# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΓΟΥΛΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ** ΧΗΜΙΚΟΣ

# ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ/ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

AOHNA 2021

Παναγιώτης Γούλης, 2021

# ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- 1. Χαριτίδης Κωνσταντίνος, Καθηγητής ΕΜΠ (Επιβλέπων)
  - 2. Ζουμπουλάκης Λουκάς, Καθηγητής ΕΜΠ
  - 3. Αργυρούσης Χρήστος, Καθηγητής ΕΜΠ

# ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- 1. Χαριτίδης Κωνσταντίνος, Καθηγητής ΕΜΠ (Επιβλέπων)
  - 2. Ζουμπουλάκης Λουκάς, Καθηγητής ΕΜΠ
  - 3. Αργυρούσης Χρήστος, Καθηγητής ΕΜΠ
  - 4. Ευαγγελία Παυλάτου, Καθηγήτρια ΕΜΠ
  - 5. Κωνσταντίνος Κορδάτος, Καθηγητής ΕΜΠ
    - 6. Ευαγγελία Κοντού, Καθηγήτρια ΕΜΠ
  - 7. Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

«Έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου, δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα» (Νόμος 5343/1932, άρθρο 202§2 και ν. 1268/82, άρθρο 50§8)

Στην οικογένειά μου για τη συνεχή στήριξη και βοήθειά τους και στους στενούς μου φίλους και συνεργάτες

## <u>Ευχαριστίες</u>

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη για την πολύτιμη βοήθειά του, την ηθική συμπαράσταση και για το χρόνο που διέθεσε καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας αυτής. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Λουκά Ζουμπουλάκη και τον Καθηγητή κ. Αργυρούση Χρήστο για τη βοήθειά τους.

Τις θερμές μου ευχαριστίες στον μεταδιδακτορικό ερευνητή κ. Ιωάννη Καρτσωνάκη για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές του καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας αυτής, στον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δημήτριο Δραγατογιάννη για την πολύπλευρη βοήθειά του, όπως επίσης και στον Υποψήφιο Διδάκτορα Γεώργιο Κωνσταντόπουλο για τη συνεισφορά του.

Τέλος ευχαριστώ ιδιαίτερα όλους τους συναδέλφους μου στο Εργαστήριο "R-Nano" του τμήματος Χημικών Μηχανικών για την υποστήριξή τους και κυρίως για το κλίμα φιλίας και συνεργασίας που υπάρχει στην ομάδα.

Αθήνα,

Παναγιώτης Γούλης

«Ο χρόνος δίνει όλες τις απαντήσεις, χωρίς να χρειάζεται καν τις ερωτήσεις» - Ευριπίδης

# ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΣΥΜΒΟΛΑ – ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ

HDPE	πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας
PLA	πολυγαλακτικό οξύ
PP	πολυπροπυλένιο
PEO	πολυαιθυλενοξείδιο
SKL	λιγνίνη (Softwood Kraft Lignin)
SKLmal	λιγνίνη εστεροποιημένη με μαλεϊκό ανυδρίτη
SKLphth	λιγνίνη εστεροποιημένη με φθαλικό ανυδρίτη
SKLepoxy	λιγνίνη εστεροποιημένη με εποξειδική ρητίνη
GY 257	εποξειδική ρητίνη Araldite GY 257
SKL/LA	λιγνίνη εστεροποιημένη με γαλακτικό οξύ
SKL/PL	λιγνίνη εστεροποιημένη με πολυγαλακτικό οξύ
SEM	ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης
TEM	ηλεκτρονιακή μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης / διέλευσης
CVD	χημική εναπόθεση ατμών
XRD	σκέδαση ακτίνων Χ
DLS	δυναμική σκέδαση φωτός
TR-FTIR	φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας
TGA	θερμοσταθμική ανάλυση
DSC	διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης
EDS	φασματοσκοπία διάχυσης ενέργειας – στοιχειακή ανάλυση
Micro-CT	τομογραφία ακτίνων Χ
ER 1042-7	εποξειδική ρητίνη βασισμένη στην δισφαινόλη-Α
EH 2117	καταλύτης/σκληρυντής εποξειδικής ρητίνης (τροποποιημένη κυκλοαλειφατική αμίνη)
E	μέτρο ελαστικότητας (N/m²)
3	παραμόρφωση λόγω εφελκυσμού

σ	τάση λόγω εφελκυσμού
Lo	μήκος δοκιμίου προς εφελκυσμό (mm)
a	ύψος/πάχος ωφέλιμης περιοχής δοκιμίου προς εφελκυσμό (mm)
b	μάκρος ωφέλιμης περιοχής δοκιμίου προς εφελκυσμό (mm)
A = a*b	εμβαδόν ωφέλιμης επιφάνειας δοκιμίου προς εφελκυσμό (mm²)
DMSO	διμέθυλο σουλφοξείδιο
DETA	διαιθυλενοτριαμίνη
SEBAC	σεμπακόυλο χλωρίδιο
Nylon	πολυαμίδιο
CNTs	νανοσωλήνες άνθρακα
ру	πυριδίνη
DMF	διμέθυλο φορμαμίδιο
PAN	πολυακρυλονιτρίλιο
AN	ακρυλονιτρίλιο
EtOH	αιθανόλη
KPS	θειοθειϊκό κάλιο
AIBN	αζωδιισοβούτυλο νιτρίλιο
ACN	ακετονιτρίλιο
SOCl <sub>2</sub>	θειόνυλο χλωρίδιο
DMAc	διμεθυλακεταμίδιο
1,4-Dioxane	1,4-Διοξάνιο
PLCl	πολυγαλακτικό χλωρίδιο
Ox.SKL	οξειδωμένη λιγνίνη
$K_2Cr_2O_7$	διχρωμικό κάλιο
NaOH	υδροξείδιο του νατρίου
Teflon	πολυτετραφθοροαιθυλένιο
PMMA	πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)
PMAA	πολυ(μεθακρυλικό οξύ)

# EGDMA διμεθακρυλικός εστέρας της αιθυλενογλυκόλης

PnBMA πολυ(κανονικός βουτυλικός μεθυλεστέρας)

# Διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή :

- Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy (FT-IR)
- X-Ray Micro-computed tomography (Micro-CT)
- ThermoGravimetric Analysis Differential Scanning Calorimetry (TGA-DSC)
- Scanning Electron Microscopy (SEM)
- Melt Spinning Extruder
- Transmission Electron Microscopy (TEM)
- Dynamic Light Scattering (DLS)
- CVD Furnace

#### Εκτεταμένη Περίληψη

Η διατριβή επικεντρώνεται στη σύνθεση πρόδρομων ενώσεων ινών άνθρακα (Carbon Fibers - CF) με βάση πρώτες ύλες χαμηλού κόστους και όσο το δυνατόν πιο φιλικές στο περιβάλλον. Αποσκοπεί στην ενσωμάτωση επιθυμητών χαρακτηριστικών χωρίς να θέτει σε κίνδυνο την απόδοση, την ποιότητα, τη λειτουργικότητα και την ωφέλιμη ζωή του τελικού προϊόντος, με στόχο την ελαχιστοποίηση των επιβλαβών επιπτώσεων των διάφορων ενώσεων στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, επιλέγοντας οικολογικά υλικά ή πρακτικές σύνθεσης και χρησιμοποιώντας λιγότερους φυσικούς πόρους. Μέσα σε αυτά τα πλαίσια, έγινε προσπάθεια αξιοποίησης της λιγνίνης, ενός φυσικού πολυμερούς, που βρίσκεται σε αφθονία στη φύση.

Έτσι, πραγματοποιείται σύνθεση πρόδρομων ενώσεων ινών άνθρακα μέσω κλασικού ριζικού πολυμερισμού και οργανικών αντιδράσεων με βάση τη λιγνίνη, βασικό παραπροϊόν της χαρτοβιομηχανίας. Η λιγνίνη είναι βιοπολυμερές που συναντάται στο ξύλο και είναι ένα από τα βασικά συστατικά που του προσδίδει αντοχή. Μέχρι σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως, κυρίως για καύση προς παραγωγή ενέργειας. Στην προσπάθεια εύρεσης νέων οικολογικών πρώτων υλών εξετάζεται τα τελευταία χρόνια η χρήση της λιγνίνης ως πρόδρομη ένωση CF με σκοπό την αύξηση της προστιθέμενής της αξίας. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της λιγνίνης, που την καθιστούν πολλά υποσχόμενη πρόδρομη ένωση για CF είναι **a) το υψηλό ποσοστό σε άνθρακα** (60%) που διαθέτουν τα μακρομόριά της, λόγω των φαινυλοπροπανικών ομάδων και β) ότι αποτελεί μια πολύ οικονομική, ανανεώσιμη και εύκολα διαθέσιμη από την φύση πρώτη ύλη. Παρόλα αυτά, αρκετά μειονεκτήματα της λιγνίνης που οφείλονται στα αρχικά στάδια της απομόνωσής της, επηρεάζουν τη διαδικασία ινοποίησης και τη σταθεροποίησή της στη συνέχεια.

Ο στόχος αυτής της εργασίας είναι να παρουσιάσει διαφορετικές πορείες για βελτίωση της παραγωγής πρόδρομων ινών άνθρακα, χρησιμοποιώντας εναλλακτικές πρόδρομες ενώσεις και κατάλληλη ρύθμιση των διεργασιών (π.χ. σταθεροποίηση). Αυτή η μελέτη έχει ως σκοπό να εισάγει τη λιγνίνη ως αποτελεσματικό πρόδρομο ινών άνθρακα, μειώνοντας το κόστος παραγωγής και αυξάνοντας τον όγκο της. Κυρίως όμως εστιάζει στη διεξαγωγή πρωτοπόρων διαδικασιών με γραμμές ροής και βελτιωμένο έλεγχο μέσω μιας μονάδας για πιλοτική συνεχή παραγωγή πολυμερικών ινών. Στην παρούσα εργασία, ίνες λιγνίνης-πολυμερών με διαμέτρους της τάξης των μη συντίθενται επιτυχώς μέσω ξηρής ινοποίησης και ινοποίησης τήγματος.

Η ξηρή ινοποίηση (dry spinning) είναι η διαδικασία δημιουργίας ινών που μετατρέπει ένα διάλυμα πολυμερούς με υψηλή τάση ατμών σε μία στερεή ίνα με ελεγχόμενη εξάτμιση διαλύτη στη γραμμή ινοποίησης. Σε αυτή την εργασία, συντίθενται διαφορετικοί τύποι πολυμερικών ινών μέσω της ξηρής ινοποίησης. Αυτές οι ίνες χαρακτηρίζονται με ποικίλες τεχνικές χαρακτηρισμού. Όμως, σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποιείται κυρίως η μέθοδος της ινοποίησης τήγματος (melt spinning), η οποία είναι και η πλέον αποτελεσματική για συνεχή παραγωγή πολυμερικών ινών. Η ινοποίηση τήγματος είναι η διαδικασία παραγωγής ινών κατά την οποία από στερεά υλικά δημιουργείται ένα ρευστό πολυμερικό τήγμα το οποίο εκβάλλεται από τη μήτρα εκβολής, συνήθως με κυλινδρικό στόμιο, και ακολούθως έρχεται σε επαφή με μικρούς κυλίνδρους έλασης, όπου ελάσσεται, επιμηκύνεται και οδεύει προς περιτύλιξη.

Σε αυτό το στάδιο δοκιμάζονται ποικίλες συνθέσεις έτσι ώστε να διερευνηθεί η παραγωγή ενός σύνθετου υλικού που να περιέχει λιγνίνη και το οποίο να είναι ταυτόχρονα ινοποιήσιμο και ικανοποιητικά κατεργάσιμο σε επόμενα στάδια. Στη συνέχεια ελέγχεται η **σταθεροποίηση και ανθρακοποίηση** χρησιμοποιώντας ποικίλες μεθόδους, θερμικές και χημικές, όπως για παράδειγμα θερμική οξειδωτική σταθεροποίηση, θερμική σταθεροποίηση σε αδρανή ατμόσφαιρα, και χημική σταθεροποίηση – σουλφονίωση. Έπειτα εξετάζεται η δύναμη εφελκυσμού των παραχθέντων ινών, κατασκευάζοντας κατάλληλα **σύνθετα ρητίνης** – **πολυμερικών ινών** σύμφωνα με συγκεκριμένο πρότυπο (dog-bones). Τα δοκίμια αυτά υποβάλλονται σε δοκιμές εφελκυσμού και έτσι υπολογίζεται η δύναμη εφελκυσμού, ενώ συγκρίνονται τα μέτρα ελαστικότητας μεταξύ των διαφορετικών ινών, ώστε να βγει συμπέρασμα σχετικά με το πως συνδέεται η χημική σύνθεση της ίνας και οι μηχανικές της ιδιότητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μηχανικές ιδιότητες αυτών των συνθέτων αποδείχθηκαν της ίδιας τάξης μεγέθους ή και καλύτερες από την πλειοψηφία των συνθέτων φυτικών ινών, ινών, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

	Lignin Composit es (this Ph.D.)	Kenaf fiber composit es	Ramie fabric biocompos ites	Jute fiber s	Sisa l fiber s	Polypropyle ne-glass fiber composites	Hemp fibers reinfor ced composites
Αντοχή στον Εφελκυσμό	38.7 MPa	47.7 MPa	89.45 MPa	-	-	43.8	45.97 MPa
Μέτρο Ελαστικότητας	1020 MPa	-	-	-	-	-	908.49 MPa
Παράγοντας Παραμόρφωσης/Ελαστικότητα /Τάση	24.84 %	1.8 %	2.0 %	1.6 %	2.2 %	2.75 %	5 % - 15 %

Πίνακας 1. Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων υλικών λιγνίνης σε αυτή τη διατριβή με την υπάρχουσα βιβλιογραφία φυτικών ινών

Ακόμα, ερευνάται η ηλεκτροχημική τροποποίηση εμπορικών ινών άνθρακα (ηλεκτροχημική οξείδωση), όπως επίσης γίνονται και ορισμένα πειράματα ηλεκτροπολυμερισμού μεθακρυλικού οξέος στην επιφάνεια των ινών και διερεύνηση της επίδρασης αυτών των τεχνικών στις μηχανικές τους ιδιότητες.

#### **Extended Abstract**

This dissertation focuses on the synthesis of carbon fiber (CF) precursors based on low cost raw materials and being as environmentally friendly as possible. It aims to incorporate desirable characteristics without compromising the performance, quality, functionality and useful life of the final product, in order to minimize the harmful effects of the various compounds on human health and the environment, by choosing ecological materials or synthesis practices and using fewer natural resources. In this context, an effort was made to utilize lignin, a natural polymer found in abundance in nature.

Thus, carbon fiber precursors are synthesized by conventional radical polymerization and organic reactions based on lignin, a key by-product of the paper industry. Lignin is a biopolymer found in wood and is one of the key components that gives it strength and durability. To date, it is widely used, mainly for combustion for energy production. In the effort to find new ecological raw materials, the use of lignin as a precursor CF has been considered in recent years in order to increase its added value. The main advantages of lignin, which make it a very promising precursor compound for CF are **a**) **the high carbon content (60%)** of its macromolecules, due to the phenylpropane groups and **b**) **that it is a very economical, renewable and easily available in nature raw material**. However, several disadvantages of lignin, due to the early stages of its isolation, affect the fiber process and its subsequent stabilization.

**The aim** of this work is to present different pathways for improving the production of carbon fiber precursors, using alternative precursors and appropriate process regulation (e.g. stabilization). This study aims to introduce lignin as an effective carbon fiber precursor, reducing production costs and increasing its volume. But it mainly **focuses** on conducting pioneering processes with flow lines and improved control through a unit for pilot continuous production of polymeric fibers. In the present work, lignin-polymer fiberswith diameters of the order of  $\mu$ m are successfully synthesized by dry spinning and melt spinning.

Dry spinning is the process which converts a high vapor pressure polymer solution into a solid fiber with controlled solvent evaporation at the fibrillation line. In this work, different types of polymeric fibers are synthesized via dry spinning. These fibers are characterized by a variety of characterization techniques. However, in this study the method of melt spinning is mainly used, which is the most effective for continuous production of polymeric fibers. Melt spinning is the process of producing fibers from solid materials to create a fluid polymer melt which flows out of the extrusion die, usually with a cylindrical orifice, and then comes into contact with small rolling mills, where it is rolled, elongated and wrapped.

At this stage various compositions are tested in order to investigate the production of a composite material containing lignin which is both fibrous and satisfactorily processable in later stages. The **stabilization and carbonization** stages are then investigated using a variety of methods, thermal and chemical, such as thermal oxidative stabilization, thermal stabilization in an inert atmosphere, and chemical stabilization - sulfonation. Then the tensile strength of the produced fibers is examined, making suitable **resin-polymer fiber composites** according to a

specific model (dog-bones). These specimens are subjected to tensile tests and thus the tensile strength is calculated, while the elastic modulus is compared between the different fibers, in order to draw conclusions about how the chemical composition of the fiber and its mechanical properties are related to each other. It is worth noting that the mechanical properties of these composites proved to be of the same order of magnitude or even better than the majority of natural fiber composites according to the literature.

Table 1. Comparison of mechanical properties of lignin materials in this Ph.D. study with the existingliterature on natural fibers

	Lignin Composites (this Ph.D.)	Kenaf fiber composites	Ramie fabric biocomposites	Jute fibers	Sisal fibers	Polypropylene- glass fiber composites	Hemp fibers reinforced composites
Tensile Strength	38.7 MPa	47.7 MPa	89.45 MPa	-	-	43.8	45.97 MPa
Elastic Modulus	1020 MPa	-	-	-	-	-	908.49 MPa
Deformation Factor/ Elongation/ Strain	24.84 %	1.8 %	2.0 %	1.6 %	2.2 %	2.75 %	5 % - 15 %

The electrochemical modification of commercial carbon fibers (electrochemical oxidation) is also being investigated, as well as methacrylic acid electropolymerization experiments on the surface of the fibers and the effect of these techniques on their mechanical properties.

# Περιεχόμενα

Λίγα λόγια	για τη λιγνίνη	
Κεφάλαιο 1	. Ινοποίηση λιγνίνης μαζί με εμπορικά ινοποιήσιμα πολυμερή	
1.1. Ξη	ρή Ινοποίηση	
1.1.1.	Εισαγωγή	
1.1.2.	Λεπτομερής περιγραφή της πειραματικής πορείας	
1.1.3.	Αποτελέσματα και Συζήτηση / Χαρακτηρισμός	
1.1.4.	Συμπεράσματα	
1.2. Ivo	ποίηση Τήγματος	
1.2.1.	Εισαγωγή	
1.2.2.	Λεπτομερής περιγραφή της πειραματικής πορείας	
1.2.3.	Χαρακτηρισμός	
1.2.4.	Συμπεράσματα	
Κεφάλαιο 2	. Τροποποιήσεις λιγνίνης και παραγωγή ινών	
2.1. Χημι	κή σύζευξη με εποξειδική ρητίνη – Araldite 257 (SKLepoxy)	
2.2. Εστε	οοποίηση με μαλεϊκό ανυδρίτη (SKLmaleic)	
2.3. Εστε	οοποίηση λιγνίνης με φθαλικό ανυδρίτη (SKLphthalic)	
<ol> <li>Σύζει</li> </ol>	υξη λιγνίνης με γαλακτικό και πολυγαλακτικό οξύ	
2.4.1. Σ	θύζευξη λιγνίνης με γαλακτικό οξύ	
2.4.2. Σ	θύζευξη λιγνίνης με πολυγαλακτικό οξύ	44
2.5. Χαρο	κτηρισμός των ενώσεων τροποποιημένης λιγνίνης	
2.5.1. N	Λορφολογικός Χαρακτηρισμός	
2.5.2. @	θερμική Ανάλυση	
2.5.3. 4	ορικός Χαρακτηρισμός – Υπέρυθρη Φασματοσκοπία	
Κεφάλαιο 3	. Σταθεροποίηση – Ανθρακοποίηση ινών	61
3.1. Εισα	/ωγή	61
3.2. Пειρ	ιματικό Μέρος	
3.2.1. @	θερμική Οξειδωτική Σταθεροποίηση	
3.2.2. @	θερμική Σταθεροποίηση σε αδρανή ατμόσφαιρα	64
3.2.3. 2	ζημική Σταθεροποίηση – Σουλφονίωση	65
3.3. Αποτ	ελέσματα και Συζήτηση	67
3.3.1. /	ορικός Χαρακτηρισμός – Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (FT-IR)	

3.3.2. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός (SEM-EDX)
3.3.3. Θερμική Ανάλυση (TGA-DSC)
3.4. Ανθρακοποίηση
3.5. Micro-CT Ανάλυση
3.6. Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία Raman
3.7. Συμπεράσματα
Κεφάλαιο 4. Συνδυαστικές επιδράσεις νανοσωλήνων άνθρακα και λιγνίνης σε εποξειδικά σύνθετα ενισχυμένα με πολυμερικές ίνες
4.1. Εισαγωγή
4.2. Υλικά και Μέθοδοι
4.2.1. Υλικά
4.2.2. Πειραματική διαδικασία
4.2.3. Ινοποίηση Τήγματος
4.3. Αποτελέσματα και Συζήτηση92
4.4. Συμπεράσματα
Κεφάλαιο 5. Επίδραση ηλεκτροχημικής οξείδωσης και ηλεκτροπολυμερισμού (με πολυμεθακρυλικό οξύ) σε εποξειδικά σύνθετα ενισχυμένα με εμπορικές ίνες άνθρακα 107
5.1. Πειραματικές δραστηριότητες
5.2. Χαρακτηρισμός Ηλεκτροπολυμερισμένων Ινών Άνθρακα (CFs)
5.2.1. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός109
5.2.2. Θερμική Ανάλυση
5.2.3. Δομικός Χαρακτηρισμός – Υπέρυθρη Φασματοσκοπία
5.2.4. Δοκιμές εφελκυσμού (Tensile Tests)118
5.3. Συμπεράσματα
Προτάσεις για μελλοντική έρευνα
Δημοσιεύσεις που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή
Βιβλιογραφία

# Λίστα Εικόνων

Figure 1/ Εικόνα 1. Σύσταση Φυτού	18
Figure 2/ Εικόνα 2. Η χημική δομή της λιγνίνης	19
Figure 3/ Εικόνα 3. Οι δραστικές ομάδες της λιγνίνης	19
Figure 4/ Εικόνα 4. Διαφορετικές πηγές λιγνίνης και ο αντίστοιχος όγκος τους	20
Figure 5/ Εικόνα 5. α) Δημοσιεύσεις και β) Πατέντες σχετικές με τις εφαρμογές τις λιγνίνης από το 1995 μέ	χρι
και σήμερα	21
Figure 6/ Εικόνα 6. Η διάταξη της ξηρής ινοποίησης	23
Figure 7/ Εικόνα 7. Το ράουλο ελεγχόμενης ταχύτητας	24
Figure 8/ Εικόνα 8. Σύνθεση πολυακρυλονιτριλίου	24
Figure 9/ Εικόνα 9. Εικόνες SEM των ινών PLA	27
Figure 10/ Εικόνα 10. Εικόνες SEM των ινών PLA-SKL	27
Figure 11/ Εικόνα 11. Εικόνες SEM των ινών PAN	27
Figure 12/ Εικόνα 12. Εικόνες SEM των ινών ΑL-PEO	28
Figure 13/ Εικόνα 13. Εικόνα SEM της ίνας PAN-PIA-SKL	28
Figure 14/ Εικόνα 14. FT-IR γράφημα της ίνας PLA	28
Figure 15/ Εικόνα 15. FT-IR γραφήματα της AL, του ΡΕΟ και της ίνας AL-PEO	29
Figure 16/ Εικόνα 16. Φάσμα FT-IR της ίνας PAN-PIA-SKL αναφορικά με τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν	29
Figure 17/ Εικόνα 17. Ο εκβολέας ανάμιξης Dynisco	31
Figure 18/ Εικόνα 18. Συνεχής παραγωγή ινών λιγνίνης	32
Figure 19/ Εικόνα 19. Εικόνες SEM των ινών HDPE-SKL_90-10, HDPE-SKL_85-15 και HDPE-SKL_75-25 αντίστα	οιχα
	33
Figure 20/ Εικόνα 20. Εικόνες SEM των ινών HDPE-SKL_80-20 σε ταχύτητα εκβολής 60%rpm και 30%rpm,	
αντίστοιχα	33
Figure 21/ Εικόνα 21. Εικόνα SEM της ίνας PLA-SKL_90-10	33
Figure 22/ Εικόνα 22. Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης των ινών HDPE-SKL	34
Figure 23/ Εικόνα 23. Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της ίνας PLA-SKL_90-10	35
Figure 24/ Εικόνα 24. FT-IR γραφήματα των υλικών	36
Figure 25/ Εικόνα 25. Διάγραμμα FT-IR των ινών HDPE-SKL	36
Figure 26/ Εικόνα 26. Γράφημα FT-IR του δείγματος PLA-SKL_90-10	37
Figure 27/ Εικόνα 27. Α) Λιγνίνη διαλυμένη σε νερό μετά την καταβύθιση, Β) Τελικό προϊόν	39
Figure 28/ Εικόνα 28. Χημική δομή της εποξειδικής ρητίνης Araldite GY 257	39
Figure 29/ Εικόνα 29. Α) Εστεροποίηση λιγνίνης με μαλεϊκό ανυδρίτη, Β) Τελικό προϊόν	40
Figure 30/ Εικόνα 30. Χημική εξίσωση της αντίδρασης εστεροποίησης της λιγνίνης με μαλεϊκό ανυδρίτη	40
Figure 31/ Εικόνα 31. Χημική εξίσωση της αντίδρασης εστεροποίησης της λιγνίνης με φθαλικό ανυδρίτη	41
Figure 32/ Εικόνα 32. Δείγμα προϊόντος ινοποίησης	42
Figure 33/ Εικόνα 33. Συνεχής παραγωγή ινών	42
Figure 34/ Εικόνα 34. Η χημική εξίσωση της αντίδρασης χλωρίωσης του γαλακτικού οξέος	43
Figure 35/ Εικόνα 35. Χημική εξίσωση της αντίδρασης εστεροποίησης ανάμεσα στη λιγνίνη και το γαλακτι	κó
χλωρίδιο	44
Figure 36/ Εικόνα 36. Χημική εξίσωση της αντίδρασης χλωρίωσης του PLA	45
Figure 37/ Εικόνα 37. Α) Προσθήκη SOCl2, Β) Το ξηρό προϊόν, Γ) Το κονιορτοποιημένο προϊόν	45
Figure 38/ Εικόνα 38. Χημική εξίσωση της αντίδρασης εστεροποίησης μεταξύ λιγνίνης και πολυγαλακτικού	)
χλωριδίου	45
Figure 39/ Εικόνα 39. Εικόνα SEM του δείγματος HDPE-SKLmaleic_90-10	46
Figure 40/ Εικόνα 40. Εικόνες SEM των δειγμάτων PLA-SKLmaleic_95-5, 90-10, 85-15 και 80-20, αντίστοιχα	46
Figure 41/ Εικόνα 41. Εικόνες SEM των δειγμάτων PLA-SKLepoxy και PP-SKLepoxy, αντίστοιχα	46
Figure 42 / Fικόνα 42, Fικόνες SFM των δεινμάτων PP-SKI maleic, 95-5, 90-10, 85-15 και 80-20, αντίστοιχα	47

רוקטרפ 43/ בוגסיע 43. בוגסיבק Seivi דשי סבוץµמדשי PP-Sklphthalic_30-70 גמו 50-50, מידוסדסוגמ	47
Figure 44/ Εικόνα 44. Εικόνα SEM και EDS ανάλυση του PLCI	48
Figure 45/ Εικόνα 45. Εικόνες SEM των, Α,Β) HDPE-SKLLA, C,D) HDPE-SKLPL	49
Figure 46/ Εικόνα 46. Εικόνες SEM των Α,Β) PP-SKLLA, C,D) PP-SKLPL	49
Figure 47/ Εικόνα 47. Εικόνες SEM των Α,Β) PLA-SKLLA	50
Figure 48/ Εικόνα 48. TGA/DSC διαγράμματα των δειγμάτων HDPE-SKLmaleic και PLA-SKLmaleic αντίστοιχα	51
Figure 49/ Εικόνα 49. TGA/DSC διαγράμματα των δειγμάτων PLA-SKLepoxy και PP-SKLepoxy αντίστοιχα	51
Figure 50/ Εικόνα 50. TGA/DSC διαγράμματα των δειγμάτων PP-SKLmaleic και PP-SKLphthalic αντίστοιχα	51
Figure 51/ Εικόνα 51. TGA/DSC διαγράμματα των υλικών SKLmaleic και SKLphthalic αντίστοιχα	53
Figure 52/ Εικόνα 52. Γραφήματα θερμικής ανάλυσης των PLCl, SKLLA και SKLPL, αντίστοιχα	53
Figure 53/ Εικόνα 53. Το υπέρυθρο φασματόμετρο Cary 630	54
Figure 54/ Εικόνα 54. Διάγραμμα FT-IR των χημικών τροποποιήσεων της λιγνίνης	55
Figure 55/ Εικόνα 55. Διάγραμμα FT-IR των δειγμάτων SKLepoxy	55
Figure 56/ Εικόνα 56. Γραφήματα FT-IR και διαφορές μεταξύ των δειγμάτων SKLmaleic	56
Figure 57/ Εικόνα 57. Διαγράμματα FT-IR των δειγμάτων PLA-SKLmaleic	56
Figure 58/ Εικόνα 58. Διαγράμματα FT-IR των δειγμάτων PP-SKLmaleic	57
Figure 59/ Εικόνα 59. Φάσματα FT-IR των PLA και PLCI	58
Figure 60/ Εικόνα 60. Φάσματα FT-IR των SKLLA και SKLPL	59
Figure 61/ Εικόνα 61. Σουλφονίωση πολυμερούς	66
Figure 62/ Εικόνα 62. Δημιουργία αρωματικού δικτύου	66
Figure 63/ Εικόνα 63. Πρωτονίωση λιγνίνης και αντίδραση με το HDPE	67
Figure 64/ Εικόνα 64. Ίνα μετά το 1° (αριστερά) και μετά το 2° (δεξιά) στάδιο σουλφονίωσης. Η πυκνότητα τ	ης
ίνας αυξάνεται σημαντικά μετά το 2º στάδιο σουλφονίωσης	67
Figure 65/ Εικόνα 65. Γράφημα FT-IR της ίνας HDPE-SKL <sub>maleic</sub> _90-10 πριν και μετά τη σουλφονίωση στους 11	0°C
	60
	69
Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων	69 70
Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την	69 70 /
Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα	70 ,74
Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας	70 , , 74 76
Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL <sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage)	70 , 74 76 76
Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL <sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage) Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της ανθρακοποιημένης ίνας	70 , 74 76 76 77
Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL <sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage) Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της ανθρακοποιημένης ίνας	70 , 74 76 76 77 77
Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL <sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage) Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της ανθρακοποιημένης ίνας Figure 71/ Εικόνα 71. EDS στοιχειακό mapping Figure 72/ Εικόνα 72. Γραφήματα TGA-DSC της ακατέργαστης ίνας	70 , 74 76 76 77 77 77
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li> <li>Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα</li> <li>Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας</li> <li>Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage)</li> <li>Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της ανθρακοποιημένης ίνας</li> <li>Figure 71/ Εικόνα 71. EDS στοιχειακό mapping</li> <li>Figure 72/ Εικόνα 73. Γραφήματα TGA-DSC της σουλφονιωμένης ίνας (2 στάδια)</li> </ul>	70 ,74 76 76 77 77 77 78 78
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li> <li>Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα</li> <li>Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας</li> <li>Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage)</li> <li>Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της ανθρακοποιημένης ίνας</li> <li>Figure 71/ Εικόνα 71. EDS στοιχειακό mapping</li> <li>Figure 72/ Εικόνα 72. Γραφήματα TGA-DSC της ακατέργαστης ίνας (2 στάδια)</li> <li>Figure 74/ Εικόνα 74. Περαιτέρω TGA/DSC ανάλυση του δείγματος 110 °C-3 h</li> </ul>	70 ,74 76 76 77 77 77 78 78 79
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li> <li>Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα</li> <li>Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας</li> <li>Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage)</li> <li>Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της ανθρακοποιημένης ίνας</li> <li>Figure 71/ Εικόνα 71. EDS στοιχειακό mapping</li> <li>Figure 72/ Εικόνα 72. Γραφήματα TGA-DSC της ανατέργαστης ίνας (2 στάδια)</li> <li>Figure 74/ Εικόνα 74. Περαιτέρω TGA/DSC ανάλυση του δείγματος 110 °C-3 h</li> <li>Figure 75/ Εικόνα 75. Α) Φούρνος χημικής εναπόθεσης ατμών, Β) Σουλφονιωμένες ίνες σε σκαφίδια από</li> </ul>	70 ,70 ,76 76 77 77 78 78 78 79
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li> <li>Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα</li> <li>Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας</li> <li>Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage)</li> <li>Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της ανθρακοποιημένης ίνας</li> <li>Figure 71/ Εικόνα 71. EDS στοιχειακό mapping</li> <li>Figure 72/ Εικόνα 72. Γραφήματα TGA-DSC της ανατέργαστης ίνας</li> <li>Figure 73/ Εικόνα 73. Γραφήματα TGA-DSC της σουλφονιωμένης ίνας (2 στάδια)</li> <li>Figure 74/ Εικόνα 74. Περαιτέρω TGA/DSC ανάλυση του δείγματος 110 °C-3 h</li> <li>Figure 75/ Εικόνα 75. A) Φούρνος χημικής εναπόθεσης ατμών, B) Σουλφονιωμένες ίνες σε σκαφίδια από αλούμινα</li> </ul>	70 , 74 76 76 77 77 78 78 79 80
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li> <li>Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα</li> <li>Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας</li> <li>Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage)</li> <li>Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της ανθρακοποιημένης ίνας</li></ul>	69 70 , 74 76 76 77 77 77 78 79 80 81
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li></ul>	69 ,70 , 74 76 77 78 78 78 79 80 81 82
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li></ul>	69 ,70 ,74 76 77 77 78 79 80 81 82 83
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li> <li>Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα</li> <li>Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας</li> <li>Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage)</li> <li>Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της ανθρακοποιημένης ίνας</li> <li>Figure 71/ Εικόνα 72. Γραφήματα TGA-DSC της αναλφονιωμένης ίνας (2 στάδια)</li> <li>Figure 73/ Εικόνα 73. Γραφήματα TGA-DSC της σουλφονιωμένης ίνας (2 στάδια)</li> <li>Figure 74/ Εικόνα 74. Περαιτέρω TGA/DSC ανάλυση του δείγματος 110 °C-3 h</li> <li>Figure 75/ Εικόνα 76. SEM-EDS ανάλυση του ανθρακοποιημένου υλικού</li> <li>Figure 76/ Εικόνα 77. Εικόνα Micro-CT της ανθρακοποιημένου υλικού</li> <li>Figure 77/ Εικόνα 78. Εγκάρσιες τομές των ανθρακοποιημένων ινών</li> </ul>	69 ,70 ,74 76 76 77 77 78 79 80 81 82 83 83
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li> <li>Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα</li> <li>Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας</li> <li>Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage)</li> <li>Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της ανθρακοποιημένης ίνας</li></ul>	69 ,70 , ,74 76 77 78 78 78 79 80 81 81 82 83 83 84
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li> <li>Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα</li> <li>Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας</li></ul>	69 ,70 ,74 76 77 78 78 78 78 79 80 81 81 83 83 83
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li> <li>Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα</li> <li>Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας</li> <li>Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage)</li> <li>Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage)</li> <li>Figure 71/ Εικόνα 71. EDS στοιχειακό mapping</li> <li>Figure 72/ Εικόνα 72. Γραφήματα TGA-DSC της ακατέργαστης ίνας</li> <li>Figure 73/ Εικόνα 73. Γραφήματα TGA-DSC της σουλφονιωμένης ίνας (2 στάδια)</li> <li>Figure 74/ Εικόνα 74. Περαιτέρω TGA/DSC ανάλυση του δείγματος 110 °C-3 h</li> <li>Figure 75/ Εικόνα 75. Α) Φούρνος χημικής εναπόθεσης ατμών, Β) Σουλφονιωμένες ίνες σε σκαφίδια από αλούμινα</li> <li>Figure 77/ Εικόνα 78. Εμκάρσιες τομές των ανθρακοποιημένου υλικού</li> <li>Figure 78/ Εικόνα 78. Εγκάρσιες τομές των ανθρακοποιημένος ίνας</li> <li>Figure 79/ Εικόνα 78. Εγκάρσιες τομές των ανθρακοποιημένων ινών</li> <li>Figure 78/ Εικόνα 80. Φάσμα Raman της ανθρακοποιημένης ίνας</li> <li>Figure 80/ Εικόνα 81. Συγκριτικό φάσμα Raman μιας επίσης ανθρακοποιημένης ίνας λιγνίνης – πολυαιθυλενοξειδίου</li> </ul>	69 ,70 ,74 76 76 77 78 77 78 79 80 81 82 83 83 84
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li> <li>Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα</li> <li>Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας</li> <li>Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage)</li> <li>Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της ανθρακοποιημένης ίνας</li> <li>Figure 71/ Εικόνα 71. EDS στοιχειακό mapping</li> <li>Figure 72/ Εικόνα 72. Γραφήματα TGA-DSC της ακατέργαστης ίνας</li></ul>	69 70 , 74 76 77 77 77 78 79 80 81 82 83 83 84
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li></ul>	69 ,70 , ,74 76 77 78 78 78 78 78 78 79 80 81 81 83 83 83 84 84
<ul> <li>Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων</li></ul>	69 70 , 74 76 77 78 77 78 79 80 81 81 82 83 84 84 84 90
Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεξιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL <sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage) Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της ανθρακοποιημένης ίνας Figure 71/ Εικόνα 71. EDS στοιχειακό mapping Figure 72/ Εικόνα 72. Γραφήματα TGA-DSC της ακατέργαστης ίνας Figure 73/ Εικόνα 73. Γραφήματα TGA-DSC της σουλφονιωμένης ίνας (2 στάδια) Figure 74/ Εικόνα 74. Περαιτέρω TGA/DSC αγάλυση του δείγματος 110 °C-3 h Figure 75/ Εικόνα 75. Α) Φούρνος χημικής εναπόθεσης ατμών, Β) Σουλφονιωμένες ίνες σε σκαφίδια από αλούμινα Figure 76/ Εικόνα 76. SEM-EDS ανάλυση του ανθρακοποιημένου υλικού Figure 77/ Εικόνα 77. Εικόνα Micro-CT της ανθρακοποιημένου υλικού Figure 78/ Εικόνα 78. Εγκάρσιες τομές των ανθρακοποιημένης ίνας Figure 79/ Εικόνα 78. Δάραμα Raman της ανθρακοποιημένης ίνας Figure 79/ Εικόνα 81. Συγκριτικό φάσμα Raman μιας επίσης ανθρακοποιημένων ινών Figure 81/ Εικόνα 81. Συγκριτικό φάσμα Raman μιας επίσης ανθρακοποιημένης ίνας λιγνίνης – πολυαιθυλενοξείδιο Figure 82/ Εικόνα 82. Χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων ανάμεσα στη διαιθυλενοτριαμίνη και στο σεμπακόυλο χλωρίδιο Figure 83/ Εικόνα 83. Μηχανισμός της αντίδρασης εστεροποίησης ανάμεσα στη λιγνίνη και στο νάυλον πολυμερές	69 ,70 ,74 76 77 77 78 79 80 81 82 83 83 84 84 90

Figure 85/ Εικόνα 85. TGA και DSC διαγράμματα των δειγμάτων: P(DETA-alt-SEBAC) (μαύρο), P(DETA-alt-
SEBAC)-SKL (κόκκινο), P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs (πράσινο) και P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs (μπλε)94
Figure 86/ Εικόνα 86.Γραφήματα FT-IR των δειγμάτων P(DETA-alt-SEBAC) (μαύρο), P(DETA-alt-SEBAC)-SKL
(κόκκινο), P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs (πράσινο) and P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs (μπλε)
Figure 87/ Εικόνα 87. Εικόνες SEM των παραχθέντων MWCNTs97
Figure 88/ Εικόνα 88. Εικόνες SEM των ινών: (a) PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs, (b) PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-
SKE KUL (C) FEA/F(DETA-dit-SEDAC)-CNTS.
rigule 65/ είκονα 65. είκονες Seivi των τνων. (d) PP/P(DETA-dit-SEDAC)-SRL-CN15, (D) PP/P(DETA-dit-SEDAC)-SRL
$\mathbf{K}(\mathbf{U}_{i}(\mathbf{C}_{i})) = \mathbf{F}_{i}(\mathbf{C}_{i}) = \mathbf$
Figure 90/ Εικονά 90. Εικονές SEM της διατομής των συντέθεντων ίνων (a, b) PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs
και (c, d) PP/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTS
Figure 91/ Εικόνα 91. Εικόνες Micro-CT των ινών PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs και PP/P(DETA-alt-SEBAC)-
SKL-CNTs
Figure 92/ Εικόνα 92. Σύνθετα (dogbones) ινών με ρητίνη 2 συστατικών101
Figure 93/ Εικόνα 93. Διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης των συνθέτων εποξειδικής ρητίνης με ίνες
βασισμένες σε PLA και PP102
Figure 94/ Εικόνα 94. Εικόνες Micro-CT των ινών PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs και PP/P(DETA-alt-SEBAC)-
SKL-CNTs μέσα στα σύνθετα εποξειδικής ρητίνης104
Figure 95/ Εικόνα 95. Αναβάθμιση της διάταξης ηλεκτροχημικής κατεργασίας για CFFs108
Figure 96/ Εικόνα 96. Οξείδωση και ηλεκτροπολυμερισμός των CFs108
Figure 97/ Εικόνα 97. Ηλεκτροχημική οξείδωση ινών άνθρακα από -3V έως 3V
Figure 98/ Εικόνα 98. Ηλεκτροχημικός εμβολιασμός ΜΑΑ σε πλέγματα ινών άνθρακα με διαφορετική διάρκεια,
από -0,5V έως 1,5V
Figure 99/ Εικόνα 99. Κατεργασία οξείδωσης υπό σταθερό δυναμικό ακολουθούμενη από
ηλεκτροπολυμερισμό για 1 ώρα στα 1.5V (αριστερά) και στα 2.0V (δεξιά)
Figure 100/ Εικόνα 100. Κατερνασία οξείδωσης υπό σταθερό δυναμικό ακολουθούμενη από
ηλεκτοοπολιμεοισμό για 1 ώρα στα 2.5V (αριστερά) και στα 3.0V (δεξιά)
Figure 101/ Εικόνα 101. Καυπύλες ΤGA δείνυατος από κυκλική βολταυετοία
Figure 102/ Εικόνα 102. ΤGA καμπύλες δείνματος χοργοαμπερομετοίας $113$
Figure 102/ Εικόνα 102. Το Ακαματόμετος ΕΤ-ΙΡ Cary 620 και η πρέσσα Specae που γρησιμοποιήθηκε για την
παραγωγή των pellets CF-KBr
Figure 104/ Εικόνα 104. Συγκριτικό φάσμα FT-IR ηλεκτροχημικά κατεργασμένων ινών άνθρακα μετά από
κατεργασία οξείδωσης με α)διαδικασία κυκλικού δυναμικού (επάνω), β)διαδικασία σταθερού δυναμικού (κάτω)
Figure 105/ είκονα 105. Διαγραμμα φορτίου-μετατοπισής για τις ηλεκτροχήμικα κατεργασμένες ίνες ανθρακά
rigure του/ εικονα του. Διαγραμμα τασής – παραμορφωσής των ηλεκτροχήμικα κατεργασμένων ίνων
ανθρακα
Figure 10// Εικονα 10/. Συνθετα ινων ανθρακα - εποξειδικης ρητινης πριν και μετα τις δοκιμές εφελκυσμού 120

# Λίστα Πινάκων

Table 1. Comparison of mechanical properties of lignin materials in this Ph.D. study with the existing literature	е
on natural fibers	.11
Table 2/ Πίνακας 2. Σύσταση και διάμετροι των ινών	.30
Table 3/ Πίνακας 3. Υλικά και σύσταση μιγμάτων	.31
Table 4/ Πίνακας 4. Παράμετροι και συνθήκες των πειραμάτων ινοποίησης τήγματος	.32
Table 5/ Πίνακας 5. Μέσες διάμετροι και σύσταση των παραχθέντων ινών	.34
Table 6/ Πίνακας 6. Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης	.35
Table 7/ Πίνακας 7. Υλικά και σύσταση τροποποιημένων μιγμάτων	.38
Table 8/ Πίνακας 8. Παράμετροι και συνθήκες των πειραμάτων ινοποίησης τήγματος	.41
Table 9/ Πίνακας 9. Μέση διάμετρος και σύσταση των παραχθέντων δειγμάτων	.47
Table 10/ Πίνακας 10. Αποτελέσματα ανάλυσης SEM	.50
Table 11/ Πίνακας 11. Αποτελέσματα SEM-EDS ανάλυσης για το δείγμα PLA-SKLLA	.50
Table 12/ Πίνακας 12. Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης	.52
Table 13/ Πίνακας 13. Θερμική ανάλυση των δειγμάτων	.54
Table 14/ Πίνακας 14. Ανάλυση κορυφών φάσματος IR	.58
Table 15/ Πίνακας 15. Τύποι δεσμών που αποδίδονται στα γραφήματα ΙR των δειγμάτων SKLLA και SKLPL	.59
Table 16/ Πίνακας 16. Παράμετροι και συνθήκες των δοκιμασιών ινοποίησης τήγματος	.60
Table 17/Πίνακας 17. Αποτελέσματα πειραμάτων θερμικής οξειδωτικής σταθεροποίησης	.63
Table 18/Πίνακας 18. Αποτελέσματα πειραμάτων θερμικής οξειδωτικής σταθεροποίησης σε φούρνο ξήρανσι	ης
	.64
Table 19/ Πίνακας 19. Παράμετροι θερμικής σταθεροποίησης σε αδρανή ατμόσφαιρα	.64
Table 20/ Πίνακας 20. Θερμοκρασία και χρόνος αντίδρασης σουλφονίωσης για το δείγμα HDPE-SKL <sub>maleic</sub> _90-1	10
	.65
Table 21/ Πίνακας 21. Κορυφές FT-IR που αποδίδονται σε σταυροδεσμούς, λόγω της αντίδρασης	
σουλφονίωσης	.68
Table 22/ Πίνακας 22. Κορυφές ATR-FTIR που προκύπτουν από τη δημιουργία σταυροδεσμών λόγω	
σουλφονίωσης	.69
Table 23/ Πίνακας 23. Παράμετροι και αποτελέσματα ανάλυσης SEM-EDX	.71
Table 24/ Πίνακας 24. Στοιχειακή περιεκτικότητα των σουλφονιωμένων HDPE-SKL <sub>maleic</sub> ινών	.75
Table 25/ Πίνακας 25. Υπολογισμός Ενθαλπίας και Δείκτη Διασταύρωσης (γ%) για τις σουλφονιωμένες ίνες	.79
Table 26/ Πίνακας 26. Αριθμητικά αποτελέσματα σχετικά με το ποσοστό των χημικών στοιχείων	
στο ανθρακοποιημένο υλικό	.81
Table 27/ Πίνακας 27. Αποτελέσματα μικροτομογραφίας	.82
Table 28/ Πίνακας 28. Θερμική ανάλυση των δειγμάτων	.93
Table 29/ Πίνακας 29. Χαρακτηριστικές κορυφές FT-IR των δειγμάτων P(DETA-alt-SEBAC), P(DETA-alt-SEBAC)-	•
SKL, P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs και P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs	.95
Table 30/ Πίνακας 30. Αριθμητικά αποτελέσματα Micro-CT για τις ίνες βασισμένες σε PLA και PP	.99
Table 31/ Πίνακας 31. Αριθμητικά αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού για τις ίνες βασισμένες σε PLA και PF	<b>)</b> .
1	L02
Table 32/ Πίνακας 32. Αριθμητικά αποτελέσματα Micro-CT για τα ενισχυμένα σύνθετα με ίνες PP/P(DETA-alt	-
SEBAC)-SKL-CNTs και PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs1	104
Table 33/ Πίνακας 33. Κύριες κορυφές στο φάσμα FT-IR [1], [2], [3], [4], [5], [6]	116
Table 34/ Πίνακας 34. Μηχανικές ιδιότητες ηλεκτροχημικά κατεργασμένων ινών άνθρακα	119
Table 35/ Πίνακας 35. Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων με τη βιβλιογραφία	121

# Λίγα λόγια για τη λιγνίνη

Η λιγνίνη είναι ένα τρισδιάστατο φαινολικό πολυμερές του οποίου η χημική δομή δεν είναι πλήρως γνωστή. Είναι το χημικό συστατικό που ξεχωρίζει το ξύλο από τις άλλες κυτταρινικές ουσίες που παράγονται στη φύση. Η λιγνίνη βρίσκεται πάντα μαζί με την κυτταρίνη και δεν απαντάται ελεύθερη στη φύση. Διαδραματίζει το ρόλο της συγκολλητικής ουσίας τόσο στο ξύλο όσο και σε όλους τους φυτικούς ιστούς. Είναι η πλέον υδρόφοβη ουσία του και είναι πολύ ανθεκτική. Το ποσοστό της λιγνίνης στο ξύλο κυμαίνεται μεταξύ 15-36%, ενώ ο βιολογικός προορισμός της είναι η ενίσχυση της μηχανικής αντοχής των κυτταρικών τοιχωμάτων αλλά συνάμα και η εξασφάλιση ελαστικότητας στο ξύλωμα. Συγκεντρώνεται κυρίως στη μεσοκυττάρια στρώση, συγκρατεί τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης και βελτιώνει την αντοχή τους σε θλίψη. Η απόθεση της λιγνίνης (λιγνοποίηση) συμπληρώνεται μέχρι την πλήρη ανάπτυξη των κυττάρων.

Η λιγνίνη είναι αδιάλυτη στους γνωστούς διαλύτες και δεν υδρολύεται. Οι ιδιότητες αυτές εξηγούν γιατί δεν είναι ακόμη γνωστή η ακριβής δομή της. Γνωρίζουμε βέβαια κατά προσέγγιση τις 3 θεμελιώδεις δομικές μονάδες της. Πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι υπάρχουν χημικοί δεσμοί μεταξύ της λιγνίνης και των πολυσακχαριτών του ξύλου (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες). Μεγάλο ποσοστό της λιγνίνης (60-70%) βρίσκεται στη μεσοκυττάρια στρώση και το ποσοστό της μειώνεται προοδευτικά προς την κυτταρική κοιλότητα.



Figure 1/ Εικόνα 1. Σύσταση Φυτού

Η λιγνίνη στερείται κρυσταλλικότητας, είναι δηλαδή άμορφο πολυμερές. Τα μοριακά βάρη της λιγνίνης είναι πολύ μεγάλα (50.000-100.000). Είναι μακράν η πλέον υδροφοβική ένωση του ξύλου, σε σύγκριση με τους πολυσακχαρίτες. Αυτό οφείλεται στη χημεία της και τον ίδιο τον φαινολικό χαρακτήρα της.



Figure 2/ Εικόνα 2. Η χημική δομή της λιγνίνης



Figure 3/ Εικόνα 3. Οι δραστικές ομάδες της λιγνίνης

Η λιγνίνη περιλαμβάνει πολλές δραστικές ομάδες στο μόριό της, όμως το πλήθος και το είδος των ομάδων αυτών εξαρτάται κάθε φορά από την πηγή της αλλά και από την πολτοποίηση στην οποία έχει υποβληθεί.

Η παγκόσμια παραγωγή λιγνίνης ανέρχεται σε περίπου 100 εκατομμύρια τόνους ετησίως και εκτιμάται σε 732,7 εκατομμύρια δολάρια το 2015. Αναμένεται να φθάσει τα 913,1 εκατομμύρια δολάρια μέχρι το 2025 με ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 2,2%. Οι δύο κύριες κατηγορίες λιγνίνης είναι η λιγνοσουλφονική (~ 88%) και οι λιγνίνες kraft (~ 9%), ωστόσο μια νέα κατηγορία organosolv (~ 2%) αποκτά πλέον δημοτικότητα λόγω της παραγωγής βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς (παραγωγή βιοαιθανόλης). Το τμήμα της organosolv λιγνίνης αναμένεται να παρουσιάσει την υψηλότερη ανάπτυξη κατά τα προσεχή έτη, με εκτιμώμενο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης άνω του 5% από το 2016 έως το 2025 [3].



Figure 4/ Εικόνα 4. Διαφορετικές πηγές λιγνίνης και ο αντίστοιχος όγκος τους



Figure 5/ Εικόνα 5. α) Δημοσιεύσεις και β) Πατέντες σχετικές με τις εφαρμογές τις λιγνίνης από το 1995 μέχρι και σήμερα

Ο αυξανόμενος αριθμός δημοσιεύσεων αλλά και πατεντών επάνω στη λιγνίνη από το 1995 μέχρι και σήμερα, επιβεβαιώνουν το έντονο ενδιαφέρον των ερευνητών για αξιοποίηση αυτού του υλικού.

Η λιγνίνη είναι εύκολα διατηρήσιμο υλικό ως πρώτη ύλη, το κόστος του οποίου είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητο από την τιμή των καυσίμων συγκριτικά με τις πρόδομες ενώσεις τελευταίας τεχνολογίας (π.χ. PAN).

# Κεφάλαιο 1. Ινοποίηση λιγνίνης μαζί με εμπορικά ινοποιήσιμα πολυμερή

## 1.1. Ξηρή Ινοποίηση

# 1.1.1. Εισαγωγή

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις μοναδικές ιδιότητές τους, οι ίνες άνθρακα θεωρούνται ως οι κυρίαρχες ίνες ενίσχυσης για ελαφριά, δυνατά και σκληρά σύνθετα υλικά. Η ποιότητα των πρόδρομων αυτών ινών συνεισφέρει στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Οι ίνες άνθρακα που προέρχονται από πολυακρυλονιτρίλιο κυριαρχούν στο εμπόριο εξ' αιτίας της μηχανικής τους δύναμης, του μέτρου ελαστικότητάς τους και της υψηλής τους σκληρότητας. [1]

Τα σύνθετα υλικά ινών άνθρακα λόγω του μεγάλου λόγου σκληρότητας προς βάρος προκαλούν το ενδιαφέρον μιας ευρείας κλίμακας βιομηχανιών συμπεριλαμβανομένων εκείνων της αιολικής ενέργειας, της αεροναυπηγικής και της αυτοκινητοβιομηχανίας. Οι περισσότερες ίνες άνθρακα που χρησιμοποιούνται για εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές προέρχονται από πρόδρομα υλικά βασισμένα στο πετρέλαιο, όπως πολυακρυλονιτρίλιο και μεσοφασική πίσσα (mesophase pitch). Αυτά τα πρόδρομα υλικά είναι σχετικά ακριβά και συνεισφέρουν σε περισσότερο από το 50% του τελικού κόστους παραγωγής. Πολλά άλλα πολυμερή όπως είναι η λιγνίνη και το μετάξι, έχουν στοχευθεί ως πιθανοί πρόδρομοι ινών άνθρακα. Συγκεκριμένα στη λιγνίνη, υπάρχει ένα ολοένα αυξανόμενο ενδιαφέρον, το οποίο οφείλεται στην αφθονία του υλικού, στην υψηλή περιεκτικότητά του σε άνθρακα, στην δυνατότητα ανακύκλωσής του και στο μικρό κόστος του σαν παραπροϊόν της βιομηχανίας χάρτου και της εξόρυξης βιοκαυσίμων. [2]

Ο στόχος αυτής της εργασίας είναι να παρουσιάσει διαφορετικές πορείες για βελτίωση της παραγωγής των ινών άνθρακα, χρησιμοποιώντας εναλλακτικές πρόδρομες ενώσεις και κατάλληλη ρύθμιση των διεργασιών (π.χ. σταθεροποίηση). Αυτή η μελέτη έχει ως σκοπό να εισάγει τη λιγνίνη ως αποτελεσματικό πρόδρομο ινών άνθρακα, μειώνοντας το κόστος παραγωγής και αυξάνοντας τον όγκο της παραγωγής. Κυρίως όμως εστιάζει στη διεξαγωγή πρωτοπόρων διαδικασιών με γραμμές ροής και βελτιωμένο έλεγχο μέσω μιας μονάδας για πιλοτική συνεχή παραγωγή ινών άνθρακα. Στην παρούσα εργασία, ίνες λιγνίνης-πολυμερών με διαμέτρους της τάξης των μm συντέθηκαν επιτυχώς μέσω ξηρής ινοποίησης και ινοποίησης τήξης. Σταθεροποίηση και έλεγχος μηχανικών ιδιοτήτων των παραχθέντων ινών είναι το επόμενο βήμα.

Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) έχει παρουσιάσει εξαιρετικό ενδιαφέρον ως ένα από τα πιο καινοτόμα υλικά σε ανάπτυξη για μια ευρεία γκάμα εφαρμογών. Το πολυμερές είναι θερμοπλαστικό και βιοαποικοδομήσιμο, πράγμα το οποίο το κάνει πολύ ελκυστικό για βιολογικές και ιατρικές εφαρμογές. Μπορεί να μετατραπεί με ινοποίηση σε νήματα για ακόλουθη κατασκευή επιθυμητών δομών κλωστών. Το ενδιαφέρον σε αυτό το πολυμερές προκύπτει από τη βιοσυμβατότητά του : το προϊόν διάσπασης, το γαλακτικό οξύ, είναι μεταβολικά αβλαβές. Οι ίνες μπορούν να κατασκευαστούν σε διάφορες μορφές και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εμφυτεύματα και άλλες χειρουργικές εφαρμογές, όπως σε ράμματα. [4]

Η ξηρή ινοποίηση (dry spinning) είναι η διαδικασία δημιουργίας ινών που μετατρέπει ένα διάλυμα πολυμερούς με υψηλή τάση ατμών σε μία στερεή ίνα με ελεγχόμενη εξάτμιση διαλύτη στη γραμμή ινοποίησης. Σε αυτή την εργασία, τέσσερις διαφορετικοί τύποι ινών συντέθηκαν μέσω της ξηρής ινοποίησης : ίνες πολυγαλακτικού οξέος (PLA), ίνες πολυγαλακτικού οξέος – λιγνίνης (PLA–SKL), ίνες πολυακρυλονιτριλίου (PAN) και ίνες αλκαλικής λιγνίνης – πολυαιθυλενοξειδίου (AL-PEO) [5, 6]. Αυτές οι ίνες χαρακτηρίστηκαν με ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και υπέρυθρη φασματοσκοπία (FT-IR).

### 1.1.2. Λεπτομερής περιγραφή της πειραματικής πορείας

Η σύνθεση των ινών PLA όπως επίσης και των ινών PLA-λιγνίνης πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μια διάταξη ξηρής ινοποίησης, σύμφωνα με την ακόλουθη πειραματική διαδικασία. Παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα για εκβολή. Το πρώτο ήταν ένα διάλυμα 35 g εμπορικού PLA σε μορφή σφαιριδίων σε 200 mL χλωροφορμίου (CHCl<sub>3</sub>) σε ένα ποτήρι ζέσεως των 500 mL. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση στους 30 °C για 24 h. Το δεύτερο διάλυμα εκβολής ήταν ένα μίγμα 30 g εμπορικού PLA σε μορφή σφαιριδίων και 5 g λιγνίνης (SKL – Indulin AT) σε 200 mL χλωροφορμίου, σε ένα ποτήρι ζέσεως των 500 mL. Η λιγνίνη είχε καθαριστεί πριν τη χρήση της με υδατικό διάλυμα HCl 0.1M. Όταν το διάλυμα απέκτησε pH 5.5-6.0 ακολούθησε έκπλυση και ξήρανση της λιγνίνης προκειμένου να απομακρυνθούν τα παραπροϊόντα κατεργασίας της (χαρτοβιομηχανία). Το μίγμα αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση στους 30 °C για 24 h.

Έπειτα και τα δύο διαλύματα ινοποιήθηκαν ξηρώς, μέσω μιας διάταξης ξηρής ινοποίησης, που αποτελείται από έναν τροφοδότη πολυμερούς, μία αντλία αέρα, φίλτρα και μία φιλιέρα των 1.5 mm όπως φαίνεται στην Εικόνα 6. Επίσης, ένας μεταλλικός φούρνος χρησιμοποιήθηκε για να στεγνώνει την παραγόμενη ίνα με θέρμανση, όπως εκβάλλεται από τη φιλιέρα. Η διάταξη της ξηρής ινοποίησης θερμάνθηκε στους 50 °C κατά τη διάρκεια της ινοποίησης και η πίεση της αντλίας αέρα ρυθμίστηκε στις 4-10 στροφές ανά min. Ο μεταλλικός φούρνος δε θερμάνθηκε σε κανένα πείραμα. Στη συνέχεια, ένα ράουλο με ελεγχόμενη ταχύτητα περιστροφής προστέθηκε στη διάταξη ώστε να συλλέγει τις παραγόμενες ίνες όπως αυτές βγαίνουν από τον εκβολέα. Η σχετική διάταξη φαίνεται στην Εικόνα 7.



Figure 6/ Εικόνα 6. Η διάταξη της ζηρής ινοποίησης



Figure 7/ Εικόνα 7. Το ράουλο ελεγχόμενης ταχύτητας

Για τη σύνθεση των ινών PAN, σε μία σφαιρική φιάλη του 1 L προστέθηκαν 120 mL απεσταγμένου ακρυλονιτριλίου, 700 mL απιοντισμένου νερού και 1 g θειοθειικό κάλιο (KPS) υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου και ισχυρή ανάδευση στους 70 °C, χρησιμοποιώντας ελαιόλουτρο και ψυκτήρα επαναρροής. Ο πολυμερισμός αφέθηκε για 24 h με σκοπό να περιοριστεί ο αριθμός των μονομερικών μονάδων ακρυλονιτριλίου που δεν είχαν αντιδράσει. Στη συνέχεια, το πολυμερές (PAN) υπέστη φυγοκέντρηση για απομάκρυνση του νερού και για περαιτέρω ξήρανση τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού στους 60°C για μία ημέρα. 50 g από αυτό το πολυμερές διαλύθηκε σε 300 mL διμέθυλο σουλφοξειδίου (DMSO) σε ένα ποτήρι ζέσεως των 800 mL. Το μίγμα αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση στους 60 °C για μία νύχτα. Τέλος, το διάλυμα ινοποιήθηκε ξηρώς μέσω της προαναφερθείσας διάταξης ξηρής ινοποίησης. Η διάμετρος της φιλιέρας άλλαξε σε 0.8 mm. Η Εικόνα 8 δείχνει την πειραματική διάταξη της σύνθεσης PAN, όπως επίσης και το τελικό προϊόν. Ο λόγος που δεν χρησιμοποιήθηκε εμπορικό PAN είναι το μεγάλο του μοριακο βάρος (περίπου 150.000 Dalton), το οποίο καθιστά δύσκολη την ινοποίηση. Μέσω κλασικού ριζικού πολυμερισμού, στον οποίο έχουμε μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών, είναι σίγουρο ότι στο τελικό προϊόν έχουμε μεγάλο αριθμό πολυμερικών αλυσίδων με αρκετά μικρότερο μοριακό βάρος, πράγμα το οποίο διευκολύνει την ινοποίηση.



Figure 8/ Εικόνα 8. Σύνθεση πολυακρυλονιτριλίου

Επιπλέον, για τη σύνθεση της ίνας AL-PEO, η διαδικασία ήταν η ακόλουθη. 30 g υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) σε μορφή σφαιριδίων διαλύθηκαν σε 200 mL απιοντισμένου νερού. Μετά, 88 g AL και 32 g εμπορικού πολυαιθυλενοξειδίου (PEO – Mw = 100.000 Dalton) προστέθηκαν και το μίγμα αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση στους 50 °C, επί μία νύχτα. Το μίγμα ινοποιήθηκε ξηρώς χρησιμοποιώντας φιλιέρα των 0.8 mm.

Επιπροσθέτως, 120 g ιτακονικού οξέος (ΙΑ) διαλύθηκαν σε 800 mL απόλυτης αιθανόλης (ethanol absolute) μέσα σε μία σφαιρική φιάλη του 1 L. Ακόμα, 60 mL απεσταγμένου ακρυλονιτριλίου και 1 g θειοθειικού καλίου (KPS) προστέθηκαν και το μίγμα θερμάνθηκε στους 80 °C υπό ισχυρή ανάδευση για 24 h. Το προκύπτον τυχαίο συμπολυμερές [πολυακρυλονιτρίλιοco-πολύ(ιτακονικό οξύ)] ξηράνθηκε και η υπολειπόμμενη αιθανόλη συλλέχθηκε και αποστάχθηκε για επόμενη χρήση. Ο λόγος μαζών των ομοπολυμερών στο συμπολυμερές είναι 1:1. Το στερεό συμπολυμερές διαλύθηκε σε 250 mL διμέθυλο σουλφοξειδίου (DMSO) σε ένα γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 600 mL. Επιπλέον, 45 g καθαρισμένης λιγνίνης διαλύθηκαν σε 50 mL DMSO και αμέσως μετά προστέθηκαν στο διάλυμα του συμπολυμερούς. Χρησιμοποιώντας ήπια ανάδευση και θέρμανση στους 50 °C για 4 h, το ιξώδες του διαλύματος του τριπολυμερούς (PAN-PIA-SKL) έγινε κατάλληλο για πείραμα ξηρής ινοποίησης. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε πολυ(ιτακονικό οξύ) μαζί με πολυ(ακρυλονιτρίλιο) και λιγνίνη ήταν για να συνδυαστούν οι καλές μηχανικές ιδιότητες και η ελαστικότητα αυτών των δύο γνωστών πολυμερών, αλλά ταυτόχρονα να αυξηθεί και η περιεκτικότητα σε λιγνίνη του τελικού προϊόντος.

Εκτός από τα πέντε δείγματα που συντέθηκαν με επιτυχία, πραγματοποιήθηκαν και άλλες προσπάθειες παραγωγής πρόδρομων ινών άνθρακα, οι οποίες περιέλαβαν τις εξής προετοιμασίες δειγμάτων :

- Ριζικός πολυμερισμός ακρυλονιτριλίου (σε διαλύτη ή bulk, παρουσία ή απουσία λιγνίνης)
   και στη συνέχεια ανάμιξη με λιγνίνη σε διμέθυλο φορμαμίδιο (DMF) / διμέθυλο σουλφοξείδιο (DMSO) / υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH<sub>(aq.)</sub>)
- Ριζικός συμπολυμερισμός στυρενίου και μεθακρυλικού οξέος (PS-PMAA) παρουσία λιγνίνης και διάλυση του στερεού σε τετραϋδροφουράνιο (THF) / χλωροφόρμιο (CHCl3) / μίγμα διμέθυλο σουλφοξειδίου - ακετόνης (DMSO-Acetone)
- Πολυμερισμός μεθακρυλικού οξέος (PMAA) και ανάμιξή του με λιγνίνη σε τετραϋδροφουράνιο (THF)
- Ριζικός συμπολυμερισμός ακρυλονιτριλίου και ιτακονικού οξέος (PAN-PIA) σε DMF και διάλυση του στερεού σε αιθανόλη (EtOH)
- Ριζικός πολυμερισμός ιτακονικού οξέος (ΙΑ) και στη συνέχεια διάλυσή του σε αιθανόλη (EtOH)
- Λιγνίνη σε NaSCN<sub>(aq.)</sub> (υδατικό διάλυμα θειοκυανικού νατρίου)

Παρόλο που αυτά τα πειράματα είχαν μεγάλο ενδιαφέρον και η πειραματική πορεία ήταν σωστή και προσεγμένη, τα υλικά που προέκυψαν δεν είχαν τις κατάλληλες ιδιότητες, ώστε να ινοποιηθούν επιτυχώς μέσω της ξηρής ινοποίησης. Επομένως, τα αντίστοιχα διαλύματα δεν παρουσίασαν το επιθυμητό ιξώδες και την επιθυμητή υφή που απαιτείται.

Η μορφολογία, όπως επίσης και η στοιχειακή σύνθεση των ινών που συντέθηκαν, μελετήθηκαν μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Hitachi Tabletop Microscope TM3030 Scanning Electron Microscopy equipped with an Energy Dispersive X-Ray Spectrophotometer (EDX) system (QUANTAX 70), and with an Ultra-High Resolution Scanning Electron Microscopy (UHR-SEM) using NOVA NANOSEM 230 (FEI Company)). Επίσης, συλλέχθηκαν υπέρυθρα φάσματα των υλικών. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ATR-FTIR με έκταση κυματαριθμού από 400 cm<sup>-1</sup> έως 4000 cm<sup>-1</sup> και ανάλυση 4 cm<sup>-1</sup> (Cary 630 spectrometer (Agilent)).

#### 1.1.3. Αποτελέσματα και Συζήτηση / Χαρακτηρισμός

Σε αυτή τη μελέτη, συντέθηκαν ίνες με τη μέθοδο της ξηρής ινοποίησης, ώστε να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ινών άνθρακα με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Επίσης, λιγνίνη ενσωματώθηκε στα διαλύματα προς ινοποίηση με σκοπό η σύνθεση να γίνει όσο το δυνατόν πιο πράσινη. Ο στόχος αυτής της εργασίας ήταν να συντεθούν ίνες όσο το δυνατόν πιο πλούσιες σε λιγνίνη.

Επομένως, η σύνθεση των ινών PLA και PAN πραγματοποιήθηκε ώστε να ελεγχθεί η νέα κατασκευή της διάταξης της ξηρής ινοποίησης και να ρυθμιστούν όλες οι πειραματικές συνθήκες, όπως η θερμοκρασία του μεταλλικού φούρνου και η πίεση της αντλίας αέρα, που τελικά θα οδηγούσε τη μελέτη στη συνεχή παραγωγή ινών λιγνίνης με επιθυμητές ιδιότητες.

Οι Εικόνες 9-13 παρουσιάζουν τις εικόνες SEM των δειγμάτων PLA, PLA-SKL, PAN, AL-PEO, και PAN-PIA-SKL αντίστοιχα, που παραλήφθηκαν μετά τη διαδικασία της ξηρής ινοποίησης. Μπορεί να διακριθεί ότι όλα τα δείγματα είναι ίνες. Η διάμετρος των ινών PLA κυμαίνεται από 2,1 μm έως 20,4 μm. Από την άλλη μεριά, η διάμετρος των ινών PLA-SKL κυμαίνεται από 13,4 μm έως 42,0 μm, ενώ οι ίνες PAN από 8,98 μm έως 11,33 μm και οι ίνες AL-PEO από 6,92 μm έως 15,65 μm. Η διάμετρος των ινών PAN-PIA-SKL κυμάνθηκε από 64,7 μm έως 69,5 μm.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι στην επεξεργασία του διαλύματος AL-PEO, μέσω της διάταξης ξηρής ινοποίησης, συνεχής παραγωγή ίνας επιτεύχθηκε για πρώτη φορά.

Η Εικόνα 14 παρουσιάζει ενδεικτικά το διάγραμμα FT-IR για την ίνα PLA. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι η έντονη κορυφή στα 1100 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στη δόνηση του δεσμού C-O και η κορυφή στα 1700 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στην έντονη δόνηση του C=O δεσμού.

Η Εικόνα 15 δείχνει τα γραφήματα FT-IR των υλικών AL, PEO και AL-PEO σε ένα διάγραμμα. Το γράφημα της ίνας AL-PEO παρουσιάζει κορυφές που έχουν ενδιάμεση ένταση σχετικά με την ένταση των κορυφών AL και PEO. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπήρξε μερική διασταύρωση του PEO και του AL στο διάλυμα εκβολής, γεγονός το οποίο βελτίωσε την ομοιογένεια και τη σταθερότητα του μίγματος.

Πιο συγκεκριμένα, στα 1100 cm<sup>-1</sup> ο C-O δεσμός στο PEO δίνει μια έντονη κορυφή, ενώ η AL ουσιαστικά δε δίνει κάποιο σήμα. Αλλά, η κορυφή της ίνας AL-PEO στα 1100 cm<sup>-1</sup> είναι ελάχιστα μεγαλύτερη σε ένταση από εκείνη της AL. Επίσης, το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται για τις κορυφές στα 2700 cm<sup>-1</sup> (δόνηση C-H) και στα 600 cm<sup>-1</sup> (C-H δόνηση). Από την άλλη πλευρά, στα 1550 cm<sup>-1</sup> το γράφημα της AL δείχνει μια κορυφή, η οποία σχετίζεται με τις αρωματικές ομάδες της λιγνίνης, ενώ το PEO στους ίδιους κυματαριθμούς δε δίνει κάποιο σήμα. Η ίνα AL-PEO εμφανίζει μια κορυφή μέτριας έντασης σχετικά με τις άλλες δύο κορυφές.



Figure 9/ Εικόνα 9. Εικόνες SEM των ινών PLA



Figure 10/ Εικόνα 10. Εικόνες SEM των ινών PLA-SKL



Figure 11/ Εικόνα 11. Εικόνες SEM των ινών PAN





Figure 13/ Εικόνα 13. Εικόνα SEM της ίνας PAN-PIA-SKL



Figure 14/ Εικόνα 14. FT-IR γράφημα της ίνας PLA



Figure 15/ Εικόνα 15. FT-IR γραφήματα της AL, του PEO και της ίνας AL-PEO



Figure 16/ Εικόνα 16. Φάσμα FT-IR της ίνας PAN-PIA-SKL αναφορικά με τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Σχετικά με την Εικόνα 16, συμπεραίνεται, κρίνοντας από το φάσμα FT-IR, ότι η λιγνίνη ενσωματώθηκε επιτυχημένα στο συμπολυμερές σχηματίζοντας το τριπολυμερές PAN-PIA-SKL με τελική αναλογία συστατικών 1:1:1.

Όπως είναι αναμενόμενο, χρησιμοποιώντας μία φιλιέρα με μικρότερη διάμετρο έχει ως αποτέλεσμα να παράγονται ίνες με μικρότερη διάμετρο επίσης (PAN, AL-PEO). Καθώς παρασκευάζονταν τα διαλύματα εκβολής, ο στόχος ήταν το μεγαλύτερο δυνατό ιξώδες, για το οποίο το μίγμα παρέμενε επεξεργάσιμο σε θερμοκρασία δωματίου.

Προετοιμάζοντας ένα διάλυμα εκβολής με την προσθήκη SKL ή AL, οδηγεί σε αυξημένη ψαθυρότητα της τελικής ίνας. Το PEO στο τελευταίο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε ως πλαστικοποιητής, ώστε να αυξήσει την ελαστικότητα και τη σταθερότητα του μίγματος της λιγνίνης. Παρόλα αυτά, η ίνα AL-PEO και η ίνα PLA-SKL ήταν πολύ πιο ψαθυρές από της άλλες δύο παραχθείσες ίνες. Ειδικά, η ίνα AL-PEO, που περιείχε το μεγαλύτερο ποσοστό λιγνίνης, ήταν η πιο ψαθυρή από όλες τις ίνες που παραλήφθηκαν.

Θεωρείται, χωρίς σημαντικό σφάλμα, ότι το NaOH στο AL-PEO διάλυμα εκβολής, είναι αμελητέας ποσότητας στη σύσταση της τελικής ίνας. Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν, εμπορικά ή μετά από σύνθεση στο εργαστήριο, ήταν σχετικά μικρού μοριακού βάρους (κάτω από 100.000 Dalton).

#### 1.1.4. Συμπεράσματα

Ίνες με διαμέτρους στην κλίμακα των μm συντέθηκαν επιτυχημένα μέσω της μεθόδου της ξηρής ινοποίησης. Η σύσταση των προαναφερθέντων ινών φαίνεται στον επόμενο πίνακα :

Тva	Σύσταση	Ελάχιστη Διάμετρος (μm)	Μέγιστη Διάμετρος (μm)
PLA	100% PLA	2.1	20.4
PLA-SKL	86% PLA - 14% SKL	13.4	42.0
PAN	100% PAN	8.98	11.33
AL-PEO	73% AL – 27% PEO	6.92	15.65
PAN-PIA- SKL	60%PAN-20%PIA- 20%SKL	64.7	69.5

Table 2/ Πίνακας 2. Σύσταση και διάμετροι των ινών

# 1.2. Ινοποίηση Τήγματος

#### 1.2.1. Εισαγωγή

Τνες με βάση τη λιγνίνη μαζί με PLA (πολυγαλακτικό οξύ) και HDPE (πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας) συντέθηκαν μέσω της μεθόδου της ινοποίησης τήγματος. Τα πειράματα διεξήχθηκαν σε έναν εκβολέα ανάμιξης (Dynisco). Ο Dynisco εργαστηριακός εκβολέας ανάμειξης

είναι ένα εργαστηριακό εργαλείο ανεπτυγμένο να αξιολογεί την επεξεργασιμότητα μιας ποικιλίας πλαστικών από μορφή πολύ λεπτής σκόνης έως χοντρών υλικών, πριν τη διαδικασία της παραγωγής. Το δοκίμιο τοποθετείται σε μια ψυχόμενη χοάνη όπου πέφτει στην ζεστή επιφάνεια ενός κυλινδρικού στροφείου. Όπως το στροφείο γυρνάει, το δοκίμιο σύρεται ενάντια στην επικλινή επιφάνεια του στατικού ράουλου και κινείται προς την έξοδο της φιλιέρας.

Όπως το υλικό συλλέγεται στο ακτινικό διάκενο, συμπιέζεται από το συγκλίνον διάστημα ανάμεσα στην επιφάνεια του ράουλου και της άκρης της θήκης της κεφαλής. Το υλικό λιώνει μέσω μεταφοράς θερμότητας, η οποία παράγεται από τη μηχανική κίνηση του κινούμενου στροφείου. Όταν λιώσει επαρκώς, το δείγμα μετακινείται στο αξονικό διάκενο, όπου ψαλιδίζεται κατά την κίνησή του ανάμεσα στην άκρη του στροφείου και του εσωτερικού της θήκης. Αυτή η κίνηση προκαλεί ένα φαινόμενο κεντρομόλου πίεσης, που δίνει τη δυνατότητα στο δοκίμιο να κυλήσει στην έξοδο της φιλιέρας και να εξαχθεί μέσω του στομίου.



Figure 17/ Εικόνα 17. Ο εκβολέας ανάμιζης Dynisco

# 1.2.2. Λεπτομερής περιγραφή της πειραματικής πορείας

Πιο συγκεκριμένα, η πειραματική πορεία ήταν η ακόλουθη. 5 μίγματα υλικών προετοιμάστηκαν, 50 g από το καθένα όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 3. Τα μίγματα ξηράνθηκαν για 24 h πριν από τα πειράματα.

Υλικό	Μάζα Πολυμερούς (g)	Mάζα SKL (g)	Σύσταση (%)	Συνολική Μάζα Μίγματος (g)
HDPE-SKL_90-10	45	5	90-10	50
HDPE-SKL_85-15	42.5	7.5	85-15	50
HDPE-SKL_80-20	40	10	80-20	50
HDPE-SKL_75-25	37.5	12.5	75-25	50
PLA-SKL_90-10	45	5	90-10	50

Table 3/ Πίνακας 3. Υλικά και σύσταση μιγμάτων

Εμπορικό PLA και HDPE αγοράστηκαν σε μορφή σφαιριδίων και ήταν σχετικά μικρού μοριακού βάρους (κάτω από 100.000 Dalton). Η λιγνίνη πριν από τη χρήση της καθαρίστηκε με HCl 0.1M, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Τα προαναφερθέντα μίγματα τροφοδοτήθηκαν μέσα στον υποδοχέα δείγματος του εκβολέα, ρυθμίζοντας όλες τις παραμέτρους (θερμοκρασία εκβολέα, απόσταση ράουλου από εκβολέα, ταχύτητα εκβολής) για κάθε μίγμα. Οι παράμετροι και συνθήκες του κάθε πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Μίγμα	Θερμοκρασία 1 <sup>ου</sup> Σταδίου (°C)	Θερμοκρασία 2° <sup>ν</sup> Σταδίου (°C)	Ταχύτητα Εκβολής (% rpm)	Απόσταση Ράουλου (mm)
HDPE-SKL_90-10	198	195	30	95
HDPE-SKL_85-15	198	195	30	90
HDPE-SKL_80-20	217	215	30	40
	217	215	60	40
HDPE-SKL_75-25	217	215	50	50
PLA-SKL_90-10	190	188	30	495

Table 1/ Tiwawac	• Л П	andune	0.01 1/01	annance	T(1) 11 TO1	οαμάτων	wataingna	Thomasoc
1 UUIE 4/ 11IVUNUS	4.11	upuncu	υσι και	ουνυηκες	$\iota w v \iota c u$	σαμαιων		ιηγμαιός



Figure 18/ Εικόνα 18. Συνεχής παραγωγή ινών λιγνίνης

Οι ίνες που παράχθηκαν τυλίχθηκαν σε πολλά διαφορετικά ράουλα και χαρακτηρίστηκαν μέσω SEM, TGA-DSC και FT-IR.

#### 1.2.3. Χαρακτηρισμός

# 1.2.3.1. Scanning Electron Microscopy (Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης)

Οι εικόνες SEM των ινών που συντέθηκαν φαίνονται παρακάτω :



Figure 19/ Εικόνα 19. Εικόνες SEM των ινών HDPE-SKL\_90-10, HDPE-SKL\_85-15 και HDPE-SKL\_75-25 αντίστοιχα



Figure 20/ Εικόνα 20. Εικόνες SEM των ινών HDPE-SKL\_80-20 σε ταχύτητα εκβολής 60%rpm και 30%rpm, αντίστοιχα



Figure 21/ Εικόνα 21. Εικόνα SEM της ίνας PLA-SKL\_90-10

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι διάμετροι των ινών HDPE-SKL κυμαίνονται από 209 μm έως 316 μm. Πιο συγκεκριμένα, όσο η ποσότητα του HDPE αυξάνεται και η ποσότητα της λιγνίνης μειώνεται, η μέση διάμετρος των ινών μειώνεται επίσης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το HDPE είναι ένα γραμμικό ομοπολυμερές, ενώ η λιγνίνη είναι ένα διακλαδισμένο πολυμερές με πρακτικά άγνωστη δομή. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η ίνα PLA-SKL παρουσιάζει μια αρκετά μικρότερη διάμετρο των 59,5 μm, που μπορεί να αποδίδεται στο γεγονός ότι το πλα είναι πιο συμβατό με τη λιγνίνη από το HDPE. Οι διάμετροι των ινών, όσον αφορά τη σύστασή τους φαίνονται στον Πίνακα 5.

Ίνα	Σύσταση (%)	Μέση Διάμετρος (μm)
HDPE-SKL_90-10	90% HDPE – 10% SKL	250.5
HDPE-SKL_85-15	85% HDPE – 15% SKL	286
HDPE-SKL_80-20 (30%rpm)	80% HDPE – 20% SKL	285.5
HDPE-SKL_80-20 (60%rpm)	80% HDPE – 20% SKL	209
HDPE-SKL_75-25	75% HDPE – 25% SKL	316
PLA-SKL_90-10	90% PLA – 10% SKL	59.5

Table 5/ Πίνακας 5. Μέσες διάμετροι και σύσταση των παραχθέντων ινών

# 1.2.3.2. Thermogravimetric Analysis/TGA (Θερμοσταθμική Ανάλυση) – Differential Scanning Calorimetry/DSC (Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης)

Τα γραφήματα θερμικής ανάλυσης, μαζί με τα σχετικά αποτελέσματα των ινών που συντέθηκαν είναι τα ακόλουθα (πράσινο: καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης, μπλε: καμπύλη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης).



Figure 22/ Εικόνα 22. Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης των ινών HDPE-SKL



Figure 23/ Εικόνα 23. Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της ίνας PLA-SKL\_90-10

Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης συνοψίζονται στον Πίνακα 6.

Δείγμα	Μέγιστη Απώλεια Βάρους (°C)	Ποσοστιαία Αλλαγή Μάζας (%)	Υπολειπόμμενη Μάζα (%)
HDPE-SKL_90-10	489.6	-65.29	26.14
HDPE-SKL_85-15	484.5	-62.12	29.91
HDPE-SKL_80-20 (30%rpm)	492.9	-75.45	9.59
HDPE-SKL_80-20 (60%rpm)	484.6	-83.89	6.74
HDPE-SKL_75-25	489.4	-81.57	15.44
PLA-SKL_90-10	361.3	-89.41	4.45

Table 6/ Πίνακας 6. Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης

Η μέγιστη απώλεια βάρους για τις ίνες HDPE-SKL συμβαίνει στους 490 °C περίπου με αμελητέα απόκλιση ανάμεσα στα διάφορα δείγματα. Από την άλλη μεριά, το δειγμα PLA-SKL έχει μεγιστη απώλεια βάρους στους 361,3 °C. Η υπολειπόμενη μάζα φαίνεται να μην εξαρτάται από την ποσότητα του HDPE στο δείγμα. Η ελάχιστη υπολειπόμενη μάζα παρατηρείται για το δείγμα 80-20. Γενικά, το δείγμα PLA-SKL εμφανίζει μικρότερες τιμές σε όλες τις παραμέτρους από τα δείγματα HDPE-SKL.

Όλα τα γραφήματα θερμικής ανάλυσης δείχνουν μία μία καμπύλη απώλειας βάρους. Ακόμα, η απώλεια μάζας συμβαίνει γύρω από τους 450 °C, τυπική θερμοκρασία της θερμικής αποικοδόμησης των περισσότερων πολυμερών.

#### 1.2.3.3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) / Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

Τα γραφήματα IR όλων των δειγμάτων φαίνονται παρακάτω. Μπορεί να παρατηρηθεί ξεκάθαρα ότι τα δείγματα HDPE-SKL παρουσιάζουν πανομοιότυπα διαγράμματα με κάποιες πολύ μικρές διαφορές, που οφείλονται στη διαφορετική σύνθεση των τεσσάρων HDPE-SKL δειγμάτων.



Figure 24/ Εικόνα 24. FT-IR γραφήματα των υλικών



Figure 25/ Εικόνα 25. Διάγραμμα FT-IR των ινών HDPE-SKL

Οι κορυφές στα 2700 cm<sup>-1</sup> (C-H δόνηση) και στα 600 cm<sup>-1</sup> (C-H δόνηση) είναι τυπικές κορυφές του HDPE. Από την άλλη μεριά, η κορυφή στα 1550 cm<sup>-1</sup> σχετίζεται με τις αρωματικές ομάδες της λιγνίνης.


Figure 26/ Εικόνα 26. Γράφημα FT-IR του δείγματος PLA-SKL\_90-10

Όσον αφορά το PLA-SKL γράφημα, φαίνεται ξεκάθαρα ότι η ισχυρής έντασης κορυφή στα 1100 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στο δεσμό C-O και η κορυφή στα 1700 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στον ισχυρό C=O δεσμό, τυπικές κορυφές για το PLA. Επίσης, στα 1550 cm<sup>-1</sup> η κορυφή που παρουσιάζεται, σχετίζεται με τις αρωματικές ομάδες της λιγνίνης, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

#### 1.2.4. Συμπεράσματα

Η ινοποίηση τήγματος αποδείχθηκε καταλληλότερη από την ξηρή ινοποίηση για την ινοποίηση της λιγνίνης μαζί με τα εμπορικά πολυμερή. Αυτό συμπεραίνεται από το γεγονός ότι τα υλικά μπορούν να ινοποιηθούν εισαγόμενα σε στερεή μορφή στον εκβολέα, ενώ η ποσότητα που χρειάζεται για την παραγωγή συνεχούς νήματος είναι της τάξης των 5 γραμμαρίων. Έτσι, είναι πολύ εύκολο να δοκιμάζονται νέοι συνδυασμοί υλικών σε μικρή κλίμακα και να ελέγχονται άμεσα τα χαρακτηριστικά τους, μακροσκοπικά. Παρόλ' αυτά, η χρησιμοποίηση της λιγνίνης προκάλεσε συσσωματώματα και ανομοιογένεια στην επιφάνεια των πολυμερικών ίνών, πράγμα το οποίο έδειξε πως υπάρχει ασυμβατότητα και δυσκολία ανάμειξης της λιγνίνης με τα εμπορικά πολυμερή. Γι' αυτό το λόγο κρίθηκε απαράιτητο να γίνουν χημικές τροποποιήσεις του μορίου της λιγνίνης, ώστε να διορθωθούν αυτά τα προβλήματα.

## Κεφάλαιο 2. Τροποποιήσεις λιγνίνης και παραγωγή ινών

Η προαναφερθείσα διαδικασία ινοποίησης εμφάνισε προβλήματα που οφείλονταν κατά κύριο λόγο στην κακή ποιότητα λιγνίνης [7]. Πιο συγκεκριμένα, η λίγνίνη που χρησιμοποιήθηκε (Softwood Kraft Lignin) είναι ένα πολύ ψαθυρό υλικό που δεν εμφανιζε ικανοποιητική αναμειξιμότητα και συμβατότητα με τα εμπορικά πολυμερή ώστε να δώσει ομοιογενή υλικά.

Προκειμένου να αυξηθεί η ομοιογένεια, η αναμειξιμότητα αλλά και η ικανότητα ινοποίησης της λιγνίνης σε συνδυασμό με εμπορικά ινοποιήσιμα πολυμερή, κρίθηκε απαραίτητη η χημική τροποποίηση της λιγνίνης με άλλες οργανικές ενώσεις, έτσι ώστε να αυξηθεί το μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος και να μειωθεί ο ψαθυρός χαρακτήρας της λιγνίνης. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται δυνατή η παραγωγή πολυμερικών ινών και ινών με λιγνίνη, χωρίς την παρουσία συσσωματωμάτων.

Καλώδια και ίνες με βάση χημικώς τροποποιημένη λιγνίνη και PLA, HDPE και PP (πολυπροπυλένιο) συντέθηκαν μέσω της μεθόδου της ινοποίησης τήγματος. Τα πειράματα διεξήχθησαν στον εκβολέα ανάμιξης Dynisco, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Πιο συγκεκριμένα, η πειραματική διαδικασία ήταν η ακόλουθη. Προετοιμάστηκαν διάφορα μίγματα υλικών, 10 g το καθένα όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 7. Τα μίγματα ξηράνθηκαν για 24 h πριν εισαχθούν στον εκβολέα.

Υλικό	Μάζα πολυμερούς (g)	Μάζα SKL (g)	Σύσταση (%)	Συνολική μάζα μίγματος (g)
HDPE-SKLmaleic_90-10	9	1	90% HDPE – 10% SKLmaleic	10
PLA-SKLmaleic_95-5	9.5	0.5	95% PLA – 5% SKLmaleic	10
PLA-SKLmaleic_90-10	9	1	90% PLA – 10% SKLmaleic	10
PLA-SKLmaleic_85-15	8.5	1.5	85% PLA – 15% SKLmaleic	10
PLA-SKLmaleic_80-20	8	2	80% PLA – 20% SKLmaleic	10
PLA-SKLepoxy_95-5	9.5	0.5	95% PLA – 5% SKLepoxy	10
PP-SKLmaleic_95-5	9.5	0.5	95% PP – 5% SKLmaleic	10
PP-SKLmaleic_90-10	9	1	90% PP – 10% SKLmaleic	10
PP-SKLmaleic_85-15	8.5	1.5	85% PP – 15% SKLmaleic	10
PP-SKLmaleic_80-20	8	2	80% PP – 20% SKLmaleic	10
PP-SKLepoxy_95-5	9.5	0.5	95% PP – 5% SKLepoxy	10
PP-SKLphthalic_50-50	5	5	50% PP – 50% SKLphthalic	10

Table 7/ Πίνακας 7. Υλικά και σύσταση τροποποιημένων μιγμάτων

Υλικό	Μάζα πολυμερούς (g)	Μάζα SKL (g)	Σύσταση (%)	Συνολική μάζα μίγματος (g)
PP-SKLphthalic_30-70	3	7	30% PP – 70% SKLphthalic	10
PLA-SKLphthalic	8	2	80% PLA-20% SKLphthalic	10
HDPE-SKLphthalic	8	2	80% HDPE-20% SKLphthalic	10

Εμπορικό HDPE, PLA και PP αγοράστηκαν σε μορφή σφαιριδίων και ήταν σχετικά μικρού μοριακού βάρους (κάτω από 100.000 Dalton). Η λιγνίνη καθαρίστηκε πριν τη χρήση της με HCl 0,1 M και τροποποιήθηκε χημικά με τρεις διαφορετικούς τρόπους.

2.1. Χημική σύζευξη με εποξειδική ρητίνη – Araldite 257 (SKLepoxy)

15 g NaOH και 50 g καθαρισμένης λιγνίνης διαλύθηκαν σε 100 mL απιοντισμένου νερού. Το διάλυμα αφέθηκε ύπο ισχυρή ανάδευση για ένα βράδυ. Μετά, προετοιμάστηκε ένα ακόμα διάλυμα. 15mL εποξειδικής ρητίνης (Araldite 257) διαλύθηκε σε 15 mL ακετόνης. Το διάλυμα της εποξειδικής ρητίνης προστέθηκε αργά με ελεγχόμενο ρυθμό στο διάλυμα της λιγνίνης υπό ισχυρή ανάδευση. Το προκύπτον υλικό καταβυθίστηκε σε διαιθυλαιθέρα (Et2O) και έπειτα διαλύθηκε ξανά σε απιοντισμένο νερό. Η διαδικασία αυτή έγινε δύο φορές. Ο υπόλοιπος διαλύτης εξατμίστηκε και συλλέχθηκε, χρησιμοποιώντας ένα περιστροφικό συμπυκνωτή και το στερεό υλικό ξηράνθηκε σε φούρνο στους 60 °C για 24 h.



Figure 27/ Εικόνα 27. Α) Λιγνίνη διαλυμένη σε νερό μετά την καταβύθιση, Β) Τελικό προϊόν



Figure 28/ Εικόνα 28. Χημική δομή της εποξειδικής ρητίνης Araldite GY 257

### 2.2. Εστεροποίηση με μαλεϊκό ανυδρίτη (SKLmaleic)

Σε μία τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 2 L, 100 g καθαρισμένης λιγνίνης και 100 g μαλεϊκού ανυδρίτη διαλύθηκαν σε 1 L 1,4-Διοξάνιου. Η ζύγιση και η προσθήκη του μαλεϊκού ανυδρίτη στη φιάλη έγινε υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το διάλυμα αφέθηκε ύπο ισχυρή ανάδευση και ατμόσφαιρα αζώτου σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Έπειτα, ένας γυάλινος ψυκτήρας προσαρμόστηκε στο μεσαίο λαιμό της φιάλης για επαναρροή και 10 mL 1-μεθυλοϊμιδαζολίου προστέθηκαν στο μίγμα ως καταλύτης της αντίδρασης εστεροποίησης. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 70 °C και η αντίδραση αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση για 24 h. Την επόμενη ημέρα, μετά από φυγοκέντρηση, το στερεό προϊόν συλλέχθηκε και ξηράνθηκε σε φούρνο, στους 50 °C για 24 h.



Figure 29/ Εικόνα 29. Α) Εστεροποίηση λιγνίνης με μαλεϊκό ανυδρίτη, Β) Τελικό προϊόν



Figure 30/ Εικόνα 30. Χημική εξίσωση της αντίδρασης εστεροποίησης της λιγνίνης με μαλεϊκό ανυδρίτη

### 2.3. Εστεροποίηση λιγνίνης με φθαλικό ανυδρίτη (SKLphthalic)

Σε μία τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 2 L, 100 g καθαρισμένης λιγνίνης και 100 g φθαλικού ανυδρίτη διαλύθηκαν σε 1 L πυριδίνης. Η ζύγιση και η προσθήκη του φθαλικού ανυδρίτη στη φιάλη, έγινε υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση και ατμόσφαιρα αζώτου, σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Στη συνέχεια, γυάλινος ψυκτήρας για επαναρροή προσαρμόστηκε στο μεσαίο λαιμό της φιάλης και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 120 °C. Η αντίδραση αφέθηκε υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου για 4 h. Μετά από αυτό, ο διαλύτης (πυριδίνη) εξατμίστηκε και συλλέχθηκε, χρησιμοποιώντας περιστροφικό συμπυκνωτή και το προκύπτον στερεό προϊόν ξηράνθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 24 h. Τέλος, η εστεροποιημένη λιγνίνη συλλέχθηκε και αποθηκεύτηκε.



Figure 31/ Εικόνα 31. Χημική εξίσωση της αντίδρασης εστεροποίησης της λιγνίνης με φθαλικό ανυδρίτη

Τα προαναφερθέντα μίγματα τροφοδοτήθηκαν στον υποδοχέα δειγμάτων του εκβολέα, με ταυτόχρονη ρύθμιση όλων των παραμέτρων (θερμοκρασία εκβολέα, απόσταση ράουλου από τον εκβολέα, ταχύτητα εκβολής) για κάθε μίγμα. Οι παράμετροι και συνθήκες για κάθε πείραμα παρουσιάζονται στον Table 8.

Μίγμα	Θερμοκρασία Ι <sup>ου</sup> Σταδίου (°C)	Θερμοκρασία 2ººΣταδίου (°C)	Ταχύτητα Εκβολής (%rpm)	Απόσταση Ράουλου (mm)
HDPE-SKLmaleic_90-10	201	199	35	150
PLA-SKLmaleic_95-5	192	190	50	600
PLA-SKLmaleic_90-10	192	190	40	300
PLA-SKLmaleic_85-15	192	190	40	300
PLA-SKLmaleic_80-20	192	190	50	600
PLA-SKLepoxy_95-5	195	192	30	600
PP-SKLmaleic_95-5	200	197	10	620
PP-SKLmaleic_90-10	200	197	20	620
PP-SKLmaleic_85-15	200	197	20	620
PP-SKLmaleic_80-20	200	197	10	620
PP-SKLepoxy_95-5	200	197	20	600
PP-SKLphthalic_50-50	200	197	20	600
PP-SKLphthalic_30-70	200	197	20	600

Table 8/ Πίνακας 8. Παράμετροι και συνθήκες των πειραμάτων ινοποίησης τήγματος

Μίγμα	Θερμοκρασία 1ººΣταδίου (°C)	Θερμοκρασία 2ººΣταδίου (°C)	Ταχύτητα Εκβολής (%rpm)	Απόσταση Ράουλου (mm)
PLA-SKLphthalic	190	194	100	830
HDPE-SKLphthalic	219	223	80	330



Figure 32/ Εικόνα 32. Δείγμα προϊόντος ινοποίησης



Figure 33/ Εικόνα 33. Συνεχής παραγωγή ινών

Τα παραχθέντα δείγματα τυλίχθηκαν σε διάφορα ράουλα και χαρακτηρίστηκαν μέσω ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), θερμικής ανάλυσης (TGA-DSC) και FT-IR.

Εκτός από τα δείγματα που συντέθηκαν με επιτυχία, πραγματοποιήθηκαν και άλλες προσπάθειες παραγωγής πρόδρομων ινών άνθρακα, οι οποίες περιέλαβαν τα εξής :

- Εκβολή απλής καθαρισμένης λιγνίνης, χωρίς ανάμιξη με εμπορικό πολυμερές
- Εκβολή λιγνίνης συζευγμένης με εποξειδική ρητίνη, χωρίς ανάμιξη με εμπορικό πολυμερές
- Εκβολή εστεροποιημένης λιγνίνης με μαλεϊκό ανυδρίτη, χωρίς ανάμιξη με εμπορικό πολυμερές
- Εκβολή εστεροποιημένης λιγνίνης με φθαλικό ανυδρίτη, χωρίς ανάμιξη με εμπορικό πολυμερές

Παρατηρήθηκε ότι η λιγνίνη (Softwood Kraft Lignin τροποποιημένη ή μη) από μόνη της δεν επαρκεί για να δώσει επεξεργάσιμη ίνα με τη μέθοδο της ινοποίησης τήγματος, διότι δε διαθέτει τη απαιτούμενη σκληρότητα και την επιθυμητή υφή. Είναι απαραίτητο να αναμιχθεί με κάποιο πολυμερές, ώστε τα πειράματα να οδηγηθούν σε αξιόλογα αποτελέσματα.

## 2.4. Σύζευξη λιγνίνης με γαλακτικό και πολυγαλακτικό οξύ

## 2.4.1. Σύζευξη λιγνίνης με γαλακτικό οξύ

Σε μία τρίλαιμη σφαιρική φιάλη του 1 L, 100 mL γαλακτικού οξέος (LA) διαλύθηκαν σε 230 mL χλωροφορμίου (CHCl<sub>3</sub>), υπό ισχυρή ανάδευση και θερμοκρασία δωματίου για 1 h. Μετά, 100 mL θειόνυλου χλωριδίου (SOCl<sub>2</sub>) προστέθηκαν στο μίγμα, στάγδην και ελεγχόμενα με αργό ρυθμό και σε μικρές ποσότητες ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση χλωρίωσης. Η όλη διαδικασία έλαβε χώρα υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Όσο το SOCl<sub>2</sub> έσταζε μέσα στο μίγμα, ταυτόχρονα ατμοί HCl και SO<sub>2</sub> απελευθερώνονταν από το σύστημα. Αυτό συμβαίνει σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση, όπως φαίνεται στην Εικόνα 34.



Figure 34/ Εικόνα 34. Η χημική εξίσωση της αντίδρασης χλωρίωσης του γαλακτικού οξέος

Οι ατμοί που απελευθερώθηκαν επιβεβαιώνουν ότι η αντίδραση χλωρίωσης ήταν επιτυχημένη και ότι συντέθηκε γαλακτικό χλωρίδιο (LCl). Μετά από μερική εξάτμιση του διαλύτη (CHCl<sub>3</sub>), το διάλυμα προστέθηκε σε 250 mL πυριδίνης. 100 g καθαρισμένης λιγνίνης (SKL) επίσης προστέθηκε στο μίγμα και το διάλυμα αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1 h. Η θερμοκρασία, έπειτα, ρυθμίστηκε στους 120 °C και ψυκτήρας για επαναρροή προσαρμόστηκε στη φιάλη. Η αντίδραση εστεροποίησης ανάμεσα στα υδροξύλια της λιγνίνης και το γαλακτικό χλωρίδιο αφέθηκε σε αυτές τις συνθήκες για 5 h, όπως φαίνεται στην Εικόνα 35.



Figure 35/ Εικόνα 35. Χημική εξίσωση της αντίδρασης εστεροποίησης ανάμεσα στη λιγνίνη και το γαλακτικό χλωρίδιο

Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, ο διαλύτης (πυριδίνη) εξατμίστηκε και συλλέχθηκε και το στερεό προϊόν (SKLLA) ξηράνθηκε σε φούρνο στους 70 °C για 24 h. Την επόμενη ημέρα, συλλέχθηκε και αποθηκεύτηκε.

Στη συνέχεια, θέλοντας να αξιοποιηθεί περαιτέρω το στερεό προϊόν (SKLLA) και να αυξηθεί το μοριακό του βάρος, έγινε προσπάθεια πολυμερισμού, μέσω αφυδάτωσης, περισσότερων μορίων γαλακτικού οξέος επάνω στα ήδη προσκολλημένα μόρια γαλακτικού οξέος στη λιγνίνη από το προηγούμενο πείραμα. Πιο συγκεκριμένα, σε μία τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 500 mL, 3 g SKLLA και 25 mL γαλακτικού οξέος (LA) αφέθηκαν υπό ανάδευση σε 200 mL DMF. Έπειτα, στη φιάλη προσαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας για επαναρροή και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 155 °C (σημείο ζέσεως του DMF). Η αντίδραση αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση για 24 h.

Την επόμενη ημέρα, το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε και διηθήθηκε σε χωνί Buchner, όμως καμία από αυτές τις τεχνικές δεν κατάφερε να διαχωρίσει το στερεό υλικό. Μετά από εξάτμιση και συλλογή του διαλύτη, το προϊόν παρέμενε σε μία ημίρευστη κατάσταση, ακατάλληλη για τροφοδότησή του στον εκβολέα της ινοποίησης τήγματος. Επομένως, απορρίφθηκε διότι δεν μπορούσε να παραληφθεί σε στερεά μορφή. Εξ' αιτίας αυτού του γεγονότος, χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη εναλλακτική πειραματική πορεία για την εισαγωγή πολυγαλακτικού οξέος επάνω στο μόριο της λιγνίνης.

#### 2.4.2. Σύζευξη λιγνίνης με πολυγαλακτικό οξύ

Σε ένα γυάλινο ποτήρι ζέσεως του 1 L, 45 g πολυγαλακτικού οξέος (PLA) σε μορφή σφαιριδίων διαλύθηκαν σε 600 mL χλωροφορμίου (CHCl<sub>3</sub>) υπό ισχυρή μηχανική ανάδευση. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 h ώστε να εξασφαλιστεί η καλή διάλυση του PLA. Την επόμενη ημέρα, 100 mL θειόνυλο χλωριδίου (SOCl<sub>2</sub>) προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα υπό μηχανική ανάδευση. Όπως αναμενόταν, το SOCl<sub>2</sub> αντέδρασε με τα υδροξύλια των καρβοξυλίων στα άκρα των πολυμερικών αλυσίδων του PLA και παρήγαγε πολυγαλακτικό χλωρίδιο (PLCl) σύμφωνα με την αντίδραση στην Εικόνα 36.



Figure 36/ Εικόνα 36. Χημική εξίσωση της αντίδρασης χλωρίωσης του PLA

Ξανά, οι ατμοί HCl και SO<sub>2</sub> που απελευθερώθηκαν από το σύστημα κατά τη διάρκεια της προσθήκης του SOCl<sub>2</sub> στο μίγμα, ήταν εμφανείς. Στην Εικόνα 37, παρουσιάζονται όλα τα στάδια του πειράματος.



Figure 37/ Εικόνα 37. Α) Προσθήκη SOCl2, Β) Το ζηρό προϊόν, Γ) Το κονιορτοποιημένο προϊόν

Μετά τη συλλογή του ξηρού και κονιορτοποιημένου προϊόντος, 25 g του συντεθέντος PLCI διαλύθηκαν σε 270 mL πυριδίνης σε μία τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 500 mL και αφέθηκαν υπό ισχυρή ανάδευση για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, 40 g λιγνίνης (SKL) προστέθηκαν και το μίγμα αφέθηκε για μία ακόμη ώρα υπό ανάδευση. Μετά από αυτό, η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 120 °C και στη φιάλη προσαρμόστηκε γυάλινος ψυκτήρας για επαναρροή. Η αντίδραση εστεροποίησης ολοκληρώθηκε 5 h αργότερα. Η χημική εξίσωση της αντίδρασης απεικονίζεται στην Εικόνα 38.



Figure 38/ Εικόνα 38. Χημική εξίσωση της αντίδρασης εστεροποίησης μεταξύ λιγνίνης και πολυγαλακτικού χλωριδίου

### 2.5. Χαρακτηρισμός των ενώσεων τροποποιημένης λιγνίνης

Οι προαναφερθέντες ενώσεις τροποποιημένης λιγνίνης χαρακτηρίστηκαν μορφολογικά, θερμικά και δομικά μέσω ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA), διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FT-IR). Τα αποτελέσματα αυτών των χαρακτηρισμών παρουσιάζονται ακολούθως.

#### 2.5.1. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός



itachi TM3030Plus

Figure 39/ Εικόνα 39. Εικόνα SEM του δείγματος HDPE-SKLmaleic\_90-10



Figure 40/ Εικόνα 40. Εικόνες SEM των δειγμάτων PLA-SKLmaleic\_95-5, 90-10, 85-15 και 80-20, αντίστοιχα



Figure 41/ Εικόνα 41. Εικόνες SEM των δειγμάτων PLA-SKLepoxy και PP-SKLepoxy, αντίστοιχα



Figure 42/ Εικόνα 42. Εικόνες SEM των δειγμάτων PP-SKLmaleic\_95-5, 90-10, 85-15 και 80-20, αντίστοιχα



Figure 43/ Εικόνα 43. Εικόνες SEM των δειγμάτων PP-SKLphthalic\_30-70 και 50-50, αντίστοιχα

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι διάμετροι των δειγμάτων PLA-SKLmaleic κυμαίνονται από 108 μm έως 370 μm. Όσο η ποσότητα του PLA αυξάνεται και η ποσότητα του SKLmaleic μειώνεται, η μέση διάμετρος της ίνας αυξάνεται. Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στο γεγονός ότι το SKLmaleic σχηματίζει συσσωματώματα στην ίνα όταν βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό. Οι διάμετροι των δειγμάτων PP-SKLmaleic κυμαίνονται από 130 μm έως 290 μm. Σε αντίθεση με τα δείγματα PLA-SKLmaleic, όσο η περιεκτικότητα σε PP αυξάνεται, η διάμετρος εν γένει αυξάνεται επίσης. Αυτό οφείλεται στην καλύτερη συμβατότητα που έχει το SKLmaleic με το PP συγκριτικά με αυτή που εμφανίζει με το PLA. Επίσης, τα δείγματα PP-SKLmaleic έχουν ευρέως μικρότερες διαμέτρους από τα δείγματα PLA-SKLmaleic. Επιπλέον, τα δείγματα PP-SKLphthalic εμφανίζουν ακόμα καλύτερη συμβατότητα και επομένως μικρότερες διαμέτρους. Επίσης, τα δύο SKLepoxy δείγματα (PLA-SKLepoxy και PP-SKLepoxy) παρουσιάζουν σχετικά μικρές διαμέτρους των 50μm και 90μm αντίστοιχα, αλλά μεγάλη ανομοιογένεια κατά μήκος της ίνας. Τέλος, το HDPE-SKLmaleic δείγμα έχει τη μεγαλύτερη διάμετρο από όλα τα δείγματα. Οι διάμετροι των δειγμάτων, όσον αφορά τη σύστασή τους, φαίνονται στον Πίνακα 9.

Δείγμα	Σύσταση (%)	Μέση Διάμετρος (μm)
HDPE-SKLmaleic_90-10	90% HDPE – 10% SKLmaleic	450
PLA-SKLmaleic_95-5	95% PLA – 5% SKLmaleic	120
PLA-SKLmaleic_90-10	90% PLA – 10% SKLmaleic	108

Table 9/ Πίνακας 9. Μέση διάμετρος και σύσταση των παραχθέντων δειγμάτων

Δείγμα	Σύσταση (%)	Μέση Διάμετρος (μm)
PLA-SKLmaleic_85-15	85% PLA – 15% SKLmaleic	370
PLA-SKLmaleic_80-20	80% PLA – 20% SKLmaleic	330
PLA-SKLepoxy_95-5	95% PLA – 5% SKLepoxy	50
PP-SKLmaleic_95-5	95% PP – 5% SKLmaleic	290
PP-SKLmaleic_90-10	90% PP – 10% SKLmaleic	185
PP-SKLmaleic_85-15	85% PP – 15% SKLmaleic	250
PP-SKLmaleic_80-20	80% PP – 20% SKLmaleic	130
PP-SKLepoxy_95-5	95% PP – 5% SKLepoxy	90
PP-SKLphthalic_50-50	50% PP – 50% SKLphthalic	125
PP-SKLphthalic_30-70	30% PP – 70% SKLphthalic	135



Figure 44/ Εικόνα 44. Εικόνα SEM και EDS ανάλυση του PLCl



Figure 45/ Εικόνα 45. Εικόνες SEM των, Α,Β) HDPE-SKLLA, C,D) HDPE-SKLPL



Figure 46/ Εικόνα 46. Εικόνες SEM των Α,Β) PP-SKLLA, C,D) PP-SKLPL



Figure 47/ Εικόνα 47. Εικόνες SEM των Α,Β) PLA-SKLLA

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω εικόνες SEM, η διάμετρος των ινών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το βαθμό συμβατότητας μεταξύ των εμπορικών πολυμερών και των διαφορετικών ενώσεων λιγνίνης. Τα δείγματα με πολυπροπυλένιο (PP) παρουσιάζουν μεγαλύτερες διαμέτρους από τα άλλα δείγματα, εν γένει. Πιο συγκεκριμένα, το SKLLA φαίνεται ότι αναμιγνύεται καλά με το PLA και το PP και επομένως παρουσιάζει τις μικρότερες διαμέτρους ινών από όλα τα υπόλοιπα δείγματα, ενώ το SKLPL δείχνει μειωμένη αναμιζιμότητα με τα πολυμερή και δεν μπόρεσε να αναμιχθεί με το PLA λόγω σχηματισμού συσσωματωμάτων στην εκβαλλόμενη ίνα. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.

<i>Δείγμα</i>	Ελάχιστη Διάμετρος (μm)	Μέγιστη Διάμετρος (μm)	Μέσος όρος διαμέτρου (μm)
HDPE-SKLLA	158	165	161.5
HDPE-SKLPL	155	164	159.5
PP-SKLLA	78.8	93	85.9
PP-SKLPL	206	225	215.5
PLA-SKLLA	21.9	30.1	26

Table 10/ Πίνακας 10. Αποτελέσματα ανάλυσης SEM

Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω ανάλυση SEM-EDS στα παραχθέντα δείγματα ώστε να καθοριστεί το ποσοστό του κάθε χημικού στοιχείου στις ίνες, όπως επίσης να επιβεβαιωθεί η επιτυχής σύνθεση των ενώσεων με λιγνίνη, λόγω της απόδειξης απουσίας χλωρίου στα υλικά. Όντως, το ποσοστό του χλωρίου στα δείγματα ήταν πρακτικά μηδενικό, όπως παρουσιάζεται ενδεικτικά για το δείγμα PLA-SKLLA στον Πίνακα 11. Η ίδια ανάλυση SEM-EDS έγινε για όλα τα υπόλοιπα δείγματα.

Table 11/ Πίνακας 11. Αποτελέσματα SEM-EDS ανάλυσης για το δείγμα PLA-SKLLA

Στοιχείο	Norm. (wt. %)	Atom. (at. %)	Σφάλμα (%)
С	65.89	72.18	7.1
0	33.60	27.63	3.9
Cl	0.51	0.19	0.0

#### 2.5.2. Θερμική Ανάλυση

Τα γραφήματα θερμικής ανάλυσης, μαζί με τα σχετικά αποτελέσματα των υλικών που παρασκευάστηκαν, είναι τα ακόλουθα (πράσινο: καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης, μπλε: καμπύλη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης).



Figure 48/ Εικόνα 48. TGA/DSC διαγράμματα των δειγμάτων HDPE-SKLmaleic και PLA-SKLmaleic αντίστοιχα



Figure 49/ Εικόνα 49. TGA/DSC διαγράμματα των δειγμάτων PLA-SKLepoxy και PP-SKLepoxy αντίστοιχα



Figure 50/ Εικόνα 50. TGA/DSC διαγράμματα των δειγμάτων PP-SKLmaleic και PP-SKLphthalic αντίστοιχα

Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης συνοψίζονται στον Πίνακα 12.

Δείγμα	Μέγιστη Απώλεια Βάρους (°C)	Αλλαγή Μάζας (%)	Υπολειπόμμενη Μάζα (%)
HDPE-SKLmaleic_90-10	489.2	-89.90	10.10
PLA-SKLmaleic_95-5	362.5	-95.83	4.17
PLA-SKLmaleic_90-10	359.2	-88.00	12.00
PLA-SKLmaleic_85-15	384.0	-100.00	0.00
PLA-SKLmaleic_80-20	380.2	-75.18	24.82
PLA-SKLepoxy_95-5	359.8	-83.06	16.94
PP-SKLmaleic_95-5	456.1	-85.53	14.47
PP-SKLmaleic_90-10	442.9	-86.07	13.93
PP-SKLmaleic_85-15	454.4	-100.00	0.00
PP-SKLmaleic_80-20	442.3	-74.60	25.40
PP-SKLepoxy_95-5	433.7	-94.58	5.42
PP-SKLphthalic_50-50	421.8	-75.25	24.75
PP-SKLphthalic_30-70	459.0	-82.24	17.76

Table 12/ Πίνακας 12. Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης

Γενικά, τα γραφήματα TGA όλων των δειγμάτων είναι παρόμοια με τα γραφήματα των εμπορικών πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν στην παραγωγή τους. Πιο συγκεκριμένα, η υπολειπόμμενη μάζα φαίνεται να μην εξαρτάται από την ποσότητα του εμπορικού πολυμερούς στο δείγμα. Για τα δείγματα PLA, η μέγιστη απώλεια βάρους συμβαίνει στο εύρος θερμοκρασιών από 360 °C έως 380 °C, ενώ για τα PP δείγματα στο εύρος από 420 °C έως 460 °C. Το δείγμα HDPE-SKLmaleic εμφανίζει τη μεγαλύτερη απόλυτη τιμή για το Tg.

Όλα τα γραφήματα θερμικής ανάλυσης δείχνουν μία θερμική μία καμπύλη απώλειας βάρους. Αυτό υποδεικνύει ότι τα υλικά συμπεριφέρονται σαν ένα, πράγμα το οποίο επιβεβαιώνει την ενσωμάτωση των δύο ουσιών (HDPE/PLA/PP και χημικώς τροποποιημένη SKL) στις ίνες που παράχθηκαν. Επιπλέον, η απώλεια μάζας πραγματοποιείται στο εύρος από 360 °C έως 460 °C, τυπική θερμοκρασία της θερμικής αποικοδόμησης των περισσότερων πολυμερών.



Figure 51/ Εικόνα 51. TGA/DSC διαγράμματα των υλικών SKLmaleic και SKLphthalic αντίστοιχα

Τα εστεροποιημένα προϊόντα της λιγνίνης με μαλεϊκό και φθαλικό ανυδρίτη, παρουσιάζουν θερμική σταθερότητα όπως φαίνεται στην Εικόνα 51. Η καμπύλη απώλειας βάρους εκτείνεται από τους 150 °C στους 750 °C για το SKLmaleic και από τους 200 °C στους 650 °C για το SKLphthalic, αντίστοιχα.



Figure 52/ Εικόνα 52. Γραφήματα θερμικής ανάλυσης των PLCl, SKLLA και SKLPL, αντίστοιχα

<i>∆είγμα</i>	Έναρζη θερμικής αποικοδόμησης (°C)	Κορύφωση ρυθμού θερμικής αποικοδόμησης (°C)	Λήζη θερμικής αποικοδόμησης (°C)	Απώλεια μάζας (%)
PLC1	240.4	320.8	399.3	95%
SKLLA	155.0	277.9	740.0	75%
SKLPL	160.2	285.7	881.8	69%

Table 13/ Πίνακας 13. Θερμική ανάλυση των δειγμάτων

Και οι δύο ενώσεις λιγνίνης (SKLLA και SKLPL) παρουσιάζουν κορύφωση του ρυθμού θερμικής τους αποικοδόμησης περίπου στους 280 °C και η θερμική τους αποικοδόμηση τελειώνει περίπου στους 800 °C αφήνοντας ένα υπόλειμμα μάζας περίπου 20-30%. Η θερμική τους συμπεριφορά είναι παρόμοια, όπως είναι αναμενόμενο, ενώ το κατά πολύ μικρότερο PLC1 αποικοδομείται σχεδόν ολοκληρωτικά στους 400 °C.

### 2.5.3. Δομικός Χαρακτηρισμός – Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

TR-FTIR ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε ένα φασματόμετρο Cary 630 (Agilent Technologies) με λειτουργικό εύρος κυμματαριθμού από 4.000 cm<sup>-1</sup> έως 400 cm<sup>-1</sup> και με ανάλυση 4 cm<sup>-1</sup>.



Figure 53/ Εικόνα 53. Το υπέρυθρο φασματόμετρο Cary 630

Όσον αφορά, την Εικόνα 54, το FT-IR γράφημα του SKLmaleic παρουσιάζει κορυφές στις ίδιες περιοχές, όπως τα γραφήματα της λιγνίνης και του μαλεϊκού ανυδρίτη, αλλά ενδιάμεσης έντασης συγκριτικά με τα άλλα δύο γραφήματα. Η κορυφή στα 1300 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στη δόνηση C-O της εστεροποιημένης λιγνίνης (SKLmaleic), ενώ η κορυφή στα 1700 cm<sup>-1</sup> φανερώνει τη δόνηση C=O του καρβοξυλικού άκρου του ημιεστέρα. Το ίδιο ισχύει και για το SKLphthalic. Η μικρής έντασης κορυφή στα 1250 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στη δόνηση C-O του ημιεστέρα και η κορυφή στα 1700 cm<sup>-1</sup> δείχνει τη δόνηση C=O του καρβοξυλικού άκρου.



Figure 54/ Εικόνα 54. Διάγραμμα FT-IR των χημικών τροποποιήσεων της λιγνίνης



Figure 55/ Εικόνα 55. Διάγραμμα FT-IR των δειγμάτων SKLepoxy

Αναφορικά με την Εικόνα 55, το γράφημα του SKLepoxy είναι παρόμοιο με αυτό της λιγνίνης, εκτός από την ευρεία κορυφή στα 3400 cm<sup>-1</sup> και την μικρή κορυφή στα 1600 cm<sup>-1</sup> οι οποίες οφείλονται στη δόνηση Ο-Η των υδροξυλίων της εποξειδικής ρητίνης Araldite GY 257 και τη δόνηση δακτυλίου C-C των αρωματικών ομάδων του υλικού. Όταν το SKLepoxy συνδυάστηκε με τα εμπορικά πολυμερή, PP και PLA, τα προκύπτοντα γραφήματα FT-IR ήταν παρόμοια με τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν, εξ'αιτίας της μέτριας αναμειξιμότητας των δύο υλικών.



Figure 56/ Εικόνα 56. Γραφήματα FT-IR και διαφορές μεταξύ των δειγμάτων SKLmaleic



Figure 57/ Εικόνα 57. Διαγράμματα FT-IR των δειγμάτων PLA-SKLmaleic



Figure 58/ Εικόνα 58. Διαγράμματα FT-IR των δειγμάτων PP-SKLmaleic

Το SKLmaleic όταν αναμιγνύεται με εμπορικά πολυμερή, επιστρώνει τα πολυμερικά σφαιρίδια και λειτουργεί ως επικάλυψη. Επομένως, μεγάλες ποσότητες SKLmaleic στο μίγμα προκάλεσαν συσσωματώματα και μεγαλύτερες διαμέτρους στα δείγματα. Αναφορικά με την Εικόνα 56, τα φάσματα των δειγμάτων θυμίζουν τα φάσματα των καθαρών πολυμερών με μερικές διαφορές. Για το PP-SKLmaleic δείγμα, η κορυφή στα 1400 cm<sup>-1</sup> αναφέρεται στη δόνηση C-H του PP και η κορυφή στα 3000 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στην C-H δόνηση των αρωματικών ομάδων της SKLepoxy. Για το PLA-SKLmaleic δείγμα, η κορυφή στα 1150 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στη δόνηση C-H και του SKLepoxy και η ισχυρής έντασης κορυφή στα 1700 cm<sup>-1</sup> είναι τυπική της C=O δόνησης του PLA. Επιπροσθέτως, αναφορικά με το HDPE-SKLepoxy δείγμα, οι κορυφές στα 2800 cm<sup>-1</sup> δείχνουν τη C-H δόνηση του δεσμού C-H του HDPE, η κορυφή στα 1000 cm<sup>-1</sup> είναι η Ο-Η κάμψη των υδροξυλίων της λιγνίνης και η κορυφή στα 1500 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στην εντός του δακτυλίου αρωματική δόνηση του δεσμού C-C των αρωματικών ομάδων της SKLepoxy.

Όσον αφορά τις Εικόνες 57 και 58, παρουσιάζονται τα FT-IR φάσματα του PLA-SKLmaleic και του PP-SKLmaleic. Όπως είναι αναμενόμενο, οι διαφορές ανάμεσα στα φάσματα των δειγμάτων με διαφορετική ποσότητα εστεροποιημένης λιγνίνης, είναι αμελητέα.



Figure 59/ Εικόνα 59. Φάσματα FT-IR των PLA και PLCl

Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Τύπος δεσμού	Ένταση
1750	C=O (PLA, PLCl)	έντονη
1450	C-H (PLA, PLCl)	μικρή προς μέτρια
1200	C-O (PLA, PLCl)	μικρή προς μέτρια
1100	C-O (PLA, PLCl)	μικρή προς μέτρια
750	C-H (PLA, PLCl)	μικρή

Table 14/ Πίνακας 14. Ανάλυση κορυφών φάσματος IR

Όπως αποδεικνύεται στις εικόνες SEM παρακάτω, αλλά και στο γράφημα IR, η αντίδραση χλωρίωσης του PLA προς PLCI επιβεβαιώνεται ότι είναι επιτυχής. Οι κορυφές IR είναι παρόμοιες μεταξύ του PLA και του PLCI αλλά το γράφημα του PLCI παρουσιάζει κορυφές μεγαλύτερης έντασης, εν γένει. Αυτό οφείλεται στην ηλεκτραρνητικότητα της ομάδας -Cl και τη χρησιμοποίηση του SOCl<sub>2</sub> στην αντίδραση χλωρίωσης.



Figure 60/ Εικόνα 60. Φάσματα FT-IR των SKLLA και SKLPL

Table 15/ Πίνακας 15. Τύποι δεσμών που αποδίδονται στα γραφήματα IR των δειγμάτων SKLLA και SKLPL

Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Τύπος δεσμού	Ένταση
2900	O-H (LA)	ασθενής προς μέτρια
1750	C=O (LA and SKLPL)	ισχυρή
1200	C-O (both SKLLA and SKLPL)	μέτρια
1150	C-O (both SKLLA and SKLPL)	ασθενής
750	C-H (both SKLLA and SKLPL)	ασθενής

Τα φάσματα FT-IR των δειγμάτων SKLLA και SKLPL εμφανίζουν παρόμοιες κορυφές όπως αναμένεται, όμως η κορυφή του δεσμου O-H αποδίδεται αποκλειστικά στο SKLLA. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μονομερή του γαλακτικού οξέος, τα οποία είναι εστεροποιημένα στα υδροξύλια της λιγνίνης, περιέχουν μία υδροξυλομάδα. Επομένως, επιπρόσθετα στα υδροξύλια της λιγνίνης, το SKLLA παρουσιάζει μία κορυφή μέτριας έντασης στα 2900 cm<sup>-1</sup>. Από την άλλη μεριά, οι εστεροποιημένες πολυμερικές αλυσίδες του πολυγαλακτικού οξέος στη λιγνίνη (SKLPL) δεν έχουν υδροξυλομάδες. Άρα, το μόνο σήμα που εμφανίζεται στα 2900 cm<sup>-1</sup> για το SKLPL αποδίδεται απόλυτα στα υδροξύλια της λιγνίνης.

#### Ινοποίηση τήγματος

Τα προαναφερθέντα υλικά αναμίχθηκαν με εμπορικά πολυμερή σε μορφή σφαιριδίων (PLA, PP, HDPE) και τα προκύπτοντα μίγματα τροφοδοτήθηκαν στον υποδοχέα δείγματος του

εκβολέα, ρυθμίζοντας όλες τις παραμέτρους (θερμοκρασία εκβολέα, απόσταση ράουλου από τον εκβολέα, ταχύτητα εκβολής) για κάθε μίγμα.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στον εκβολέα ανάμιξης Dynisco, όπως έχει αναφερθεί πιο πάνω. Οι παράμετροι και οι συνθήκες του κάθε πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 16.

Μίγμα	Θερμοκρασία 1ºº Σταδίου (ºC)	Θερμοκρασία 2ºº Σταδίου (ºC)	Ταχύτητα Εκβολής (%rpm)	Απόσταση Ράουλου (mm)
PLA-SKLLA	187	194	50	900
PLA-SKLPL	194	197	50	810
PP-SKLLA	198	202	100	1360
PP-SKLPL	198	202	100	1370
HDPE-SKLLA	226	230	100	230
HDPE-SKLPL	222	225	85	250

Table 16/ Πίνακας 16. Παράμετροι και συνθήκες των δοκιμασιών ινοποίησης τήγματος

### Κεφάλαιο 3. Σταθεροποίηση – Ανθρακοποίηση ινών

#### 3.1. Εισαγωγή

Ο σκοπός αυτής της μελέτης ήταν η σύνθεση καινοτόμων ινών άνθρακα με γαμηλό κόστος, όπως επίσης και η διερεύνηση των κατάλληλων παραμέτρων θερμοκρασίας και χρόνου για τη σταθεροποίηση υβριδικών ινών πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) και λιγνίνης από ινοποίηση τήγματος. Αυτές οι ίνες παράχθηκαν με φυσική ανάμιξη HDPE και χημικά τροποποιημένης λιγνίνης (Softwood Kraft Lignin - SKL) ώστε να προκύψουν «πράσινα» πρόδρομα για τη σύνθεση ινών άνθρακα. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σταθεροποίησης όσον αφορά τη θερμική κατεργασία (φυσική μέθοδος) και τη κατεργασία μέσω σουλφονίωσης (χημική μέθοδος) για όλες τις παραχθείσες ίνες που αναφέρονται στα προηγούμενα κεφάλαια. Από αυτά τα υλικά, ξεχώρισε η ίνα HDPE-SKLmaleic, η οποία και επιλέχθηκε για περαιτέρω μελέτη. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι μόνο οι γημικές μέθοδοι επιφέρουν την επιθυμητή κατεργασιμότητα στις σύνθετες ίνες ώστε να προκύψουν ίνες άνθρακα με τη χρήση μιας απλής μεθόδου. Αυτή η διερεύνηση έριξε φως στις τεχνικές σταθεροποίησης των πολυμερικών ινών, απουσία κυκλικών χημικών ομάδων, στα πλαίσια της μαζικής παραγωγής ινών άνθρακα χρησιμοποιώντας φθηνές πρώτες ύλες. Η έρευνα επιστρατεύει την ενσωμάτωση λιγνίνης σε πολυμερικές ίνες μέσω μίας διαδικασίας παραγωγής με ινοποίηση τήγματος των σύνθετων ινών, οι οποίες σταθεροποιήθηκαν χρησιμοποιώντας μία εύκολη χημική μέθοδο, και έπειτα ανθρακοποιήθηκαν. Επιπλέον, μία λεπτομερής μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των δειγμάτων επιτεύχθηκε με την εξέταση ποικίλων τρόπων και πτυχών της θερμικής κατεργασίας ινών. Οι ιδιότητες όλων των εξετασθείσων ινών παρουσιάζονται, συγκρίνονται και συζητούνται.

Η σταθεροποίηση των πολυμερικών ινών είναι ένα απαραίτητο βήμα στη σύνθεση ινών άνθρακα, [8, 9] ώστε να προετοιμάσει το πολυμερές να αντέξει την έντονη θερμική επεξεργασία ενισχύοντας το πολυμερικό δίκτυο ενδομοριακά και διαμοριακά μέσω εκτενών διασταυρώσεων [10, 11]. Στις μέρες μας, οι κύριες πρόδρομες ενώσεις που εμπλέκονται στη σύνθεση ινών άνθρακα είναι το πολυακρυλονιτρίλιο, η πίσσα και το rayon (τεχνητό μετάξι). Το PAN αποτελείται σχεδόν κατά 80% από πρόδρομα που επί του παρόντος χρησιμοποιούνται σε εγκαταστάσεις βιομηχανικής κλίμακας και ο μηχανισμός σταθεροποίησής του μελετήθηκε εκτενώς τον προηγούμενο αιώνα. Τρεις είναι οι κύριες αντιδράσεις που συμβαίνουν. Επιγραμματικά, είναι η κυκλοποίηση, η αφυδρογόνωση και η οξείδωση που οδηγούν σε μία συζευγμένη πολυμερική δομή με δεσμούς C=N, C=C και C=O αντίστοιχα [10]. Ταυτόχρονα, μερικές δευτερεύουσες αντιδράσεις διασταύρωσης μπορούν να συμβούν κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας. Παρόλ' αυτά, το υψηλό κόστος των χρησιμοποιούμενων πρόδρομων (15-25\$/kg CF) υποδεικνύει την τρέχουσα ανάγκη να βρεθούν εναλλακτικές πρόδρομες ενώσεις, ώστε να μειωθεί το κόστος στα 11\$/kg με σκοπό την ευρεία εμπορία του προϊόντος [10, 12, 13].

Κατ' αυτό τον τρόπο, οι πολυολεφίνες θεωρούνται πολλά υποσχόμενοι πρόδρομοι για σύνθεση CF, λαμβάνοντας υπ' όψιν το χαμηλό τους κόστος, την υψηλή τους επεξεργασιμότητα προς ίνες μέσω ινοποίησης τήξης (οικονομία σε κόστος και ενέργεια) και την υψηλή τους απόδοση σε άνθρακα μετά τη διαδικασία της ανθρακοποίησης (60-80%) [14]. Γενικά, είναι γνωστό από

προηγούμενες έρευνες ότι οι πολυολεφινικές δομές δεν μπορούν να σταθεροποιηθούν θερμικά [10, 15]. Επιπλέον, η παρουσία οξυγόνου στον ατμοσφαιρικό αέρα οδηγεί στην έναρξη αντιδράσεων οξείδωσης σε υψηλές θερμοκρασίες και έχει αποδειχθεί ότι υποβαθμίζει τις πολυολεφινικές ίνες αντί να βοηθά την εκτεταμένη διασταύρωση. Παρόλ' αυτά, αυτή η συμπεριφορά πιστεύεται ότι αλλάζει με προσθήκη λιγνίνης [16], έτσι ώστε να είναι σημαντική μία ανασκόπηση της θερμικής σταθεροποίησης και των διασταυρώσεων που συμβαίνουν [17]. Κυρίως, όταν χρησιμοποιούνται πολυολεφίνες στη σύνθεση ινών άνθρακα, οι συνήθεις τεχνικές για παραλαβή άτηκτης διασταυρωμένης ίνας κατάλληλης θερμικής αντίστασης είναι πρώτον η χρησιμοποίηση μίας υπεροξειδικής ένωσης που κοινώς επιτυγχάνεται μέσω σουλφονίωσης (χημική τροποποίηση) [18, 19] και δεύτερον, οξείδωση μέσω ακτινοβόλησης (τροποποίηση της ίνας, χρησιμοποιώντας διάφορους τύπους ακτινοβόλησης) [10, 12, 14, 20, 21].

Στην παρούσα έρευνα, μίγματα πολυμερικών ινών πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE), πολυπροπυλενίου (PP) και πολυγαλακτικού οξέος (PLA) με λιγνίνη ως δεύτερο συστατικό, μελετήθηκαν ως προς τη συμπεριφορά τους στη σταθεροποίηση. Εξ' αιτίας της έλλειψης τριπλού δεσμού νιτριλίου στα χρησιμοποιηθέντα πολυμερή, η διαδικασία σταθεροποίησης μπορεί να προσφέρει μία συζευγμένη δομή δεσμών C=C και C=O, μέσω αφυδρογόνωσης, οξείδωσης και αντιδράσεων διασταύρωσης, ενώ παράλληλα άλλοι δεσμοί μπορούν να δημιουργηθούν, λόγω αλληλεπίδρασης με τη λιγνίνη ή λόγω άλλων χημικών διεργασιών [17, 20, 22-24]. Στην περίπτωση μίγματος πολυγαλακτικού οξέος με λιγνίνη, μπορεί να συμβεί θερμοπολυμερισμός στην περιοχή θερμοκρασιών 200°C-300°C, όμως αυτό το γεγονός δε μελετήθηκε στην παρούσα έρευνα. Η μελέτη εστιάστηκε στη σταθεροποίηση των ινών πολυολεφίνης-λιγνίνης.

#### 3.2. Πειραματικό Μέρος

#### <u>Υλικά</u>

Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (Sigma Aldrich, M<sub>w</sub>~125,000) σε μορφή σφαιριδίων, χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα. Υδροχλωρικό οξύ (HCl 37%, Fisher Chemicals) και θεϊκό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96%, Sigma Aldrich) χρησιμοποιήθηκαν έτοιμα, όπως παραλήφθηκαν χωρίς προηγούμενο καθαρισμό. Λιγνίνη (Softwood Kraft Lignin - SKL) αγοράστηκε από την Westvaco Corp. (Indulin AT, MWV) και κατεργάστηκε με HCl 0.1M πριν τη χρήση της. Όλα τα μίγματα για melt spinning ξηράνθηκαν σε φούρνο κενού για 24 h πριν την εκβολή τους.

Δύο βασικές τεχνικές σταθεροποίησης εφαρμόστηκαν στα δείγματα των ινών, ώστε να ερευνηθεί η επίδραση στη χημική τους δομή : θερμική σταθεροποίηση και χημική σταθεροποίηση. Η θερμική σταθεροποίηση ερευνήθηκε τόσο σε οξειδωτικό (ατμοσφαιρικός αέρας) όσο και σε αδρανές περιβάλλον (ροή Αργού) ώστε να περιγραφεί λεπτομερώς η επίδραση της θερμικής κατεργασίας και του μέσου. Στην περίπτωση της χημικής σταθεροποίησης, η αντίδραση της

σουλφονίωσης πραγματοποιήθηκε μέσω εμβάπτισης των ινών σε πυκνό θειικό οξύ 96% [22]. Οι διαδικασίες αυτές περιγράφονται παρακάτω με περισσότερη λεπτομέρεια.

### 3.2.1. Θερμική Οξειδωτική Σταθεροποίηση

#### <u>Διάταζη</u>

Τα πειράματα σταθεροποίησης διεξήχθησαν στη διάταξη θερμικής σταθεροποίησης, με τη θερμοκρασία του φούρνου να κυμαίνεται από 25°C έως 400°C, χρησιμοποιώντας καλώδια πυρακτώσεως για να ζεσταθεί το μέσο. Οι ακριβείς συνθήκες παρουσιάζονται στον Πίνακα 17 και τα πειράματα εκτελέσθηκαν είτε σε ένα στάδιο είτε σε δύο, υπό τάση με μέσο τον αέρα.

Υλικό	1ο Στάδιο	2ο Στάδιο	Βάρος (g)	Παρατηρήσεις
HDPE-SKL (90:10)	100°C, 5h		3	Αστοχία/Θραύση κατά τη διάρκεια της σταθεροποίησης
		130°C,	1	Αστοχία/Θραύση κατά τη μετάβαση από τους 100°C στους 130°C
	160°C, 2h		3	Γρήγορη επιμήκυνση και αστοχία/θραύση

Table 17/Πίνακας 17. Αποτελέσματα πειραμάτων θερμικής οζειδωτικής σταθεροποίησης

### Θερμική οζειδωτική σταθεροποίηση σε φούρνο ζήρανσης

Πειράματα σταθεροποίησης πραγματοποιήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης με ροή αέρα και με μέγιστη θερμοκρασία τους 240°C. Οι ακριβείς συνθήκες φαίνονται στον Πίνακα 18 και τα πειράματα έγιναν σε ένα ή πολλά στάδια, είτε με διατήρηση σταθερού μήκους ίνας, είτε χωρίς τάση με μέσο τον αέρα.

Υλικό	1° Στάδιο	2° Στάδιο	3° Στάδιο	4° Στάδιο	Τάση	Παρατηρήσεις
HDPE-SKL (90:10)						
HDPE-SKL (80:20)	100°C,	145°C,	160°C,		Κατακόρυφη	
PLA-SKL <sub>maleic</sub> (85:15)	24h	24h	8n			
PP-SKL (95:5)						Οι ίνες έλιωσαν
PP-SKL <sub>phthalic</sub> (30:70)		150°C, 24h				
HDPE-SKL	100°C,	130°C,	160°C,	180°C,	<i>/</i> 0x#	
(90:10)	5h	5h	5h	4h	Οχι	
HDPE-SKL <sub>maleic</sub> (90:10)	150°C, 15h	165°C, 6h				

Table 18/Πίνακας 18. Αποτελέσματα πειραμάτων θερμικής οζειδωτικής σταθεροποίησης σε φούρνο ζήρανσης

### 3.2.2. Θερμική Σταθεροποίηση σε αδρανή ατμόσφαιρα

Πειράματα σταθεροποίησης υπό αδρανή ατμόσφαιρα διεξήχθησαν σε διάταξη χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD). Ο εν λόγω φούρνος έχει τη δυνατότητα να φτάσει μέχρι τους 1200°C μέσω θέρμανσης ενός κεραμικού σωλήνα σε κλειστό σύστημα. Οι συνθήκες και όλες οι πληροφορίες των πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 19. Τα πειράματα έγιναν με μία αργή πολυσταδιακή διαδικασία χωρίς εφαρμογή τάσης σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού υπό συνεχή ροή.

Table 19/ Πίνακας 19. Παράμετροι θερμικής σταθεροποίησης σε αδρανή ατμόσφαιρα

Υλικό	1ο Στάδιο	20 Στάδιο	3ο Στάδιο	4ο Στάδιο	5ο Στάδιο	Αδρανές Αέριο (mL/min)	Παρατηρήσεις
HDPE-SKL (90-10)							
HDPE-SKL (80-20)	125 <sup>°</sup> C, 1h	150 <sup>°</sup> C, 1h	180 <sup>°</sup> C, 1h	220 <sup>°</sup> C, 1h	260 <sup>°</sup> C, 2h	140	Όλα τα δείγματα αποσυντέθηκαν
HDPE-SKL <sub>maleic</sub> (90-10)							

#### 3.2.3. Χημική Σταθεροποίηση – Σουλφονίωση

Χημική σταθεροποίηση μέσω σουλφονίωσης πραγματοποιήθηκε στα δείγματα HDPE-SKL και πιο συγκεκριμένα στο δείγμα HDPE-SKL<sub>maleic</sub>\_90-10. Η διαδικασία της σουλφονίωσης ακολούθησε τα εξής βήματα. Πρώτον, σε σφαιρική φιάλη των 500 mL, 5 κομμάτια αυτής της ίνας με μήκος 20 cm το καθένα εμβαπτίστηκαν σε 100 mL πυκνού θειικού οξέος 96%. Το μίγμα αφέθηκε υπό μέτρια ανάδευση, έτσι ώστε ολόκληρο το δείγμα να βρίσκεται μέσα στο θειικό οξύ. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 110 °C για 1,5 h και έπειτα στους 160 °C για 2,5 h. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου σταδίου, οι ίνες αποσυντέθηκαν και αστόχησαν.

Επίσης, το πείραμα επαναλήφθηκε χρησιμοποιώντας ένα κομμάτι ίνας μήκους 40 cm σε 50 mL θειικού οξέος, με αργή ανάδευση στους 110 °C για 24 h. Αυτή τη φορά, η ίνα διατηρήθηκε ανέπαφη, εκτός από κάποια μικρά θραυσμένα και αποσυντιθεμένα κομμάτια στις άκρες του δείγματος. Μετά από αυτό, η ίνα ξεπλύθηκε δύο φορές με απιοντισμένο νερό και μετά ξηράνθηκε σε φούρνο στους 80 °C. Το πείραμα επαναλήφθηκε για τρίτη φορά, με χρόνο αντίδρασης 3 h με σκοπό να συγκριθούν τα αποτελέσματα και να προκύψουν συμπεράσματα.

Τελικώς, μετά από αυτά τα δοκιμαστικά πειράματα, η πειραματική πορεία ορίστηκε σε ένα σχεδιασμό 3<sup>2</sup> για να ερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου στην αντίδραση σουλφονίωσης των ινών και κατ' επέκταση στη θερμική σταθερότητα του τελικού προϊόντος. Ο εν λόγω πειραματικός σχεδιασμός φαίνεται στον Πίνακα 20.

Table 20/ Пі́vaкаς 20.	Θερμοκρασία και	χρόνος α	ιντίδρασης	σουλφονίωσης γι	ια το δείγμα HDPE-
		SKL maleic.	_90-10		

$T(^{o}C)$	t (h)		
90	1	3	5
110	1	3	5
130	1	3	5

#### Σουλφονίωση και μηχανισμοί σχηματισμού σταυροδεσμών (crosslinking)

Ο σχηματισμός αρκετών δεσμών, χαρακτηριστικών της σουλφονίωσης στο HDPE και τις πολυολεφίνες γενικότερα, επιβεβαιώθηκε από το χαρακτηρισμό μέσω ATR-FTIR [25, 26].

Λογίζοντας τη θερμική ανάλυση TGA/DSC, αποδεικνύεται ότι το ιδανικότερο crosslinking πραγματοποιείται με μία αντίδραση σουλφονίωσης δύο σταδίων (πρώτα, θέρμανση στους 100 °C για 5 h και μετά, θέρμανση στους 150 °C για 1 h). Η σουλφονιωμένη ίνα, κάτω από τις προαναφερθείσες συνθήκες διατηρεί παραπάνω από το 80% του συνολικού της βάρους. Αυτό το γεγονός, τη θέτει ως ένα υποσχόμενο πρόδρομο για την παραγωγή ινών άνθρακα, με την κατάλληλη διαδικασία ανθρακοποίησης. Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της σουλφονίωσης λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις 1-6 (Εικόνες 61-63). Αρχικά, δύο μόρια θειϊκού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) αντιδρούν μαζί, παράγοντας SO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> και HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> μέσω μίας πρωτονίωσης υδρογόνου – οξυγόνου, αντίδρασης δύο σταδίων

(αντίδραση 1). Ένα μόριο H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> είναι το αντιδρών και το άλλο είναι ο καταλύτης [27]. Μετά από αυτό, λαμβάνει χώρα μία πυρηνόφιλη ανθρακική προσθήκη του αλειφατικού υδρογονανθρακικού πολυμερούς στα ηλεκτρονιόφιλα μόρια SO<sub>3</sub> (αντίδραση 2) και έπειτα στην περίσσεια των μορίων H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, η οποία καταλήγει στην παραγωγή πολυακετυλενικών ειδών που περιέχουν σουλφονικές όξινες ομάδες (αντίδραση 3) [28].



Figure 61/ Εικόνα 61. Σουλφονίωση πολυμερούς

Θερμική επεξεργασία του μορφοποιημένου υδρογονανθρακικού πολυμερούς με τα πολυακετυλενικά είδη και τις σουλφονικές όξινες ομάδες στο εύρος θερμοκρασιών από 100 °C έως 180 °C, έχει ως αποτέλεσμα αποσουλφονίωση μαζί με crosslinking ανάμεσα στις αλυσίδες του πολυμερούς και το σχηματισμό αρωματικών δομών (αντίδραση 4). Επίσης, θερμική κατεργασία πάνω από τους 600 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα οδηγεί στο σχηματισμό γραφιτικών δομών [29].



Figure 62/ Εικόνα 62. Δημιουργία αρωματικού δικτύου



Figure 63/ Εικόνα 63. Πρωτονίωση λιγνίνης και αντίδραση με το HDPE

Εκτός από τις προαναφερθείσες αντιδράσεις (1-4), η παρουσία της λιγνίνης στο H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> καταλήγει σε πρωτονίωση των μη φαινολικών δομών λιγνίνης, σύμφωνα με την αντίδραση 5. Ύστερα, αυτές οι δομές αντιδρούν με το μορφοποιημένο υδρογονανθρακικό πολυμερές περιέχοντας πολυακετυλενικά είδη και ομάδες σουλφονικού οξέος όπως αναφέρεται στην αντίδραση 6 [30]. Η προαναφερθείσα διασταύρωση (crosslinking), όπως επίσης και οι γέφυρες θείου ανάμεσα στις αλυσίδες του πολυμερούς και τη λιγνίνη καταφέρνουν την επιτυχή σταθεροποίηση των ινών HDPE/SKL.



Figure 64/ Εικόνα 64. Ίνα μετά το 1° (αριστερά) και μετά το 2° (δεξιά) στάδιο σουλφονίωσης. Η πυκνότητα της ίνας αυξάνεται σημαντικά μετά το 2° στάδιο σουλφονίωσης.

### 3.3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

Η θερμική κατεργασία του HDPE οδηγεί σε μία συζευγμένη πολυμερική δομή μέσω αντιδράσεων αφυδρογόνωσης και οξείδωσης. Η οξείδωση αναμένεται να δημιουργεί οξυγονωμένες ομάδες στη δομή της ίνας μέσω ριζικού μηχανισμού, του τύπου των R<sup>-</sup>, RO<sup>-</sup> ή ROOομάδων. Παρολ' αυτά, η μη δυνατότητα της πολυμερικής αλυσίδας να αποκτήσει τη δομή τύπου εστέρα ROO<sup>-</sup>, δεν προώθησε την αύξηση του μοριακού βάρους (M<sub>w</sub>) ή κάποιου είδους σταυροδεσμών (crosslinking). Συνεπώς, οι ίνες έλιωσαν κατά τη διάρκεια της κατεργασίας οξειδωτικής θερμικής σταθεροποίησης [14, 17].

Η επίδραση της προσθήκης λιγνίνης ήταν αμελητέα όσον αφορά τη δημιουργία σταυροδεσμών (crosslinking) και την αύξηση της αντίστασης των ινών στη θέρμανση κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας, πιθανότατα εξ' αιτίας της μικρής ποσότητας λιγνίνης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, εκτός από κατεργασία πυρόλυσης όπου συνέβη αποικοδόμηση, οι ίνες φαίνονται να λιώνουν παρά να υποβαθμίζονται (δε συμβαίνουν αντιδράσεις οξείδωσης, καμία αλλαγή χρώματος). Αυτό το φαινόμενο δείχνει ότι ανεξαρτήτως από τις συνθήκες κατεργασίας, η πολυμερική ίνα διατηρεί τις θερμοπλαστικές της ιδιότητες, και για μικρό χρονικό διαστήμα, αλλά και για πιο εκτεταμένη θερμική κατεργασία. Ως αποτέλεσμα, θα μπορούσε να υποτεθεί ότι δεν υπήρξε καμία εξέλιξη στις αντιδράσεις crosslinking, ενώ μία τέτοια διεργασία θα ήταν αμφότερα χρόνο- και ενεργο-βόρα. Επομένως, οι παράμετροι της διαδικασίας θα πρέπει να επαναπροσδιοριστούν, ώστε να υποστηριχθεί μία βιομηγανικά βιώσιμη πορεία [10, 20, 31]. Κατ' επέκταση, εφαρμόστηκε χημική τροποποίηση με σκοπό να ευνοηθεί το crosslinking στις ίνες από ινοποίηση τήγματος. Ένας πειραματικός σχεδιασμός 3x3 (factorial design) χρησιμοποιήθηκε για να διερευνηθεί η επίδραση χρόνου και θερμοκρασίας στη δομή, στη στοιχειακή σύσταση κατά μήκος του άξονα της ίνας, στη μορφολογία, στο crosslinking και στην υποβάθμιση, λόγω σουλφονίωσης.

Η χημική τροποποίηση χρησιμοποιήθηκε, ώστε να βοηθήσει τη δημιουργία σταυροδεσμών στις παραχθείσες ίνες [10, 12, 14, 20, 31]. Οι κατεργασμένες ίνες παρουσίασαν αλλαγές στη μακροσκοπική τους συμπεριφορά, υποδεικνύοντας μερική ή ολική σουλφονίωση. Πρώτον, η αλλαγή χρώματος από καφέ σε μαύρο αποδίδεται στην αντίδραση σουλφονίωσης, ενώ η σκληρότητα και η ακαμψία αυξάνονται δίνοντας ένα θερμοσκληρυνόμενο χαρακτήρα στη σουλφονιωμένη ίνα [14, 20, 31].

### 3.3.1. Δομικός Χαρακτηρισμός – Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (FT-IR)

Ο χαρακτηρισμός με FT-IR επίσης επιβεβαίωσε την ενσωμάτωση πολλών νέων δεσμών, χαρακτηριστικών της σουλφονίωσης του HDPE και των πολυολεφινών γενικότερα.

Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Δόνηση δεσμού
3380	Ο-Η δόνηση σε -ΟΗ ομάδες και/ή -COOH ομάδες
1710	καρβοξυλικές ομάδες και/ή ακόρεστες καρβονυλομάδες
1626	C=C ομάδες και συζευγμένες C=C ομάδες (ή
	αρωματικές)
1151	S=Ο συμμετρική έκταση
1035	S=Ο ασύμμετρη έκταση
876	S-O-C έκταση, C-S κάμψη και =C-Η κίνηση

#### Table 21/ Πίνακας 21. Κορυφές FT-IR που αποδίδονται σε σταυροδεσμούς, λόγω της αντίδρασης σουλφονίωσης



Figure 65/ Εικόνα 65. Γράφημα FT-IR της ίνας HDPE-SKL<sub>maleic</sub>\_90-10 πριν και μετά τη σουλφονίωση στους 110°C

Οι παραχθείσες ίνες HDPE/SKL<sub>maleic</sub>(90:10) χαρακτηρίστηκαν με υπέρυθρη φασματοσκοπία. Οι δονήσεις των δεσμών, που αποδίδονται σε κάθε κορυφή, παρουσιάζονται στον Πίνακα 22 και το αντίστοιχο γράφημα FT-IR απεικονίζεται στην Εικόνα 65.

Table 22/ L	Ιίνακας 22. Κορυφές ΑΤΚ-ΕΤΙ	R που προκύπτουν από	ό τη δημιουργία	σταυροδεσμών λόγω
		σουλφονίωσης		

Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Δόνηση Δεσμού
3380	O-H vibration in -OH groups and/or -COOH groups
2921, 2848	C-H stretching vibration
2117	Acetal from lignin
1707	carboxylic groups and/or unsaturated carbonyl groups
1626	C=C groups and conjugated C=C groups (or aromatics)
1472	CH <sub>2</sub> binding
1151	S=O symmetrical stretch
1035	S=O asymmetrical stretch
876	S-O-C stretch, C-S deformation and =C-H wagging

Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Δόνηση Δεσμού
717	C-C skeleton vibration
583	SO <sub>3</sub> bending vibration, sulfate ion, C-C skeleton vibration
526	SO <sub>2</sub> deformation and rocking vibration, =C-C-C in-plane bending
457	in-plane ring deformation vibrations



Figure 66/ Εικόνα 66. Γραφήματα FT-IR πριν και μετά τη σουλφονίωση δύο σταδίων

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα γραφήματα, θα μπορούσε να σημειωθεί ότι η ένταση του O-H δεσμού εξ' αιτίας των υδροξυλομάδων και καρβοξυλομάδων στα 3380 cm<sup>-1</sup> αυξήθηκε, ενώ οι εντάσεις των C-H δονήσεων έκτασης στα 2921 cm<sup>-1</sup>, 2848 cm<sup>-1</sup> και της CH<sub>2</sub> σύναψης στα 1472 cm<sup>-1</sup> μειώθηκαν στο γράφημα της σουλφονιωμένης ίνας. Αυτό δείχνει ότι η σουλφονίωση πραγματοποιήθηκε με υποκατάσταση ενός υδρογόνου κατά μήκος της ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) από μία σουλφονική όξινη ομάδα -HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, και συνδέθηκε σε μία άλλη υδρογονική διακλάδωση για να σχηματίσει σουλφόνη (SO<sub>2</sub>). Επίσης, οι σταυροδεσμοί μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων οδήγησαν στο σχηματισμό O=S=O ομάδων, το οποίο επιβεβαιώνεται με μια συμμετρική και μια ασύμμετρη δόνηση έκτασης στα 1151 cm<sup>-1</sup> και στα 1035 cm<sup>-1</sup>. Επιπροσθέτως, κορυφές δεσμών S-O-C που σχηματίζονται εξ' αιτίας διάσπασης δεσμών =C-H στη σουλφονιωμένη ίνα, παρατηρήθηκαν στα 876 cm<sup>-1</sup>. Ακόμα, η επίδραση αποδίδεται στην κορυφή στα 1626 cm<sup>-1</sup> [22]. Άρα, θεωρείται ότι η σουλφονίωση πραγματοποιήθηκε επιτυχώς στην αρχική ίνα, λαμβάνοντας υπ' όψιν τις παραπάνω κατεργασίες.

# 3.3.2. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός (SEM-EDX)

Δείγμα	Πάχος επιδερμίδας (μm)	S (%) outer skin	S (%) inner skin	S (%) πυρήνα	S (%) κέντρου	Διάμετρος (μm)	Εικόνα SEM
90 °C, 1 h		1.37	6.87	1.07		315.25±28.55	Test0849 2017/04/06 HL D9.0 ×300 300 µm Httachi TM3030Plus
90 °C, 3 h		3.15		0.42		370.50±20.57	Test0857 2017/04/06 HL D5.3 x300 300 µm Hitachi TM3000Plus
90 °C, 5 h		2.33		1.36		348.50±4.50	Text0861 2017/04/06 HL D9.3 ×300 300 µm Hach1 TM3030Plus
110 °C, 1 h							Test0865 2017/04/06 HL D9.6 ×300 300 µm Hitachi TM3030Plus

Table 23/ Πίνακας 23. Παράμετροι και αποτελέσματα ανάλυσης SEM-EDX

Δείγμα	Πάχος επιδερμίδας (μm)	S (%) outer skin	S (%) inner skin	S (%) πυρήνα	S (%) κέντρου	Διάμετρος (μm)	Εικόνα SEM
110 °C, 3 h		4.93		0.42		321.00±33.19	Test0865 2017/04/06 HL DE:8 x300 300 pm Hachi TM3030Plus
110 °C, 5 h				0.28		339.00±16.00	Test0871 2017/04/06 HL D9.3 x300 300 µm Httachi TM30309hus
130 °C, 1 h	32.95±2.48		10.11	2.38	6.35	1220.0±21.0	Teat0339 2017/04/06 HL D9.4 x100 1 mm   Hlachi TM3030Pkrs 1
130 °C, 3 h		12.95		8.70		906.3±123.0	Test0834 2017/04/06 HL D9.0 x150 500 µm   Hitachi TM3030Plua HL D9.0 x150 500 µm
130 °C, 5 h	46.40±1.84		12.54	13.40	6.01	1150.0±46.0	Test0878 2017/04.06 HL D9.4 x100 1 mm
Οι παρατηρήσεις από τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας των δειγμάτων μέσω SEM-EDX φαίνονται στον Πίνακα 23. Πιο συγκεκριμένα, σε θερμοκρασία μικρότερη των 130 °C παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση στη διάμετρο της ίνας, μία ανεπαίσθητη δημιουργία επιδερμίδας εξωτερικά και περιορισμένη σουλφονίωση. Στους 130 °C η σουλφονίωση προχώρησε και υπήρξε φούσκωμα της ίνας κατά 200-250%. Παρόλ' αυτά, πρέπει να σημειωθεί ότι εκτεταμένη αύξηση του όγκου οδήγησε στη δημιουργία οπών, οι οποίες αυξήθηκαν κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, πράγμα το οποίο είναι ανεπιθύμητο στη σύνθεση ινών άνθρακα και επίσης είναι ένδειξη υποβάθμισης του τελικού προϊόντος. Επιπλέον, η δημιουργία επιδερμίδας ήταν εμφανής μόνο για επεξεργασία στους 130 °C, με την πυκνότητα και το ποσοστό του θείου να αυξάνονται ελαφρώς μαζί με το χρόνο σταθεροποίησης, υποδηλώνοντας αυξημένη απόδοση της αντίδρασης σουλφονίωσης [22].



Figure 67/ Εικόνα 67. Χαρακτηρισμός SEM-EDX : Αριστερά) Επιδερμίδα ινών , Δεζιά) Πυρήνας κάτω από την επιδερμίδα

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 67, παρατηρείται μεγάλη απόκλιση στη σύσταση του θείου ανάμεσα στην εξωτερική επιδερμίδα και τον πυρήνα, ενώ αυτό το φαινόμενο είναι ασθενέστερο σε μεγαλύτερη θερμοκρασία όπου αποδεικνύεται ότι η σουλφονίωση προχώρησε με παρόμοιο τρόπο και στην επιδερμίδα και στον πυρήνα. Αναμφισβήτητα, η μεγαλύτερη θερμοκρασία οδηγεί σε μεγαλύτερο ποσοστό θείου κατά μήκος της ίνας, το οποίο ευνοεί τους σταυροδεσμούς, οι οποίοι θα προσφέρουν θερμική αντίσταση, ώστε να ανθρακοποιηθεί επιτυχώς η ίνα. Όμως, όπως αναφέρθηκε στον Πίνακα 23, τα ελαττώματα που δημιουργούνται στη δομή της ίνας είναι σημαντικά στους 130 °C για μεγάλο χρόνο παραμονής. Επομένως, μία αντίδραση σουλφονίωσης στους 130 °C για 1 h φαίνεται να έχει τον καλύτερο συνδυασμό απόδοσης σουλφονίωσης και ελάχιστων ελαττωμάτων στον πυρήνα της ίνας. Το ποσοστό του θείου ξεπερνά το 3.4% wt. κατά μήκος της ακτίνας της ίνας, όταν η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 130 °C.

Για την επιτυχή σταθεροποίηση των ινών, είναι απαραίτητο τα άτομα θείου, προερχόμενα από το θειϊκό οξύ, να σχηματίσουν γέφυρες θείου πάνω στις πολυμερικές αλυσίδες του HDPE και της λιγνίνης. Αυτοί οι δεσμοί ενισχύουν τις πολυμερικές αλυσίδες κάνοντάς τες πιο ανθεκτικές και ισχυρές [13]. Ο Πίνακας 24 παρουσιάζει τις αριθμητικές τιμές του επί τοις εκατό ποσοστού κατά βάρος (wt.%) της στοιχειακής συγκέντρωσης των παραχθέντων HDPE/SKL<sub>maleic</sub> ινών, πριν και μετά τη σουλφονίωση όπως επίσης και μετά τη διαδικασία ανθρακοποίησης. Αναφορικά με τον Πίνακα 24, μπορεί να σημειωθεί ότι τα ληφθέντα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στην οποία οι ίνες άνθρακα παράγονται από ίνες με ποσοστό θείου 1.0 – 3.5 wt.% [13]. Επομένως, πρέπει να σημειωθεί ότι το περιεχόμενο σε θείο των ινών HDPE/SKL<sub>maleic</sub> είναι επαρκές για να υποβληθούν σε ανθρακοποίηση. Οι υψηλότερες τιμές της συγκέντρωσης θείου σε wt.% παρατηρούνται όταν η θερμοκρασία αυξάνεται στην περιοχή κοντά στους 130 °C. Αυτό το αποτέλεσμα αποδίδεται στη διάχυση του θείου κατά μήκος του άξονα των ινών σε υψηλές θερμοκρασίες.

Samples	С	0	S
Fiber untreated	81.4	18.6	-
Fiber – 90 $^{\circ}$ C - 1 h	73.9	24.3	1.7
Fiber $-90 ^{\circ}\text{C} - 3 \text{h}$	77.3	19.2	3.6
Fiber $-90 ^{\circ}\text{C} - 5 \text{h}$	68.5	28.9	2.6
Fiber – 110 °C – 1 h	72.7	25.5	1.7
Fiber – 110 °C – 3 h	67.4	27.0	5.6
Fiber – 110 °C – 5 h	70.5	29.2	0.2
Fiber – 130 °C – 1 h	59.9	33.4	6.7
Fiber – 130 °C – 3 h	38.1	48.4	13.5
Fiber – 130 °C – 5 h	39.9	46.0	14.1
Fiber – 110 °C – 3 h carbonized	72.3	19.7	8.1

Table 24/ Πίνακας 24. Στοιχειακή περιεκτικότητα των σουλφονιωμένων HDPE-SKLmaleic ινών

Όλα τα παραχθέντα δείγματα ανθρακοποιήθηκαν μετά τη χημική κατεργασία από τους 600 °C στους 900 °C χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα αυξανόμενης θέρμανσης σε ένα φούρνο πυρόλυσης. Έπειτα, τα δείγματα αφέθηκαν να κρυώσουν μέχρι τους 300 °C και μετά η συσκευή

άνοιξε και τα δείγματα εκτέθηκαν στον ατμοσφαιρικό αέρα. Παρόλ' αυτά, λαμβάνοντας υπ' όψιν το μορφολογικό χαρακτηρισμό της ίνας άνθρακα, παρατηρήθηκε ότι η σουλφονίωση ενός σταδίου ήταν αναποτελεσματική και ότι η ίνα άνθρακα παράχθηκε μόνο όταν οι ίνες HDPE/SKLmaleic κατεργάστηκαν με ένα επιπλέον στάδιο σουλφονίωσης (αρχικά θέρμανση στους 100 °C για 5 h και μετά, θέρμανση στους 150 °C για 1 h.



Figure 68/ Εικόνα 68. Εικόνα SEM του ακατέργαστης ίνας

Η Εικόνα 68 και η Εικόνα 69 παρουσιάζουν τις εικόνες SEM της μη κατεργασμένης ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) και της σουλφονιωμένης ίνας σε δύο στάδια, αντίστοιχα. Σχετικά με τις διαμέτρους των ινών πριν και μετά τη σουλφονίωση (Εικόνες 68 και 69), μπορεί να φανεί ότι η μη κατεργασθείσα ίνα (μη σουλφονιωμένη) έχει κατά μέσο όρο 250 μm διάμετρο, ενώ το σουλφονιωμένο παρουσίασε διάμετρο περίπου 290 μm. Αυτό το γεγονός, δείχνει ότι κατά τη διάρκεια της σουλφονίωσης η επιφάνεια της ίνας ήταν διογκωμένη και η πυκνότητά της αυξήθηκε εξ' αιτίας της τροποποίησης, η οποία έκανε η ίνα πιο σκληρό και αύξησε το πάχος του. Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να αποδοθεί στην εκτεταμένη θερμική κατεργασία της ίνας. Επιπλέον, όπως φαίνεται στην Εικόνα 69, η εξωτερική επιφάνεια της ίνας γίνεται πιο τραχιά μετά τη σουλφονίωση, εξ' αιτίας των γεφυρών θείου που σχηματίζονται, κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται από τη σχετική ανάλυση EDS, όπου παρατηρείται μία αύξηση στο περιεχόμενο σε θείο της στοιχειακής σύστασης της ίνας.



Figure 69/ Εικόνα 69. Εικόνα SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) (two-stage)



Figure 70/ Εικόνα 70. Εικόνα SEM της ανθρακοποιημένης ίνας



Figure 71/ Εικόνα 71. EDS στοιχειακό mapping

Η Εικόνα 70 παρουσιάζει τις εικόνες SEM της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) μετά την ανθρακοποίηση (σουλφονίωση δύο σταδίων – ανθρακοποίηση). Φαίνεται εμφανώς ότι η διάμετρος της ίνας έχει μειωθεί μετά από την έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία σε σύγκριση με τη διάμετρό της πριν τη διεργασία της ανθρακοποίησης (Εικόνες 69 και 70). Η παρατήρηση της επιφάνειας της ίνας σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (x 100.000) αποκαλύπτει υψηλό πορώδες, ένα αποτέλεσμα που επιβεβαιώνεται περαιτέρω από την ανάλυση Micro-CT που παρουσιάζεται παρακάτω. Η στοιχειακή χαρτογράφηση EDS μαζί και με την αντίστοιχη εικόνα SEM απεικονίζονται στην Εικόνα 71. Λαμβάνοντας υπ' όψιν το θείο στη στοιχειακή χαρτογράφηση, δηλώνεται ξεκάθαρα ότι οι ομάδες θείου εισάχθηκαν επιτυχώς στην ίνα και κατανεμήθηκαν ομοιόμορφα σε όλο το μήκος της.

#### 3.3.3. Θερμική Ανάλυση (TGA-DSC)

Όλες οι ίνες HDPE/SKL (90:10) εξετάστηκαν ως προς τη θερμική σταθερότητά τους μέσω σουλφονίωσης, ώστε να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της χημικής σταθεροποίησης. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν σε αδρανή ατμόσφαιρα (ροή N<sub>2</sub>) εφαρμόζοντας ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min, ώστε να προσομοιωθούν οι συνθήκες ανθρακοποίησης. Η Εικόνα 72 απεικονίζει τα διαγράμματα TGA-DSC της ακατέργαστης ίνας HDPE/SKLmaleic (90:10). Αρχικά, παρατηρείται μια απώλεια μάζας μέχρι τους 300 °C εξ' αιτίας εξάτμισης του εναπομείναντος διαλύτη, αφού το

δείγμα εξετάστηκε χωρίς να προηγηθεί στάδιο ξήρανσης. Όσο η θερμοκρασία ανεβαίνει, το βάρος του δείγματος μειώνεται παραπάνω, λόγω των εξώθερμων αντιδράσεων ανθρακοποίησης που συμβαίνουν, όπως υποδεικνύεται από το DSC, οι οποίες ταυτόχρονα εκπέμπουν αέρια παραπροϊόντων, ονομαστικά CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S και άλλων ενώσεων άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω τυχαίων αστοχιών/θραύσεων των αλυσίδων σε περιοχές της ίνας που δεν έχουν αναπτυχθεί σταυροδεσμοί.



Figure 72/ Εικόνα 72. Γραφήματα TGA-DSC της ακατέργαστης ίνας



Figure 73/ Εικόνα 73. Γραφήματα TGA-DSC της σουλφονιωμένης ίνας (2 στάδια)

Η Εικόνα 73 παρουσιάζει τα διαγράμματα TGA-DSC για το δείγμα HDPE/SKLmaleic (90:10), σουλφονιωμένο σε δύο στάδια (αρχική θέρμανση στους 100 °C για 5 h και μετά στους 150 °C για 1 h). Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα προηγούμενα διαγράμματα, φαίνεται ότι μετά το θερμικό χαρακτηρισμό, παραλήφθηκε ένα υπόλειμμα μάζας της τάξης του 54.4% και αποδίδοντας την αρχική απώλεια στον υπολειπόμμενο διαλύτη, η απόδοση της ανθρακοποίησης μπορεί να φτάσει μέχρι 62.5%.

Επιπροσθέτως, ο Δείκτης Διασταύρωσης (γ%) υπολογίστηκε από το κλάσμα της μεταβολής της ενθαλπίας τήξης (εξ' αιτίας χημικής κατεργασίας), η οποία υπολογίζεται μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, προς την ενθαλπία τήξης της αρχικής ίνας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 25. Λαμβάνοντας υπ'όψιν τις αποκτηθείσες τιμές,

μπορεί να σημειωθεί ότι η κατεργασία των ινών μέσω σουλφονίωσης είτε στους 90 °C για 3 h και 5 h είτε στους 110 °C για 3 h, εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό σταυροδεσμών (crosslinking). Συνεπώς, κρίνοντας από τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, συμπεραίνεται ότι η θερμοκρασία θα πρέπει να ρυθμιστεί ανάμεσα στους 90 °C και στους 110 °C, και η διάρκεια μέχρι τις 5 h στο πρώτο στάδιο της διαδικασίας σουλφονίωσης, ώστε να επιτευχθεί ο επιθυμητός βαθμός crosslinking.

<i>∆είγμα</i>	Cp(J/gK)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{in}$ - $T_{fin}$ (°C)	$\Delta H^m (J/g)$	y (%)
90 °C − 1 h	5.7	306.7	270-333	134.9	20.0%
90 °C – 3 h	162.9	367.7	363-374.9	53	68.6%
$90^{\circ}C - 5 h$	18.6	376.4	373.4-413.1	49.7	70.5%
$110 {}^{\rm o}{\rm C} - 1 {\rm h}$	332.6	377.2	373-384	67.6	59.9%
$110^{\circ}C - 3 h$	5.1	324.6	303.1-326.3	61.6	63.5%
$110^{\circ}C - 5 h$	261.1	352.5	347.9-360	91.8	45.6%
$130^{\rm o}{\rm C} - 1~{\rm h}$	29.2	388.1	383-421	71.1	57.9%
$130^{\rm o}{\rm C} - 3~{\rm h}$	171.5	370.1	367.7-375.2	78.1	53.7%
$130^{\circ}C - 5 h$	253.7	397.2	393.1-404.1	67.04	60.3%
HDPE - SKL	3.5	187.4	150-206.5	168.7	(μη κατεργασμένη)

Table 25/ Πίνακας 25. Υπολογισμός Ενθαλπίας και Δείκτη Διασταύρωσης (γ%) για τις σουλφονιωμένες ίνες

Όπως αποδεικνύεται από την ανάλυση TGA/DSC, η καλύτερη θερμική συμπεριφορά προκύπτει από σουλφωνίωση διάρκειας 3 h στους 110 °C (110 °C-3 h). Η σουλφωνιωμένη ίνα, κάτω από τις προαναφερθείσες συνθήκες διατηρεί το 80% του συνολικού του βάρους. Αυτό το γεγονός, δείχνει ότι μπορεί να κατεργαστεί περαιτέρω με την κατάλληλη διαδικασία ανθρακοποίησης. Για να διερευνηθεί η θερμική συμπεριφορά του δείγματος 110 °C-3 h περαιτέρω, επιπρόσθετες μετρήσεις TGA/DSC πραγματοποιήθηκαν με τους ακόλουθους δύο τρόπους :

1. Ισόθερμο στάδιο στους 950 °C για 1 h

2. Δυναμικό στάδιο από τους 600 °C μέχρι τους 950 °C με βήμα 5 °C/min, μετά δυναμικό στάδιο από τους 950 °C στους 1000 °C με βήμα 1 °C/min και τελικά ισοθερμικό στάδιο στους 1000 °C για 30 min.



Figure 74/ Εικόνα 74. Περαιτέρω TGA/DSC ανάλυση του δείγματος 110 °C-3 h

Όπως παρατηρείται από τα δύο γραφήματα, η θερμική αποικοδόμηση του δείγματος είναι μικρότερη από 20% ακόμα και όταν παραμένει για 30 min στους 1000 °C (θερμοκρασία ανθρακοποίησης). Κατά τη διάρκεια της πρώτης μέτρησης η απώλεια μάζας ήταν 14.55% με μερικές διακυμάνσεις και κατά τη διάρκεια της δεύτερης μέτρησης, η απώλεια μάζας ήταν 17.88%. Οι ίνες ήταν ανέπαφα μακροσκοπικά όταν η μέτρηση τελείωσε και ο φούρνος ανοίχθηκε.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι καμία από τις ίνες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 25 δε διατήρησε τη μορφολογία της μετά τη θερμική κατεργασία ως τους 1000 °C, το γεγονός αυτό έκανε υποχρεωτική την ενσωμάτωση ενός δεύτερου σταδίου σουλφονίωσης σε υψηλότερη θερμοκρασία. Επομένως, η κατεργασία διαμορφώθηκε σε δύο στάδια, πρώτα θέρμανση στους 100 °C για 5 h και μετά θέρμανση στους 150 °C για 1 h.

# 3.4. Ανθρακοποίηση

Η ανθρακοποίηση των σουλφονιωμένων ινών HDPE-SKLmaleic, πραγματοποιήθηκε σε φούρνο χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD), όπως φαίνεται στην Εικόνα 75. Δύο δείγματα επιλέχθηκαν για ανθρακοποίηση, τα οποία κατεργάστηκαν με συμπυκνωμένο θειϊκό οξύ στους 110 °C για 3 h, με τάση και χωρίς, ύστερα από τα αποτελέσματα της διερεύνησης που αναφέρθηκε πιο πάνω, μέσω TGA και SEM. Το πρόγραμμα θέρμανσης ρυθμίστηκε με βήμα θέρμανσης στους 5 °C/min μέχρι τους 800 °C, ενώ στη συνέχεια τα δείγματα αφέθηκαν να ψυχθούν μέχρι τους 300 °C σε ατμόσφαιρα αέρα πριν ο φούρνος ανοιχθεί.



Figure 75/ Εικόνα 75. Α) Φούρνος χημικής εναπόθεσης ατμών, Β) Σουλφονιωμένες ίνες σε σκαφίδια από αλούμινα

Μετά τη διαδικασία ανθρακοποίησης, το υλικό που παραλήφθηκε ήταν κολλημένο στο σκαφίδιο της αλούμινας και επομένως ήταν δύσκολο να αφαιρεθεί. Το υλικό σαρώθηκε μέσω ανάλυσης SEM-EDS σε τέσσερα διαφορετικά σημεία, για να καθοριστεί το ποσοστό του άνθρακα και των άλλων χημικών στοιχείων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 76 και αναλύονται στον Πίνακα 26.



Figure 76/ Εικόνα 76. SEM-EDS ανάλυση του ανθρακοποιημένου υλικού

Table 26/ Πίνακας 26. Αριθμητικά αποτελέσματα σχετικά με το ποσοστό των χημικών στοιχείων στο ανθρακοποιημένο υλικό

Στοιχείο	Ποσοστό (%)
Άνθρακας	88.2
Οξυγόνο	9.4
Θείο	2.4

Συνοψίζοντας, το υλικό μετά τη διαδικασία ανθρακοποίησης εμφανίζει υψηλό ποσοστό άνθρακα (~ 90%).

#### 3.5. Micro-CT Ανάλυση

Ανάλυση Micro-CT έγινε στη σουλφονιωμένη ίνα HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10), ώστε να αξιολογηθεί η επίδραση της σταθεροποίησης στη μορφολογία του. Τα αριθμητικά αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής παρουσιάζονται στον Πίνακα 27, ενώ η σχετική εικόνα είναι η Εικόνα 77. Το πορώδες ή κενό κλάσμα είναι η μέτρηση των κενών διαστημάτων σε ένα υλικό, και αποτελεί ένα κλάσμα του όγκου των κενών σχετικά με τον ολικό όγκο, ενώ έχει τιμή μεταξύ 0 και 1.



Figure 77/ Εικόνα 77. Εικόνα Micro-CT της ανθρακοποιημένης ίνας

Παράμετροι	HDPE/SKL <sub>maleic</sub> (90:10) ανθρακοποιημένη	HDPE/SKL <sub>maleic</sub> (90:10) σουλφονιωμένη	HDPE/SKLmaleic(90:10)
Δομική Πυκνότητα (mm)	0.062	0.210	0.126
Βαθμός Ανισοτροπίας	1.225	1.228	4.196
Λόγος Επιφάνειας προς Όγκο	61.57	15.94	34.81
Ολικό Πορώδες (%)	8.774	0.801	0.574

Table 27/ Πίνακας 27. Αποτελέσματα μικροτομογραφίας

Αναφορικά με αυτήν την ανάλυση, αποδεικνύεται ότι οι εσωτερικοί πόροι του υλικού μειώνονται από την απλή ίνα HDPE/SKL<sub>maleic</sub> (90:10) προχωρώντας στη σουλφονιωμένη και έπειτα στην ανθρακοποιημένη ίνα. Αυτό σημαίνει ότι η ίνα γίνεται πιο δυνατό και ανθεκτικό εξ' αιτίας του εμπλουτισμού του σε λιγνίνη και περαιτέρω εξ' αιτίας της σουλφονίωσης και της ανθρακοποίησης. Επίσης, ο όγκος των ανοιχτών πόρων αυξάνεται με την προσθήκη λιγνίνης, όπως επίσης και με τη σουλφονίωση, κάνοντας η ίνα πιο ομοιόμορφο και αυξάνοντας τις πιθανότητες για μια ομαλή ανθρακοποίηση με ελεγχόμενη θέρμανση κατά μήκος της επιφάνειας την ενσωμάτωση της λιγνίνης, αλλά μειώνεται σημαντικά μετά τη σουλφονίωση.

Αυτό το γεγονός υποδεικνύει ότι η σουλφονίωση έχει επίδραση στην επιφάνεια της ίνας και στη μορφολογία της διαμέσου του crosslinking. Επιπροσθέτως, ο λόγος επιφάνειας αντικειμένου προς όγκο, μειώνεται με τη λιγνίνη και ακόμα περισσότερο μετά τη σουλφονίωση και την ανθρακοποίηση, ενώ παράλληλα το πάχος αυξάνεται, δείχνοντας ότι η επιφάνεια της ίνας γίνεται πιο ομαλή, ανθεκτική και αποκτά βελτιωμένες ιδιότητες. Αυτή η ένδειξη ενισχύεται και από την επιφανειακή πυκνότητα. Ενώ έχει πολύ μικρή τιμή για την HDPE ίνα, όπως αναμένεται, παρουσιάζει μία αύξηση για το δείγμα HDPE/SKLmaleic (90:10).

Εξ' αιτίας αυτού του φαινομένου, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η άτακτη ανάμειξη των δύο υλικών (HDPE και λιγνίνης) στον υποδοχέα του εκβολέα οδηγεί σε μία πιο πυκνή και ακανόνιστη επιφάνεια ίνας. Παρολ' αυτά, η σουλφονίωση φαίνεται να λύνει αυτό το πρόβλημα από τη στιγμή που η επιφανειακή πυκνότητα της σουλφονιωμένης ίνας HDPE/SKLmaleic (90:10) μειώνεται περίπου στην τιμή εκείνη που παρουσιάζει και η απλή HDPE ίνα. Η ίδια τάση παρατηρείται για τη γραμμική πυκνότητα δομής (structure linear density). Άρα, ακολουθώντας

αυτή τη διαδικασία, λαμβάνεται μία τροποποιημένη ίνα, με ιδιότητες που είναι περίπου όμοιες με αυτές ενός εμπορικού πολυμερούς.



Figure 78/ Εικόνα 78. Εγκάρσιες τομές των ανθρακοποιημένων ινών



Figure 79/ Εικόνα 79. Απεικόνιση τριών διαστάσεων των ανθρακοποιημένων ινών

Τα παραχθένοι ίνες άνθρακα μελετήθηκαν μέσω Micro-CT ώστε να προσδιοριστούν οι φυσικές ιδιότητες, οι οποίες συγκρίθηκαν με τις πρόδρομες ίνες και την πρόσφατη βιβλιογραφία. Το ολικό πορώδες της ανθρακοποιημένης ίνας αυξάνεται, συγκρινόμενο με τη σουλφονιωμένη ίνα, όπως αναμενόταν εξ' αιτίας της άνισης κατανομής του θείου κατά μήκος του άξονα της ίνας κατά τη διάρκεια της σουλφονίωσης. Η ίνα κατεργάζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, όμως η απελευθέρωση αερίων σε περιοχές χωρίς σταυροδεσμούς οδηγεί στη δημιουργία μεγαλύτερων πόρων. Επιπλέον, το προκύπτον ανθρακοποιημένο υλικό είναι πιο παχύ και πυκνό από τη σουλφονιωμένη ίνα, ένα γεγονός που δείχνει πως η διαδικασία ανθρακοποίησης είχε θετικό αποτέλεσμα στην ανθεκτικότητα.

Ακόμα, ο βαθμός ανισοτροπίας μειώνεται σημαντικά μετά τη σουλφονίωση (η σουλφονιωμένη ίνα παρουσιάζει τη μισή τιμή βαθμού ανισοτροπίας συγκρινόμενη με τη μη κατεργασμένη ίνα). Αυτό το φαινόμενο δηλώνει ότι η πορεία της σουλφονίωσης είναι ένας καθοριστικός παράγοντας στον προσανατολισμό των ινών, ενώ η ανθρακοποίηση δεν προκαλεί κάποια αξιοσημείωτη αλλαγή αυτής της παραμέτρου. Συνεχίζοντας, μελέτες Micro-CT της εσωτερικής γεωμετρίας ταινιών από ίνες άνθρακα [32] έχουν δείξει παραπλήσια μορφολογία με αυτήν της ίνας στην παρούσα έρευνα. Επίσης, μελέτες τομογραφίας σε υλικά και σύνθετα ινών άνθρακα μικρής πυκνότητας εμφανίζουν παρόμοιες φυσικές ιδιότητες [33, 34]. Έρευνες σχετικά

με την κόπωση και τη θραύση ινών άνθρακα μέσω μοντελοποίησης Micro-CT έδειξαν συναφείς αρχικές ιδιότητες με το εν λόγω υλικό [35-37], το οποίο υποδηλώνει ότι η ανθρακοποίηση εξελίχθηκε σε σημαντικό βαθμό. Οι φυσικές ιδιότητες της ανάλυσης μέσω τομογραφίας ακτίνων Χ παρουσιάζονται στον Πίνακα 27 και οι αντίστοιχες εικόνες των ανθρακοποιημένων ινών φαίνονται στις Εικόνες 78 και 79.

#### 3.6. Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία Raman



Figure 80/ Εικόνα 80. Φάσμα Raman της ανθρακοποιημένης ίνας



Figure 81/ Εικόνα 81. Συγκριτικό φάσμα Raman μιας επίσης ανθρακοποιημένης ίνας λιγνίνης – πολυαιθυλενοξειδίου

Από τη φασματοσκοπία Raman λαμβάνουμε ότι ο λόγος  $I_D/I_G$  για την ίνα είναι **0.847**, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι οι γραφιτικές δομές είναι περισσότερες από τις άμορφες περιοχές, κάτι που επιβεβαιώνει την επίδραση της ανθρακοποίησης. Στο φάσμα Raman οι κορυφές G στα 1650 cm<sup>-1</sup> αντιπροσωπεύουν τις γραφιτικές δομές ενώ οι κορυφές D στα 1300 cm<sup>-1</sup> αντιπροσωπεύουν τις άμορφες περιοχές.

## 3.7. Συμπεράσματα

Σ' αυτή τη μελέτη, μελετήθηκε η σταθεροποίηση των ινών HDPE-SKL<sub>maleic</sub> από ινοποίηση τήγματος, η οποία περιέλαβε φυσικές (θερμικές) και χημικές μεθόδους, χρησιμοποιώντας διαφορετικές συνθήκες σε κάθε περίπτωση (διάρκεια, εφαρμοζόμενο φορτίο, θερμοκρασιακά στάδια) ώστε να ρυθμιστεί η διαδικασία και να καθοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες.

Όλες οι ίνες HDPE-SKL αποσυντίθενται όσο η θερμοκρασία ανεβαίνει κατά τη διάρκεια οξειδωτικής και αδρανούς σταθεροποίησης, χωρίς προηγούμενη χημική σταθεροποίηση. Οι παραχθείσες ίνες HDPE-SKLmaleic (90:10) εξετάστηκαν περαιτέρω με τη διερεύνηση χημικής σταθεροποίησης. Χρησιμοποιώντας ένα πειραματικό σχεδιασμό 3x3, εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου της σουλφονίωσης στις ιδιότητες της ίνας, εστιάζοντας στη θερμική σταθερότητα του τελικού προϊόντος. Το βέλτιστο αποτέλεσμα όσον αφορά τη μορφολογία και το δείκτη σχηματισμού σταυροδεσμών (γ) αποκτήθηκε μέσω μία διαδικασίας σουλφονίωσης δύο σταδίων· αρχικά, θέρμανση στους 100 °C για 5 h και μετά, θέρμανση στους 150 °C για 1 h. Παρά ταύτα, η ανθρακοποίηση των ινών αυτών είχε μικρή απόδοση σε άνθρακα και έτσι υιοθετήθηκε ένα πολυσταδιακό μοντέλο. Το πρώτο στάδιο σουλφονίωσης διεξάχθηκε ρυθμίζοντας τις συνθήκες ανάμεσα στις βέλτιστες τιμές λαμβάνοντας υπ' όψιν τους χαρακτηρισμούς από DSC, TGA και SEM, ενώ το δεύτερο στάδιο εκτελέστηκε σε υψηλότερη θερμοκρασία για να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της σουλφονίωσης.

Μετά τη σουλφονίωση, η μάζα της προαναφερθείσας ίνας παρέμεινε σχετικά σταθερή (μόνο περίπου 35% απώλεια μάζας) όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε μέχρι τους 900 °C και παρέμεινε εκεί για κάποιο χρονικό διάστημα. Αυτό οφείλεται στους ισχυρούς σουλφουρικούς δεσμούς που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της σουλφονίωσης κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων του HDPE και ανάμεσα στο HDPE και τη SKL. Η ανθρακοποίηση της ίνας HDPE/SKLmaleic (90:10) οδήγησε σε ένα ανθρακοποιημένο υλικό, το οποίο διατηρήθηκε αυτούσιο ακόμα και μέχρι τους 900 °C. Όμως ήταν μικρού μήκους, λόγω μικρής κλίμακας παραγωγής αλλά και συρρίκνωσης, ως αποτέλεσμα των θερμικών διεργασιών, και δεν επέτρεπε περαιτέρω κατεργασία ή χαρακτηρισμό.

Αναφορικά με τη μορφολογία και τα χαρακτηριστικά του παραχθέντος ανθρακοποιημένου υλικού, τα οποία μελετήθηκαν μέσω ανάλυσης μικροτομογραφίας ακτίνων Χ, παρουσιάζουν αισθητά καλύτερες φυσικές ιδιότητες από αυτές των πρόδρομων ινών, ενώ οι τιμές είναι και σχετικές με ανάλογα αποτελέσματα από την πρόσφατη βιβλιογραφία.

Όσον αφορά τη σύγχρονη τεχνολογία σε αυτό το πεδίο, η παρούσα εργασία επιδεικνύει σημαντικά πλεονεκτήματα. Ο απλούστερος τρόπος της χημικής σταθεροποίησης υπερέχει των προηγούμενων προσπαθειών πάνω στην αποκλειστικά θερμική σταθεροποίηση των ινών, οι οποίες είναι ταυτόχρονα πολύ περισσότερο ενεργο- και χρονοβόρες. Επιπροσθέτως, η ποσότητα των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για να επιτευχθεί αυτό το αποτέλεσμα είναι μηδαμινή.

Αυτή η εργασία ερεύνησε τους πιθανούς τρόπους παραγωγής πρόδρομων ινών άνθρακα χρησιμοποιώντας κοινά εμπορικά πολυμερή χαμηλού κόστους και πρώτες ύλες, όπως λιγνίνη. Από την άλλη πλευρά, η ποιότητα της συγκεκριμένης λιγνίνης που χρησιμοποιήθηκε (Softwood Kraft Lignin) [7] αποτέλεσε τροχοπέδη για την παραγωγή μεγαλύτερου μήκους ανθρακοποιημένου υλικού, καθώς δεν είναι εφικτή η κατεργασία της σε πολυ υψηλές θερμοκρασίες χωρίς συρρίκνωση του υλικού.

Περαιτέρω αξιοποίηση των αποτελεσμάτων αυτής της έρευνας μπορεί να οδηγήσει στη βελτίωση μιας τέτοιας παραγωγής και στην αύξηση των εφαρμογών στην καθημερινή ζωή. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν έναν τρόπο με τον οποίο η παραγωγή των πρόδρομων ινών άνθρακα μπορεί να αυξηθεί και γενικώς να βελτιωθεί.

# Κεφάλαιο 4. Συνδυαστικές επιδράσεις νανοσωλήνων άνθρακα και λιγνίνης σε εποξειδικά σύνθετα ενισχυμένα με πολυμερικές ίνες

Αυτή η μελέτη εστιάζει στη σύνθεση ινών χαμηλού κόστους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανθεκτικά υλικά ενίσχυσης. Ένα αλειφατικό πολυμερές τύπου νάυλον συντέθηκε και συνδυάστηκε με λιγνίνη (Softwood Kraft Lignin), νανοσωλήνες άνθρακα (multiwall carbon nanotubes, MWCNTs), όπως επίσης και με εμπορικά πολυμερή, όπως πολυγαλακτικό οξύ και πολυπροπυλένιο. Μετά τη σύνθεση, τα υλικά υπέστησαν ινοποίηση τήγματος παράγοντας ίνες που χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μορφολογία τους και τη δομική, χημική και στοιχειακή τους σύνθεση. Ακόμα, κατασκευάστηκαν σύνθετα με εποξειδική ρητίνη ενσωματώνοντας τις προαναφερθείσες ίνες, ώστε να αξιολογηθεί η μηχανική τους συμπεριφορά μέσω δοκιμών εφελκυσμού. Τα παραχθέντα σύνθετα έδειξαν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες ως προς την απόλυτη δύναμη εφελκυσμού (ultimate tensile strength) και το μέτρο ελαστικότητας. Αυτά τα σύνθετα ινών συντέθηκαν μέσω μιας απλής μεθόδου, που συνδυάζει χημεία και μηχανική σε μια πειραματική διαδικασία πολλών σταδίων.

#### 4.1. Εισαγωγή

Ένας από τους κυρίαρχους λόγους για την υψηλή τιμή των πολυμερών των ενισχυμένων με ίνες είναι η ακριβή κατασκευή των συμβατικών πρόδρομων ινών πολυακρυλονιτριλίου. Ένας πιθανός υποψήφιος χαμηλού κόστους, ως συστατικό ίνας, είναι η λιγνίνη, ένα πολυμερές που βρίσκεται σε αφθονία στη φύση και μπορεί εύκολα να αποσπαστεί από το κυτταρικό τοίχωμα των φυτών [38]. Η λιγνίνη έχει αρκετούς αρωματικούς δακτυλίους και μια σύνθετη τρισδιάστατη δομή, που μέχρι σήμερα δεν έχει οριστεί πλήρως [2, 5].

Ένα άλλο υποψήφιο συστατικό ίνας είναι τα πολυμερή τύπου νάυλον. Σχετικά με αυτό, ο πιο κοινός τύπος είναι το νάυλον-6,6 το οποίο μπορεί να συντεθεί προσθέτοντας σεμπακόυλο χλωρίδιο σε ένα διάλυμα εξαμεθυλενοδιαμίνης. Επιπλέον, έχει επιτυχώς ινοποιηθεί από τήγμα σε ινίδια μετά από ανάμειξή του με κυτταρίνη, όπως έχει παρουσιαστεί από τον Zhu et al. [39]. Το νάυλον-6,6 έχει υποστεί και electrospinning σε συνδυασμό με σύνθετα τερεφθαλικού βουτυλεστέρα και έχει χαρακτηριστεί από τον An et al. [40]. Επιπροσθέτως, οι McHenry και Stachurski έχουν παρασκευάσει σύνθετα υλικά βασισμένα σε ίνες νάυλον [41].

Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η ζήτηση για ανεπτυγμένα, ανθεκτικά και ισχυρά υλικά γίνεται ολοένα και αυστηρότερη, ένας συνδυασμός λιγνίνης και πολυμερούς τύπου νάυλον αποδεικνύεται ως ένας εφικτός τρόπος να συντεθούν ινοποιήσιμα σύνθετα με συγκεκριμένες ιδιότητες και επιθυμητή χημική και φυσική συμπεριφορά [42]. Παρόλ' αυτά, θα μπορούσε να σημειωθεί ότι το αβάσταχτο κόστος αυτών των υλικών ήταν πάντα ένα σημαντικό εμπόδιο στη βελτίωση της ποιότητάς τους. Κάτω από αυτά τα δεδομένα, σύγχρονα σύνθετα υλικά έχουν αναπτυχθεί περιέχοντας πολυμερή σχετικά χαμηλού κόστους, όπως πολυγαλακτικό οξύ (PLA), εμπλουτισμένο με ενισχυτικές ενώσεις, όπως νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) [43, 44]. Επίσης, ενσωμάτωση φυσικών και «πράσινων» ουσιών μέσα στα σύνθετα, έχει αποπειραθεί ήδη και οι παρασκευαστικές πορείες έχουν ερευνηθεί εκτενώς [45, 46].

Η τροποποίηση σύνθετων χρησιμοποιώντας CNTs έχει ευρέως ερευνηθεί, εξ'αιτίας των υψηλά επιθυμητών ιδιοτήτων τους. Τα χαρακτηριστικά αυτών των συνθέτων έχουν αξιολογηθεί και οριστεί [47, 48]. Συνδυασμός των CNTs με άλλες ενώσεις έχει επίσης διενεργηθεί, ώστε να επιτευχθούν ακόμα καλύτερες ιδιότητες και θερμική σταθερότητα [49, 50]. Έτσι, λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι ο τελικός στόχος της σύνθεσης και της ανάπτυξης τέτοιων υλικών είναι να παραχθούν ίνες που μπορούν να κατεργαστούν σε ίνες άνθρακα με το ελάχιστο κόστος, ίνες από ηλεκτροινοποίηση [51], ξηρή ινοποίηση και ινοποίηση τήγματος [52] έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε αυτήν την κατεύθυνση. Πάντως, η απλή ανάμειξη διαφορετικών συστατικών, έτσι ώστε να παραχθεί ένα λειτουργικό τελικό προϊόν δεν επαρκεί [53]. Επομένως, η βελτίωση όλων των εμπλεκόμενων παραμέτρων είναι ένας παράγοντας ύψιστης σημασίας [54] για τη σύνθεση ενός ανθεκτικού σύνθετου. Άρα, το τελικό υλικό υπόκειται σε πολλές τεχνικές χαρακτηρισμού, μηχανικές και φυσικές δοκιμές, ώστε να καθοριστεί η σκληρότητά του, η μορφολογία, η δομή και η προοπτική του [55-57].

Ο στόχος αυτής της έρευνας ήταν να σχεδιάσει και να παράγει πολυμερικές ίνες χαμηλού κόστους [58], με διάμετρο της τάξεως των μικρομέτρων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανθεκτικά ενισχυτικά υλικά, μέσω επαναλείψιμων και εφαρμόσιμων μεθόδων [59, 60]. Επομένως, ίνες από ινοποίηση τήγματος που περιέχουν νάυλον, λιγνίνη και CNTs μαζί με εμπορικά πολυμερή, είτε PLA είτε πολυπροπυλένιο (PP), συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν όσον αφορά τη μορφολογία και τη δομική, χημική και στοιχειακή σύστασή τους. Πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση της προσθήκης CNTs σε αυτά τα μείγματα όσον αφορά την ευθυγράμμιση των ινών. Επιπλέον, έγινε έρευνα της περαιτέρω προσθήκης λιγνίνης στα πρόδρομα μείγματα σκεπτόμενοι την υφή της επιφάνειας των ινών, το ολικό πορώδες, το πάχος και την πυκνότητα. Τέλος, έγιναν και δοκιμές εφελκυσμού σε σύνθετα εποξειδικής ρητίνης και των προαναφερθέντων ινών για να προσδιοριστεί η αντοχή τους σε τάση. Το κίνητρο αυτής της δουλειάς υπογραμμίζεται από τις διαδικασίες που οδηγούν στην εκμετάλλευση της λιγνίνης, των CNTs και του νάυλον αλειφατικού πολυμερούς [38, 61, 62] αποσκοπώντας στην παραγωγή χρήσιμων προϊόντων χαμηλού κόστους όπως ίνες, που μπορούν να λειτουργήσουν ως ενισχυτικά υλικά σε σύνθετα [63, 64].

#### 4.2. Υλικά και Μέθοδοι

#### 4.2.1. Υλικά

Όλα τα αντιδραστήρια ήταν αναλυτικού βαθμού. Πολυπροπυλένιο ((PP, M<sub>n</sub> ~67,000, Aldrich, St. Louis, USA), πολυγαλακτικό οξύ (PLA, M<sub>w</sub> ~60,000, Aldrich, St. Louis, USA), υδροχλωρικό οξύ (HCl 37%, Fisher Chemicals, Waltham, Massachusetts, USA), σεμπακόυλο χλωρίδιο (SEBAC, Acros Organics, Geel, Belgium), διαιθυλενοτριαμίνη (DETA, Fisher Chemicals, Waltham, Massachusetts, USA), ακετυλένιο (Air Liquide), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Aldrich, St. Louis, USA), ζεόλιθος Y (Alfa Aesar; μέγεθος σωματιδίου~1μm; ειδικό εμβαδόν 975 m<sup>2</sup>/g), δισφαινόλη-A/F monofunctional RD (ER 1042-7, Ipox Chemicals GmbH, Laupheim, Germany)

και τροποποιημένη κυκλοαλειφατική αμίνη (EH 2117, Ipox Chemicals GmbH, Laupheim, Germany) χρησιμοποιήθηκαν όπως λήφθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Η λιγνίνη (SKL, Westvaco Corp., Indulin AT, MWV, Norcross, Georgia, USA) κατεργάστηκε με HCl 0.1 M πριν τη χρήση της. Όλα τα μίγματα προς ινοποίηση τήγματος ξηράνθηκαν σε φούρνο κενού για 24 h πριν την εκβολή.

#### 4.2.2. Πειραματική διαδικασία

Σύνθεση CNTs πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με προηγούμενη εργασία [30] μέσω της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) χρησιμοποιώντας ένα θερμικό αντιδραστήρα που αποτελείται από έναν οριζόντιο σωλήνα χαλαζία τοποθετημένο σε κυλινδρικό φούρνο τριών ζωνών. Πρώτα, τα σωματίδια του καταλύτη [Fe/zeolite particles, περιεχόμενο σε Fe : 20 wt.%] συντέθηκαν διαλύοντας κατάλληλες ποσότητες ζεόλιθου και Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O σε νερό. Το παραληφθέν προϊόν τοποθετήθηκε σε σωλήνες στους 95 °C για 24 h. Μετά απ' αυτό, η προκύπτουσα διασπορά φυγοκεντρήθηκε στα 2.0x10<sup>3</sup> rpm για 10 min, το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε και τα παραληφθέντα σωματίδια ξηράνθηκαν στους 120 °C για 4 h. Τελικά, το αποκτηθέν υλικό ασβεστώθηκε στους 550 °C υπό ροή αζώτου για 1 h.

Επομένως, ο παραγόμενος καταλύτης τοποθετήθηκε σε ένα υπόστρωμα πυριτίας, που βρίσκεται μέσα στο σωλήνα χαλαζία, στη μέση της ισοθερμικής ζώνης του αντιδραστήρα. Το σύστημα απαερώθηκε μέσω ροής αργού διαμέσου του σωλήνα χαλαζία (ροή 2.0x10<sup>2</sup> mL/min). Μετά, ο αντιδραστήρας θερμάνθηκε στους 800 °C. Έπειτα, το αργό αντικαταστάθηκε με μίγμα αερίων (ακετυλένιο/αργό 40:60) με ροή 3.5x10<sup>2</sup> mL/min. Η σύνθεση έλαβε χώρα στην ίδια θερμοκρασία για 1 h, όπου συνέβη πυρόλυση του ακετυλενίου, και έτσι ανθρακώδη υλικά αποτέθηκαν στο υπόστρωμα πυριτίας. Τα παραγόμενα CNTs ψύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε αδρανή ατμόσφαιρα. Μετά, αλέθηκαν και εκτέθηκαν σε ροή ατμοσφαιρικού αέρα στους 400 °C για 1 h, ώστε να απομακρυνθεί ο άμορφος άνθρακας.

Τα παραληφθέντα CNTs καθαρίστηκαν από τα μεταλλικά σωματίδια του καταλύτη μέσω συνεχούς βρασμού με διάλυμα υδροχλωρίου συγκέντρωσης 5 M, σε συσκευή Soxhlet. Στη συνέχεια, η επιφάνεια των παραχθέντων CNTs τροποποιήθηκε με ομάδες -COOH, χρησιμοποιώντας ένα μίγμα όξινου διαλύματος που περιείχε νιτρικό και θειικό οξύ (HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:3). Το μίγμα CNTs/oξύ (1.5x10<sup>-1</sup> g MWCNTs/1.0x10<sup>1</sup> mL όξινου διαλύματος) αναδεύτηκε για 5 h σε θερμοκρασία δωματίου. Η κατεργασία ακολουθήθηκε από ψύξη και εξουδετέρωση με υδατικό διάλυμα NaOH. Το υπερκείμενο φιλτραρίστηκε και η μαύρη σκόνη που αποτέθηκε στο φίλτρο, ξεπλύθηκε με απιοντισμένο νερό, αιθανόλη και ακετόνη. Έπειτα, ξηράνθηκε σε φούρνο. Η τροποποίηση της επιφάνειας των προαναφερθέντων CNTs με καρβοξυλικές ομάδες πραγματοποιήθηκε με σκοπό να βελτιωθεί η χημική συγγένεια με τη διαιθυλενοτριαμίνη (DETA) και το σεμπακόυλο χλωρίδιο (SEBAC).

Ο πολυμερισμός της DETA και του SEBAC καταλήγει στη σύνθεση ενός αλειφατικού πολυμερούς τύπου νάυλον, *P(DETA-alt-SEBAC)*. Δείγματα νάυλον και νάυλον-λιγνίνης, όπως *P(DETA-alt-SEBAC)* και *P(DETA-alt-SEBAC)-SKL* συντέθηκαν για να διερευνηθούν οι διαφορές

μεταξύ του πολυμερούς τύπου νάυλον και του πολυμερούς εμπλουτισμένου σε λιγνίνη. Η λιγνίνη καθαρίστηκε πριν από τη χρήση της με HCl 0.1 M. Μετά, 20 mL DETA και 10 mL SEBAC αναμείχθηκαν σε μία σφαιρική γυάλινη φιάλη, ώστε να παράξουν το πολυμερές τύπου νάυλον P(DETA-alt-SEBAC) κάτω από αδρανείς συνθήκες αέριου N<sub>2</sub>. Οι προαναφερθείσες χημικές αντιδράσεις απεικονίζονται στις χημικές εξισώσεις (1), (2) και (3) (Εικόνα 82). Έπειτα, το παραχθέν προϊόν ξηράνθηκε σε φούρνο στους 80 °C. Επιπλέον, σε μία άλλη σφαιρική γυάλινη φιάλη αναμείχθηκαν υπό ανάδευση μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση της λιγνίνης. Συνεπώς, 10 mL SEBAC προστέθηκε στο μίγμα της αντίδρασης και σχηματίστηκε το πολυμερές νάυλον εμπλουτισμένο σε λιγνίνη, P(DETA-alt-SEBAC)-SKL, το οποίο ξηράνθηκε επίσης σε φούρνο στους 80 °C για 24 h. Ο μηχανισμός της αντίδρασης εστεροποίησης (αλκοόλυση) ανάμεσα στη λιγνίνη και το P(DETA-alt-SEBAC) παρουσιάζεται στις χημικές αντιδράσεις (4), (5) και (6) (Εικόνα 83). Η διαδικασία εστεροποίησης γίνεται μέσω σχηματισμού ενός τετράεδρου ενδιάμεσου εξ'αιτίας της προσθήκης οξυγόνου (πυρηνόφιλο) στην ομάδα καρβονυλίου. Τότε, ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων από το οξυγόνο εκτοπίζει το χλωρίδιο (αποχωρούσα ομάδα), αποδίδοντας μία νέα καρβονυλική ένωση ως προϊόν.



Figure 82/ Εικόνα 82. Χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων ανάμεσα στη διαιθυλενοτριαμίνη και στο σεμπακόυλο χλωρίδιο



Figure 83/ Εικόνα 83. Μηχανισμός της αντίδρασης εστεροποίησης ανάμεσα στη λιγνίνη και στο νάυλον πολυμερές

Ακόμα, συντέθηκαν επίσης τα δείγματα P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs and P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs. Έτσι, σε μια σφαιρική γυάλινη φιάλη 0.5 g CNTs διαλύθηκαν σε 30 mL DETA υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου και κάτω από αδρανείς συνθήκες N<sub>2</sub>. Μετά από αυτό, 10 mL SEBAC προστέθηκαν στο μίγμα, ώστε να παράξουν P(DETA-alt-SEBAC) εμπλουτισμένο σε CNTs, P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs. Η προσθήκη του SEBAC είναι μια πολύ εξώθερμη αντίδραση που πραγματοποιείται υπό έντονη χειροκίνητη ανάδευση. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, το στερεό προϊόν ξηράνθηκε σε φούρνο στους 80 °C για 24 h. Με σκοπό να ερευνηθεί η επίδραση της λιγνίνης στο σύνθετο υλικό, έγινε ένα επιπλέον πείραμα. Σε σφαιρική φιάλη, 0.4 g CNTs και 10 g λιγνίνης διαλυτοποιήθηκαν σε 50 mL DETA υπό έντονη ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την προσθήκη 18 mL SEBAC στο μίγμα της αντίδρασης, το πολυμερές τύπου νάυλον, P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs σχηματίστηκε. Τελικά, το πολυμερές ξηράνθηκε σε φούρνο στους 80 °C.



Figure 84/ Εικόνα 84. Αριστερά : πολυμερές με λιγνίνη, Δεξιά : πολυμερές χωρίς λιγνίνη

#### 4.2.3. Ινοποίηση Τήγματος

Τα προαναφερθέντα υλικά υπέστησαν ινοποίηση τήγματος, χρησιμοποιώντας την αντίστοιχη διάταξη (όπως έχει περιγραφεί παραπάνω), αναμειγνυόμενα με pellets των εμπορικών πολυμερών PLA και PP.

## 4.3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

Λαμβάνοντας υπ' όψιν την παραγωγή και το χαρακτηρισμό των ινών, μπορούν να σημειωθούν αρκετές παρατηρήσεις. Αρχικά, πρέπει να τονιστεί ότι οι ίνες που δεν περιείχαν λιγνίνη, παρουσίασαν συσσωματώματα στην επιφάνειά τους. Αυτό το φαινόμενο δείχνει ότι αυτά τα μείγματα δεν παρουσιάζουν ούτε επαρκή ικανότητα ινοποίησης [65], ούτε συμβατότητα με τα εμπορικά πολυμερή PLA και PP. Από την άλλη μεριά, οι ίνες που περιείχαν λιγνίνη παρουσίασαν μειωμένο αριθμό συσσωματωμάτων και η επιφάνειά τους ήταν μακροσκοπικά, απαλότερη και λεπτότερη. Θα πρέπει να υπολογιστεί ότι τα καλύτερα αποτελέσματα αναφορικά με την επιφάνεια και το πορώδες παρατηρήθηκαν για τις ίνες που περιείχαν και λιγνίνη και CNTs. Αυτά τα δείγματα επέδειξαν λίγα συσσωματώματα και μία ακόμα πιο ομαλή επιφάνεια. Η λεπτότερη ίνα ήταν εκείνη που περιείχε *P(DETA-alt-SEBAC)*, λιγνίνη, CNTs και PLA, η οποία επίσης παρουσίασε βελτιωμένη επίδοση σε σχέση με την αντοχή στην τάση.

Αναφορικά με τις ίνες P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs, μπορεί να ειπωθεί ότι κάποια συσσωματώματα παρατηρήθηκαν στην επιφάνεια των ινών, πιθανώς εξ'αιτίας της ενσωμάτωσης των CNTs. Αυτό το φαινόμενο υποδεικνύει ότι αυτά τα μείγματα δεν έχουν ούτε επαρκή ικανότητα ινοποίησης [66], ούτε ικανή συμβατότητα με τα εμπορικά πολυμερή. Απεναντίας, οι ίνες P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs είχαν μικρότερο αριθμό συσσωματωμάτων και η επιφάνειά τους ήταν απαλότερη και λεπτότερη μακροσκοπικά. Παρατηρήθηκε ότι η αναμειξιμότητα του υλικού P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs με τα εμπορικά πολυμερή PLA και PP βελτιώθηκε από την προσθήκη της λιγνίνης [67, 68]. Τελικά, παρατηρήθηκε ότι η αναμειξιμότητα του υλικού P(DETA-alt-SEBAC)-SKL με τα εμπορικά πολυμερή PLA και PP βελτιώθηκε μετά την προσθήκη των CNTs.

Η αξιολόγηση της θερμικής συμπεριφοράς (TGA/DSC) των τεσσάρων παραχθέντων δειγμάτων (Πίνακας 28) μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) απεικονίζεται στην Εικόνα 85. Σχετικά με αυτήν την εικόνα, μπορεί να σημειωθεί ότι παρόλο που η κορυφή της θερμικής αποικοδόμησης παρατηρείται σε μια σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, η αποικοδόμηση προχωράει αργά μετά από αυτό το σημείο, σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Σύμφωνα με τα ληφθέντα γραφήματα TGA/DSC, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα υλικά που περιείχαν CNTs παρουσίασαν καλύτερη θερμική συμπεριφορά σε σύγκριση με τα άλλα δύο δείγματα. Αυτό το αποτέλεσμα εμφανίζεται εξ'αιτίας του γεγονότος ότι η έναρξη της θερμικής αποικοδόμησης συμβαίνει σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Επιπροσθέτως, το υπόλειμμα μάζας είναι σχεδόν 8% της αρχικής μάζας των δειγμάτων [69].

Δείγμα	Έναρζη θερμικής αποικοδόμησης (°C)	Κορύφωση θερμικής αποικοδόμησης (°C)	Λήζη θερμικής αποικοδόμησης (°C)	Διαφορά Μάζας (%)
P(DETA-alt-SEBAC)	60	185	520	-100
P(DETA-alt-SEBAC)- SKL	60	200	500	-100
P(DETA-alt-SEBAC)- CNTs	160	364	525	-90
P(DETA-alt-SEBAC)- SKL-CNTs	180	393	525	-92

Table 28/ Πίνακας 28. Θερμική ανάλυση των δειγμάτων



Figure 85/ Εικόνα 85. TGA και DSC διαγράμματα των δειγμάτων: P(DETA-alt-SEBAC) (μαύρο), P(DETA-alt-SEBAC)-SKL (κόκκινο), P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs (πράσινο) και P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs (μπλε).

Λαμβάνοντας υπ'όψιν τα διαγράμματα TGA των P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs και P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs, μπορεί να σημειωθεί ότι διαφέρουν ελαφρώς αναφορικά με τη θερμοκρασία της θερμικής αποικοδόμησης. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα εμπλουτισμένο σε λιγνίνη καθυστερεί την έναρξη της αποικοδόμησής του, όπως επίσης και τη θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αποικοδόμησης. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι η ενσωμάτωση της λιγνίνης οδηγεί στην παραγωγή ενός πιο ισχυρού υλικού, τουλάχιστον στις χαμηλές θερμοκρασίες [70]. Παρόλ' αυτά, και τα δύο δείγματα παρουσιάζουν την ίδια θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης στους 525 °C και χάνουν περίπου το ίδιο ποσό μάζας, 90% και 92% αντίστοιχα. Αυτά τα φαινόμενα, υποδηλώνουν ότι οι ίνες που παράγονται από αυτά τα υλικά μπορούν αποτελεσματικά να κατεργαστούν θερμικά σε θερμοκρασίες κάτω από 500 °C, ειδικά αυτές με λιγνίνη [71].

Όσον αφορά τα γραφήματα DSC, μπορεί να σημειωθεί ότι τα δείγματα P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs και P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs παρουσιάζουν μεταπτώσεις μικρότερου εύρους (ευρείες καμπύλες) από τα άλλα δύο δείγματα. Αυτό το γεγονός βεβαιώνει ότι η θερμική συμπεριφορά αυτών των δύο δειγμάτων και ειδικότερά του P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs είναι πιο βαθμιαία και ελεγχόμενη [72]. Επίσης, η χαρακτηριστική ενδόθερμη κορυφή είναι πιο έντονη, πράγμα που σημαίνει μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα, η οποία επιβεβαιώνεται και από τα γραφήματα TGA [73]. Τα αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης παραθέτονται στον Πίνακα 28.

Όπως αποδεικύεται από το διάγραμμα FT-IR στην Εικόνα 86, τα γραφήματα του *P*(*DETA-alt-SEBAC*) και του *P*(*DETA-alt-SEBAC*)-*SKL* είναι παρόμοια. Περίπου στα 3300 cm<sup>-1</sup>, η σχετικά έντονη κορυφή αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού N-Η της DETA. Όταν προστίθεται λιγνίνη, η κορυφή που αντιστοιχεί στη δόνηση Ο-Η των υδροξυλίων της λιγνίνης, εμφανίζεται περίπου στα 3200 cm<sup>-1</sup> με 3300 cm<sup>-1</sup> [74]. Έτσι, επικαλύπτεται από τη δόνηση του δεσμού N-Η της DETA, επειδή παρόλο που μερικοί δεσμοί N-Η έχουν γίνει N-O-SKL δεσμοί, υπάρχουν άλλοι N-Η δεσμοί που έχουν διατηρηθεί, εξ'αιτίας του γεγονότος ότι η αντίδραση δεν είναι πλήρης. Επιπλέον, η

κορυφή στα 2910 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στη δόνηση δεσμού C-H, οπότε είναι παρόμοια στα δύο δείγματα. Ακόμα, η κορυφή στα 1650 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στη δόνηση αρωματικού δεσμού C-C (λόγω της λιγνίνης) και στη δόνηση του δεσμού C=O (λόγω του P(DETA-alt-SEBAC)).

Επιπλέον, η ασύμμετρη δόνηση του δεσμού N-O είναι εμφανής στα 1500 cm<sup>-1</sup>. Ακόμα, η κορυφή στα 1300 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στην παραμόρφωση O-H και στη δόνηση δακτυλίου του δεσμού C-O, λόγω της αλληλεπίδρασης των αρωματικών αιθέρων (λόγω της λιγνίνης) και των δευτερεύοντων αμιδίων (λόγω του *P(DETA-alt-SEBAC)*. Όσον αφορά την κορυφή στα 1300 cm<sup>-1</sup>, μπορεί να σημειωθεί ότι είναι πιο έντονη στο δείγμα *P(DETA-alt-SEBAC)-SKL* σε σύγκριση με το δείγμα χωρίς λιγνίνη, λόγω της παρουσίας των αρωματικών δακτυλίων και των αρωματικών αιθέρων. Επίσης, η κορυφή στα 1150 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στη δόνηση C-N όλων των υλικών [75]. Συνοψίζοντας, οι χαρακτηριστικοί κυμματαριθμοί και οι κορυφές που αποδίδονται σε αυτούς, παρουσιάζονται στον Πίνακα 29.



Figure 86/ Εικόνα 86.Γραφήματα FT-IR των δειγμάτων P(DETA-alt-SEBAC) (μαύρο), P(DETA-alt-SEBAC)-SKL (κόκκινο), P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs (πράσινο) and P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs (μπλε).

Table 29/ Πίνακας 29. Χαρακτηριστικές κορυφές FT-IR των δειγμάτων P(DETA-alt-SEBAC), P(DETA-alt-SEBAC)-SKL, P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs και P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs.

Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Τύπος Δεσμού
3300	N-H stretch
3250	aromatic C-H stretch, O-H stretch, N-H stretch

Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Τύπος Δεσμού
3200	O-H stretch
2910	C-H stretch, O-H stretch
2855	C-H stretch, N-H stretch
1650	C-C in-ring stretch, C=O stretch
1520	N-O asymmetric stretch
1300–1350	O-H deformation and C-O stretching vibration interaction of the ring, aromatic ethers
1120, 1190	C-N stretch
1080	CNT-COOH groups
980	C-H aromatic stretch

Το συγκριτικό διάγραμμα FT-IR των δύο συντεθέντων υλικών P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs και P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs παρουσιάζεται επίσης στην Figure 86. Η κορυφή στα 1650 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στη δόνηση δακτυλίου C-C (λόγω της λιγνίνης) και στη δόνηση του δεσμού C=O (λόγω του P(DETA-alt-SEBAC). Αυτή η κορυφή είναι πιο έντονη για το δείγμα P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs, λόγω της παρουσίας της λιγνίνης, η οποία ενισχύει την κορυφή εξ'αιτίας των δεσμών C-C των δακτυλίων. Ακόμα, η κορυφή στα 2910 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στη δόνηση C-H του P(DETA-alt-SEBAC) και στην έκταση του δεσμού O-H των υδροξυλίων της λιγνίνης. Αυτή η κορυφή είναι ελαφρώς πιο έντονη για το δείγμα με λιγνίνη, λόγω της εντονότερης δόνησης των δεσμών O-H της λιγνίνης, που ενισχύουν την κορυφή. Επίσης, η μικρή κορυφή που παρατηρείται στα 3250 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχεί στην αδύναμη αρωματική δόνηση του δεσμού C-H της λιγνίνης και στη δόνηση N-H του P(DETA-alt-SEBAC) [76]. Η κορυφή στα 980 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στα σόνηση του αρωματικού δεσμού C-H [78]. Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα της ανάλυσης FT-IR των υλικών P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-MWCNTs και P(DETA-alt-SEBAC)-MWCNTs παρουσιάζονται στον Πίνακα 29.

Η εικόνα SEM των παραχθέντων CNTs παρατίθεται στην Εικόνα 87. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι διάμετροι κυμαίνονται μεταξύ 30 nm και 113 nm. Αναφορικά με την ανάλυση SEM των παραχθέντων υλικών, έχει αποδειχθεί ότι PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs και PP/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs ίνες μπορούν να παραληφθούν μέσω της ινοποίησης τήγματος (Εικόνες 88 και 89). Ακόμα, μπορεί να σημειωθεί ότι παρατηρούνται μικρότερες διάμετροι για τις ίνες PLA (134 +/- 15 μm) σε σύγκριση με τις ίνες PP (158 +/- 50 μm). Αυτό το φαινόμενο δηλώνει

ότι η λιγνίνη και οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι πιο αναμείξιμα με το PLA παρά με το PP στην εκβαλλόμενη ίνα, παράγοντας υλικά με πιθανότατα καλύτερες μετέπειτα μηχανικές και άλλες ιδιότητες [79, 80]. Οι εικόνες SEM της διατομής των ινών PLA/ P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs και PP/ P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs απεικονίζονται στις Εικόνα 90α και Εικόνα 90γ, αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την Εικόνα 90β και Εικόνα 90δ, προκύπτει ότι τα CNTs έχουν ενσωματωθεί επιτυχώς μέσα στις ίνες.



Figure 87/ Εικόνα 87. Εικόνες SEM των παραχθέντων MWCNTs.



Figure 88/ Εικόνα 88. Εικόνες SEM των ινών: (a) PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs, (b) PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL και (c) PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs.



Figure 89/ Εικόνα 89. Εικόνες SEM των ινών: (a) PP/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs, (b) PP/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL και (c) PP/P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs.



Figure 90/ Εικόνα 90. Εικόνες SEM της διατομής των συντεθέντων ινών (a, b) PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs και (c, d) PP/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs.

Εικόνες τομογραφίας ακτίνων Χ των ινών PLA/ P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs και PP/ P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs παρουσιάζονται στην Εικόνα 91 [37]. Στην περίπτωση των ινών PLA, όπως φαίνεται στον Πίνακα 30, η προσθήκη λιγνίνης επέφερε διαφορετικά αποτελέσματα. Όσον αφορά την επιφάνεια και το πάχος, παρέμειναν ίδιες. Αντιθέτως, η γραμμική δομική πυκνότητα μειώθηκε μόνο κατά λίγο, ενώ ο βαθμός ανισοτροπίας αυξήθηκε σημαντικά. Αυτό το φαινόμενο δείχνει ότι οι ίνες έγιναν λεπτότερες, αλλά από την άλλη μεριά ο προσανατολισμός υποβαθμίστηκε εξ'αιτίας της προσθήκης λιγνίνης. Αυτό υποδηλώνει ότι η λιγνίνη δεν είναι απόλυτα συμβατή με το PLA, έτσι η αναμειξιμότητα μεταξύ των δύο υλικών δεν είναι επαρκής για σωστή ανάμειξη, όταν δεν είναι παρόντα και τα CNTs [36]. Το ολικό πορώδες μειώθηκε αμελητέα.



Figure 91/ Εικόνα 91. Εικόνες Micro-CT των ινών PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs και PP/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs.

Table 30/ Πίνακας 30. Αριθμητικά αποτελέσματα Micro-CT για τις ίνες βασισμένες σε PLA και PP.

Παράμετροι	PLA-P(DETA-alt- SEBAC)	PLA-P(DETA-alt- SEBAC)-CNTs	PLA-P(DETA-alt- SEBAC)-SKL-CNTs
Λόγος Επιφάνειας προς Όγκο	11.81	44.94	42.82
Δομική Πυκνότητα (mm)	0.487	0.112	0.120
Βαθμός Ανισοτροπίας	3.436	2.505	3.596
Ολικό Πορώδες (%)	0.001	0.029	0.019

Παράμετροι	PP-P(DETA-alt- SEBAC)	PP-P(DETA-alt- SEBAC)-CNTs	PP-P(DETA-alt- SEBAC)-SKL-CNTs
Λόγος Επιφάνειας προς Όγκο	13.80	38.65	38.92
Δομική Πυκνότητα (mm)	0.306	0.089	0.092
Βαθμός Ανισοτροπίας	2.632	1.800	3.217
Ολικό Πορώδες (%)	0.016	0.563	0.042

Αναφορικά με την επιφάνεια και το πάχος των δειγμάτων PP (Πίνακας 30), παρουσιάζουν τις ίδιες τιμές με ή χωρίς λιγνίνη, παρόλο που η γραμμική δομική πυκνότητα έχει αυξηθεί ελαφρώς από την προσθήκη λιγνίνης. Ακόμα, ο βαθμός ανισοτροπίας σχεδόν διπλασιάστηκε μετά την ενσωμάτωση της λιγνίνης, κάτι το οποίο δείχνει μεγάλη μείωση του προσανατολισμού των ινών. Αυτό το γεγονός μπορεί να αποδοθεί στην ικανότητα επιμήκυνσης, την οποία εμφανίζουν οι ίνες PP. Σκέτες ίνες PP έχουν την τάση να επιμηκύνονται όταν εφαρμοστεί τάση, έτσι όταν άλλες ενώσεις αναμειγνύονται με pellets PP, γίνεται όλο και πιο δύσκολο για τις ίνες να διατηρήσουν το σχήμα τους κατά την εκβολή. Παρόλ' αυτά, το πιο ενδιαφέρον αποτέλεσμα είναι η σημαντική μείωση του πορώδους από περίπου 0.6% σε 0.04%, κάτι το οποίο δείχνει ότι η ενσωμάτωση της λιγνίνης οδήγησε σε μία πιο ανθεκτική πολυμερική ίνα [32].

Έχει αποδειχθεί ότι οι εσωτερικοί πόροι των υλικών μειώνονται πηγαίνοντας από τις P(DETA-alt-SEBAC)-CNTs στις P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs ίνες, ανεξάρτητα από το εμπορικό πολυμερές που χρησιμοποιούμε. Έτσι οδηγούμαστε σε μία πιο δυνατή και ανθεκτική ίνα, λόγω του εμπλουτισμού σε λιγνίνη. Σημειώνεται επίσης ότι η λιγνίνη και τα CNTs επιδρούν στην επιφάνεια της ίνας και στη μορφολογία της μέσω δημιουργίας σταυροδεσμών [33]. Επίσης, το πάχος αυξάνει μετά την προσθήκη λιγνίνης σε ένα υλικό εμπλουτισμένο με CNTs, υποδηλώνοντας ότι η επιφάνεια της ίνας γίνεται απαλότερη, ανθεκτικότερη και αποκτά βελτιωμένες ιδιότητες. Αυτή η ένδειξη ενισχύεται επίσης από την πυκνότητα επιφανείας, που παραμένει σταθερή σε κάθε περίπτωση. Αναφορικά με τη γραμμική δομική πυκνότητα, μπορεί να σημειωθεί ότι αυξάνει σε τιμή όσο ο αριθμός των υλικών σε κάθε μίγμα αυξάνει. Σχετικά με αυτό το φαινόμενο, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η τυχαία ανάμειξη των υλικών στον υποδοχέα του εκβολέα οδηγεί σε μία πιο παχιά και κακώς προσαρμοσμένη επιφάνεια ίνας [34].

Σύμφωνα με το χαρακτηρισμό μέσω Micro-CT, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το ολικό πορώδες όλων των παραχθέντων ινών είναι κάτω από 2%. Επιπλέον, οι παραχθείσες ίνες *P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs* είναι πιο πυκνές και πιο παχιές από τις *P(DETA-alt-SEBAC)*, κάτι που δηλώνει ότι η συνθετική πορεία καταλήγει στην παραγωγή μιας ανθεκτικής ίνας. Ακόμα, ο βαθμός ανισοτροπίας μειώνεται σημαντικά μετά την προσθήκη των CNTs, κάτι που δείχνει ότι το στάδιο της σύνθεσης είναι αποφασιστικός παράγοντας σχετικά με τον προσανατολισμό των ινών. Από την άλλη μεριά, η προσθήκη λιγνίνης αύξησε το βαθμό ανισοτροπίας, λόγω προβλημάτων αναμειξιμότητας των υλικών.

Με σκοπό να ερευνηθεί η μηχανική επίδοση των παραχθέντων ινών ως υλικό ενίσχυσης, εποξειδικά σύνθετα μίας διάστασης παρασκευάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εφελκυσμού. Οι παραχθείσες ίνες τοποθετήθηκαν μέσα σε καλούπια [81] και μετά ένα διάλυμα εποξειδικής ρητίνης αποτελούμενο από δισφαινόλη-A/F monofunctional RD (ER 1042-7) και από τροποποιημένη κυκλοαλειφατική αμίνη (EH 2117) προστέθηκε σε κάθε καλούπι και τα δοκίμια αφέθηκαν να σκληρύνουν για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [82, 83], μετά από τις δοκιμές εφελκυσμού, ο προσανατολισμός των δειγμάτων δεν άλλαξε, μία ένδειξη για πιθανή μετέπειτα επιπλέον κατεργασία. Επίσης, αυτές οι τιμές είναι παρόμοιες με τις ιδιότητες εφελκυσμού των συνθέτων με φυσικές ίνες [84], ενώ η διαφορά στη δύναμη εφελκυσμού ανάμεσα στις ίνες αποδίδεται στις διαφορετικές μικροδομές. Η μικροδομή επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, από την ταχύτητα εκβολής και από το χρόνο παραμονής των υλικών στον υποδοχέα του εκβολέα, ενώ το μέγεθος της φιλιέρας (διάμετρος) παίζει επίσης ένα σημαντικό ρόλο [85]. Επιπροσθέτως, η αστοχία και η παραμόρφωση, λόγω εφελκυσμού των ινών επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον προσανατολισμό και τις επιμέρους αστοχίες [86], ενώ η χημική σύζευξη έχει έντονη επίδραση και στη δύναμη εφελκυσμού, αλλά και στην ακαμψία των ινών [87].

Η Εικόνα 93 απεικονίζει τα διαγράμματα τάσης - παραμόρφωσης των συντεθέντων σύνθετων, ενώ στον Πίνακα 31 παρατίθενται τα αντίστοιχα αποτελέσματα. Αποδείχθηκε μέσω δοκιμών εφελκυσμού ότι τα παραχθέντα εποξειδικά σύνθετα είχαν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, λόγω της προσθήκης των ινών στην πολυμερική μήτρα. Πιο συγκεκριμένα, τα σύνθετα, που περιείχαν ίνες εμπλουτισμένες με CNTs, παρουσίασαν μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας και απόλυτη δύναμη εφελκυσμού από τα σύνθετα που περιείχαν μόνο ίνες λιγνίνης. Ακόμα, τα σύνθετα που περιείχαν ίνες *PP/ P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs* έδειξαν αυξημένη απόλυτη δύναμη εφελκυσμού (αντοχή στον εφελκυσμό) συγκρινόμενα με τα άλλα σύνθετα που περιείχαν ίνες PP. Παρόλ' αυτά, μια ψαθυρή συμπεριφορά μπορεί επίσης να παρατηρηθεί και μπορεί να αποδοθεί σε ανομοιογένειες ανάμεσα στα PP, *P(DETA-alt-SEBAC)*, SKL και MWCNTs. Ανομοιογένειες όπως και επίσης και συνολική ψαθυρή συμπεριφορά των ινών PP σε σχέση με αυτές του PLA παρατηρήθηκαν μακροσκοπικά κατά την ινοποίηση τήγματος. Η καλύτερη συμπεριφορά παρατηρήθηκε για το σύνθετο που περιείχε τις ίνες *PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs*.



Figure 92/ Εικόνα 92. Σύνθετα (dogbones) ινών με ρητίνη 2 συστατικών



Figure 93/ Εικόνα 93. Διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης των συνθέτων εποζειδικής ρητίνης με ίνες βασισμένες σε PLA και PP.

Table 31/ Πίνακας 31. Αριθμητικά αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού για τις ίνες βασισμένες σε
PLA kai PP.

Παράμετροι	PLA	PLA-P(DETA-alt- SEBAC)-SKL	PLA-P(DETA-alt- SEBAC)-SKL-CNTs
Average Ε – Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)	413	841	1020
max ε – Παράγοντας Παραμόρφωσης (Strain, %)	53.55	19.44	24.84
max σ – Απόλυτη Αντοχή στον Εφελκυσμό (Stress, MPa)	16	34.2	38.7
Ταχύτητα Δοκιμής (mm/min)	0.9	1.0	1.2
<i>Lo</i> – Μήκος Δοκιμίου (mm)	29	29	29
a – Ύψος Δοκιμίου (mm)	1.6	1.6	1.6
b – Πλάτος Δοκιμίου (mm)	4.7	4.7	4.7
$A = a^* b \text{ (mm}^2\text{)}$	7.52	7.52	7.52

Παράμετροι	PP	PP-P(DETA-alt- SEBAC)-SKL	PP-P(DETA-alt- SEBAC)-SKL-CNTs
Average Ε – Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)	499	975	628
max ε – Παράγοντας Παραμόρφωσης (Strain, %)	18.28	9.67	12.22
max σ – Απόλυτη Αντοχή στον Εφελκυσμό (Stress, MPa)	15	29	28.1
Ταχύτητα Δοκιμής (mm/min)	1.2	1.0	1.2
Lo – Μήκος Δοκιμίου (mm)	29	29	29
a – Ύψος Δοκιμίου (mm)	1.6	1.6	1.6
b – Πλάτος Δοκιμίου (mm)	4.7	4.7	4.7
$A = a^*b \text{ (mm}^2\text{)}$	7.52	7.52	7.52

Εικόνες Micro-CT των ινών μέσα στα σύνθετα παρουσιάζονται στην Εικόνα 94 και η αντίστοιχη ανάλυση φαίνεται στον Πίνακα 32. Παρόλο που και τα δύο σύνθετα εμφανίζουν παρόμοιες τιμές, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το σύνθετο που περιλαμβάνει PLA ίνες παρουσιάζει χαμηλότερο πορώδες και μεγαλύτερο πάχος, ενώ οι ίνες PLA εμφανίζουν καλύτερη διασπορά και προσανατολισμό στη μήτρα της ρητίνης (πιθανότατα λόγω της λεπτότητας και των μικρότερων διαμέτρων). Ένας άλλος λόγος γι'αυτό, είναι η καλύτερη συγγένεια της εποξειδικής ρητίνης με το PLA συγκριτικά με το PP. Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στις ομάδες -C=O και -OH, που δεν είναι παρούσες στις αλυσίδες του PP. Επομένως, αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από τις δοκιμές εφελκυσμού.



Figure 94/ Εικόνα 94. Εικόνες Micro-CT των ινών PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs και PP/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs μέσα στα σύνθετα εποξειδικής ρητίνης.

Table 32/ Πίνακας 32. Αριθμητικά αποτελέσματα Micro-CT για τα ενισχυμένα σύνθετα με ίνε
PP/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs кан PLA/P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs

Παράμετροι	Σύνθετο PP/P(DETA-alt- SEBAC)-SKL-CNTs	Σύνθετο PLA/P(DETA-alt- SEBAC)-SKL-CNTs
Λόγος Επιφάνειας προς Όγκο	3.585	2.839
Δομική Πυκνότητα (mm)	0.740	0.833
Βαθμός Ανισοτροπίας	2.169	1.899
Ολικό Πορώδες (%)	0.406	0.236

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, πρέπει να σημειωθεί ότι στη δουλειά του Wang et al. [88] ίνες άνθρακα με λιγνίνη και CNTs παρασκευάστηκαν παρουσιάζοντας εξαιρετικά υψηλή θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με αυτές στην παρούσα εργασία. Επιπλέον, στη δουλειά του Xu et al. [49] ίνες άνθρακα από CNTs εμβολιασμένες με λιγνίνη παράχθηκαν και ερευνήθηκαν για τη μηχανική τους αντοχή. Παρόλ' αυτά, πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπ' όψιν ότι οι ίνες και στις δύο προαναφερθείσες εργασίες δεν εξετάστηκαν ως προς τη συμπεριφορά τους σε σύνθετα και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Συνεχίζοντας, παρόλο που η λιγνίνη έχει ερευνηθεί για την παραγωγή συγκεκριμένων τύπων ρητίνης [89], δεν έχει ποτέ αναφερθεί για τη λιγνίνη η χρήση της σε ένα πολύπλοκο υλικό μαζί με εποξειδική ρητίνη για την παραγωγή συνθέτων.

Πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι σε αυτή την εργασία, λιγνίνη, CNTs και P(DETA-alt-SEBAC) χρησιμοποιήθηκαν για να παράξουν υλικά, που χρησιμοποιήθηκαν σε μια αναδυόμενη εφαρμογή [90, 91]. Οι παραχθείσες ίνες τοποθετήθηκαν παράλληλα μέσα στο καλούπι με την εποξειδική ρητίνη, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ότι έχουν τη μέγιστη επίδραση στη συμπεριφορά των συνθέτων [92]. Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής αποκάλυψαν ότι η δύναμη εφελκυσμού των εποξειδικών συνθέτων (Πίνακας 31) έχει την ίδια τάξη μεγέθους με τη δύναμη εφελκυσμού (αντοχή στον εφελκυσμό) στις ακόλουθες εργασίες: Πράσινα σύνθετα από ίνες Kenaf/MWCNTs/PLA του P-Y. Chen et al. [43], βιοσύνθετα από PLA/ramie ύφασμα του D. Chen et al. [93] και PP-glass fiber/CF υβριδικά σύνθετα του Χ. Yan and S. Cao [94]. Στην εργασία του Xu et al. [95], τα παραχθέντα σύνθετα ενισχυμένα από ίνες κάνναβης παρουσίασαν παρόμοιες τιμές δύναμης εφελκυσμού, αλλά το μέτρο ελαστικότητάς τους ήταν μία τάξη μεγέθους μικρότερο απ'ότι στην παρούσα εργασία. Από την άλλη μεριά, στη δουλειά του Zegaoui et al. σχετική με σύνθετα κυανικού εστέρα/βενζοξαζίνης ενισχυμένα με αλκαλικά τροποποιημένες ίνες κάνναβης [96], οι αναφερόμενες τιμές δύναμης εφελκυσμού και μέτρου ελαστικότητας είναι υψηλότερες από αυτές στην παρούσα εργασία, όμως πρέπει να αναφερθεί ότι οι χρησιμοποιηθείσες ίνες κάνναβης ήταν εμπορικές με βελτιωμένη αρχική δύναμη εφελκυσμού και δε δίνεται καμία πληροφορία σχετικά με τη διάμετρό τους.

Συνοψίζοντας, λαμβάνοντας υπ' όψιν τα ληφθέντα αποτελέσματα και τη βιβλιογραφία, μπορεί να σημειωθεί ότι η ενσωμάτωση του *P(DETA-alt-SEBAC)*, της SKL και των MWCNTs στη δομή της ίνας επηρέασε τις μηχανικές ιδιότητες των ινών, ενώ η όλη διαδικασία διατηρήθηκε όσο το δυνατόν πιο απλή. Η ενσωμάτωση της λιγνίνης και των CNTs σε μία ίνα από ινοποίηση τήγματος, που περιέχει ένα εμπορικό και ένα χημικά συντεθέν τύπου νάυλον αλειφατικό πολυμερές [*P(DETA-alt-SEBAC)*] είναι μια νέα προσπάθεια. Ακόμα, με τη συγκεκριμένη χημική σύνθεση που ακολουθήθηκε, γίνεται σύζευξη της λιγνίνης, των CNTs και του πολυμερούς *P(DETA-alt-SEBAC)* πριν τα υλικά να μπουν στον εκβολέα. Αυτό το πειραματικό μονοπάτι ευνοεί την ομοιογένεια του υλικού, την κατεργασία, τη συμβατότητα και την αναμειξιμότητα των υλικών κατά το στάδιο της εκβολής. Επιπλέον, η σύνθεση αυτής της συγκεκριμένης πολυμερικής δομής είναι μία απλή πειραματική διαδικασία, που οδηγεί στην παραγωγή μίας ίνας χαμηλού κόστους με επιθυμητές ιδιότητες, σε εργαστηριακή κλίμακα.

#### 4.4. Συμπεράσματα

Σ'αυτή τη μελέτη, πολυμερικές ίνες παρασκευάστηκαν μέσω της ενσωμάτωσης λιγνίνης, CNTs και *P(DETA-alt-SEBAC)* σε εμπορικά πολυμερή PLA και PP. Η επίδραση όλων των προαναφερθέντων συστατικών ερευνήθηκε σχετικά με την ικανότητα ινοποίησης, τη θερμική συμπεριφορά όπως επίσης και με την ομοιογένεια και τις μηχανικές ιδιότητες των ινών. Τα ληφθέντα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι ο συνδυασμός λιγνίνης και CNTs βελτίωσε τις παραχθείσες ίνες αναφορικά με τη θερμική τους σταθερότητα και ομοιογένεια. Επιπροσθέτως, η λιγνίνη προκάλεσε καλύτερη αναμειξιμότητα και συμβατότητα με τα διαφορετικά συστατικά τη στιγμή της εκβολής. Παρατηρήθηκε ότι το PP παράγει ίνες μεγαλύτερου πάχους με συσσωματώματα και με πιο τραχιά επιφάνεια από το PLA.

Η ενσωμάτωση των ληφθέντων ινών σε σύνθετα εποξειδικής ρητίνης, φανέρωσε ότι η λιγνίνη βελτίωσε τη δύναμη και την αντίσταση στον εφελκυσμό αυτών των συνθέτων, ενώ τα CNTs τα βελτίωσαν ακόμα περισσότερο. Η ενσωμάτωση των ινών *PLA/ P(DETA-alt-SEBAC)-SKL-CNTs* σε εποξειδικά σύνθετα παρουσίασε την καλύτερη μηχανική συμπεριφορά. Σχετικά με τον αρχικό στόχο, το αποτέλεσμα ήταν η βελτίωση της αντοχής χρησιμοποιώντας τροποποιημένες ίνες που περιέχουν χημικά συντεθέν υλικό, σε σύγκριση με τα απλά σύνθετα ινών, όπως αποδείχθηκε από τις δοκιμές εφελκυσμού. Τελικά, τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τον αρχικό στόχο αυτής της μελέτης, να επιστρατεύσει ενώσεις εύκολα διαθέσιμες, ώστε να δημιουργήσει υλικά χαμηλού κόστους μέσω επαναλήψιμων και εφαρμόσιμων μεθόδων. Τα μελλοντικά σχέδια περιλαμβάνουν μία αύξηση στο ποσοστό των συντεθέντων υλικών στο τελικό προϊόν. Έπειτα, θα χρησιμοποιηθούν για να ενισχύσουν σύνθετα (σύνθετα ρητίνης, οικοδομικά υλικά, τσιμέντο) και θα μελετηθούν ως προς την επίδρασή τους στις μηχανικές ιδιότητες, σε σύγκριση με τα τρέχοντα αποτελέσματα.

# Κεφάλαιο 5. Επίδραση ηλεκτροχημικής οξείδωσης και ηλεκτροπολυμερισμού (με πολυμεθακρυλικό οξύ) σε εποξειδικά σύνθετα ενισχυμένα με εμπορικές ίνες άνθρακα

Σε αυτό το κεφάλαιο έγινε μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων, όπως επίσης και διερεύνηση της ηλεκτροχημικής κατεργασίας και του ηλεκτροπολυμερισμού εμπορικών ινών άνθρακα και της επίδρασής τους στις μηχανικές ιδιότητες.

Η παραγωγή σε μικρή κλίμακα αφορά τροποποίηση στο εργαστήριο σε μικρά μήκη ινών και υφάσματα μικρών διαστάσεων. Η παραγωγή σε μεγαλύτερη κλίμακα είναι απαραίτητη, έτσι ώστε να οξειδωθούν και να πολυμεριστούν επιτυχώς ποσότητες της τάξης των 100 m ίνας άνθρακα και υφάσματα ινών άνθρακα διαστάσεων μεγαλύτερων από 30 cm x 30 cm. Διάφορες παράμετροι και συνθήκες οξείδωσης και πολυμερισμού διερευνήθηκαν για να βρεθεί η επίδραση σε χημικές και μηχανικές ιδιότητες.

# 5.1. Πειραματικές δραστηριότητες

- Αναβάθμιση κλίμακας της διάταξης ηλεκτροχημικής κατεργασίας. Μεγαλύτερη διάσταση (30 cm x 30 cm) υφασμάτων ινών άνθρακα (CFFs) μπορεί πλέον να κατεργαστεί. Χρήσιμες πληροφορίες αντλήθηκαν για πιθανή περαιτέρω αναβάθμιση
- Ηλεκτροχημική οξείδωση των CFFs σε ποτενσιοστάτη σε υδατικό διάλυμα 5% v/v θειικού οξέος από τα -0,5V στα 1,5V και μετά πάλι πίσω στα -0,5V για 10 κύκλους, με μία ταχύτητα σάρωσης 0,1V/s σε 8 CFFs (30 cm x 30 cm)
- Ηλεκτροπολυμερισμός των προαναφερθέντων υφασμάτων με ένα διάλυμα μεθακρυλικού οξέος (MAA). Το MAA ηλεκτροπολυμερίζεται υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες (-0,44V) για 1 h (συμβατική μέθοδος).
- Ηλεκτροχημική οξείδωση και ηλεκτροπολυμερισμός ινών άνθρακα σε ποτενσιοστάτη, σε υδατικό διάλυμα 5% v/v θειικού οξέος πραγματοποιήθηκε στις ακόλουθες συνθήκες προκειμένου να βελτιστοποιήσει τη διαδικασία:
  - ο Κυκλική Βολταμετρία από τα -3V στα 3V με ρυθμό 0,1V/min
  - ο Κυκλική Βολταμετρία από τα -0,5V στα 1,5V με ρυθμό 0,1V/min
  - ο Χρονοαμπερομετρία σε σταθερό δυναμικό 1,5V για 10 και 20 min
  - ο Χρονοαμπερομετρία σε σταθερό δυναμικό 2V για 10 και 20 min
  - ο Χρονοαμπερομετρία σε σταθερό δυναμικό 2,5V για 10 min
  - ο Χρονοαμπερομετρία σε σταθερό δυναμικό 3V για 10 min

• Ηλεκτροπολυμερισμός των προαναφερθέντων ινών άνθρακα με διάλυμα MAA.

Το ΜΑΑ ηλεκτροπολυμερίζεται υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες (-0,44V) για 1 h για κάθε δοκίμιο, εκτός της πρώτης περίπτωσης, στην οποία δείγματα συλλέγονται για χαρακτηρισμό κάθε 10 min της διαδικασίας.



Figure 95/ Εικόνα 95. Αναβάθμιση της διάταξης ηλεκτροχημικής κατεργασίας για CFFs



Figure 96/ Εικόνα 96. Οζείδωση και ηλεκτροπολυμερισμός των CFs

Η αναβαθμισμένη διάταξη ηλεκτροχημικής κατεργασίας μπορεί να χειριστεί υφάσματα διαστάσεων 30 cm x 30 cm ανά παρτίδα και δέσμες CFs διάστασης 2 m ανά παρτίδα [97-99].

# 5.2. Χαρακτηρισμός Ηλεκτροπολυμερισμένων Ινών Άνθρακα (CFs)

Ηλεκτροχημικά κατεργασμένες ίνες χαρακτηρίστηκαν πλήρως για να αξιολογηθεί η πρόοδος της πρόσδεσης του ΜΑΑ στην οξειδωμένη επιφάνεια, αλλάζοντας είτε τη διάρκεια του ηλεκτροπολυμερισμού είτε ρυθμίζοντας τη διαδικασία ηλεκτροχημικής οξείδωσης από κυκλική βολταμετρία (CV) σε σταθερό δυναμικό/χρονοαμπερομετρία (Chronoamperometry – CA). Αυτή η παραμετροποίηση προσφέρει σημαντική ανατροφοδότηση σχετικά με την αναβάθμιση της τρέχουσας προσέγγισης του ηλεκτροπολυμερισμού, λαμβάνοντας υπ'όψιν ότι μόνο μία συγκεκριμένη διαδικασία είναι εφικτή, όταν οι ανάγκες για ρεύμα ξεπερνούν τα 0,5 Α. Ως αποτέλεσμα, αυτή η γνώση καθιστά δυνατή την υποστήριξη της διαδικασίας με επαρκείς ποσότητες υλικού χρησιμοποιώντας βελτιστοποιημένες μεθόδους.

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση δομής μέσω υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FT-IR) για να παρατηρηθούν χημικές μετατροπές στη δομή της ίνας. Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)
χρησιμοποιήθηκε για να αξιολογηθεί ο βαθμός πρόσδεσης του μονομερούς, ενώ χρησιμοποιήθηκε και ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για να καθοριστεί η επίδραση της κατεργασίας στην επιφάνεια της ίνας μέσω παρατήρησης της μορφολογίας της. Τέλος, με δοκιμές εφελκυσμού των ινών μέσα σε εποξειδική ρητίνη, χαρακτηρίστηκαν οι δυνάμεις δεσμού και οι διεπιφανειακές ιδιότητες [100, 101].

### 5.2.1. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

Η μορφολογία των ινών παρατηρήθηκε μετά τον ηλεκτροπολυμερισμό τους μέσω του μικροσκοπίου Hitachi Tabletop Microscope TM3030. Οι επιλεγμένες εικόνες SEM παρακάτω είναι αντιπροσωπευτικές της οξειδωμένης και ηλεκτροπολυμερισμένης επιφάνειας CF σε διαφορετικές συνθήκες (Εικόνες 97 και 98).



Figure 97/ Εικόνα 97. Ηλεκτροχημική οζείδωση ινών άνθρακα από -3V έως 3V



Figure 98/ Εικόνα 98. Ηλεκτροχημικός εμβολιασμός ΜΑΑ σε πλέγματα ινών άνθρακα με διαφορετική διάρκεια, από -0,5V έως 1,5V

Είναι ξεκάθαρο ότι αυξάνοντας το χρόνο της διαδικασίας αυξάνεται και η πυκνότητα του εμβολιασμού. Όπως μπορεί επίσης να παρατηρηθεί, η κατεργασία των πλεγμάτων ινών άνθρακα (από -0,5V σε 1,5V) έχει σημαντική επίδραση στη χημεία της επιφάνειας, παρουσιάζοντας καλύτερη ομοιογένεια και κατανομή από οποιαδήποτε άλλη κατεργασία σε μεγαλύτερο εύρος δυναμικού. Αυτό το αποτέλεσμα είναι αρκετά καλό, λαμβάνοντας υπ'όψιν ότι η εφαρμογή υψηλού δυναμικού στις ίνες άνθρακα μπορεί να έχει αρνητική επίδραση προκαλώντας επιφανειακές ατέλειες στη δομή των ινών. Επομένως, όταν εφαρμόζεται ήπια κατεργασία, παράγεται καλύτερο προϊόν χωρίς ελαττώματα.



Figure 99/ Εικόνα 99. Κατεργασία οζείδωσης υπό σταθερό δυναμικό ακολουθούμενη από ηλεκτροπολυμερισμό για 1 ώρα στα 1,5V (αριστερά) και στα 2,0V (δεζιά)



Figure 100/ Εικόνα 100. Κατεργασία οξείδωσης υπό σταθερό δυναμικό ακολουθούμενη από ηλεκτροπολυμερισμό για 1 ώρα στα 2,5V (αριστερά) και στα 3,0V (δεξιά)

Σχετικά με την Εικόνα 99 και την Εικόνα 100 φαίνεται ότι η προσέγγιση της χρονοαμπερομετρίας μπορεί να προσδώσει ομογένεια και τάξη στην εμβολιασμένη επιφάνεια, ενώ σε άλλες περιοχές η μορφολογία προσομοιάζει ένα λεπτό πολυμερικό φιλμ. Σε αυξημένο δυναμικό, φαίνεται ότι η ίνα μπορεί να διατηρήσει μία διαμόρφωση επιδερμίδας εξ'αιτίας του σοκ της αντίδρασης κατά τη διάρκεια εφαρμογής υψηλής τάσης. Στην κυκλική βολταμετρία υπάρχει ένα στάδιο προετοιμασίας της δομής για να αντέξει μεγαλύτερα δυναμικά. Σε υψηλό εφαρμοζόμενο δυναμικό η ανάπτυξη του πολυμερούς είναι ανεξέλεγκτη, οδηγώντας σε μακριές και τυχαίες εμβολιασμένες δομές, κάτι το οποίο μειώνει τη συνεκτικότητα της διεπιφάνειας μεταξύ ίνας και μήτρας [81, 102-106].



Figure 101/ Εικόνα 101. Καμπύλες TGA δείγματος από κυκλική βολταμετρία

Όπως φαίνεται από την Εικόνα 101, πρέπει να σημειωθεί ότι για την κυκλική βολταμετρία από -3V σε 3V, η διάρκεια του ηλεκτροπολυμερισμού παίζει καθοριστικό ρόλο. Πιο συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται η διάρκεια, η αλλαγή μάζας αυξάνεται επίσης. Αυτό το φαινόμενο επιβεβαιώνεται από τις πιο πάνω καμπύλες και την αντίστοιχη αλλαγή στη μάζα. Μεγαλύτερη αλλαγή στη μάζα παρατηρήθηκε για 40, 50 και 60 min ηλεκτροπολυμερισμού, κάτι το οποίο αποδίδεται σε βελτιωμένη ενεργοποίηση της επιφάνειας της ίνας με αυξημένη δυνατότητα για εμβολιασμό από το μονομερές. Ταυτόχρονα, οι μικρές αποκλίσεις περίπου 3% στα 10, 20 και 30 min κατεργασίας οφείλονται κυρίως στο γεγονός ότι οι ήδη εμβολιασμένες δομές μέχρι τότε, έχουν την τάση να μεγαλώνουν. Τέλος, μετά από 40 min ηλεκτροπολυμερισμού μέχρι 60 min διάρκεια διαδικασίας, δημιουργείται ένα πλατώ (με μικρές αποκλίσεις) και 10% της ολικής ποσότητας CF χάνεται μέχρι τους 600 °C στην κατεργασία με τη μεγαλύτερη διάρκεια, εξ'αιτίας της αποσύνθεσης του εμβολιασμένου μονομερούς.



Figure 102/ Εικόνα 102. ΤGA καμπύλες δείγματος χρονοαμπερομετρίας

Αναφορικά με την Εικόνα 102 φαίνεται πως το δυναμικό στο οποίο πραγματοποιείται ηλεκτροχημική οξείδωση, όπως επίσης και η διάρκεια του πειράματος, έχουν επίδραση στις θερμικές ιδιότητες των ινών. Με αύξηση του χρόνου της ηλεκτροχημικής οξείδωσης, το ΜΑΑ εναποτίθεται επάνω στην επιφάνεια των ινών με μεγαλύτερη απόδοση. Επίσης, το ίδιο ισχύει σχετικά με το δυναμικό. Όσο πιο μεγάλο το δυναμικό στο οποίο λαμβάνει χώρα ο ηλεκτροπολυμερισμός, τόσο μεγαλύτερη η διαφορά της μάζας από τους 100 °C στους 650 °C. Παρόλο που η διαφορά της μάζας φαίνεται να αυξάνεται σε εκτεταμένο χρόνο κατεργασίας και σε υψηλότερο δυναμικό, είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι υπάρχει ένα άνω φράγμα, κατά πάσα πιθανότητα ενεργειακό, και η διαδικασία ηλεκτροπολυμερισμού προχωράει σταδιακά από 3% σε 6-8% [107-110].

5.2.3. Δομικός Χαρακτηρισμός - Υπέρυθρη Φασματοσκοπία



Figure 103/ Εικόνα 103. Το φασματόμετρο FT-IR Cary 630 και η πρέσσα Specac που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των pellets CF-KBr

Για κατάλληλο χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος KBr (παστίλιες βρωμιούχου Kaliou) και το κατάλληλο εξάρτημα FT-IR. Το φάσμα των ινών άνθρακα μετά την ηλεκτροχημική κατεργασία λήφθηκε και χαρακτηρίστηκε σε σύγκριση με την οξείδωση κυκλικής βολταμετρίας (CV) και την οξείδωση χρονοαμπερομετρίας (CA) πριν τον ηλεκτροπολυμερισμό (Εικόνα 104). Το φάσμα εστιάζεται στην περιοχή ενδιαφέροντος, δηλαδή στο εύρος των 1800-650 cm<sup>-1</sup> καθώς δεν υπάρχει κάποια πληροφορία σχετικά με την πρόοδο του ηλεκτροπολυμερισμού στο εύρος 4000-1800 cm<sup>-1</sup> [111, 112].



Figure 104/ Εικόνα 104. Συγκριτικό φάσμα FT-IR ηλεκτροχημικά κατεργασμένων ινών άνθρακα μετά από κατεργασία οζείδωσης με α)διαδικασία κυκλικού δυναμικού (επάνω), β)διαδικασία σταθερού δυναμικού (κάτω)

Και για τις δύο κατεργασίες (CV και CA), υπάρχουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά, τα οποία διαφοροποιούνται στην ένταση, ανεξάρτητα από το δυναμικό της οξείδωσης ή τη διάρκεια του ηλεκτροπολυμερισμού. Οι κύριες κορυφές συνοψίζονται στον Πίνακα 33 και χρησιμεύουν στην αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της κάθε ηλεκτροχημικής κατεργασίας.

Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Δεσμοί	CFs	CV CFs	CA CFs			
1725-1700	carboxylic groups and/or unsaturated carbonyl groups, C=O	-	+	+++			
1640-1625	C=C groups and conjugated C=C groups (or aromatics) - asymmetric vibration	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$			
1450	Tensile and stretching vibration - CH <sub>2</sub>	$\checkmark$	-				
1390-1380	vC-H bending, vCH <sub>2</sub> $$ wagging		$\checkmark$	$\checkmark$			
1260	vC-H wagging	$\checkmark$	$\checkmark$				
1175-1165	vC-O	$\checkmark$	+	++			
1120-1110	C-H in plane bending (p-substituted benzenes)	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$			
1115-1100	С-ОН	-	$\checkmark$				
878	KBr interaction	$\checkmark$	-	-			
790	=С-Н	-	-	$\checkmark$			
+ : Δείκτης Έντασης							
√ : Παρουσία							
- : Απουσία							

Table 33/ Пі́vaкаς 33. Ки́рієς корифές ото фа́бµа FT-IR [1], [2], [3], [4], [5], [6]

Η παρατήρηση των γραφημάτων αποδεικνύει ότι και στις δύο προσεγγίσεις (CV και CA) έχει πραγματοποιηθεί ηλεκτροπολυμερισμός, όπως επιβεβαιώνεται από τις νεοσχηματισμένες οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες του καρβονυλίου και των υδροξυλίων στα 1710 cm-1, δεσμός C-O στα 1175-1165 cm-1 και κάμψη δεσμού C-OH στα 1115-1110 cm-1. Το πιο ενδιαφέρον αποτέλεσμα είναι ότι στην περίπτωση της CA, αυτή η κατεργασία επικαλύπτει την αποτελεσματικότητα της συμβατικής μεθόδου CV, με την υπόθεση ότι η χρησιμοποίηση της μεθόδου των pellets KBr επιτρέπει ποσοτική σύγκριση των κορυφών. Αυτό μπορεί επιπλέον να υποστηριχθεί από το γεγονός ότι στην CA ο χρόνος παραμονής της ίνας είναι σημαντικά αυξημένος στις προκαλούμενες από το δυναμικό αντιδράσεις οξείδωσης. Επομένως, υπάρχει αυξημένη πιθανότητα να δημιουργηθούν περισσότερες περιοχές για εμβολιασμό μονομερούς.

Παρατηρώντας την Εικόνα 104α βλέπουμε πως με λιγότερα από 30 min ηλεκτροπολυμερισμού στη συμβατική ηλεκτροχημική κατεργασία ίνας, η τροποποίηση προχωρά σε μικρή απόδοση όπως αποδεικνύεται από την κορυφή καρβονυλίου στα 1720 cm<sup>-1</sup> και στα 1705 cm<sup>-1</sup>. Σ'αυτόν τον κυματαριθμό, η αλληλεπίδραση με τους αισθητήρες του IR είναι η μέγιστη σχετικά με την απόκριση άλλων οξυγονούχων ομάδων σε μικρότερους κυματαριθμούς, επειδή η ενέργεια είναι άμεσα συσχετισμένη με τον κυματαριθμό. Από την άλλη μεριά, συγκρίνοντας κατεργασίες μεγαλύτερης διάρκειας με την αντίστοιχη συμβατική κατεργασία για πλέγματα ινών άνθρακα (-0,5V έως 1,5V , 10 κύκλοι), οι κορυφές στα 1720 cm<sup>-1</sup> και στα 1705 cm<sup>-1</sup> είναι συγκρίσιμες, αλλά στα 1625 cm<sup>-1</sup> η κορυφή του sp<sup>2</sup> άνθρακα (C=C) είναι πολύ πιο έντονη ως ένδειξη ύπαρξης αυτού του δεσμού σε περίσσεια, κάτι που θα μπορούσε να αποδοθεί σε μικρότερη αλλοίωση της επιφάνειας και κατά συνέπεια σε μικρότερο βαθμό εμβολιασμού.

Στην περίπτωση της CA κατεργασίας στην Εικόνα 104β, χαμηλό ποσοστό τροποποίησης παρατηρείται για 10 min διάρκεια σε χαμηλό δυναμικό 1,5 V και 2,0 V λαμβάνοντας υπ'όψιν τις κορυφές στα 1720 cm<sup>-1</sup> και στα 1705 cm<sup>-1</sup>, στα 1115-1110 cm<sup>-1</sup> και την κάμψη C-OH στα 1115-1110 cm<sup>-1</sup>, ενώ η τροποποίηση ευνοείται από την αύξηση του χρόνου κατεργασίας. Ανάλογα, όταν αυξάνεται το δυναμικό στα 2,5 V για 10 min, είναι πιθανό να επιτευχθεί επαρκώς η τροποποίηση. Από την άλλη μεριά, περαιτέρω αύξηση του δυναμικού εμπόδισε σημαντικά την τροποποίηση, λόγω υποβάθμισης των χαρακτηριστικών επιφανείας, ενώ η κορυφή στα 1625 cm<sup>-1</sup> δείχνει το τμήμα των ινών άνθρακα που δεν αντέδρασε [113, 114].

#### 5.2.4. Δοκιμές εφελκυσμού (Tensile Tests)

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εφελκυσμού για τις ηλεκτροχημικά κατεργασμένες ίνες άνθρακα ώστε να προσδιοριστούν οι μηχανικές τους ιδιότητες και να διαπιστωθεί η επίδραση της κατεργασίας.



Figure 105/ Εικόνα 105. Διάγραμμα φορτίου-μετατόπισης για τις ηλεκτροχημικά κατεργασμένες ίνες άνθρακα



Figure 106/ Εικόνα 106. Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης των ηλεκτροχημικά κατεργασμένων ινών άνθρακα

Από την ανάλυση των δοκιμών εφελκυσμού προέκυψαν τα διαγράμματα τάσηςπαραμόρφωσης από τα οποία λαμβάνονται πληροφορίες για την μηχανική απόδοση των ηλεκτροχημικά κατεργασμένων ινών άνθρακα [115, 116]. Οι ιδιότητες εφελκυσμού εξήχθησαν από τις Εικόνες 105 και 106 και συνοψίζονται παρακάτω στον Πίνακα 34.

Sample ID	$\sigma_{max}$ (MPa)	E (GPa)	Strain (%)*	Improvement (%)
RESIN	73.2±4.1	1.89±0.07	4.59	-
RCFPT	213±6.0	6.04±0.21	3.63	-
CV310	275±4.3	5.60±0.28	5.17	29
CV320	302±8.7	4.93±0.30	8.83	42%
CV330	250±12.3	4.30±0.25	7.85	17%
CV340	280±5.6	5.23±0.28	5.44	31%
CV350	299±7.2	4.74±0.30	7.42	40%
CV360	213±3.1	5.13±0.21	8.19	0%
CV050	278±4.4	5.07±0.27	6.21	31%
CA151	271±5.9	5.64±0.27	5.35	27%
CA152	200±11.2	4.66±0.20	4.40	-6%
CA201	154±13.4	4.17±0.15	3.80	-28%
CA202	240±6.5	4.43±0.24	6.04	13%
CA251	160±12.0	5.20±0.16	3.28	-25%
CA301	174±14.6	4.56±0.17	3.80	-18%

Table 34/ Πίνακας 34. Μηχανικές ιδιότητες ηλεκτροχημικά κατεργασμένων ινών άνθρακα

\*Strain is presented as the average value

**RESIN**: Plain epoxy resin-based dogbone/ reference 1

**RCFPT**: Single unmodified CF epoxy based composite dogbone/ reference 2

CV3 -10/ -20/ -30/ -40/ -50/ -60: Epoxy based composite reinforced by single CF oxidised from - 3V to 3V (10 cycles) and electropolymerized for 10/20/30/40/50/60 minutes (conventional protocol for CFs).

**CV050**: Epoxy based composite reinforced by single CF oxidised from -0.5V to 1.5V (10 κύκλοι) and electropolymerized for 60 minutes (conventional protocol for CF Mats.

**CA15 -1/ -2**: Epoxy based composite reinforced by single CF oxidised at constant voltage of +1.5V for 10 minutes (CA151) and for 20 minutes (CA152) and electropolymerized for 60 minutes with the conventional protocol for CFs.

**CA20 -1/ -2**: Epoxy based composite reinforced by single CF oxidised at constant voltage of +2.0V for 10 minutes (CA151) and for 20 minutes (CA152) and electropolymerized for 60 minutes with the conventional protocol for CFs.

**CA251**: Epoxy based composite reinforced by single CF oxidised at constant voltage of +2.5V for 10 minutes and electropolymerized for 60 minutes with the conventional protocol for CFs.

**CA301**: Epoxy based composite reinforced by single CF oxidised at constant voltage of +3.0V for 10 minutes and electropolymerized for 60 minutes with the conventional protocol for CFs.

Η χρησιμοποίηση ενός προγράμματος κυκλικής βολταμετρίας προσδίδει καλύτερη τροποποίηση και βελτιωμένη συγκόλληση στη διεπιφάνεια ίνας άνθρακα και εποξειδικής ρητίνης. Παρόλα αυτά, φαίνεται εφικτό να επιτευχθεί βελτιωμένη συνεκτικότητα στη μήτρα με κατεργασία σε σταθερό δυναμικό 1,5V για 10 min ή 2,0V για 20 min. Σε δυναμικό μεγαλύτερο από 2V οι ιδιότητες εφελκυσμού μειώνονται σημαντικά, είναι χαμηλότερα από εκείνες του ενισχυμένου συνθέτου ρητίνης με ατροποποίητα μονοϊνίδια άνθρακα, εξαιτίας της υποβάθμισης της επιφάνειας [117]. Μπορεί να υποτεθεί ότι, αντίθετα με την κυκλική βολταμετρία, δεν είναι δυνατό να λάβουν χώρα αντιδράσεις αναγωγής, κάτι το οποίο μπορεί να επηρεάσει την ισορροπία, την απόδοση και τη δραστικότητα της αντίδρασης οξείδωσης και ηλεκτροπολυμερισμού.

Επίσης, έγινε προσπάθεια να καθοριστεί η διεπιφανειακή διατμητική αντοχή (IFSS) μέσω δοκιμών εφελκυσμού. Όμως, αυτό δεν ήταν δυνατό καθώς η ενισχυμένη ρητίνη αστόχησε χωρίς μετατόπιση της ίνας (Εικόνες 105 και 106) λόγω του υψηλού ρυθμού αύξησης φορτίου και ως συνέπεια το αντίστοιχο μήκος δεν μπορούσε να υπολογιστεί. Έτσι, δεν καθορίστηκε η IFSS μέσω δοκιμών. Παρόλα αυτά, το σύνθετο έχει μια ομοιόμορφη συμπεριφορά όταν εφαρμόζεται φορτίο (ομοιόμορφη αστοχία), κάτι το οποίο ευνοεί την διεπιφανειακή δύναμη [118]. Κλείνοντας, αυτές οι τιμές είναι πολύ υψηλότερες από τα προηγούμενα αποτελέσματα [119-121].



Figure 107/ Εικόνα 107. Σύνθετα ινών άνθρακα - εποζειδικής ρητίνης πριν και μετά τις δοκιμές εφελκυσμού

<u>Ίνα</u>	Επιμήκυνση (%)	<u>Δύναμη</u> <u>Εφελκυσμού</u> <u>(MPa)</u>	<u>Μέτρο</u> <u>Ελαστικότητας</u> <u>(GPa)</u>
HWKL	1.12	422	40
Lignin Alcell	1.00	388	40
Kayocarbon	1.00	250	27
Lignin Steam Explosion	1.63	660	40.7
HWL επεξεργασμένη με οξικό οξύ	1.03	155	15.2
SKL ακετυλιωμένη με οξικό ανυδρίτη	-	104	52
Lignin – PEO (97-3)	0.92	448	51
Lignin – PEO (95-5)	1.06	396	38
Lignin - PET (75-25)	0.77	511	56.3
Lignin - PP(75-25)	0.50	113	22.8
Pitch carbon fiber	-	780-980	39-49
PAN carbon fiber	-	2700-7100	290-590

Table 35/ Πίνακας 35. Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων με τη βιβλιογραφία

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [122-127] παρατηρούμε ότι οι περισσότερες ίνες εμφανίζουν επιμήκυνση που κυμαίνεται από 0.50% μέχρι 1.63%, ενώ στην παρούσα μελέτη, η επιμήκυνση των ινών άνθρακα κυμαίνεται από 4.50% μέχρι 7.50%. Συνεπώς, συμπεραίνεται πως ο πολυμερισμός του μεθακρυλικού οξέος επάνω στην επιφάνεια των ινών άνθρακα βοήθησε στην αύξηση της ικανότητας επιμήκυνσης/ελαστικότητας των ινών.

Παρά ταύτα, το PAN είναι πιο ελαστικό, λόγω του θερμοπλαστικού του χαρακτήρα, ο οποίος χάνεται κατά τη μετατροπή του, μέσω οξείδωσης και πυρόλυσης, σε ίνα άνθρακα, ενώ οι βασισμένες στο PAN ίνες άνθρακα, λόγω της ανόργανης φύσης τους και των πυκνών γραφιτικών τους επιπέδων, ομοιάζουν με υλικά που εμφανίζουν θερμοσκληρυνόμενο χαρακτήρα. Σε σύγκριση με την ίνα άνθρακα από πίσσα, οι αντίστοιχες από PAN παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιμήκυνση μέχρι τη θραύση τους, λόγω διαφοράς στη χημεία της πρόδρομης ένωσης, το οποίο κατ' επέκταση διαφοροποιεί και τη θερμική μετατροπή των ινών πίσσας σε ίνες άνθρακα. Αυτό το γεγονός είναι υπεύθυνο για τη διατήρηση της ελαστικότητας των προερχόμενων από PAN ινών άνθρακα. Ακόμα, παρατηρείται ότι η δύναμη εφελκυσμού είναι μεγαλύτερη από τις περισσότερες πολυμερικές ίνες (300 MPa), αλλά μικρότερη από εκείνη του εμπορικού πολυακρυλονιτριλίου και της πίσσας.

Τέλος, το μέτρο ελαστικότητας, το οποίο υπολογίζεται από την κλίση του διαγράμματος τάσης – παραμόρφωσης, και είναι 50 GPa, είναι μεγαλύτερο από τις περισσότερες ίνες, ακόμα και από την πίσσα, ενώ είναι μικρότερο μόνο από το εμπορικό PAN. Οι διαφορές αυτές οφείλονται στις διαφορετικές εμπορικές ίνες άνθρακα (ανάλογα την εταιρεία), καθώς επίσης και από το όργανο αλλά και τη μέθοδο μέτρησης των μηχανικών ιδιοτήτων [128]. Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα εφελκυσμού του προηγούμενου κεφαλαίου, τα σύνθετα εκείνα που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα εμφάνισαν επιμήκυνση 6-7%, δύναμη εφελκυσμού 40 MPa και μέτρο ελαστικότητας 7 GPa.

# 5.3. Συμπεράσματα

Το FTIR και οι δοκιμές εφελκυσμού επιβεβαιώνουν ότι υπάρχει μία πολύ λεπτή γραμμή ανάμεσα στον ηλεκτροχημικό εμβολιασμό και στην υπερτροποποίηση της επιφάνειας. Είναι σημαντικό να προσεγγίσουμε το βήμα της ενεργοποίησης της επιφάνειας με μία ήπια και ελεγχόμενη κατεργασία όπως η κυκλική βολταμετρία, ή χρησιμοποιώντας ένα σχετικά χαμηλό σταθερό δυναμικό, αρκετό για να πυροδοτήσει αντιδράσεις οξείδωσης. Ο χαρακτηρισμός έδειξε όχι μόνο αναποτελεσματικότητα της κατεργασίας, αλλά επίσης υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των ινών άνθρακα, έχοντας ως αποτέλεσμα χειρότερες ιδιότητες ακόμα και από το ατροποποίητο σύνθετο ινών άνθρακα.

Όπως υποστηρίζεται και περαιτέρω από τη διερεύνηση μέσω TGA και SEM, παρόλο που αυξάνοντας την ένταση της κατεργασίας προσαρμόζοντας το δυναμικό σε μεγαλύτερη τιμή και αυξάνοντας το χρόνο παραμονής στο ηλεκτρολυτικό λουτρό οδηγεί σε μεγαλύτερη απόδοση εμβολιασμού του ΜΑΑ, αυτό το φαινόμενο δεν έχει καμία σύνδεση με την βελτίωση της προσκόλλησης με την εποξειδική μήτρα. Μπορεί όμως να υποτεθεί ότι μία ομοιόμορφη κατανομή με ελεγχόμενο μήκος/μάκρος εμβολιασμού μέσα στο δίκτυο του ΜΑΑ θα ωφελήσει τη μηχανική ακεραιότητα του CFRP (πολυμερές ενισχυμένο με ίνες άνθρακα). Οι μηχανικές ιδιότητες υποβαθμίζονται σημαντικά σε μεγαλύτερα δυναμικά. Επίσης, αυτό υποστηρίζεται και από το FTIR στην περίπτωση πιο έντονων κατεργασιών, όπου υπάρχουν επιβεβαιωμένες κορυφές ανθράκων sp2 που δεν έχουν αντιδράσει, φαινόμενο το οποίο μετά και από ανάλυση SEM φαίνεται να έχει αρνητική επίδραση στη δομή της επιφάνειας. Συνεπώς, δεν επιτεύχθηκε χημική σύνδεση αλλά χτίστηκε ένα στρώμα ΜΑΑ με φυσική εναπόθεση. Επομένως, το αυξημένο ποσοστό εμβολιασμού του μονομερούς που υπολογίστηκε από το TGA είναι ρεαλιστικό. Γι'αυτό οι δοκιμές εφελκυσμού έδειξαν φτωχές μηγανικές επιδόσεις όσο οι μηγανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα υποβαθμίζονται μέσω της οξειδωτικής κατεργασίας, ενώ οι ηλεκτροπολυμερισμένες δομές «ολισθαίνουν» μέσα στη διεπιφάνεια χωρίς καθόλου τριβή.

Κλείνοντας, η βέλτιστη οξείδωση με κυκλική βολταμετρία με επακόλουθη κατεργασία ηλεκτροπολυμερισμού για μία ώρα είναι από -0,5V έως +1,5V, ενώ η προσπάθεια ρύθμισης της διαδικασίας της κυκλικής βολταμετρίας σε μία ανάλογη κατεργασία χρονοαμπερομετρίας έδωσε καλό αποτέλεσμα στα +2,0V για 20 min και ακόμα καλύτερο αποτέλεσμα στα +1,5V για 10 min [129-132].

# Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Περαιτέρω βελτίωση της διάταξης της ξηρής ινοποίησης και συνεχής παραγωγή ινών
- Αναζήτηση και διερεύνηση μεθόδων αξιοποίησης μεγαλύτερου ετήσιου ποσοστού λιγνίνης στη βιομηχανία, καθώς και σε παράπλευρες διεργασίες
- Αύξηση του ποσοστού της λιγνίνης στις παραγόμενες ίνες
- Χρησιμοποίηση άλλου τύπου λιγνίνης, με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και νέες προοπτικές καλύτερης συμπεριφοράς στις θερμικές διεργασίες (π.χ. εμπορική λιγνίνη – Vertoro). Έτσι ανοίγονται νέες δυνατότητες εισαγωγής της λιγνίνης σε περισσότερα προϊόντα και εφαρμογές αντικαθιστώντας άλλα υλικά, μη φιλικά στο περιβάλλον
- Αυτοματοποίηση της διαδικασίας παραγωγής ινών
- Βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των παραχθέντων ινών ώστε να μπορούν να σταθεροποιηθούν και να ανθρακοποιηθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες
- Έρευνα πρόσθετων που θα μπορούσαν να ενσωματωθούν ευκολότερα σε πολυμερικές ίνες και να βελτιώσουν τις ιδιότητές τους
- Διερεύνηση άλλων πολυμερών και τεχνικών που θα μπορούσαν να αυξήσουν τις μηχανικές ιδιότητες των εμπορικών ινών άνθρακα
- Μελέτη πιθανής ενσωμάτωσης άλλων «πράσινων» υλικών σε πολυμερικές ίνες
- Έλεγχος ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σύνθετα υλικά (π.χ. ρητίνες)
- Διερεύνηση εφαρμογών Εισαγωγή ινών σε σύνθετα

# Δημοσιεύσεις που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή

#### Σε διεθνή περιοδικά:

 "Combined effects of multi-walled carbon nanotubes and lignin on polymer fiber-reinforced epoxy composites",

**Panagiotis Goulis**, Ioannis A. Kartsonakis, Konstantinos Mpalias and Costas Charitidis, Materials Chemistry and Physics (2018) 218, 18-27.

- "Thermal treatment of melt spun fibers based on High Density PolyEthylene and Lignin",
   P. Goulis, G. Konstantopoulos, I.A. Kartsonakis, K. Mpalias, S. Anagnou, D. Dragatogiannis, C. Charitidis,
   C-Journal of Carbon Research, (2017) 3(4), 35.
- [3] "Synthesis and Processing of Melt Spun Materials from Esterified Lignin with Lactic Acid", Goulis P, Kartsonakis IA, Konstantopoulos G, Charitidis CA, Applied Sciences. 2019;9(24):5361 (doi: 10.3390/app9245361)
- [4] "Enhancement of mechanical integrity of advanced composites using PMAA-electropolymerised CF fabrics",
  Semitekolos, D., Goulis, P., Batsouli, D., Koumoulos, E. P., Zoumpoulakis, L., & Charitidis, C. A.,
  International Journal of Structural Integrity, (2019) 10(3) (doi:10.1108/ijsi-08-2018-0050)
- [5] "Electrochemical surface functionalization of carbon fibers for chemical affinity improvement with epoxy resins",
  P. Kainourgios, I.A. Kartsonakis, D.A. Dragatogiannis, E.P. Koumoulos, P. Goulis, C.A. Charitidis,
  Applied Surface Science (2017) 416, 593-604.

#### Σε διεθνή και πανελλήνια συνέδρια:

- [1] "Effect of Lignin and CNTs on the properties of melt-spun polymeric fibers",
  P. Goulis, I.A. Kartsonakis, K. Mpalias, C.A. Charitidis,
  ICEAF V, 5th International Conference on Engineering against Failure, 20-22 June 2018, Chios,
  Greece.
  MATEC Web of Conferences, 2018, 188, 01026.
- [2] "Functionalized Innovative Carbon Fibers Developed from Novel Precursors with Cost Efficiency and Tailored Properties",
  C.A. Charitidis, D.A. Dragatogiannis, P. Goulis, I.A. Kartsonakis, E. Koumoulos, S. Soulis, S. Anagnou, K. Mpalias,
  11th Panhellenic Scientific Chemical Engineering Congress, 25-27 May, 2017, Thessaloniki, Greece.
  Materials Today: Proceedings, 2018, 5 (14), 27662-27671.

# Βιβλιογραφία

- 1. Morris, E.A., et al., *Synthesis, spinning, and properties of very high molecular weight poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) for high performance precursors for carbon fiber.* Polymer, 2014. **55**(25): p. 6471-6482.
- 2. Meek, N., et al., *Synthesis and characterization of lignin carbon fiber and composites*. Composites Science and Technology, 2016. **137**: p. 60-68.
- 3. Bajwa, D.S., et al., *A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact.* Industrial Crops and Products, 2019. **139**: p. 111526.
- 4. Gupta, B., N. Revagade, and J. Hilborn, *Poly(lactic acid) fiber: An overview.* Progress in Polymer Science, 2007. **32**(4): p. 455-482.
- 5. Duval, A. and M. Lawoko, *A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials.* Reactive and Functional Polymers, 2014. **85**: p. 78-96.
- Spiridon, I., R.N. Darie, and H. Kangas, *Influence of fiber modifications on PLA/fiber composites. Behavior to accelerated weathering*. Composites Part B: Engineering, 2016.
   92: p. 19-27.
- 7. Zhang, S., et al., *Insight into the relationship between S-lignin and fiber quality based on multiple research methods.* Plant Physiology and Biochemistry, 2020. **147**: p. 251-261.
- 8. Frank, E., F. Hermanutz, and M.R. Buchmeiser, *Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties.* Macromolecular Materials and Engineering, 2012. **297**(6): p. 493-501.
- 9. Hunt, M.A., et al., *Patterned functional carbon fibers from polyethylene*. Adv Mater, 2012. **24**(18): p. 2386-9.
- 10. Kim, J.W. and J.S. Lee, *Preparation of carbon fibers from linear low density polyethylene*. Carbon, 2015. **94**: p. 524-530.
- 11. Guimarães, M.J.O.C., et al., *Reologia de polietileno de alta densidade tenacificado com polietileno elastomérico*. Polímeros, 2003. **13**(2): p. 135-140.
- 12. Sowa, M.G., et al., *FT-IR PAS depth profiling investigation of polyethylene surface sulfonation.* Journal of Molecular Structure, 1996. **379**(1-3): p. 77-85.
- 13. Wortberg, G., et al., *Polyethylene-Based Carbon Fibers by the Use of Sulphonation for Stabilization*. Fibers, 2015. **3**(3): p. 373-379.
- 14. Behr, M.J., et al., *Structure-property model for polyethylene-derived carbon fiber*. Carbon, 2016. **107**: p. 525-535.
- 15. Huang, X., *Fabrication and Properties of Carbon Fibers*. Materials, 2009. **2**(4): p. 2369-2403.
- 16. Baker, D.A. and T.G. Rials, *Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **130**(2): p. 713-728.
- 17. Moss, S. and H. Zweifel, *Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions*. Polymer Degradation and Stability, 1989. **25**(2-4): p. 217-245.
- 18. Zhang, D. and G.S. Bhat, *Carbon Fibers from Polyethylene-Based Precursors*. Materials and Manufacturing Processes, 1994. **9**(2): p. 221-235.
- 19. Zhang, X., Z. Yin, and J. Yin, *The phase inversion and morphology of nylon 1010/polypropylene blends*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **62**(6): p. 893-901.
- 20. Al Aiti, M., et al., On the morphology and structure formation of carbon fibers from polymer precursor systems. Progress in Materials Science, 2018. **98**: p. 477-551.
- 21. Cruz, S.A., et al., Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado. Polímeros, 2008. **18**(2): p. 144-151.

- 22. Li, C., et al., *Preparation of microporous carbon materials via in-depth sulfonation and stabilization of polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 2016. **134**: p. 272-283.
- 23. Parrondo, A., et al., *Additive interactions in the stabilization of film grade high-density polyethylene. Part I: Stabilization and influence of zinc stearate during melt processing.* Journal of Vinyl and Additive Technology, 2002. **8**(2): p. 75-89.
- 24. Anagnou, S.C., et al., *Influence of lignin modification on the mechanical properties of lignin/PEO blends*. International Journal of Structural Integrity, 2016. **7**(6): p. 762-772.
- 25. Bokobza, L., *Mechanical and Electrical Properties of Elastomer Nanocomposites Based* on Different Carbon Nanomaterials. C, 2017. **3**(2): p. 10.
- 26. Leitner, S., et al., Carbon Materials from Lignin and Sodium Lignosulfonate via Diisocyanate Cross-Linking and Subsequent Carbonization. C—Journal of Carbon Research, 2015. 1(1): p. 43-57.
- 27. Shi, H., Sulfonation mechanism of benzene with SO 3 in sulfuric acid or oleum or aprotic solvent: Obeying the transition state theory via a trimolecular electrophilic substitution clarified by density functional theory calculation. Computational and Theoretical Chemistry, 2017. **1112**: p. 111-122.
- 28. Barton, B.E., et al., *The chemical transformation of hydrocarbons to carbon using SO3 sources*. Carbon, 2015. **94**: p. 465-471.
- 29. Erbetta, C.D.A.C., et al., *Rheological and Thermal Behavior of High-Density Polyethylene* (*HDPE*) at Different Temperatures. Materials Sciences and Applications, 2014. **05**(13): p. 923-931.
- 30. Ragnar, M., et al., Pulp. 2000: p. 1-89.
- 31. Peijs, T., 1.5 High Performance Polyethylene Fibers. 2018: p. 86-126.
- 32. Wan, Y., et al., *Micro-CT analysis of internal geometry of chopped carbon fiber tapes reinforced thermoplastics*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016. **91**: p. 211-221.
- 33. Ferguson, J.C., et al., *Modeling the oxidation of low-density carbon fiber material based on micro-tomography*. Carbon, 2016. **96**: p. 57-65.
- Liu, J., et al., Study on 3D spatial distribution of steel fibers in fiber reinforced cementitious composites through micro-CT technique. Construction and Building Materials, 2013. 48: p. 656-661.
- 35. Sencu, R.M., et al., *Generation of micro-scale finite element models from synchrotron X-ray CT images for multidirectional carbon fibre reinforced composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016. **91**: p. 85-95.
- 36. Cosmi, F. and A. Bernasconi, *Micro-CT investigation on fatigue damage evolution in short fibre reinforced polymers*. Composites Science and Technology, 2013. **79**: p. 70-76.
- Ning, Z., et al., *Micro-modeling of thermal properties in carbon fibers reinforced polymer composites with fiber breaks or delamination*. Composites Part B: Engineering, 2017. 114: p. 247-255.
- 38. Holmes, M., *Lowering the cost of carbon fiber*. Reinforced Plastics, 2017. **61**(5): p. 279-283.
- Zhu, R., et al., Fabrication and characterization of Nylon 6/cellulose nanofibrils melt-spun nanocomposite filaments. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017.
   97: p. 111-119.

- 40. An, T., et al., *Mechanical and optical properties of electrospun nylon-6,6 nanofiber reinforced cyclic butylene terephthalate composites.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017.
- 41. McHenry, E. and Z.H. Stachurski, *Composite materials based on wood and nylon fibre*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003. **34**(2): p. 171-181.
- 42. Kun, D. and B. Pukánszky, *Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications.* European Polymer Journal, 2017.
- 43. Chen, P.-Y., et al., *Preparation, characterization and crystallization kinetics of Kenaf fiber/multi-walled carbon nanotube/polylactic acid (PLA) green composites.* Materials Chemistry and Physics, 2017. **196**: p. 249-255.
- 44. Wollan, E., *Glass & carbon fiber reinforcement combine in hybrid long fiber thermoplastic composites to bridge price & performance gap.* Reinforced Plastics, 2017. **61**(1): p. 55-57.
- 45. Ho, M.-p., et al., *Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites*. Composites Part B: Engineering, 2012. **43**(8): p. 3549-3562.
- 46. Elkhaoulani, A., et al., *Mechanical and thermal properties of polymer composite based on natural fibers: Moroccan hemp fibers/polypropylene*. Materials & Design, 2013. **49**: p. 203-208.
- 47. Bose, S., R.A. Khare, and P. Moldenaers, *Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review.* Polymer, 2010. **51**(5): p. 975-993.
- 48. Sandler, J.K.W., et al., *A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres.* Polymer, 2004. **45**(6): p. 2001-2015.
- 49. Xu, X., et al., *Lignin-based carbon fibers: Carbon nanotube decoration and superior thermal stability*. Carbon, 2014. **80**: p. 91-102.
- 50. Al-Saleh, M.H., *Electrically conductive carbon nanotube/polypropylene nanocomposite with improved mechanical properties.* Materials & Design, 2015. **85**: p. 76-81.
- 51. Jin, J., et al., *Lignin-based electrospun carbon nanofibrous webs as free-standing and binder-free electrodes for sodium ion batteries.* Journal of Power Sources, 2014. **272**: p. 800-807.
- 52. Hufenus, R., et al., *Melt-spun polymer fibers with liquid core exhibit enhanced mechanical damping*. Materials & Design, 2016. **110**: p. 685-692.
- 53. Chien, A.-T., et al., *Functional polymer–polymer/carbon nanotube bi-component fibers*. Polymer, 2013. **54**(22): p. 6210-6217.
- 54. Feng, L., et al., *Optimizing matrix and fiber/matrix interface to achieve combination of strength, ductility and toughness in carbon nanotube-reinforced carbon/carbon composites.* Materials & Design, 2017. **113**: p. 9-16.
- 55. Mehdikhani, M., et al., Strain mapping at the micro-scale in hierarchical polymer composites with aligned carbon nanotube grafted fibers. Composites Science and Technology, 2016. **137**: p. 24-34.
- 56. Pérez-Fonseca, A.A., et al., *Effect of hybridization on the physical and mechanical properties of high density polyethylene–(pine/agave) composites.* Materials & Design, 2014. **64**: p. 35-43.
- 57. Părpăriță, E., et al., Structure-morphology-mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. Materials & Design (1980-2015), 2014. 56: p. 763-772.

- 58. Meredith, J., et al., *A performance versus cost analysis of prepreg carbon fibre epoxy energy absorption structures.* Composite Structures, 2015. **124**: p. 206-213.
- 59. Espinoza-Acosta, J.L., et al., *Lignin in storage and renewable energy applications: A review.* Journal of Energy Chemistry, 2018.
- 60. Graichen, F.H.M., et al., *Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources.* Industrial Crops and Products, 2017. **106**: p. 74-85.
- 61. Alam, M.N. and L.P. Christopher, A novel, cost-effective and eco-friendly method for preparation of textile fibers from cellulosic pulps. Carbohydr Polym, 2017. **173**: p. 253-258.
- 62. Ibraim, E., et al., *Energy efficiency of fibre reinforced soil formation at small element scale: Laboratory and numerical investigation.* Geotextiles and Geomembranes, 2018. **46**(4): p. 497-510.
- 63. Mainka, H., et al., *Lignin an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber*. Journal of Materials Research and Technology, 2015. **4**(3): p. 283-296.
- 64. Akhshik, M., et al., *Life cycle assessment and cost analysis of hybrid fiber-reinforced engine beauty cover in comparison with glass fiber-reinforced counterpart*. Environmental Impact Assessment Review, 2017. **65**: p. 111-117.
- 65. Trompeta, A.-F.A., et al., *Advanced characterization of by-product carbon film obtained by thermal chemical vapor deposition during CNT manufacturing*. Manufacturing Review, 2017. **4**: p. 7.
- 66. Naseem, A., et al., *Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review.* Int J Biol Macromol, 2016. **93**(Pt A): p. 296-313.
- 67. Gordobil, O., et al., *Physicochemical properties of PLA lignin blends*. Polymer Degradation and Stability, 2014. **108**: p. 330-338.
- 68. Dehne, L., et al., *Influence of lignin source and esterification on properties of ligninpolyethylene blends.* Industrial Crops and Products, 2016. **86**: p. 320-328.
- 69. Schawe, J.E.K., *Remarks regarding the determination of the initial crystallinity by temperature modulated DSC*. Thermochimica Acta, 2017. **657**: p. 151-155.
- 70. Tripathi, A.K., J.G. Tsavalas, and D.C. Sundberg, *Quantitative measurements of the extent of phase separation during and after polymerization in polymer composites using DSC.* Thermochimica Acta, 2013. **568**: p. 20-30.
- 71. Ouyang, Q., et al., Simultaneous DSC/TG analysis on the thermal behavior of PAN polymers prepared by aqueous free-radical polymerization. Polymer Degradation and Stability, 2016. **130**: p. 320-327.
- 72. Grochowicz, M. and A. Kierys, *TG/DSC/FTIR studies on the oxidative decomposition of polymer-silica composites loaded with sodium ibuprofen.* Polymer Degradation and Stability, 2017. **138**: p. 151-160.
- 73. Toda, A. and M. Konishi, *An evaluation of thermal lags of fast-scan microchip DSC with polymer film samples.* Thermochimica Acta, 2014. **589**: p. 262-269.
- 74. Ravindar Reddy, M., et al., X-RD, SEM, FT-IR, DSC Studies of Polymer Blend Films of PMMA and PEO. Materials Today: Proceedings, 2016. **3**(10): p. 3713-3718.
- 75. Jin, W., et al., *Evaluation of the co-pyrolysis of lignin with plastic polymers by TG-FTIR and Py-GC/MS.* Polymer Degradation and Stability, 2016. **133**: p. 65-74.
- 76. Zhao, J., et al., *Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS.* Polymer Degradation and Stability, 2014. **108**: p. 133-138.

- 77. Tucureanu, V., A. Matei, and A.M. Avram, *FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study*. Crit Rev Anal Chem, 2016. **46**(6): p. 502-20.
- 78. Li, Y., et al., *Catalytic depolymerization of organosolv sugarcane bagasse lignin in cooperative ionic liquid pairs*. Catalysis Today, 2017. **298**: p. 168-174.
- 79. Hamad, S.F., et al., *Low-Voltage SEM of Natural Plant Fibers: Microstructure Properties* (*Surface and Cross-Section*) and their Link to the Tensile Properties. Procedia Engineering, 2017. **200**: p. 295-302.
- 80. Stachewicz, U., et al., *Pore shape and size dependence on cell growth into electrospun fiber scaffolds for tissue engineering: 2D and 3D analyses using SEM and FIB-SEM tomography.* Materials Science and Engineering: C, 2017.
- 81. Kainourgios, P., et al., *Electrochemical surface functionalization of carbon fibers for chemical affinity improvement with epoxy resins*. Applied Surface Science, 2017. **416**: p. 593-604.
- 82. Abrishambaf, A., M. Pimentel, and S. Nunes, *Influence of fibre orientation on the tensile behaviour of ultra-high performance fibre reinforced cementitious composites.* Cement and Concrete Research, 2017. **97**: p. 28-40.
- 83. Jang, S.Y., et al., *Evaluating the stabilization of isotropic pitch fibers for optimal tensile properties of carbon fibers*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017. **45**: p. 316-322.
- 84. Torres, J.P., et al., *Statistical data for the tensile properties of natural fibre composites.* Data Brief, 2017. **12**: p. 222-226.
- 85. Zhong, Y. and W. Bian, *Analysis of the tensile moduli affected by microstructures among seven types of carbon fibers.* Composites Part B: Engineering, 2017. **110**: p. 178-184.
- 86. Bie, B.X., et al., *Orientation-dependent tensile deformation and damage of a T700 carbon fiber/epoxy composite: A synchrotron-based study.* Carbon, 2017. **121**: p. 127-133.
- 87. Borodulina, S., H.R. Motamedian, and A. Kulachenko, *Effect of fiber and bond strength variations on the tensile stiffness and strength of fiber networks*. International Journal of Solids and Structures, 2016.
- 88. Wang, S., et al., *Reinforcement of lignin-based carbon fibers with functionalized carbon nanotubes*. Composites Science and Technology, 2016. **128**: p. 116-122.
- 89. Pang, B., et al., *Structure-property relationships for technical lignins for the production of lignin-phenol-formaldehyde resins*. Industrial Crops and Products, 2017. **108**: p. 316-326.
- 90. Luo, H. and M.M. Abu-Omar, *Chemicals From Lignin*. 2017: p. 573-585.
- 91. Norgren, M. and H. Edlund, *Lignin: Recent advances and emerging applications*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2014. **19**(5): p. 409-416.
- 92. Eskandari, S., et al., Intralaminar damage in polymer composites in the presence of finite fiber rotation: Part II Numerical analysis and validation. Composite Structures, 2016. 151: p. 127-141.
- 93. Chen, D., J. Li, and J. Ren, *Influence of fiber surface-treatment on interfacial property of* poly(*l-lactic acid*)/ramie fabric biocomposites under UV-irradiation hydrothermal aging. Materials Chemistry and Physics, 2011. **126**(3): p. 524-531.
- 94. Yan, X. and S. Cao, *Structure and interfacial shear strength of polypropylene-glass fiber/carbon fiber hybrid composites fabricated by direct fiber feeding injection molding.* Composite Structures, 2018. **185**: p. 362-372.

- 95. Xu, Y.-l., et al., *Mechanical and thermal properties of a room temperature curing epoxy resin and related hemp fibers reinforced composites using a novel in-situ generated curing agent*. Materials Chemistry and Physics, 2018. **203**: p. 293-301.
- 96. Zegaoui, A., et al., *Influence of fiber volume fractions on the performances of alkali modified hemp fibers reinforced cyanate ester/benzoxazine blend composites.* Materials Chemistry and Physics, 2018. **213**: p. 146-156.
- 97. Arbab, S. and A. Zeinolebadi, A procedure for precise determination of thermal stabilization reactions in carbon fiber precursors. Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**(12): p. 2537-2545.
- 98. Hameed, N., et al., Structural transformation of polyacrylonitrile fibers during stabilization and low temperature carbonization. Polymer Degradation and Stability, 2016.
  128: p. 39-45.
- 99. De Oliveira Junior, M.S., et al., *Applicability of FT-IR Techniques and Goniometry on Characterization of Carbon Fiber Surfaces.* Journal of Aerospace Technology and Management, 2016. **8**(1): p. 26-32.
- 100. Rahaman, M.S.A., A.F. Ismail, and A. Mustafa, *A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(8): p. 1421-1432.
- 101. Long, D.A., Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and chartsGeorge Socrates John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, Third Edition, 2001. Price £135. Journal of Raman Spectroscopy, 2004. **35**(10): p. 905-905.
- 102. Georgiou, P., J. Walton, and J. Simitzis, *Surface modification of pyrolyzed carbon fibres* by cyclic voltammetry and their characterization with XPS and dye adsorption. Electrochimica Acta, 2010. **55**(3): p. 1207-1216.
- 103. González, M.G., J.C. Cabanelas, and J. Baselga, *Applications of FTIR on Epoxy Resins -Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake.* 2012.
- 104. Qian, X., et al., *Effect of fiber microstructure studied by Raman spectroscopy upon the mechanical properties of carbon fibers.* Journal of Raman Spectroscopy, 2019. **50**(5): p. 665-673.
- 105. Washer, G. and F. Blum, *Raman Spectroscopy for the Nondestructive Testing of Carbon Fiber*. Research Letters in Materials Science, 2008. **2008**: p. 1-3.
- 106. Ren, G.-z., et al., *Microstructural heterogeneity on the cylindrical surface of carbon fibers analyzed by Raman spectroscopy*. New Carbon Materials, 2015. **30**(5): p. 476-480.
- 107. Wu, S., et al., *Surface structures of PAN-based carbon fibers and their influences on the interface formation and mechanical properties of carbon-carbon composites.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016. **90**: p. 480-488.
- 108. Musiol, P., et al., *Comparative study of the structure and microstructure of PAN-based nano- and micro-carbon fibers*. Ceramics International, 2016. **42**(10): p. 11603-11610.
- 109. Zhao, M., et al., Interfacially reinforced carbon fiber/epoxy composites by grafting melamine onto carbon fibers in supercritical methanol. RSC Advances, 2016. 6(35): p. 29654-29662.
- 110. Mao, L., et al., *Amino-functionalization of carbon fibers through electron-beam irradiation technique*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(10): p. n/a-n/a.
- 111. Yokozeki, T., et al., *Fabrication of CNT-dispersed CFRP using length-controlled CNTs: Measurement of CNT length and characterization of mechanical properties.* Tsinghua Science and Technology, 2009. **14**(S2): p. 100-104.

- 112. Khan, S., H. Singh Bedi, and P.K. Agnihotri, *Augmenting mode-II fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites through carbon nanotube grafting*. Engineering Fracture Mechanics, 2018. **204**: p. 211-220.
- 113. Kwon, D.-J., et al., *Damage sensing, mechanical and interfacial properties of resins suitable for new CFRP rope for elevator applications.* Composites Part B: Engineering, 2019. **157**: p. 259-265.
- 114. Glaskova-Kuzmina, T., et al., *Effect of filler on the creep characteristics of epoxy and epoxy-based CFRPs containing multi-walled carbon nanotubes.* Composites Science and Technology, 2014. **100**: p. 198-203.
- 115. Sun, J., et al., *Tensile failure of fibre-metal-laminates made of titanium and carbon-fibre/epoxy laminates.* Materials & Design, 2019. **183**: p. 108139.
- 116. Hawal, T.T., et al., *Synergetic effect of rubber on the tensile and flexural properties of graphene based epoxy-carbon fiber hybrid nanocomposite.* Materials Today: Proceedings, 2020. **27**: p. 515-518.
- 117. Yang, G., et al., *The influence of surface treatment on the tensile properties of carbon fiberreinforced epoxy composites-bonded joints*. Composites Part B: Engineering, 2019. 160: p. 446-456.
- 118. Adak, N.C., et al., *Direct observation of micro delamination in graphene oxide incorporated carbon fiber/epoxy composite via in-situ tensile test.* Composites Science and Technology, 2019. **177**: p. 57-65.
- 119. Zhou, G., et al., Self-assembled complexes of graphene oxide and oxidized vapor-grown carbon fibers for simultaneously enhancing the strength and toughness of epoxy and multi-scale carbon fiber/epoxy composites. Carbon, 2018. **137**: p. 6-18.
- 120. Montazeri, A., et al., *Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites.* Materials & Design, 2010. **31**(9): p. 4202-4208.
- 121. Komarov, F.F., et al., A Composite Based On Epoxy Polymer and Carbon Nanotubes: Structure, Optical Properties and Interaction with Microwave Radiation. Advanced Materials & Technologies, 2017(2): p. 019-025.
- 122. Sudo, K., et al., *A new modification method of exploded lignin for the preparation of a carbon fiber precursor.* Journal of Applied Polymer Science, 1993. **48**(8): p. 1485-1491.
- 123. Uraki, Y., et al., *Activated carbon sheet prepared from softwood acetic acid lignin.* Journal of Wood Science, 2000. **46**(1): p. 52-58.
- 124. Zhang, M. and A.A. Ogale, *Carbon fibers from dry-spinning of acetylated softwood kraft lignin*. Carbon, 2014. **69**: p. 626-629.
- 125. Kun, D. and B. Pukánszky, *Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications.* European Polymer Journal, 2017. **93**: p. 618-641.
- 126. Kubo, S. and J.F. Kadla, *Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: Effect of lignin structure on miscibility and hydrogen bonding.* Journal of Applied Polymer Science, 2005. **98**(3): p. 1437-1444.
- 127. Kadla, J.F., et al., *Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications*. Carbon, 2002. **40**(15): p. 2913-2920.
- 128. Soulis, S., et al., Impact of Alternative Stabilization Strategies for the Production of PAN-Based Carbon Fibers with High Performance. Fibers, 2020. **8**(6): p. 33.
- 129. Quan, D., J.L. Urdániz, and A. Ivanković, *Enhancing mode-I and mode-II fracture toughness of epoxy and carbon fibre reinforced epoxy composites using multi-walled carbon nanotubes*. Materials & Design, 2018. **143**: p. 81-92.

- Zhou, Y., et al., *Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy*. Materials Science and Engineering: A, 2007. 452-453: p. 657-664.
- Hossain, M.K., et al., Enhanced mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites by incorporating XD-grade carbon nanotube. Journal of Composite Materials, 2014.
   49(18): p. 2251-2263.
- 132. Stock, S.R., *Recent advances in X-ray microtomography applied to materials*. International Materials Reviews, 2013. **53**(3): p. 129-181.