμοβαρυμετρικό γράφημα TGA που παρουσιάζει τη θερμική υποβάθμιση νανοσύνθετου μονοστρωματικού υλικού με 2% κ.β. GNPs, σε εύρος θερμοκρασιών από 50°C έως 800°C, για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους post-curing (Seretis et al. 2017c). ....	67
Σχήμα 51. Θερμοβαρυμετρικό γράφημα TGA που παρουσιάζει τη θερμική υποβάθμιση νανοσύνθετου πολυστρωματικού υλικού με 2% κ.β. GNPs, σε εύρος θερμοκρασιών από 50°C έως 800°C, για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους post-curing (Seretis et al. 2017c). ....	69
Σχήμα 52. Αντοχή σε εφελκυσμό για όλες τις περιεκτικότητες GNPs αυξανόμενου του χρόνου sonication. ....	75
Σχήμα 53. Αντοχή σε εφελκυσμό για όλους τους χρόνους sonication αυξανόμενου του ποσοστού GNPs.....	76
Σχήμα 54. Αντοχή σε κάμψη για όλες τις περιεκτικότητες GNPs αυξανόμενου του χρόνου sonication. ....	77
Σχήμα 55. Αντοχή σε κάμψη για όλους τους χρόνους sonication αυξανόμενου του ποσοστού GNPs. ....	77
Σχήμα 56. GNP μέσα σε εποξειδική μήτρα μετά από χρόνο sonication 20 min.....	79
Σχήμα 57. GNP μέσα σε εποξειδική μήτρα μετά από χρόνο sonication 40 min.....	79
Σχήμα 58. GNP μέσα σε εποξειδική μήτρα μετά από χρόνο sonication 40 min.....	80
Σχήμα 59. GNP μέσα σε εποξειδική μήτρα μετά από χρόνο sonication 60 min.....	80



Σχήμα 60. GNP με χρόνο sonication 20 min μέσα στην εποξειδική μήτρα και κατανομή ύψους στην επιφάνειά του. ....	81
Σχήμα 61. GNP με χρόνο sonication 20 min μέσα στην εποξειδική μήτρα και κατανομή ύψους σε τμήμα της επιφάνειάς του. ....	81
Σχήμα 62. GNP με χρόνο sonication 20 min μέσα στην εποξειδική μήτρα και κατανομή ύψους σε τμήμα της επιφάνειάς του. ....	81
Σχήμα 63. GNP με χρόνο sonication 40 min μέσα στην εποξειδική μήτρα και κατανομή ύψους στην επιφάνειά του. ....	82
Σχήμα 64. GNP με χρόνο sonication 40 min μέσα στην εποξειδική μήτρα και κατανομή ύψους σε τμήμα της επιφάνειάς του. ....	82
Σχήμα 65. GNP με χρόνο sonication 40 min μέσα στην εποξειδική μήτρα και κατανομή ύψους σε τμήμα της επιφάνειάς του. ....	82

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των υαλοϋφασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν (Seretis et al. 2017a).....	14
Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά υαλοϋφάσματος απλής πλέξης 1:1 και τύπου "E-glass" που χρησιμοποιήθηκε (Seretis et al. 2018a).....	38
Πίνακας 3. Παράμετροι και επίπεδα του σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi. ....	41
Πίνακας 4. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) για τις εφελκυστικές δοκιμές, χωρίς αλληλεπίδραση και σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% (Seretis et al. 2018a). ....	44
Πίνακας 5. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) για τις καμπτικές δοκιμές, χωρίς αλληλεπίδραση και σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% (Seretis et al. 2018a). ....	44
Πίνακας 6. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) για τις εφελκυστικές δοκιμές, χωρίς αλληλεπίδραση και σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. ....	50
Πίνακας 7. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) για τις καμπτικές δοκιμές, χωρίς αλληλεπίδραση και σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. ....	50
Πίνακας 6. Χαρακτηριστικά του υαλοϋφάσματος που χρησιμοποιήθηκε. ....	56
Πίνακας 9. Συνθήκες post-curing που εξετάστηκαν για τα μονοστρωματικά και τα πολυστρωματικά νανოსύνθετα δοκίμια (Seretis et al. 2017c). ....	62

---

# Σύνοψη Διατριβής

## Περίληψη

Τα ινώδη σύνθετα υλικά διανύουν μία μακρόχρονη ιστορία σε ό,τι αφορά στην έρευνα και στη χρήση τους, κυρίως εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων τους. Οι ρίζες τους εντοπίζονται στους αρχαίους ακόμα χρόνους, όπου έβρισκαν εφαρμογές τόσο στατικές (χρήση σύνθετων υλικών ως οικοδομικά υλικά), όσο και δυναμικές (χρήση ινωδών σύνθετων πολυστρωματικών υλικών σε θωρακίσεις, με διασημότερο εκπρόσωπο το «λινοθώρακα» του Μεγάλου Αλεξάνδρου). Στο σύγχρονο κόσμο, τα ινώδη σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται σε αναρίθμητες εφαρμογές της καθημερινής ζωής και της βιομηχανίας κάθε τύπου. Ωστόσο, τα «συμβατικά» σύνθετα υλικά αυτού του τύπου, οι ενισχυμένες δηλαδή μήτρες με ίνες ή υφάσματα, έχουν σχεδόν εξαντλήσει τις δυνατότητες βελτίωσης των ιδιοτήτων τους, οδηγώντας έτσι ερευνητές και βιομηχανία να αναζητήσουν διαφορετικούς τρόπους ενίσχυσής των. Έτσι, τα τελευταία χρόνια, η έρευνα έχει στραφεί στην ενίσχυση των εν λόγω σύνθετων υλικών με ποικίλες μικροδομές και νανοδομές. Η διπλή αυτή ενίσχυση της μήτρας, του υλικού δηλαδή στο οποίο ενσωματώνονται οι δύο προαναφερθέντες τύποι ενίσχυσης, έχει οδηγήσει σε υλικά με εντυπωσιακούς συνδυασμούς ιδιοτήτων (μηχανικών, θερμικών, ηλεκτρικών, κ.ά.). Ένα από τα πολυτιμότερα υλικά για τέτοιου είδους χρήσεις έχει αποδειχθεί το γραφένιο, αφού οι ιδιότητες που προσδίδει στα σύνθετα υλικά δεν μπορούν να συγκριθούν με κανενός από τους «ανταγωνιστές» του. Για το λόγο αυτό, ένα σημαντικό κομμάτι της έρευνας έχει αφιερωθεί στη δημιουργία νέων δομών γραφενίου, οι οποίες θα μπορούσαν να προσφέρουν ακόμα καλύτερες ιδιότητες. Η πιο νέα μορφή γραφενίου που έχει δημιουργηθεί είναι τα nanoplatelets γραφενίου, που αποτελούνται από πολλαπλές στρώσεις μονοστρωματικού γραφίτη (single layer graphene), ίδιου περίπου μήκους και πλάτους, οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς Van der Waals. Λόγω της πολύ «νεαρής» ηλικίας τους, οι νανοδομές αυτές δεν έχουν προλάβει να χρησιμοποιηθεί ευρέως για ερευνητικούς σκοπούς. Η παρούσα διατριβή εξετάζει τη δυνατότητα χρήσης των συγκεκριμένων νανοδομών γραφενίου για ενίσχυση ινωδών σύνθετων πολυστρωματικών υλικών εποξειδικής μήτρας.

---

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με θέμα «Ενίσχυση ινωδών σύνθετων πολυστρωματικών κατασκευών με νανοδομές γραφενίου» παρουσιάζεται αρχικά σε συνεπτυγμένη μορφή στην Ελληνική γλώσσα και εν συνεχεία παρατίθεται το κυρίως σώμα της διατριβής στην Αγγλική γλώσσα, καθώς αυτή αποτελεί την κύρια γλώσσα συγγραφής. Η επιλογή της συγγραφής της διατριβής στην Αγγλική γλώσσα έχει διττό στόχο. Πρωτίστως, η απόδοση καίριων όρων της διεθνούς ορολογίας για το εν λόγω

επιστημονικό πεδίο στην Ελληνική γλώσσα είναι σε αρκετές περιπτώσεις προβληματική ή και αδύνατη. Προκειμένου, λοιπόν, να διατηρηθεί η πιστότητα της διεθνούς ορολογίας, ήταν απαραίτητη η συγγραφή της διατριβής στην Αγγλική γλώσσα. Επίσης, δεδομένου ότι όλα τα έγκριτα διεθνή επιστημονικά περιοδικά και συνέδρια έχουν ως μόνη επίσημη γλώσσα την Αγγλική, είναι προφανές ότι η διεθνής επιστημονική κοινότητα είναι εξοικειωμένη με τη χρήση της Αγγλικής γλώσσας και ορολογίας. Ως εκ τούτου, ο δεύτερος στόχος της ανωτέρω επιλογής είναι η διευκόλυνση της πρόσβασης στη διατριβή από τη διεθνή επιστημονική κοινότητα.

Λόγω της προβληματικής απόδοσης διεθνών όρων του συγκεκριμένου επιστημονικού πεδίου στην Ελληνική γλώσσα, είναι απαραίτητη η επεξήγηση του όρου «νανοδομές γραφενίου» που χρησιμοποιείται στον τίτλο της διατριβής. Πρόκειται για απόδοση του αγγλικού όρου «graphene nanoplatelets», που χρησιμοποιείται για να υποδείξει πολλαπλές στρώσεις μονοστρωματικού γραφίτη (single layer graphene), ίδιου περίπου μήκους και πλάτους, οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς Van der Waals.

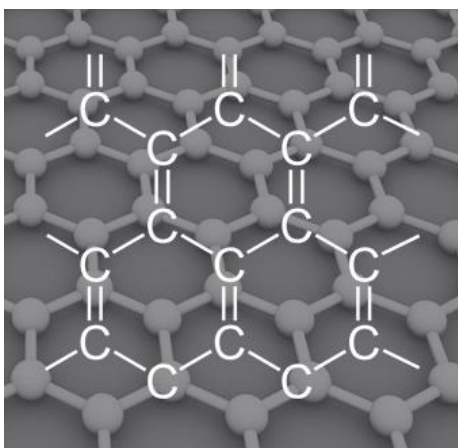
Η ερευνητική εργασία που παρουσιάζεται στην παρούσα διδακτορική διατριβή έχει αποτυπωθεί μέσω δημοσιεύσεων σε έγκριτα διεθνή επιστημονικά περιοδικά (Seretis et al. 2017a) και παγκόσμια συνέδρια (Seretis et al. 2016, Seretis et al. 2017b). Περιλαμβάνει επίσης εργασίες, οι οποίες έχουν υποβληθεί για δημοσίευση σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά του χώρου (Seretis et al. 2017c, Seretis et al. 2017d, Seretis et al. 2018a, Seretis et al. 2018b).

Στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού ακολουθεί συνοπτική παρουσίαση όλων των κεφαλαίων του κυρίως σώματος της διατριβής στην Ελληνική γλώσσα. Έτσι, ο αναγνώστης θα αποκτήσει μια αρχική συνολική εικόνα των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, των μεθόδων παραγωγής, ελέγχου και αξιολόγησης των νανοσύνθετων υλικών, των υπολογιστικών μεθόδων (αναλυτικές, στατιστικές, κ.ά.), καθώς και των σημαντικότερων αποτελεσμάτων. Όλα τα παραπάνω παρουσιάζονται αναλυτικά στο κυρίως σώμα της διατριβής.

## Ε.1. Σκοπός και αντικείμενο διατριβής

Ο σκοπός και το αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της δυνατότητας ενίσχυσης ινωδών σύνθετων πολυστρωματικών υλικών εποξειδικής μήτρας με νανοδομές γραφενίου τύπου nanorplatelets.

Τα nanorplatelets γραφενίου (GNPs) αποτελούν την πιο σύγχρονη μορφή γραφενικών νανοδομών. Πρόκειται για τέλειες δισδιάστατες δομές ατόμων άνθρακα σε σχηματισμό κυψελοειδούς δομής με εξαιρετικές ιδιότητες (Part and Ruoff 2009, Shahil and Balandin 2012). Μία τυπική κυψελοειδής δομή τέτοιου τύπου φαίνεται στο Σχήμα 1. Τα GNPs αποτελούνται από αρκετές στρώσεις μονοστρωματικών νανοκρυστάλλων γραφίτη, οι οποίοι είναι ήδη ευρύτατα διαδεδομένοι ως εξαιρετικά υλικά για ενίσχυση ιδιοτήτων και αγωγιμότητας, συνδεδεμένων μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς Van der Waals (Seretis et al. 2017a, Part and Ruoff 2009, Shahil and Balandin 2012). Τυπική διάταξη δισδιάστατων νανοκρυστάλλων γραφίτη σε ένα GNP παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.



Σχήμα 1. Τυπική κυψελοειδής δομή ατόμων άνθρακα στο γραφένιο.

Λόγω της πολύ «νεαρής» τους ηλικίας, οι βιβλιογραφικές αναφορές για ερευνητικές χρήσεις των GNPs σε ενίσχυση σύνθετων υλικών είναι προς το παρόν αρκετά περιορισμένες. Χρόνο με το χρόνο, όμως, ο αριθμός των αναφορών αυτών

αυξάνει ταχύτητα. Τον κυριότερο λόγο αυτής της αύξησης αποτελεί η ίδια η δομή των GNPs.



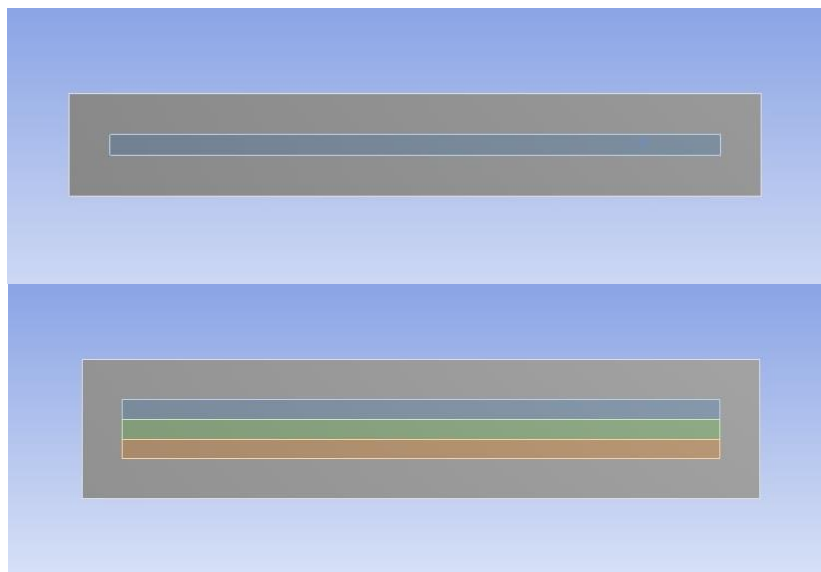
Σχήμα 2. Τυπική μορφή nanoribbon γραφενίου (GNP) (Seretis et al. 2017a).

Το κυριότερο μειονέκτημα των ενισχυμένων με μονοστρωματικές νανοδομές γραφενίου σύνθετων υλικών, τα οποία παρουσιάζουν εντυπωσιακή αύξηση των καμπτικών τους ιδιοτήτων, είναι η ταυτόχρονη υποβάθμιση των εφελκυστικών ιδιοτήτων τους. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μεγάλη διαφορά ακαμψίας μεταξύ γραφενίου και πολυμερικής μήτρας. Χωρίς να χάνουν τις εξαιρετικές ιδιότητες του μονοστρωματικού γραφενίου, αφού αποτελούνται από στρώσεις γραφενικών επιπέδων, τα GNPs, λόγω των ασθενών δεσμών Van der Waals που συγκρατούν τις στρώσεις, προσφέρουν τη δυνατότητα σχετικής ολίσθησης των στρώσεων. Έτσι, λειτουργώντας σαν να έχουν μία σταθερά ελατηρίου στο επίπεδο (in-plane), μειώνουν τη συνολική ακαμψία της νανοδομής επιτρέποντας με τον τρόπο αυτό τη διατήρηση ή και αύξηση των εφελκυστικών επιδόσεων του νανοσύνθετου υλικού (Seretis et al. 2017a).

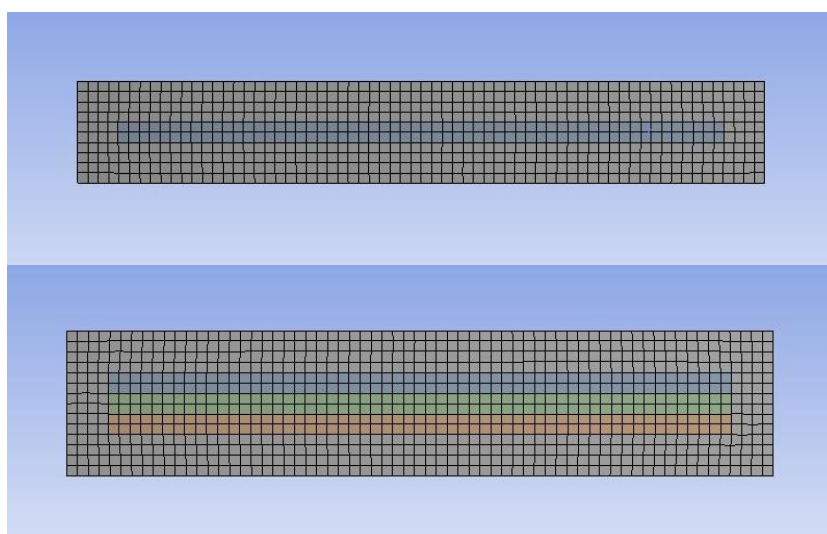
Προκειμένου να γίνει σαφής ο ανωτέρω μηχανισμός και να εξηγηθούν οι διαφορές μεταξύ μονοστρωματικού γραφενίου και GNPs όταν αυτά είναι ενσωματωμένα σε εποξειδική μήτρα, παρουσιάζεται η ανάλυση μίας στοιχειώδους μονάδας όγκου (unit cell) ενός νανοσύνθετου υλικού από κάθε περίπτωση με χρήση του λογισμικού πακέτου πεπερασμένων στοιχείων ANSYS Workbench 17.0. Από την

ανάλυση που ακολουθεί αποσαφηνίζεται ο λόγος υπεροχής των GNPs έναντι του μονοστρωματικού γραφενίου.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται οι γεωμετρίες που σχεδιάστηκαν για κάθε περίπτωση. Το πάχος και το υλικό ήταν κοινό και για τις δύο μήτρες. Το πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.

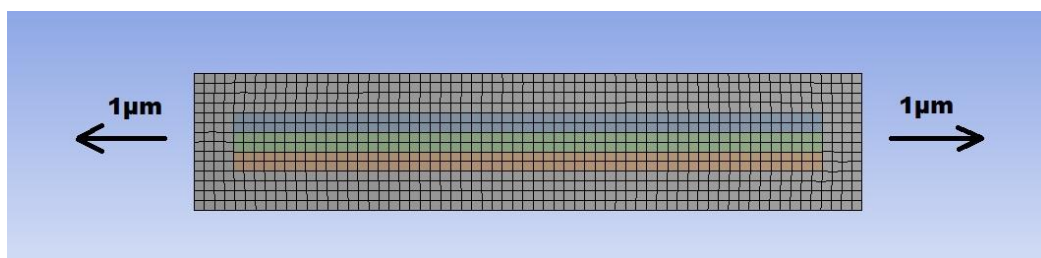


Σχήμα 3. Γεωμετρίες στοιχειωδών μονάδων όγκου σε νανοσύνθετα υλικά με ενίσχυση μονοστρωματικού γραφενίου (επάνω) και GNPs (κάτω).



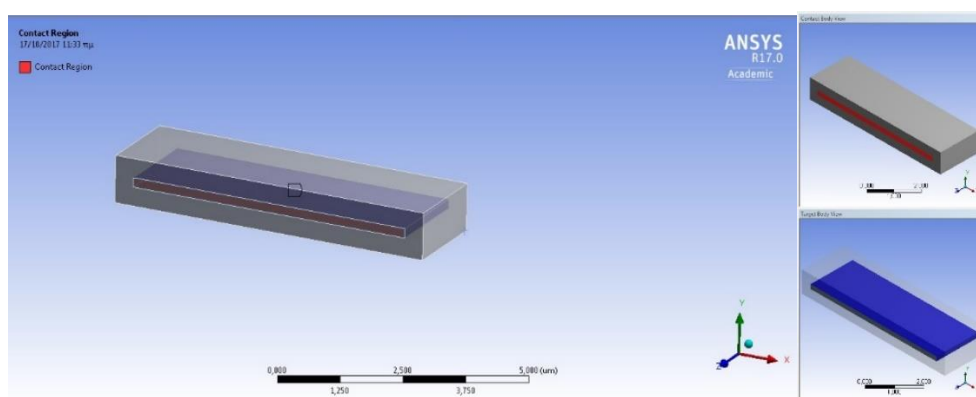
Σχήμα 4. Πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των νανοσύνθετων υλικών με ενίσχυση μονοστρωματικού γραφενίου (επάνω) και GNPs (κάτω).

Και τα δύο μοντέλα αναλύθηκαν σε στατική εφελκυστική καταπόνηση, εφαρμόζοντας την ίδια εφελκυστική μετατόπιση 1  $\mu\text{m}$  σε κάθε πλευρά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5, και καμπτική καταπόνηση, εφαρμόζοντας δύο αντίρροπες ροπές 5  $\mu\text{N} \times \mu\text{m}$  στις ίδιες πλευρές.



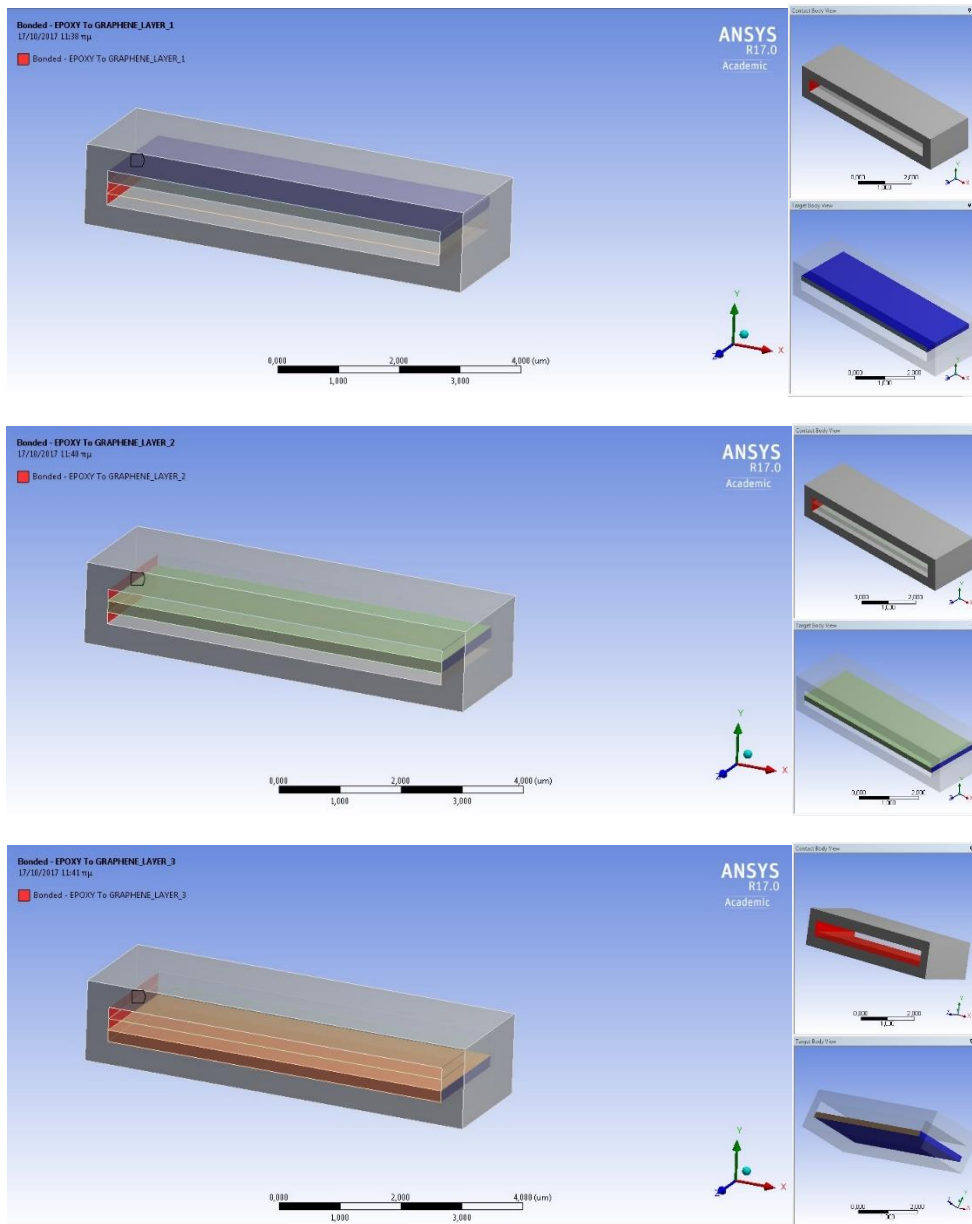
Σχήμα 5. Εφελκυστικές μετατοπίσεις που επιβλήθηκαν και στα δύο μοντέλα.

Οι διεπιφάνειες γραφενίου/εποξειδικής ρητίνης του μοντέλου μονοστρωματικού γραφενίου, βλ. Σχήμα 6, ορίστηκαν ως συνδεδεμένες (bonded). Στο μοντέλο του τριών στρώσεων/επιπέδων GNP όλες οι διεπιφάνειες γραφενίου/εποξειδικής μήτρας ορίστηκαν, επίσης, ως συνδεδεμένες (bonded), ενώ για τις διεπιφάνειες γραφενίου/γραφενίου επιλέχθηκε δυνατότητα σχετικής κίνησης με την επίδραση τριβής, βλ. Σχήματα 7 και 8, αντίστοιχα.



Σχήμα 6. Διεπιφάνειες γραφενίου/εποξειδικής ρητίνης του μοντέλου μονοστρωματικού γραφενίου που ορίστηκαν ως συνδεδεμένες (bonded).

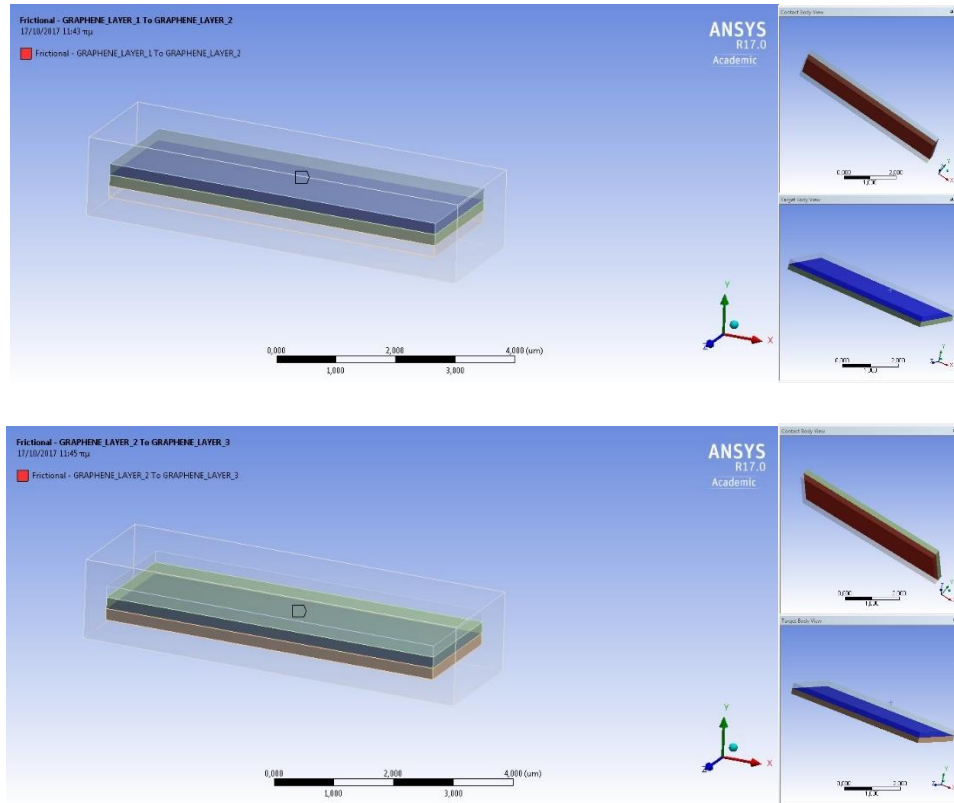




Σχήμα 7. Διεπιφάνειες γραφενίου/εποξειδικής ρητίνης του μοντέλου GNPs που ορίστηκαν ως συνδεδεμένες (*banded*).

Η παραπάνω επιλογή της σχετικής κίνησης υπό την επίδραση τριβών των φύλλων γραφενίου που αποτελούν ένα GNP έγινε βάσει τόσο παλαιότερων, όσο και νέων επιστημονικών δημοσιεύσεων που υποδεικνύουν κίνηση με τριβές όταν η συγκράτηση πραγματοποιείται με δεσμούς Van der Waals (Sheehan and Lieber 2017, Lessel et al. 2013, Leviton 1989). Τέλος, στις επιφάνειες του Σχήματος 7 επιτράπηκε η κίνηση μόνο στο επίπεδο XZ (in-plane), αφού, με την ταυτόχρονη υποστήριξη της μήτρας, οι δυνάμεις τριβής που λόγω των δεσμών Van der Waals παρουσιάζονται

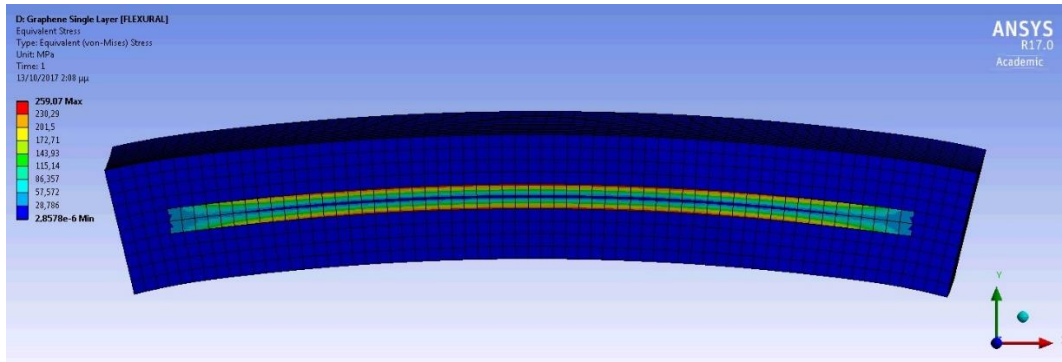
κατά την απομάκρυνση των φύλλων γραφενίου ενός GNP (Leviton 1989, Lessel et al. 2013) δεν είναι εφικτό να υπερνικηθούν.



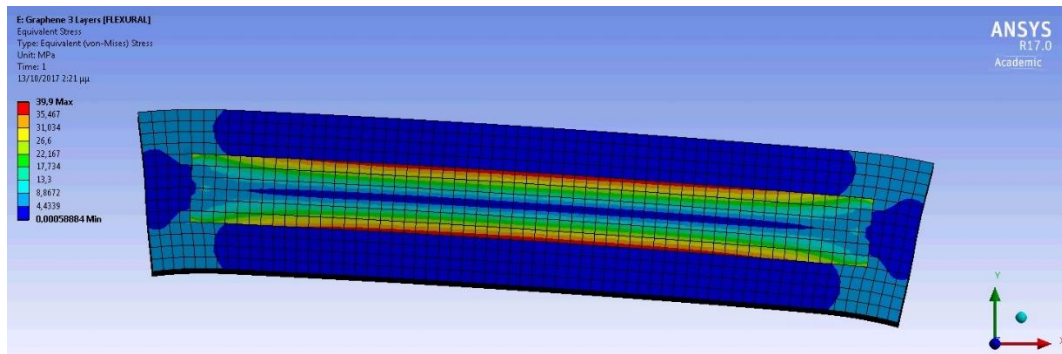
Σχήμα 8. Διεπιφάνειες γραφενίου/γραφενίου του μοντέλου GNPs για τις οποίες επιλέχθηκε δυνατότητα σχετικής κίνησης με την επίδραση τριβής.

Όσον αφορά στα ληφθέντα αποτελέσματα από τις κάμψεις, βλ. Σχήματα 9 και 10, είναι εμφανές ότι τα GNPs παρέχουν καλύτερη υποστήριξη στη μήτρα, αφού οι μέγιστες τάσεις που αναπτύσσονται στον ίδιο χρόνο και με την ίδια φόρτιση (39.9 MPa) κατά την κάμψη είναι σημαντικά μικρότερες σε σύγκριση με αυτές που προέκυψαν από το μοντέλο μονοστρωματικού γραφενίου (259.07 MPa).

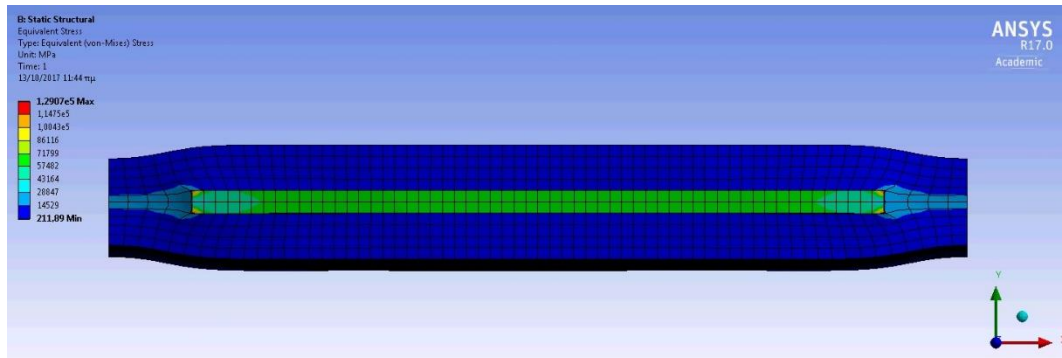
Στα αποτελέσματα των δύο μοντέλων έναντι εφελκυστικής φόρτισης, βλ. Σχήματα 11 και 12, εύκολα μπορεί να διαπιστωθεί και πάλι η διαφορά μεταξύ των αναπτυσσόμενων τάσεων, οι οποίες στην περίπτωση του μονοστρωματικού γραφενίου είναι αισθητά μεγαλύτερες.



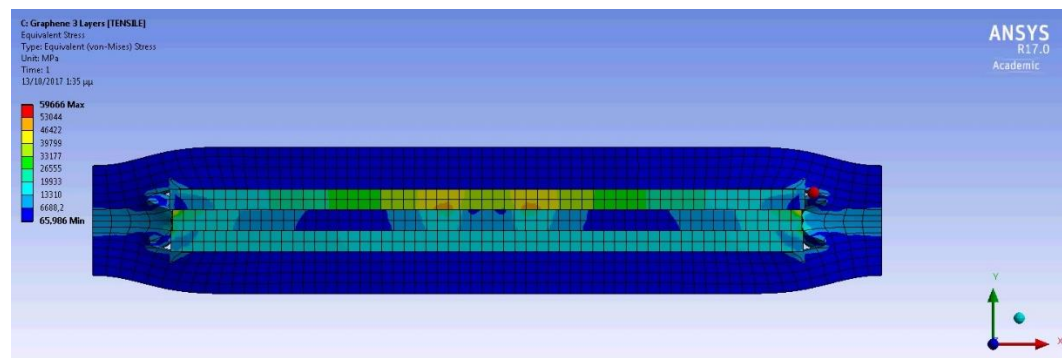
Σχήμα 9. Αποτελέσματα του μοντέλου μονοστρωματικού γραφενίου σε καμπτική φόρτιση.



Σχήμα 10. Αποτελέσματα του μοντέλου GNPs σε καμπτική φόρτιση.

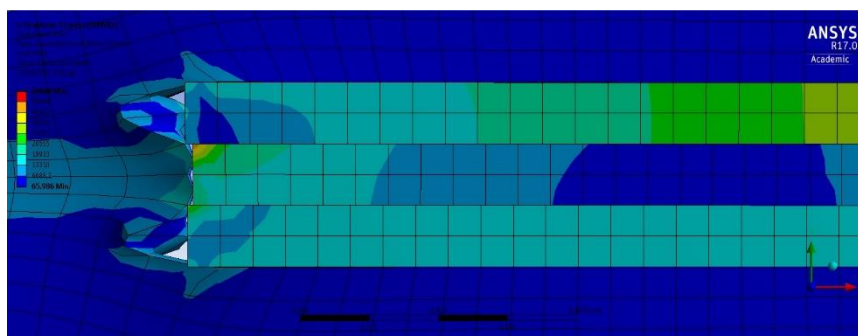


Σχήμα 11. Αποτελέσματα του μοντέλου μονοστρωματικού γραφενίου σε εφελκυστική φόρτιση.

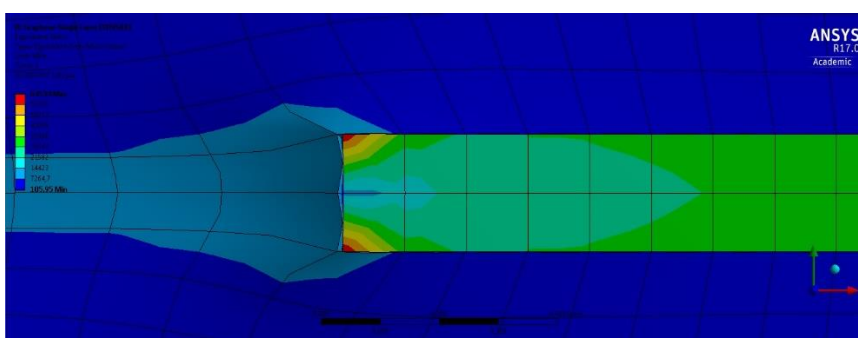


Σχήμα 12. Αποτελέσματα του μοντέλου GNP σε εφελκυστική φόρτιση.

Στο Σχήμα 13, μπορεί επίσης να παρατηρηθεί η σχετική ολίσθηση που συμβαίνει μεταξύ των φύλλων/στρώσεων γραφενίου που αποτελούν ένα GNP. Στη δυνατότητα αυτή του GNP για σχετική ολίσθηση των συστατικών-στρώσεων του οφείλεται και η διαφορά των αναπτυσσόμενων τάσεων στα όρια της νανοδομής σε σύγκριση με το μονοστρωματικό γραφένιο, βλ. Σχήμα 14.



Σχήμα 13. Εστιασμένη απεικόνιση των αποτελεσμάτων στα όρια ενός GNP.



Σχήμα 14. Εστιασμένη απεικόνιση των αποτελεσμάτων στα όρια ενός μονοστρωματικού γραφενίου.

Λόγω της σχετικής αυτής ολίσθησης των στρώσεων που συμβαίνει στα GNPs, όταν αυτά ενταχθούν σε πολυμερική μήτρα, δημιουργείται μικρότερη συσσώρευση τάσεων στα όριά τους. Έτσι, τα GNPs αποτελούν μία ενίσχυση για σύνθετα πολυστρωματικά υλικά που οδηγεί σε περαιτέρω βελτίωση της καμπτικής συμπεριφοράς τους, σε σύγκριση με τα ήδη εντυπωσιακά αποτελέσματα της ενίσχυσης με νανοδομές μονοστρωματικού γραφενίου, χωρίς να καταστρέφει την εφελκυστική τους επίδοση (Seretis et al. 2017a).

Σε μία προσπάθεια να παραχθούν αποτελέσματα άμεσα εφαρμόσιμα τόσο σε βιομηχανικό επίπεδο, όσο και ευρύτερες εφαρμογές, η έρευνα που παρουσιάζεται είναι βασισμένη στην ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδο παρασκευής σύνθετων πολυστρωματικών υλικών με ινώδη ενίσχυση (υφάσματα).

Στην παρούσα διατριβή, για την κατασκευή των σύνθετων ινωδών πολυστρωματικών υλικών εφαρμόσθηκε η μέθοδος παραγωγής «hand lay-up» (διαστρωματική κατασκευή με το χέρι), που αποτελεί μία από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μεθόδους παρασκευής του κλάδου. Τα GNPs εντάχθηκαν στην εποξειδική μήτρα σε μορφή «pre-dried», αφού δηλαδή είχε αφαιρεθεί η υγρασία από τις νανοδομές.

Μία μέθοδος προετοιμασίας των νανοδομών που επίσης χρησιμοποιήθηκε ήταν το «sonication», η έκθεσή τους δηλαδή σε λουτρό υπερήχων, με σκοπό την τροποποίηση της μορφολογίας τους. Είναι γνωστό από την μέχρι τώρα έρευνα στο γραφένιο, σε μονοστρωματικά δηλαδή φύλλα γραφίτη, ότι η παραπάνω διαδικασία προκαλεί κυματώσεις στην επιφάνεια του γραφενίου (Moriche et al. 2015). Αν και οι συνθήκες του «sonication» είναι σίγουρο ότι επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των κυματώσεων αυτών, η έρευνα στο συγκεκριμένο αντικείμενο βρίσκεται ακόμα σε πολύ πρώιμο στάδιο και δεν έχουν εξαχθεί ακριβή συμπεράσματα και αναλυτικές μέθοδοι υπολογισμού. Ως εκ τούτου, ελέγχθηκε η επίδραση διαφόρων χρόνων έκθεσης των νανοδομών στο λουτρό υπερήχων, κατά το στάδιο της προετοιμασίας, όσον αφορά στα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους αλλά και στις ιδιότητες του τελικού νανοσύνθετου υλικού που παρασκευάστηκε με τη χρήση των τροποποιημένων μορφολογικά GNPs.

Τμήμα της διατριβής ασχολείται επίσης με τη συμπεριφορά των ενισχυμένων με GNPs νανοσύνθετων υλικών εποξειδικής μήτρας κατά τη θερμική κατεργασία «curing». Ελέγχεται η σημαντικότητα κάθε παραμέτρου της διαδικασίας curing, δηλαδή ο χρόνος, η θερμοκρασία και ο ρυθμός αύξησής της, για τα παραχθέντα νανοσύνθετα υλικά και συγκρίνεται με την αντίστοιχη σημαντικότητα που αφορά, σε κάθε περίπτωση, στη διαδικασία curing των ίδιων σύνθετων υλικών χωρίς ενίσχυση με GNPs. Ακόμη, πραγματοποιείται βελτιστοποίηση των διαδικασιών curing και για τις δύο κατηγορίες υλικών (με και χωρίς ενίσχυση με GNPs) με χρήση τόσο μοντέλων

πολλαπλών αποκλίσεων (για στόχευση στη βελτιστοποίηση μίας μόνο ιδιότητας κάθε φορά), όσο και γενετικού αλγορίθμου (για στόχευση στη βελτιστοποίηση όλων των ιδιοτήτων ταυτόχρονα). Τα αποτελέσματα των βελτιστοποιήσεων συζητούνται και αναλύονται ανά περίπτωση. Στο τμήμα αυτό της διατριβής, προτείνεται για πρώτη φορά η χρήση ενός μοντέλου πολλαπλών αποκλίσεων (multiple regression model) που χρησιμοποιείται κατά κόρον στην ψυχολογία και τα οικονομικά. Πρόκειται για το μοντέλο πολλαπλών αποκλίσεων Poisson, η χρήση του οποίου επιτρέπει την προσέγγιση φαινομενικά ασυσχέτιστων αποτελεσμάτων σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97% (Seretis et al. 2017d, Seretis et al. 2018a).

Τέλος, μελετάται η συμπεριφορά των ενισχυμένων με GNPs νανοσύνθετων υλικών σε διαδικασίες «post-curing». Στην πολύ περιορισμένη στο εν λόγω αντικείμενο υπάρχουσα βιβλιογραφία, η οποία εξετάζει σύνθετα υλικά χωρίς ενίσχυση νανοδομών γραφενίου, οι διαδικασίες post-curing αντιμετωπίζονται ως φυσική φθορά των σύνθετων υλικών λόγω έκθεσης σε θερμοκρασιακά πεδία, αφού παρουσιάζεται να υποβαθμίζουν σημαντικά τις ιδιότητές τους. Στην παρούσα διατριβή, προτείνεται για πρώτη φορά η χρήση τέτοιου είδους διαδικασιών ως τμήμα της διαδικασίας παραγωγής των νανοσύνθετων υλικών. Η παραπάνω προσπάθεια είχε σαν βάση τη θεώρηση ότι τα GNPs θα μπορούσαν δυνητικά να λειτουργήσουν ως πυρήνες ψύξης της εποξειδικής μήτρας κατά τη διαδικασία post-curing, αλλάζοντας έτσι τη γνωστή συμπεριφορά των σύνθετων υλικών. Έτσι, οριοθετήθηκε περιοχή θερμοκρασιών στην οποία διαδικασίες post-curing ενισχύουν τις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών, επιτρέποντας με τον τρόπο αυτό την ένταξή τους στην παραγωγική διαδικασία (Seretis et al. 2017b, Seretis et al. 2017c). Σαν σημείο αναφοράς για την οριοθέτηση αυτή, χρησιμοποιήθηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature,  $T_g$ ) της μήτρας.

## **E.2. Επίδραση νανοδομών γραφενίου (GNPs) στις μηχανικές ιδιότητες ινωδών σύνθετων υλικών εποξειδικής μήτρας**

Οι καμπτικές ιδιότητες είναι από τις σημαντικότερες ιδιότητες που απαιτούνται σε κατασκευαστικά στοιχεία. Συχνά, τα ινώδη σύνθετα πολυστρωματικά υλικά, που συναντώνται ευρύτατα σε κατασκευές, αστοχούν νωρίς σε κάμψη κατά τη χρήση τους (Omran et al. 2015). Έτσι, έχει προκύψει επιτακτική ανάγκη για νέα σύνθετα υλικά με βελτιωμένες καμπτικές ιδιότητες ή για ενίσχυση των ήδη υπαρχόντων. Ένα ακόμα κοινό πρόβλημα των ενισχύσεων με νανοδομές, που αποσκοπούν στη βελτίωση της καμπτικής συμπεριφοράς των προαναφερθέντων σύνθετων υλικών, είναι η υποβάθμιση των εφελκυστικών ιδιοτήτων, κυρίως λόγω της μεγάλης διαφοράς ακαμψίας μεταξύ των δομών ενίσχυσης και της πολυμερικής μήτρας.

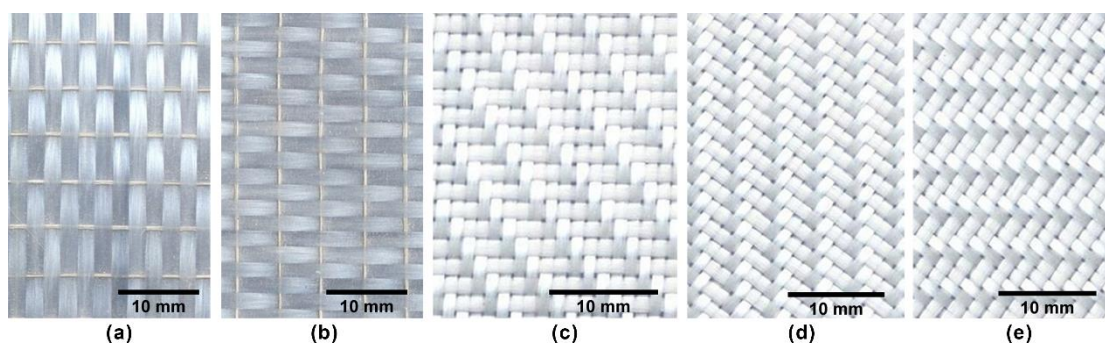
Στο κεφάλαιο αυτό της διατριβής, επιχειρείται η χρήση GNPs για την ενίσχυση της καμπτικής συμπεριφοράς ινωδών σύνθετων πολυστρωματικών υλικών εποξειδικής μήτρας, χωρίς την ταυτόχρονη υποβάθμιση της εφελκυστικής επίδοσης των νανοσύνθετων υλικών. Τα GNPs, λόγω των ασθενών δεσμών Van der Waals που συγκρατούν τις στρώσεις μονοστρωματικού γραφενίου από τις οποίες αποτελούνται, προσφέρουν τη δυνατότητα σχετικής ολίσθησης των στρώσεων, λειτουργώντας, έτσι, σαν να έχουν μία σταθερά ελατηρίου στο επίπεδο (in-plane) που μειώνει τη συνολική ακαμψία της νανοδομής. Με τον τρόπο αυτό είναι εφικτή η διατήρηση ή ακόμα και η αύξηση των εφελκυστικών επιδόσεων του νανοσύνθετου υλικού (Seretis et al. 2017a).

Η συμπεριφορά των παραχθέντων νανοσύνθετων υλικών επεξηγείται και σχολιάζεται με βάση την επικάλυψη των ινών ενίσχυσης από τα GNPs, που διαφοροποιείται με αύξηση του ποσοστού GNPs, σύμφωνα με τις παρατηρήσεις που προέκυψαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στην οποία υποβλήθηκαν τα δοκίμια.

### **E.2.1. Υλικά**

Το υλικό μήτρας που χρησιμοποιήθηκε για την πειραματική μελέτη του παρόντος κεφαλαίου ήταν το μεσαίου ιξώδους εποξειδικό σύστημα γενικών εφαρμογών, με την εμπορική ονομασία ES35A/B. Με το όρο εποξειδικό σύστημα υποδηλώνεται ο συνδυασμός της εποξειδικής ρητίνης ES35A και του σκληρυντή ES35B. Η αναλογία του μίγματος εποξειδικής ρητίνης/σκληρυντή ήταν 2/1 μέρη κατά βάρος, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή.

Για την ενίσχυση της μήτρας χρησιμοποιήθηκε υαλοϋφασμα τύπου «E-glass» σε δύο διαφορετικού τύπους πλέξης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μονοδιευθυντικό υαλοϋφασμα (UD) πυκνότητας 520 g/m<sup>2</sup> και υαλοϋφασμα πλέξης Twill 2x2 (T2x2) πυκνότητας 280 g/m<sup>2</sup>. Οι δύο παραπάνω τύποι υφάσματος, καθώς και οι γωνίες τοποθέτησής τους στα πολυστρωματικά σύνθετα υλικά, παρουσιάζονται στο Σχήμα 15. Επίσης, στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των δύο τύπων υαλοϋφάσματος.



Σχήμα 15. Υαλοϋφασμα τύπου «E-glass» που χρησιμοποιήθηκε: UD σε γωνία τοποθέτησης 0° (a) και 90° (b) και T2x2 σε γωνία τοποθέτησης 0° (c), 45° (d) and -45° (e) (Seretis et al. 2017a).

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των υαλοϋφασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν (Seretis et al. 2017a).

Τύπος υαλοϋφάσματος	Twill 2x2 (T2x2)	Uni-Directional (UD)
Αριθμός ινιδίων ανά ίνα	1141	3230
Μέση γραμμική πυκνότητα ίνας	1.9 dtex – 1.66 denier	2.3 dtex – 2.03 denier



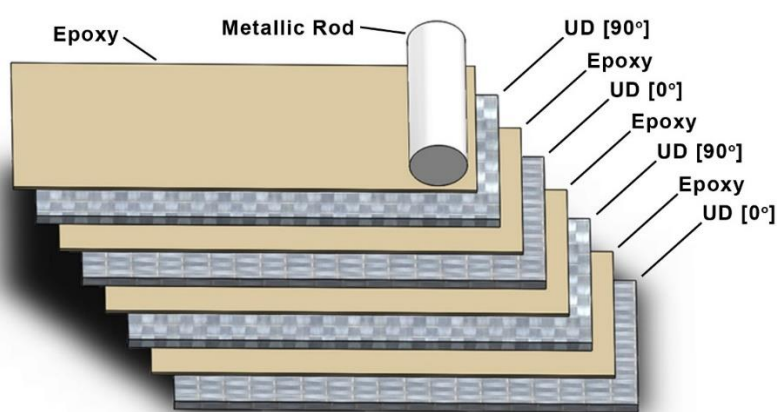
Για ενίσχυση της εποξειδικής μήτρας χρησιμοποιήθηκαν επίσης νανοδομές γραφενίου τύπου «nanoplatelets» (GNPs) από την εταιρία Alfa Aesar, η επιφάνεια (surface area) των οποίων ήταν 500 m<sup>2</sup>/g. Χαρακτηριστική μορφή των εν λόγω νανοδομών παρουσιάζεται στο Σχήμα 2, όπου είναι εμφανής η πολυστρωματική δομή τους.

### **Ε.2.2. Διαδικασία παρασκευής των ενισχυμένων με GNPs νανοσύνθετων πολυστρωματικών υλικών**

Για να προετοιμαστεί το ενισχυμένο με GNPs μίγμα εποξειδικής μήτρας, ζυγισμένες ποσότητες GNPs αναμίχθηκαν σε ποσότητα εποξειδικής ρητίνης με τη χρήση εργαστηριακού αναδευτήρα για μηχανική ανάδευση. Η διαδικασία ανάδευσης πραγματοποιήθηκε με ταχύτητα ανάδευσης 200 rpm για χρονική διάρκεια 25 λεπτών. Εν συνεχεία, προστέθηκε ο σκληρυντής στο μίγμα, στην προκαθορισμένη από τον κατασκευαστή αναλογία, και ακολούθησε μία δεύτερη διαδικασία ανάμιξης χρονικής διάρκειας 5 λεπτών με ταχύτητα 200 rpm πριν το μίγμα της μήτρας χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή των δοκιμών. Η παραπάνω διαδικασία χρησιμοποιήθηκε για να διασφαλιστεί η ομογενοποίηση του εναιωρήματος (Seretis et al. 2017a).

Τα κατά βάρος ποσοστά των GNPs που συνολικά χρησιμοποιήθηκαν ήταν για την περίπτωση των UD υαλοϋφασμάτων 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% και 30%, ενώ για την περίπτωση των T2×2 υαλοϋφασμάτων 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10%, 15% και 20%. Ο αρχικός έλεγχος πραγματοποιήθηκε σε νανοσύνθετα πολυστρωματικά υλικά με ποσοστά GNPs αυξανόμενα με βήμα 5% κατά βάρος. Λόγω, όμως, της σταθερής επίδοσης που παρατηρήθηκε από το πρώτο κιάλας ποσοστό, δηλαδή 5%, ήταν αναγκαία η χρήση μικρότερου βήματος (1%) στα μικρά ποσοστά GNPs. Με τον τρόπο αυτό διαμορφώθηκαν οι ανωτέρω σειρές δοκιμών.

Η παρασκευή των νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων που εξετάστηκαν πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο «hand lay-up» (διαστρωματική κατασκευή με το χέρι). Υπό συνεχή ανάδευση, το ενισχυμένο με GNPs μίγμα της εποξειδικής μήτρας εγχύθηκε προοδευτικά στις στρώσεις του υαλοϋφάσματος. Ακολούθησε μία διαδικασία επίστρωσης με χρήση μεταλλικού ρολού και με ταυτόχρονη άσκηση ελαφράς πίεσεως (hand-rolled). Συνολικά, η μέθοδος παρασκευής παρουσιάζεται σχηματικά σε τρισδιάστατη απεικόνιση στο Σχήμα 16.



Σχήμα 16. Σχηματική τρισδιάστατη απεικόνιση της μεθόδου "hand lay-up" που χρησιμοποιήθηκε. Στο σχήμα παρουσιάζεται ενδεικτικά η αλληλουχία στρώσεων των δοκιμίων με υαλοϋφασμα UD (Seretis et al. 2017a).

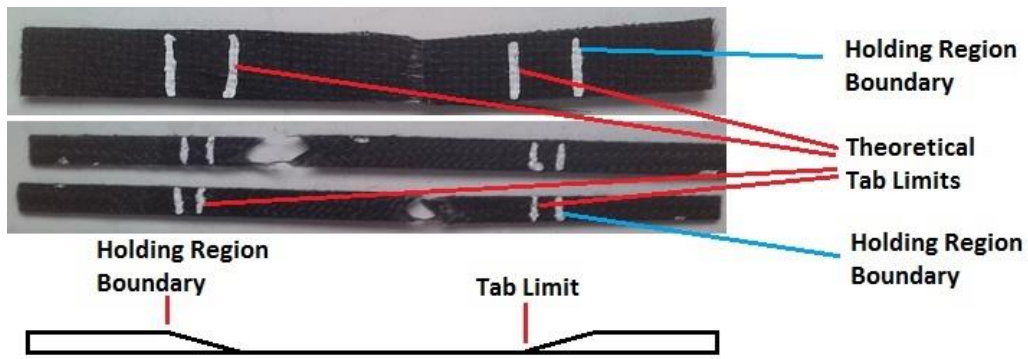
Τέσσερις στρώσεις υαλοϋφάσματος χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή όλων των δοκιμίων. Στην περίπτωση της ενίσχυσης με UD υαλοϋφασμα η αλληλουχία στρώσεων (stacking sequence) ήταν  $[0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ]_T$ , ή ισοδύναμα  $[0^\circ/90^\circ]_2$ , και στην περίπτωση των T2x2 υαλοϋφασμάτων ήταν  $[45^\circ/0^\circ/0^\circ/-45^\circ]_T$ . Η επιλογή των παραπάνω αλληλουχιών των στρώσεων έγινε λόγω της συχνής επανάληψής τους σε σύνθετα πολυστρωματικά υλικά μικρού πάχους, όπως αυτή εντοπίστηκε κατά τη βιβλιογραφική μελέτη.

Προκειμένου να επιτευχθεί αποδεκτή από τα διεθνή πρότυπα ASTM που χρησιμοποιήθηκαν επαναληψιμότητα στα πειραματικά αποτελέσματα, η ανοχή της κατά βάρος απόκλισης του ποσοστού εποξειδικής μήτρας στα νανοσύνθετα υλικά ήταν  $\pm 1\%$ . Έτσι, το κατά βάρος ποσοστό της εποξειδικής μήτρας ήταν σε κάθε δοκίμιο

που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή  $40\pm 1\%$ . Για τον έλεγχο του παραπάνω ποσοστού, τα υαλοϋφάσματα και η εποξειδική μήτρα που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε δοκίμιο ζυγίστηκαν τόσο πριν τη διαδικασία παρασκευής, όσο και μετά τη στερεοποίηση (solidification) του κάθε παραχθέντος δοκιμίου.

Τα νανοσύνθετα παραχθέντα δοκίμια υπεβλήθησαν σε δοκιμές εφελκυσμού και κάμψης τριών σημείων και η προετοιμασία τους έγινε σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα ASTM D3039/3039M και ASTM D790-03, αντίστοιχα. Οι διαστάσεις των ενισχυμένων με υαλοϋφασμα UD νανοσύνθετων δοκιμίων που προετοιμάστηκαν για δοκιμές κάμψης τριών σημείων ήταν  $129 \times 12.7 \times 1.6$  mm, ενώ των αντίστοιχων με ενίσχυση υαλοϋφάσματος T2x2 ήταν  $93.6 \times 12.7 \times 1.1$  mm. Τα δοκίμια που προετοιμάστηκαν για δοκιμές εφελκυσμού είχαν διαστάσεις  $126 \times 13 \times 1.6$  mm, στην περίπτωση ενίσχυσης με UD υαλοϋφάσματα, και  $102 \times 6 \times 1.1$  mm, στην περίπτωση ενίσχυσης με T2x2 υαλοϋφάσματα. Όλα τα δοκίμια κόπηκαν στις τελικές τους διαστάσεις με τη χρήση εργαστηριακού δισκοτόμου τύπου Struers Discotom-2 με κοπτικό δίσκο 40A25, κατά την υπόδειξη της κατασκευάστριας εταιρίας για τα συγκεκριμένα υλικά.

Ακολούθησε έλεγχος αναγκαιότητας της χρήσης «tabs» (δηλαδή, επιπλέον προστατευτικών στρώσεων σε ορισμένη από το χρησιμοποιούμενο διεθνές πρότυπο διάταξη) στις περιοχές συγκράτησης των δοκιμίων από τις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού. Είναι προφανές ότι ο παραπάνω έλεγχος αφορούσε στα δοκίμια που προορίζονταν για τις δοκιμές εφελκυσμού. Σύμφωνα με το προαναφερθέν διεθνές πρότυπο (ASTM D3039/3039M), τα θεωρητικά όρια των tabs, τα σημεία δηλαδή στα οποία θα έφταναν τα tabs σε περίπτωση που χρησιμοποιούνταν, σχεδιάσθηκαν σε κάθε δοκίμιο. Τα θεωρητικά αυτά όρια δίνονται από το εν λόγω πρότυπο. Στην περίπτωση που η αστοχία κατά τη δοκιμή εφελκυσμού εντοπιστεί στην περιοχή ελέγχου μεταξύ των θεωρητικών ορίων των tabs, η χρήση των τελευταίων δεν κρίνεται απαραίτητη και, κατά συνέπεια, δεν προτείνεται από το πρότυπο. Εάν η αστοχία εντοπισθεί μεταξύ των θεωρητικών ορίων των tabs και της περιοχής συγκράτησης από τις αρπάγες, είναι απαραίτητη η επίστρωση tabs στις περιοχές συγκράτησης των δοκιμίων.



Σχήμα 17. Επεξήγηση θεωρητικών ορίων tabs σε νανοσύνθετα πολυστρωματικά δοκίμια με ενίσχυση GNPs. Στην εικόνα παρουσιάζονται δοκίμια και των δύο τύπων: με UD υαλοϋφάσματα (επάνω) και με T2x2 υαλοϋφάσματα (κάτω) (Seretis et al. 2017a).

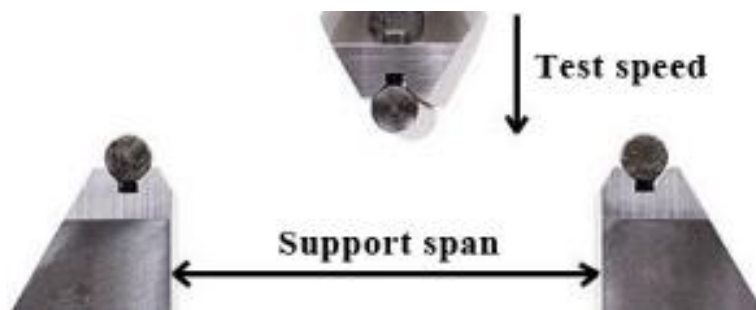
Στο Σχήμα 17 επεξηγούνται σχηματικά τα θεωρητικά όρια των tabs, οι περιοχές συγκράτησης και οι περιοχές ελέγχου για τα δοκίμια και των δύο κατηγοριών (με ενίσχυση UD και T2x2 υαλοϋφασμάτων). Όπως γίνεται σαφές από την εικόνα της αστοχίας στο Σχήμα 17, η οποία στις περισσότερες περιπτώσεις εντοπίστηκε ακριβώς στο κέντρο της περιοχής ελέγχου, η χρήση tabs στις περιοχές συγκράτησης των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν δεν προτείνεται από το προαναφερθέν διεθνές πρότυπο ASTM.

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας παραγωγής των ενισχυμένων με GNPs νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων, ακολούθησε εφαρμογή της διαδικασίας curing. Για τη διαδικασία curing, τα δοκίμια παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 7 ημέρες, μέχρι δηλαδή να αποκτήσουν τις τελικές τους ιδιότητες, σύμφωνα με τις υποδείξεις του κατασκευαστή του εποξειδικού συστήματος, όπως αυτές παρουσιάζονται στο τεχνικό φυλλάδιο του προϊόντος.

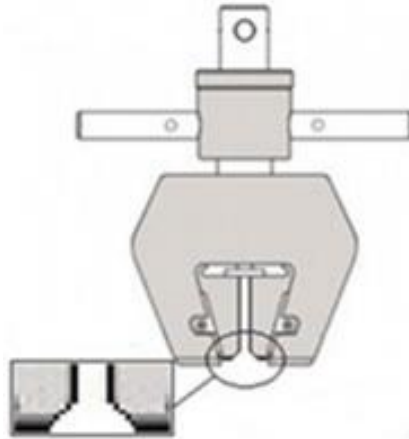
Προκειμένου να επιτευχθεί η απαιτούμενη από τα διεθνή πρότυπα επαναληψιμότητα και να υπολογισθεί το τυπικό σφάλμα εντός των προδιαγεγραμμένων από αυτά ορίων, τουλάχιστον 5 δοκίμια από κάθε τύπο νανοσύνθετου υλικού που παρήχθη, δηλαδή από κάθε τύπου υαλοϋφασμα και από κάθε περιεκτικότητα GNPs, υποβλήθηκαν σε κάθε μηχανική δοκιμή.

### Ε.2.3. Πειραματικές διατάξεις και εξοπλισμός

Για τις δοκιμές εφελκυσμού και κάμψης τριών σημείων χρησιμοποιήθηκε μηχανή εφελκυσμού (πρέσα) Instron 4482 δυναμικότητας 100 kN. Η απόσταση μεταξύ των στηρίξεων (support span) για τις δοκιμές κάμψης τριών σημείων ορίστηκε, σύμφωνα με το χρησιμοποιούμενο διεθνές πρότυπο, 108 mm για τα δοκίμια με ενίσχυση UD υαλοϋφάσματος και 78 mm για τα δοκίμια με ενίσχυση T2×2 υαλοϋφάσματος. Η ταχύτητα της κινούμενης κεφαλής (test speed) ήταν σε όλες τις δοκιμές κάμψης 2 mm/min. Τα χαρακτηριστικά της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για δοκιμές κάμψης τριών σημείων παρουσιάζονται στο Σχήμα 18. Για τις δοκιμές εφελκυσμού χρησιμοποιήθηκαν αρπάγες χειροκίνητης σύσφιξης (manual wedge action grips) της εμπορικής σειράς 2716 της εταιρίας Instron. Οι συγκεκριμένες αρπάγες απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 19. Η ταχύτητα της κινούμενης κεφαλής για τις δοκιμές εφελκυσμού ήταν, επίσης, 2 mm/min.



Σχήμα 18. Χαρακτηριστικά της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές κάμψης τριών σημείων.



Σχήμα 19. Σχηματική απεικόνιση των αρπαγών χειροκίνητης σύσφιξης (σειράς 2716) που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές εφελκυσμού.

Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε πρότυπες εργαστηριακές συνθήκες. Οι πρότυπες συνθήκες, όπως αυτές ορίζονται από τα διεθνή πρότυπα ASTM D790-03 και ASTM D3039/3039M, ήταν: θερμοκρασία  $23\pm 1^{\circ}\text{C}$  και σχετική υγρασία (relative humidity)  $50\pm 5\%$ . Οι συνθήκες αυτές διατηρήθηκαν σταθερές στον εργαστηριακό χώρο των δοκιμών για χρονική διάρκεια 6 ωρών πριν την έναρξη των μηχανικών δοκιμών.

Μικροσκόπιο τύπου FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope (SEM) χρησιμοποιήθηκε για τη μικροσκοπική παρατήρηση των δοκιμών, τόσο πριν όσο και μετά την αστοχία, προκειμένου να αξιολογηθούν η διασπορά των GNPs στην εποξειδική μήτρα, η περιοχή κοντά στην αστοχία και τα εξεταζόμενα χαρακτηριστικά της, καθώς και το μέγεθος κάποιων πιθανά εμφανιζόμενων συσσωματωμάτων.

#### **Ε.2.4. Μέθοδος αξιολόγησης των περιοχών των διαγραμμάτων με αμετάβλητες τιμές (plateau)**

Προκειμένου να αξιολογηθεί εάν οι τιμές περιοχών των διαγραμμάτων που μοιάζουν αμετάβλητες είναι πράγματι μη μεταβαλλόμενες, εφαρμόστηκε για κάθε τέτοια περιοχή τεστ Tukey. Η μέθοδος Tukey χρησιμοποιείται ευρύτατα στην

ανάλυση διακύμανσης, ή ANOVA (Analysis of Variance), για τη δημιουργία διαστημάτων εμπιστοσύνης για όλα τα ζεύγη διαφορών μεταξύ των μέσων επιπέδων του κάθε παράγοντα, ενώ ελέγχει το ποσοστό σφάλματος μίας οικογένειας τιμών ως προς ένα προκαθορισμένο επίπεδο. Η μέθοδος Tukey προσαρμόζει το επίπεδο εμπιστοσύνης για κάθε μεμονωμένο διάστημα, έτσι ώστε το προκύπτον επίπεδο εμπιστοσύνης να είναι ίσο με την προκαθορισμένη τιμή (Seretis et al. 2017a).

Στην παρούσα διατριβή, τα Tukey τεστ εφαρμόστηκαν με τη χρήση του εμπορικού πακέτου Minitab 17. Εκεί, σε ανάλυση διακύμανσης μίας κατεύθυνσης (One-Way ANOVA) επιλέχθηκε ως μέθοδος πολλαπλών συγκρίσεων η μέθοδος Tukey. Με τον τρόπο αυτό, οι τιμές που ομαδοποιούνται στην ίδια ομάδα με τη χρήση της μεθόδου Tukey μπορούν να θεωρηθούν με ασφάλεια στατιστικά αμετάβλητες. Οι περιοχές των διαγραμμάτων με στατιστικά αμετάβλητες τιμές καλούνται «plateau».

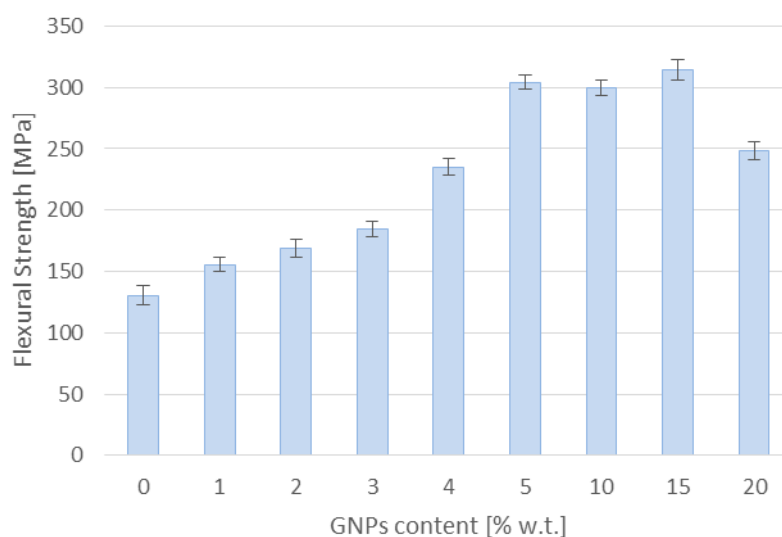
### **E.2.5. Αποτελέσματα και συζήτηση**

Τόσο ο τύπος του υφάσματος ενίσχυσης, όσο και το ποσοστό των νανοδομών αποτελούν σημαντικότερους παράγοντες, αφού οι τελικές ιδιότητες του πολυστρωματικού νανοσύνθετου υλικού εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από αυτούς. Όπως παρουσιάζεται στην παράγραφο αυτή, αν και η επίδοση των νανοσύνθετων υλικών αυξανόμενου του ποσοστού GNPs ακολουθεί όμοια πορεία για και τους δύο τύπους υαλοϋφάσματος ενίσχυσης, η μέγιστη επιτευχθείσα αύξηση της επίδοσης είναι σημαντικά διαφορετική για τους δύο διαφορετικούς τύπους υαλοϋφασμάτων.

Επιπροσθέτως, η καλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων είναι στενότατα συνδεδεμένη με την καλή και ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων μέσα στην εποξειδική μήτρα. Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει έντονα την επαναληψιμότητα είναι η διατήρηση υγρασίας μεταξύ των στρώσεων που αποτελούν την κάθε νανοδομή (nanoplatelet), καθώς και στα όριά τους. Έτσι, η χρήση pre-dried νανοδομών GNPs διασφαλίζει εξ αρχής καλές προϋποθέσεις επαναληψιμότητας για τα νανοσύνθετα δοκίμια.

### **Ε.2.5.1. Επίδραση του ποσοστού GNPs στα δοκίμια με ενίσχυση T2×2 υαλοϋφάσματος**

Η προσθήκη ποσοστού GNPs αυξάνει σε κάθε περίπτωση τόσο την καμπτική όσο και την εφελκυστική επίδοση του νανοσύνθετου πολυστρωματικού υλικού. Στο Σχήμα 20 παρουσιάζεται η επίδοση των παραχθέντων νανοσύνθετων δοκιμίων στις δοκιμές κάμψης τριών σημείων, για κάθε περιεκτικότητα GNPs που εξετάσθηκε.



*Σχήμα 20. Επίδοση των T2×2 νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων στις δοκιμές κάμψης τριών σημείων, για κάθε περιεκτικότητα GNPs (Seretis et al. 2017a).*

Συγκεκριμένα, όπως εύκολα μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχήμα 20, για την περίπτωση της ενίσχυσης με T2×2 υαλοϋφάσματα η αύξηση της αντοχής σε κάμψη αγγίζει την τιμή 140%. Η εν λόγω αύξηση επιτυγχάνεται για τιμές περιεκτικότητας GNPs που κυμαίνονται από 5% έως 15%. Στην περιοχή αυτή τιμών, η επίδοση των νανοσύνθετων δοκιμίων παρουσιάζεται στατιστικά αμετάβλητη, αφού, σύμφωνα με το τεστ Tukey που εφαρμόσθηκε, όλες οι τιμές της περιοχής αυτής



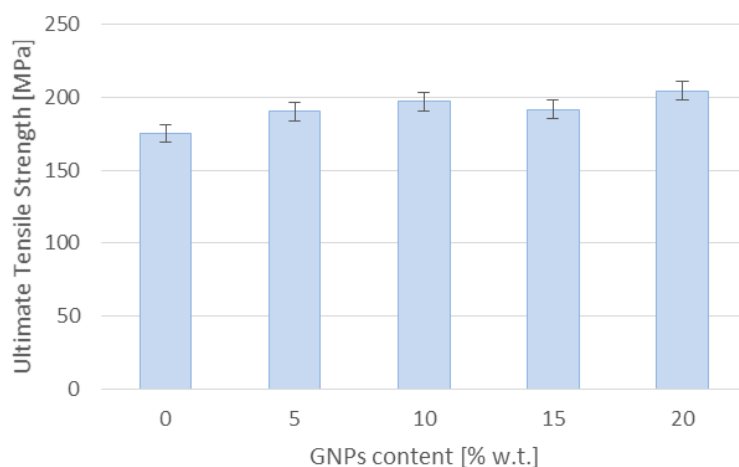
κατηγοριοποιήθηκαν στην ίδια ομάδα. Ως εκ τούτου, η περιοχή αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί ως «plateau».

Πριν από αυτό το plateau, η αντοχή σε κάμψη αυξάνει παραβολικά με την αύξηση του ποσοστού των GNPs. Μετά από το plateau, η αντοχή σε κάμψη παρουσιάζεται σημαντικά μειωμένη. Και στην περίπτωση όμως αυτή, παρά τη μείωση, η επίδοση των νανοσύνθετων παρουσιάζεται εντυπωσιακά αυξημένη σε σχέση με το αρχικό δοκίμιο αναφοράς, σε σχέση δηλαδή με το δοκίμιο που δεν έχει ενισχυθεί με GNPs. Πιο συγκεκριμένα, η μέση καταγεγραμμένη τιμή της αντοχής σε κάμψη για τα δοκίμια με ποσοστό GNPs 20% παρουσιάζεται κατά 90% αυξημένη σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή των δοκιμών αναφοράς.

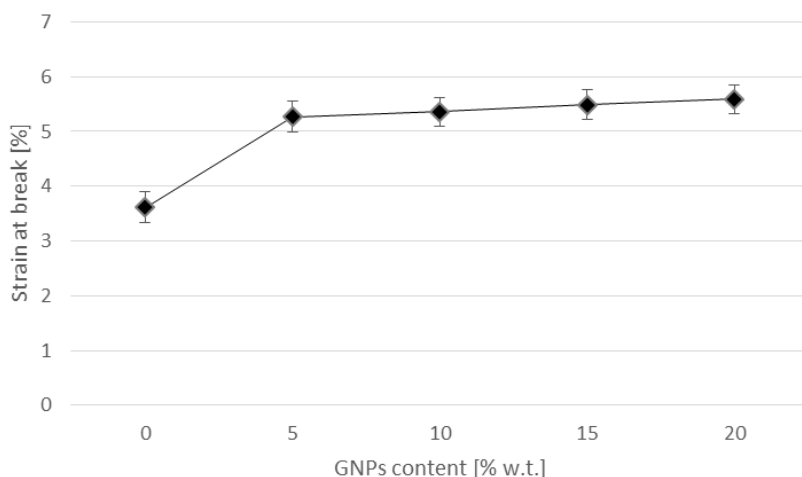
Δεδομένου ότι η αντοχή σε κάμψη ενός σύνθετου πολυστρωματικού υλικού ελέγχεται κυρίως από την εξωτερική στρώση, η οποία είναι σε άμεση επαφή με το καμπτικό φορτίο (Mallik 2008, Murugan et al. 2014), θα μπορούσε να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η καταγεγραμμένη αντοχή σε κάμψη απεικονίζει σε μεγάλο βαθμό την αντοχή σε κάμψη, και, κατά συνέπεια, την ενίσχυση της εξωτερικής στρώσης (lamina) και όχι της περιοχής μεταξύ των στρώσεων (interlaminar surface) (Seretis et al. 2017a).

Επίσης, παρατηρείται μικρή αύξηση και στην εφελκυστική επίδοση των παραχθέντων νανοσύνθετων πολυστρωματικών υλικών. Στο Σχήμα 21 παρουσιάζεται η μέση αντοχή σε εφελκυσμό των νανοσύνθετων δοκιμών, μαζί με το τυπικό σφάλμα (SE), καθώς αυξάνεται το ποσοστό GNPs με το οποίο τα δοκίμια αυτά ενισχύονται. Στην περίπτωση περιεκτικότητας 5% GNPs η μέση αντοχή σε εφελκυσμό παρουσιάζεται ελαφρώς αυξημένη σε σύγκριση με το δοκίμιο αναφοράς. Για ποσοστά GNPs μεγαλύτερα του 5% οι παρατηρούμενες αυξήσεις βρίσκονται εντός των ορίων του τυπικού σφάλματος του προηγούμενου ποσοστού κάθε φορά και, ως εκ τούτου, δεν είναι αξιολογήσιμες. Το παραπάνω εξαχθέν συμπέρασμα έρχεται σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα του τεστ Tukey, κατά τα οποία, έστω και οριακά σε κάποιες περιπτώσεις, όλες οι τιμές αντοχής σε εφελκυσμό που αντιστοιχούν σε ποσοστά GNPs μεγαλύτερα από 5% εντάσσονται στην ίδια ομάδα τιμών (είναι δηλαδή στατιστικά αμετάβλητες).

Η ίδια εικόνα παρατηρείται και για την επιμήκυνση εφελκυσμού των νανოსύνθετων πολυστρωματικών δοκιμών με ενίσχυση T2×2 υαλοϋφάσματος. Στο Σχήμα 22 παρουσιάζεται η μέση επιμήκυνση εφελκυσμού των δοκιμών, μαζί με το τυπικό σφάλμα, καθώς αυξάνεται το ποσοστό GNPs με το οποίο τα δοκίμια αυτά ενισχύονται. Και πάλι, για περιεκτικότητα GNPs 5% η μέση επιμήκυνση εφελκυσμού παρουσιάζεται ελαφρά αυξημένη σε σύγκριση με το δοκίμιο αναφοράς. Για ποσοστά GNPs μεγαλύτερα του 5% οι παρατηρούμενες αυξήσεις βρίσκονται ξανά εντός των ορίων του τυπικού σφάλματος του προηγούμενου ποσοστού κάθε φορά και, ως εκ τούτου, δεν είναι αξιολογήσιμες. Το τεστ Tukey και στην περίπτωση αυτή επιβεβαίωσε το παραπάνω συμπέρασμα. Όλες οι τιμές επιμήκυνσης εφελκυσμού που αντιστοιχούν σε ποσοστά GNPs μεγαλύτερα από 5% ομαδοποιήθηκαν και πάλι στην ίδια ομάδα τιμών (παρουσιάζονται δηλαδή στατιστικά αμετάβλητες).



Σχήμα 21. Αντοχή σε εφελκυσμό των T2×2 νανοςύνθετων πολυστρωματικών δοκιμών, για κάθε περιεκτικότητα GNPs (Seretis et al. 2017a).

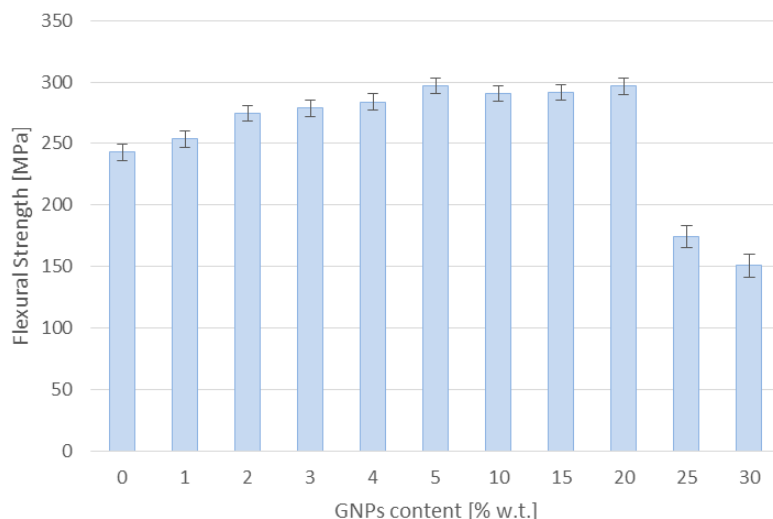


Σχήμα 22. Επιμήκυνση εφελκυσμού των T2x2 νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων, για κάθε περιεκτικότητα GNPs (Seretis et al. 2017a).

### **E.2.5.2. Επίδραση του ποσοστού GNPs στα δοκίμια με ενίσχυση UD υαλοϋφάσματος**

Παρόμοια είναι η επίδραση της προσθήκης νανοδομών GNPs στην καμπτική επίδοση των σύνθετων πολυστρωματικών υλικών και στην περίπτωση των UD ενισχυτικών υαλοϋφασμάτων. Στο Σχήμα 23 παρουσιάζεται η καμπτική επίδοση των παραχθέντων νανοσύνθετων δοκιμίων, για κάθε περιεκτικότητα GNPs που εξετάστηκε. Συγκεκριμένα, μία σχεδόν γραμμική αύξηση της αντοχής σε κάμψη μπορεί να παρατηρηθεί για ποσοστά GNPs προοδευτικά αυξανόμενα έως 5%. Μετά το ποσοστό αυτό, σχηματίζεται ένα plateau, μία περιοχή δηλαδή αμετάβλητων τιμών αντοχής σε κάμψη, σύμφωνα με το τεστ Tukey που εφαρμόστηκε. Το plateau αυτό παρουσιάζεται για ποσοστά GNPs που κυμαίνονται από 5% έως 20%. Για περιεκτικότητες GNPs μεγαλύτερες του 20% η αντοχή σε κάμψη των νανοσύνθετων μειώνεται δραματικά. Η καμπτική επίδοση των νανοσύνθετων στις περιεκτικότητες αυτές των GNPs είναι πολύ μικρότερη ακόμα και από αυτήν των δοκιμίων αναφοράς, των δοκιμίων δηλαδή που δεν ενισχύθηκαν με GNPs. Στα δοκίμια αυτών των περιεκτικότητων εντοπίζονται GNPs σε σχηματισμούς μεγάλων συσσωματωμάτων στις περιοχές μεταξύ των στρώσεων (interlaminar surface), όπου λειτουργούν σαν

περιοχές συγκέντρωσης τάσεων. Τα δοκίμια αυτά παρουσιάζουν έντονα ψαθυρή συμπεριφορά με πρόωρη αστοχία κατά τις δοκιμές κάμψης τριών σημείων.

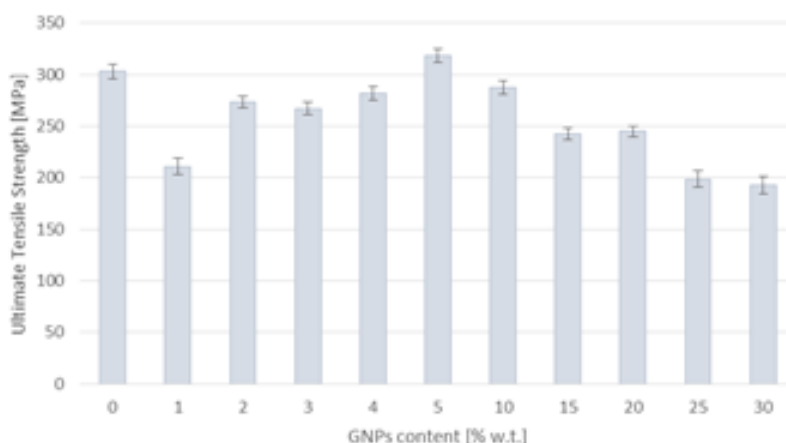


Σχήμα 23. Επίδοση των UD νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων στις δοκιμές κάμψης τριών σημείων, για κάθε περιεκτικότητα GNPs (Seretis et al. 2017a).

Το μέγεθος του plateau και ο ρυθμός αύξησης της επίδοσης των δοκιμίων μέχρι το plateau είναι διαφορετικά στην περίπτωση των σύνθετων δοκιμίων με ενίσχυση UD υαλοϋφάσματος, σε σχέση με τα δοκίμια με ενίσχυση T2×2 υαλοϋφάσματος. Αυτό υποδεικνύει μία ελαφρά διαφορετική επίδραση στους δύο ανωτέρω τύπους σύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων. Ωστόσο, αυξάνοντας το ποσοστό GNPs, ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η καμπτική επίδοση (αντοχή σε κάμψη) των δοκιμίων είναι ο ίδιος. Συγκεκριμένα, αυξάνοντας το ποσοστό GNPs, και στις δύο περιπτώσεις δοκιμίων η καμπτική επίδοση αρχικά βελτιώνεται (αύξηση αντοχής σε κάμψη), στη συνέχεια παραμένει σταθερή για ένα εύρος ποσοστών GNPs (plateau) και τέλος υποβαθμίζεται (μείωση αντοχής σε κάμψη).

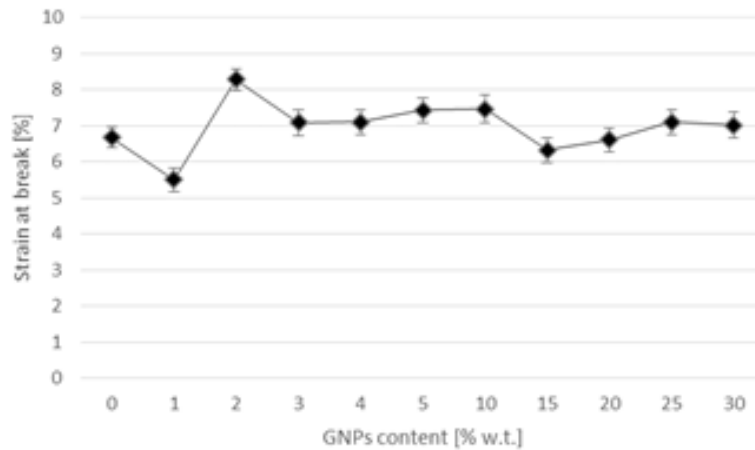
Αυξανόμενου του ποσοστού των GNPs, η εφελκυστική επίδοση των δοκιμίων με ενίσχυση UD υαλοϋφάσματος διαφέρει αισθητά από αυτήν των δοκιμίων με ενίσχυση T2×2 υαλοϋφάσματος. Στο Σχήμα 24 παρουσιάζεται η μέση αντοχή σε εφελκυσμό των νανοσύνθετων δοκιμίων αυτού του τύπου (UD), μαζί με το τυπικό

σφάλμα (SE), καθώς αυξάνεται το ποσοστό GNPs με το οποίο τα δοκίμια αυτά ενισχύονται. Γενικά, στα δοκίμια αυτά η προσθήκη GNPs μοιάζει να υποβαθμίζει δραματικά την εφελκυστική επίδοση. Όλες οι τιμές αντοχής σε εφελκυσμό, με μόνη εξαίρεση αυτή που αντιστοιχεί σε ποσοστό GNPs 5%, παρουσιάζονται χαμηλότερες από την τιμή των δοκιμών αναφοράς (χωρίς δηλαδή προσθήκη GNPs).



Σχήμα 24. Αντοχή σε εφελκυσμό των UD νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμών, για κάθε περιεκτικότητα GNPs (Seretis et al. 2017a).

Μετά από μία αρχική μεγάλη μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό, που παρατηρήθηκε στα δοκίμια περιεκτικότητας 1%, η εφελκυστική επίδοση αυξήθηκε προοδευτικά για περαιτέρω αύξηση του ποσοστού GNPs έως 5%. Για ποσοστό GNPs 5% καταγράφηκε η μέγιστη τιμή αντοχής σε εφελκυσμό, τιμή ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτήν των δοκιμών αναφοράς, και εν συνεχεία, για μεγαλύτερη αύξηση του ποσοστού GNPs, παρατηρήθηκε προοδευτική μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό.

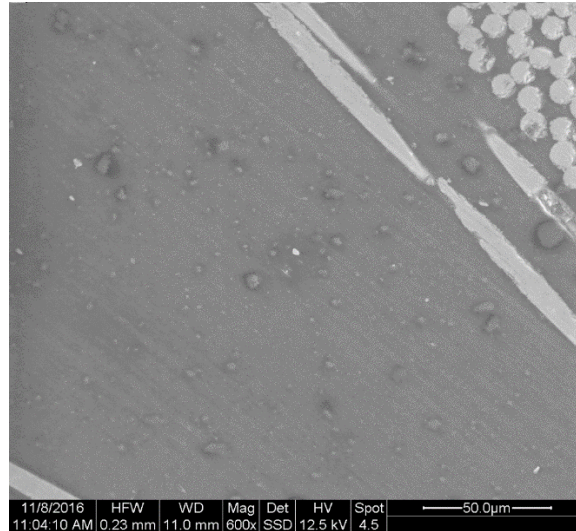


Σχήμα 25. Επιμήκυνση εφελκυσμού των UD νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων, για κάθε περιεκτικότητα GNPs (Seretis et al. 2017a).

Η επιμήκυνση εφελκυσμού, βλ. Σχήμα 25, μοιάζει να είναι λιγότερο εξαρτώμενη από το ποσοστό GNPs. Εκτός από μία σημαντική πτώση στην περίπτωση ποσοστού GNPs 1% και μία σημαντική αύξηση στην περίπτωση ποσοστού GNPs 2%, η επιμήκυνση εφελκυσμού δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διακυμάνσεις για όλα τα υπόλοιπα ποσοστά GNPs.

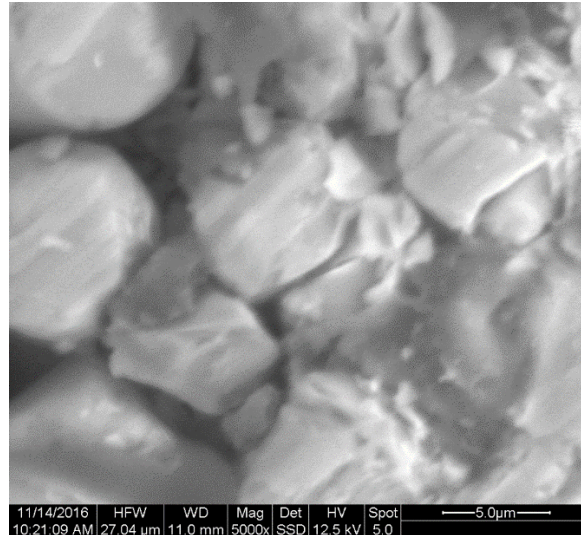
### **E.2.5.3. Μικροσκοπία**

Η μικροσκοπική παρατήρηση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope. Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται ένα GNP ενταγμένο σε εποξειδική μήτρα, όπως παρατηρήθηκε με τη χρήση του ανωτέρω μικροσκοπίου. Στο Σχήμα 26 παρουσιάζεται μέρος της εγκάρσιας τομής ενισχυμένου με GNPs νανοσύνθετου πολυστρωματικού δοκιμίου που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο που περιγράφεται παραπάνω. Τα δοκίμια αυτά χαρακτηρίζονται από καλή διασπορά των GNPs στην εποξειδική μήτρα (Seretis et al. 2017a). Στο ίδιο σχήμα (Σχήμα 26) παρατηρούνται επίσης αραιά συσσωματώματα GNPs πολύ μικρού μεγέθους.



Σχήμα 26. Μονάδες και μικρά συσσωματώματα GNPs στη διαστρωματική περιοχή (*inter-laminar region*) νανοσύνθετου πολυστρωματικού δοκιμίου με ενίσχυση UD υαλοϋφάσματος (Seretis et al. 2017a).

Με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης εξετάστηκαν οι ίνες στις περιοχές των δοκιμών ακριβώς κάτω από το σημείο επιβολής του καμπτικού φορτίου. Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιήθηκε για δοκίμια με διάφορες περιεκτικότητες σε GNPs. Τα δοκίμια που εξετάστηκαν επιλέχθηκαν ως αντιπροσωπευτικά από τις περιοχές των διαγραμμάτων με διαφορετική καμπτική συμπεριφορά των υλικών. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν δοκίμια από την περιοχή που η καμπτική επίδοση αρχικά βελτιώνεται (αύξηση αντοχής σε κάμψη), από την περιοχή που παραμένει σταθερή για ένα εύρος ποσοστών GNPs (*plateau*) και τέλος από την περιοχή που υποβαθμίζεται (μείωση αντοχής σε κάμψη).

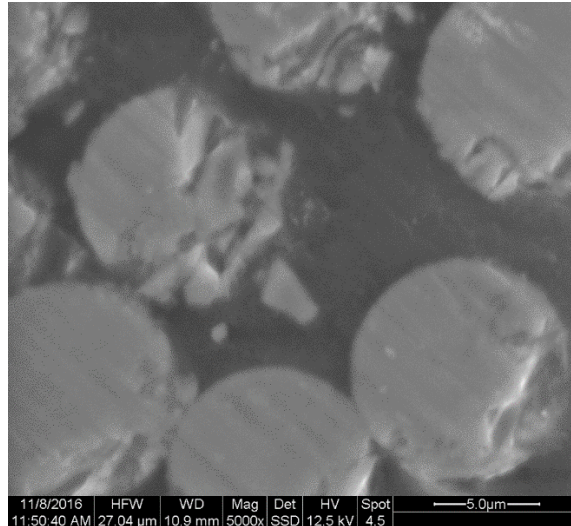


Σχήμα 27. Περιοχή κάτω από το σημείο επιβολής καμπτικού φορτίου σε δοκίμιο περιεκτικότητας GNPs 25% (Seretis et al. 2017a).

Στο Σχήμα 27 παρουσιάζεται η περιοχή κάτω από το σημείο επιβολής καμπτικού φορτίου σε δοκίμιο περιεκτικότητας GNPs 25%. Στα δοκίμια που αντιστοιχούν σε ποσοστά GNPs μεγαλύτερα από 20% παρατηρούνται διαμπερείς ρωγμές στα ινίδια, τα οποία στην περίπτωση αυτή είναι εμφανώς κατεστραμμένα σε μεγάλη έκταση. Παρατηρούνται ακόμα και διασχισμένα τμήματα τα οποία έχουν αποκολληθεί και διαχωριστεί πλήρως από το κυρίως σώμα των ινιδίων.

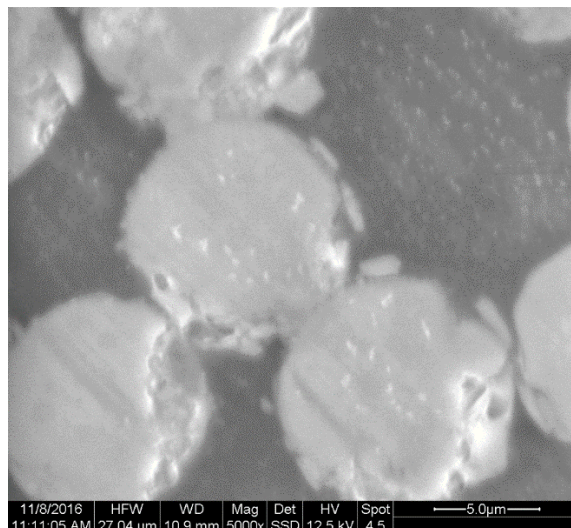
Στο Σχήμα 28 παρουσιάζεται η περιοχή κάτω από το σημείο επιβολής καμπτικού φορτίου σε δοκίμιο περιεκτικότητας GNPs 10%. Στα δοκίμια με περιεκτικότητες GNPs που αντιστοιχούν στο προαναφερθέν plateau, δηλαδή με περιεκτικότητες GNPs από 5% έως 15%, μετρίως κατεστραμμένα ινίδια παρατηρούνται κάτω από την περιοχή επιβολής καμπτικού φορτίου. Οι ρωγμές, κατά κανόνα, δεν παρουσιάζονται διαμπερείς και εμφανίζονται κυρίως στην περιφέρεια των ινιδίων.



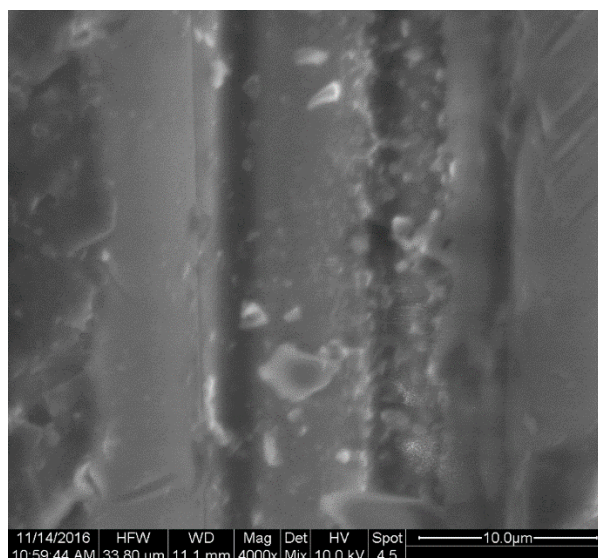


Σχήμα 28. Περιοχή κάτω από το σημείο επιβολής καμπτικού φορτίου σε δοκίμιο περιεκτικότητας GNPs 10% (Seretis et al. 2017a).

Στο Σχήμα 29 παρουσιάζεται η περιοχή κάτω από το σημείο επιβολής καμπτικού φορτίου σε δοκίμιο περιεκτικότητας GNPs 1%. Στα δοκίμια με πολύ μικρό ποσοστό GNPs (κάτω από 5%) δεν παρατηρούνται σημαντικές φθορές των ινιδίων στις εν λόγω περιοχές. Η δομική ακεραιότητα των ινιδίων διατηρείται, με κάποιες μόνο πολύ μικρής έκτασης επιφανειακές φθορές.

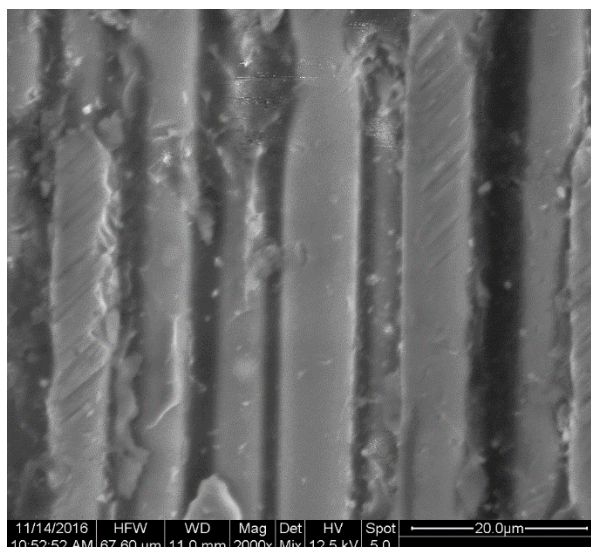


Σχήμα 29. Περιοχή κάτω από το σημείο επιβολής καμπτικού φορτίου σε δοκίμιο περιεκτικότητας GNPs 1% (Seretis et al. 2017a).



Σχήμα 30. Επικόλληση GNPs στην εξωτερική επιφάνεια ινιδίων σε δοκίμιο με ποσοστό GNPs 25% (Seretis et al. 2017a).

Η παραπάνω περιγραφείσα συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη διαφορετική επιμήκη επιφανειακή επικάλυψη των ινιδίων από GNPs, καθώς το ποσοστό των τελευταίων αυξάνει. Το Σχήμα 30 παρουσιάζει την επιμήκη εικόνα ινιδίων σε δοκίμιο με ποσοστό GNPs 25%. Είναι εμφανές ότι υπάρχει μεγάλος αριθμός επικολλημένων GNPs στην εξωτερική επιφάνεια των ινιδίων, τα οποία θα μπορούσαν να «πληγώσουν» τα ινίδια, να τους δημιουργήσουν δηλαδή φθορές και έναρξη αστοχιών στην επιφάνεια, με την επιβολή μικρής έκτασης συμπίεσης. Τέτοια συμπίεση συμβαίνει κατά την κάμψη τριών σημείων στην περιοχή των δοκιμίων κάτω από το σημείο επιβολής του καμπτικού φορτίου.



Σχήμα 31. Επικόλληση GNPs στην εξωτερική επιφάνεια ινιδίων σε δοκίμιο με ποσοστό GNPs 10% (Seretis et al. 2017a).

Αντίστοιχο αντιπροσωπευτικό δείγμα δοκιμίων περιεκτικότητας GNPs 10%, στο οποίο δίνεται η επιμήκης εικόνα των ινιδίων, απεικονίζεται στο Σχήμα 31. Όπως μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί, σε δοκίμια με ποσοστό GNPs μέσα στην περιοχή του plateau (5% έως 15%) σημαντικά μικρότερος αριθμός GNPs μπορεί να εντοπισθεί επικολλημένος στην επιφάνεια των ινιδίων. Ως εκ τούτου, η ίδια ακριβώς συμπίεση θα προκαλούσε αρκετά μικρότερη καταστροφή των ινιδίων.

## Ε.2.6. Συμπεράσματα

Για το σύνολο των εργασιών που παρουσιάζεται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, κατασκευάστηκαν σύνθετα πολυστρωματικά δοκίμια εποξειδικής μήτρας ενισχυμένα με νανοδομές γραφενίου τύπου nanoplatelets (GNPs). Χρησιμοποιήθηκαν διάφορα ποσοστά GNPs και δύο διαφορετικοί τύποι υαλοϋφάσματος ενίσχυσης τύπου «E-glass». Τα παραχθέντα νανοσύνθετα δοκίμια υπεβλήθησαν σε δοκιμές εφελκυσμού και κάμψης τριών σημείων και εξετάστηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Από το κεφάλαιο αυτό μπορούν γενικά να εξαχθούν τα κατωτέρω συμπεράσματα:

Η προσθήκη GNPs βελτιώνει σε κάθε περίπτωση την καμπτική επίδοση των σύνθετων ινωδών πολυστρωματικών υλικών εποξειδικής μήτρας. Η αντοχή σε κάμψη αυξάνεται για τα δοκίμια και των δύο τύπων υαλοϋφάσματος όσο το ποσοστό GNPs αυξάνει από 1% ως 5%. Στα δοκίμια με υαλοϋφάσμα πλέξης Twill 2x2 η αύξηση αυτή είναι παραβολική, ενώ στα δοκίμια με υαλοϋφάσμα Uni-Directional (μονοκατευθυντικό) είναι σχεδόν γραμμική. Με περαιτέρω αύξηση του ποσοστού GNPs παρουσιάζεται μία περιοχή σταθερής καμπτικής επίδοσης (plateau). Η σταθερή αυτή επίδοση παρατηρείται μέχρι ποσοστό GNPs 15 % στην περίπτωση των δοκιμίων με Twill 2x2 υαλοϋφάσμα και 20% στην περίπτωση των δοκιμίων με Uni-Directional υαλοϋφάσμα. Για μεγαλύτερη αύξηση του ποσοστού GNPs η καμπτική επίδοση των νανοσύνθετων υλικών υποβαθμίζεται σημαντικά και για τους δύο τύπους υαλοϋφάσματος ενίσχυσης.

Μικρή αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό και εν συνεχεία σταθερή εφελκυστική επίδοση παρατηρείται στα δοκίμια με ενίσχυση Twill 2x2 υαλοϋφάσματος καθώς το ποσοστό GNPs αυξάνει από 5% έως 20%. Ωστόσο, στα δοκίμια με ενίσχυση Uni-Directional υαλοϋφάσματος δεν παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά. Στα δοκίμια αυτά η εφελκυστική επίδοση υποβαθμίζεται για κάθε ποσοστό GNPs, με μόνη εξαίρεση το 5% όπου η αντοχή σε εφελκυσμό παρουσιάζεται ελαφρώς αυξημένη σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Με αύξηση του ποσοστού GNPs, παρατηρείται αύξηση και του βαθμού καταστροφής των ινιδίων στην περιοχή κάτω από το σημείο επιβολής του καμπτικού φορτίου. Στην περίπτωση πολύ μεγάλου ποσοστού GNPs (μεγαλύτερο από 20%) τα ινίδια στην περιοχή αυτή παρουσιάζονται πλήρως κατεστραμμένα. Παρατηρούνται διαμπερείς ρωγμές και πλήρως αποσχισμένα τμήματα των ινιδίων. Για ποσοστά GNPs μέσα στο plateau σταθερής καμπτικής επίδοσης, μετρίως κατεστραμμένα ινίδια παρατηρούνται στην ίδια περιοχή. Η φθορά των ινιδίων περιορίζεται στην περιφέρειά τους με μικρού μήκους μη διαμπερείς ρωγμές. Τέλος, για πολύ μικρά ποσοστά GNPs (1% έως 5%), τα ινίδια διατηρούν τη δομική τους ακεραιότητα και παρατηρούνται μόνο επιφανειακά ελαττώματα και φθορές πολύ μικρής έκτασης. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί, σε κάθε περίπτωση, να εξηγηθεί βάσει του βαθμού

επικάλυψης των ινιδίων από GNPs, ο οποίος διαφοροποιείται για κάθε διαφορετική ποσοστιαία προσθήκη nanoplatelets γραφενίου.

### **E.3. Επίδραση στη διαδικασία curing**

Στο κεφάλαιο αυτό της διατριβής πραγματοποιείται αρχικά μία πολυπαραμετρική ανάλυση της διαδικασίας curing, τόσο σύνθετων ινωδών όσο και ενισχυμένων με GNPs νανοσύνθετων ινωδών πολυστρωματικών υλικών. Οι παράμετροι της διαδικασίας curing που εξετάζονται είναι η θερμοκρασία curing, η διάρκεια (χρόνος) curing και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη μετάβαση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, στην οποία βρίσκεται το σύνθετο/νανοσύνθετο υλικό κατά την παρασκευή του, στη θερμοκρασία curing. Εξετάζεται, δηλαδή, η ευαισθησία της διαδικασίας curing στους ανωτέρω παράγοντες, καθώς και η σημαντικότητα της επίδρασης του καθενός από αυτούς στις μηχανικές ιδιότητες των παραχθέντων υλικών.

Για την πραγματοποίηση της πολυπαραμετρικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε αρχικά η μέθοδος Taguchi για το σχεδιασμό των πειραμάτων. Στη συνέχεια, εξετάσθηκε η σημαντικότητα του κάθε παράγοντα της διαδικασίας curing με χρήση της μεθόδου ANOVA (Analysis of Variance).

Με τη βοήθεια μοντέλου πολλαπλής παλινδρόμησης (Multiple Regression Model) πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση της διαδικασίας curing (ως προς τις εξεταζόμενες παραμέτρους της) για βέλτιστη επίδοση τόσο σε εφελκυσμό όσο και σε κάμψη τριών σημείων. Εξετάσθηκαν τρία διαφορετικά μοντέλα πολλαπλής παλινδρόμησης: δύο ευρέως χρησιμοποιούμενα σε διαδικασίες παραγωγής και στον έλεγχο κατεργασιμότητας σύνθετων υλικών, η ακρίβεια των οποίων υπολογίστηκε περίπου 65% ( $R_2 \approx 65\%$ ), και το προτεινόμενο για πρώτη φορά μοντέλο Poisson σε τέτοιου είδους εφαρμογές, η ακρίβεια του οποίου υπολογίστηκε μεγαλύτερη του 97% ( $R_2 > 97\%$ ). Το τελευταίο μοντέλο πολλαπλής παλινδρόμησης συνδυάστηκε με τη μέθοδο «backward elimination», κατά την οποία πραγματοποιείται επαναληπτικά έλεγχος της σημαντικότητας διαφόρων συνδυασμών των εξεταζόμενων παραγόντων και απόρριψη των μη σημαντικών όρων.

Τέλος, με τη χρήση γενετικού αλγορίθμου πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση πολλαπλών στόχων (multi-objective optimization) για την εύρεση της διαδικασίας

curing που οδηγεί σε ταυτόχρονα βέλτιστες τιμές εφελκυστικών και καμπτικών επιδόσεων των παραχθέντων σύνθετων/νανοσύνθετων υλικών. Η βελτιστοποίηση πολλαπλών στόχων βασίστηκε στα παραπάνω μοντέλα πολλαπλής παλινδρόμησης.

### **E.3.1. Υλικά**

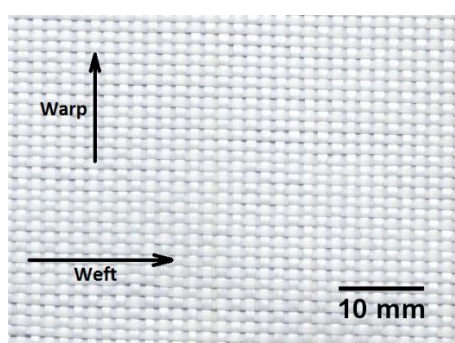
Η χαμηλού ιξώδους εποξειδική ρητίνη Araldite GY 783 χρησιμοποιήθηκε ως υλικό μήτρας για τα πειράματα του παρόντος κεφαλαίου συνδυασμένη με έναν τροποποιημένο σκληρυντή πολυαμίνης χωρίς φαινόλη. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) του εποξειδικού συστήματος ήταν  $100^{\circ}\text{C}$  και ο χρόνος παραμονής του σε ρευστή κατάσταση πριν την έναρξη της διαδικασίας πολυμερισμού (pot life), σε θερμοκρασία  $20^{\circ}\text{C}$  και σε σχετική υγρασία (RH) 65%, ήταν 35 λεπτά. Οι ανωτέρω συνθήκες τηρήθηκαν αυστηρά κατά τη διαδικασία παραγωγής των σύνθετων υλικών, όπως αυτή περιγράφεται σε παρακάτω υποενότητα.

Για την ενίσχυση της παραπάνω εποξειδικής μήτρας και την παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών που εξετάστηκαν στο παρόν κεφάλαιο της διατριβής, χρησιμοποιήθηκαν νανοδομές γραφενίου τύπου «nanoplatelets» (GNPs), βλ. Σχήμα 2. Οι νανοδομές αυτές της εταιρίας Alfa Aesar είχαν επιφάνεια (surface area)  $500\text{ m}^2/\text{g}$ .

Το ύφασμα που χρησιμοποιήθηκε για ενίσχυση της εποξειδικής μήτρας ήταν υαλοϋφασμα απλής πλέξης 1:1 (woven), τύπου «E-glass» και πυκνότητας  $282\text{ g/m}^2$ . Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του υαλοϋφάσματος που χρησιμοποιήθηκε. Στο Σχήμα 32 απεικονίζεται το εν λόγω ύφασμα με σημειωμένες τις δύο κατευθύνσεις ινών (στημόνι και υφάδι) με διαφορετική κατασκευαστικά χαρακτηριστικά, βλ. Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά υαλοϋφάσματος απλής πλέξης 1:1 και τύπου "E-glass" που χρησιμοποιήθηκε (Seretis et al. 2018a).

	Στημόνι (Warp)	Υφάδι (Weft)
Περιγραφή ινών	Glass EC11 204 fiber	Glass EC11 204 fiber
Αριθμός νημάτων (ends/cm)	8	6
Κατανομή βάρους (%)	57	43



Σχήμα 32. Υαλοϋφασμα απλής πλέξης 1:1 και τύπου «E-glass» που χρησιμοποιήθηκε, με σημειωμένες τις δύο κατευθύνσεις ινών (στημόνι και υφάδι) (Seretis et al. 2018a).

Το στημόνι (warp) αποτελεί την ενισχυμένη κατεύθυνση πλέξης, λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού του βάρους του υφάσματος που αντιστοιχεί σε αυτό (57%). Για το λόγο αυτό, το στημόνι χρησιμοποιείται στη συνέχεια ως κύρια κατεύθυνση πλέξης, βάσει της οποίας υπολογίζονται οι γωνίες τοποθέτησης της κάθε στρώσης των πολυστρωματικών σύνθετων και νανοσύνθετων υλικών.

### Ε.3.2. Σχεδιασμός πειραμάτων Taguchi

Προκειμένου να μελετηθεί ολόκληρος ο χώρος των παραμέτρων της διαδικασίας curing με ένα μικρό αριθμό πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Taguchi, η οποία χρησιμοποιεί έναν ειδικό σχεδιασμό ορθογωνικών μητρώων (πινάκων) (orthogonal arrays) (Quiroga et al. 2016). Η μέθοδος Taguchi έχει



αποδειχθεί πιο αποτελεσματική από παραδοσιακές μεθόδους σχεδιασμού πειραμάτων, όπως η μέθοδος «factorial design» (παραγοντικός σχεδιασμός), οι οποίες είναι αρκετά ακριβές και χρονοβόρες λόγω του μεγάλου αριθμού πειραμάτων που απαιτούνται για αυτές. Με τη χρήση της μεθόδου Taguchi, ο αριθμός των πειραμάτων που απαιτούνται για να αξιολογηθεί η επίδραση μίας ελεγχόμενης παραμέτρου σε συγκεκριμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά ή ιδιότητες, μειώνεται σημαντικά σε σύγκριση με τη «full factorial» μέθοδο (πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός).

### **E.3.3. Παρασκευή σύνθετων και νανοσύνθετων δοκιμών**

Για την παρασκευή των σύνθετων δοκιμών, ζυγισμένες ποσότητες σκληρυντή προστέθηκαν στην εποξειδική ρητίνη σε αναλογία 1:2, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή του εποξειδικού συστήματος. Για την ανάμιξη ρητίνης και σκληρυντή χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακός αναδευτήρας, ενώ η ανάδευση πραγματοποιήθηκε σε ταχύτητα 200 rpm για χρονική διάρκεια 5 λεπτών. Τέσσερις στρώσεις υαλοϋφάσματος τύπου E-glass χρησιμοποιήθηκαν σε αλληλουχία  $[0^\circ/45^\circ/-45^\circ/0^\circ]_T$  για την κατασκευή των πολυστρωματικών σύνθετων δοκιμών με τη μέθοδο διαστρωματικής κατασκευής «hand lay-up».

Για τα νανοσύνθετα δοκίμια με ενίσχυση GNPs, ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία. Μόνη διαφορά αποτελεί η επιπλέον διαδικασία ανάμιξης της ρητίνης με τις νανοδομές γραφενίου, η οποία εφαρμόστηκε όπως ακριβώς περιγράφεται στο κεφάλαιο E.2 της παρούσας διατριβής. Η περιεκτικότητα κάθε πολυστρωματικού δοκιμίου σε GNPs ήταν 5 % κατά βάρος, ώστε να ανήκει στη περιοχή των βέλτιστων αποτελεσμάτων που εντοπίστηκε στο κεφάλαιο E.2.

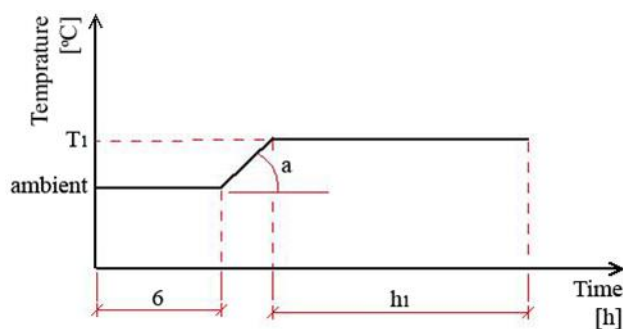
Οι διαστάσεις των δοκιμών που υποβλήθηκαν σε δοκιμές κάμψης τριών σημείων ήταν  $93.6 \times 12.7 \times 1.1$  mm, σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο ASTM D790-03, και των δοκιμών που υποβλήθηκαν σε δοκιμές εφελκυσμού  $102 \times 6 \times 1.1$  mm, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D3039/3039M. Η διαδικασία ελέγχου της

αναγκαιότητας για προστατευτικά «tabs» στις περιοχές συγκράτησης εφαρμόστηκε όπως αναλύεται στο κεφάλαιο E.2.

Για κάθε αριθμό πειράματος του πίνακα Taguchi, δηλαδή για κάθε διαφορετικό συνδυασμό παραμέτρων που ελέγχθηκε, 5 δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμή κάμψης τριών σημείων και 5 σε δοκιμή εφελκυσμού.

### E.3.4. Διαδικασία curing

Τα παραχθέντα δοκίμια υποβλήθηκαν σε διαφορετικές διαδικασίες curing, σύμφωνα με το Σχήμα 33. Οι παράμετροι της διαδικασίας curing που αντιμετωπίστηκαν ως μεταβλητές στο σχεδιασμό πειραμάτων ήταν η θερμοκρασία του πρώτου πλατό  $T_1$ , η διάρκεια του πρώτου πλατό  $h_1$  και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας  $a$  ως τη θερμοκρασία  $T_1$ . Οι τιμές των παραμέτρων καθώς και τα επίπεδα στα οποία αυτές ελέγχθηκαν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3.



Σχήμα 33. Κύκλος curing που εφαρμόστηκε και παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στο σχεδιασμό πειραμάτων Taguchi (Seretis et al. 2018a).

Αρχικά, όλα τα δοκίμια παρέμειναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 6 ώρες. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκαν όλα τα προφίλ curing (οι κύκλοι curing) που σχεδιάστηκαν με τη μέθοδο Taguchi. Για το σχεδιασμό των πειραμάτων επιλέχθηκαν θερμοκρασίες curing μικρότερες, μεγαλύτερες και ίσες με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ). Η επιλογή αυτή έγινε ώστε να ελεγχθούν όλοι οι μηχανισμοί με τους

οποίους πραγματοποιείται η διαδικασία curing. Οι μηχανισμοί αυτοί ελέγχονται από τη σχέση (μεγαλύτερη, ίση ή μικρότερη) της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η διαδικασία curing με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Seretis et al. 2017c, Mousa et al. 2012, Ellis 1993, Wisanrakkit and Gillham 1990).

Πίνακας 3. Παράμετροι και επίπεδα του σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi.

Παράμετρος	Επίπεδο					Μονάδα
	I	II	III	IV	V	
A: Ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας	1	2	3	4	5	°C/min
B: Θερμοκρασία πρώτου πλατό	50	80	100	120	140	°C
C: Διάρκεια πρώτου πλατό	2	4	6	8	10	h

### Ε.3.5. Πειραματικές διατάξεις και εξοπλισμός

Μηχανή δοκιμών Instron 4482 δυναμικότητας 100 kN χρησιμοποιήθηκε για όλες τις μηχανικές δοκιμές (δηλαδή δοκιμές εφελκυσμού και κάμψης τριών σημείων). Η ταχύτητα της κινούμενης κεφαλής για όλες τις μηχανικές δοκιμές ήταν 2 mm/min, σύμφωνα με τις οδηγίες των αντίστοιχων διεθνών προτύπων ASTM που χρησιμοποιήθηκαν. Η επιφάνεια συγκράτησης των αρπαγών χειροκίνητης σύσφιξης που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές εφελκυσμού (Instron 2716 manual wedge action grips) ήταν 50 × 50 mm. Για τις δοκιμές κάμψης τριών σημείων, η απόσταση μεταξύ των στηρίξεων (support span) ορίστηκε 52 mm.

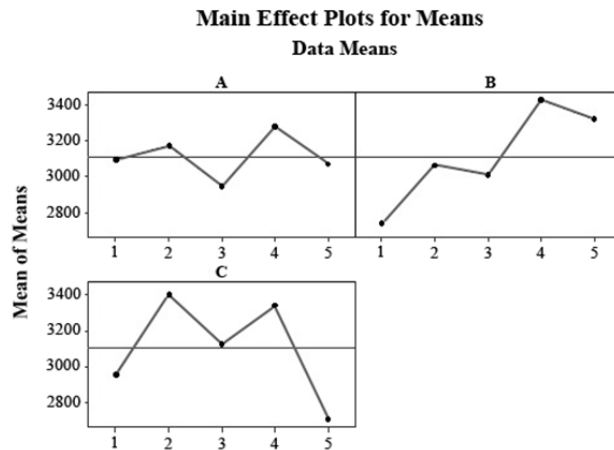
Όλες οι μηχανικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε πρότυπες εργαστηριακές συνθήκες (23±1°C και 50±5% σχετική υγρασία), οι οποίες διατηρούνταν σταθερές για

χρονική διάρκεια τουλάχιστον 6 ωρών πριν την πραγματοποίηση των μηχανικών δοκιμών.

### **E.3.6. Αποτελέσματα και συζήτηση**

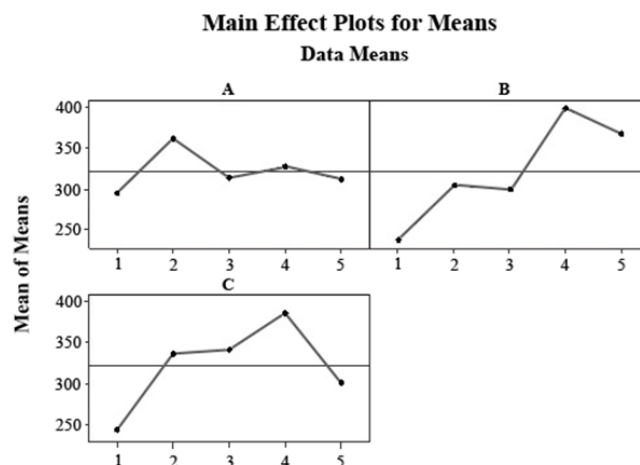
#### **E.3.6.1. Σύνθετα πολυστρωματικά υλικά**

Τα διαγράμματα κύριων επιδράσεων (main effect plots) που αφορούν στην εφελκυστική επίδοση των σύνθετων υλικών, για όλες τις παραμέτρους  $a$ ,  $T_1$  και  $h_1$ , παρουσιάζονται στο Σχήμα 34. Όπως παρατηρείται, η επίδοση του υλικού αυξάνει για τιμές του  $a$  1-2°C/min και ακολουθεί μία μείωση για τιμές 3°C/min και στη συνέχεια 4-5°C/min. Η συμπεριφορά αυτή του υλικού είναι αναμενόμενη, αφού είναι γνωστό πως τα εποξειδικά συστήματα παρουσιάζουν ευαισθησία στο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία της διαδικασίας curing φαίνεται, επίσης, να επιδρά στην επίδοση του υλικού. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μία προοδευτική αύξηση της επίδοσης καθώς η θερμοκρασία αυξάνει από τους 50°C στους 120°C. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 140°C επιδρά αρνητικά. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, η διάρκεια έκθεσης του υλικού στη θερμοκρασία αυτή από 2 ως 4 ώρες ευνοεί την επίδοση του υλικού. Στη συνέχεια, για διάρκεια από 4 ως 6 ώρες, η επίδοση μειώνεται σημαντικά. Ακολουθεί μία μικρή αύξηση για διάρκεια από 6 ως 8 ώρες και, τέλος, δραματική μείωση της επίδοσης καταγράφεται για έκθεση του υλικού σε μεγάλη θερμοκρασία για μεγάλη χρονική διάρκεια, δηλαδή για χρόνους από 8 ως 10 ώρες.



Σχήμα 34. Διαγράμματα κύριων επιδράσεων (main effect plots) που αφορούν στην εφελκυστική επίδοση των σύνθετων πολυστρωματικών υλικών (Seretis et al. 2018a).

Τα διαγράμματα κύριων επιδράσεων (main effect plots) που αφορούν στην καμπτική επίδοση των σύνθετων υλικών, για όλες τις παραμέτρους  $a$ ,  $T_1$  και  $h_1$ , παρουσιάζονται στο Σχήμα 35. Εδώ, η αύξηση όσο της θερμοκρασίας όσο και της διάρκειας έκθεσης του υλικού στη θερμοκρασία αυτή προκαλούν αύξηση της καμπτικής επίδοσης του υλικού. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις, μείωση της επίδοσης παρατηρείται μόνο για το τελευταίο επίπεδο της κάθε παραμέτρου. Όσον αφορά το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, μετά από μία αρχικά αύξηση της επίδοσης που λαμβάνει χώρα στο δεύτερο επίπεδο της εν λόγω παραμέτρου ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) και μία επακόλουθη μείωση στο τρίτο επίπεδο ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ), για τα υπόλοιπα επίπεδα ο ρυθμός φαίνεται να μην επηρεάζει την επίδοση του υλικού.



Σχήμα 35. Διαγράμματα κύριων επιδράσεων (main effect plots) που αφορούν στην καμπτική επίδοση των σύνθετων πολυστρωματικών υλικών (Seretis et al. 2018a).

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA), που πραγματοποιήθηκε και για τις δύο ανωτέρω σειρές πειραμάτων, παρουσιάζονται στους Πίνακες 4 και 5. Είναι προφανές ότι η κύρια παράμετρος για την εφελκυστική επίδοση είναι η διάρκεια της διαδικασίας curing, η οποία φαίνεται να επιδρά σε ποσοστό 35.89%. Αντίθετα, για την καμπτική επίδοση η παράμετρος με την κύρια επίδραση είναι η θερμοκρασία της διαδικασίας, η οποία επιδρά σε ποσοστό 44.02%. Και στις δύο περιπτώσεις, η παράμετρος του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας είναι η λιγότερο σημαντική, με επίδραση 6.62% και 6.92%, αντίστοιχα.

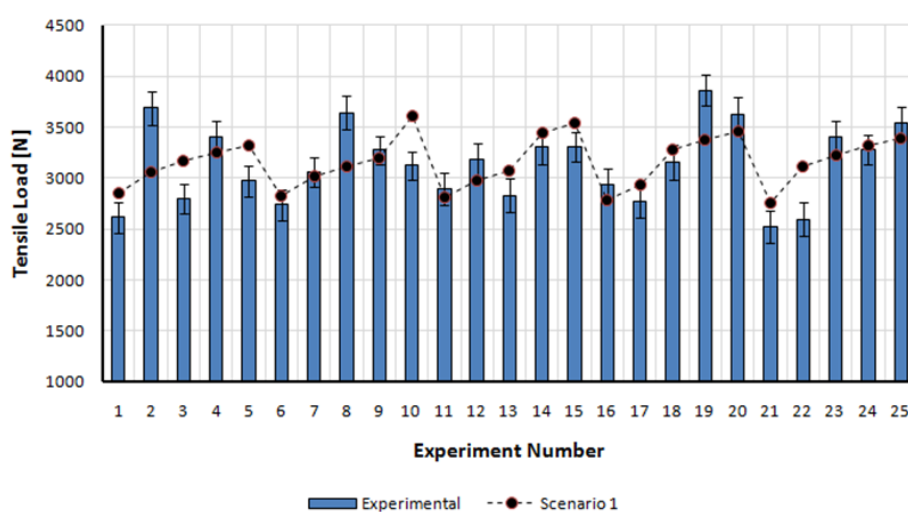
Πίνακας 4. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) για τις εφελκυστικές δοκιμές, χωρίς αλληλεπίδραση και σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% (Seretis et al. 2018a).

Source	dF	Sum of squares	Mean square	F-value	P value	C (%)
A	4	293004	73251	0,80	0,367	6,62
B	4	1447822	361955	3,96*	0,003*	32,71
C	4	1588652	397163	4,34*	0,010*	35,89
Error	12	1097301	91442			
Total	24	4426778				

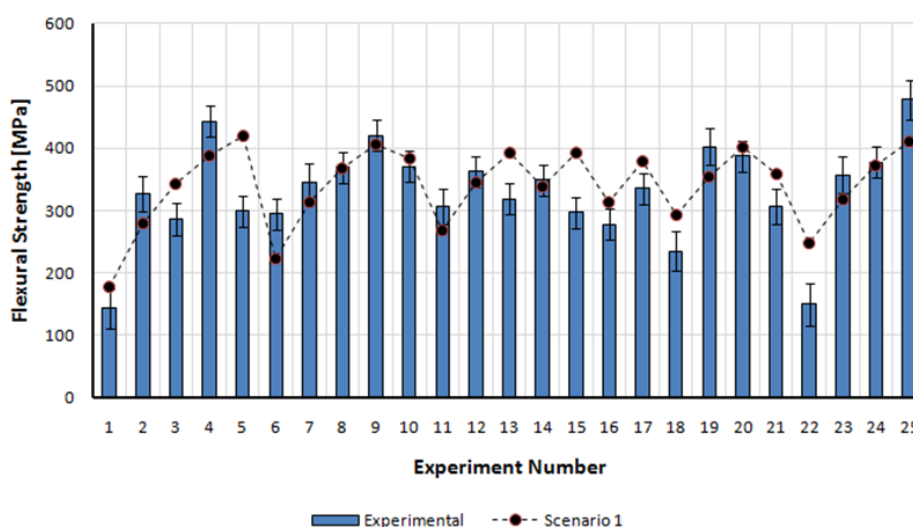
Πίνακας 5. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) για τις καμπτικές δοκιμές, χωρίς αλληλεπίδραση και σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% (Seretis et al. 2018a).

Source	dF	Sum of squares	Mean square	F-value	P value	C (%)
A	4	12361	3090	1,18	0,367	6,92
B	4	78612	19653	7,53*	0,003*	44,02
C	4	56284	14071	5,39*	0,010*	31,52
Error	12	31335	2611			
Total	24	178591				

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε ανάλυση παλινδρόμησης (regression analysis) (Quiroga et al. 2016) ώστε να δημιουργηθεί ένα μοντέλο πρόβλεψης για την επίδοση του υλικού σε κάθε περίπτωση. Το σύνθετο μοντέλο ανάλυσης παλινδρόμησης «full quadratic» με εμπλεκόμενους όρους μόνο αυτούς που βρέθηκαν στατιστικά σημαντικοί κατά την ANOVA, που χρησιμοποιείται σε τέτοιου τύπου εργασίες, παρουσίασε πολύ χαμηλή ακρίβεια (περίπου 65%). Στο Σχήμα 36 παρουσιάζεται η επίδοση του παραπάνω μοντέλου στην πρόβλεψη της εφελκυστικής συμπεριφοράς και στο Σχήμα 37 στην πρόβλεψη της καμπτικής συμπεριφοράς του σύνθετου υλικού.



Σχήμα 36. Πειραματικές και υπολογισθείσες από το μοντέλο «full quadratic» τιμές εφελκυστικής επίδοσης των σύνθετων υλικών (Seretis et al. 2017d).



Σχήμα 37. Πειραματικές και υπολογισθείσες από το μοντέλο «full quadratic» τιμές καμπτικής επίδοσης των σύνθετων υλικών (Seretis et al. 2017d).

Λόγω της πολύ χαμηλής ακρίβειας του μοντέλου αυτού, προέκυψε η ανάγκη για ένα πιο αξιόπιστο μοντέλο ανάλυσης παλινδρόμησης. Στην παρούσα διατριβή, προτείνεται το μοντέλο «Poisson Regression» που χρησιμοποιείται ευρέως στην επιδημιολογία, στην κοινωνιολογία και στην ψυχολογία. Η παλινδρόμηση Poisson είναι μια μέθοδος παλινδρόμησης, η οποία χρησιμοποιεί έναν λογαριθμικό μετασχηματισμό που αντισταθμίζει την όποια ασυμμετρία, αποτρέπει τον υπολογισμό αρνητικής προβλεπόμενης τιμής και επίσης περιλαμβάνει την αναλογικότητα μεταξύ της διακύμανσης και της μέσης τιμής (Hoffman 2015).

Η μέθοδος «backwards elimination» (προς τα πίσω εξάλειψη) εφαρμόστηκε σε όλες τις μεταβλητές που περιλήφθηκαν στην παλινδρόμηση. Η επίδραση της αφαίρεσης μίας μεταβλητής στο υπολειπόμενο μέσο τετράγωνο ( $MS_{res}$ ) αξιολογήθηκε για κάθε μεταβλητή και η μεταβλητή με το μικρότερο αποτέλεσμα στην αύξηση των  $MS_{res}$  αφαιρούνταν αν δεν αύξανε την αναλογία  $F_{out}$  που χρησιμοποιήθηκε ως όριο για την απομάκρυνση των μεταβλητών. Το  $F_{out}$  ορίστηκε ίσο με 4. Η διαδικασία συνεχίστηκε μέχρι τη στιγμή που η απομάκρυνση αυτή προκάλεσε σημαντική μεταβολή στις  $MS_{res}$ , περίπτωση κατά την οποία η ελεγχόμενη μεταβλητή αφαιρέθηκε και δεν πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω εξαλείψεις.

Με τον παραπάνω τρόπο, θεωρώντας και τις τρεις παραμέτρους της διαδικασίας curing ως ανεξάρτητες μεταβλητές, υπολογίσθηκαν δύο μοντέλα παλινδρόμησης Poisson, ένα για την εφελκυστική και ένα για την καμπτική επίδοση του σύνθετου υλικού. Τα μοντέλα αυτά περιγράφονται από τις Εξισώσεις (1) και (2), αντίστοιχα.

$$Tensile\ Load = e^{Y'_1} \quad (1)$$

όπου

$$Y'_1 = -0.3 - 8.8 \times a + 0.524 \times T_1 - 0.83 \times h_1 + 0.784 \times a^2 - 0.002901 \times T_1^2 + 1.547 \times h^2 + 5.31 \times a \times h_1 - 0.1979 \times T_1 \times h_1 + 0.000003 \times T_1^3 - 0.285 \times h_1^3 - 0.3327 \times a \times h^2 + 0.00099 \times T_1^2 \times h_1 + 0.01975 \times T_1 \times h^2 + 0.0153 \times h_1^4 + 0.03159 \times a^2 \times h^2 + 0.126 \times a \times h_1^3 - 0.000001 \times T_1^3 \times h_1 - 0.000064 \times T_1^2 \times h^2 - 0.000481 \times T_1 \times h^3 - 0.00573 \times a \times h^4$$

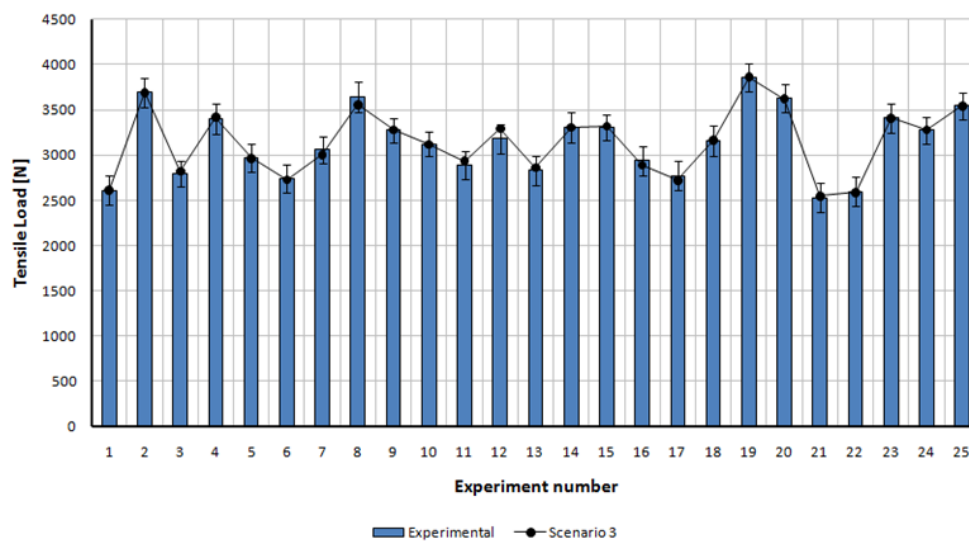
$$Flexural\ Strength = e^{Y'_2} \quad (2)$$



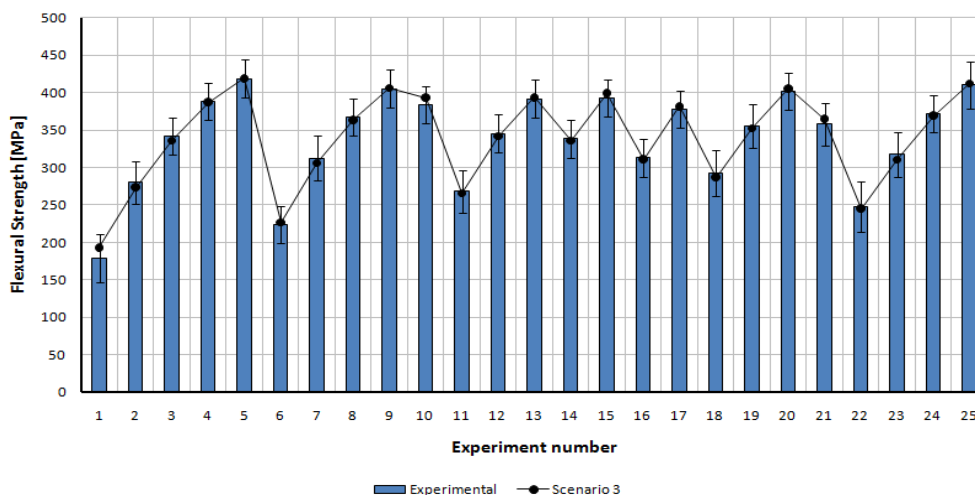
όπου

$$Y'_2 = 4.6336 + 0.009461 \times T_1 + 0.1188 \times h_1 - 0.000792 \times T_1 \times h_1$$

Τα παραπάνω μοντέλα πέτυχαν ακρίβεια πρόβλεψης μεγαλύτερη του 97%. Συγκεκριμένα, το μοντέλο που αφορά στην εφελκυστική επίδοση του υλικού είχε ακρίβεια  $R^2=97,05\%$  και το μοντέλο που αφορά στην καμπτική επίδοση  $R^2=98,11\%$ . Στο Σχήμα 38 παρουσιάζεται η επίδοση του παραπάνω μοντέλου στην πρόβλεψη της εφελκυστικής συμπεριφοράς και στο Σχήμα 39 στην πρόβλεψη της καμπτικής συμπεριφοράς του σύνθετου υλικού.



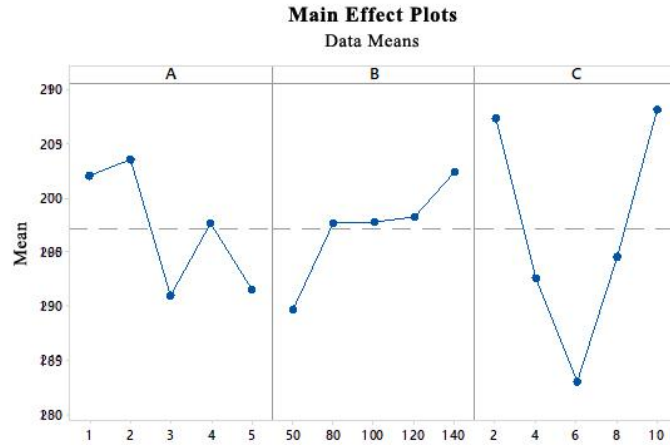
Σχήμα 38. Πειραματικές και υπολογισθείσες από το μοντέλο «Poisson regression» τιμές εφελκυστικής επίδοσης των σύνθετων υλικών (Seretis et al. 2017d).



Σχήμα 39. Πειραματικές και υπολογισθείσες από το μοντέλο «Poisson regression» τιμές καμπτικής επίδοσης των σύνθετων υλικών (Seretis et al. 2017d).

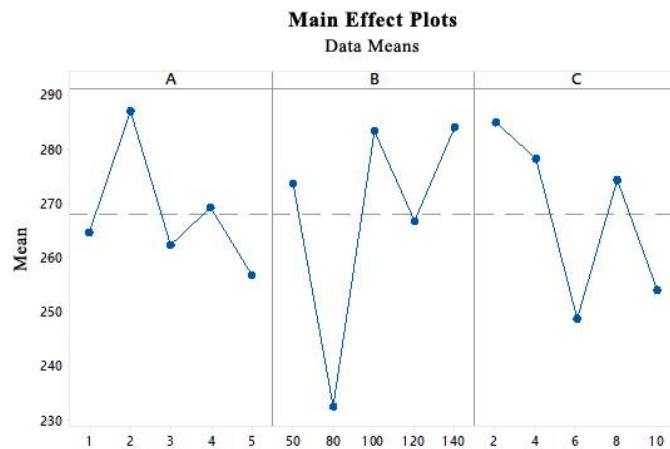
### E.3.6.2. Νανοσύνθετα πολυστρωματικά υλικά

Τα διαγράμματα κύριων επιδράσεων (main effect plots) που αφορούν στην εφελκυστική επίδοση των σύνθετων υλικών, για όλες τις παραμέτρους  $a$ ,  $T_1$  και  $h_1$ , παρουσιάζονται στο Σχήμα 40. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 40, με την αύξηση της θερμοκρασίας curing από τους 50°C στους 80 °C η εφελκυστική επίδοση του υλικού αυξάνεται σημαντικά. Αύξηση της θερμοκρασίας ως τους 120 °C δεν προκαλεί κάποια διαφοροποίηση, ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας (ως τους 140 °C) αυξάνει και πάλι την επίδοση του υλικού. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας  $a$  προκαλεί μικρή αύξηση της εφελκυστικής επίδοσης, όταν αυξηθεί από 1 °C/min σε 2 °C/min. Αύξηση του  $a$  στους 3 °C/min προκαλεί σημαντική μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό, ενώ για περαιτέρω αύξησή του παρατηρείται αρχικά μικρή αύξηση και εν συνεχεία μικρή μείωση της επίδοσης. Παρά τις διακυμάνσεις στην επίδοση, η αντοχή σε εφελκυσμό παραμένει σημαντικά μειωμένη για τιμές του  $a$  μεγαλύτερες από 2 °C/min. Η αύξηση του χρόνου curing από 2 ώρες σε 6 ώρες προκαλεί μεγάλη μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό, ενώ περαιτέρω αύξηση ως την τιμή των 10 ωρών αυξάνει σημαντικά την εφελκυστική επίδοση του υλικού, επαναφέροντάς την περίπου στην τιμή που αντιστοιχεί σε χρόνο curing 2 ωρών.



Σχήμα 40. Διαγράμματα κύριων επιδράσεων (main effect plots) που αφορούν στην εφελκυστική επίδοση των νανοσύνθετων πολυστρωματικών υλικών.

Τα διαγράμματα κύριων επιδράσεων (main effect plots) που αφορούν στην καμπτική επίδοση των σύνθετων υλικών, για όλες τις παραμέτρους  $a$ ,  $T_1$  και  $h_1$ , παρουσιάζονται στο Σχήμα 41. Αύξηση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας curing  $a$  προκαλεί αρχικά σημαντική αύξηση της καμπτικής επίδοσης του υλικού και εν συνεχεία μεγάλη μείωσή της. Μικρή αύξηση της θερμοκρασίας curing (από 50 °C σε 80 °C) μειώνει δραματικά την καμπτική επίδοση του υλικού, ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της καμπτικής επίδοσης. Η προοδευτική αύξηση του χρόνου curing μειώνει σημαντικά την επίδοση του υλικού, με κάποιες διακυμάνσεις της (αυξομειώσεις) που αντιστοιχούν σε μεγάλους χρόνους της διαδικασίας curing.



Σχήμα 41. Διαγράμματα κύριων επιδράσεων (main effect plots) που αφορούν στην καμπτική επίδοση των νανοσύνθετων πολυστρωματικών υλικών.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA), που πραγματοποιήθηκε και για τις δύο ανωτέρω σειρές πειραμάτων, παρουσιάζονται στους Πίνακες 6 και 7. Η κύρια παράμετρος για την εφελκυστική επίδοση του υλικού, όπως και στην περίπτωση του σύνθετου υλικού χωρίς ενίσχυση GNPs που εξετάστηκε προηγουμένως, είναι η διάρκεια της διαδικασίας curing, η οποία φαίνεται να επιδρά σε ποσοστό 31.18%. Αντίθετα, για την καμπτική επίδοση η παράμετρος με την κύρια επίδραση είναι η θερμοκρασία curing, η οποία επιδρά σε ποσοστό 32.67%, παρατήρηση που και πάλι συμπίπτει με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για το σύνθετο υλικό χωρίς προσθήκη GNPs. Στην περίπτωση του εφελκυσμού η παράμετρος της θερμοκρασίας είναι η λιγότερο σημαντική, με επίδραση 6.9%, ενώ στην περίπτωση της κάμψης η λιγότερο σημαντική παράμετρος είναι ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας που επιδρά σε ποσοστό 9.68%.

Πίνακας 6. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) για τις εφελκυστικές δοκιμές, χωρίς αλληλεπίδραση και σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Source	dF	Sum of squares	Mean square	F-value	P value	C (%)
A	4	661.7	165.4	0.51	0.73	9.23
B	4	423,2	105,8	0.31	0.865	5.9
C	4	2235	558.6	2.26	0.098	31.18

Πίνακας 7. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) για τις καμπτικές δοκιμές, χωρίς αλληλεπίδραση και σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Source	dF	Sum of squares	Mean square	F-value	P value	C (%)
A	4	2644	661	0.54	0.711	9.68
B	4	8925	2231.2	2.43	0.082	32.67
C	4	5004	1251	1.12	0.374	18.32

Την παραπάνω ανάλυση ακολούθησε μία ανάλυση παλινδρόμησης (regression analysis) (Quiroga et al. 2016) που εφαρμόστηκε για να δημιουργηθεί ένα μοντέλο πρόβλεψης για την επίδοση του νανοσύνθετου υλικού σε κάθε περίπτωση. Το σύνηθες μοντέλο ανάλυσης παλινδρόμησης «full quadratic» με εμπλεκόμενους όρους μόνο αυτούς που βρέθηκαν στατιστικά σημαντικοί κατά την ANOVA παρουσίασε πολύ χαμηλή ακρίβεια (περίπου 62%) στην περίπτωση του νανοσύνθετου υλικού. Η πολύ χαμηλή ακρίβεια του μοντέλου αυτού δημιούργησε την ανάγκη για ένα πιο αξιόπιστο μοντέλο ανάλυσης παλινδρόμησης. Ως βελτιωμένο μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για την περίπτωση της κάμψης το μοντέλο «Poisson Regression» (Hoffman 2015), το οποίο πέτυχε ακρίβεια 94.9%, και για την περίπτωση του εφελκυσμού το «full quadratic» ενισχυμένο με την αλληλεπίδραση όλων των δευτεροβάθμιων όρων του, το οποίο πέτυχε ακρίβεια 90.99%.

Η μέθοδος «backwards elimination» (προς τα πίσω εξάλειψη) εφαρμόστηκε και πάλι σε όλες τις μεταβλητές που περιλήφθηκαν στην παλινδρόμηση. Η επίδραση της αφαίρεσης μίας μεταβλητής στο υπολειπόμενο μέσο τετράγωνο ( $MS_{res}$ ) αξιολογήθηκε για κάθε μεταβλητή και η μεταβλητή με το μικρότερο αποτέλεσμα στην αύξηση των  $MS_{res}$  αφαιρούνταν αν δεν αύξανε την αναλογία  $F_{out}$  που χρησιμοποιήθηκε ως όριο για την απομάκρυνση των μεταβλητών. Το  $F_{out}$  ορίστηκε ίσο με 4. Η διαδικασία συνεχίστηκε μέχρι τη στιγμή που η απομάκρυνση αυτή προκάλεσε σημαντική μεταβολή στις  $MS_{res}$ , περίπτωση κατά την οποία η ελεγχόμενη μεταβλητή αφαιρέθηκε και δεν πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω εξαλείψεις.

Και οι τρεις παράμετροι της διαδικασίας curing αντιμετωπίστηκαν ως ανεξάρτητες μεταβλητές. Με τον τρόπο αυτό υπολογίσθηκαν δύο μοντέλα παλινδρόμησης, ένα Poisson για την πρόβλεψη της καμπτικής επίδοσης του νανοσύνθετου υλικού και ένα ενισχυμένο full quadratic για την πρόβλεψη της εφελκυστικής επίδοσής του. Τα μοντέλα αυτά περιγράφονται από τις Εξισώσεις (3) και (4), αντίστοιχα.

$$\text{Flexural Strength} = e^{Y'_3} \quad (3)$$

όπου

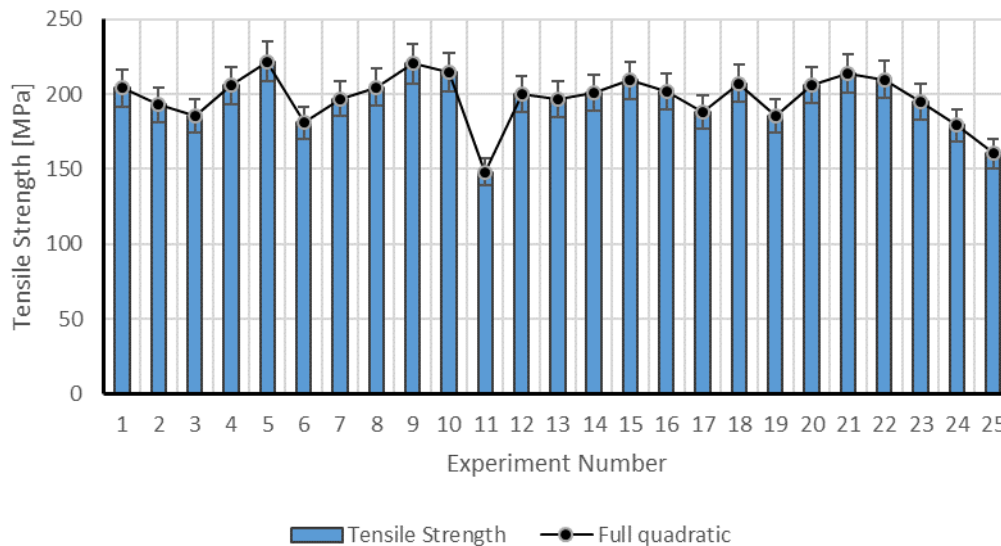
$$Y'_3 = 6.09 - 4.10 \times a + 0.0054 \times T_1 + 4.703 \times h_1 - 1.105 \times a^2 - 0.001897 \times T_1^2 - 0.12 \times h^2 + 0.063 \times a \times T_1 - 0.841 \times a \times h_1 - 0.03293 \times T_1 \times h_1 + 0.33 \times a^3 + 0.00001 \times T_1^3 + 0.0401 \times h_1^3 + 0.0914 \times a^2 \times h_1 + 0.0001 \times a \times T_1^2 - 0.001283 \times a \times h_1 \times T_1 - 0.01888 \times a^4 - 0.001775 \times h_1^4 - 0.01132 \times a^3 \times h_1$$

$$Tensile\ Strength = Y'_4 \quad (4)$$

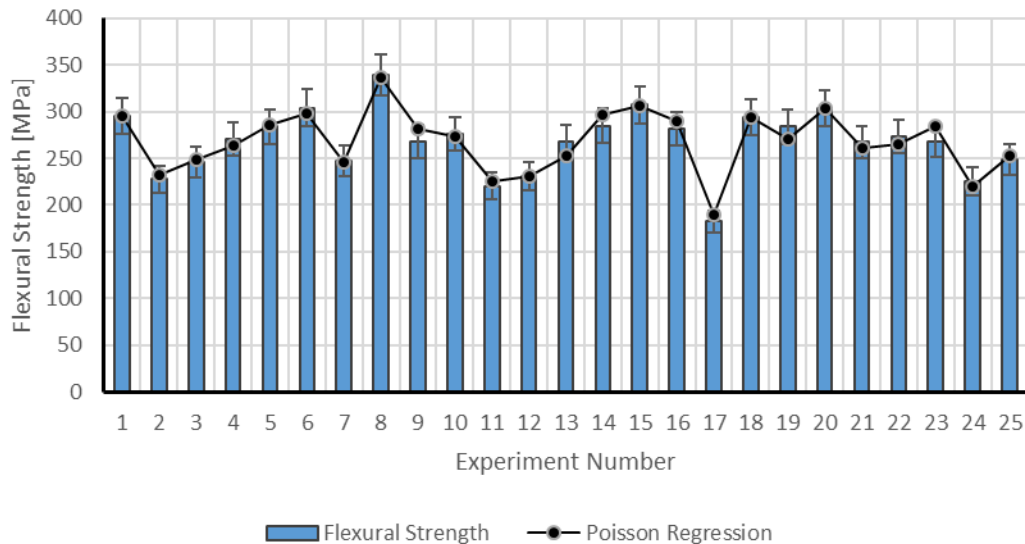
όπου

$$Y'_4 = 407 - 166 \times a - 10.29 \times T_1 + 2.4 \times h_1 + 55.8 \times a^2 + 0.0491 \times T_1^2 - 19.22 \times h^2 + 11.77 \times a \times T_1 - 84.7 \times a \times h_1 + 1.399 \times T_1 \times h_1 - 2.403 \times a^2 \times T_1 + 18.51 \times a^2 \times h_1 - 0.0654 \times a \times T_1^2 + 9.31 \times a \times h_1^2 + 0.01051 \times a^2 \times T_1^2 - 1.597 \times a^2 \times h_1^2$$

Στο Σχήμα 42 παρουσιάζεται η επίδοση του παραπάνω μοντέλου στην πρόβλεψη της εφελκυστικής συμπεριφοράς και στο Σχήμα 43 στην πρόβλεψη της καμπτικής συμπεριφοράς του νανοσύνθετου υλικού.



Σχήμα 42. Πειραματικές και υπολογισθείσες από το προσαρμοσμένο μοντέλο «Full quadratic» τιμές εφελκυστικής επίδοσης των νανοσύνθετων υλικών.



Σχήμα 43. Πειραματικές και υπολογισθείσες από το μοντέλο «Poisson regression» τιμές καμπτικής επίδοσης των νανοσύνθετων υλικών.

### Ε.3.7. Συμπεράσματα

Με βάση τα πειραματικά και υπολογιστικά αποτελέσματα του κεφαλαίου αυτού μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Τόσο στην περίπτωση των σύνθετων όσο και στην περίπτωση των νανοσύνθετων υλικών, η παράμετρος που επηρεάζει περισσότερο την εφελκυστική επίδοση του υλικού είναι ο χρόνος της διαδικασίας curing και αυτή που επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό την καμπτική επίδοση είναι η θερμοκρασία. Η λιγότερο σημαντική παράμετρος για την καμπτική επίδοση και στις δύο κατηγορίες υλικών είναι ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας. Όσον αφορά, όμως, τη λιγότερο σημαντική παράμετρο για την εφελκυστική επίδοση, αυτή διαφοροποιείται για κάθε κατηγορία υλικού. Έτσι, ενώ η εφελκυστική επίδοση των σύνθετων υλικών ελέγχεται σε μικρότερο ποσοστό από το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, στα νανοσύνθετα υλικά η μικρότερη επίδραση αντιστοιχεί στην παράμετρο της θερμοκρασίας curing.

Τα κοινά χρησιμοποιούμενα μοντέλα παλινδρόμησης «semi quadratic» και «full quadratic» επιτυγχάνουν πολύ μικρό ποσοστό ακρίβειας στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς των σύνθετων και νανοσύνθετων υλικών, τόσο εφελκυστικής όσο και

καμπτικής, εάν χρησιμοποιηθούν ως μεταβλητές οι παράμετροι μια θερμικής διαδικασίας curing. Το προτεινόμενο μοντέλο παλινδρόμησης «Poisson regression», που έχει τη δυνατότητα να προβλέψει τιμές σε μοντέλα έντονων διακυμάνσεων, χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή για να επιτύχει μεγαλύτερη ακρίβεια πρόβλεψης, που ξεπερνάει το ποσοστό επιτυχίας 94% σε κάθε περίπτωση. Στο μοντέλο εφελκυστικής επίδοσης του ναοσύνθετου υλικού, στο οποίο οι τιμές παρουσιάζουν πιο ομαλές μεταβάσεις με συνεχή γραμμικά τμήματα, η μεγαλύτερη ακρίβεια επιτυγχάνεται με τη χρήση του μοντέλου παλινδρόμησης «full quadratic» ενισχυμένου με όλες τις αλληλεπιδράσεις των δευτεροβάθμιων όρων του.



#### **E.4. Επίδραση στη διαδικασία post-curing**

Για τη διαδικασία post-curing ελάχιστη διαθέσιμη βιβλιογραφία υπάρχει. Λόγω της φύσης της, η διαδικασία αυτή μέχρι τώρα αντιμετωπίζεται ως μία διαδικασία φυσικής φθοράς των σύνθετων υλικών, αφού, στις ελάχιστες μέχρι τώρα εργασίες στο εν λόγω αντικείμενο, έχει αναφερθεί μόνο αρνητική επίδρασή της στις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών (Rudd et al. 2013, El Yagoubi et al. 2010). Πιο συγκεκριμένα, το αποτέλεσμα μίας διαδικασίας post-curing αντιμετωπίζεται ως υποβάθμιση των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού λόγω παρατεταμένης έκθεσης σε σταθερές ή μεταβλητές θερμοκρασιακές συνθήκες. Ως εκ τούτου, ποτέ μέχρι σήμερα δεν έχει αντιμετωπισθεί ως τμήμα της διαδικασίας παραγωγής ενός σύνθετου υλικού.

Στο παρόν κεφάλαιο, θεωρώντας πως τα ενταγμένα στην εποξειδική μήτρα GNPs μπορούν να λειτουργήσουν ως πυρήνες ψύξης και με τον τρόπο αυτό να διαφοροποιήσουν την προαναφερθείσα συμπεριφορά του σύνθετου υλικού, εξετάστηκαν διάφορες διαδικασίες post-curing. Πιο συγκεκριμένα, ελέγχθηκαν διάφορες θερμοκρασίες (μεγαλύτερες ή ίσες με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ ) σε χρόνους έκθεσης που αυξάνονταν με βήμα 2 ωρών. Για τις κρίσιμες και μόνο περιοχές, όπου δηλαδή υπήρχε αλλαγή της κλίσης στις καμπύλες επίδοσης του υλικού, το χρονικό βήμα μεταβλήθηκε σε ορισμένες περιπτώσεις σε 1 ώρα, προκειμένου τα αποτελέσματα να είναι όσο το δυνατόν πιο ακριβή. Η διαδικασία curing, που προηγήθηκε των διαδικασιών post-curing, ήταν ίδια για όλα τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε διαφορετικές διαδικασίες post-curing. Τα παραχθέντα δοκίμια ελέγχθηκαν ως προς τις μηχανικές και τις θερμικές τους ιδιότητες.

Από το σύνολο των πειραμάτων του παρόντος κεφαλαίου, ορίστηκε περιοχή θερμοκρασιών και χρόνων post-curing στην οποία τόσο οι θερμικές, όσο και οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών παρατηρούνται ενισχυμένες. Ορίστηκε, λοιπόν, περιοχή των χαρακτηριστικών της διαδικασίας post-curing στην οποία η διαδικασία αυτή όχι μόνο δεν υποβαθμίζει το υλικό, αλλά του προσδίδει σημαντική αύξηση των ιδιοτήτων του. Έτσι, για πρώτη φορά, συγκεκριμένες

διαδικασίες post-curing προτείνονται ως τμήμα της διαδικασίας παραγωγής των νανοσύνθετων υλικών.

#### **E.4.1. Υλικά**

Το υλικό μήτρας που χρησιμοποιήθηκε για την πειραματική μελέτη του παρόντος κεφαλαίου ήταν το μεσαίου ιξώδους εποξειδικό σύστημα γενικών εφαρμογών, με την εμπορική ονομασία ES35A/B (εποξειδική ρητίνη ES35A και σκληρυντής ES35B). Η αναλογία του μίγματος εποξειδικής ρητίνης/σκληρυντή ήταν 2/1 μέρη κατά βάρος, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) του συγκεκριμένου μίγματος εποξειδικής μήτρας είναι 50°C.

Για την ενίσχυση της μήτρας χρησιμοποιήθηκε μονοκατευθυντικό (UD) υαλοϋφάσμα τύπου «E-glass» πυκνότητας 520 g/m<sup>2</sup>. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του υαλοϋφάσματος που χρησιμοποιήθηκε. Παρασκευάστηκαν δύο διαφορετικοί τύποι δοκιμών: μονοστρωματικά (laminae) και πολυστρωματικά τεσσάρων στρώσεων (laminates).

*Πίνακας 8. Χαρακτηριστικά του υαλοϋφάσματος που χρησιμοποιήθηκε.*

<b>Τύπος υαλοϋφάσματος</b>	<b>Uni-Directional</b>
Αριθμός ινιδίων ανά ίνα	3230
Μέση γραμμική πυκνότητα ίνας [dtex]	2.3
Πυκνότητα [g/m <sup>2</sup> ]	520
Διάμετρος ινιδίων [μm]	9 μm

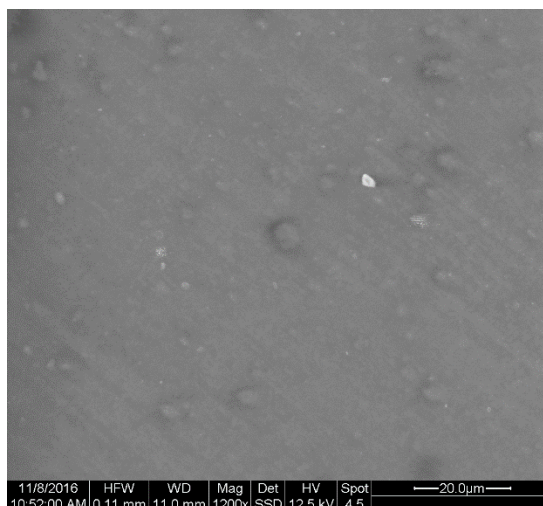
Για ενίσχυση της εποξειδικής μήτρας χρησιμοποιήθηκαν επίσης νανοδομές γραφενίου τύπου «nanoplatelets» (GNPs) από την εταιρία Alfa Aesar, η επιφάνεια (surface area) των οποίων ήταν 500 m<sup>2</sup>/g. Χαρακτηριστική μορφή των εν λόγω νανοδομών παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.

#### **Ε.4.2. Διαδικασία παρασκευής των ενισχυμένων με GNPs νανოსύνθετων πολυστρωματικών υλικών**

Για να προετοιμαστεί το ενισχυμένο με GNPs μίγμα εποξειδικής μήτρας, ζυγισμένες ποσότητες GNPs αναμίχθηκαν σε ποσότητα εποξειδικής ρητίνης με τη χρήση εργαστηριακού αναδευτήρα για μηχανική ανάδευση. Η διαδικασία ανάδευσης πραγματοποιήθηκε με ταχύτητα ανάδευσης 200 rpm για χρονική διάρκεια 25 λεπτών. Το κατά βάρος ποσοστό των GNPs που χρησιμοποιήθηκε για τα δοκίμια του κεφαλαίου αυτού ήταν 2%. Ακολούθησε η προσθήκη του σκληρυντή στο μίγμα σε αναλογία βαρών όπως αυτή ορίστηκε από τον κατασκευαστή του εποξειδικού συστήματος ES35A/B, δηλαδή ρητίνη/σκληρυντής = 2/1. Στη συνέχεια, έλαβε χώρα μία δεύτερη διαδικασία ανάμιξης χρονικής διάρκειας 5 λεπτών σε ταχύτητα 200 rpm πριν το μίγμα της μήτρας χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή των δοκιμίων (Seretis et al. 2017a).

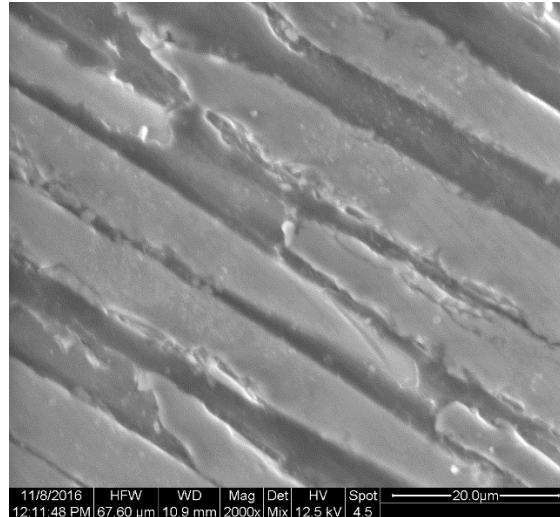
Η παρασκευή των νανოსύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων του κεφαλαίου αυτού πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο «hand lay-up» (διαστρωματική κατασκευή με το χέρι). Υπό συνεχή ανάδευση, το ενισχυμένο με GNPs μίγμα της εποξειδικής μήτρας εγχύθηκε προοδευτικά στις στρώσεις του υαλοϋφάσματος. Η διαδικασία αυτή συνοδεύτηκε, καθ' όλη τη διάρκειά της, από μία διαδικασία επίστρωσης με χρήση μεταλλικού ρολού και με ταυτόχρονη άσκηση ελαφράς πίεσεως (hand-rolled). Σχηματική τρισδιάστατη απεικόνιση της ανωτέρω μεθόδου παραγωγής, για τα πολυστρωματικά νανοςύνθετα δοκίμια τα οποία ελέγχθηκαν ως προς την καμπτική τους συμπεριφορά, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4. Η μικροδομή των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με την παραπάνω μέθοδο απεικονίζεται στα Σχήματα 44 και 45. Στο Σχήμα 44 φαίνεται τμήμα της διαστρωματικής περιοχής νανοςύνθετου

πολυστρωματικού δοκιμίου, ενώ στο Σχήμα 45 επιμήκης άποψη των ινιδίων σε μονοστρωματικό νανοσύνθετο δοκίμιο.



Σχήμα 44. Μικροδομή νανοσύνθετου πολυστρωματικού δοκιμίου περιεκτικότητας σε GNPs 2% κατά βάρος σε τμήμα της διαστρωματικής περιοχής.

Τέσσερεις στρώσεις υαλοϋφάσματος χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή όλων των δοκιμών που ελέγχθηκαν ως προς την καμπτική τους συμπεριφορά. Η ενίσχυση της νανοσύνθετης μήτρας πραγματοποιήθηκε με UD (Uni-Directional) υαλοϋφασμα, η αλληλουχία στρώσεων (stacking sequence) του οποίου ήταν  $[0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ]_{T\alpha}$ , ή ισοδύναμα  $[0^\circ/90^\circ]_{2\alpha}$ . Η επιλογή της παραπάνω αλληλουχίας στρώσεων έγινε λόγω της συχνής επανάληψής της σε σύνθετα πολυστρωματικά υλικά μικρού πάχους, όπως αυτή εντοπίστηκε κατά τη βιβλιογραφική μελέτη. Χρησιμοποιώντας το ίδιο UD υαλοϋφασμα, κατασκευάστηκαν μονοστρωματικά δοκίμια (laminae) για τις δοκιμές εφελκυσμού σε αλληλουχία στρώσεων  $[45^\circ]$ . Έτσι, δημιουργήθηκαν δοκίμια εφελκυσμού μίας στρώσης με γωνία τοποθέτησης  $45^\circ$ . Η συγκεκριμένη γωνία τοποθέτησης επιλέχθηκε ώστε να ελεγχθεί η συμπεριφορά της δομής της κάθε στρώσης, με την ελάχιστη δυνατή επίδραση των ινών που αποτελούν το ύφασμα ενίσχυσης (Seretis et al. 2016, Seretis et al. 2017c).



Σχήμα 45. Επιμήκης άποψη των ινιδίων σε μονοστρωματικό νανοςύνθετο δοκίμιο περιεκτικότητας σε GNPs 2% κατά βάρος.

Το κατά βάρος ποσοστό της εποξειδικής μήτρας ήταν 40% σε κάθε δοκίμιο που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο κεφάλαιο της διατριβής. Προκειμένου να επιτευχθεί αποδεκτή από τα διεθνή πρότυπα ASTM που χρησιμοποιήθηκαν επαναληψιμότητα στα πειραματικά αποτελέσματα, η ανοχή της κατά βάρος απόκλισης του ποσοστού εποξειδικής μήτρας στα νανοςύνθετα υλικά ήταν  $\pm 1\%$ . Για τον έλεγχο του ποσοστού αυτού, τα υαλοϋφάσματα και η εποξειδική μήτρα που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε δοκίμιο ζυγίστηκαν τόσο πριν τη διαδικασία παρασκευής, όσο και μετά τη στερεοποίηση (solidification) του κάθε παραχθέντος δοκιμίου.

Τα παραχθέντα νανοςύνθετα μονοστρωματικά δοκίμια υπεβλήθησαν σε δοκιμές εφελκυσμού, ενώ τα πολυστρωματικά δοκίμια σε δοκιμές κάμψης τριών σημείων. Οι δοκιμές κάμψης τριών σημείων προετοιμάστηκαν και διεξήχθησαν σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο ASTM D790-03. Οι διαστάσεις των ενισχυμένων με υαλοϋφασμα UD νανοςύνθετων δοκιμίων που προετοιμάστηκαν για τις δοκιμές αυτές ήταν  $129 \times 12.7 \times 1.6$  mm. Τα νανοςύνθετα μονοστρωματικά δοκίμια που προετοιμάστηκαν για δοκιμές εφελκυσμού είχαν διαστάσεις  $250 \times 50$  mm (Seretis et al. 2016) και το πάχος τους ήταν 0.4 mm. Όλα τα πολυστρωματικά δοκίμια κόπηκαν στις τελικές τους διαστάσεις με τη χρήση εργαστηριακού δισκοτόμου τύπου Struers

Discotom-2 με κοπτικό δίσκο 40A25, κατά την υπόδειξη της κατασκευάστριας εταιρίας για τα συγκεκριμένα υλικά.

### **E.4.3. Διαδικασίες curing και post-curing**

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας παραγωγής των ενισχυμένων με GNPs νανოსύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων, ακολούθησε εφαρμογή της διαδικασίας curing. Για τη διαδικασία curing, τα δοκίμια παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 7 ημέρες, μέχρι δηλαδή να αποκτήσουν τις τελικές τους ιδιότητες, σύμφωνα με τις υποδείξεις του κατασκευαστή του εποξειδικού συστήματος, όπως αυτές παρουσιάζονται στο τεχνικό φυλλάδιο του προϊόντος.

Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία curing, τα δοκίμια εκτέθηκαν σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου post-curing, σύμφωνα με τον Πίνακα 9. Λόγω του μεγάλου αριθμού πειραμάτων, προς διευκόλυνση του αναγνώστη, στα διαγράμματα επίδοσης του υλικού που ακολουθούν σημειώνονται τονισμένα, εκτός από τον ελάχιστο και το μέγιστο χρόνο post-curing, μόνο οι συνθήκες post-curing που αντιστοιχούν στα κρίσιμα σημεία των καμπυλών. Υποδεικνύονται δηλαδή οι συνθήκες ενός πειράματος με γεωμετρικά σύμβολα επάνω στις καμπύλες, μόνο εφόσον μετά από αυτό παρατηρήθηκε αλλαγή στη συμπεριφορά του υλικού, όπως αλλαγή στην κλίση της καμπύλης επίδοσης, αλλαγή της τάσης της καμπύλης από αύξουσα σε φθίνουσα (τοπικά μέγιστα) και το αντίθετο (τοπικά ελάχιστα), κτλ. Για τα κρίσιμα αυτά σημεία πραγματοποιήθηκε ανάλυση TGA (Thermogravimetric Analysis), για την οποία χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι που παρουσιάζονται παρακάτω.

Προκειμένου να επιτευχθεί η απαιτούμενη από τα διεθνή πρότυπα επαναληψιμότητα και να υπολογισθεί το τυπικό σφάλμα εντός των προδιαγεγραμμένων από αυτά ορίων, τουλάχιστον 5 δοκίμια από κάθε τύπο νανოსύνθετου υλικού που παρήχθη, δηλαδή μονοστρωματικό και πολυστρωματικό ίδιας περιεκτικότητας GNPs (2% κ.β.) για κάθε διαφορετικό συνδυασμό συνθηκών post-curing, υποβλήθηκαν σε κάθε μηχανική δοκιμή.

Όπως εύκολα μπορεί να γίνει αντιληπτό από τον Πίνακα 9, εκτός από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης της εποξειδικής μήτρας ( $T_g = 50^\circ\text{C}$ ), όλες οι υπόλοιπες θερμοκρασίες post-curing που εξετάστηκαν ήταν μεγαλύτερες από την θερμοκρασία  $T_g$ . Είναι γνωστό ότι σε όλες τις διαδικασίες τύπου curing (κατά συνέπεια και post-curing) είναι δυνατόν να λάβουν χώρα τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί. Η ύπαρξη του κάθε μηχανισμού εξαρτάται από τη σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας της εν λόγω διαδικασίας (εδώ  $T_{pc}$ ) και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) (Moussa et al. 2012, Ellis 1993, Wisanrakkit and Gillham 1990). Για κάθε δυνατή σχέση μεταξύ των δύο παραπάνω θερμοκρασιών, δηλαδή  $T_{pc} < T_g$ ,  $T_{pc} = T_g$  και  $T_{pc} > T_g$ , ένας διαφορετικός μηχανισμός curing λαμβάνει χώρα. Έτσι, όταν  $T_{pc} < T_g$  η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και η διαδικασία ελέγχεται από έναν μηχανισμό διάχυσης (diffusion-controlled), όταν  $T_{pc} = T_g$  πραγματοποιείται υαλοποίηση (vitrification) και όταν  $T_{pc} > T_g$  η αντίδραση είναι ταχύτερη και ο ρυθμός της ελέγχεται από χημική κινητική (chemical kinetics). Ο ισχυρότερος (αποτελεσματικότερος) μηχανισμός από τους τρεις προαναφερθέντες είναι αυτός της περίπτωσης  $T_{pc} > T_g$  (Seretis et al. 2017c, Moussa et al. 2012). Για το λόγο αυτό, προκειμένου η διαδικασία να πραγματοποιείται με τον πιο αποτελεσματικό μηχανισμό, επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες θερμοκρασίες.

#### **E.4.4. Πειραματικές διατάξεις και εξοπλισμός**

Μηχανή δοκιμών Instron 4482 δυναμικότητας 100 kN χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές εφελκυσμού και κάμψης τριών σημείων. Η ταχύτητα της κινούμενης κεφαλής για τις δοκιμές εφελκυσμού ήταν 2 mm/min και η επιφάνεια συγκράτησης των αρπαγών χειροκίνητης σύσφιξης που χρησιμοποιήθηκαν (Instron 2716 manual wedge action grips) ήταν 50 × 50 mm. Οι αρπάγες απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 19. Για τις δοκιμές κάμψης τριών σημείων, η απόσταση μεταξύ των στηρίξεων (support span) ορίστηκε 108 mm, σύμφωνα με το χρησιμοποιούμενο διεθνές πρότυπο ASTM D790-03. Η ταχύτητα της κινούμενης κεφαλής (test speed) ήταν σε

όλες τις δοκιμές κάμψης 2 mm/min. Τα χαρακτηριστικά της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για δοκιμές κάμψης τριών σημείων παρουσιάζονται στο Σχήμα 18.

Πίνακας 9. Συνθήκες post-curing που εξετάστηκαν για τα μονοστρωματικά και τα πολυστρωματικά ναοσύνθετα δοκίμια (Seretis et al. 2017c).

<b>Μονοστρωματικά δοκίμια (Laminae)</b>		<b>Πολυστρωματικά δοκίμια (Laminates)</b>	
<b>Θερμοκρασία post-curing [°C]</b>	<b>Χρόνος post-curing [h]</b>	<b>Θερμοκρασία post-curing [°C]</b>	<b>Χρόνος post-curing [h]</b>
50	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18	50	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 24
80	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18		
100	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18	100	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 24
120	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18		

Όλες οι μηχανικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε πρότυπες εργαστηριακές συνθήκες. Οι πρότυπες συνθήκες, θερμοκρασία  $23\pm 1^{\circ}\text{C}$  και σχετική υγρασία (relative humidity)  $50\pm 5\%$ , ορίζονται από τα διεθνή πρότυπα ASTM D790-03 και ASTM D3039/3039M. Οι συνθήκες αυτές διατηρήθηκαν σταθερές στον εργαστηριακό χώρο των δοκιμών για χρονική διάρκεια 6 ωρών πριν την έναρξη των μηχανικών δοκιμών. Στις ίδιες ακριβώς συνθήκες αποθηκεύτηκαν τα δοκίμια για το χρονικό διάστημα μεταξύ της ολοκλήρωσης της διαδικασίας παραγωγής τους και την πραγματοποίηση των μηχανικών δοκιμών.

Τα δοκίμια που προετοιμάστηκαν για τον έλεγχο της θερμικής συμπεριφοράς υπεβλήθησαν σε θερμοβαρυμετρική ανάλυση, για την οποία χρησιμοποιήθηκε ο



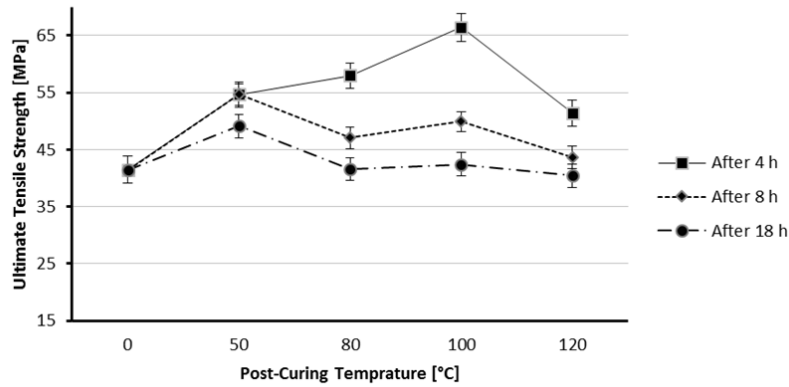
Θερμοβαρυμετρικός αναλυτής TGA 4000 Thermogravimetric Analyzer της εταιρίας Perkin Elmer. Η θερμοκρασία έναρξης της ανωτέρω δοκιμής ήταν για όλα τα δοκίμια 50°C και η θερμοκρασία λήξης 800°C. Για τη μετάβαση από τη θερμοκρασία έναρξης της δοκιμής στη θερμοκρασία λήξης χρησιμοποιήθηκε ένα σταθερό βήμα θερμοκρασιακής αύξησης 20°C/min. Οι θερμοβαρυμετρικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε περιβάλλον συνθετικού αερίου.

Τέλος, ένα μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης τύπου FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope (SEM) χρησιμοποιήθηκε για τη μικροσκοπική παρατήρηση των δοκιμίων.

#### **E.4.5. Αποτελέσματα και συζήτηση**

Οι καμπύλες επίδοσης των δοκιμίων ως προς τη θερμοκρασία ( $T_{pc}$ ) και το χρόνο ( $t_{pc}$ ) της διαδικασίας post-curing παρουσιάζονται στα Σχήματα 46 ως 49. Τα διαγράμματα αυτά προέκυψαν από περαιτέρω επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων.

Στο Σχήμα 46 φαίνεται η εφελκυστική επίδοση των μονοστρωματικών νανοσύνθετων δοκιμίων, μετά τις διάφορες διαδικασίες post-curing, για συγκεκριμένους χρόνους post-curing αυξάνοντας τη θερμοκρασία της διαδικασίας. Στα Σχήματα 47 και 48 δίνονται η αντοχή σε εφελκυσμό (UTS) και η παραμόρφωση εφελκυσμού (strain at break) των ιδίου τύπου νανοσύνθετων δοκιμίων για συγκεκριμένες θερμοκρασίες post-curing καθώς αυξάνει ο χρόνος της διαδικασίας.

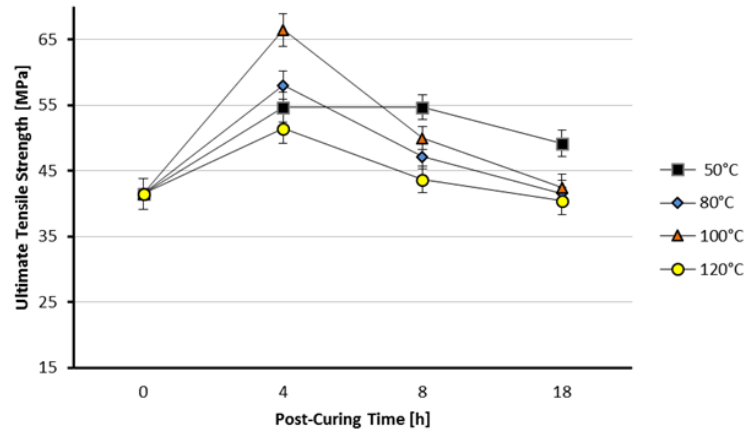


Σχήμα 46. Αντοχή σε εφελκυσμό (UTS) μονοστρωματικών νανοσύνθετων δοκιμίων για διάφορες θερμοκρασίες post-curing (Seretis et al. 2017c).

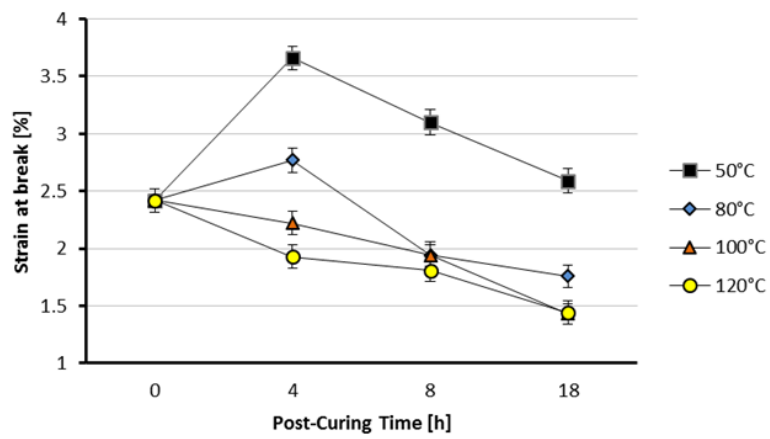
Η καμπτική επίδοση των νανοσύνθετων πολυστρωματικών δοκιμίων για συγκεκριμένες θερμοκρασίες post-curing, καθώς αυξάνει ο χρόνος της διαδικασίας, παρουσιάζεται στο Σχήμα 49.

#### **E.4.5.1. Μονοστρωματικά νανοσύνθετα δοκίμια**

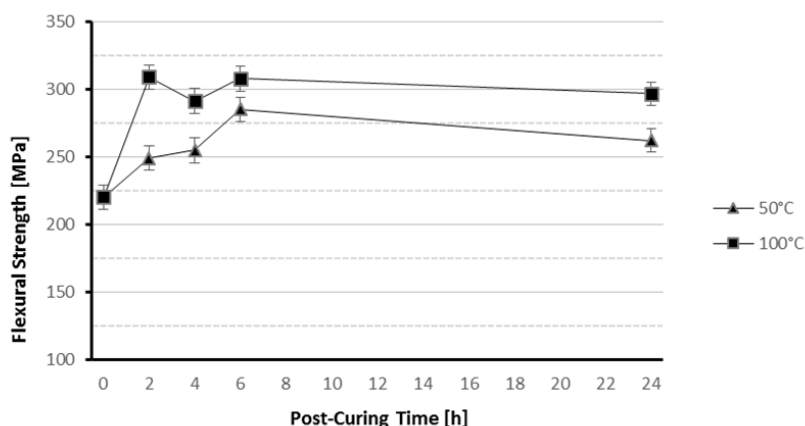
Για χρόνους post-curing ως 4 ώρες η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται για κάθε θερμοκρασία post-curing, βλ. Σχήμα 47. Για χρόνους μεγαλύτερους των 4 ωρών η αντοχή σε εφελκυσμό μειώνεται για όλες τις θερμοκρασίες post-curing που είναι μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ). Για post-curing στη θερμοκρασία  $T_g$  η επίδοση παραμένει σταθερή για χρόνους post-curing μέχρι 8 ώρες.



Σχήμα 47. Αντοχή σε εφελκυσμό (UTS) μονοστρωματικών νανοσύνθετων δοκιμών για διάφορους χρόνους post-curing (Seretis et al. 2017b).



Σχήμα 48. Παραμόρφωση εφελκυσμού (strain at break) μονοστρωματικών νανοσύνθετων δοκιμών για διάφορους χρόνους post-curing (Seretis et al. 2017c).



Σχήμα 49. Αντοχή σε κάμψη (flexural strength) πολυστρωματικών νανοσύνθετων δοκιμίων για διάφορους χρόνους post-curing (Seretis et al. 2017b).

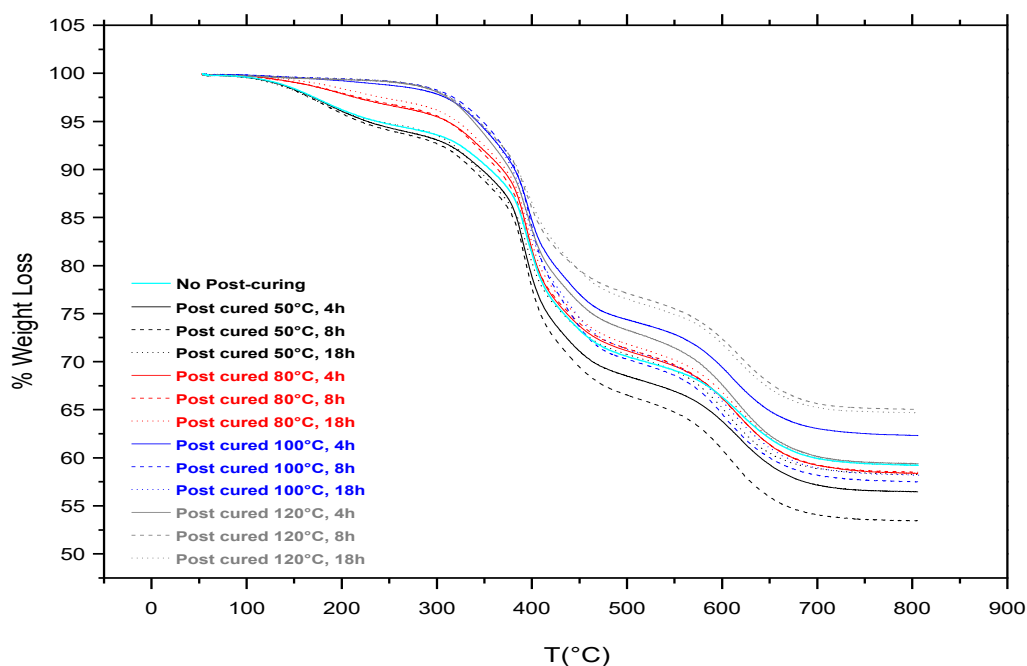
Η μείωση της εφελκυστικής επίδοσης, όσον αφορά την αντοχή σε εφελκυσμό, για χρόνους μεγαλύτερους των 4 ωρών πραγματοποιείται με παρόμοιο τρόπο για κάθε θερμοκρασία post-curing. Τα καταγεγραμμένα αποτελέσματα για χρόνους post-curing μεγαλύτερους από 4 ώρες έχουν αναφερθεί και σε παλαιότερη εργασία του R.M. Rudd (Rudd et al. 2013) το 2013 για ινώδη σύνθετα υλικά διαφορετικής πολυμερικής μήτρας (Phenol-Formaldehyde). Στην εργασία αυτή αποδεικνύεται πειραματικά ότι η αύξηση του χρόνου post-curing οδηγεί σε μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό (UTS). Είναι προφανές ότι όλες οι καταγεγραμμένες από τον R.M. Rudd τιμές UTS είναι μικρότερες από αυτήν που αντιστοιχεί στο δοκίμιο αναφοράς (δοκίμιο που δεν έχει υποβληθεί σε διαδικασία post-curing).

Σε αντίθεση με την παραπάνω αναφορά, στην παρούσα διατριβή όλες οι καταγεγραμμένες τιμές UTS είναι μεγαλύτερες από αυτές που αντιστοιχούν στο δοκίμιο αναφοράς. Μόνη εξαίρεση αποτελούν τα δοκίμια με χρόνο post-curing 18 ώρες και θερμοκρασία post-curing 120°C. Τα δοκίμια αυτά παρουσιάζουν την ίδια ακριβώς τιμή UTS με τα δοκίμια αναφοράς (οι τιμές τους κατηγοριοποιούνται στην ίδια ομάδα με τη μέθοδο πολλαπλών συγκρίσεων Tukey). Αυτό συμβαίνει λόγω της αρχικής αύξησης του UTS που παρατηρείται για χρόνους post-curing ως 4 ώρες.

Τα φαινομενικά ασυμβίβαστα αποτελέσματα των δύο αυτών εργασιών οφείλονται στο ακόλουθο γεγονός: στην εργασία του R.M. Rudd δεν είχε πραγματοποιηθεί ενίσχυση της πολυμερικής μήτρας με κάποιου τύπου νανοδομές.

Οι νανοδομές GNPs φαίνεται πως λειτουργούν σαν πυρήνες ψύξης της πολυμερικής μήτρας, προστατεύοντάς την κατά τη διάρκεια των 4 πρώτων ωρών από την ήδη γνωστή αρνητική επίδραση της διαδικασίας post-curing (Seretis et al. 2017b, Seretis et al. 2017c). Έτσι, η αρνητική επίδραση του post-curing στις μηχανικές ιδιότητες καθυστερεί να παρατηρηθεί και πρωτοεμφανίζεται σε χρόνο post-curing 6 ωρών.

Όσον αφορά στην παραμόρφωση εφελκυσμού, μετά από μία μικρή αύξηση που παρατηρείται αρχικά για χρόνους post-curing ως 4 ώρες και μόνο για τις θερμοκρασίες 50°C και 80°C, καταγράφεται μία πτωτική τάση με σχεδόν σταθερό μέσο ρυθμό μείωσης καθώς ο χρόνος post-curing αυξάνει. Η παραπάνω συμπεριφορά παρουσιάζεται στο διάγραμμα επίδοσης στο Σχήμα 48.



Σχήμα 50. Θερμοβαρυσμικό γράφημα TGA που παρουσιάζει τη θερμική υποβάθμιση νανοσύνθετου μονοστρωματικού υλικού με 2% κ.β. GNPs, σε εύρος θερμοκρασιών από 50°C έως 800°C, για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους post-curing (Seretis et al. 2017c).

Η παραπάνω συμπεριφορά του υλικού, όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες, μοιάζει να είναι εκ διαμέτρου αντίθετη με τη θερμική ή θερμοβαρυσμική συμπεριφορά του. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 50, καθώς η θερμοκρασία post-curing

αυξάνεται η απώλεια μάζας του νανοσύνθετου υλικού παρουσιάζει μία τάση μείωσης για κάθε χρόνο post-curing που εξετάστηκε. Έτσι, η κλίση της θερμοβαρυμετρικής (TGA) καμπύλης μειώνεται και η πρώτη απώλεια βάρους καταγράφεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία καθώς αυξάνει η θερμοκρασία post-curing.

Η αντίθετη αυτή σχέση μεταξύ μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων έχει προηγουμένως αναφερθεί σε μία παλαιότερη εργασία του Yagoubi (El Yagoubi et al. 2010) το 2010, σε κεραμικής μήτρας ινώδη σύνθετα δοκίμια. Και στην περίπτωση όμως αυτή δεν υπήρξε ενίσχυση της μήτρας με κάποιου τύπου νανοδομές.

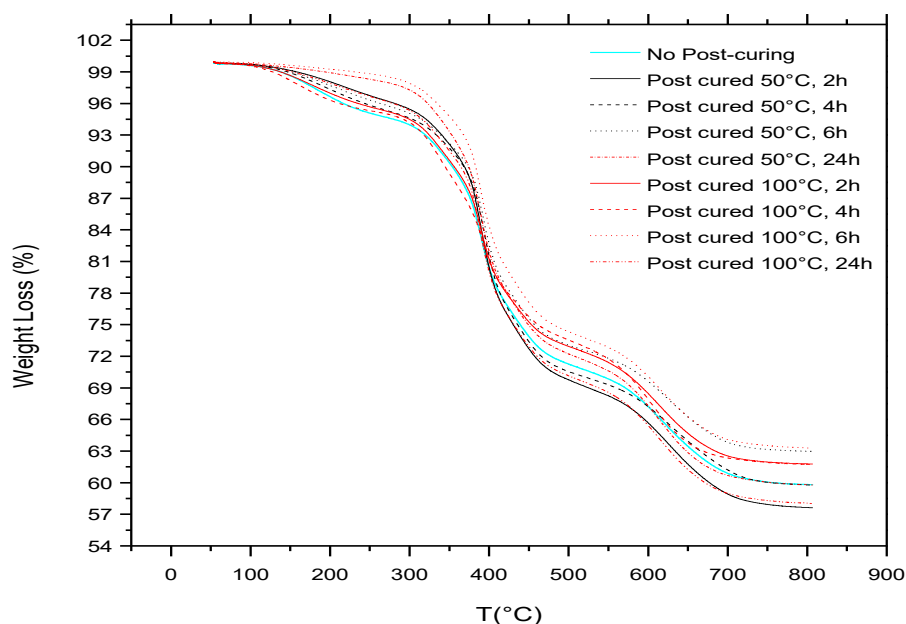
#### ***E.4.5.2. Πολυστρωματικά νανοσύνθετα δοκίμια***

Η συμπεριφορά των πολυστρωματικών νανοσύνθετων δοκιμίων, καθώς αυξάνει ο χρόνος post-curing, είναι παρόμοια με τη συμπεριφορά των δοκιμίων της προηγούμενης παραγράφου έναντι εφελκυσμού. Μία προοδευτική αύξηση της αντοχής σε κάμψη παρατηρείται για χρόνους post-curing μέχρι 6 ώρες, βλ. Σχήμα 49. Στη συνέχεια παρατηρείται προοδευτική μείωση για χρόνους μέχρι 24 ώρες, ο ρυθμός της οποίας είναι εξαιρετικά χαμηλός. Και πάλι, οι νανοδομές GNPs φαίνεται πως λειτουργούν σαν πυρήνες ψύξης της πολυμερικής μήτρας, προστατεύοντάς την κατά τη διάρκεια των 6 πρώτων ωρών από την αρνητική επίδραση της διαδικασίας post-curing (Seretis et al. 2017b, Seretis et al. 2017c).

Γενικά, οι καμπύλες του Σχήματος 49 που αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες 50°C και 100°C έχουν την ίδια μορφή. Έτσι, η καμπτική συμπεριφορά μετά από post-curing είναι όμοια για θερμοκρασία post-curing ίση με  $T_g$  και για θερμοκρασία σημαντικά μεγαλύτερη (εδώ διπλάσια).

Η παραπάνω παρατήρηση μπορεί να εξηγηθεί με βάση τον κύριο μηχανισμό καμπτικής παραμόρφωσης των σύνθετων πολυστρωματικών υλικών. Η καμπτική επίδοση ενός σύνθετου πολυστρωματικού υλικού ελέγχεται κυρίως από το ύφασμα ενίσχυσης. Είναι προφανές ότι εάν η θερμοκρασία της διαδικασίας post-curing είναι

αρκετά χαμηλή ώστε να μην επηρεάσει το ύφασμα ενίσχυσης, όπως συμβαίνει στην εν λόγω περίπτωση, η γενική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού ως προς το χρόνο post-curing (χρόνος έκθεσης στη συγκεκριμένη θερμοκρασία) δεν θα αλλάξει. Αντίθετα, η εποξειδική μήτρα επηρεάζεται από θερμοκρασίες της τάξης των 50°C έως 120°C και κατά συνέπεια θα μεταβληθεί ό,τι αυτή επηρεάζει (δηλαδή το ύψος της κάθε καμπύλης και όχι τη μορφή της).



Σχήμα 51. Θερμοβαρυσμικό γράφημα TGA που παρουσιάζει τη θερμική υποβάθμιση νανοσύνθετου πολυστρωματικού υλικού με 2% κ.β. GNPs, σε εύρος θερμοκρασιών από 50°C έως 800°C, για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους post-curing (Seretis et al. 2017c).

Όσον αφορά στη θερμική (θερμοβαρυσμική) επίδοση των πολυστρωματικών νανοσύνθετων υλικών, η πρώτη απώλεια βάρους για δοκίμια που έχουν υποστεί post-curing ξεκινάει σε μεγαλύτερη θερμοκρασία σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, βλ. Σχήμα 51. Επίσης, θερμική υποβάθμιση μοιάζει να λαμβάνει χώρα νωρίτερα στην περίπτωση post-curing στους 100°C σε σύγκριση με τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε post-curing στους 50°C.

Η κατά βάρος σύσταση του σύνθετου πολυστρωματικού νανοσύνθετου υλικού επιβεβαιώνεται και από την καύση που πραγματοποιήθηκε κατά τη

θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA), αφού μετά την ολοκλήρωσή της το άκαυστο υλικό (υαλοϋφασμα) αντιστοιχούσε περίπου στο 60% του αρχικού βάρους του δοκιμίου.

#### **E.4.6. Συμπεράσματα**

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα του κεφαλαίου αυτού μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Σύντομης χρονικής διάρκειας διαδικασίες post-curing (έως 4 ή 6 ώρες) λειτουργούν ευεργετικά για τις μηχανικές ιδιότητες, τόσο τις εφελκυστικές όσο και τις καμπτικές, ινωδών νανοσύνθετων πολυστρωματικών υλικών.

Επιπλέον, για θερμοκρασίες post-curing μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία post-curing τόσο καλύτερη παρουσιάζεται η επίδοση του νανοσύνθετου υλικού, όσον αφορά στις εφελκυστικές του ιδιότητες. Για αυτό το εύρος των θερμοκρασιών, μεγάλες θερμοκρασίες post-curing οδηγούν σε σημαντική υποβάθμιση των εφελκυστικών ιδιοτήτων. Αυτό, σύμφωνα με τον R.M. Rudd (Rudd et al. 2013), είναι πιθανό να οφείλεται σε σημαντικό βαθμό στον διαφορετικό συντελεστή θερμικής διαστολής (thermal expansion coefficient) των επιμέρους συστατικών των νανοσύνθετων υλικών (εποξειδική μήτρα, GNPs, υαλοΐνες). Έτσι, όταν το υλικό υποβάλλεται σε διαφορετικούς θερμικούς κύκλους κατά τις διαδικασίες post-curing είναι πιθανό να δημιουργούνται κενά (voids) στις διεπιφάνειες γραφενίου/εποξειδικής μήτρας και υαλοΐνας/εποξειδικής μήτρας.

Σε παλαιότερες εργασίες, που διεξήχθησαν σε σύνθετα υλικά μη νανοενισχυμένης πολυμερικής μήτρας, η αρνητική επίδραση της διαδικασίας post-curing στις μηχανικές ιδιότητες ξεκινάει άμεσα (Rudd et al. 2013). Στην παρούσα διατριβή, με τη χρήση GNPs για ενίσχυση της εποξειδικής μήτρας, η αρνητική αυτή επίδραση πρωτοεμφανίζεται μετά από 4 έως 6 ώρες post-curing, αφού τα GNPs φαίνεται να λειτουργούν ως πυρήνες ψύξης της μήτρας. Κατά το χρονικό διάστημα δε στο οποίο



η αρνητική επίδραση δεν εμφανίζεται, παρατηρείται σημαντική αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων. Έτσι, σύντομες διαδικασίες post-curing θα μπορούσαν να ενταχθούν στην διαδικασία παραγωγής των νανοσύνθετων υλικών ως τμήμα των τελευταίων.

Αντίθετα, όλες οι διαδικασίες post-curing φαίνεται να ενισχύουν τις θερμικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών. Συγκεκριμένα, καθώς η θερμοκρασία post-curing αυξάνεται η απώλεια μάζας του νανοσύνθετου υλικού παρουσιάζει μία τάση μείωσης για όλους τους χρόνους post-curing. Η αντίθετη αυτή σχέση μεταξύ μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων έχει προηγουμένως αναφερθεί και σε μία παλαιότερη εργασία (El Yagoubi et al. 2010) που διεξήχθη σε κεραμικής μήτρας ινώδη σύνθετα δοκίμια.

## **E.5. Επίδραση της διαδικασίας sonication (λουτρό υπερήχων)**

Η έκθεση των νανοδομών γραφενίου, ενώ αυτές βρίσκονται μέσα στο μονομερές της μήτρας, σε λουτρό υπερήχων (sonication) αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους διαχωρισμού των συσσωματωμάτων και παραγωγής νανოსύνθετων υλικών με καλή διασπορά των ενισχυτικών σωματιδίων (Zhou et al. 2015, Moriche et al. 2015). Η χρήση της μεθόδου αυτής είναι ευρύτατα διαδεδομένη για όλες τις νανοδομές γραφενίου, όπως carbon nanotubes, graphene nanoribbons, graphene nanosheets, graphene nanoflakes, graphene nanoplatelets και 2-layer graphene.

Κατά τη διαδικασία του λουτρού υπερήχων, όμως, παρατηρήθηκαν αλλαγές των μορφολογικών χαρακτηριστικών των επιφανειών των δισδιάστατων γραφενικών δομών (Moriche et al. 2015, Montazeri and Chitsazzadeh 2014, Seretis et al. 2018c). Για τα GNPs η επίδραση αυτή στη μορφολογία τους δεν έχει μελετηθεί σε βάθος και μόνο μακροσκοπική απόπειρα γεωμετρικής μοντελοποίησης της συγκεκριμένης νανοδομής έχει γίνει (Moriche et al. 2015).

Οι μηχανικές ιδιότητες ενός νανοςύνθετου υλικού με ενίσχυση γραφενικών νανοδομών επηρεάζονται από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των τελευταίων (Moriche et al. 2015, Seretis et al. 2018c, Zhu et al. 2011). Θα πρέπει να ληφθεί επίσης υπόψη ότι κατά τη διαδικασία του λουτρού υπερήχων και της κατά συνέπεια εξαναγκασμένης μορφολογικής τροποποίησης της νανοδομής, στην τελευταία αναπτύσσονται παραμένουσες τάσεις που επηρεάζουν σημαντικά την επίδοσή της (Glukhova 2016).

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετάται η εφελκυστική και καμπτική επίδοση νανοςύνθετων υλικών με ενίσχυση GNPs σε περιεκτικότητες 1-5 % κατά βάρος που κατά το στάδιο της προετοιμασίας του εκτέθηκε σε λουτρό υπερήχων για διαφορετικούς χρόνους. Με τη χρήση SEM (Scanning Electron Microscope) και AFM (Atomic Force Microscope) μελετάται, επίσης, η διαφοροποίηση στη γεωμετρία των νανοδομών που προέκυψε για τους διαφορετικούς χρόνους έκθεσης σε υπερήχους.

### **E.5.1. Υλικά**

Ως υλικό μήτρας χρησιμοποιήθηκε η χαμηλού ιξώδους εποξειδική ρητίνη Araldite GY 783. Η ρητίνη συνδυάστηκε με έναν τροποποιημένο σκληρυντή πολυαμίνης χωρίς φαινόλη, σε αναλογία 2:1, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή του εποξειδικού συστήματος. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) του εποξειδικού συστήματος ήταν 100°C και ο χρόνος παραμονής του σε ρευστή κατάσταση πριν την έναρξη της διαδικασίας πολυμερισμού (pot life), σε θερμοκρασία 20°C και σε σχετική υγρασία (RH) 65%, ήταν 35 λεπτά. Οι ανωτέρω συνθήκες τηρήθηκαν αυστηρά κατά τη διαδικασία παραγωγής των σύνθετων υλικών.

Για την παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών που εξετάστηκαν στο παρόν κεφάλαιο της διατριβής, η εποξειδική μήτρα ενισχύθηκε με νανοδομές γραφενίου τύπου «nanoplatelets» (GNPs) της εταιρίας Alfa Aesar, βλ. Σχήμα 2, με επιφάνεια (surface area) 500 m<sup>2</sup>/g.

Το ύφασμα ενίσχυσης της εποξειδικής μήτρας ήταν υαλοϋφασμα πλέξης Twill 2x2, τύπου «E-glass» και πυκνότητας 280 g/m<sup>2</sup>. Τα χαρακτηριστικά του υαλοϋφάσματος που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Στο Σχήμα 15(d) απεικονίζεται το εν λόγω ύφασμα σε γωνία τοποθέτησης 45°.

### **E.5.2. Λουτρό υπερήχων (Sonication)**

Οι νανοδομές ενίσχυσης (GNPs) ζυγίστηκαν και αναμίχθηκαν με επίσης ζυγισμένες ποσότητες εποξειδικής ρητίνης (μονομερές) μέσα σε γυάλινο δοχείο. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε συσκευή υπερήχων (sonicator) με χαρακτηριστικά λειτουργίας 100 W και 28 KHz, που είναι αρκετά συνήθη σε διαδικασίες sonication (Yu et al. 2012, Durge et al. 2014, Bittmann et al. 2009). Κατά τη διαδικασία του λουτρού υπερήχων η θερμοκρασία του ρευστού ήταν 25 °C. Οι χρόνοι sonication που ελέγχθηκαν για κάθε ποσοστό GNPs ήταν 20 min, 40 min και 60 min (Bittmann et al. 2009, Durge et al. 2014, Moriche et al. 2015, Seretis et al. 2018c, Yu et al. 2012).

### **E.5.3. Παρασκευή των νανοσύνθετων δοκιμίων**

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας έκθεσης των νανοδομών σε υπερήχους, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία παρασκευής που περιγράφεται στα Κεφάλαια 2 και 3. Τέσσερεις στρώσεις υαλοϋφάσματος τύπου E-glass χρησιμοποιήθηκαν σε αλληλουχία  $[0^\circ/45^\circ/-45^\circ/0^\circ]_T$  για την κατασκευή των πολυστρωματικών σύνθετων δοκιμίων με τη μέθοδο διαστρωματικής κατασκευής «hand lay-up».

Συνολικά, παρασκευάστηκαν δοκίμια με περιεκτικότητες σε GNPs 1%, 2%, 3%, 4% και 5%, ενώ για κάθε διαφορετική περιεκτικότητα παρασκευάστηκαν δοκίμια με διαφορετικούς χρόνους έκθεσης σε υπερήχους (20 min, 40 min και 60 min). Παρασκευάστηκαν, επίσης, δοκίμια αναφοράς για κάθε περιεκτικότητα, δοκίμια δηλαδή των οποίων οι νανοδομές δεν είχαν εκτεθεί σε υπερήχους. Για κάθε περιεκτικότητα GNPs και κάθε χρόνο sonication παρασκευάστηκαν τουλάχιστον 16 δοκίμια (8 για τις δοκιμές κάμψης και 8 για δοκιμές εφελκυσμού).

Μετά την παρασκευή τους, όλα τα δοκίμια παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 7 ημέρες, ώστε να ολοκληρωθεί η διαδικασία curing σύμφωνα με τις οδηγίες του εποξειδικού συστήματος.

### **E.5.4. Πειραματικές διατάξεις και εξοπλισμός**

Μηχανή δοκιμών Instron 5969 δυναμικότητας 50 kN χρησιμοποιήθηκε για όλες τις δοκιμές εφελκυσμού. Για τις δοκιμές κάμψης τριών σημείων χρησιμοποιήθηκε επιπλέον μία Instron 5944 δυναμικότητας 2 kN. Η ταχύτητα της κινούμενης κεφαλής για όλες τις μηχανικές δοκιμές ήταν 2 mm/min, σύμφωνα με τις οδηγίες των αντίστοιχων διεθνών προτύπων ASTM που χρησιμοποιήθηκαν. Η επιφάνεια συγκράτησης των αρπαγών χειροκίνητης σύσφιξης που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές εφελκυσμού (Instron 2716 manual wedge action

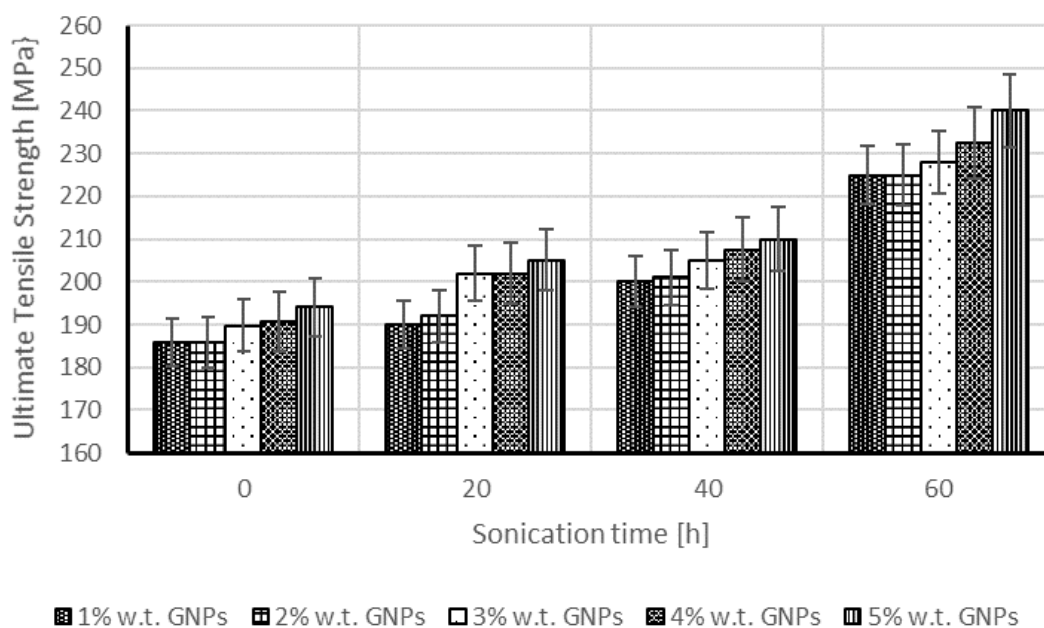
grips) ήταν 50 × 50 mm. Για τις δοκιμές κάμψης τριών σημείων, η απόσταση μεταξύ των στηρίξεων (support span) ορίστηκε 52 mm.

Όλες οι μηχανικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε πρότυπες εργαστηριακές συνθήκες (23±1°C και 50±5% σχετική υγρασία), οι οποίες διατηρούνταν σταθερές για χρονική διάρκεια τουλάχιστον 6 ωρών πριν την πραγματοποίηση των μηχανικών δοκιμών.

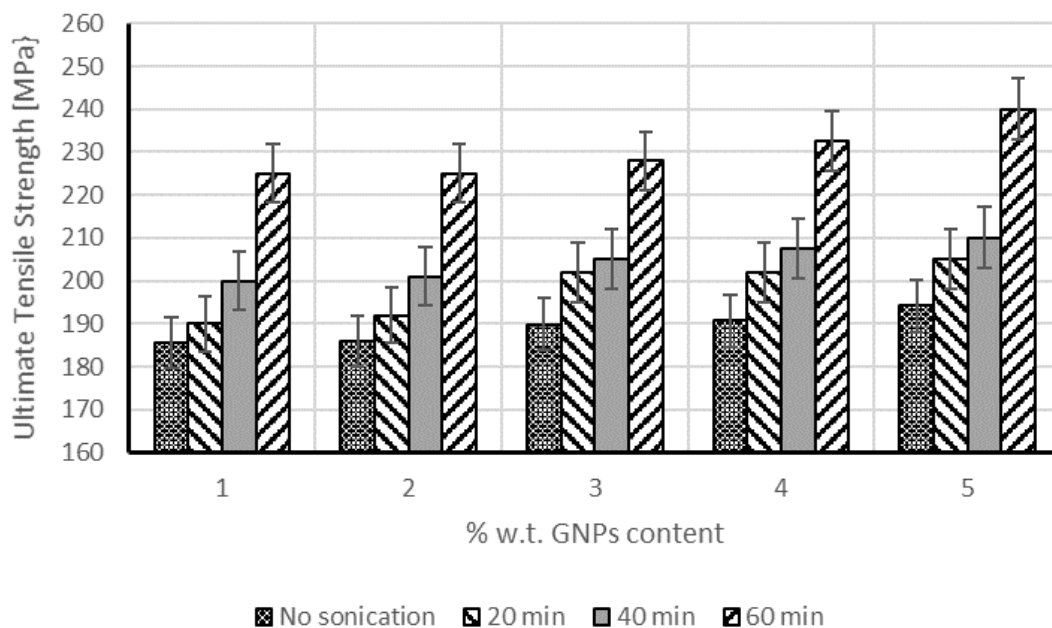
## E.5.5. Αποτελέσματα και συζήτηση

### E.5.5.1. Επίδραση του χρόνου έκθεσης σε υπερήχους στις μηχανικές ιδιότητες

Η εφελκυστική επίδοση όλων των νανοσύνθετων υλικών για κάθε ποσοστό GNPs και για κάθε διαφορετικό χρόνο sonication παρουσιάζονται στα Σχήματα 52 και 53. Αντίστοιχα, η καμπτική τους επίδοση παρουσιάζεται για κάθε ποσοστό GNPs και για κάθε διαφορετικό χρόνο sonication στα Σχήματα 54 και 55.

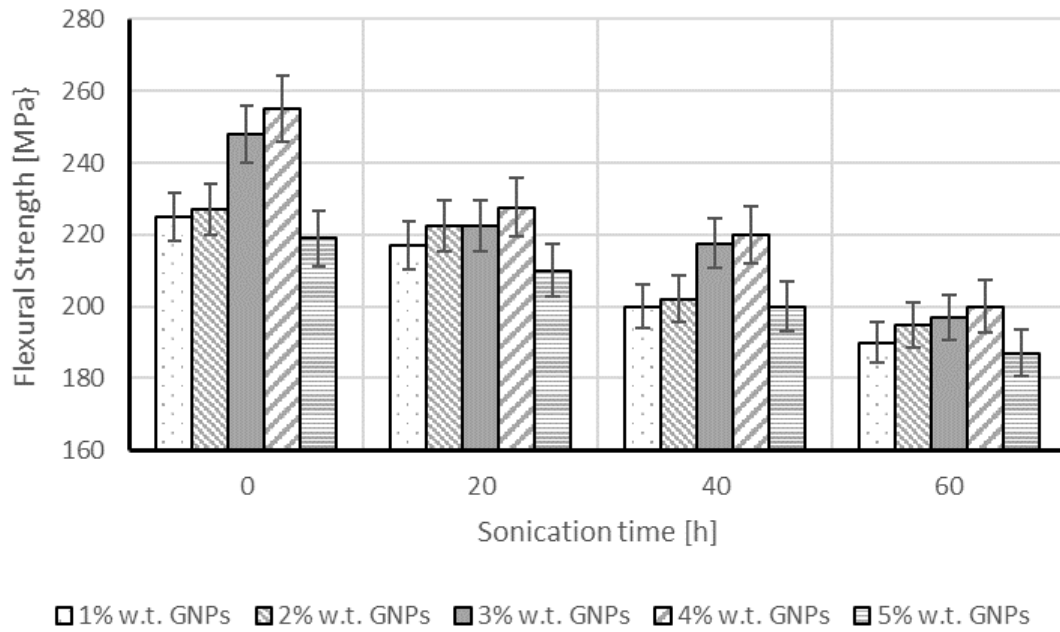


Σχήμα 52. Αντοχή σε εφελκυσμό για όλες τις περιεκτικότητες GNPs αυξανόμενου του χρόνου sonication.

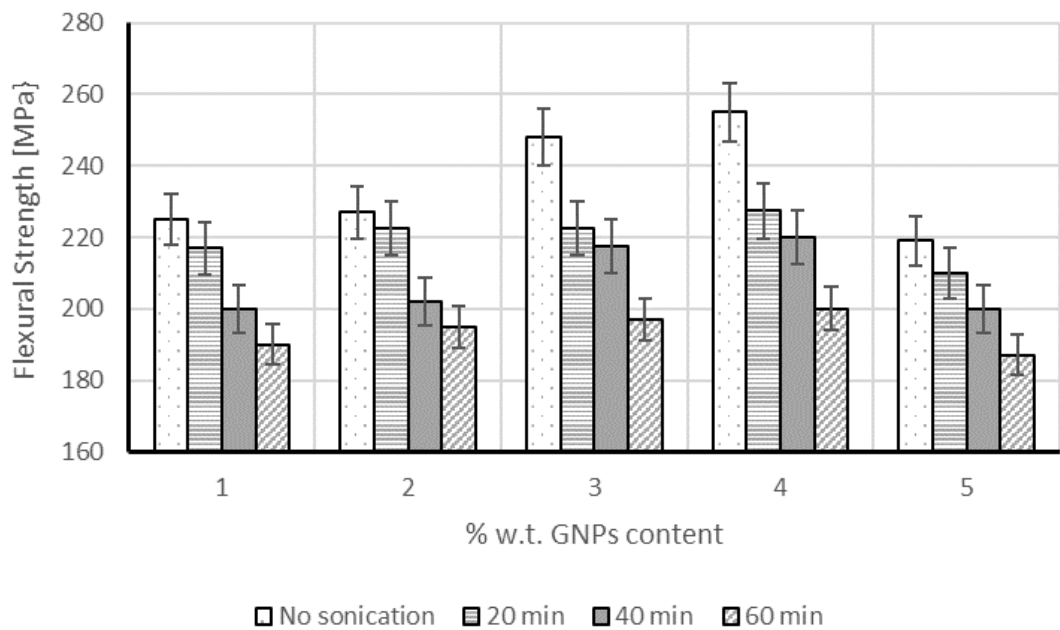


Σχήμα 53. Αντοχή σε εφελκυσμό για όλους τους χρόνους sonication αυξανόμενου του ποσοστού GNPs.

Είναι εμφανές ότι η τάση μεταβολής των εφελκυστικών επιδόσεων των νανοσύνθετων υλικών κάθε περιεκτικότητας GNPs είναι αυξητική καθώς αυξάνει ο χρόνος sonication, βλ. Σχήματα 52 και 53. Δεδομένων των καμπυλώσεων που δημιουργεί στην επιφάνεια των γραφενίων η έκθεσή τους σε υπερήχους (Moriche et al. 2015, Seretis et al. 2018c), οι οποίες προοδευτικά αυξάνουν σε μέγεθος με την αύξηση της διάρκειας έκθεσης, οι νανοδομές λειτουργούν σαν να έχουν μια σταθερά ελατηρίου που εφαρμόζεται κατά τη διεύθυνση του εφελκυσμού. Σε συνδυασμό με τη δυνατότητα σχετικής ολίσθησης των στρώσεων γραφενίου που αποτελούν ένα GNP, οι τάσεις στα άκρα των νανοδομών γίνονται σημαντικά μικρότερες, με αποτέλεσμα την προαναφερθείσα αύξηση της εφελκυστικής επίδοσης. Άμεσο αποτέλεσμα αυτού είναι και η παρατηρούμενη αύξηση της επίδοσης του υλικού, για σταθερό χρόνο sonication, καθώς αυξάνει το ποσοστό των νανοδομών που ενισχύουν τη μήτρα. Έτσι, με την αύξηση του ποσοστού GNPs, αυξάνουν και οι εφαρμοζόμενες στη διεύθυνση του εφελκυσμού σταθερές ελατηρίου.



Σχήμα 54. Αντοχή σε κάμψη για όλες τις περιεκτικότητες GNPs αυξανόμενου του χρόνου sonication.



Σχήμα 55. Αντοχή σε κάμψη για όλους τους χρόνους sonication αυξανόμενου του ποσοστού GNPs.

Αντιθέτως, η αντοχή σε κάμψη φαίνεται να επηρεάζεται αρνητικά, για κάθε ποσοστό GNPs, καθώς αυξάνει ο χρόνος sonication, βλ. Σχήματα 54 και 55. Οι

καμπυλώσεις των στρώσεων του γραφενίου δημιουργούν σε αρκετές περιπτώσεις έντονες ακμές (Morange et al. 2015, Seretis et al. 2018c) και τοπικές θραύσεις που λειτουργούν σαν σημεία συσσώρευσης τάσεων κατά τη διεύθυνση του πάχους του νανοσύνθετου υλικού. Με τον τρόπο αυτό, όσο αυξάνει ο χρόνος έκθεσης των νανοδομών σε υπερήχους η καμπτική επίδοση του υλικού υποβαθμίζεται σημαντικά.

Η καμπτική επίδοση του υλικού φαίνεται να αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού GNPs (Seretis et al. 2017a). Παρατηρείται, λοιπόν, αύξηση της επίδοσης μέχρι ποσοστό 4% w.t. GNPs και στη συνέχεια η αντοχή σε κάμψη μειώνεται σημαντικά. Η αύξηση αυτή, μέχρι δηλαδή περιεκτικότητα σε GNPs 4% w.t., γίνεται προοδευτικά μικρότερη καθώς αυξάνει ο χρόνος sonication.

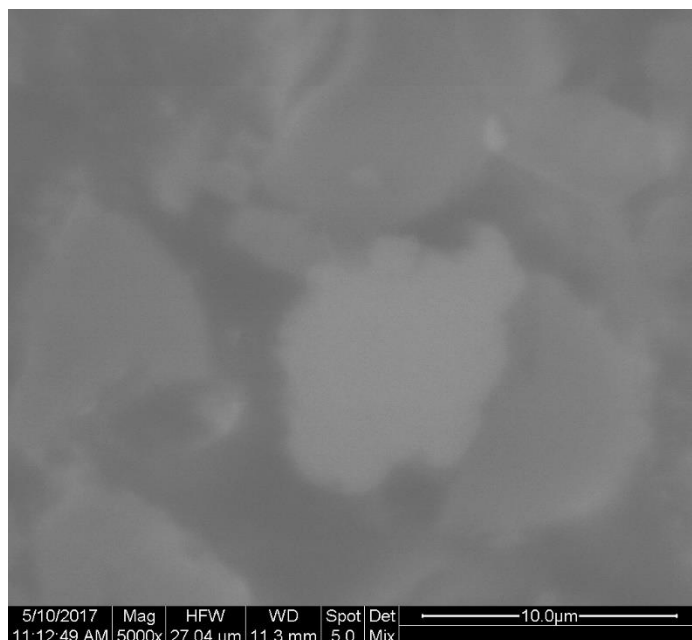
#### ***E.5.5.2. Μικροσκοπία***

Με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope (SEM) πραγματοποιήθηκε μικροσκοπική παρατήρηση των δοκιμίων για διαφορετικούς χρόνους sonication. Επιπρόσθετα, προκειμένου να επιτευχθεί μία ποσοτικοποίηση των καμπυλώσεων που προκύπτουν λόγω της έκθεσης των νανοδομών σε υπερήχους, χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο ατομικής δύναμης τύπου DME DS 95-E Atomic Force Microscope (AFM).

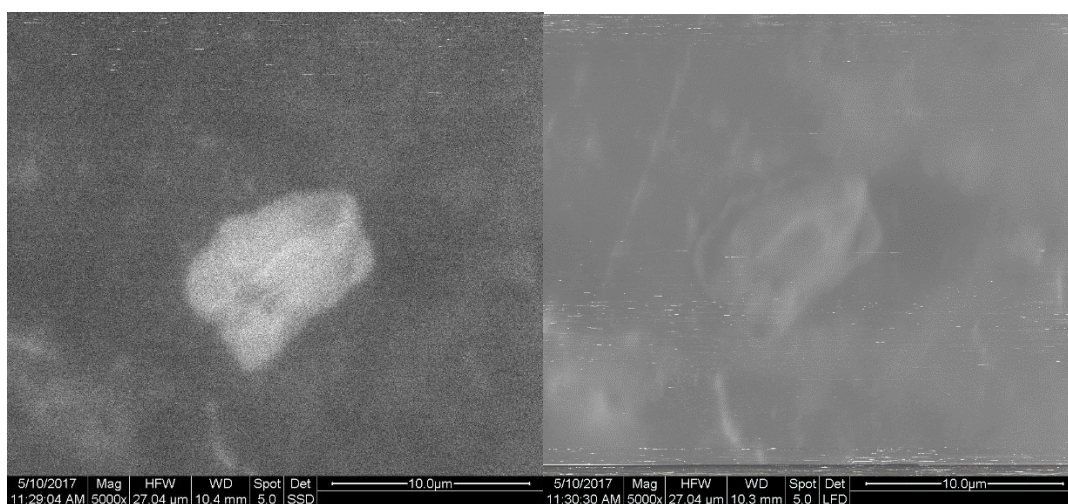
Στα Σχήματα 56 ως 59 παρουσιάζονται απόψεις της μικροδομής των νανοσύνθετων υλικών, όπως αυτή αποτυπώθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, για διαφορετικούς χρόνους sonication. Στην περίπτωση έκθεσης των νανοδομών σε υπερήχους για χρόνο 20 min δεν υπάρχει κάποια εμφανής αλλοίωση της μορφολογίας των GNPs. Πιθανή ελαφρά κύρτωση της επιφάνειας μπορεί μόνο να υποτεθεί από τη μορφολογία των ορίων της νανοδομής, βλ. Σχήμα 56. Για χρόνο έκθεσης 40 min οι επιφανειακές αλλοιώσεις των νανοδομών είναι πλέον εμφανείς, όπως φαίνεται στα Σχήματα 57 και 58, και παρατηρούνται κάποιες έντονες ακμές στην επιφάνεια, βλ. Σχήμα 57. Για χρόνο 60 min η επιφάνεια των νανοδομών είναι σημαντικά αλλοιωμένη με αρκετά σημεία ασυνέχειας της επιφάνειας, βλ. Σχήμα 60, που είναι εμφανές ότι αποτελούν σημεία θραύσης των



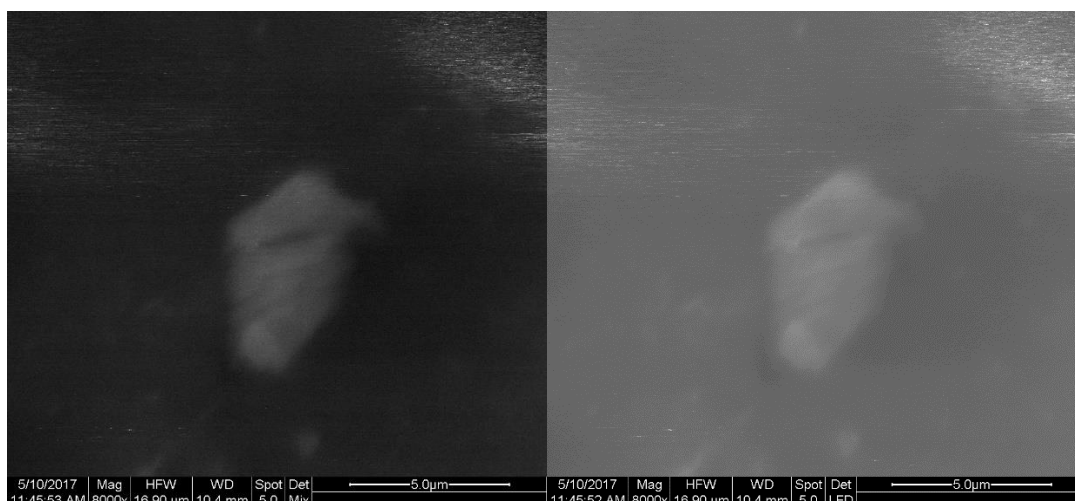
άνω στρώσεων γραφενίου ενός GNP. Η προσδευτική αυτή δημιουργία έντονων ακμών στην επιφάνεια των νανοδομών εξηγεί τη μείωση της καμπτικής επίδοσης των νανοςύνθετων υλικών με μεγαλύτερο χρόνο sonication.



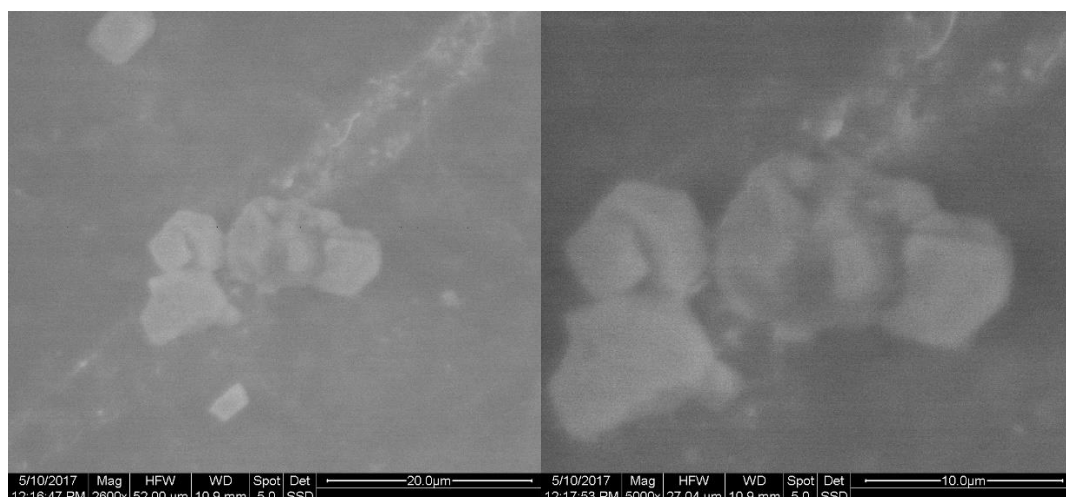
Σχήμα 56. GNP μέσα σε εποξειδική μήτρα μετά από χρόνο sonication 20 min.



Σχήμα 57. GNP μέσα σε εποξειδική μήτρα μετά από χρόνο sonication 40 min.



Σχήμα 58. GNP μέσα σε εποξειδική μήτρα μετά από χρόνο sonication 40 min.

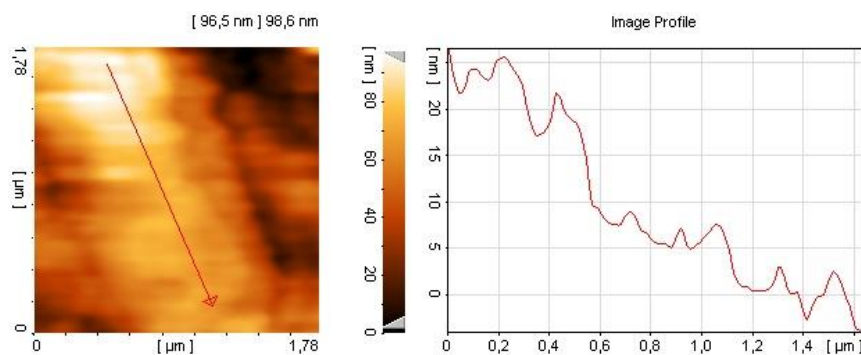


Σχήμα 59. GNP μέσα σε εποξειδική μήτρα μετά από χρόνο sonication 60 min.

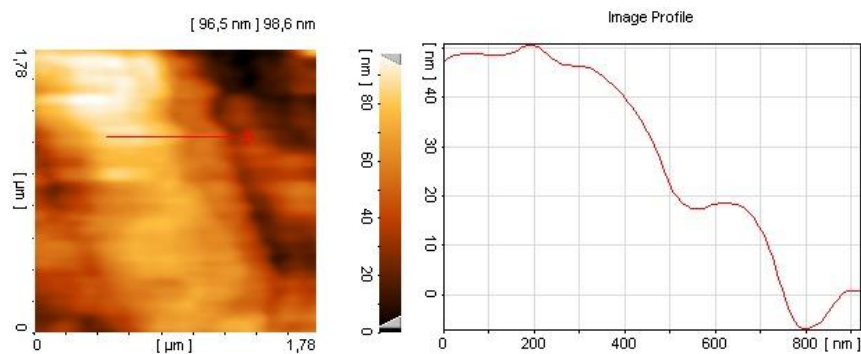
Λόγω της πολύ κακής ποιότητας επιφάνειας που παρατηρείται στις νανοδομές για χρόνο έκθεσης 60 min και των θραύσεων που εντοπίζονται, δεν είναι δυνατόν να ποσοτικοποιηθεί κάποιο από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας των GNPs για τις συγκεκριμένες συνθήκες sonication. Ως εκ τούτου, τα δοκίμια που εξετάστηκαν με τη χρήση του AFM ήταν τα δοκίμια με χρόνους έκθεσης των νανοδομών σε υπερήχους 20 και 40 min, βλ. Σχήματα 60 ως 65.



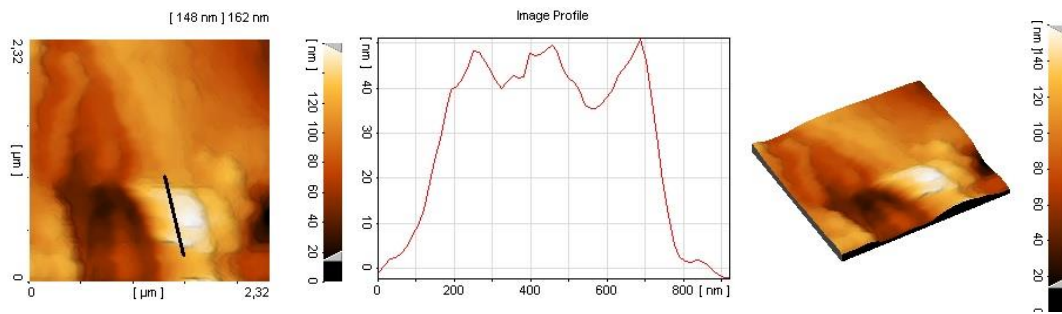
Σχήμα 60. GNP με χρόνο sonication 20 min μέσα στην εποξειδική μήτρα και κατανομή ύψους στην επιφάνειά του.



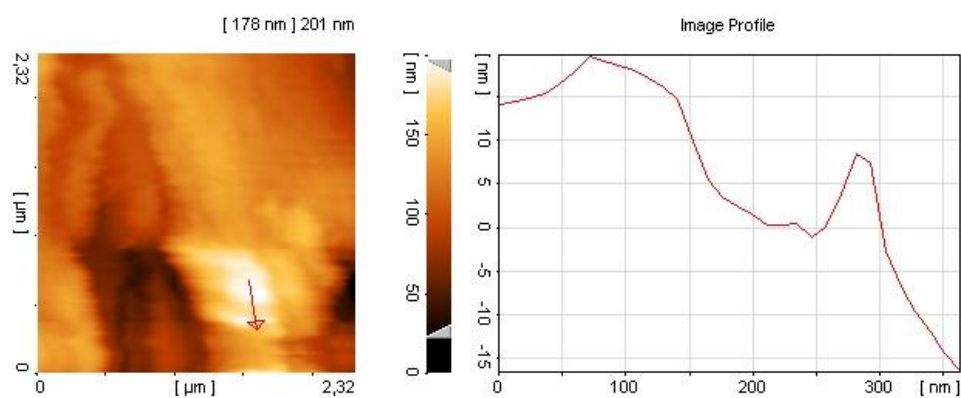
Σχήμα 61. GNP με χρόνο sonication 20 min μέσα στην εποξειδική μήτρα και κατανομή ύψους σε τμήμα της επιφάνειάς του.



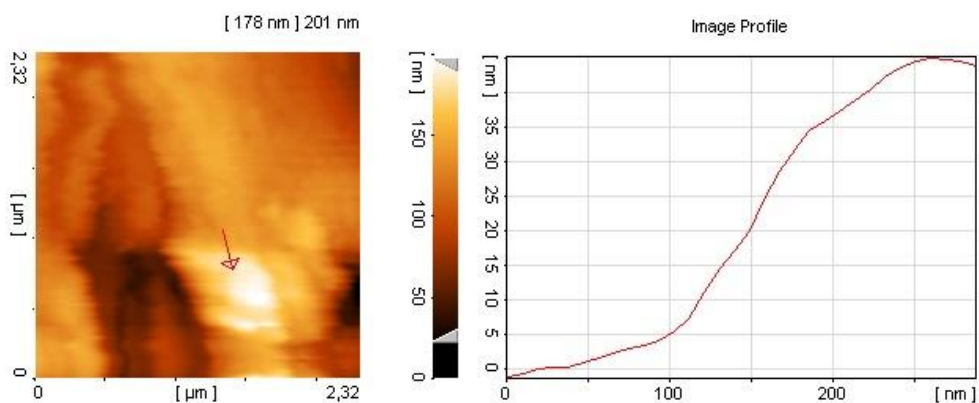
Σχήμα 62. GNP με χρόνο sonication 20 min μέσα στην εποξειδική μήτρα και κατανομή ύψους σε τμήμα της επιφάνειάς του.



Σχήμα 63. GNP με χρόνο sonication 40 min μέσα στην εποξειδική μήτρα και κατανομή ύψους στην επιφάνειά του.



Σχήμα 64. GNP με χρόνο sonication 40 min μέσα στην εποξειδική μήτρα και κατανομή ύψους σε τμήμα της επιφάνειάς του.



Σχήμα 65. GNP με χρόνο sonication 40 min μέσα στην εποξειδική μήτρα και κατανομή ύψους σε τμήμα της επιφάνειάς του.

Μικρές κυρτώσεις της επιφάνειας της νανοδομής παρατηρούνται στην κατανομή υψών στην περίπτωση του χρόνου έκθεσης 20 min, βλ. Σχήματα 61 και 62. Στο Σχήμα 61 μπορεί να παρατηρηθεί μικρή καμπυλότητα κατά μήκος της νανοδομής με πολύ ομαλή υψομετρική μετάβαση. Στα Σχήματα 63 και 64 παρατηρούνται καμπυλώσεις που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια της νανοδομής μετά από χρόνο sonication 40 min. Είναι εμφανές ότι η επιφάνεια του GNP έχει υποστεί στην περίπτωση αυτή αισθητά μεγαλύτερη παραμόρφωση, καταλήγοντας σε μία έντονα κυματοειδή μορφολογία.

### **E.5.6. Συμπεράσματα**

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα του κεφαλαίου αυτού μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Ο χρόνος έκθεσης των GNPs σε υπερήχους (χρόνος sonication) είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά τη μορφολογία των νανοδομών, προκαλώντας προοδευτικά εντονότερη κυματοειδή μορφολογία επιφάνειας. Για μεγάλους χρόνους sonication (εδώ 60 min) δημιουργούνται έντονες ασυνέχειες στην επιφάνεια ως αποτέλεσμα θραύσεων των άνω στρώσεων γραφενίου στα GNPs. Αποτέλεσμα αυτού είναι σημαντική μείωση της καμπτικής επίδοσης των ενισχυμένων με GNPs νανοσύνθετων υλικών, καθώς αυξάνει ο χρόνος sonication.

Όσον αφορά στην εφελκυστική επίδοση των νανοσύνθετων υλικών, όχι μόνο δε φαίνεται να επηρεάζεται αρνητικά από την παραπάνω διαδικασία, αλλά ευνοείται σημαντικά. Η κυματοειδής επιφάνεια δίνει τη δυνατότητα στα GNPs να λειτουργούν σαν να έχουν μία σταθερά ελατηρίου κατά τη διεύθυνση του εφελκυσμού, ενισχύοντας έτσι το μηχανισμό απελευθέρωσης τάσεων από τα όρια των νανοδομών. Ειδικά στην περίπτωση μεγάλων χρόνων sonication, οι ασυνέχειες και οι θραύσεις στις άνω στρώσεις γραφενίου των GNPs δημιουργούν μικρότερης επιφάνειας τμήματα γραφενίου, τα οποία ολισθαίνουν ευκολότερα λόγω τα μικρής τους επιφάνειας, ευνοώντας ακόμα περισσότερο το μηχανισμό απελευθέρωσης τάσεων από τα όρια των νανοδομών.

## Ε.6. Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα

Στο έβδομο και τελευταίο κεφάλαιο της διατριβής, παρατίθενται συνοπτικά τα κυριότερα συμπεράσματα που εξήχθησαν από το σύνολο των ερευνητικών εργασιών που περιλαμβάνονται σε αυτήν. Τα συμπεράσματα αυτά παρουσιάζονται και σχολιάζονται αναλυτικά στο κυρίως σώμα της διατριβής στην αγγλική γλώσσα, στο τέλος του κάθε κεφαλαίου, ενώ επίσης παρουσιάζονται, συνοδευόμενα από σύντομη ανάλυση, στο τέλος του κάθε κεφαλαίου της περίληψης της διατριβής στην ελληνική γλώσσα. Μαζί με τα κυριότερα συμπεράσματα παρατίθενται προτάσεις για μελλοντική έρευνα, οι οποίες βασίζονται στα ευρήματα της διατριβής και αποσκοπούν στο να αποτελέσουν έναυσμα περαιτέρω μελλοντικών ερευνητικών εργασιών:

- Βασισμένο σε ερευνητικές εργασίες περί της φυσικής που διέπει τη σχετική κίνηση μεταξύ γειτονικών φύλλων γραφενίου, τα οποία συγκρατούνται με δεσμούς Van der Waals, το εισαγωγικό μοντέλο πεπερασμένων στοιχείων έδειξε ότι μία σχετική ολίσθηση με τριβές των φύλλων γραφενίου που αποτελούν ένα GNP είναι πιθανό να συμβεί υπό εφελκυστικό φορτίο, οδηγώντας έτσι σε μετατόπιση των φύλλων γραφενίου. Συνεπώς, η συσσώρευση τάσεων στα όρια της συγκεκριμένης νανοδομής θα είναι μικρότερη σε σύγκριση με μονοστρωματικές νανοδομές γραφενίου. Η δημιουργία μοντέλου πεπερασμένων στοιχείων, συνδυασμένη με πειραματικές μετρήσεις με χρήση σπεκτόμετρου Raman, το οποίο μπορεί να μετρήσει τάσεις στην επιφάνεια νανοδομών, θα αποτελούσε σημαντική πρόκληση στον τομέα των νανοσύνθετων υλικών με ενίσχυση GNPs.
- Ο παραπάνω μηχανισμός επιβεβαιώθηκε πειραματικά στο Κεφάλαιο 2 της διατριβής. Η εφελκυστική επίδοση των ενισχυμένων με GNPs νανοσύνθετων υλικών, όχι μόνο δεν υποβαθμίστηκε σε σύγκριση με το ίδιο σύνθετο υλικό χωρίς ενίσχυση GNPs, αλλά σε αρκετές περιπτώσεις ενισχύθηκε αρκετά. Αυτό οφείλεται στην προαναφερθείσα σχετική ολίσθηση των φύλλων γραφενίου ενός GNP. Η πειραματική μέτρηση των μετατοπίσεων των φύλλων γραφενίου που οφείλονται στη σχετική αυτή ολίσθηση και η συσχέτισή τους με το

εφελκυστικό φορτίο ή τάση θα μπορούσε να οδηγήσει στη δημιουργία αναλυτικών μοντέλων που θα περιγράφουν το νεοπαρητηθέν αυτό φαινόμενο.

- Όσον αφορά την ανάλυση των διαδικασιών curing και post-curing, ως προς τις μηχανικές ιδιότητες των παραχθέντων σύνθετων και νανοσύνθετων υλικών, τα κοινά χρησιμοποιούμενα μοντέλα πολλαπλής παλινδρόμησης linear (γραμμικό) και τύπου quadratic πετυχαίνουν πολύ χαμηλή ακρίβεια πρόβλεψης. Για τη δημιουργία ενός μοντέλου μεγαλύτερης ακρίβειας πρόβλεψης, προτάθηκε για πρώτη φορά η χρήση του μοντέλου πολλαπλής παλινδρόμησης Poisson, το οποίο πέτυχε ακρίβεια πρόβλεψης μεγαλύτερη του 97%.
- Για τα σύνθετα υλικά χωρίς ενίσχυση GNPs, οι σημαντικές παράμετροι της διαδικασίας curing για την αντοχή σε εφελκυσμό και για την αντοχή σε κάμψη του παραχθέντος σύνθετου υλικού, είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος της διαδικασίας. Για τα ενισχυμένα με GNPs νανοσύνθετα υλικά, οι σημαντικές παράμετροι της διαδικασίας curing για την αντοχή σε εφελκυσμό είναι και πάλι η θερμοκρασία και ο χρόνος της διαδικασίας. Ωστόσο, για την αντοχή σε κάμψη ο χρόνος δεν είναι σημαντική παράμετρος, αφού επηρεάζει την επίδοση του υλικού κατά 5.9%.
- Οι διαδικασίες post-curing μικρών χρόνων φαίνεται να λειτουργούν ευεργετικά για τις μηχανικές ιδιότητες των ενισχυμένων με GNPs νανοσύνθετων υλικών. Επιπρόσθετα, όλες οι διαδικασίες post-curing ενισχύουν σημαντικά τις θερμικές ιδιότητες των ανωτέρω υλικών.
- Τέλος, όσον αφορά τη διαδικασία λουτρού υπερήχων (sonication bath), όσο αυξάνει ο χρόνος της διαδικασίας, τόσο αυξάνει και η αντοχή σε εφελκυσμό του νανοσύνθετου υλικού. Η προοδευτικά εντονότερη κυματοειδής μορφή της επιφάνειας του GNP, όσο αυξάνει ο χρόνος έκθεσής του σε λουτρό υπερήχων, οδηγεί σε ισχυρότερη διεπιφάνεια γραφενίου/εποξειδικής μήτρας, επιτρέποντας ταυτόχρονα στη νανοδομή να λειτουργήσει ως ελατήριο κατά τη διεύθυνση του εφελκυσμού.

## E.7. Αναφορές

- Bittmann, B., Hauptert, F., Schlarb, A.K. (2009) 'Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin', *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol.16, pp.622-628.
- Douglas, C.M. (2001) 'Design and analysis of experiments', USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Durge, R., Kshirsagar, R.V., Tambe, P. (2014) 'Effect of sonication energy on the yield of graphene nanosheets by liquid-phase exfoliation of graphite', *Procedia Engineering*, Vol.97, pp.1457 – 1465.
- El Yagoubi, J., Lamon, J., Batsale, J.-C. (2010) 'Model of the Influence of Damage on the Thermal Properties of Ceramic Matrix Composites', in *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites V: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol.31 (eds Singh, D., Salem, J., Mathur, S. and Ohji, T.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- Ellis, B. (1993) 'Chemistry and Technology of Epoxy Resins', London; New York: Blackie Academic & Professional. An imprint of Chapman & Hall.
- Glukhova, O.E. (2016) 'Mechanical Properties of Graphene Sheets', in *Graphene Science Handbook - Mechanical and Chemical Properties*, (eds Aliofkhazraei, M., Ali, N., Milne, W.I., Ozkan, C.S., Mitura, S. and Gervasoni, J.L.), CRC Press, Taylor & Francis Group, Broken Sound Parkway, NW and Boca Raton, FL, USA.
- Hoffman, J.I.E. (2015) 'Biostatistics for Medical and Biomedical Practitioners', Tiburon, California, USA: Academic Press. An imprint of Elsevier.
- Lessel, M., Loskill, P., Hausen, F., Nand Gosvami, N., Bennewitz, R., Jacobs, K. (2013) 'Impact of van der Waals Interactions on Single Asperity Friction', *Physical Review Letters*, Vol.111(035502), pp.1-5.
- Levitov, L.S. (1989) 'Van der Waals' Friction', *Europhysics Letters*, Vol.8(6), pp.499-504.



- Mallick, P.K. (2008) 'Fibre reinforced composites- Materials, manufacturing and Design', CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Montazeri, A. and Chitsazzadeh, M. (2014) 'Effect of sonication parameters on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites', *Materials and Design*, Vol.56, pp.500–508.
- Moriche, R., Prolongo, S.G., Sánchez, M., Jiménez-Suárez, A., Sayagués, M.J., Ureña, A. (2015) 'Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods', *Composites Part B: Engineering*, Vol.72, pp.199-205.
- Moussa, O., Vassilopoulos, A.P., Keller, T. (2012) 'Effects of low-temperature curing on physical behavior of cold-curing epoxy adhesives in bridge construction', *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol.32, pp.15–22.
- Murugan, R., Ramesh, R., Padmanabhan, K. (2014) 'Investigation on static and dynamic mechanical properties of epoxy based woven fabric glass/carbon hybrid composite laminates', *Procedia Engineering*, Vol.97, pp.459-468.
- Omrani, E., Barari, B., Moghadam, A.D., Rohatgi, P.K., Pillai, K.M. (2015) 'Mechanical and tribological properties of self-lubricating bio-based carbon-fabric epoxy composites made using liquid composite molding', *Tribology International*, Vol.92, pp.222-232.
- Park, S. and Ruoff, R. (2009) 'Chemical methods for the production of graphenes', *Nature Nanotechnology*, Vol.4, pp.217-224.
- Quiroga, A., Marzocchib, V. and Rintoul, I. (2016) 'Influence of wood treatments on mechanical properties of wood–cement composites and of *Populus Euroamericana* wood fibers', *Composites Part B: Engineering*, Vol.84, pp.25–32.
- Rudd, R.M., Ghafarian, S.R., Taherkhani, A. (2013) 'The Effects of Post Curing Process on the Mechanical Properties of Glass Fiber/Phenol –Formaldehyde Molded Composites', *Journal of Basic and Applied Scientific Research*, Vol.3(1s), pp.36-39.

- Sarvestani, H.Y. and Naghashpour, A. (2013) 'Investigation of Through-Thickness Stresses in Composite Laminates Using Layerwise Theory', International Journal of Engineering Mathematics, Article ID 676743, Doi: 10.1155/2013/676743.
- Seretis, G.V., Kostazos, P.K., Manolakos, D.E., Provatidis, C.G. (2016) 'Effect of the initial weaving conditions on para-aramid fabrics' tensile performance', 11th HSTAM International Congress on Mechanics, Athens, Greece, May 27-30 2016.
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E., Provatidis, C.G. (2017a) 'On the graphene nanoplatelets reinforcement of hand lay-up glass fabric/epoxy laminated composites', Composites Part B: Engineering, Vol.118, pp.26-32. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.03.015
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Nitodas, S.F., Mimigianni, P.D., Manolakos, D.E., Provatidis, C.G. (2017b) 'EFFECT OF POST-CURING CONDITIONS ON THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF GNPs/EPOXY LAMINATED NANOCOMPOSITES', 25th International Conference on Composites/Nano-Engineering (ICCE-25), Rome, Italy, 16-22 July 2017.
- Seretis, G.V., Nitodas, S.F., Mimigianni, P.D., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E., Provatidis, C.G. (2017c) 'On the post-curing of graphene nanoplatelets reinforced hand lay-up glass fabric/epoxy nanocomposites', Composites Part B: Engineering, Vol.140, pp.133-138. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.12.041
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E., Provatidis, C.G. (2017d) 'On the multi-parameter analysis of curing cycle for glass fabric/epoxy laminated composites', **Submitted to: SAE International Journal of Materials and Manufacturing (October 01, 2017).**
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E., Provatidis, C.G. (2018a) 'Multi-objective curing cycle optimization for glass fabric/epoxy composites using Poisson regression and genetic algorithm', Materials Research, 2018, IN PRESS. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0815
- Seretis, G.V., Kouzilos, G.N., Manolakos, D.E., Provatidis, C.G. (2018b) 'Multi-objective optimization of post-curing process for GNPs reinforced glass fabric/epoxy

nanocomposite laminae', *Polymer Composites*, 2018, IN PRESS. DOI: 10.1002/pc.24777

Seretis, G.V., Theodorakopoulos, I.D., Manolakos, D.E. and Provatidis, C.G. (2018c) 'Effect of sonication on the mechanical response of graphene nanoplatelets/glass fabric/epoxy laminated nanocomposites', *Composites Part B: Engineering*, (ACCEPTED).

Shahil, K.M.F. and Balandin, A. (2012) 'Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials', *Nano Letters*, Vol.12, pp.861-867.

Sheehan, P.E. and Lieber, C.M. (2017) 'Friction between van der Waals solids during lattice directed sliding', *Nano Letters*, Vol.17(7), pp. 4116–4121.

Wisnarakit, G. and Gillham, J.K. (1990) 'Glass transition temperature ( $T_g$ ) as an index of chemical conversion for high- $T_g$  amine/epoxy system: chemical and diffusion controlled reaction kinetics', *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.41(11-12), pp.2885–2929.

Yu, H., Hermann, S., Schulz, S.E., Gessner, T., Dong, Z. and Li, W.J. (2012) 'Optimizing sonication parameters for dispersion of single-walled carbon nanotubes', *Chemical Physics*, Vol.408, pp.11-16.

Zhou, S., Jiang, W., Wang, T., Lu Y. (2015) 'Highly Hydrophobic, Compressible, and Magnetic Polystyrene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Graphene Aerogel Composite for Oil–Water Separation', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol.54(20), pp. 5460–5467.

Zhu, X., Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M.D., Ruoff, R.S. (2011) 'Nanostructured Reduced Graphene Oxide/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite As a High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries', *ACS Nano*, Vol.5(4), pp. 3333–3338.