



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

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΒΟΥΛΚΑΝΙΣΜΟΥ
ΤΡΙΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ-
ΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ-ΔΙΕΝΙΟΥ (EPDM)
ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ
ΣΑΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΤΟΥ ΜΕ
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΕΤΙΚΗ Ν. ΙΩΑΝΝΗ

Πτυχιούχου Τμήματος Επιστήμης των Υλικών
Πανεπιστημίου Πατρών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Π. ΤΑΡΑΝΤΙΑΗ

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2021



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

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΒΟΥΛΚΑΝΙΣΜΟΥ
ΤΡΙΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ-
ΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ-ΔΙΕΝΙΟΥ (EPDM)
ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ
ΣΑΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΤΟΥ ΜΕ
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΕΤΙΚΗ Ν. ΙΩΑΝΝΗ

Πτυχιούχου Τμήματος Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστημίου Πατρών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κόλλια Κωνσταντίνα, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Κυρίτσης Απόστολος, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ταραντίλη Πετρούλα, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (επιβλ.)

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2021

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Ολοκληρώνοντας τη μεταπτυχιακή μου εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Πετρούλα Ταραντίλη για τη σαφή και συνεχή καθοδήγησή της, τις υποδείξεις, την παροχή των επιστημονικών της γνώσεων και την εμπιστοσύνη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον *Phd(c)* Παναγιώτη Κετίκη για τη συμβολή του στην κατάστροψη της πειραματικής διαδικασίας και στην εκπόνηση των πειραμάτων.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων DSC και TGA, την τεχνική και τεχνολογική του υποστήριξη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Δημήτριο Κορρέ.

Για τις μετρήσεις μέτρου αντίστασης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ερευνητή Α', Δρ. Χρήστο Τράπαλη από το Εργαστήριο Νανοσυνθέτων και Νανολειτουργικών Υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων DRS θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αν. Καθηγητή Απ. Κυρίτση και τον Δρ. Παναγιώτη Κλώνο του τομέα Φυσικής στη σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Ε.Μ.Π.

Για τα πειράματα RAMAN θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια ΕΜΠ Ευαγγελία Παυλάτου και την *PhD(c)* Μαριάννα Γάτου από τον τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα μέλη του εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών Αγγελική, Κωνσταντίνα, Χριστίνα, Χρήστο, Θάνο.

Ολοκληρώνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, για την υποστήριξη και την αμέριστη συμπαράσταση τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	8
Abstract.....	12
1 Ελαστομερή EPDM.....	15
1.1 Εισαγωγή.....	15
1.1.1 Είδη διενίου στο EPDM	16
1.1.2 Ιδιότητες EPDM	17
1.1.3 Ιστορική αναδρομή.....	18
1.2 Σύνθεση EPDM.....	19
1.3 Βουλκανισμός EPDM	20
1.3.1 Η επίδραση της πυκνότητας σταυροδεσμών και της δομής τους στις ιδιότητες βουλκανισμένου ελαστομερούς.....	22
1.3.2 Βουλκανισμός με χρήση θείου	22
1.3.3 Βουλκανισμός με χρήση υπεροξειδίων	24
1.3.3.1 Κριτήρια επιλογής υπεροξειδίου.....	27
1.3.3.2 Μηχανισμός βουλκανισμού του EPDM με υπεροξείδια.....	27
1.3.4 Συνεργητικά πρόσθετα	30
2 Σύνθετα EPDM με νανοσωλήνες άνθρακα	33
2.1 Εισαγωγή.....	33
2.2 Μέσα ενίσχυσης γραφιτικής προέλευσης	34
2.3 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα	35
2.4 Δομή και ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα.....	36
2.4.1.1 Ηλεκτρονικές/ηλεκτρικές ιδιότητες	36
2.4.1.2 Μηχανικές ιδιότητες.....	37
2.4.1.3 Θερμικές ιδιότητες	38
2.5 Μορφοποίηση του EPDM και παραγωγή συνθέτων του με CNTs.....	38
2.6 Εφαρμογές του EPDM και των συνθέτων CNTs/EPDM.....	39
2.6.1 Εφαρμογές αισθητήρων.....	39
2.6.2 Ασπίδες προστασίας από την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων	40
2.6.3 Μονωτικά υλικά συμπαγών πυραυλικών κινητήρων	40
2.6.4 Άλλες εφαρμογές.....	41
3 Πειραματική διαδικασία.....	43
3.1 Πρώτες ύλες	43
3.1.1 Τριπολυμερές αιθυλενίου-προπυλενίου-διενίου (EPDM).....	43

3.1.2	Συνεργηστικό πρόσθετο: κυανουρικό τριαλλύλιο (TAC).....	43
3.1.3	Υπεροξειδίο: δικουμυλ-υπεροξειδίο (DCP).....	44
3.1.4	Αντιοξειδωτικό	44
3.1.5	Πολυφλουκοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs).....	44
3.1.6	Διαλύτης για διόγκωση: Βενζόλιο.....	44
3.2	Παρασκευή δοκιμίων	45
3.3	Εξοπλισμός και μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	46
3.3.1	Φασματοσκοπία Raman	46
3.3.2	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (ThermoGravimetric Analysis – TGA)....	48
3.3.3	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC)	48
3.3.4	Δοκιμή σε εφελκυσμό.....	50
3.3.5	Μελέτη πυκνότητας πλέγματος με διόγκωση σε βενζόλιο	51
3.3.6	Φασματοσκοπία διηλεκτρικής χαλάρωσης (Dielectric Relaxation Spectroscopy – DRS)	52
4	Μελέτη του συστήματος βουλκανισμού EPDM.....	54
4.1.1	Η επίδραση του DCP με ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC	54
4.1.1.1	Επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση βουλκανισμού για διαφορετικές συγκεντρώσεις DCP	54
4.1.1.2	Επίδραση της περιεκτικότητας του DCP στην αντίδραση βουλκανισμού.....	57
4.1.1.3	Κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού του συστήματος του EPDM μέσω ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων.....	61
4.1.2	Η επίδραση του DCP με μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC.....	64
4.1.2.1	Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην αντίδραση βουλκανισμού για διαφορετικές συγκεντρώσεις DCP	64
4.1.2.2	Επίδραση της περιεκτικότητας του DCP στην αντίδραση βουλκανισμού.....	67
4.1.2.3	Κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού του συστήματος EPDM μέσω μη ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων.....	71
4.2	Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του συνεργηστικού προσθέτου (TAC) στην αντίδραση βουλκανισμού του EPDM.....	73
4.2.1	Η επίδραση του TAC με ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC.....	73
4.2.1.1	Επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση βουλκανισμού για διαφορετικές συγκεντρώσεις κυανουρικού τριαλλυλίου (TAC).....	73
4.2.1.2	Επίδραση της περιεκτικότητας του TAC στην αντίδραση βουλκανισμού.....	76
4.2.1.3	Κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού του συστήματος EPDM μέσω ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων (για TAC)	80

4.2.2	Η επίδραση του TAC με μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC.....	82
4.2.2.1	Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην αντίδραση βουλκανισμού για διαφορετικές συγκεντρώσεις TAC	82
4.2.2.2	Επίδραση της περιεκτικότητας του TAC στην αντίδραση βουλκανισμού.....	83
4.2.2.3	Κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού του συστήματος EPDM μέσω μη ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων (για TAC).....	88
5	Μελέτη βουλκανισμού συστήματος συνθέτων νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs)/EPDM	89
5.1	Ισοθερμοκρασιακή μελέτη του βουλκανισμού συνθέτων MWCNTs/EPDM .	90
5.1.1	Επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση βουλκανισμού.....	90
5.1.2	Επίδραση της περιεκτικότητας του μέσου ενίσχυσης (MWCNTs) στην αντίδραση βουλκανισμού.....	93
5.1.3	Κινητική μελέτη της ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης βουλκανισμού συνθέτων EPDM/MWCNTs	98
5.2	Μελέτη βουλκανισμού συνθέτων EPDM/MWCNTs με μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC	100
5.2.1	Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην αντίδραση βουλκανισμού.....	100
5.2.2	Επίδραση της περιεκτικότητας του μέσου ενίσχυσης (MWCNTs) στην αντίδραση βουλκανισμού.....	102
5.2.3	Κινητική μελέτη αντίδρασης βουλκανισμού συνθέτων EPDM/MWCNTs μέσω μη ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων	107
6	Χαρακτηρισμός δομής και θερμομηχανικών ιδιοτήτων συνθέτων MWCNTs/EPDM.....	108
6.1.1	RAMAN	108
6.1.2	DSC	110
6.1.3	TGA.....	112
6.1.4	Δοκιμή εφελκυσμού	114
6.1.5	Διόγκωση με βενζόλιο	116
6.1.6	DRS	119
7	Συμπεράσματα – Μελλοντική εργασία	123
	Βιβλιογραφικές Πηγές.....	126
	Δημοσιεύματα που προέκυψαν από την παρούσα διπλωματική εργασία	128

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες του EPDM για βουλκανισμό με θείο και με υπεροξειδία.....	21
Πίνακας 1.2: Επισκόπηση συστημάτων βουλκανισμού θείου και υπεροξειδίων που εφαρμόζονται σε διαφορετικούς τύπους ελαστομερών.....	21
Πίνακας 3.1: Επισκόπηση ιδιοτήτων του EPDM Dutral TER 4049	43
Πίνακας 4.1 : Τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_f) του EPDM σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες και τρεις περιεκτικότητες DCP.....	60
Πίνακας 4.2: Ο χρόνος στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_{max}) της αντίδρασης βουλκανισμού EPDM σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες και τρεις περιεκτικότητες DCP.....	61
Πίνακας 4.3 : Τιμές ενθαλπίας της αντίδρασης βουλκανισμού EPDM σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες και τρεις περιεκτικότητες DCP.	61
Πίνακας 4.4: Οι εξισώσεις ευθειών και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 των καμπυλών Arrhenius $\ln K-1/T$ των εξεταζόμενων συστημάτων EPDM, για διαφορετικές ποσότητες DCP	63
Πίνακας 4.5: Παράμετροι κινητικής και τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, για διαφορετικές περιεκτικότητες σε υπεροξείδιο κατά το βουλκανισμό του EPDM.....	64
Πίνακας 4.6: Τιμές ενθαλπίας βουλκανισμού για τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης σε τρία συστήματα EPDM με διαφορετική ποσότητα DCP.	69
Πίνακας 4.7: Τιμές θερμοκρασίας στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης για τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης σε τρία συστήματα EPDM με διαφορετική ποσότητα DCP.	69
Πίνακας 4.8: Τιμές χρόνου στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης για τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης σε τρία συστήματα EPDM με διαφορετική ποσότητα DCP.	70
Πίνακας 4.9: Τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού για τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης σε τρία συστήματα EPDM με διαφορετική ποσότητα DCP.	70
Πίνακας 4.10: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης συνταγών EPDM, μέσω των εξισώσεων Kissinger και Ozawa.....	72
Πίνακας 4.11 : Τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_f) του EPDM στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες και περιεκτικότητες TAC.....	79
Πίνακας 4.12: Ο χρόνος στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_{max}) του EPDM σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες και τρεις περιεκτικότητες TAC.....	79
Πίνακας 4.13 : Τιμές ενθαλπίας της αντίδρασης βουλκανισμού του EPDM, για τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες και περιεκτικότητες TAC.	80
Πίνακας 4.14: Οι εξισώσεις ευθειών και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 των καμπυλών Arrhenius $\ln K-1/T$ των εξεταζόμενων συστημάτων EPDM, για διαφορετικές ποσότητες TAC	81
Πίνακας 4.15: Παράμετροι κινητικής και τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, συνταγών EPDM.....	81
Πίνακας 4.16: Τιμές ενθαλπίας βουλκανισμού για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, στα εξεταζόμενα συστήματα βουλκανισμού του EPDM με διαφορετική περιεκτικότητα σε TAC.	86
Πίνακας 4.17: Τιμές θερμοκρασίας στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στα εξεταζόμενα συστήματα του EPDM με διαφορετική περιεκτικότητα σε TAC.....	86

Πίνακας 4.18: Τιμές χρόνου στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης για τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης σε τρία συστήματα EPDM με διαφορετική ποσότητα DCP.	87
Πίνακας 4.19: Τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης για τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης σε τρία συστήματα EPDM με διαφορετική ποσότητα DCP.	87
Πίνακας 4.20: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης συνταγών EPDM, μέσω των εξισώσεων Kissinger και Ozawa.	88
Πίνακας 5.1: Τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_f) του συστήματος EPDM/MWCNTs σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικές περιεκτικότητες MWCNTs.	96
Πίνακας 5.2: Ο χρόνος στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_{max}) του συστήματος EPDM/MWCNTs σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικές περιεκτικότητες MWCNTs.	96
Πίνακας 5.3: Τιμές ενθαλπίας της αντίδρασης βουλκανισμού του συστήματος MWCNTs/EPDM σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικές περιεκτικότητες MWCNTs.	97
Πίνακας 5.4: Οι εξισώσεις ευθειών και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 των καμπυλών Arrhenius $\ln K - 1/T$ των εξεταζόμενων συστημάτων EPDM/MWCNTs.	98
Πίνακας 5.5: Παράμετροι κινητικής και τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, συστημάτων MWCNTs/EPDM.	99
Πίνακας 5.6: Ενθαλπία βουλκανισμού για τους τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης στα εξεταζόμενα συστήματα MWCNTs/EPDM.	104
Πίνακας 5.7: Θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης βουλκανισμού (T_{max}) για τους τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης στα εξεταζόμενα συστήματα MWCNTs/EPDM.	105
Πίνακας 5.8: Ο χρόνος στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης βουλκανισμού για τους τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης στα εξεταζόμενα συστήματα MWCNTs/EPDM.	105
Πίνακας 5.9: Τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης για τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης στα εξεταζόμενα συστήματα MWCNTs/EPDM.	106
Πίνακας 5.10: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού για τα εξεταζόμενα συστήματα MWCNTs/EPDM, μέσω των εξισώσεων Kissinger και Ozawa.	107
Πίνακας 6.1: Ο λόγος I_D/I_G των χαρακτηριστικών ζωνών των MWCNTs για τα σύνθετα EPDM/MWCNTs.	109
Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα χαρακτηρισμού μέσω DSC (θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης και θερμοχωρητικότητα) για τα σύνθετα MWCNTs/EPDM.	110
Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα TGA συνθέτων MWCNTs/EPDM.	113
Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα δοκιμής εφελκυσμού συνθέτων MWCNTs/EPDM.	114
Πίνακας 6.5: Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας μεταξύ των σταυροδεσμών (M_c), όπως προέκυψε από τις μετρήσεις για το EPDM και τα σύνθετα με αναλογία 5 και 10 phr MWCNTs.	118
Πίνακας 6.6: Η αγωγιμότητα και η ειδική αντίσταση δοκιμίων 5, 8 και 10 phr MWCNTs/EPDM.	121

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Το αιθυλένιο [2]	15
Σχήμα 1.2: Το προπυλένιο [2]	15
Σχήμα 1.3: Το μονομερές του EPDM [4]	15
Σχήμα 1.4: Το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD) [2].....	16
Σχήμα 1.5: Το αιθυλένιο-νορβορνυλένιο (ethylidene norbornene-ENB) [2].....	16
Σχήμα 1.6: Άτομο θείου το οποίο δημιουργεί δεσμό μεταξύ δύο πολυμερικών αλυσίδων [5]	23
Σχήμα 1.7: Πολυμερικές/ελαστομερικές αλυσίδες οι οποίες συνδέονται απευθείας με δεσμό άνθρακα-άνθρακα [5]	24
Σχήμα 1.8: Απλοποιημένη αναπαράσταση της αντίδρασης βουλκανισμού του EPDM με χρήση υπεροξειδίων [2].....	25
Σχήμα 1.9: Ο μηχανισμός διάσπασης/αποσύνθεσης του δικουμυλ-υπεροξειδίου [6]... 26	26
Σχήμα 1.10: Το δικουμυλ-υπεροξειδίο (DCP) [5].....	27
Σχήμα 1.11: Ο μηχανισμός βουλκανισμού του EPDM με υπεροξειδία, για EPDM με ENB (5-ethylidene-2-norbornene) ως διένιο [8]	27
Σχήμα 1.12: Παράγωγα και ο μηχανισμός αντίδρασης του βουλκανισμού του EPDM με χρήση υπεροξειδίων (η επιλογή της τρίτης θέσης για το σχηματισμό ελεύθερης ρίζας είναι αυθαίρετη/τυχαία) [9]	29
Σχήμα 1.13: Ο μηχανισμός αντίδρασης μερικών συνεργηστικών προσθέτων τύπου II με ελαστομερή [6]	30
Σχήμα 1.14: Σταυροδεμένο δίκτυο ελαστομερικής μήτρας με χρήση υπεροξειδίων, παρουσία συνεργηστικού προσθέτου. Οι σταυροδεσμοί δύναται να δημιουργηθούν από: A-πολυμερικές ρίζες, B-το συνεργηστικό πρόσθετο το οποίο μπορεί να δημιουργήσει το ίδιο σταυροδεσμούς, C-θερμοσκληρυμένες περιοχές του συνεργηστικού προσθέτου οι οποίες έχουν επισυναφθεί στις ελαστομερικές αλυσίδες και D-αλληλοδιεισδύοντα δίκτυα ομοπολυμερισμένου συνεργηστικού προσθέτου [6]	32
Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση της χειραλκότητας των νανοσωλήνων άνθρακα. Επιδεικνύεται η πώς η περιτύλιξη του φύλλου επηρεάζει την τοποθέτηση των εξαγώνων στο νανοσωλήνα άνθρακα [21]	37
Σχήμα 2.2: Διάγραμμα απεικόνισης της εξέλιξης της μορφολογίας του δικτύου συνθέτων θερμοπλαστικών PP/EPDM/MWCNTs [29].....	40
Σχήμα 3.1: Η δομή του κυανουρικού τριαλλυλίου [11].....	43
Σχήμα 3.2: Το δικουμυλ-υπεροξειδίο (DCP) [6].....	44
Σχήμα 3.3: Ενεργειακό διάγραμμα για την κατανόηση της σκέδασης.....	46
Σχήμα 3.4: Πειραματική διάταξη Raman	47
Σχήμα 4.1 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας-χρόνου για: α) EPDM με 2 phr DCP, β) EPDM με 5 phr DCP, γ) EPDM με 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.	54
Σχήμα 4.2 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής-χρόνου για: α) EPDM με 2 phr DCP, β) EPDM με 5 phr DCP, γ) EPDM με 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.	55
Σχήμα 4.3 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-μετατροπής για: α) EPDM με 2 phr DCP, β) EPDM με 5 phr DCP, γ) EPDM με 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.	56

Σχήμα 4.4: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας-χρόνου, για EPDM με 2, 5 και 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε διαφορετικές θερμοκρασίες α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C	57
Σχήμα 4.5: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής-χρόνου, για EPDM με 2, 5 και 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε διαφορετικές θερμοκρασίες α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C	58
Σχήμα 4.6: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-μετατροπής, για EPDM με 2, 5 και 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε διαφορετικές θερμοκρασίες α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C.....	59
Σχήμα 4.7: Καμπύλες Arrhenius $\ln K-1/T$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου στο EPDM, κατά τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης	63
Σχήμα 4.8: Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα με 2 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.	65
Σχήμα 4.9 : Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα με 5 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.	65
Σχήμα 4.10 : Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα με 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.	66
Σχήμα 4.11: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικοτήτων DCP, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min.....	67
Σχήμα 4.12: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικοτήτων DCP, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min.....	67
Σχήμα 4.13: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικοτήτων DCP, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 25 °C/min.....	68
Σχήμα 4.14: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικοτήτων DCP, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 50 °C/min.....	68
Σχήμα 4.15: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης τριών συστημάτων EPDM μέσω α) της εξίσωσης Kissinger και β) της εξίσωσης Ozawa.....	71
Σχήμα 4.16 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας-χρόνου για: α) EPDM με 2 phr TAC, β) EPDM με 4 phr TAC, γ) EPDM με 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.	73
Σχήμα 4.17 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής-χρόνου για: α) EPDM με 2 phr TAC, β) EPDM με 4 phr TAC, γ) EPDM με 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.	74
Σχήμα 4.18 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-μετατροπής για: α) EPDM με 2 phr TAC, β) EPDM με 4 phr TAC, γ) EPDM με 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.	75
Σχήμα 4.19: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας-χρόνου για EPDM με 2, 4, 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό στους α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C... 76	

Σχήμα 4.20: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής-χρόνου για EPDM με 2, 4, 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό στους α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C.....	77
Σχήμα 4.21: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-μετατροπής για EPDM με 2, 4, 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό στους α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C.....	78
Σχήμα 4.22: Καμπύλες Arrhenius $\ln K-1/T$ συνταγών EPDM, για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης.....	80
Σχήμα 4.23: Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου, για σύστημα με 2 phr TAC, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.....	82
Σχήμα 4.24 : Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου, για σύστημα με 4 phr TAC, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.....	82
Σχήμα 4.25 : Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου, για σύστημα με 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.....	83
Σχήμα 4.26: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικοτήτων TAC, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min.....	83
Σχήμα 4.27: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικοτήτων TAC, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min.....	84
Σχήμα 4.28: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικοτήτων TAC, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 25 °C/min.....	84
Σχήμα 4.29: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικοτήτων TAC, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 50 °C/min.....	85
Σχήμα 4.30: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης τριών συστημάτων EPDM μέσω α) της εξίσωσης Kissinger και β) της εξίσωσης Ozawa.....	88
Σχήμα 5.1 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής-θερμότητας χρόνου για EPDM με α) 0, β) 5, γ) 8, δ) 10 phr MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό σε διαφορετικές θερμοκρασίες α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C.....	90
Σχήμα 5.2: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ποσοστού μετατροπής-χρόνου για σύστημα EPDM με α) 0 phr MWCNTs, β) 5 phr MWCNTs, γ) 8 phr MWCNTs, δ) 10 phr MWCNTs, κατά το βουλκανισμό σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	91
Σχήμα 5.3: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-ποσοστού μετατροπής για σύστημα EPDM με α) 0 phr MWCNTs, β) 5 phr MWCNTs, γ) 8 phr MWCNTs, δ) 10 phr MWCNTs, κατά το βουλκανισμό σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	92
Σχήμα 5.4: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας-χρόνου για τα σύνθετα με 0, 5, 8, 10 MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό στους α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C.....	93
Σχήμα 5.5: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής-χρόνου για τα σύνθετα με 0, 5, 8, 10 MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό στους α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C.....	94

Σχήμα 5.6: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-μετατροπής για τα σύνθετα με 0, 5, 8, 10 MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό στους α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C	95
Σχήμα 5.7: Καμπύλες Arrhenius $\ln K-1/T$ των εξεταζόμενων συστημάτων EPDM/MWCNTs, για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης	98
Σχήμα 5.8: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) ποσοστού μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα 0 phr EPDM/MWCNTs, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερεις ρυθμούς θέρμανσης	100
Σχήμα 5.9: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) ποσοστού μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα 5 phr EPDM/MWCNTs, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερεις ρυθμούς θέρμανσης	100
Σχήμα 5.10: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) ποσοστού μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα 8 phr EPDM/MWCNTs, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερεις ρυθμούς θέρμανσης	101
Σχήμα 5.11: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) ποσοστού μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα 10 phr EPDM/MWCNTs, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερεις ρυθμούς θέρμανσης	101
Σχήμα 5.12: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου των συστημάτων MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min	102
Σχήμα 5.13: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου των συστημάτων MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.....	102
Σχήμα 5.14: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου των συστημάτων MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 25°C/min.....	103
Σχήμα 5.15: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου των συστημάτων MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 50°C/min.....	103
Σχήμα 5.16: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης των συστημάτων MWCNTs/EPDM μέσω α) της εξίσωσης Kissinger και β) της εξίσωσης Ozawa	107
Σχήμα 6.1: Η ένταση ακτινοβολίας στη σκέδαση Raman συναρτήσκει του κυματάριθμου	108
Σχήμα 6.2: Καμπύλες DSC των συνθέτων MWCNTs/EPDM κατά τη θέρμανση.....	111
Σχήμα 6.3: Η μεταβολή μάζας συναρτήσκει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των συνθέτων MWCNTs/EPDM	112
Σχήμα 6.4: Η παράγωγος προς θερμοκρασία της μεταβολής βάρους συναρτήσκει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των συνθέτων MWCNTs/EPDM.....	112
Σχήμα 6.5: Το προτεινόμενο φυσικό μοντέλο των Wang et al. για τον τανυσμό των πολυμερικών αλυσίδων και της παράλληλης τοποθέτησής τους στο χώρο, φαινόμενα τα οποία ενισχύονται παρουσία νανοσωματιδίων, κατά τον εφελκυσμό και την άρση της εφελκυστικής τάσης [36].....	115
Σχήμα 6.6: Μεταβολή του βάρους δοκιμίων EPDM και συνθέτων του με MWCNTs, κατά την εμβάπτιση σε βενζόλιο σε συνάρτηση με το χρόνο.	116

Σχήμα 6.7: Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας συναρτήσει της συχνότητας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, για το μη ενισχυμένο EPDM και τα σύνθετα EPDM/MWCNTs.....	119
Σχήμα 6.8: Η ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, για το μη ενισχυμένο EPDM και τα σύνθετα EPDM/MWCNTs.	120
Σχήμα 6.9: Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε συχνότητα 0.1 Hz συναρτήσει της ποσότητας MWCNTs	121

Περίληψη

Σκοπός της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης της ενσωμάτωσης νανοσωλήνων άνθρακα στην αντίδραση βουλκανισμού του τριπολυμερούς αιθυλενίου-προπυλενίου-διενίου (EPDM) και ο χαρακτηρισμός των συνθέτων τους.

Το EPDM είναι ένα συνθετικό ελαστομερές με ποικίλες εφαρμογές στη βιομηχανία αυτοκινήτων αλλά και ως μονωτικό σε διάφορες μηχανολογικές εγκαταστάσεις. Οι μηχανικές του ιδιότητες συνδυάζονται με την αντοχή του σε περιβάλλον όζοντος, ενώ δύναται να τροποποιηθεί με κατάλληλα πρόσθετα (πυριτικά, άνθρακα) τα οποία βελτιώνουν ποικιλοτρόπως τις ιδιότητές του. Ταυτόχρονα υπάρχει η δυνατότητα τροποποίησης κατά την παραγωγή του, μέσω της ρύθμισης της αναλογίας αιθυλενίου-προπυλενίου-διενίου, ενώ τα ποικίλα είδη διενίου τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν, επεκτείνουν ακόμη περισσότερο το εύρος των εφαρμογών του.

Καθοριστικής σημασίας στα ελαστομερή είναι η διαδικασία βουλκανισμού τους, δηλαδή η αντίδραση που οδηγεί στη δημιουργία δικτύου διασταυρώσεων μεταξύ των πολυμερικών τους αλυσίδων. Το EPDM δύναται να βουλκανιστεί τόσο με τη χρήση θείου όσο και με τη χρήση υπεροξειδίων. Η χρήση υπεροξειδίων δημιουργεί δίκτυο σταυροδεσμών μέσω της δημιουργίας δεσμών άνθρακα-άνθρακα ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες, ενώ η παραδοσιακά χρησιμοποιούμενη χρήση θείου βασίζεται στη δημιουργία μονοσουλφιδικών ή/και πολυσουλφιδικών δεσμών ανάμεσα στις αλυσίδες. Η αντίδραση βουλκανισμού με τη χρήση υπεροξειδίων ενισχύεται και συμπληρώνεται με τη χρήση συνεργηστικών προσθέτων. Τα μέσα ενίσχυσης γραφιτικής δομής ενισχύουν τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες και επηρεάζουν την αντίδραση βουλκανισμού. Οι αναλογίες υπεροξειδίου και συνεργηστικού προσθέτου αποτελούν επίσης πεδίο μελέτης επί της αντίδρασης βουλκανισμού.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ανάμιξη του EPDM με διένιο το ethylene norbornene-ENB με δικουμυλ-υπεροξειδίο (DCP). Το συνεργηστικό πρόσθετο το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν το κυανουρικό τριαλλύλιο (TAC). Χρησιμοποιήθηκε επίσης αντιοξειδωτικό πρόσθετο το οποίο συνεισφέρει στην αντοχή στην οξείδωση και δρα βοηθητικά στην κατεργασία, μέσω της εσωτερικής λίπανσης του μίγματος. Το αλλοτροπικής μορφής άνθρακα έγκλεισμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν οι πολυφλουκοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs).

Η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε σε δικόχλιο εσωτερικό αναμκτήρα τύπου Banbury εργαστηριακής κλίμακας. Η θερμοκρασία μαστιχοποίησης του EPDM ήταν οι 90 °C, ενώ στη συνέχεια ο βουλκανισμός ολοκληρωνόταν σε θερμοπρέσσα στους 170 °C.

Για τη μελέτη του βουλκανισμού χρησιμοποιήθηκε τεχνική DSC και καταγράφηκαν τα θερμικά μεγέθη της αντίδρασης βουλκανισμού.

Το πρώτο κομμάτι της μελέτης περιελάμβανε ισοθερμοκρασιακά πειράματα στους 160, 170, 180, 190 °C για διαφορετικές ποσότητες DCP (2, 5, 8 phr). Παρατηρήθηκε ότι η αυξημένη ποσότητα DCP, αυξάνει τις τιμές της ενθαλπίας βουλκανισμού και με τη χρήση

της εξίσωσης Arrhenius διαπιστώθηκε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης εμφάνισε σημαντική πτώση.

Στο δεύτερο κομμάτι της κινητικής μελέτης έγιναν μη-ισοθερμοκρασιακά πειράματα για ρυθμούς θέρμανσης 5, 10, 25, 50 °C/min και διαπιστώθηκαν αυξημένες τιμές ενθαλπίας σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης και σε υψηλές περιεκτικότητες σε DCP, γεγονός που αποδίδεται στο μεγαλύτερο αριθμό σταυροδεσμών στο ελαστομερικό δίκτυο. Ο αυξημένος ρυθμός θέρμανσης συνοδεύτηκε από μειωμένο χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης, ενώ η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης μετατοπίστηκε σε χαμηλότερες τιμές. Μέσω των μεθόδων Kissinger και Ozawa υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, η οποία δεν παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση με την αύξηση της περιεκτικότητας του DCP.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του συνεργηστικού προσθέτου (κυανουρικό τριαλλύλλιο, TAC) στο βουλκανισμό. Οι εξεταζόμενες συγκεντρώσεις του TAC στο σύστημα ήταν 2, 4, 6 phr. Διαπιστώθηκε πως δεν υπάρχει εμφανής επίδραση στο χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης, ενώ η ενθαλπία αυξανόταν όσο αυξανόταν η συγκέντρωση του TAC. Μέσω της προσαρμογής του αυτοκαταλυόμενου μοντέλου και της εξίσωσης Arrhenius στα πειραματικά δεδομένα υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία παρουσίασε αύξηση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε TAC, αποδεικνύοντας πως η αντίδραση δεν ευνοείται παρουσία αυξημένων ποσοτήτων του προσθέτου αυτού στο σύστημα βουλκανισμού.

Τα μη-ισοθερμοκρασιακά πειράματα έδειξαν ότι η μεταβολή της περιεκτικότητας σε TAC δεν έχει ουσιαστική επίδραση στην αντίδραση βουλκανισμού, ενώ τη μικρότερη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης την έδωσε το σύστημα με 4 phr σε TAC.

Από την παραπάνω μελέτη επιλέχθηκε η συγκέντρωση των 5 phr σε DCP και 4 phr σε TAC για την παρασκευή των συνθέτων του EPDM με CNTs.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης της ενσωμάτωσης των νανοσωλήνων άνθρακα (5, 8 και 10 phr MWCNTs) στο βουλκανισμό του EPDM και ο χαρακτηρισμός των νανοςυνθέτων για περιεκτικότητες 0.5 – 10 phr MWCNTs/EPDM με DSC, TGA, φασματοσκοπία RAMAN, δοκιμή εφελκυσμού, διόγκωση με εμβάπτιση σε βενζόλιο, διηλεκτρική φασματοσκοπία και μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Στα ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC, οι χρόνοι ολοκλήρωσης της αντίδρασης δεν επηρεάζονται από την αύξηση της συγκέντρωσης του εγκλείσματος. Τα σύνθετα με υψηλή περιεκτικότητα σε CNTs (8 & 10 phr) παρουσίασαν υψηλότερες τιμές στην ενθαλπία της αντίδρασης βουλκανισμού. Υπολογίστηκαν οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και διαπιστώθηκε ότι αυξάνονται με την αύξηση της παρουσίας του εγκλείσματος στην ελαστομερική μήτρα.

Στα μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα παρατηρήθηκε τάση αύξησης της ενθαλπίας βουλκανισμού για τα σύνθετα με υψηλές συγκεντρώσεις εγκλείσματος. Αντιθέτως η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού βουλκανισμού και ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης δεν επηρεάστηκαν από την ενσωμάτωση των νανοσωλήνων άνθρακα. Η εφαρμογή των κινητικών μοντέλων ήρθε σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα, αναδεικνύοντας και πάλι ότι η παρουσία των νανοεγκλεισμάτων αυξάνει την ενέργεια ενεργοποίησης, σε αντίθεση με τα ευρήματα της

βιβλιογραφίας τα οποία, στις περισσότερες περιπτώσεις αναφέρουν μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης. Ωστόσο τα αποτελέσματα αυτά ήρθαν να επιβεβαιώσουν το γεγονός ότι τα παραδοσιακά όξινα πρόσθετα (πηλοί, carbon black) μειώνουν την απόδοση των συστημάτων βουλκανισμού.

Η εργασία συνεχίστηκε με χαρακτηρισμό των δειγμάτων τα οποία βουλκανίστηκαν και μορφοποιήθηκαν σε θερμόπρεσσα.

Με τη χρήση της φασματοσκοπίας Raman υπολογίστηκε ο λόγος I_D/I_G για τους CNTs ο οποίος ήταν υψηλός, αναδεικνύοντας την ύπαρξη ατελειών σε όλα τα δείγματα. Η διαδικασία ενσωμάτωσης των νανοσωλήνων άνθρακα στην ελαστομερική μήτρα δεν επηρέασε εμφανώς το λόγο I_D/I_G .

Ο χαρακτηρισμός με DSC έδειξε μικρή τάση μετατόπισης του σημείου υαλώδους μετάπτωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες για τα συστήματα με χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα (0.5-4 phr).

Μέσω της ανάλυσης με TGA παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία έναρξης της θερμικής αποδόμησης δεν επηρεάστηκε, ενώ βελτίωση αποτυπώθηκε στη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης και στη θερμοκρασία απώλειας του 5% της αρχικής μάζας. Η δοκιμή εφελκυσμού έδειξε βελτίωση της αντοχής των συνθέτων, αυξάνοντάς την ιδιαίτερα στις υψηλότερες εξεταζόμενες συγκεντρώσεις (5-10 phr) MWCNTs. Το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε σημαντικά, με την αύξηση της περιεκτικότητας του εγκλείσματος, ιδιαίτερα για τις συγκεντρώσεις 8 & 10 phr.

Η μελέτη της διόγκωσης σε δοκίμια των νανοσυνθέτων CNTs/EPDM μετά από εμφύσηση σε βενζόλιο, ανέδειξε μία ακόμη ιδιότητα των CNTs, αυτή της δημιουργίας φυσικού φραγμού που επιφέρει αντίσταση στην είσοδο του διαλύτη στη μάζα του ελαστομερούς. Από τα αποτελέσματα της διόγκωσης προσδιορίστηκε και διαπιστώθηκε μείωση του μοριακού βάρους των αλυσίδων μεταξύ των σταυροδεσμών (M_c), χαρακτηριστικό το οποίο συνδέθηκε με τη συμμετοχή των CNTs στη διαμόρφωση σταυροδεσμών μέσω των αλληλεπιδράσεών τους με τις πολυμερικές αλυσίδες του EPDM.

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία έδωσε χρήσιμα στοιχεία σχετικά με την ηλεκτρική επιδεκτικότητα και την αγωγιμότητα των συνθέτων. Παρατηρήθηκε ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνουν την ηλεκτρική επιδεκτικότητα στις χαμηλές συχνότητες, συγκεκριμένα για τα σύνθετα με συγκεντρώσεις άνω των 3 phr. Η αγωγιμότητα εμφάνισε όριο διαφυγής ανάμεσα στα 2 και 3 phr MWCNTs, όπου το σύστημα εμφάνισε αγωγή συμπεριφορά λόγω της αυξημένης σύνδεσης του δικτύου νανοσωλήνων άνθρακα στην ελαστομερική μήτρα. Οι υψηλές τιμές αγωγιμότητας επιβεβαιώθηκαν μέσω μετρήσεων με τεχνική μέτρησης του resistivity (μέτρο αντίστασης).

Συνοψίζοντας, οι αυξημένες ποσότητες DCP αυξάνουν την ενθαλπία βουλκανισμού και μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Οι αυξημένες ποσότητες TAC πέρα από τα 4 phr δεν μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Η παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα οδήγησε σε αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης, ενώ το σημείο υαλώδους μετάπτωσης μετακινήθηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες για μικρές συγκεντρώσεις εγκλείσματος. Μικρή βελτίωση παρατηρήθηκε στη θερμική σταθερότητα των συνθέτων, ενώ για μεγάλες συγκεντρώσεις νανοσωλήνων

άνθρακα παρατηρήθηκε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Η παρουσία εγκλείσματος επίσης δημιούργησε φυσικό φραγμό στην είσοδο διαλύτη και μείωσε τη διόγκωση του συνθέτου μετά από εμφύσηση σε βενζόλιο. Από τη διηλεκτρική φασματοσκοπία εξάγεται το συμπέρασμα ότι σε συγκεντρώσεις άνω των 3 phr το σύνθετο εμφανίζει αγώγιμη συμπεριφορά.

Τέλος, προτείνεται η χρήση τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα με θειούχες ομάδες, ώστε να μελετηθεί η επίδρασή τους στο βουλκανισμό του ελαστομερούς αλλά και η δοκιμή διαφορετικών υπεροξειδίων και συνεργηστικών προσθέτων. Διαφορετικές μέθοδοι ανάμιξης μπορούν να οδηγήσουν σε καλύτερη διασπορά των εγκλεισμάτων. Επίσης αντικείμενο μελέτης αποτελεί η ενσωμάτωση διαφορετικών τύπων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα όπως το γραφένιο, το οξείδιο του γραφενίου αλλά και υβριδικές εκδοχές οι οποίες περιέχουν περισσότερους από έναν τύπους γραφενικού υλικού. Ζητούμενο αποτελεί η περαιτέρω βελτίωση της θερμικής σταθερότητας του EPDM και η αντοχή του σε θερμομηχανική κόπωση για εφαρμογές σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως στην αεροδιαστημική.

Abstract

The goal of this thesis was to study the effect of the incorporation of carbon nanotubes on the vulcanization of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) and the characterization of their composites.

EPDM is a synthetic elastomer with various applications in the automotive industry. It is also widely used as an insulating material in mechanic installations. Its mechanical properties are combined with its resistance to ozone. It can also be modified in many ways using suitable additives (silicon or carbon based), which improve its properties. At the same time it is possible to modify it at the production stage by modifying the ethylene:propylene:diene ratio. Also, various diene types can be used in order for its applications to be further expanded.

It is of great importance for the elastomers to undergo the vulcanization reaction, which is a reaction creating crosslink networks between the polymeric chains, which finally leads to a three-dimensional network. EPDM can be vulcanized by using sulphur and peroxides. The use of peroxides creates crosslinks through carbon-carbon bonds. Sulphur vulcanization is a more traditional method, which creates single-sulphur or multi-sulphur bonds between the chains. The vulcanization reaction is enhanced and complemented through the use of co-agents. The carbon based add-ons enhance the mechanical and thermal properties, whereas they also affect the vulcanization reaction. It is also a part of this study to examine the effect of peroxide and co-agent ratio.

In the current study EPDM containing ENB diene was mixed with dicumyl peroxide (DCP). The co-agent used was triallyl cyanurate (TAC). An antioxidant was also used to boost the oxidation resistance and facilitate the mixing procedure. The carbon based materials used were the multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs).

The mixing was conducted using a lab scale double-screw internal mixer (Banbury mixer). The mastication temperature was 90 °C and vulcanization took place in a heat press at 170 °C.

DSC experiments were performed in order to study the vulcanization reaction. Through this method the thermal characteristics were recorded.

In the first part of the study, isothermal experiments were conducted at 160, 170, 180, 190 °C for different amounts of DCP (2, 5, 8 phr). It was observed that higher amounts of DCP lead to higher vulcanization enthalpies' levels. Using the Arrhenius equation, it was found that the activation energy showed a significant decrease with DCP content.

In the second part of the kinetic study, non-isothermal experiments were conducted at heating rates of 5, 10, 25, 50 °C/min. It was found that the enthalpy was higher for low heating rates and high DCP content. This fact was attributed to the higher amount of crosslinks in the elastomeric network. Higher heating rates lead to shorter times needed for the completion of the vulcanization reaction. The highest reaction rate temperature shifted to lower temperatures. The activation energy was calculated using the Kissinger and Ozawa methods, which did not differ using higher quantities of DCP.

Subsequently, the effect of co-agents on the vulcanization reaction was studied.

The content of TAC was 2, 4, 6 phr. It was found that there is no obvious impact on the vulcanization completion times, while the enthalpy got increased with increasing TAC content. By adapting the autocatalytic model and through the Arrhenius equation, the activation energy was calculated. The activation energy levels raised when using higher TAC concentrations, suggesting that the reaction is not assisted by using higher levels of this add-on.

The non-isothermal studies showed that changing the volumes of TAC does not affect the vulcanization reaction. The lower rate of the activation energy was achieved for the 4 phr TAC content.

The conclusion of the above study was the selection of the system 5 phr DCP and 4 phr TAC for the preparation of EPDM/MWCNTs composites.

Moving on, the effect of MWCNTs (5, 8, 10 phr) on the EPDM vulcanization was studied. The EPDM nanocomposites containing 0.5 – 10 MWCNTs were characterized via DSC, TGA, Raman Spectroscopy, strength testing, swelling tests in benzene, dielectric spectroscopy and electric conductivity measurements.

Regarding the isothermal DSC experiments, the completion time of the reaction was not affected by the increase of the MWCNTs content. The composites containing higher concentration of MWCNTs (8 & 10 phr) showed higher enthalpies for the vulcanization reaction. The activation energy was calculated and it was shown that its values increase by increasing the MWCNTs content.

The non-isothermal experiments showed that the vulcanization enthalpy tends to increase for the composites with high volumes of MWCNTs. On the contrary, the highest vulcanization rate temperature and the completion time of the reaction were not affected by the integration of the carbon-based reinforcement. Applying the kinetic models leads once again to the conclusion that the incorporation of nanotubes increases the activation energy. This fact is not consistent with the related literature data, which indicates that in most of the cases the activation energy is reduced. However, the findings come to an agreement with the fact that the traditional acidic add-ons (clays, carbon black) reduce the performance of vulcanization.

The study continued with the characterization of the samples which were vulcanized and moulded in hot press.

The I_D/I_G ratio was calculated using Raman spectroscopy. The ratio was high for the CNTs, which highlighted the fact that impurities were present in all the samples. The incorporation of the CNTs in the matrix did not affect the I_D/I_G ratio.

DSC characterization showed a slight tendency of the glass transition point to shift towards higher temperatures, for the systems with low CNTs content (0.5-4 phr).

The TGA analysis showed that the temperature of initiation of thermal decomposition was not affected by the nanotubes. A slight improvement was observed at the temperature of the maximum rate of thermal decomposition, as well as at the temperature corresponding to the 5% loss of the initial mass.

The tensile tests showed an improvement of the tensile strength of the composites by increasing the filler concentration, especially for the high concentrations (5-10 phr) of

MWCNTs. The Young's modulus was also increased significantly, especially for the higher concentrations of 8 and 10 phr.

The swelling tests by the immersion of nanocomposite specimens in benzene revealed another important property of the CNTs; the physical barrier it can form, which blocks the ability of the solvent to enter in the mass of the elastomer. Processing of the results led to the determination of the average molecular weight between the crosslinks (M_c), which was reduced due to the fact that CNTs participate in the crosslink reaction via their interaction with the polymeric chains of EPDM.

The dielectric spectroscopy offered useful data regarding the electrical susceptibility and the conductivity of the composites. It was shown that high concentration of carbon nanotubes contributes to higher electric susceptibility at lower frequencies, especially for the composites with MWCNTs content higher than 3 phr. Conductivity showed a percolation threshold in the range 2 to 3 phr MWCNTs. At this range, the system behaves as a conductor due to the agglomeration of carbon nanotubes in the polymer matrix. The high conductivity was confirmed via resistivity measurements.

In conclusion, elevated concentrations of DCP increase the vulcanization enthalpy and reduce the activation energy in isothermal conditions. Increased amounts of TAC, beyond 4 phr, do not reduce the activation energy of the reaction. The addition of carbon nanotubes leads to an increase of the activation energy. The glass transition temperature shifted to higher temperatures for low concentrations of MWCNTs. A slight improvement was observed in the thermal stability of the composites. For high amounts of MWCNTs, the Young's modulus was increased. The incorporation of nanotubes created a physical barrier against the specimens' swelling in benzene. Dielectric spectroscopy showed that for concentrations higher than 3 phr MWCNTs, the composite shows conductive behavior.

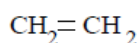
Lastly, using modified carbon nanotubes with sulphur compounds is suggested, in order to study their effect on the vulcanization reaction. Different types of peroxide and co-agent could also be tested. Different mixing techniques could offer a better dispersion of the MWCNTs. Another field of study could be to incorporate other types of carbon allotropes like graphene, graphene oxide and hybrid systems of allotropes, containing more than one type. It is desired to fabricate systems with better thermal stability and bigger resistance to thermomechanical stress, for applications in extreme environmental conditions, like the ones in aviation and spacecrafts.

1 Ελαστομερή EPDM

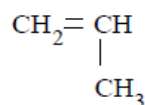
1.1 Εισαγωγή

Τα ελαστομερή αποτελούν μία κατηγορία πολυμερικών υλικών, μαζί με τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα υλικά. Τα ελαστομερή χαρακτηρίζονται από την ιδιότητά τους να παραμορφώνονται υπό την άσκηση εξωτερικών τάσεων, η άρση των οποίων συνοδεύεται από επαναφορά του υλικού στις αρχικές διαστάσεις και το σχήμα του. Ο βαθμός παραμόρφωσης εξαρτάται από τη δομή και το μοριακό βάρος του ελαστομερούς, αλλά και τις εξωτερικές συνθήκες άσκησης τάσης [1].

Το συμπολυμερές αιθυλενίου-προπυλενίου (EPM, ethylene-propylene monomer) είναι ένα κορεσμένο ελαστομερές αποτελούμενο από επαναλαμβανόμενες μονάδες αιθυλενίου και προπυλενίου κατά μήκος της κύριας πολυμερικής αλυσίδας. Η χρήση υπεροξειδίων ή ακτινοβολίας, αλλά όχι θείου, μπορεί να οδηγήσει σε αντίδραση διασταύρωσης με αποτέλεσμα τη δημιουργία δικτύου σταυροδεμένων αλυσίδων.

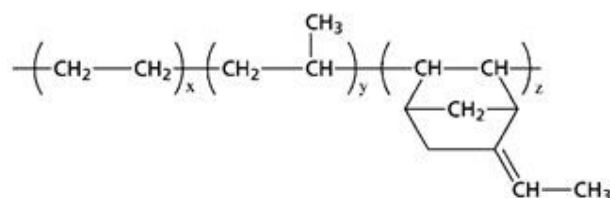


Σχήμα 1.1: Το αιθυλένιο [2]



Σχήμα 1.2: Το προπυλένιο [2]

Η προσθήκη διενίου στην αλυσίδα οδηγεί στη δημιουργία του τριπολυμερούς αιθυλενίου-προπυλενίου-διενίου (EPDM), ενός ακόρεστου πολυολεφινικού ελαστομερικού υλικού. Πλεονεκτεί σε σχέση με το κορεσμένο συμπολυμερές αιθυλενίου-προπυλενίου (EPM) διότι διαθέτει διπλό δεσμό στην αλυσίδα του, ιδιότητα η οποία του δίνει τη δυνατότητα να βουλκανιστεί και με θείο, πέρα από τη δυνατότητα βουλκανισμού με υπεροξείδια (π.χ. δικουμυλ-υπεροξείδιο). [2], [3]

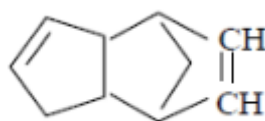


Σχήμα 1.3: Το μονομερές του EPDM [4]

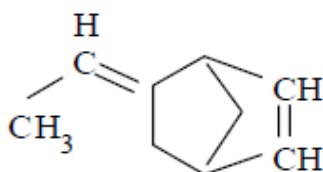
Η προσθήκη μονομερών με διπλούς δεσμούς σε μικρή ποσότητα (περί το 3%) πραγματοποιείται με τη διαδικασία του συμπολυμερισμού. Τα μονομερή αιθυλενίου και προπυλενίου στην πολυμερική τους μορφή (πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο) είναι γνωστά για τη χρήση τους σε πλαστικά εξαρτήματα. Συνδυαζόμενα όμως σε μοριακό επίπεδο, αποδίδουν ένα μακροσκοπικό υλικό με χαρακτηριστικά ελαστομερούς. Η συνήθης κατανομή των μονομερών είναι 60% αιθυλένιο, 39% προπυλένιο και 1% διένιο. Η αναλογία αιθυλενίου:προπυλενίου μπορεί να έχει εύρος από 45:55 ως και 80:20 % κ.β. [2], [3]

1.1.1 Είδη διενίου στο EPDM

Το EPDM δύναται να περιέχει διαφορετικά είδη διενίου. Τα κύρια διένια τα οποία χρησιμοποιούνται στη παραγωγή ελαστομερών EPDM είναι το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD), το αιθυλένιο-νορβορνυλένιο (ENB) και το βινυλονορβορνυλένιο (VNB). Τα διένια αυτά επιτρέπουν, μεταξύ άλλων, τη ρύθμιση του μετέπειτα βουλκανισμού, ο οποίος εξαρτάται από το εκάστοτε επιλεγθέν διένιο και από την ποσότητα του εντός του τριπολυμερούς. Τα διένια ως μονομερή διαθέτουν δύο διπλούς δεσμούς. Κατά την ενσωμάτωσή τους στην κύρια πολυμερική αλυσίδα, ο ένας διπλός δεσμός σπάει. Ο δεύτερος διπλός δεσμός παραμένει διαθέσιμος και δύναται να θραυστεί παρουσία θείου, ώστε να επιτευχθεί βουλκανισμός, δηλαδή να δημιουργηθούν δεσμοί διασταύρωσης. [2], [4], [5]



Σχήμα 1.4: Το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD) [2]



Σχήμα 1.5: Το αιθυλένιο-νορβορνυλένιο (ethylidene norbornene-ENB) [2]

1.1.2 Ιδιότητες EPDM

Όσον αφορά στις ιδιότητές του, το EPDM διαθέτει τα τυπικά χαρακτηριστικά των ελαστομερών (καλές μηχανικές και ελαστικές ιδιότητες), ενώ λόγω της κορεσμένης φύσης του διαθέτει σταθερότητα στην οξειδωση, τη θέρμανση και τη χημική προσβολή. Πρόκειται περί ενός πολυμερούς με ιδιαίτερη αντοχή στην έκθεση σε διάφορες καιρικές συνθήκες και σε περιβάλλον όζοντος. Σε σχέση με το φυσικό καουτσούκ (NR) είναι πιο εύκαμπτο σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ η αντοχή του σε έλαια (oil resistance) είναι εξίσου χαμηλή με αυτή του φυσικού καουτσούκ. Επιπρόσθετα, χαρακτηρίζεται από την ικανότητά του να φέρει μεγάλες ποσότητες προσθέτων, γεγονός το οποίο μειώνει το κόστος παραγωγής. [4]

Το μεγάλο προαναφερθέν εύρος αναλογιών αιθυλενίου:προπυλενίου παίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες. Μεγάλη ποσότητα προπυλενίου οδηγεί σε πτώση τις ιδιότητες θερμικής σταθερότητας και αντοχής στο όζον, λόγω της χαμηλότερης οξειδωτικής του σταθερότητας σε σχέση με το αιθυλένιο. Μεγάλη ποσότητα αιθυλενίου οδηγεί σε μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα και μείωση της ελαστικής συμπεριφοράς. Η τάση εφελκυσμού του αβουλκάνιστου ελαστομερούς (“green strength”) επηρεάζεται άμεσα από το ποσοστό κρυσταλλικότητας. Χαμηλά ποσοστά κρυσταλλικότητας, άρα και υψηλά ποσοστά άμορφης μάζας οδηγούν σε υλικό το οποίο είναι πιο εύκολα διαχειρίσιμο. Η κρυσταλλικότητα αυτή είναι επιθυμητή στις περιπτώσεις που δεν είναι δυνατό να προστεθούν μορφές άνθρακα ως ενισχυτικά μέσα, παρά μόνο λιγότερο ενισχυτικά μέσα ανοιχτού χρώματος. Ταυτόχρονα, η ελαστικότητα χάνεται όπως προαναφέρθηκε και ενισχύεται η θερμοπλαστική φύση του πολυμερούς. [4], [6]

Η απουσία του διενίου στο EPM δίνει ένα κορεσμένο ελαστομερές, χωρίς διπλούς δεσμούς στην αλυσίδα του. Έτσι, το EPM χαρακτηρίζεται από υψηλή αντοχή στην υποβάθμιση (σχίσιμο αλυσίδων στα ακόρεστα σημεία άνθρακα-άνθρακα) από θερμότητα, ηλιακή ακτινοβολία, οξυγόνο αλλά κυριότερα από όλα, το όζον. Ο βουλκανισμός του πραγματοποιείται μόνο μέσω υπεροξειδίων και όχι θείου.

Το EPDM λόγω του διενίου που περιέχει δύναται να βουλκανιστεί με υπεροξείδια αλλά και με θείο. Παράλληλα διατηρεί σε μεγάλο βαθμό τις καλές ιδιότητες αντοχής του EPM. Αυτό διότι με την εισαγωγή του διενίου ο ένας διπλός του δεσμός καταναλώνεται για τη σύνδεση με την κύρια αλυσίδα, ενώ ο άλλος διπλός δεσμός είναι μεν διαθέσιμος, βρίσκεται δε εκτός της κύριας πολυμερικής αλυσίδας. [6]

1.1.3 Ιστορική αναδρομή

Τα ελαστομερή, όπως προαναφέρθηκε είναι πολυμερικά υλικά με ιδιότητα αναστρέψιμης παραμόρφωσης υπό μία εξωτερικά ασκούμενη δύναμη. Η ιδιότητα αυτή καλείται ελαστικότητα. Οι δυνάμεις οι οποίες αντιστέκονται στην παραμόρφωση είναι αναλογικές προς τις τάσεις των δεσμών ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες ανά μονάδα όγκου του ελαστομερούς. Τα μη σταυροδεμένα ελαστομερή βασίζουν την βισκοελαστικότητά τους αποκλειστικά στην αλληλοπεριέλιξη των μοριακών αλυσίδων τους.

Η πρώτη αναφορά σε χρήση ελαστομερών καταγράφεται ιστορικά στην αρχή του 16^{ου} αιώνα με την ανακάλυψη της ηπείρου της Αμερικής. Τα πρώτα δείγματα φυσικού καουτσούκ έφτασαν στην Ευρώπη το 1736. Τότε το φυσικό καουτσούκ χρησιμοποιούταν στην πιο φυσική του μορφή, αυτή του latex. Η άμεσή του πήξη περιόριζε σε μεγάλο βαθμό τη χρήση του. Στα αρχικά αυτά στάδια οι προσπάθειες βελτίωσης του υλικού περιορίζονταν στο να χρησιμοποιηθεί σε μορφή γαλακτώματος ώστε να χρησιμοποιηθεί ως μονωτικό σε βάρκες και αδιάβροχα ενδύματα. Τα προϊόντα αυτά όμως ήταν μαλακά και κολλώδη τους καλοκαιρινούς μήνες και σκληρά και εύθραυστα τους χειμερινούς μήνες.

Η μεγάλη αλλαγή ήρθε το 1839 από τον Αμερικανό Charles Goodyear, ο οποίος ανακάλυψε τη δυνατότητα του καουτσούκ, όταν αυτό θερμανθεί παρουσία θείου, να αποκτήσει ιδιότητες ευκαμψίας σε θερμοκρασία δωματίου και να μην είναι κολλώδες σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η ανακάλυψη αυτή αποτέλεσε τη θρυαλίδα των εξελίξεων γύρω από τα ελαστομερή. Ο όρος βουλκανισμός εισήχθη από τον William Brockedon το 1842, λόγω της οσμής που αναδύεται κατά τη θέρμανση του καουτσούκ παρουσία θείου, η οποία ομοίαζε κατά πολύ με την οσμή κατά μία ηφαιστειακή έκρηξη (volcanic eruption).

Βουλκανισμός αποκαλείται η διαδικασία ανάπτυξης σταυροδεσμών (cross-linking) ή σκλήρυνσης (curing) και αποτελεί διαχρονικά την πιο σημαντική διαδικασία επεξεργασίας των ελαστομερών. Το υλικό υφίσταται φυσικές και κυρίως χημικές αλλαγές, οι οποίες το μετατρέπουν από ένα πολυμερές που δέχεται πλαστικές παραμορφώσεις σε ένα υλικό με ελαστικές ιδιότητες. Η διαδικασία περιλαμβάνει την ανάπτυξη χημικών σταυροδεσμών ανάμεσα στα ελαστομερικά μακρομόρια, με αποτέλεσμα το σχηματισμό τρισδιάστατου δικτύου εντός της πολυμερικής μήτρας, μέσω της αντίδρασης ανάμεσα στις λειτουργικές ομάδες του ελαστομερούς και του κατάλληλου παράγοντα βουλκανισμού. Το τελικό προϊόν διαθέτει φυσικούς δεσμούς, δεσμούς υδρογόνου και διάφορες ενδομοριακές και διαμοριακές εμπλοκές. [6]

1.2 Σύνθεση EPDM

Τα δύο βασικά συστατικά του EPDM, το προπυλένιο και το αιθυλένιο, είναι αέρια. Η διαθεσιμότητά τους παγκοσμίως είναι μεγάλη και μάλιστα σε μεγάλη καθαρότητα. Το προπυλένιο αποθηκεύεται και μεταφέρεται σε υγρή κατάσταση όντας υπό πίεση. Το αιθυλένιο αποθηκεύεται και μεταφέρεται επίσης ως υγρό σε χαμηλές θερμοκρασίες, ωστόσο μπορεί να μεταφερθεί και ως αέριο μέσω σωληνώσεων.

Το διένιο ENB παράγεται σε διεργασία δύο βημάτων. Αρχικά λαμβάνει χώρα μία αντίδραση Diels-Alder του κυκλοπενταδιενίου και του βουταδιενίου. Η αντίδραση αυτή δίνει ως προϊόν το νορβορνενικό βινύλιο (VNB), το οποίο στη συνέχεια μετασχηματίζεται σε νορβορνενικό αιθύλιο (ENB).

Από εκεί και πέρα οι διεργασίες είναι συνεχείς και διαφέρουν αρκετά ανάμεσα σε κάθε προμηθευτή. Φυσικά οι διεργασίες προστατεύονται από πολλές πατέντες και έτσι δεν είναι γνωστές οι λεπτομέρειες. Συνοπτικά, οι πιο γνωστές διεργασίες είναι οι εξής:

A. Παραγωγή μέσω διαλύματος

Το πολυμερές παράγεται διαλυμένο σε υδρογονανθρακικό διαλύτη (π.χ. εξάνιο). Το διένιο αποτελεί κριτήριο επιλογής του ποιος καταλύτης θα χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση. Ο συνηθέστερος καταλύτης είναι το VOCl_3 ο οποίος χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τον προωθητή της αντίδρασης, συνήθως τον τετραχλωράνθρακα (CCl_4), το βενζοτριχλωρίδιο κ.α.

Οι επιμήκεις αλυσίδες προκύπτουν κατά τον πολυμερισμό, στον οποίο εμπεριέχονται διάφοροι μηχανισμοί, με κυρίαρχους τον πολυμερισμό Ziegler (μέσω των διπλών δεσμών του διενίου) ή την κατιοντική σύνδεση των διπλών δεσμών. Η αντίδραση είναι πολύ εξώθερμη και η θερμική ενέργεια πρέπει να αφαιρείται ώστε η αντίδραση πολυμερισμού των $36\text{ }^\circ\text{C}$ να διατηρείται σταθερή, με στόχο τον έλεγχο του μοριακού βάρους.

Τελικά προκύπτει μία μάζα ελαστομερούς διαλυμένη σε θερμό υδατικό διάλυμα, το οποίο ξηραίνεται μηχανικά με εφαρμογή δόνησης, σε πρέσσα αλλά και μέσω εξώθησης, όπου και φτάνει σε θερμοκρασίες $150\text{ }^\circ\text{C}$.

B. Παραγωγή μέσω εναιωρήματος

Χρησιμοποιείται ένα αδιάλυτο αραιωτικό μέσο και θερμοκρασία στην οποία τα μονομερή είναι μεν διαλυτά, το πολυμερές δε παραμένει αδιάλυτο. Στη διεργασία αυτή το αραιωτικό μέσο θα πρέπει να είναι αδρανές ως προς το καταλυτικό σύστημα. Ρόλο αραιωτικού αναλαμβάνει το μονομερές προπυλένιο, το οποίο δεν είναι αδρανές αλλά παρουσιάζει χαμηλό ρυθμό μετατροπής.

Πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής αποτελεί το χαμηλό ιξώδες των σωματιδίων EPDM στο αιώρημα. Επίσης σε σχέση με τη μέθοδο διαλύματος επιτρέπει μεγαλύτερους ρυθμούς παραγωγής και EPDM με μεγαλύτερο μοριακό βάρος, μιας και η αύξηση στο ιξώδες δεν ισχύει σε αυτήν τη μέθοδο. Τέλος, οι απαιτούμενες ποσότητες καταλύτη είναι μικρότερες, λόγω της αφθονίας προπυλενίου ως μονομερούς και αραιωτικού ταυτόχρονα.

Προβληματική πλευρά της μεθόδου αποτελεί η δυσκολία αφαίρεσης των υπολειμμάτων καταλύτη, τα οποία υπολείμματα παίρνουν θέση ανάμεσα στις αλυσίδες και εν τέλει

συνεισφέρουν στην υποβάθμιση του τελικού βουλκανισμένου υλικού, όταν αυτό υπόκειται σε θερμική γήρανση.

Γ. Παραγωγή από αέρια φάση

Χρησιμοποιείται ένα στρώμα υγρού ως υπόστρωμα για τη χορήγηση αέριου αιθυλενίου, προπυλενίου και διενίου (ENB). Χρησιμοποιείται αιθάλη (carbon black) ως λιπαντικό, το οποίο όμως παραμένει στο τελικό προϊόν EPDM. Η τεχνολογία αυτή επιτρέπει τη μη χρήση διαλυτών και αραιωτικών μέσων, καθώς και τη χρήση νερού. Το προϊόν παραλαμβάνεται σε μορφή κόκκων απευθείας από τον αντιδραστήρα. [4]

1.3 Βουλκανισμός EPDM

Ένα αβουλκάνιστο ελαστομερές διαθέτει περιπλεγμένες μοριακές αλυσίδες. Κατά τον εφελκυσμό του οι πολυμερικές αλυσίδες απεμπλέκονται μερικώς και σε ένα βαθμό ολισθαίνουν μεταξύ τους, ενώ έχουν και την τάση να ευθυγραμμιστούν. Η άρση της τάσης επιφέρει την επαναφορά των πολυμερικών αλυσίδων στην αρχική μορφολογική κατάσταση (σχήμα, διάταξη στο χώρο, περιέλιξη) αλλά και όσον αφορά την αλληλοπεριέλιξη των πολυμερικών αλυσίδων μεταξύ τους.

Ο βουλκανισμός αυξάνει σημαντικά τη συνολική ελαστικότητα του ελαστομερούς, μέσω της σύνδεσης των αλυσίδων μεταξύ τους. Είναι μια διεργασία απαραίτητη ούτως ώστε το πολυμερές να αποκτήσει βελτιωμένες ιδιότητες όπως η αντοχή στον ερπυσμό και η αυξημένη σκληρότητα. Αυτή η διεργασία αποδίδει υλικό με χημικούς δεσμούς (σταυροδεσμούς) μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται διασταύρωση και μειώνει δραστικά την ολίσθηση των πολυμερικών αλυσίδων. Ένα βουλκανισμένο/σταυροδεμένο ελαστομερές χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη διαστατική σταθερότητα και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. [4], [5]

Ο βουλκανισμός των ελαστομερών αυτού του τύπου πραγματοποιείται με τη χρήση συστημάτων υπεροξειδίων ή θείου, με τα δεύτερα συστήματα να συναντώνται ευρέως στη βιομηχανία ελαστικών αυτοκινήτου. Ως κατηγορία, τα ελαστομερή αιθυλενίου-προπυλενίου δε δύνανται να υποστούν βουλκανισμό με χρήση θείου, λόγω της κορεσμένης αλυσίδας τους. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα τα διένια, αναλαμβάνοντας το ρόλο του δότη ακόρεστων ομάδων. Το νέο αυτό τριπολυμερές είναι το EPDM, το οποίο μπορεί να βουλκανιστεί τόσο με τη χρήση υπεροξειδίων, όσο και με τη χρήση θείου. [5]

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες του EPDM για βουλκανισμό με θείο και με υπεροξειδία [5]

Product	Sulfur	Di-cup	Vul-cup
Nordel ^b 1040	100	100	100
HAF black, phr	50	50	50
ZnO, phr	5.0	5.0	5.0
Stearic acid, phr	1.0		
Sulfur, phr	1.5		
TMTM, ^c phr	1.5		
MBT, ^d phr	0.5		
40KE, phr		6.5	
			4.1
TMQ, ^e phr	0.5	0.5	0.5
Cure temperature, °C	160	171	177
Cure time, min	20	20	20
Original Properties			
Modulus, MPa ^f			
100%	2.2	1.8	1.9
200%	6.2	5	5.4
Tensile strength, MPa ^f	17.9	17.2	18.1
Elongation, %	400	375	375
Hardness, points	68	62	60
Air-Aged, 70 h at 150°C			
Modulus, MPa ^f			
100%	5.38	1.7	2.1
200%	12.8	4.7	5.2
Tensile strength, MPa ^f	15	17.4	16.8
Elongation, %	220	400	350
Hardness, points	78	58	60
Compression set, %	77	21	19

^aRef. 7.^bE. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.^cTMTM = tetramethylthiuram monosulfide.^dMBT = 2-mercaptobenzothiazole.^eTMQ = polymerized trimethylhydroquinoline.^fTo convert MPa to psi, multiply by 145.**Πίνακας 1.2:** Επισκόπηση συστημάτων βουλκανισμού θείου και υπεροξειδίων που εφαρμόζονται σε διαφορετικούς τύπους ελαστομερών [4]

Type of rubber	Sulphur systems	Peroxide systems
Natural rubber (NR)	+	+
Isoprene rubber (IR)	+	+
Butadiene rubber (BR)	+	+
Styrene-butadiene rubber (SBR)	+	+
Acrylonitrile-butadiene rubber (NBR)	+	+
Hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber (HNBR)	-	+
Isobutylene isoprene rubber (IIR)	+	-
Ethylene-propylene rubber (EPM)	-	+
Ethylene-propylene diene monomer rubber (EPDM)	+	+
Chlorinated polyethylene rubber (CM)	-	+
Silicone rubbers (Q)	-	+
Fluoroelastomers (FKM)	-	+
Acrylic rubbers (ACM)	+	-
Polysulphide rubbers (TM)	-	+

Τα εμπορικά διαθέσιμα ελαστομερή σήμερα χαρακτηρίζονται από μεγάλη ποικιλία και κατηγοριοποιούνται βάσει δομής και χημείας. Αντίστοιχη ποικιλία υφίσταται και στα συστήματα βουλκανισμού: θείο, υπεροξειδία, μεταλλικά οξειδία, φαινολικές ρητίνες και κινόνες. Κάθε σύστημα βουλκανισμού επιλέγεται αναλόγως της επιθυμητής δομής των σταυροδεσμών αλλά και του τύπου της ελαστομερικής μήτρας. Ειδικά όσον αφορά στην πολυμερική μήτρα, έχει σημασία η δομή της και η παρουσία λειτουργικών ομάδων εντός της. Κυρίαρχη θέση στην επιλογή του κατάλληλου συστήματος βουλκανισμού κατέχουν το θείο και τα υπεροξειδία.

Οι μέθοδοι curing, δηλαδή εφαρμογής υψηλών θερμοκρασιών για το βουλκανισμό περιλαμβάνουν συνήθεις βιομηχανικές διαδικασίες όπως το βουλκανισμό σε πρέσσα, τη χρήση ατμού, θερμού αέρα και χύτευση με έγχυση. Όταν είναι επιθυμητή η παραγωγή προφίλ με τη χρήση εξώθησης, δύναται να εφαρμοστεί θερμός αέρας, θέρμανση με

ηλεκτρομαγνητικά κύματα υψηλής συχνότητας (UHF) και λουτρό τηγμάτων αλάτων (LCM). Η μέθοδος LCM αν και δεν είναι περιβαλλοντικά φιλική, είναι η δεύτερη πιο χρησιμοποιούμενη βιομηχανικά, λόγω του ότι στην περίπτωση του βουλκανισμού με υπεροξείδια προστατεύει την επιφάνεια από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας αλλά και λόγω του ότι αποδίδει λείες επιφάνειες. [6]

1.3.1 Η επίδραση της πυκνότητας σταυροδεσμών και της δομής τους στις ιδιότητες βουλκανισμένου ελαστομερούς

Το τελικό βουλκανισμένο ελαστομερές είναι ένα περίπλοκο, σύνθετο σύστημα. Εντός του έχει σχηματιστεί ένα τρισδιάστατο δίκτυο στο χώρο, με ελαστομερικές αλυσίδες οι οποίες είναι συνδεδεμένες με χημικούς σταυροδεσμούς. Υπάρχουν και διάφοροι τύποι φυσικών δεσμών, πέρα από τους χημικούς σταυροδεσμούς, τους δεσμούς ανάμεσα σε άλλα κομμάτια των αλυσίδων, τις γέφυρες υδρογόνου και τις πολικές δυνάμεις. Αυτοί οι φυσικοί δεσμοί μπορεί να είναι ασθενείς αλληλεπιδράσεις van der Waals, διαμοριακές αλληλοεμπλοκές κ.α.

Η ποικιλία των δεσμών και οι τελικές περιοχές των αλυσίδων που μένουν ανεκμετάλλευτες δημιουργούν χώρους με υψηλότερες ή χαμηλότερες τοπικές συγκεντρώσεις σταυροδεσμών. Παρά αυτά, το τελικό προϊόν έχει μειωμένη ελευθερία κίνησης όσον αφορά τις αλυσίδες, γεγονός το οποίο οδηγεί σε νέες ιδιότητες σε σχέση με το αβουλκάνιστο ελαστομερές.

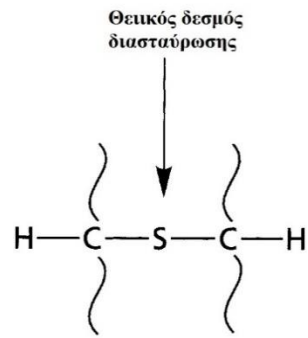
Η διαλυτότητα του βουλκανισμένου ελαστομερούς είναι μειωμένη σε μεγάλο βαθμό. Παρουσία διαλυτών το βουλκανισμένο προϊόν διογκώνεται έως ένα σημείο ισορροπίας και μέσω της εξίσωσης Flory-Rehner είναι δυνατός ο υπολογισμός της πυκνότητας σταυροδεσμών. Όσο μεγαλύτερη αυτή η πυκνότητα, τόσο μικρότερος ο όγκος διαλύτη ο οποίος μπορεί να διεισδύσει στο εσωτερικό.

Η αντοχή στον εφελκυσμό αυξάνεται σημαντικά αλλά μόνο έως το ιδανικό μέγιστο σημείο βαθμού βουλκανισμού. Πέρα από αυτό το σημείο η αντοχή μειώνεται. Αντίστοιχα και ανάλογα με την πυκνότητα των σταυροδεσμών αυξάνονται και το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα.

Ειδικά για τα βουλκανισμένα με υπεροξείδια συστήματα, αυτά λόγω των δεσμών άνθρακα-άνθρακα διαθέτουν περιορισμένη κινητικότητα αλυσίδων και παραμορφώνονται λιγότερο υπό τάση, σε σχέση με τα συστήματα με θείο. Αυτό οδηγεί σε μειωμένες μηχανικές ιδιότητες από τη μία πλευρά, όμως από την άλλη λόγω της μεγαλύτερης σταθερότητας των C-C δεσμών επιδεικνύουν υψηλότερη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και στη θερμο-οξειδωτική γήρανση. [6]

1.3.2 Βουλκανισμός με χρήση θείου

Το θείο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ελαστικού για το βουλκανισμό των ελαστομερών. Είναι άφθονο ποσοτικά και σχετικά φθηνό. Η λειτουργία του έγκειται στη φύση πολλών ελαστομερών, τα οποία διαθέτουν διπλούς (ακόρεστους) δεσμούς στην πολυμερική τους αλυσίδα. Το θείο δημιουργεί γέφυρες μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων μέσω αυτών των διπλών δεσμών. Σε ατομικό επίπεδο, ένα άτομο θείου συνδέει ένα άτομο άνθρακα μίας πολυμερικής αλυσίδας με ένα άτομο άνθρακα μίας γειτονικής πολυμερικής αλυσίδας.



Σχήμα 1.6: Άτομο θείου το οποίο δημιουργεί δεσμό μεταξύ δύο πολυμερικών αλυσίδων [5]

Το θείο δύναται να χρησιμοποιηθεί για τη διασταύρωση των αλυσίδων πολυμερών με μεγάλο αριθμό ακόρεστων αλυσίδων, όπως το πολυϊσοπρένιο και το πολυβουταδιένιο, με την αντίδραση όμως να χαρακτηρίζεται ως αργή και μη αποδοτική. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται το οξείδιο του ψευδαργύρου, το οποίο προσδίδει μικρότερους χρόνους βουλκανισμού, δρώντας ως επιταχυντής. Η συνήθης αναλογία κυμαίνεται στα επίπεδα του 1-2% (2-3 phr) κατά βάρος για το θείο και στη μισή ποσότητα αυτού για τον επιλεχθέντα επιταχυντή. Σε περίπτωση χρήσης μεγάλων ποσοτήτων θείου (λ.χ. 30 phr), οι πολυμερικές αλυσίδες διασταυρώνονται σε μεγάλο βαθμό, τόσο που το βουλκανισμένο υλικό δεν δύναται να υποστεί παραμόρφωση.

Η ένωση των πολυμερικών αλυσίδων με πολυσουλφιδικούς δεσμούς, αν και δεν είναι τόσο σταθερή όσο η ένωση με δεσμούς άνθρακα-άνθρακα, προσδίδει αξιόλογη διαστατική σταθερότητα στο πολυμερές, με καλή ισορροπία ανάμεσα σε διάφορες ιδιότητες. Τα ελαστομερικά συστήματα με πολυατομικές θεικές γέφυρες διαθέτουν καλύτερες ιδιότητες επαναφοράς μετά από κάμψη, σε σύγκριση με συστήματα όπου η διασταύρωση πραγματοποιείται με ένα άτομο θείου.

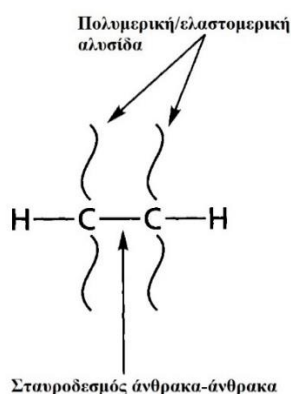
Το μειονέκτημα των θεικών γεφυρών σε σχέση με τους δεσμούς άνθρακα-άνθρακα είναι ότι οι πρώτοι είναι ασθενέστεροι και λιγότερο θερμικά σταθεροί από τους δεύτερους. [4], [5]

1.3.3 Βουλκανισμός με χρήση υπεροξειδίων

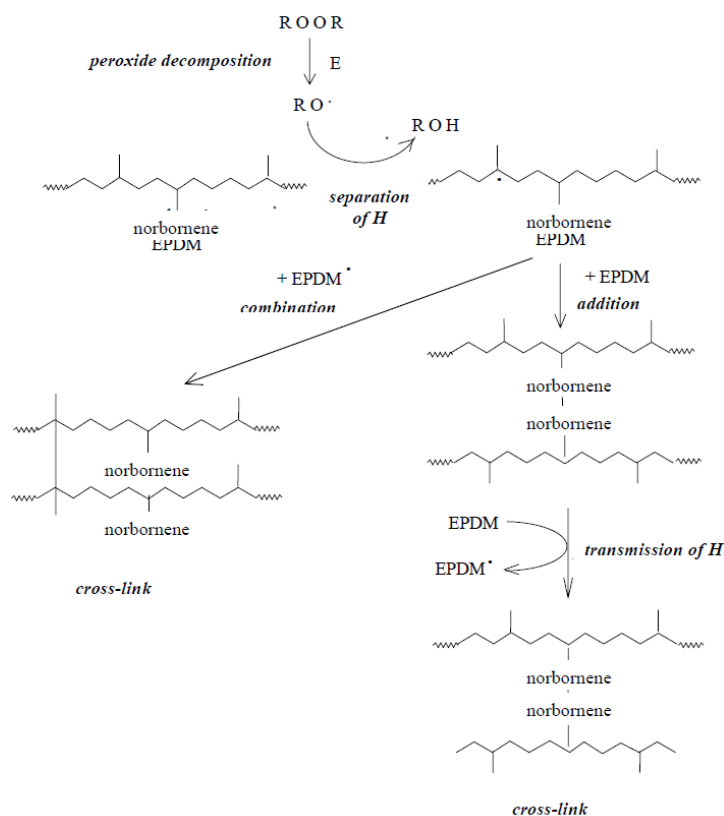
Ο βουλκανισμός με υπεροξείδια ανακαλύφθηκε από τον Ostromislensky το 1915. Η χημική αυτή διεργασία αφορά τόσο ακόρεστα όσο και κορεσμένα πολυμερή. Τα κορεσμένα πολυμερή δεν μπορούν να βουλκανιστούν με θείο λόγω έλλειψης διαθέσιμων διπλών δεσμών, οπότε τα υπεροξείδια ήρθαν να δώσουν μία λύση για το βουλκανισμό τους. Το ενδιαφέρον για το βουλκανισμό με υπεροξείδια εντάθηκε με την εισαγωγή κορεσμένων πολυμερών όπως τα EPM, EPDM και τα φθοροελαστομερή. Χρησιμοποιούνται επίσης όταν είναι επιθυμητή η αντοχή στη γήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες και όταν το προϊόν αποτελείται από μίγμα ακόρεστων και κορεσμένων ελαστομερών.

Η εφαρμογή οργανικών υπεροξειδίων οδηγεί στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών άνθρακα ανάμεσα σε διαφορετικά τμήματα των μοριακών αλυσίδων του ελαστομερούς. Οι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα είναι ισχυρότεροι από τους σουλφιδικούς δεσμούς διασταύρωσης, οπότε τα ελαστομερή με σύστημα βουλκανισμού υπεροξειδίων επιδεικνύουν υψηλότερη θερμική σταθερότητα και καλή αντοχή στη θερμική και οξειδωτική γήρανση. [6]

Ο βουλκανισμός αυτός χαρακτηρίζεται από μεγάλη ταχύτητα και αποτελεσματικότητα, επιλέγεται όμως σε ειδικές περιπτώσεις έναντι του θείου. Οι περιπτώσεις αυτές είναι η επιθυμητή διαφάνεια και η βελτιωμένη θερμική σταθερότητα του βουλκανισμένου πολυμερούς. Όπως προαναφέρθηκε, ο βουλκανισμός με υπεροξείδια δεν απαιτεί την παρουσία διπλών δεσμών, αφού συνήθως τα υπεροξείδια αντιδρούν με την πολυμερική αλυσίδα αφαιρώντας ένα άτομο υδρογόνου από αυτή. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται μία ελεύθερη ρίζα, η οποία συνδέεται με μία αντίστοιχη ρίζα σε γειτονική πολυμερική αλυσίδα. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία σταυροδεσμού άνθρακα-άνθρακα, ενός δεσμού ο οποίος είναι ισχυρότερος από το δεσμό άνθρακα-θείου και περισσότερο θερμικά σταθερός. [2], [5]

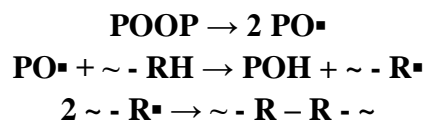


Σχήμα 1.7: Πολυμερικές/ελαστομερικές αλυσίδες οι οποίες συνδέονται απευθείας με δεσμό άνθρακα-άνθρακα [5]



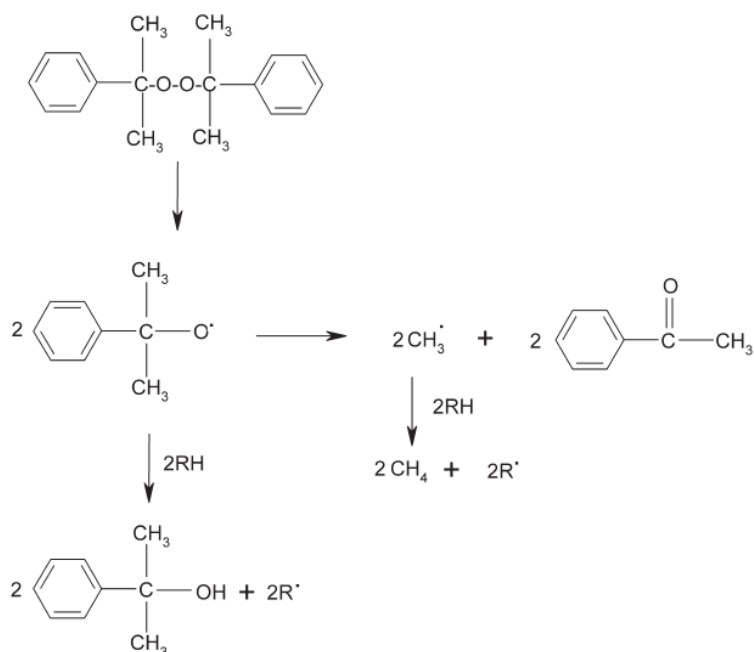
Σχήμα 1.8: Απλοποιημένη αναπαράσταση της αντίδρασης βουλκανισμού του EPDM με χρήση υπεροξειδίων [2]

Η στοιχειομετρία ανάμεσα στον αριθμό των σχηματιζόμενων σταυροδεσμών (R-R) και στα αποδομούμενα υπεροξείδια (POOP) δίνεται ως εξής:



Προϋπόθεση για να ισχύει αυτή η στοιχειομετρία είναι το να μην πραγματοποιούνται παράλληλες αντιδράσεις οι οποίες οδηγούν σε αποδόμηση των υπεροξειδίων σε μη ελεύθερες ρίζες ή στη διάσπαση των πολυμερικών αλυσίδων. Μια ακόμη προϋπόθεση είναι οι ακόρεστοι δεσμοί να είναι εσωτερικοί, δηλαδή κατά μήκος της κύριας πολυμερικής αλυσίδας. [4]

Το υπεροξείδιο υπόκειται σε ομολυτική διάσπαση και σχηματίζει τις αρχικές ρίζες. Οι αρχικές ρίζες αποτελούν πηγή για το σχηματισμό δευτερευουσών ριζών, οι οποίες σχηματίζονται από τον κατακερματισμό των αρχικών. Οι νέες αυτές ρίζες μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο δραστικές από τις αρχικές, κάτι το οποίο αποτυπώνεται στην αποτελεσματικότητα του βουλκανισμού. Η αποτελεσματικότητα αυτή αποτελεί και κριτήριο για την επιλογή υπεροξειδίου για το σύστημα βουλκανισμού. Στην περίπτωση του συχνά χρησιμοποιούμενου δικουμυλ-υπεροξειδίου (dicumyl peroxide-DCP), η διάσπαση αποδίδει μεθυλικές ρίζες. [6]



Σχήμα 1.9: Ο μηχανισμός διάσπασης/αποσύνθεσης του δικουμυλ-υπεροξειδίου [6]

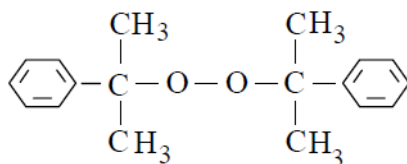
Αυτό το είδος ριζών παρουσιάζει μικρότερη στερική παρεμπόδιση από τις αρχικές κουμυλοξικές ρίζες, δηλαδή είναι περισσότερο διαθέσιμες ως κέντρα αντίδρασης. Η ιδιαιτερότητα αυτή του DCP προσδίδει καλύτερη απόδοση βουλκανισμού. Τελικά, οι υπεροξειδικές ρίζες των οποίων η δράση τους εντοπίζεται στην απόσπαση ατόμων υδρογόνου, είναι πιο κατάλληλες από τις ρίζες που χρησιμοποιούν το μηχανισμό προσθήκης σε διπλό δεσμό ακόρεστων ελαστομερών. [6]

Η χρήση υπεροξειδίων αποδίδει προϊόντα EPDM τα οποία διαθέτουν εξαιρετική αντοχή στη θερμική γήρανση, αφού αυτά διαθέτουν διαμοριακούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα. Το κύριο πλεονέκτημα της χρήσης των υπεροξειδίων στο βουλκανισμό έναντι του θείου είναι η μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα των δεσμών άνθρακα-άνθρακα σε σχέση με τους δεσμούς άνθρακα-θείου και θείου-θείου. Τα δίκτυα των ελαστομερών που προκύπτουν εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή στη θερμική γήρανση και τη θερμική οξείδωση.

Ενδέχεται όμως να προκληθούν και ανεπιθύμητες αντιδράσεις, όπως σχάση αλυσίδων. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα χρησιμοποιούνται συνεργηστικά πρόσθετα (co-agents) σε συνδυασμό με το υπεροξείδιο. Οι co-agents αλληλεπιδρούν χημικά με μεγάλη ταχύτητα με την πολυμερική αλυσίδα, με αποτέλεσμα τη μειωμένη εμφάνιση ανεπιθύμητων παράπλευρων αντιδράσεων. [5], [7]

1.3.3.1 Κριτήρια επιλογής υπεροξειδίου

Πέρα από τη δυνατότητα να σχηματίζει αποτελεσματικούς σταυροδεσμούς, κριτήριο επιλογής του κατάλληλου υπεροξειδίου αποτελεί η σταθερότητά του κατά την προετοιμασία και επεξεργασία. Επίσης το να αποσυντίθεται γρήγορα στις θερμοκρασίες βουλκανισμού. Οι προϋποθέσεις αυτές εκπληρώνονται συνήθως από οργανικά υπεροξείδια τα οποία διαθέτουν την υπεροξειδική ομάδα τους στον τρίτο άνθρακα. Τα υπεροξείδια με την υπεροξειδική ομάδα στον πρώτο ή το δεύτερο άνθρακα είναι λιγότερο σταθερά. Το οργανικό υπεροξείδιο το οποίο επιλέχθηκε από τη βιβλιογραφία για το βουλκανισμό του EPDM είναι το dicumylperoxide (DCP) ή υπεροξείδιο του δις(α,α-διμεθυλοβενζυλίου) ή δικουμυλ-υπεροξείδιο [5]

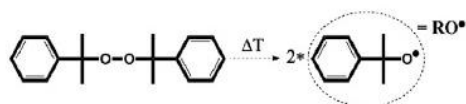


Σχήμα 1.10: Το δικουμυλ-υπεροξείδιο (DCP) [5]

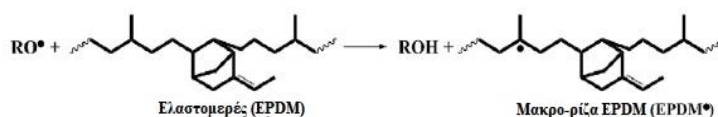
1.3.3.2 Μηχανισμός βουλκανισμού του EPDM με υπεροξείδια

Σε πρώτη φάση, τα μόρια του υπεροξειδίου αποδομούνται σχηματίζοντας ελεύθερες ρίζες. Η αποδόμηση λαμβάνει χώρα με την εφαρμογή θερμικής ενέργειας. Οι ελεύθερες ρίζες που έχουν παραχθεί αποσπών άτομα υδρογόνου από την κύρια, αλειφατική υδρογονανθρακική αλυσίδα του πολυμερούς και έτσι προκύπτουν μακρο-ρίζες, στη δεύτερη φάση. [8]

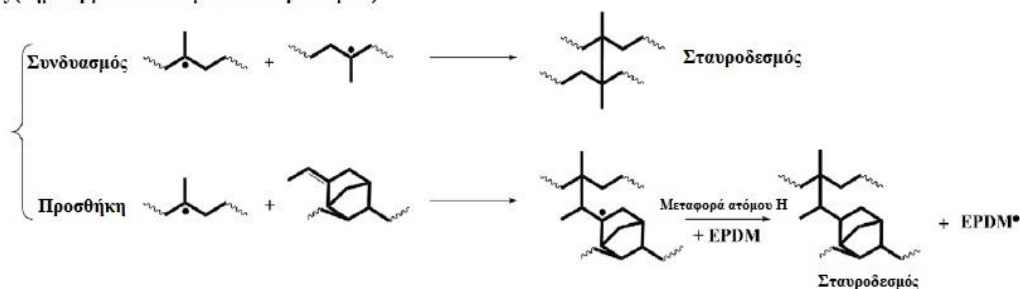
Βήμα 1: Θερμική αποδόμηση υπεροξειδίου



Βήμα 2: Απόσπαση ατόμου υδρογόνου



Βήμα 3: Βουλκανισμός (δημιουργία δικτύου μέσω σταυροδεσμών)



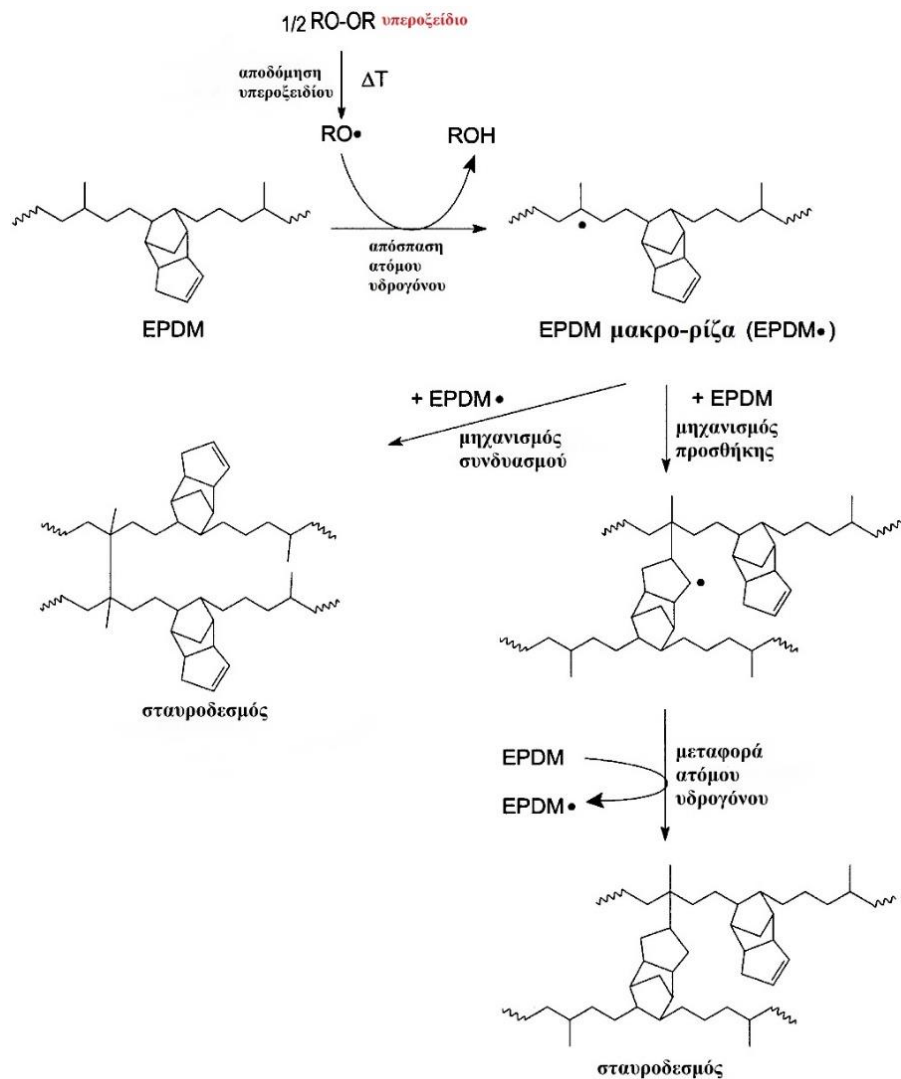
Σχήμα 1.11: Ο μηχανισμός βουλκανισμού του EPDM με υπεροξείδια, για EPDM με ENB (5-ethylidene-2-norbornene) ως διένιο [8]

Γενικά, η σταθερότητα των ριζών στις θέσεις 2 και 3 είναι μεγαλύτερη από τις ρίζες των ατόμων στην κύρια αλυσίδα. Στην περίπτωση του ENB ως διενίου στο EPDM, οι αλληλικές ρίζες σε θέσεις δίπλα στο ακόρεστο σημείο στις μονάδες ENB του EPDM είναι ακόμη πιο σταθερές, αλλά λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής του στα ENB μονομερή, τέτοιες αλληλικές ρίζες δεν έχουν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της απόσπασης ατόμων υδρογόνου.

Στην τρίτη και τελευταία φάση λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός ομοιοπολικών δεσμών και πραγματοποιείται η αντίδραση βουλκανισμού με 2 τρόπους: είτε με συνδυασμό δύο μακρο-ριζών, είτε με προσθήκη μακρο-ρίζας σε μονάδα διενίου (ENB).

Στην περίπτωση της προσθήκης, η πρόσφατα παραχθείσα μακρο-ρίζα δεν συμμετέχει στο βουλκανισμό μέσω συνδυασμού. Η αντίδραση βουλκανισμού ολοκληρώνεται μέσω μεταφοράς υδρογόνου από άλλο κομμάτι της πολυμερικής αλυσίδας. Έτσι σχηματίζεται ένας σταυροδεσμός με αλειφατική δομή και η ρίζα μετακινείται σε μια νέα θέση στο πολυμερικό δίκτυο, όπου μπορεί να καταναλωθεί για το σχηματισμό άλλου σταυροδεσμού. Έτσι, ο μηχανισμός της προσθήκης οδηγεί στην αναγωγή των ακόρεστων μονάδων και το σχηματισμό αλειφατικών δομών. Παρά τη μετατροπή αυτή των μονάδων διενίου σε αλειφατικούς σταυροδεσμούς, έχει αναφερθεί ο παράλληλος σχηματισμός ολεφινικών δομών στις αλληλικές θέσεις κοντά στο ακόρεστο κομμάτι του ENB, χωρίς να υπάρχει πλήρης μετατροπή των ακόρεστων ομάδων.

Η διαδικασία βουλκανισμού ξεκινά από τη θερμική αποδόμηση του υπεροξειδίου, η οποία διαδικασία αποτελεί το κρίσιμο βήμα για τον μετέπειτα βαθμό βουλκανισμού του ελαστομερούς. [8]



Σχήμα 1.12: Παράγωγα και ο μηχανισμός αντίδρασης του βουλκανισμού του EPDM με χρήση υπεροξειδίων (η επιλογή της τρίτης θέσης για το σχηματισμό ελεύθερης ρίζας είναι αυθαίρετη/τυχαία) [9]

Έπειτα ακολουθεί η απόσπαση ατόμων υδρογόνου από την αλυσίδα του EPDM από τις ελεύθερες ρίζες που προέκυψαν και σχηματίζονται μακρο-ρίζες. Τα αλλυλικά άτομα υδρογόνου του διενίου διαθέτουν μεγαλύτερη εγγενή δυνατότητα αντίδρασης για αφαίρεση ατόμων υδρογόνου από τα αντίστοιχα άτομα υδρογόνου του αλειφατικού μέρους της πολυμερικής αλυσίδας (EPM). Παρά αυτό το γεγονός, η απόσπαση ατόμων υδρογόνου προκύπτει κυρίως από το EPM κομμάτι, λόγω της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας αλειφατικών δομών σε σχέση με τις αλλυλικές δομές.

Στο EPDM σταυροδεσμοί προκύπτουν επίσης μέσω προσθήκης μιας EPM μακρορίζας σε ακόρεστο εκκρεμές διένιο. Η μακρορίζα που θα προκύψει πιθανότατα δεν θα συνεχίσει να διαδίδεται μέσω άλλων διενίων, οπότε θα σταματήσει η μεταφορά ατόμων υδρογόνου. Σε αντίθεση με το βουλκανισμό του EPDM με χρήση θείου, στο βουλκανισμό με χρήση υπεροξειδίων το ακόρεστο διένιο καταναλώνεται. [9]

1.3.4 Συνεργηστικά πρόσθετα

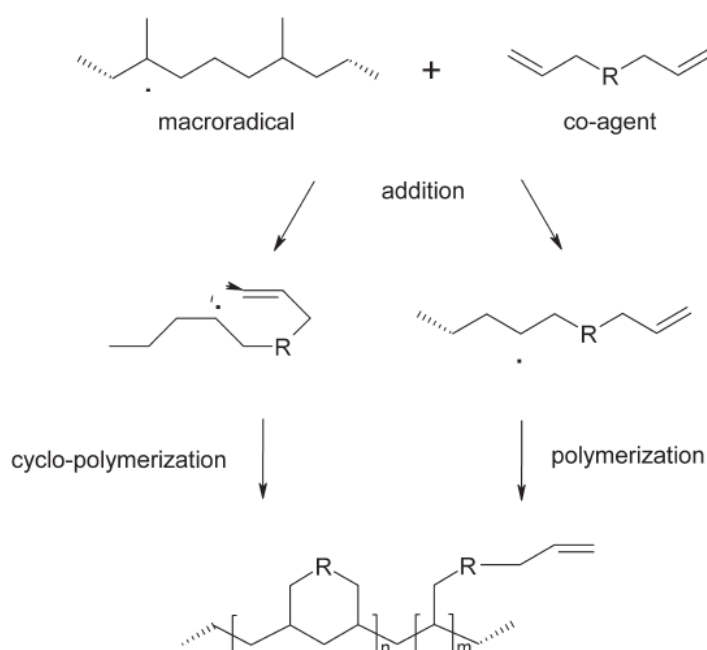
Τα συνεργηστικά πρόσθετα όπως το κυανουρικό τριαλλύλιο (TAC) είναι πολυακόρεστες ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται ώστε να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα του σχηματισμού σταυροδεσμών. Σε αντίθεση με τα υπεροξειδία τα οποία έχουν μόνο το ρόλο της εκκίνησης της διαδικασίας βουλκανισμού, τα συνεργηστικά πρόσθετα ενσωματώνονται στο ελαστομερικό δίκτυο. Η μεγάλη τους πολικότητα περιορίζει την πλήρη τους διάλυση εντός του μη πολικού EPDM. [9]

Σύμφωνα με τους Henning και Costin, τα συνεργηστικά πρόσθετα (co-agents) βουλκανισμού χωρίζονται σε 2 κατηγορίες, βάσει της συνεισφοράς τους στη δημιουργία σταυροδεσμών.

Η κατηγορία τύπου 1 αυξάνει το βαθμό βουλκανισμού αλλά επίσης αναλαμβάνει και καθήκοντα κυρίως παράγοντα βουλκανισμού. Συνήθως είναι πολικά μόρια χαμηλού μοριακού βάρους, τα οποία σχηματίζουν πολύ δραστικές ελεύθερες ρίζες μέσω αντιδράσεων προσθήκης.

Το TAC ανήκει στην κατηγορία συνεργηστικών προσθέτων τύπου 2 οι οποίοι σχηματίζουν λιγότερο δραστικές ρίζες και συνεισφέρουν μόνο στο βαθμό βουλκανισμού, δρώντας βοηθητικά προς τον κυρίως παράγοντα βουλκανισμού (π.χ. υπεροξειδία). Δημιουργούν ελεύθερες ρίζες μέσω της απόσπασης ατόμων υδρογόνου από τις πολυμερικές αλυσίδες.

Τρις-λειτουργικά συνεργηστικά πρόσθετα όπως το TAC και το TAIC μπορούν να σχηματίζουν σταυροδεσμούς μέσω των προϊόντων κυκλοπολυμερισμού αλλά και όταν αυτά συνδέονται με δεσμούς με αλλυλικές ομάδες της πολυμερικής αλυσίδας. [10]



Σχήμα 1.13: Ο μηχανισμός αντίδρασης μερικών συνεργηστικών προσθέτων τύπου II με ελαστομερή [6]

Τα υψηλά ακόρεστα ελαστομερή (NBR, SBR) δεν απαιτούν την παρουσία co-agents, διότι η παρουσία διπλών δεσμών σε αυτά ουσιαστικά δρα ως co-agent. Αντίθετα, η χρήση co-agents προτείνεται σε κορεσμένα ή λίγο κορεσμένα ελαστομερή όπως το EPDM και το HNBR. [2]

Σύμφωνα με τους Rajan et al., το TAC χρησιμοποιείται ως συνεργηστικό πρόσθετο των υπεροξειδίων στο βουλκανισμό ελαστομερών. Οι μετρήσεις FTIR έδειξαν ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις (έως 5 phr) το TAC αυξάνει την πυκνότητα σταυροδεσμών και καταναλώνεται πλήρως. Σε συγκεντρώσεις από 5 ως και 10 phr, επικρατούν οι αντιδράσεις ομοπολυμερισμού, διασπείροντας το TAC με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της πυκνότητας σταυροδεσμών. Αυτό οφείλεται και στο ότι στην υψηλή συγκέντρωση, η αποσύνθεση (decomposition) του υπεροξειδίου είναι μειωμένη. [11]

Γενικά, τα συνεργηστικά πρόσθετα χρησιμοποιούνται για την πιο αποδοτική χρήση των ελεύθερων ριζών που προέρχονται από τη δράση των υπεροξειδίων. Αυτό γίνεται διότι καταστέλλουν τις παράπλευρες αντιδράσεις δημιουργίας ελεύθερων ριζών, οι οποίες δεν πρόκειται να συνεισφέρουν στη δημιουργία τρισδιάστατου δικτύου μέσω σταυροδεσμών ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες. Επίσης «παγιδεύουν» τις ελεύθερες ρίζες που έχουν δημιουργηθεί από το υπεροξείδιο και στη συνέχεια μετατρέπουν την ελεύθερη ρίζα σε σταυροδεσμό ανάμεσα στις αλυσίδες. [10], [12], [13]

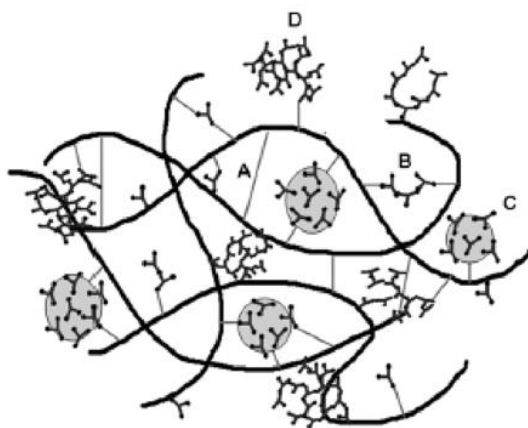
Πέρα από αυτήν την επίδραση του co-agent TAC, έχει αναφερθεί και η δημιουργία σταυροδεσμών και μέσω των κυκλικών προϊόντων πολυμερισμού του αλλά και μέσω της σύνδεσής του με αλλυλικές ομάδες οι οποίες είναι συνημμένες στην κύρια πολυμερική αλυσίδα. [6] Ανοιχτό ερώτημα αποτέλεσε το αν στη διαδικασία βουλκανισμού κορεσμένων ελαστομερών με τη χρήση υπεροξειδίων, μέρη του co-agent επισυνάπτονται στις αλυσίδες και συν-βουλκανίζονται. Τελικά αποδείχθηκε ότι συνυπάρχουν η βελτίωση της αντίδρασης του βουλκανισμού, ο σχηματισμός διαμοριακών κυκλικών ενώσεων και ο ομοπολυμερισμός σε μέρη του co-agent. Το ποιο φαινόμενο θα επικρατήσει στο σύστημα έγκειται στις ιδιότητες του συστήματος. Επίσης, πλέον οι co-agents επιλέγονται με πιο σύνθετα κριτήρια. Τα κριτήρια αυτά έχουν να κάνουν με την αντοχή στην απόσχιση, τη βελτιωμένη συγκόλληση σε πολικά υποστρώματα και την αντοχή σε δυναμική κόπωση. [13]

Η επιλογή του TAC ως συνεργηστικού προσθέτου στο σύστημα βουλκανισμού του EPDM

Η επιλογή του TAC ως τύπου 2 co-agent έχει να κάνει με το γεγονός ότι οι τύπου 1 εμφανίζουν χαμηλή διαλυτότητα εντός μιγμάτων ελαστομερών υδρογονανθρακικής φύσης, όπως το EPDM, λόγω της υψηλής πολικότητάς τους. [12]

Από τη στιγμή που τα υπεροξείδια αποδομούνται, το TAC δημιουργεί διασταυρώσεις μέσω αντιδράσεων προσθήκης ελεύθερων ριζών και αντιδράσεων κυκλοπολυμερισμού. Αποτέλεσμα αυτών των αντιδράσεων είναι μικρά, υαλώδη, θερμοσκληρυνόμενα σωματίδια εντός του δικτύου. Τα σωματίδια αυτά δρουν ως πολυχρηστικοί κόμβοι διασταυρώσεων και δημιουργούν πολλαπλούς δεσμούς μεταξύ των EPDM αλυσίδων. Κατά μία έννοια δηλαδή η λειτουργία του TAC είναι παρόμοια με αυτή του διενίου και μάλιστα μπορεί

να λειτουργήσει ανταγωνιστικά προς αυτό, όσον αφορά την αντίδρασή τους με τις μακρο-ρίζες του EPDM. [9]



Σχήμα 1.14: Σταυροδεμένο δίκτυο ελαστομερικής μήτρας με χρήση υπεροξειδίων, παρουσία συνεργηστικού προσθέτου. Οι σταυροδεσμοί δύναται να δημιουργηθούν από: A-πολυμερικές ρίζες, B-το συνεργηστικό πρόσθετο το οποίο μπορεί να δημιουργήσει το ίδιο σταυροδεσμούς, C-θερμοσκληρυνμένες περιοχές του συνεργηστικού προσθέτου οι οποίες έχουν επισυναφθεί στις ελαστομερικές αλυσίδες και D-αλληλοδιδεισδύοντα δίκτυα ομοπολυμερισμένου συνεργηστικού προσθέτου [6]

2 Σύνθετα EPDM με νανοσωλήνες άνθρακα

2.1 Εισαγωγή

Όπως προαναφέρθηκε, το EPDM είναι ένα ελαστομερές με καλές μηχανικές ιδιότητες αλλά και με αντοχή στην υποβάθμιση από το όζον. Ωστόσο οι θερμικές και μηχανικές του ιδιότητες μπορούν να βελτιωθούν περαιτέρω με χρήση διαφόρων προσθέτων, συμπεριλαμβανομένων των άμορφων γραφιτικών υλικών (carbon black) αλλά και εξελιγμένων, σύγχρονων κρυσταλλικών αλλοτροπικών μορφών άνθρακα (γραφένιο, οξειδίο γραφενίου, νανοσωλήνες άνθρακα, φουλερένιο, νανοϊνες άνθρακα και τροποποιημένες εκδοχές αυτών).

Η χρήση τέτοιων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα στη νανοκλίμακα ως έγκλεισμα σε μία πολυμερική μήτρα δημιουργεί ένα υλικό το οποίο καλείται νανοςύνθετο. Φυσικά νανοςύνθετο είναι οποιοδήποτε υλικό έχει μήτρα πολυμερές, κεραμικό ή μεταλλικό υλικό το οποίο περιέχει ένα ή και παραπάνω έγκλεισμα στη νανοκλίμακα.

Τα νανοςύνθετα υλικά ξεχωρίζουν από τα υπόλοιπα λόγω των εξαιρετικών τους ιδιοτήτων, οι οποίες δε συναντώνται στα απλά σύνθετα. Το έγκλεισμα αρκεί να καταλαμβάνει τιμές περί του 5% κατά βάρος ώστε να εμφανιστούν οι εξαιρετικές επιθυμητές ιδιότητες. Το κρίσιμο φυσικό μέγεθος για αυτό το φαινόμενο είναι αυτό της διεπιφάνειας. Η διεπιφάνεια στα νανοςύνθετα υλικά είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από ό,τι στα απλά σύνθετα υλικά με έγκλεισμα σε μικροκλίμακα. Για να γίνει κατανοητό αυτό, αρκεί κάποιος να υπολογίσει για παράδειγμα πόσοι νανοσωλήνες άνθρακα χωρούν στον όγκο τον οποίο καταλαμβάνει μία ίνα άνθρακα στη μικροκλίμακα. Αξίζει να αναφερθεί ότι στη νανοκλίμακα αλλάζει η φύση των φαινομένων τα οποία λαμβάνουν χώρα. Πέρα από ατομικά και μοριακά φαινόμενα, υπάρχουν πυρηνικά και κβαντικά φαινόμενα. [14]

Πέρα από τα πλεονεκτήματα αυτά, τα νανοςύνθετα παρουσιάζουν διάφορα μειονεκτήματα κατά την κατασκευή τους, με κυριότερο το ότι να νανοεγκλείσματα έχουν την τάση να αλληλοέλκονται με δυνάμεις van der Waals και έτσι να σχηματίζουν συσσωματώματα, ακυρώνοντας εν μέρει τη νανο-φύση τους. Η ομοιογενής διασπορά τους εντός της μήτρας και ο μη σχηματισμός συσσωματωμάτων αποτελεί έναν μόνιμο προβληματισμό κατά την παρασκευή νανοςυνθέτων υλικών.

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), οι οποίοι ανακαλύφθηκαν το 1991. Ο συνδυασμός ιδιοτήτων τους (μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρονικές) και ο υψηλός λόγος διαστάσεων έκανε τους νανοσωλήνες άνθρακα θελκτικούς για εφαρμογές σε αγωγή πλαστικά με χαμηλά όρια κατωφλίου διαφυγής. Παράλληλα με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενδιαφέρον παρουσιάζει και η θερμική τους αγωγιμότητα αλλά και η βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων σε σύνθετα με έγκλεισμα νανοσωλήνων άνθρακα. [15]

2.2 Μέσα ενίσχυσης γραφιτικής προέλευσης

Το γραφένιο αποτελείται από ένα ατομικό επίπεδο γραφίτη. Τα άτομα άνθρακα ενώνονται μεταξύ τους με δεσμούς με υβριδισμό sp^2 και σχηματίζουν κυψελοειδείς εξαγωνικές δομές. Αποτελούνται από δύο οικογένειες ατόμων άνθρακα, τα εσωτερικά και αυτά που βρίσκονται περιμετρικά στο επίπεδο γραφίτη. Η απομόνωση του γραφενίου επετεύχθη από τους Geim και Novoselov, οι οποίοι κατόρθωσαν να το απομονώσουν με τη χρήση απλής κολλητικής ταινίας. Η ανακάλυψη αυτή συνοδεύτηκε με το βραβείο Nobel το 2003. Οι ιδιαίτερές τους ιδιότητες αφορούν τη μεγάλη τους ηλεκτρική αγωγιμότητα, την πολύ χαμηλή ηλεκτρική τους αντίσταση και το πολύ υψηλό μέτρο Young. [16], [17]

Το οξείδιο του γραφενίου αποτελεί μια εναλλακτική μορφή του γραφενίου, με παρόμοια δομή με αυτή του γραφενίου. Η βασική διαφορά αφορά την παρουσία οξυγονούχων ομάδων σε διάφορα σημεία της εξαγωνικής δομής του γραφενίου όπως υδροξύλια (OH), αλκοξείδια (COC), καρβοξυλικές ομάδες (COOH) και άλλα. Η παρουσία των ομάδων αυτών μεταστρέφει εντελώς τις ηλεκτρικές ιδιότητές του, αφού είναι ένα μονωτικό υλικό. Μειωμένες είναι και οι θερμικές ιδιότητές του αλλά και οι μηχανικές ιδιότητες. Η μέθοδος παραγωγής περιλαμβάνει την οξείδωση απλού γραφενίου. Εκ των πραγμάτων το πλεονέκτημα του οξειδίου του γραφενίου είναι ότι δύσκολα οξειδώνεται σε σχέση με το γραφένιο, αφού προφανώς είναι ήδη οξειδωμένο. [18], [19]

Τα φουλερένια απαρτίζονται από ένα δίκτυο ατόμων άνθρακα με sp^2 υβριδισμό, κατανομημένα σε πεντάγωνα και εξάγωνα. Το σχήμα τους είναι σφαιρικό και ο χώρος εντός τους είναι κενός. Είναι νανοσωματίδια τα οποία θεωρούνται καθορισμένα, ξεχωριστά μόρια και όχι επαναλαμβανόμενες κρυσταλλικές δομές. Ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους Curl, Kroto και Smalley στους οποίους δόθηκε το βραβείο Nobel.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από στρώματα γραφίτη τα οποία είναι διπλωμένα σε κυλινδρικό σχήμα. Το μήκος ενός νανοσωλήνα άνθρακα υπολογίζεται σε μερικά μικρόμετρα και η διάμετρος μπορεί να φτάνει τα 100 νανόμετρα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα σχηματίζουν δέσμες οι οποίες είναι διασυνδεδεμένες μεταξύ τους, δημιουργώντας έτσι ένα σύνθετο δίκτυο. Η εξαγωνική διάταξη των ατόμων άνθρακα κατά μήκος των κυλινδρικών αυτών δομών επηρεάζει την ηλεκτρική συμπεριφορά τους, η οποία είναι μεταλλική ή ημιαγώγιμη. Οι ιδιαίτερές τους ιδιότητες τους καθιστούν ιδανικό πρόσθετο για διάφορες νανοτεχνολογικές εφαρμογές σε πολυμερικές μήτρες, αισθητήρες και άλλα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται ιδανικά υλικά ως ίνες για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων πολυμερών. Τα σύνθετα πολυμερών-νανοσωλήνων άνθρακα έχουν προοπτικές στη χρήση της αεροδιαστημικής, διότι εκεί είναι απαραίτητα υλικά με καλές μηχανικές ιδιότητες αλλά και με χαμηλό βάρος.

Ειδικά για τα ελαστομερή, έχει περιγραφεί η επίδραση των νανοσωλήνων στο φυσικό καουτσούκ. Η δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) έδειξε ισχυρή ζεύξη και αλληλεπίδραση του πολυμερούς και του εγκλείσματος, ενώ η αντίδραση βουλκανισμού του καουτσούκ επιταχύνθηκε παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα. [20]

2.3 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα

Οι συνήθεις μέθοδοι σύνθεσης είναι αυτές της ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου παρουσία γραφίτη (arc discharge), της φωτοδιάσπασης γραφίτη με χρήση laser (laser ablation) και της χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD). Όλες οι διαδεδομένες μέθοδοι παράγουν μονοφλοιικούς νανοσωλήνες με μεγάλη συγκέντρωση ατελειών. Οι ατέλειες αυτές μπορούν να αφαιρεθούν με επεξεργασία με χρήση οξέων. Η τροποποίηση αυτή όμως μπορεί να εισάγει νέες ακαθαρσίες και να υποβαθμίσει το μήκος των νανοσωλήνων, ενώ παράλληλα αυξάνει το ήδη υψηλό τους κόστος. Στον αντίποδα, οι πολυφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μεγαλύτερη διαθεσιμότητα και χαμηλότερο κόστος, αλλά η διαδικασία παραγωγής τους μέσω πυρόλυσης αέριας φάσης εισάγει πολλαπλές ατέλειες και ακαθαρσίες. [14]

Οι SWCNTs παράγονταν αρχικά μέσω μίας τροποποιημένης εκδοχής της εκκένωσης τόξου άνθρακα, μέθοδος που χρησιμοποιούταν για τη σύνθεση των φουλερενίων. Σήμερα είναι διαδεδομένη η φωτοδιάσπαση με laser και η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) με αντίδραση αποσύνθεσης μονοξειδίου του άνθρακα.

Καλής ποιότητας MWCNTs μπορούν να παραχθούν μέσω εκκένωσης τόξου. Κατά κάποιο τρόπο το υλικό αυτό είναι παρόμοιο με τους SWCNTs, αφού η σύζευξη μεταξύ των τειχών των ομόκεντρων νανοσωλήνων είναι σχετικά ασθενής. Η ηλεκτρονική τους συμπεριφορά είναι μεταλλική ή ημιαγώγιμη (με πολύ μικρό ενεργειακό χάσμα). Οι πολυφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα χαρακτηρίζονται από βαλλιστική αγωγιμότητα, χωρίς σκεδάσεις, ενώ η θερμική αγωγιμότητα έχει μετρηθεί σε επίπεδα έως και 3,000 W/mK. [15]

Τελικά, η πιο συνήθης μέθοδος είναι αυτή της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD). Χρησιμοποιούνται αέριες ενώσεις του άνθρακα (υδρογονάνθρακες ή μονοξείδιο του άνθρακα, συνήθως), οι οποίοι διασπώνται καταλυτικά με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών (σίδηρος, κοβάλτιο, νικέλιο). Οι μεταλλικοί αυτοί καταλύτες υποστηρίζονται από υποστρώματα οξειδίων μετάλλων ή βρίσκονται σε αέρια φάση και αιωρούνται στον αντιδραστήρα. Οι νανοσωλήνες που παράγονται με αυτή τη μέθοδο συνήθως έχουν μεγάλο αριθμό δομικών ατελειών, δηλαδή η δομή τους απέχει παρασάγγας από την ιδανική του περιελιγμένου εξαγωνικού πλέγματος. Αυτό επηρεάζει τις φυσικές τους ιδιότητες (θερμικές, ηλεκτρονικές, μηχανικές) οι οποίες απέχουν από αυτές των καθαρών νανοσωλήνων. Ωστόσο οι νανοσωλήνες άνθρακα μέσω CVD μπορούν να παραχθούν σε μεγάλες ποσότητες και με σχετικά χαμηλό κόστος. Αν αναφερόμαστε σε μία μέθοδο η οποία μπορεί να παράξει μεγάλες ποσότητες σε βιομηχανική κλίμακα, όπως στην περίπτωση της βιομηχανίας ελαστομερών, τότε το πιθανότερο είναι να χρησιμοποιηθεί κάποιου τύπου χημική εναπόθεση ατμών. Η ρύθμιση των παραμέτρων της μεθόδου εξασφαλίζει την παραγωγή MWCNTs ή SWCNTs, με τους τελευταίους να απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες. Για τον έλεγχο της διαμέτρου του νανοσωλήνα, είναι αναγκαία η ρύθμιση και επιλογή του μεγέθους των καταλυτικών μεταλλικών σωματιδίων. [15]

Εναλλακτικές και τροποποιημένες μορφές της χημικής εναπόθεσης ατμών είναι η χημική εναπόθεση ατμών υποβοηθούμενη από πλάσμα (plasma enhanced chemical vapor

deposition), η χημική εναπόθεση ατμών με καταλύτη αλκοόλη και η χημική εναπόθεση ατμών υποβοηθούμενη από laser (laser assisted chemical vapor deposition).

2.4 Δομή και ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Μονοφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs), οι οποίοι αποτελούνται από ένα φύλλο γραφενίου το οποίο έχει περιελιχθεί έτσι ώστε να σχηματίσει ένα κύλινδρο διαμέτρου 1 nm και μήκους έως και κάποιων εκατοστών. Παρά το ότι δομικά ομοιάζουν με το γραφένιο, το οποίο είναι ένας ημιαγωγός με μηδενικό ενεργειακό διάκενο, οι SWCNTs έχουν μεταλλική ή ημιαγωγίμη συμπεριφορά. Η ιδιότητα αυτή εξαρτάται από τη διεύθυνση του φύλλου γραφενίου κατά μήκος του κυλίνδρου. Η διεύθυνση αυτή μπορεί να είναι armchair, zig-zag ή chiral.
- Πολυφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs), οι οποίοι αποτελούνται από μία συστοιχία γραφενικών σωλήνων, οι οποίοι είναι ομόκεντροι (σαν τους δακτυλίους ενός κορμού δέντρου) και διαχωρισμένοι μεταξύ τους με αποστάσεις των 0.35 nm. Οι διάμετροί τους κυμαίνονται από 2 έως 100 nm και μήκη δεκάδων μμ. [15]

Οι νανοσωλήνες άνθρακα χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευκαμψία, χαμηλή πυκνότητα και υψηλό λόγο διαστάσεων (μήκος προς πάχος). Διαθέτουν επίσης ιδιαίτερες μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες. Κάποιοι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ισχυρότεροι από το χάλυβα, ελαφρύτεροι από το αργίλιο και περισσότερο αγωγίμοι από το χαλκό. Τα χαρακτηριστικά τους μεγέθη είναι η διάμετρος και η χειραλική τους γωνία. [21]

2.4.1.1 Ηλεκτρονικές/ηλεκτρικές ιδιότητες

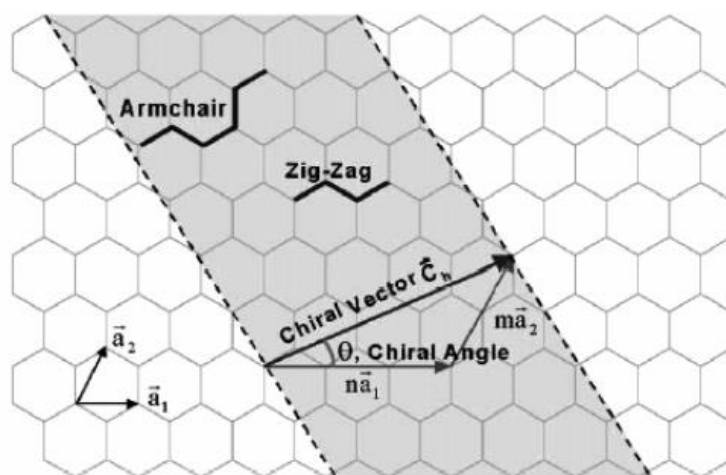
Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στη χρήση των MWCNTs ως ηλεκτρικά αγωγίμων συστατικών σε πολυμερική μήτρα. Αναλόγως της μήτρας, είναι δυνατόν να επιτευχθούν αγωγιμότητες από 0.01 έως και 0.1 S/cm για περιεκτικότητες εγκλείσματος 5%, οι οποίες μπορούν να ξεπεράσουν αυτές του χαλκού κατά 1000 φορές. Το χαμηλό ποσοστό εγκλείσματος και η μορφολογία των MWCNTs επιτρέπουν την επίτευξη ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενώ ταυτόχρονα αποφεύγεται ή έστω μειώνεται η υποβάθμιση των άλλων χαρακτηριστικών της μήτρας όπως οι μηχανικές ιδιότητες. Ενώ από πλευράς κόστους προτιμώνται οι MWCNTs έναντι των SWCNTs, οι τελευταίοι διαθέτουν χαμηλότερα επίπεδα ορίου διαφυγής, επιτρέποντας έτσι τη μείωση της απαιτούμενης ποσότητας εγκλείσματος.

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των δομικά τέλειων MWCNTs είναι παρόμοιες με αυτές των SWCNTs, διότι η σύζευξη των παράλληλων κυλίνδρων των MWCNTs δεν είναι ισχυρή. Η μονοδιάστατη δομή των νανοσωλήνων επιτρέπει τη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά μήκος τους χωρίς σκέδαση για μεγάλα μήκη, επιτρέποντάς τους με αυτόν τον τρόπο να φέρουν μεγάλες ποσότητες ηλεκτρονικού φορτίου δίχως ανάπτυξη θερμότητας.

Οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες επηρεάζονται σημαντικά από τη μορφολογία τους, δηλαδή από την καμπυλότητα των γραφενικών φύλλων. Ο πιο σημαντικός παράγοντας

των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων είναι αυτός του χωρικού περιορισμού των ηλεκτρονίων. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν μόνο στο χώρο που δημιουργεί ο γραφитικός σωλήνας και όχι κάθετα στον άξονα της διεύθυνσής του. Ο μεγάλος λόγος διαστάσεων επίσης επηρεάζει, διότι το μεγάλο μήκος σε σχέση με τη μικρή διάμετρο παρέχει πολλές επιτρεπόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις στην αξονική διεύθυνση σε σχέση με την περιφερειακή.

Η ηλεκτρονική συμπεριφορά μπορεί να χωριστεί κατά το ήμισυ σε μεταλλική και σε ημιαγώγιμη, αναλόγως με τη χειραλικότητά τους. Οι armchair έχουν μεταλλική συμπεριφορά, ενώ οι zigzag έχουν συμπεριφορά η οποία εξαρτάται από τη διάμετρό τους. Το ένα τρίτο των zigzag έχουν μεταλλική συμπεριφορά, ενώ τα υπόλοιπα δύο τρίτα ημιαγώγιμη. Το χειραλικό διάνυσμα (chiral vector) ορίζεται από δύο ακέραιους αριθμούς, το n και το m , οι οποίοι υποδηλώνουν τον αριθμό της ομάδας διανυσμάτων κατά μήκος δύο διευθύνσεων του γραφитικού πλέγματος. Όταν το $m=0$, οι νανοσωλήνες άνθρακα χαρακτηρίζονται ως zigzag, όταν $m=n$ τότε χαρακτηρίζονται ως armchair, ενώ chiral χαρακτηρίζονται οι νανοσωλήνες για τους οποίους ισχύει $m \neq n$. [14], [22]



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση της χειραλικότητας των νανοσωλήνων άνθρακα. Επιδεικνύεται πώς η περιτύλιξη του φύλλου επηρεάζει την τοποθέτηση των εξαγώνων στο νανοσωλήνα άνθρακα [21]

2.4.1.2 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες παρουσιάζουν υψηλό μέτρο Young (~ 0.64 TPa) και υψηλή εφελκυστική αντοχή (~ 37 GPa, συγκρίσιμη με αυτή των νανοράβδων καρβιδίων του πυριτίου, στα 53 GPa). Yu et al. το 2000 έκαναν μετρήσεις τάσης-παραμόρφωσης στο εσωτερικό ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε πολυφλουικούς νανοσωλήνες άνθρακα που είχαν παραχθεί με εκκένωση τόξου. Το μέτρο ελαστικότητας μετρήθηκε σε 0.27-0.95 TPa. Η παραμόρφωση μετρήθηκε σε 12% επί του αρχικού μήκους και η τάση παραμόρφωσης εντός του εύρους 11-63 GPa. Η σκληρότητα και η δυσκαμψία των νανοσωλήνων άνθρακα τα κατατάσσει στα υλικά με μεγάλη αντοχή σε θραύση και μέτρο ελαστικότητας. Οι ιδιότητες αυτές απορρέουν κυρίως από τους σ-δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Η αντοχή αυτή εκφράζεται κατά μήκος του άξονά τους και η ιδιότητα αυτή είναι που βρίσκει χρήση στην ενίσχυση άλλων υλικών, όπως τα ελαστομερή.

Οι πολυφλουικοί νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μεγαλύτερες τιμές μέτρου ελαστικότητας από αυτές των μονοφλουικών. Αυτό οφείλεται στις δυνάμεις van der Waals μεταξύ των ομοαξονικών SWCNTs που απαρτίζουν τους MWCNTs και εν τέλει αποδίδουν μέτρα

ελαστικότητας μεταξύ των 1.1 και 1.3 TPa. Αντίθετα, όταν συγκροτείται μια συστοιχία SWCNTs οι υπάρχουσες δυνάμεις van der Waals επάγουν μία διατμητική ολίσθηση μεταξύ των νανοσωλήνων, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα μειωμένες τιμές του μέτρου ελαστικότητας, με τιμές ανάμεσα στα 100 GPa και το 1 TPa.

Ωστόσο σημαντική παράμετρος είναι και αυτή της πυκνότητας, διότι τέτοια υλικά είναι χρήσιμα για εφαρμογές με ελαφριά υλικά (π.χ. δομικά υλικά). Κανονικοποιώντας ως προς την πυκνότητα, οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν 19 φορές μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας και 56 φορές περισσότερη εφελκυστική αντοχή σε σχέση με σύρματα χάλυβα (κράμα άνθρακα-σιδήρου). Σε σχέση με τις νανοράβδους καρβιδίου του πυριτίου (ενώσεις άνθρακα-πυριτίου) οι νανοσωλήνες άνθρακα διαθέτουν, κανονικοποιώντας ως προς την πυκνότητα, 2.4 φορές μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας και 1.7 φορές μεγαλύτερη εφελκυστική αντοχή. [20], [23], [24]

2.4.1.3 Θερμικές ιδιότητες

Η θερμική αγωγιμότητα των CNTs εμφανίζει πολύ υψηλές τιμές, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 1,750-5,800 W/mK. Όσο μικρότερη είναι η διάμετρος των νανοσωλήνων (SWCNTs αλλά και MWCNTs), τόσο μεγαλύτερη η θερμική τους αγωγιμότητα. Το μήκος επίσης εμφανίζει σχέση εξάρτησης με τη θερμική αγωγιμότητα, αφού οι νανοσωλήνες μεγαλύτερου μήκους παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα.

Τα φωνόνια δύνανται να διαδοθούν με ευκολία κατά μήκος του νανοσωλήνα, με τη θερμική αγωγιμότητα να λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες από αυτές του διαμαντιού. Η ειδική θερμοχωρητικότητα των MWCNTs δε διαφέρει ιδιαίτερα από αυτή του γραφίτη, ωστόσο οι SWCNTs έχουν μεγαλύτερες τιμές. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται από το ότι τα φωνόνια του κρυστάλλου έχουν μεγαλύτερη μέση ελεύθερη διαδρομή, απουσία επιπλέον στρωμάτων γραφίτη, τα οποία θα επηρέαζαν την κίνησή τους. [14], [25], [26]

2.5 Μορφοποίηση του EPDM και παραγωγή συνθέτων του με CNTs

- **Ανάμιξη**

Η επεξεργασία του EPDM λαμβάνει χώρα σε ανοικτούς ή εσωτερικούς αναμκτήρες. Όταν το ελαστομερές διαθέτει χαμηλό ιξώδες κατά Mooney, είναι δυνατή η χρήση ανοικτού αναμκτήρα. Τα περισσότερα όμως μίγματα απαιτούν τη χρήση εσωτερικού αναμκτήρα, ο οποίος διαθέτει κοχλίες. Λόγω των μεγάλων τάσεων που ασκούνται, είναι επιθυμητή η ύπαρξη μεγάλου μοριακού βάρους εντός της κατανομής μοριακού βάρους, ώστε να ασκηθούν μεγάλες τάσεις και να υπάρξει σωστή διασπορά των πρόσθετων πρώτων υλών. Είναι μία οικονομική και εύκολη μέθοδος, με βασικό μειονέκτημα το ότι δε μπορεί να ελεγχθεί η διασπορά του εγκλείσματος, κάτι για το οποίο βασιζόμαστε σε εμπειρικούς κανόνες για το χρόνο, τις στροφές και τη θερμοκρασία ανάμιξης.

- **Εξώθηση**

Αποτελεί μία μέθοδο η οποία χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή μονωτικών προφίλ για αυτοκίνητα και μονωτικά υλικά κτιρίων. Το EPDM μπορεί να μορφοποιηθεί εύκολα στους συνήθεις εξωθητές. Σημαντική ιδιότητα για την εύκολη κατεργασία είναι το μεγάλο μήκος των μοριακών αλυσίδων, διότι τα εξωθημένα προφίλ έχουν την τάση

να παραμορφώνονται υπό την επίδραση της βαρύτητας στο χρονικό διάστημα μεταξύ εξώθησης και τοποθέτησης στη γραμμή βουλκανισμού. [4]

2.6 Εφαρμογές του EPDM και των συνθέτων CNTs/EPDM

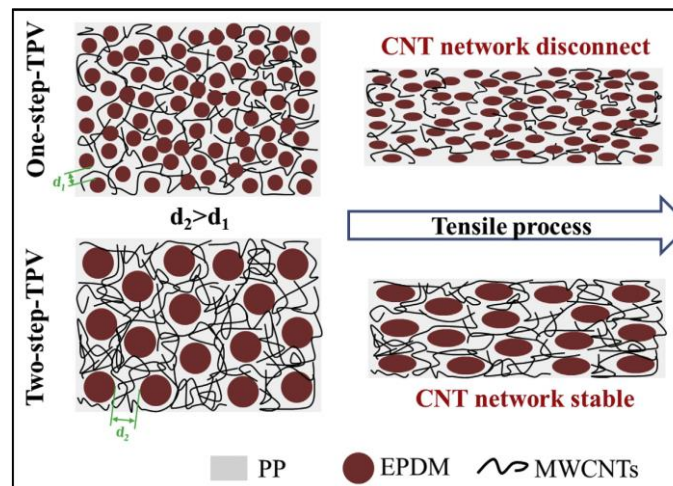
Η χρήση των ελαστομερών αιθυλενίου-προπυλενίου (EPDM και EPM) στη βιομηχανία είναι ιδιαίτερα διευρυμένη. Αυτό μπορεί να εκφραστεί μέσω του ποσοστού κατανάλωσης το οποίο κατέχουν στην αγορά των συνθετικών ελαστικών. Το 1964 το EP(D)M καταλάμβανε το 0% της κατανάλωσης, ενώ το 2000 έφτασε στο 8.9%, με την τάση να παραμένει σταθερά αυξητική. [4]

2.6.1 Εφαρμογές αισθητήρων

Οι Rak Choi et al. διερεύνησαν τη δυνατότητα συστημάτων CNTs/EPDM να λειτουργήσουν ως πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες. Το σύστημα παρήχθη με ανάμιξη σε εσωτερικό αναμικτήρα. Η ανομοιογένεια στα πιεζοηλεκτρικά χαρακτηριστικά οδήγησε σε παραμορφωμένη εξαγώμενη τάση, οπότε λόγω και της αδυναμίας να έχει συγκεκριμένη διεύθυνση η εξαγώμενη αυτή τάση, οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι τα συστήματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποκλειστικά ως μονοκατευθυντικοί αισθητήρες τάσεις, όπως ένας αισθητήρας αφής με πίεση. [27]

Οι Kim et al. επίσης διερεύνησαν τη δυνατότητα κατασκευής ηλεκτρικά αγωγίμων συνθέτων CRCs (conducting rubber composites) με συστήματα EPDM/CNTs. Τα σύνθετα αυτά έχουν ως σκοπό να χρησιμοποιηθούν ως εύκαμπτοι αισθητήρες τάσης για μέτρηση παραμόρφωσης σε εύκαμπτες κατασκευές μεγάλης κλίμακας. Η ιδιότητα των νανοσωλήνων άνθρακα στην οποία βασίζεται η ανάπτυξη των αισθητήρων είναι η πιεζοαντίσταση (piezoresistivity). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων τους καθιστά ιδιαίτερα ευαίσθητους στις τάσεις τις οποίες μπορεί να δεχτούν. Ο σκοπός είναι τελικά η ανάπτυξη ινώδων αισθητήρων τάσης οι οποίοι δρουν βιομιμητικά, σαν τεχνητοί νευρώνες οι οποίοι μπορούν διαρκώς να καταγράφουν την παραμόρφωση, την πίεση και τις διατμητικές τάσεις. Ο τεχνητός νευρώνας σχηματίζεται από ένα εύκαμπτο και ινώδες σύνθετο με νανοσωλήνες άνθρακα. Οι νευρώνες αλληλοσυνδέονται και σχηματίζουν ένα νευρικό σύστημα, το οποίο προσομοιάζει ένα δίκτυο, το οποίο τοποθετείται στην επιφάνεια μίας κατασκευής. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε μία εύκαμπτη δοκό και οι τάσεις προκαλούσαν παραμόρφωση του συνθέτου στη μικροκλίμακα, όπου άλλαξε η αντίσταση επαφής και τελικά το σύνθετο εμφάνισε πιεζοαντίσταση στη μακροκλίμακα. [28]

Οι Ma et. al δοκίμασαν να αναπτύξουν αντίστοιχους αισθητήρες σε συστήματα αγωγίμων βουλκανισμένων θερμοπλαστικών (TPVs; thermoplastic vulcanizates) με μήτρα πολυπροπυλενίου-EPDM και έγκλεισμα MWCNTs.



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα απεικόνισης της εξέλιξης της μορφολογίας του δικτύου συνθέτων θερμοπλαστικών PP/EPDM/MWCNTs [29]

Οι εφαρμογές που θα μπορούσαν να προκύψουν είναι στη λογική των αισθητήρων τάσεων αλλά και των εκτεινόμενων-παραμορφούμενων αγωγών ρεύματος. [29]

2.6.2 Ασπίδες προστασίας από την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων

Οι Bizhani et al. πρότειναν την ανάπτυξη συνθέτων EPDM/MWCNTs για χρήση ως ασπίδων ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών. Το τελικό προϊόν είχε αφρώδη μορφή, για την οποία χρησιμοποιήθηκε πρόσθετος διογκωτικός παράγοντας. Η αφρώδης δομή απέδωσε χαμηλότερες τιμές ορίου διαφυγής συγκριτικά με το στερεό σύνθετο και οι MWCNTs οδήγησαν σε ταχύτερο βουλκανισμό. Το τελικό προϊόν επίσης διέθετε χαμηλό βάρος και δυνατότητες μεγάλης ευκαμψίας και παραμόρφωσης. Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα τα οποία μπόρεσαν να φραγούν έφταναν έως και τα 45 dB. Υπάρχει η δυνατότητα χρήσης τέτοιων ασπίδων ίσως και για τη φραγή ακτίνων X, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις μεταφορές, τα κινητά τηλέφωνα και διάφορες ελαφριές φορητές συσκευές. [30]

2.6.3 Μονωτικά υλικά συμπαγών πυραυλικών κινητήρων

Οι Guo et. al διερεύνησαν τη χρησιμότητα MWCNTs ως εγκλεισμάτων σε μονωτικά υλικά πυραυλικών κινητήρων με EPDM μήτρα. Η διερεύνηση αφορά στο μηχανισμό με τον οποίον οι MWCNTs βελτιώνουν την απόδοση αποβολής (ablation) του κινητήρα. Εξετάστηκε η θερμική συμπεριφορά και τα χαρακτηριστικά της αποβολής με θερμοβαρυσμετρική ανάλυση μεταξύ άλλων. Αποδείχθηκε ότι η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα οδήγησε σε αύξηση τις τιμές επιφανειακού υπολείμματος κατά τη θερμική αποδόμηση και να μειώσει την απώλεια βάρους στα αρχικά στάδια της αποδόμησης. Σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 1300 °C) ξεκινά η κατανάλωση του επιφανειακού ανθρακικού υπολείμματος, λόγω της αντίδρασης του άνθρακα και του διοξειδίου του πυριτίου, τα οποία σχηματίζουν καρβίδια του πυριτίου και μονοξείδιο του άνθρακα. Η προσθήκη MWCNTs προωθεί το σχηματισμό μεγαλύτερης ποσότητας καρβιδίου του πυριτίου εντός του υπολείμματος. [31]

2.6.4 Άλλες εφαρμογές

Οι λιγότερο τεχνολογικά εξελιγμένες εφαρμογές του EPDM περιλαμβάνουν την αυτοκινητοβιομηχανία και συγκεκριμένα τα μονωτικά προφίλ, τους ψυκτικούς σωλήνες, τις επενδύσεις οροφής και διάφορες μονωτικές φλάντζες. Ευρεία χρήση συναντάται στον τομέα της μόνωσης και προστασίας καλωδίων αλλά και σε οικιακές συσκευές.



Εικόνα 1: Εφαρμογές του EPDM ως επένδυση σε μεταλλικά εξαρτήματα, σωλήνες και ως μονωτικό εξάρτημα

Οι ψυκτικοί σωλήνες αυτοκινήτων βρίσκονται σε περιβάλλον υψηλών θερμοκρασιών (έως και 140°C), ενώ ταυτόχρονα απαιτείται υψηλή απόδοση για αρκετά χρόνια και εκατοντάδες χιλιάδες χιλιόμετρα. Η παρουσία κραμάτων αργιλίου και μαγνησίου στις μηχανές επιβάλλουν αλλαγές στα ψυκτικά υγρά, τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα εξαρτήματα από EPDM και έτσι να υπάρξει «διαρροή» ψευδαργύρου από το ελαστομερές. Ο ψευδάργυρος μπορεί να μειώσει τη μεταφορά θερμότητας και τελικά να υπάρξει οριστική βλάβη της μηχανής. Σε αυτήν την περίπτωση επιλέγεται ο βουλκανισμός με υπεροξειδία, ώστε να αποφεύγεται η χρήση ψευδαργύρου.

Το EPDM επιλέγεται εις βάρος του φυσικού καουτσούκ σε εφαρμογές που απαιτούν αντοχή στην κόπωση και χαμηλή υστέρηση. Τέτοιες εφαρμογές είναι οι βάσεις κινητήρων, σιγαστήρων και δονητών. Σημαντικά κριτήρια επιλογής αποτελεί το υψηλό μοριακό βάρος και η στενή κατανομή μοριακού βάρους, ιδιότητες οι οποίες συνδυαζόμενες με την όσο το δυνατόν μικρότερη χρήση προσθέτων αποδίδουν μίγματα αποδεκτά για την αντικατάσταση του φυσικού καουτσούκ. [4]

Οι Bahadar, Zwawi διερεύνησαν την ανάπτυξη συνθέτων υβριδικής μήτρας EPDM/SBR με έγκλεισμα μονοφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα (SWCNTs), για εφαρμογές απορρόφησης κραδασμών. Διαπιστώθηκε βελτίωση στη ρεολογική απόκριση, την ιξωδοελαστική συμπεριφορά και τη θερμοχημική συμπεριφορά του νανοσυνθέτου. Το σύνθετο είχε σπογγοειδή-πορώδη δομή και παρουσίασε -σε σχέση με το μη ενισχυμένο EPDM/SBR- υψηλότερο μέτρο αποθήκευσης ενέργειας και χαμηλότερο μέτρο απωλειών ενέργειας. Οι αλλαγές αυτές αποδόθηκαν στη μηχανική αντοχή των νανοσωλήνων, την καλή διασπορά τους εντός της μήτρας και την καλή, μακρόχρονη πρόσφυση μήτρας-εγκλείσματος. [32]

Ιδιαίτερη σημασία έχει η χρήση σε καλώδια χαμηλής και μεσαίας τάσης, όπου είναι επιθυμητή η καταστολή του φαινομένου της ανάπτυξης αστοχιών δενδριτοειδούς μορφής λόγω των επαναλαμβανόμενων αυξομειώσεων ρεύματος. Η συνήθης επιλογή για αυτήν την εφαρμογή είναι το διασταυρωμένο πολυαιθυλένιο, όμως το EPDM παρουσιάζει σταθερότερη συμπεριφορά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας.

Η υψηλή αντοχή του στο όζον καθιστά το EPDM ελκυστικό στα ελαστικά αυτοκινήτων, όμως η έλλειψη κολλητικότητας και η συμπεριφορά του στη φθορά που παρουσιάζει δεν επιτρέπει την αντικατάσταση των ελαστομερών βουταδιενίου (BR), του φυσικού

καουτσούκ (NR) και στυρενίου-βουταδιενίου (SBR). Για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται μόνο τοπικά, για παράδειγμα στα πλαϊνά τοιχώματα των ελαστικών αυτοκινήτων. Τέλος, το EPDM χρησιμοποιείται σε μίγματα με θερμοπλαστικά πολυμερή (πολυαμίδια, πολυστυρένιο, πολυπροπυλένιο) σε αναλογία 25%, με σκοπό τη βελτίωση της αντοχής σε κρούση. Τα τελικά προϊόντα χρησιμοποιούνται σε προφυλακτήρες και σημεία στο εσωτερικό του αυτοκινήτου. Ειδικά για τα μίγματα με πολυπροπυλένιο, το EPDM μπορεί να περιέχεται σε αναλογία μεγαλύτερη του 25%, με το αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται ως ένα θερμοπλαστικό ελαστομερές. Οι επιθυμητές ιδιότητες αυτού του μίγματος ευνοούνται ιδιαίτερα όταν ο βουλκανισμός πραγματοποιείται δυναμικά και κατά τη διάρκεια ανάμιξης των δύο πολυμερών. [4]

3 Πειραματική διαδικασία

3.1 Πρώτες ύλες

3.1.1 Τριπολυμερές αιθυλενίου-προπυλενίου-διενίου (EPDM)

Χρησιμοποιήθηκε EPDM της εταιρίας Versalis, του ομίλου Eni με εμπορική ονομασία DUTRAL TER 4049. Το διένιο το οποίο περιέχεται σε αυτόν τον τύπο είναι το ENB (ethylene norbornene). Η πυκνότητά του είναι 0.865 g/ml. Είναι ένας τύπος EPDM γενικής χρήσης με υψηλό μοριακό βάρος. Χαρακτηρίζεται από καλές μηχανικές ιδιότητες, δυνατότητα να φέρει υψηλή περιεκτικότητα σε πρόσθετα, ενώ είναι δυνατός ο ταχύς βουλκανισμός.

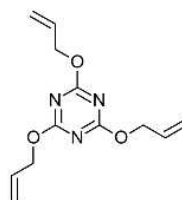
Πίνακας 3.1: Επισκόπηση ιδιοτήτων του EPDM Dutral TER 4049

DUTRAL TER 4049		
	Μονάδα	Τιμή
Ιξώδες κατά Mooney ML 1+4 (125 °C)	MU	76
Περιεχόμενο σε πτητικά	% κ.β.	0.5 max
Περιεχόμενο σε τέφρα	% κ.β.	0.3 max
Προπυλένιο	% κ.β.	40
ENB	% κ.β.	4.5
Αιθυλένιο	% κ.β.	55.5

3.1.2 Συνεργηστικό πρόσθετο: κυανουρικό τριαλλύλιο (TAC)

Το κυανουρικό τριαλλύλιο ή TAC [2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazine (C₁₂H₁₅N₃O₃)] είναι ένα άχρωμο, άοσμο στερεό με σημείο τήξης στους 26 °C και πυκνότητα 1.234 g/cm³. Αποσυντίθεται στους 156 °C και αυταναφλέγεται στους 410 °C. Σε θερμοκρασίες άνω των 60 °C πολυμερίζεται, γι' αυτό το λόγο δεν προτείνεται η αποθήκευσή του σε περιβάλλοντα άνω των 40 °C για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Triallyl cyanurate
(TAC)

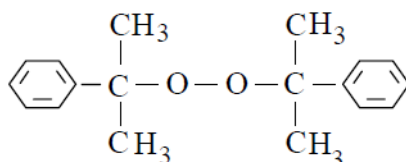


Σχήμα 3.1: Η δομή του κυανουρικού τριαλλυλίου [11]

3.1.3 Υπεροξειδίο: δικουμυλ-υπεροξειδίο (DCP)

Το οργανικό υπεροξειδίο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το δικουμυλ-υπεροξειδίο (DCP-dicumyl peroxide) ή υπεροξειδίο του δις(α,α-διμεθυλοβενζυλίου). Ο γραμμικός χημικός του τύπος είναι $[C_6H_5C(CH_3)_2]_2O_2$. Το μοριακό του βάρος είναι 270.37.

Το σημείο τήξης του είναι 40 °C και η θερμοκρασία αποσύνθεσής του οι 130 °C.



Σχήμα 3.2: Το δικουμυλ-υπεροξειδίο (DCP) [6]

3.1.4 Αντιοξειδωτικό

Τα αντιοξειδωτικά χρησιμοποιούνται σε μίγματα ελαστομερών με σκοπό τη μείωση της επίδρασης περιβαλλοντικών παραγόντων οι οποίοι προκαλούν γήρανση. Η γήρανση αυτή δύναται να προκληθεί από διάφορους παράγοντες: οξειδωτικούς παράγοντες όπως το οξυγόνο, το όζον και βαρέα μέταλλα, ακτινοβολία UV, θερμότητα, μηχανικές τάσεις και διάφορα χημικά. Το προϊόν ήταν προδιεσπαρμένο σε εύπλαστο πολυμερές σε μορφή παστίλιας ανοιχτού γκρι χρώματος.

3.1.5 Πολυφλουοικοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν παράγονται από την εταιρία Nanocyl. Ο τύπος προϊόντος συγκεκριμένα είναι το NC7000. Η καθαρότητα των νανοσωλήνων είναι 100% και ο ισχυρισμός της εταιρείας είναι ότι διαθέτουν καλές ιδιότητες αντοχής στην υπεριώδη ακτινοβολία, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενώ διατηρούν τις μηχανικές τους ιδιότητες και είναι φιλικό προς ανακύκλωση.

3.1.6 Διαλύτης για διόγκωση: Βενζόλιο

Το βενζόλιο (C_6H_6) επιλέχθηκε έπειτα από δοκιμές ανάμεσα στο βενζόλιο, την ακετόνη και το εξάνιο, διότι απέδιδε εμφανή διόγκωση σε σχέση με τους υπόλοιπους διαλύτες. Το βενζόλιο παράγεται από την εταιρεία Riedel-de Haen. Η μοριακή του μάζα είναι $M=78,11$ g/mol και 1 λίτρο του ζυγίζει 0.88 kg, άρα η πυκνότητά του είναι $d=0.88$ g/mL. Το σημείο βρασμού του είναι 79-81 °C.

3.2 Παρασκευή δοκιμίων

Η παρασκευή των δοκιμίων ξεκίνησε από τον τεμαχισμό 40 g EPDM με τη χρήση ψαλιδιού χειρός. Τα κομμάτια είχαν κατά προσέγγιση διαστάσεις 1 cm³, με σκοπό να χωρούν άνετα στον εσωτερικό αναμικτήρα. Στη συνέχεια ζυγίζονταν το TAC, το αντιοξειδωτικό και το DCP. Για τη ζύγιση των MWCNTs λαμβάνονταν ιδιαίτερα μέτρα προστασίας (κλειστά ρούχα, μάσκα υψηλής αναπνευστικής προστασίας, προστατευτικά γυαλιά).

Η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε σε εσωτερικό αναμικτήρα Banbury στους 90 °C, θερμοκρασία στην οποία το EPDM μαστιχοποιείται. Οι στροφές των κοχλιών ρυθμίστηκαν στις 32-40 rpm. Η συνολική διαδικασία ανάμιξης διαρκούσε 18 λεπτά. Οι χρόνοι είναι περιορισμένοι ώστε να περιοριστεί η υποβάθμιση του EPDM από τις μεγάλες τάσεις τις οποίες δέχεται.

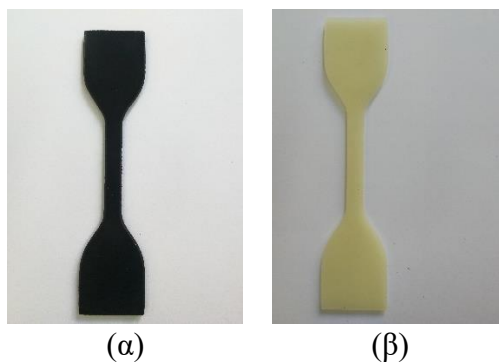
Σταδιακά τοποθετούνταν στον εσωτερικό αναμικτήρα:

- το EPDM για 3 min
- το αντιοξειδωτικό για 3 min
- οι MWCNTs για 5 min, ώστε να υπάρξει όσο το δυνατόν καλύτερη διασπορά
- το TAC για 3 min
- το DCP για 4 min

Το μίγμα το οποίο παραγόταν αφηνόταν για να «σταθεροποιηθεί» για 24 ώρες. Με το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος, μπορούσε να συνεχιστεί η πειραματική διαδικασία.

Για το βουλκανισμό με DSC χρησιμοποιήθηκαν αβουλκάνιστα δοκίμια μικρής μάζας τα οποία απομονώνονταν με τη χρήση ξυραφιού.

Το μεγαλύτερο μέρος της μάζας του μίγματος στη συνέχεια τοποθετούνταν σε θερμοπρέσσα για βουλκανισμό στους 170 °C. Το τελικό προϊόν ήταν ένα ελαστικό δοκίμιο τετράγωνου σχήματος. Από το δοκίμιο αυτό αργότερα προέκυψαν τα απαραίτητα δοκίμια για τις διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή.



Εικόνα 2: Δοκίμιο dogbone α) ενισχυμένο με MWCNTs και β) χωρίς έγκλεισμα MWCNTs για δοκιμή εφελκυσμού

3.3 Εξοπλισμός και μέθοδοι χαρακτηρισμού

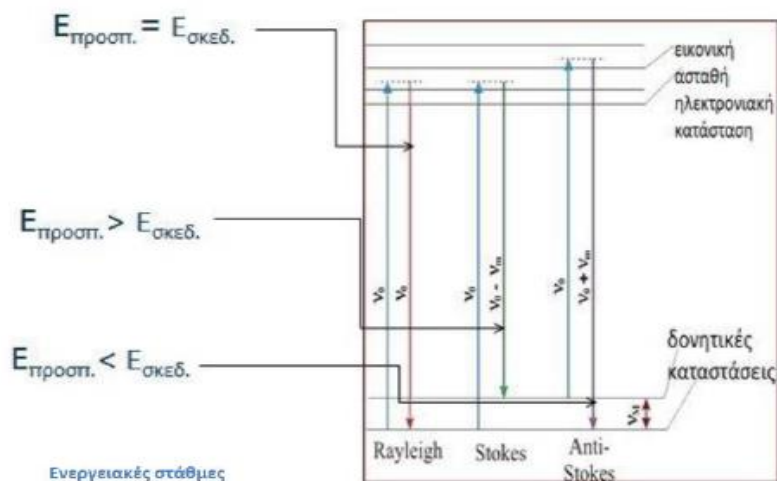
3.3.1 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια φασματοσκοπική μέθοδος η οποία χρησιμοποιεί την ανελαστική σκέδαση του φωτός, επί των μορίων της ύλης. Η σκέδαση αυτή είναι γνωστή ως φαινόμενο Raman. Όταν ένα φωτόνιο ορατού φωτός, με ενέργεια αρκετά χαμηλή ώστε να διεγείρει ηλεκτρονιακή μετάπτωση, αλληλεπιδρά με ένα μόριο, δύναται να σκεδαστεί ανελαστικά είτε δίνοντας είτε παίρνοντας ενέργεια από αυτό.

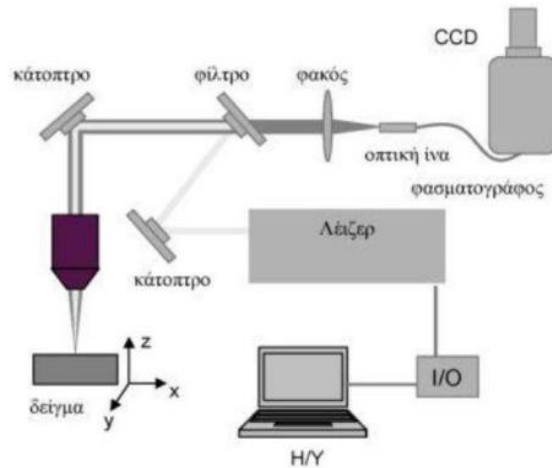
Τα φωτόνια τα οποία υφίστανται ανελαστική απώλεια ενέργειας, δίνουν τη σκέδαση Stokes η οποία συνδέεται με τη μετάπτωση του μορίου σε επίπεδα υψηλότερης ενέργειας. Η σκέδαση anti-Stokes προκύπτει από φωτόνια που κερδίζουν ενέργεια, δίνουν τη σκέδαση που προέρχεται από μετάπτωση σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη από αυτή που βρισκόταν πριν το μόριο.

Κάθε χημικός δεσμός αποδίδει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί για τον ποιοτικό του προσδιορισμό, όπως συμβαίνει και στη φασματοσκοπία εγγύς υπερύθρου. Γενικά, το φάσμα μίας ουσίας δεν επηρεάζεται σημαντικά από την ανάμιξή της με άλλες ουσίες. Το φάσμα αποτελείται συνήθως από καλά σχηματισμένες, σαφείς οξείες κορυφές στο διάγραμμα και έτσι παραμένει ευδιάκριτο και αναγνωρίσιμο ώστε να πραγματοποιηθεί ποιοτική ανάλυση. Σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία IR, η φασματοσκοπία Raman μπορεί να εφαρμοστεί και σε δείγματα τα οποία βρίσκονται σε υγρή φάση.

Σε συστήματα στα οποία λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις με νέα προϊόντα, η παρουσία των προϊόντων αυτών δύναται να ανιχνευτεί με την εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα. Η μέθοδος είναι μη παρεμβατική και δεν επηρεάζει τις αντιδράσεις, οπότε προφανώς το πιο ισχυρό διαθέσιμο μέσο μελέτης ιοντικών ειδών και της ισορροπίας τους σε υδατικά διαλύματα και τήγματα. Σημαντική έκφανση της μεθόδου αποτελεί το ότι η ένταση μιας χαρακτηριστικής κορυφής Raman προσεγγιστικά αναλογεί στην κατ'όγκον συγκέντρωση της υπό μελέτη ουσίας, οπότε οι μετρήσεις εντάσεων Raman μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για ποσοτική ανάλυση.



Σχήμα 3.3: Ενεργειακό διάγραμμα για την κατανόηση της σκέδασης



Σχήμα 3.4: Πειραματική διάταξη Raman

Η διάταξη αποτελείται από τα εξής βασικά στοιχεία:

- i. Λείζερ συνεχούς λειτουργίας
- ii. Οπτικά στοιχεία όπως κάτοπτρα για την καθοδήγηση της δέσμης και φακούς εστίασης (συνήθως αντικειμενικός φακός) για την εστίασή της. Συνήθως για την εστίαση στο προς ανάλυση δείγμα χρησιμοποιείται αντικειμενικός φακός μέσω του οποίου πραγματοποιείται και η συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.
- iii. Οπτική ίνα, η οποία συλλέγει και μεταφέρει τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία στο φασματογράφο
- iv. Απεικονιστικό φασματογράφο,
- v. Ανιχνευτή, ο οποίος καταγράφει το σήμα εκπομπής
- vi. Ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο του πειράματος και την απεικόνιση των φασμάτων.

Για το χαρακτηρισμό με φασματοσκοπία Raman των συνθέτων EPDM/MWCNTs χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο της εταιρίας Renishaw και συγκεκριμένα το μοντέλο inVia. Η ανάλυση των δειγμάτων επικεντρώθηκε σε εύρος φάσματος από 1200 έως 1700 cm^{-1} και εστιακό μήκος φασματόμετρου ίσο με 532 nm. Τα φάσματα ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου και ο χρόνος έκθεσης ήταν 10 sec. Χρησιμοποιήθηκαν 2 πηγές διέγερσης λέιζερ, αυτή του Ar^+ ($\lambda=514,5$ nm, 2,41 eV) και λέιζερ εγγύς υπέρυθρης ακτινοβολίας NIR ($\lambda=785$ nm, 1,58 eV) με μέγιστη ισχύ 1W. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης, η ακτίνα του λέιζερ εστιάζει σε ένα σημείο στην επιφάνεια των δειγμάτων μέσω ενός 100x φακού με ένταση στο 5% και τελική ισχύ λέιζερ κάτω των 0.3 mW, ώστε να αποφευχθούν τοπικές θερμάνσεις και μεταπτώσεις φάσεων.

3.3.2 Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (ThermoGravimetric Analysis – TGA)

Η θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA - thermogravimetric analysis) είναι μια μέθοδος ανάλυσης για την παρακολούθηση της θερμικής αποδόμησης ενός υλικού μέσω της μεταβολής βάρους, κατά τη θέρμανση των δοκιμίων.

Η μάζα του δείγματος καταγράφεται διαρκώς συναρτήσει της θερμοκρασιακής μεταβολής. Το δείγμα βρίσκεται σε ατμόσφαιρα υπό έλεγχο (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανή) με τη βοήθεια φέροντος αερίου, το οποίο μπορεί να απομακρύνει τα παραγόμενα προϊόντα. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε άζωτο ώστε να διασφαλιστεί αδρανής ατμόσφαιρα. Το γράφημα βάρους – θερμοκρασίας παρουσιάζει τη μάζα του δείγματος ή την επί τοις % απώλεια της μάζας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Η καμπύλη αυτή ονομάζεται θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης.

Στην επιστήμη των πολυμερών η μέθοδος TGA χρησιμοποιείται για τη μελέτη της θερμικής γήρανσης πολυμερών, της τροποποίησης και σταθεροποίησης πολυμερών και για την ταυτοποίηση πολυμερών, καθώς και για τον προσδιορισμό προσμίξεων τους.



Εικόνα 3: Όργανο TGA

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν ζυγίστηκαν 20-30 mg του εκάστοτε συνθέτου και τοποθετήθηκαν σε ειδικά κεραμικά καψίδια. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25–700 °C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min με διαβίβαση αζώτου, σε όργανο της εταιρείας Mettler – Toledo (μοντέλο TGA – DTA). Αυτονόητα οι μικρές διαφορές μάζας ανάμεσα στα δοκίμια απαλείφονται λόγω της κανονικοποίησης ως προς τη μάζα. Επίσης, σε κάθε νανοσύνθετο πραγματοποιήθηκαν τρία δείγματα, έτσι ώστε να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα της μέτρησης.

3.3.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC)

Τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν αναλύθηκαν με τη μέθοδο της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), για την παρατήρηση και τον προσδιορισμό των θερμικών τους μεταπτώσεων.

Κατά την ανάλυση με DSC, το υπό εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς θερμαίνονται σε ελεγχόμενες συνθήκες ενώ καταγράφεται συνεχώς η θερμοκρασία, ο χρόνος και η εκλυόμενη ή απορροφόμενη από το δοκίμιο ενέργεια. Μείωση ή αύξηση της ενέργειας που δίνεται για αυτό το σκοπό στο δείγμα αντιστοιχεί στην εμφάνιση φυσικών ή χημικών φαινομένων. Στην προκειμένη η εξώθερμη καμπύλη υποδηλώνει την εκλυόμενη ενέργεια από την αντίδραση βουλκανισμού.

Η διάταξη DSC σαρώνει μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά το πώς αποκρίνεται το δείγμα καθώς θερμαίνεται. Σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς εντός της διάταξης τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου. Το ένα περιέχει το δείγμα του ελαστομερούς και το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό. Το καψίδιο αναφοράς δύναται να περιέχει και άλλα υλικά. Στο περιβάλλον των καψιδίων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα μέσω της ροής αζώτου. Ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς μετράται με μεγάλη ακρίβεια μέσω υπερευαίσθητων θερμοζυγών. Ο θερμικός ελεγκτής εξασφαλίζει τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης στα δύο καψίδια με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς. Λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να διατηρήσει σταθερό το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του σε ίδια επίπεδα με τον αντίστοιχο ρυθμό θέρμανσης του καψιδίου αναφοράς.

Εν τέλει λαμβάνεται ένα διάγραμμα ροής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία. Στη συνέχεια, υπολογίζεται το ποσό θερμότητας που απορροφάται από το δείγμα.



Εικόνα 4: Όργανο DSC

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν ζυγίστηκαν 20–30 mg τα οποία τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια αλουμινίου. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο φούρνο του οργάνου και στη διπλανή τους θέση υπήρχε ένα κενό καψίδιο, το καψίδιο αναφοράς. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε περιελάμβανε ψύξη από τους 30 °C στους -140 °C με ρυθμό 10 °C/min, διατήρηση στους -140 °C για 10 min και θέρμανση από τους -140 °C στους 30 °C με ρυθμό 10 °C/min με ταυτόχρονη διαβίβαση αζώτου. Το παράθυρο παρατήρησης για το EPDM βρίσκεται σε θερμοκρασίες ανάμεσα στους -70 και τους -30 °C, όπου και εντοπίζεται η υαλώδης μετάπτωσή του.

3.3.4 Δοκιμή σε εφελκυσμό

Μια από τις πιο συνηθισμένες και αξιόπιστες μηχανικές δοκιμές για το χαρακτηρισμό υλικών είναι ο εφελκυσμός. Το δοκίμιο παραμορφώνεται μέσω της μονοαξονικής φόρτισής του μέχρι την θραύση του. Το εφελκυστικό φορτίο αυξάνεται σταδιακά κατά μήκος του μεγάλου άξονα του δοκιμίου. Οι μηχανές δοκιμής εφελκυσμού σχεδιάζονται έτσι ώστε η επιμήκυνση των δοκιμίων να πραγματοποιείται με σταθερό ρυθμό, ενώ μετράται ταυτόχρονα το εφαρμοζόμενο φορτίο αλλά και η επιμήκυνση. Μια τυπική δοκιμή τάσης-παραμόρφωσης διαρκεί μερικά λεπτά και είναι καταστρεπτική, καθώς το δοκίμιο υφίσταται μόνιμη παραμόρφωση ή προκύπτει θραύση. Τα δεδομένα μιας δοκιμής εφελκυσμού καταγράφονται σε διάγραμμα του φορτίου-επιμήκυνσης ή δύναμης-επιμήκυνσης. Η σχέση δύναμης - επιμήκυνσης εξαρτάται από τις διαστάσεις του δοκιμίου.

Τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης στην περιοχή των μικρών παραμορφώσεων εμφανίζουν ελαστική περιοχή, δηλαδή οι τάσεις είναι ανάλογες των παραμορφώσεων. Στη σχέση αυτή μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης, η τάση περιγράφεται από το νομό του Hooke και είναι γραμμική και ανεξάρτητη από το χρόνο. Η σταθερά E ονομάζεται μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young. Στην περίπτωση μονοαξονικής φόρτισης, δηλαδή στην περίπτωση του εφελκυσμού ή θλίψης, ισχύει: $\sigma = E\varepsilon$. Το μέτρο ελαστικότητας αποτελεί ένα φυσικό μέγεθος το οποίο εκφράζει τη δυσκαμψία του υλικού, δηλαδή την αντίσταση που παρουσιάζει το υλικό στην παραμόρφωση. Το μέτρο ελαστικότητας υπολογίζεται στην ελαστική περιοχή της καμπύλης $\sigma - \varepsilon$. Πέρα από την ελαστική περιοχή και μετά την αποφόρτιση, το υλικό δεν επανακτά τις αρχικές του διαστάσεις και παρατηρείται μια παραμένουσα, πλαστική παραμόρφωση. Η τάση που παρατηρείται στην κορυφή της καμπύλης καλείται αντοχή σε εφελκυσμό, είναι δηλαδή η μέγιστη τάση που μπορεί να αντέξει το υλικό σε εφελκυσμό χωρίς να σπάσει. Η τάση που αντιστοιχεί στο τελευταίο σημείο της καμπύλης, πριν αυτή διακοπή αποτελεί την τάση θραύσης. Στο σημείο αυτό επέρχεται καταστροφική θραύση του δοκιμίου.

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν κόπηκαν με ειδικό κοπτικό μηχάνημα της εταιρίας Zwick, το οποίο φέρει κοπτική κεφαλή, τέτοια ώστε οι διαστάσεις των δοκιμίων εφελκυσμού να είναι σύμφωνες με το ASTM D638, δοκίμια τετραγωνικής διατομής. Κάθε πλακίδιο μορφοποιημένου υλικού δίνει τελικά 2 δοκίμια εφελκυσμού.



Εικόνα 5: Αριστερά το μηχάνημα κοπής δοκιμίων dogbone, δεξιά η διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό

Για την πραγματοποίηση μέτρησης, ρυθμίζεται η αρχική απόσταση των αρπαγών. Στη συνέχεια, μετρώνται οι διαστάσεις του «λαιμού» του δοκιμίου (ενδιάμεση περιοχή) με τη βοήθεια παχυμέτρου και το δοκίμιο εφελκυσμού σταθεροποιείται στις δύο αρπάγες. Το δοκίμιο πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένο προς τον άξονα του εφελκυσμού και να μην καταπονείται υπέρμετρα κατά τη σταθεροποίηση των αρπαγών. Μέσω του κατάλληλου λογισμικού εισάγονται οι διαστάσεις του δοκιμίου και εκκινεί μέσω εντολής η διεξαγωγή της μέτρησης. Η διαδικασία που μόλις περιγράφηκε επαναλαμβάνεται για όλα τα δοκίμια με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην υπάρχουν παρεκκλίσεις στην τοποθέτηση των δοκιμίων. Τελικά παραλαμβάνονται οι καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης και οι μέσες τιμές για τα φυσικά μεγέθη τα οποία περιγράφουν τις μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων.

3.3.5 Μελέτη πυκνότητας πλέγματος με διόγκωση σε βενζόλιο

Η διόγκωση είναι μία μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του πλέγματος, όπως η πυκνότητα πλέγματος. Εάν ένα μη διασταυρωμένο πολυμερές διαλύεται σε έναν διαλύτη τότε το διασταυρωμένο θα διογκωθεί παρουσία του συγκεκριμένου καταλύτη.

Τα πολυμερικά πλέγματα είναι αδιάλυτα σε διαλύτες που δεν τα διασπούν. Η επίδραση διαλύτη σε ένα πολυμερές πλέγματος μπορεί να είναι αμελητέα ή να οδηγεί στη διόγκωσή του. Επί παραδείγματι, η ακετόνη και το εξάνιο δεν προκαλούν την επιθυμητή διόγκωση στο EPDM. Κατά τη διόγκωση παρατηρείται αύξηση του όγκου του πλέγματος, η οποία οφείλεται στη διείσδυση μορίων του διαλύτη στη μάζα του. Η αύξηση του όγκου του συστήματος αναγκάζει τα τμήματα της αλυσίδας μεταξύ των σταυροδεσμών να παραμορφωθούν στο χώρο και να λάβουν σχηματισμούς με μεγαλύτερο μήκος. Όσο προχωρά η διείσδυση του διαλύτη τόσο αυξάνεται η παραμόρφωση των αλυσίδων και η τάση για επαναφορά στην αρχική κατάσταση οδηγεί το σύστημα σε μία κατάσταση ισορροπίας, όπου δεν διεισδύει περαιτέρω ποσότητα διαλύτη και υπάρχει ισορροπία μεταξύ της τάσης για διείσδυση του διαλύτη και την τάση για επαναφορά στην αρχική κατάσταση. Η ισορροπία επιτυγχάνεται με την πάροδο του χρόνου και τελικά η διόγκωση σταθεροποιείται όταν οι ωσμωτικές δυνάμεις της διόγκωσης εξισορροπηθούν από τις ελαστικές δυνάμεις επαναφοράς των αλυσίδων.

Ο μηχανισμός της διόγκωσης περιγράφεται ως εξής: Σε πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα μετατόπιση ενός τμήματος του μορίου του πολυμερούς, η οποία δημιουργεί χώρο ο οποίος καταλαμβάνεται από ένα ευκίνητο μόριο της ένωσης που χρησιμοποιούμε ως διαλύτη. Το πολυμερές διογκώνεται τόσο ώστε σε αρκετές περιπτώσεις ο όγκος του διογκωμένου πλέγματος να είναι αρκετές φορές μεγαλύτερος του αρχικού όγκου. Η έκταση της διόγκωσης είναι συνάρτηση της πυκνότητας του πλέγματος για δεδομένο διαλύτη και δεδομένες συνθήκες διόγκωσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η διόγκωση τόσο μικρότερη είναι η πυκνότητα του πλέγματος.

Η πειραματική διαδικασία της διόγκωσης αποσκοπεί στον προσδιορισμό του αριθμού των συνδέσεων διασταύρωσης ανά μονάδα όγκου ή βάρους του πολυμερούς πλέγματος, δηλαδή της πυκνότητας πλέγματος

Λαμβάνεται το μέγεθος «μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων της αλυσίδας μεταξύ των σημείων διασταύρωσης» M_c , το οποίο αποτελεί μία από τις πιο βασικές παραμέτρους χαρακτηρισμού των πολυμερικών πλεγμάτων.

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν παραλήφθηκαν με τεμαχισμό τρία μικρά δισκία από τα σύνθετα 0, 5 και 10 phr για την πρώτη σειρά δοκιμών. Τα δισκία ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Το βάρος τους κυμαινόταν από 0,8-1 g. Στη συνέχεια, εμβάπτιστηκαν σε 200ml βενζόλιο σε ποτήρια ζέσεως, στον πυθμένα των οποίων είχε τοποθετηθεί κομμάτι μεταλλικού πλέγματος, ώστε να είναι δυνατή η ισόποση προσρόφηση και από τις δύο πλευρές του δισκίου.

Οι πρώτες μετρήσεις λαμβάνονται 15 min μετά την εμβάπτιση των δοκιμών στο βενζόλιο. Στη συνέχεια, σε τακτά χρονικά διαστήματα, απομακρύνονταν από το ποτήρι ζέσεως, σκουπίζονταν ελαφρά και ταλαντώνονταν προσεκτικά στον αέρα προκειμένου να απομακρυνθεί ο διαλύτης που δεν είχε ροφηθεί και ζυγίζονταν. Όταν το βάρος των δισκίων άρχισε να σταθεροποιείται, οι μετρήσεις διεξάγονταν σε πιο αραιά διαστήματα. Η διόγκωση σε θερμοκρασία δωματίου διήρκησε περίπου 3 ημέρες, οπότε και το σύστημα ήρθε σε ισορροπία και η διόγκωση σταμάτησε.

3.3.6 Φασματοσκοπία διηλεκτρικής χαλάρωσης (Dielectric Relaxation Spectroscopy – DRS)

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι ένα εργαλείο χαρακτηρισμού για την κατανόηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και των υλικών. Η φασματοσκοπία αυτή πραγματοποιείται σε συχνότητες από 10^{-6} ως και 10^{11} Hz, ωστόσο σε αυτή τη διπλωματική εργασία η σάρωση πραγματοποιήθηκε σε πιο στενό εύρος 10^{-1} - 10^6 Hz. Τα μετρούμενα μεγέθη είναι μεταξύ άλλων η ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ), το ηλεκτρικό μέτρο (M), η ηλεκτρική επιδεκτικότητα (ϵ), η επιτρεπτότητα κ.α.

Με την τεχνική αυτή είναι δυνατή η καταγραφή των μεταβολών στη μιγαδική ζλεκτρική διαπερατότητα $\epsilon^*(\omega)$, η οποία περιγράφεται από την εξίσωση

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega) \quad (\text{εξ. 3.1})$$

Οι μεταβολές αυτές της διαπερατότητας αντανακλούν τις διεργασίες μοριακής χαλάρωσης και φαινόμενα μεταφοράς σε ένα υλικό. Δίνουν τη δυνατότητα μελέτης της μοριακής δυναμικής πολυμερών, των μηχανισμών μεταφοράς φορτίου σε σύνθετα υλικά, της παρακολούθησης διεργασιών πολυμερισμού και της μελέτης δομικών μεταβολών στα υλικά όπως οι μεταβάσεις φάσεων και της κρυστάλλωσης.

Η οργανολογία της μεθόδου περιλαμβάνει έναν πυκνωτή (διηλεκτρικό κελί) εντός του οποίου τοποθετείται το δοκίμιο, μία διάταξη που επιτρέπει τη μέτρηση της αντίστασης για μεγάλο εύρος συχνοτήτων, μία διάταξη που επιτρέπει την επιβολή φυσικών παραμέτρων στο κελί και το δείγμα (θερμοκρασία, πίεση, τάση πόλωσης) και τέλος έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για έλεγχο της ροής των μετρήσεων και επεξεργασία των δεδομένων.

Η ειδική AC αγωγιμότητα υπολογίζεται από τις διηλεκτρικές απώλειες και σύμφωνα με τη σχέση

$$\sigma_{ac} = \epsilon_0 \omega \epsilon'' \quad (\text{εξ. 3.2})$$

Όπου $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, η διαπερατότητα του κενού και $\omega = 2\pi f$, η κυκλική συχνότητα

Τα πολυμερικά συστήματα επιδεικνύουν ισχυρή διασπορά της AC αγωγιμότητας. Στις χαμηλές συχνότητες η διασπορά αυτή παραμένει σχεδόν σταθερή, ενώ στις υψηλότερες συχνότητες εξαρτάται ισχυρά από τη συχνότητα και μεταβάλλεται εκθετικά ως προς αυτή.

4 Μελέτη του συστήματος βουλκανισμού EPDM

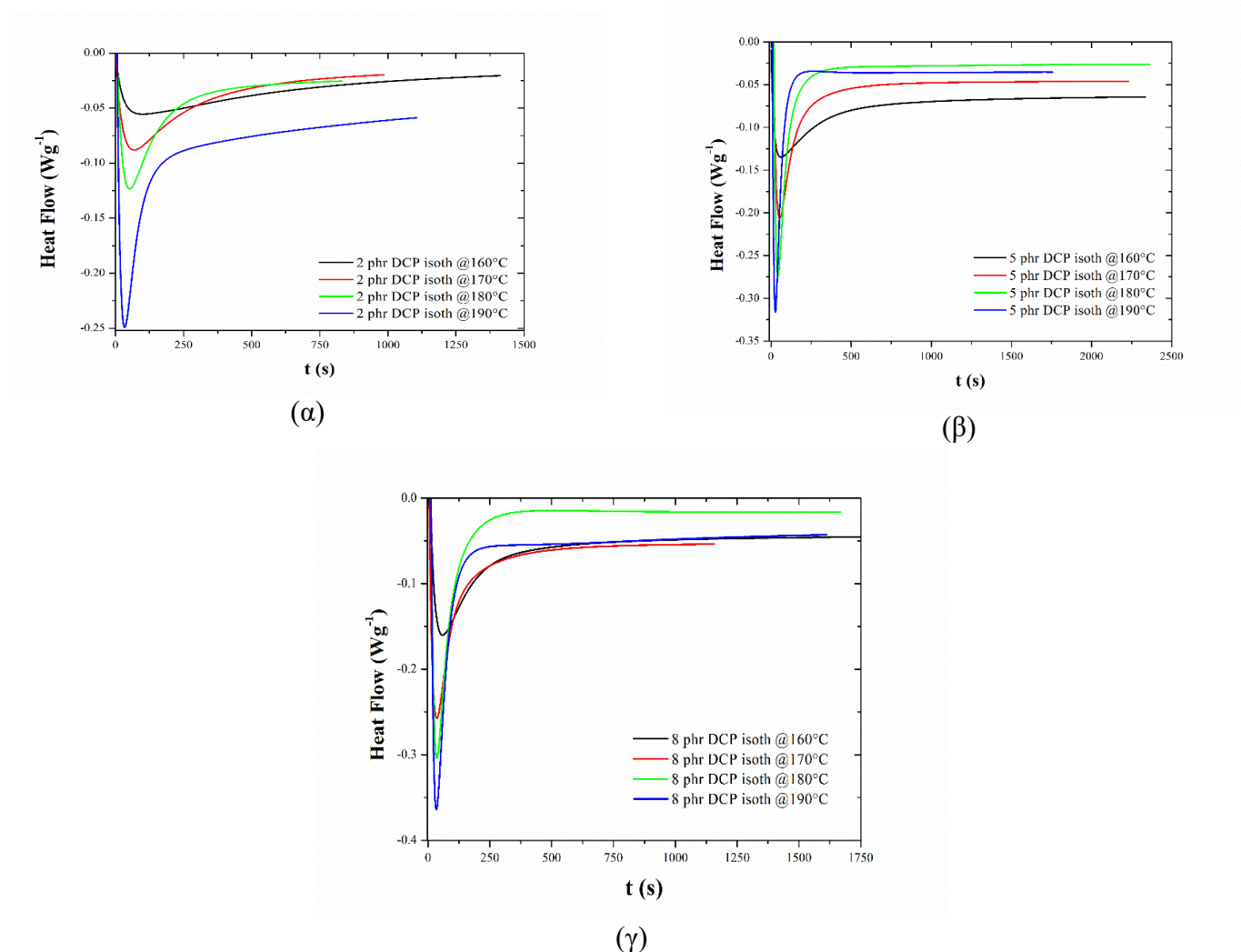
Μελετήθηκε η επίδραση που έχει στην αντίδραση βουλκανισμού του EPDM η συγκέντρωση (i) του δικουμυλ-υπεροξειδίου (DCP) καθώς και (ii) του συνεργηστικού προσθέτου στη δράση του υπεροξειδίου που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή, κυανουρικού τριαλλυλίου (TAC).

Για τη μελέτη της επίδρασης του υπεροξειδίου και του συνεργηστικού προσθέτου επελέγησαν οι εξής περιεκτικότητες:

- Για το DCP: 2, 5, 8 phr
- Για το TAC: 2, 4, 6 phr

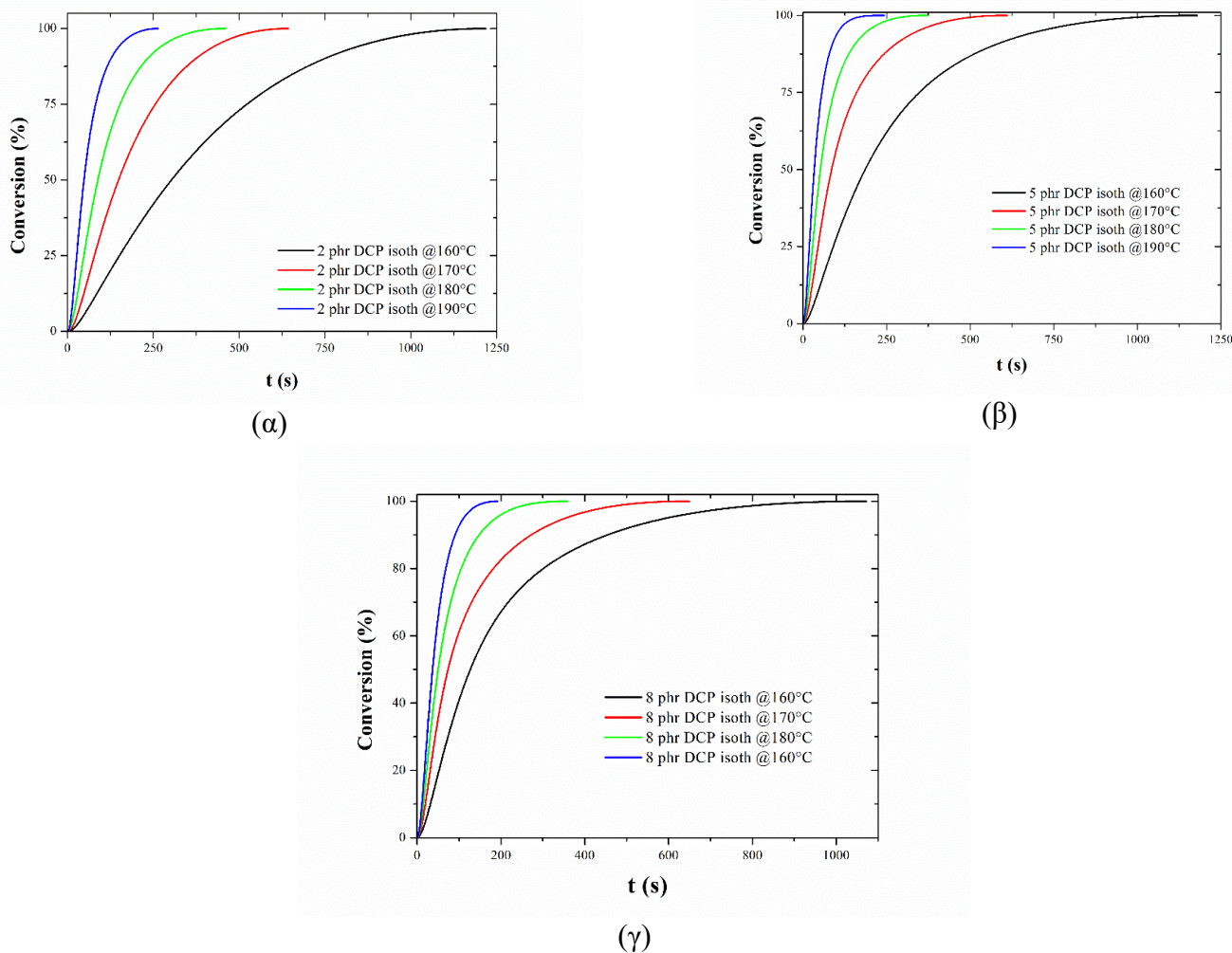
4.1.1 Η επίδραση του DCP με ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC

4.1.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση βουλκανισμού για διαφορετικές συγκεντρώσεις DCP



Σχήμα 4.1 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας-χρόνου για: α) EPDM με 2 phr DCP, β) EPDM με 5 phr DCP, γ) EPDM με 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.

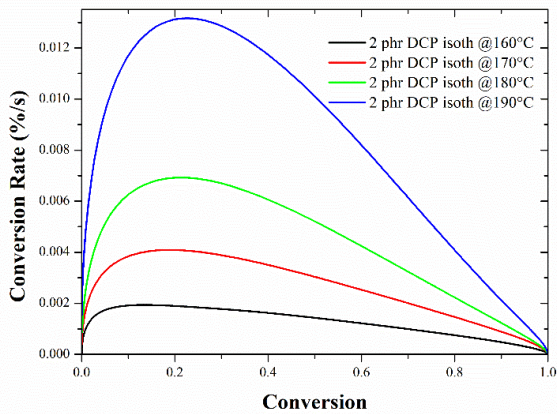
Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες DSC κατά το βουλκανισμό του EPDM, σε τέσσερα διαφορετικά ισοθερμοκρασιακά προγράμματα για κάθε ένα από τα τρία συστήματα. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, γεγονός που εκδηλώνεται με τη μετατόπιση της αντίστοιχης εξώθερμης κορυφής σε μικρότερους χρόνους, με ταυτόχρονη μείωση του εύρους της κορυφής.



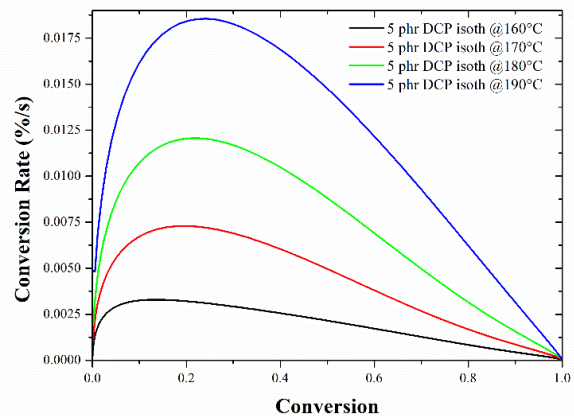
Σχήμα 4.2 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής-χρόνου για: α) EPDM με 2 phr DCP, β) EPDM με 5 phr DCP, γ) EPDM με 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Από το λόγο της ενθαλπίας την εκάστοτε χρονική στιγμή προς τη συνολική ενθαλπία της αντίδρασης, υπολογίστηκε η τοις εκατό μετατροπή της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε επιτάχυνση του βουλκανισμού για όλα τα εξεταζόμενα δοκίμια (σχήμα 4.2).

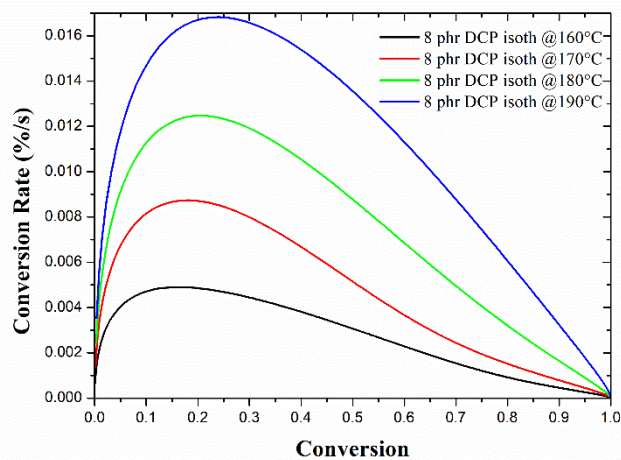
Από τις καμπύλες μετατροπής-χρόνου προέκυψε επίσης ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της υστέρησης στην εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού. Αυτή η μείωση οφείλεται στα μεγαλύτερα ποσά ενέργειας τα οποία έλαβε το σύστημα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αποτέλεσμα αυτού ήταν η ολοκλήρωση της αντίδρασης σε συντομότερους χρόνους.



(α)



(β)

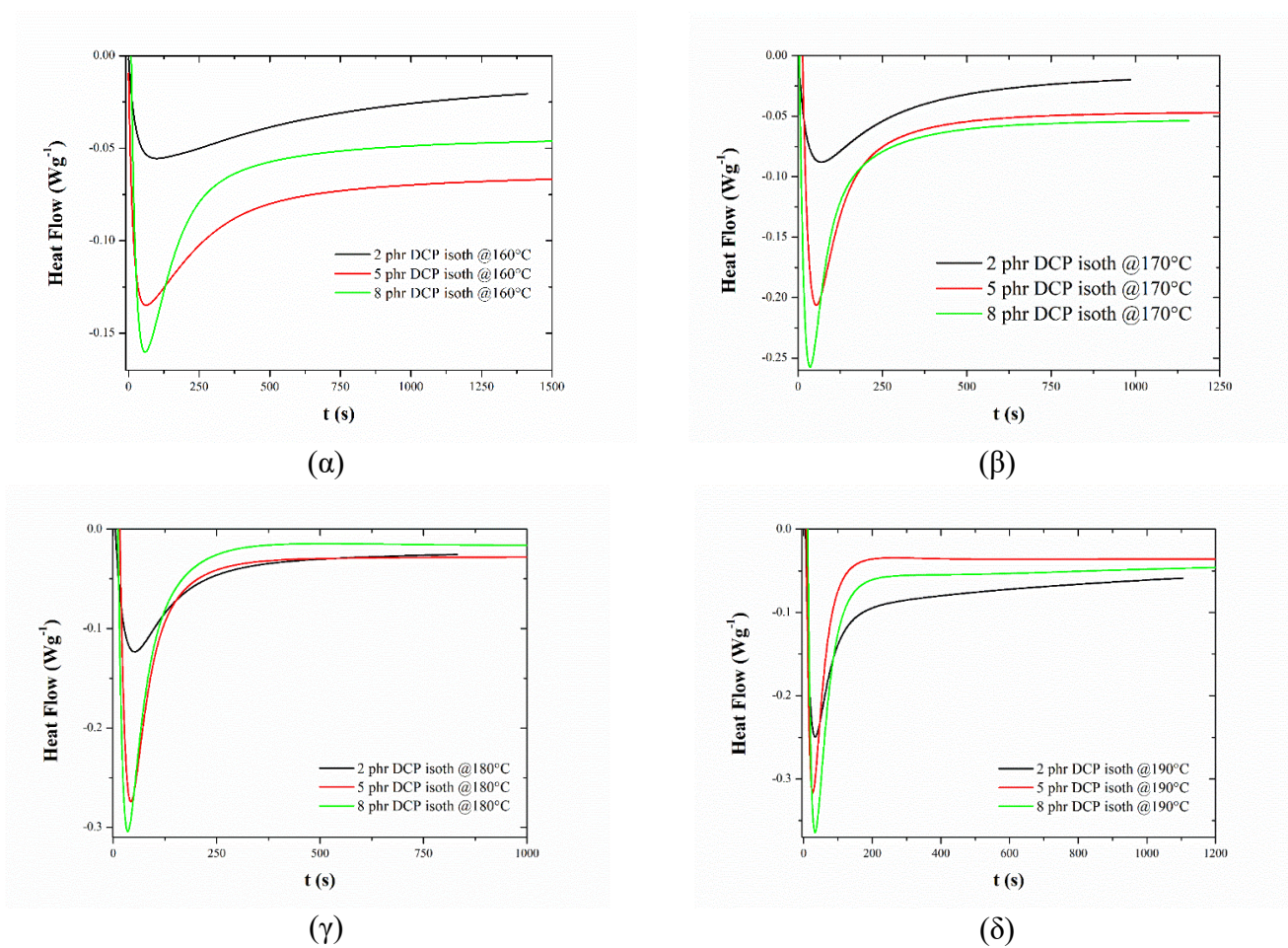


(γ)

Σχήμα 4.3 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-μετατροπής για: α) EPDM με 2 phr DCP, β) EPDM με 5 phr DCP, γ) EPDM με 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.

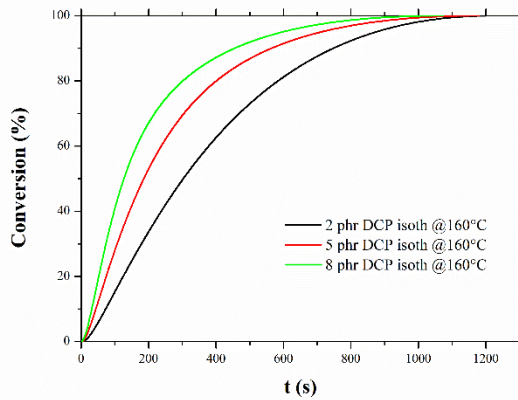
Στο σχήμα 4.3 καταγράφηκαν οι ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-μετατροπής για τα τρία συστήματα EPDM. Για όλες τις εξεταζόμενες περιεκτικότητες DCP παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας βουλκανισμού αυξάνονται οι τιμές του ρυθμού μετατροπής.

4.1.1.2 Επίδραση της περιεκτικότητας του DCP στην αντίδραση βουλκανισμού

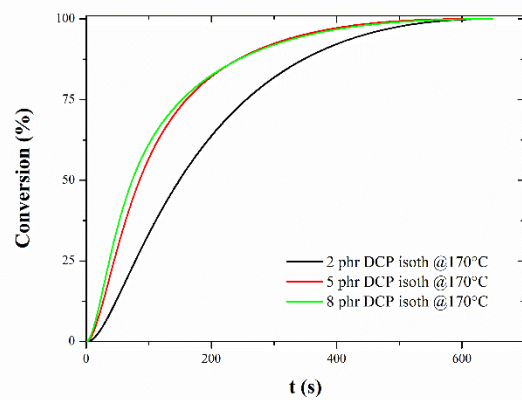


Σχήμα 4.4: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας-χρόνου, για EPDM με 2, 5 και 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε διαφορετικές θερμοκρασίες α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C

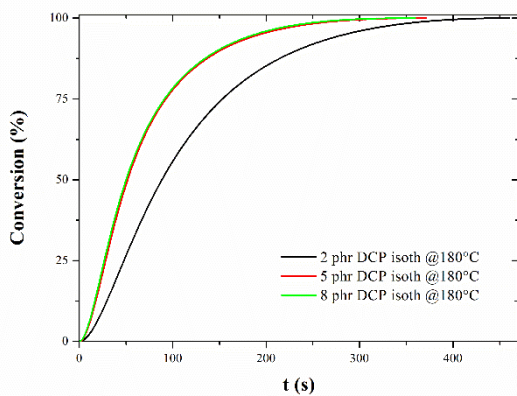
Στο σχήμα 4.4 φαίνεται ότι η αύξηση της ποσότητας DCP οδηγεί σε μειωμένου εύρους καμπύλες ροής θερμότητας, ενώ ταυτόχρονα μετακινεί την κορυφή της καμπύλης και τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης σε μειωμένους χρόνους. Η επίδραση αυτή είναι έντονη για τη μετάβαση από τα 2 phr DCP σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υπεροξειδίου. Μεταξύ των συγκεντρώσεων 5 και 8 phr η χρονική μετατόπιση δεν έχει σημαντική διαφοροποίηση. Ειδικά για την αντίδραση βουλκανισμού στους 190 °C, η κορυφή του συστήματος 5 phr μετατοπίζεται σε μικρότερους χρόνους από αυτούς του συστήματος EPDM με 8 phr DCP. Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι οι αυξημένες ποσότητες υπεροξειδίου επηρεάζουν άμεσα την αντίδραση βουλκανισμού, μεταθέτοντάς τη χρονικά σε μικρότερους χρόνους αλλά και αυξάνοντας την ενθαλπία βουλκανισμού.



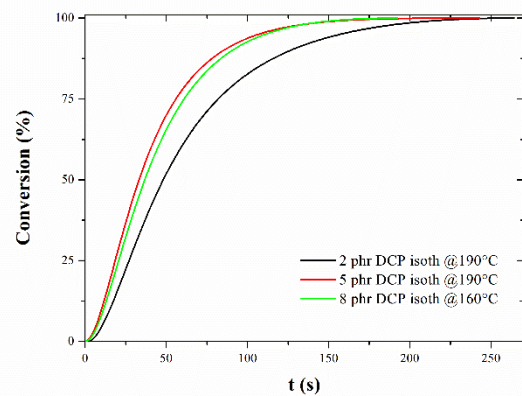
(α)



(β)



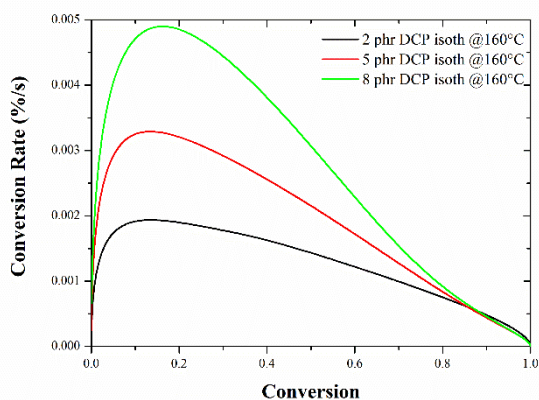
(γ)



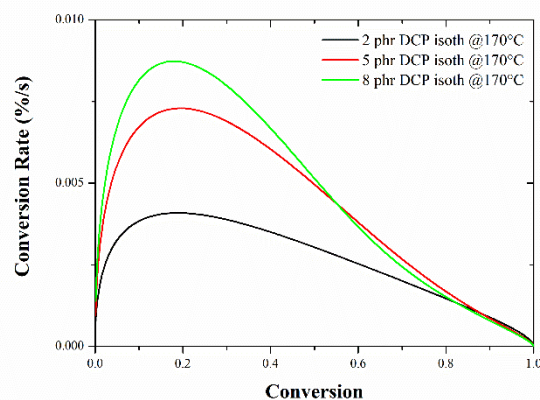
(δ)

Σχήμα 4.5: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής-χρόνου, για EPDM με 2, 5 και 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε διαφορετικές θερμοκρασίες α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C

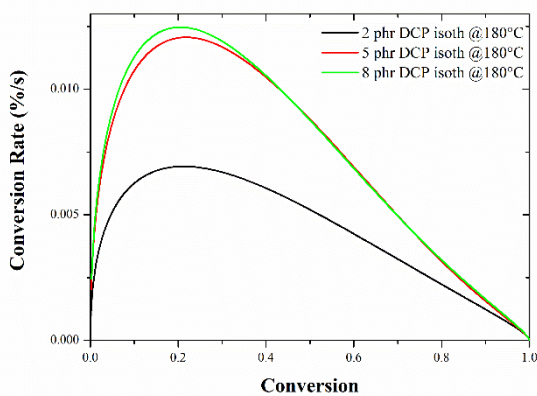
Στο σχήμα 4.5 φαίνεται η επίδραση της περιεκτικότητας DCP στη χρονική εξέλιξη του βουλκανισμού. Στους 160 °C η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε όμοιους χρόνους, αν και η εξέλιξή της για αυξημένη περιεκτικότητα σε DCP εξελίχθηκε ταχύτερα σε αρχικό στάδιο. Κατά τη μετάβαση σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται ελάττωση των διαφορών μεταξύ των 5 και 8 phr. Ειδικότερα στους 180 °C οι καμπύλες των υψηλών περιεκτικοτήτων DCP ταυτίστηκαν.



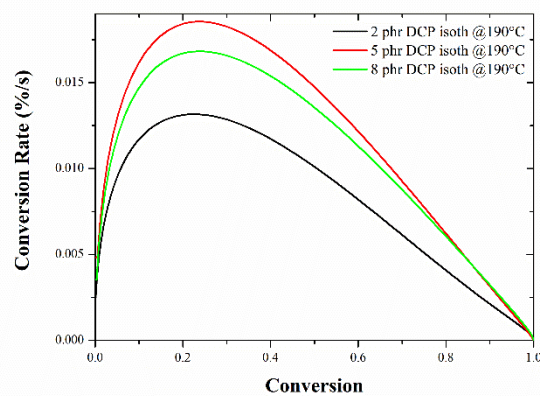
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 4.6: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-μετατροπής, για EPDM με 2, 5 και 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε διαφορετικές θερμοκρασίες α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C

Στο σχήμα 4.6 παρατηρείται ότι στους 160 °C ο ρυθμός μετατροπής έλαβε τις υψηλότερες τιμές όσο η περιεκτικότητα του DCP αυξανόταν. Η κορυφή της καμπύλης βουλκανισμού, σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, μετακινήθηκε προς τα δεξιά όσο αυξανόταν η ποσότητα DCP, δηλαδή ο μέγιστος ρυθμός μετατροπής μετατοπίστηκε σε υψηλότερα ποσοστά μετατροπής. Στους 180 (αλλά και στους 190 °C, σε μικρότερο βαθμό) οι καμπύλες των 5 και 8 phr DCP σημείωσαν προσέγγιση.

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε επιτάχυνση του βουλκανισμού για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα EPDM. Από τις καμπύλες μετατροπής-χρόνου προέκυψε επίσης ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της υστέρησης στην εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού. Αυτή η μείωση οφείλεται στα μεγαλύτερα ποσά ενέργειας τα οποία έλαβε το σύστημα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αποτέλεσμα αυτού ήταν η ολοκλήρωση της αντίδρασης σε συντομότερους χρόνους. Επίσης παρατηρούμε ότι για το σύστημα βουλκανισμού του EPDM με 5 phr DCP, η εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού είναι αναλογική με τη θερμοκρασία που μελετάται ο βουλκανισμός. Για τα συστήματα των 2 και 8 phr εμφανίζεται παρόμοια συμπεριφορά στην εξέλιξη της αντίδρασης στις υψηλότερες θερμοκρασίες μελέτης του βουλκανισμού (180 & 190 °C) αλλά και στους 160 °C. Εξάίρεση αποτελεί ο βουλκανισμός στους 170 °C, όπου φαίνεται ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου δεν ελαττώνουν το χρόνο περάτωσης της αντίδρασης βουλκανισμού.

Πίνακας 4.1 : Τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_f) του EPDM σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες και τρεις περιεκτικότητες DCP.

EPDM isothermal vulcanization t_f (min)				
	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C
2 phr DCP	20.3	10.15	7.67	4.4
5 phr DCP	19.65	10.18	6.19	4.05
8 phr DCP	17.86	10.64	5.90	3.2

Στον πίνακα 4.2 καταγράφηκαν οι χρόνοι στο μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης βουλκανισμού, για τα τρία συστήματα με διαφορετική ποσότητα DCP. Η καταγραφή του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης επηρεάζεται άμεσα από την αύξηση της ποσότητας υπεροξειδίου στο σύστημα. Το φαινόμενο είναι έντονο στη μετάβαση από τα 2 phr DCP στα 5, όμως φαίνεται ότι η περαιτέρω αύξηση της ποσότητας στα 8 phr δεν οδηγεί σε έντονη μείωση του χρόνου εμφάνισης του μέγιστου ρυθμού.

Πίνακας 4.2: Ο χρόνος στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_{max}) της αντίδρασης βουλκανισμού EPDM σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες και τρεις περιεκτικότητες DCP.

EPDM isothermal vulcanization t_{max} (min)				
	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C
2 phr DCP	4.82	4.15	3.75	3.07
5 phr DCP	2.12	1.73	1.32	1.13
8 phr DCP	1.95	1.43	1.28	1.17

Στον πίνακα 4.3 καταγράφηκαν οι τιμές ενθαλπίας της αντίδρασης βουλκανισμού. Σε όλες τις μελετηθείσες θερμοκρασίες η ενθαλπία βουλκανισμού παρουσίασε αύξηση όσο αυξανόταν η ποσότητα υπεροξειδίου.

Πίνακας 4.3 : Τιμές ενθαλπίας της αντίδρασης βουλκανισμού EPDM σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες και τρεις περιεκτικότητες DCP.

EPDM $\Delta H_{vulc, isoth}$ ($J \cdot g^{-1}$)				
	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C
2 phr DCP	-17.02	-15.11	-13.34	-12.31
5 phr DCP	-20.22	-21.25	-20.09	-15.16
8 phr DCP	-22.88	-22.90	-23.06	-18.06

4.1.1.3 Κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού του συστήματος του EPDM μέσω ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων

Για την κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού του συστήματος EPDM, μπορεί να συσχετιστούν τα μεγέθη του χρόνου και της θερμοκρασίας μέσω της σχέσης:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) f(\alpha) \quad (\text{εξ. 4.1})$$

Όπου $\frac{d\alpha}{dt}$: ο ρυθμός βουλκανισμού,

K: η κινητική σταθερά σε θερμοκρασία T,

f(α): συνάρτηση εξαρτώμενη από το μηχανισμό αντίδρασης του βουλκανισμού

α : ο βαθμός βουλκανισμού (ποσοστό μετατροπής)

Το α (ποσοστό μετατροπής) για τη μελέτη με DSC στην ισόθερμη κατάσταση ορίζεται ως:

$$a = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty} \quad (\text{εξ. 4.2})$$

Όπου ΔH_t : η παραγόμενη θερμότητα σε χρόνο t από την εξώθερμη αντίδραση (βουλκανισμός)

ΔH_∞ : η συνολική ποσότητα παραγόμενης θερμότητας από την εξώθερμη αντίδραση (βουλκανισμός)

Η κινητική σταθερά K είναι μία συνάρτηση εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία T και δίνεται από την εξίσωση Arrhenius:

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{εξ. 4.3})$$

Όπου: K_0 : προεκθετικός παράγοντας

E_a : η ενέργεια ενεργοποίησης

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων

Η συνάρτηση $f(\alpha)$, αν θεωρηθεί ότι ο βουλκανισμός είναι μία διαδικασία η οποία μπορεί να περιγραφεί από μία μόνο αντίδραση, δίδεται από την ακόλουθη εξίσωση, σύμφωνα με την οποία ο βαθμός βουλκανισμού είναι ανάλογος του κλάσματος του αβουλκάνιστου υλικού:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n, \quad n \geq 1 \quad (\text{εξ. 4.4})$$

όπου n : η τάξη της αντίδρασης

Σε μία αντίδραση n τάξης ο μέγιστος ρυθμός βουλκανισμού τοποθετείται χρονικά στην αρχή, διότι η συγκέντρωση των αντιδρώντων είναι μέγιστη. Με την πάροδο του χρόνου ο ρυθμός αυτός ελαττώνεται.

Στην περίπτωση που ο βουλκανισμός θεωρηθεί ότι πραγματοποιείται σε παραπάνω από ένα στάδια, χρησιμοποιείται το αυτοκαταλυόμενο μοντέλο με τύπο:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n, \quad 0 \leq m \leq 1, n \geq 1 \quad (\text{εξ. 4.5})$$

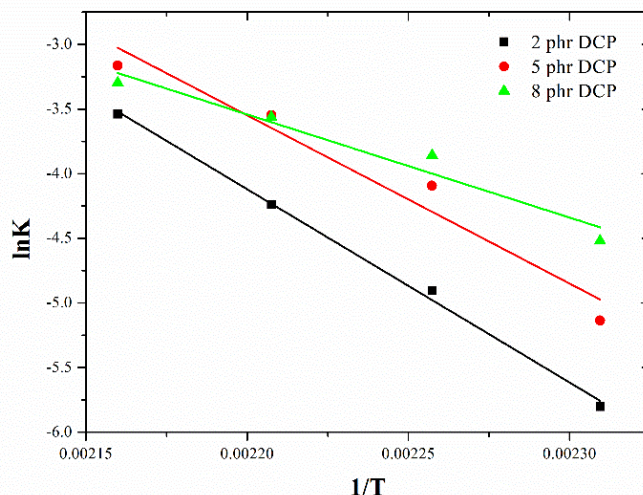
Όπου m : αδιάστατο μέγεθος σχετιζόμενο με την τάξη της αντίδρασης

Η αντίδραση βουλκανισμού ακολουθεί το αυτοκαταλυόμενο μοντέλο, οπότε η αρχική εξίσωση διαμορφώνεται ως εξής, μετά την αντικατάσταση της συνάρτησης $f(\alpha)$ για το αυτοκαταλυόμενο μοντέλο:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (\text{εξ. 4.6})$$

Μέσω αυτής της εξίσωσης κατασκευάστηκε το διάγραμμα νεπέριου λογάριθμου της κινητικής σταθεράς-αντιστρόφου θερμοκρασίας ($\ln K - 1/T$). Μέσω των παραχθειςών

ευθειών, υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης για κάθε σύστημα-συνταγή του EPDM.



Σχήμα 4.7: Καμπύλες Arrhenius $\ln K-1/T$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου στο EPDM, κατά τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης

Διαπιστώθηκε καλή συσχέτιση μεταξύ του θεωρητικού μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων, ειδικά για το σύστημα με 2 phr DCP, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4: Οι εξισώσεις ευθειών και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 των καμπυλών Arrhenius $\ln K-1/T$ των εξεταζόμενων συστημάτων EPDM, για διαφορετικές ποσότητες DCP

Sample	Equation	R^2
2 phr DCP	$y = -14952.17098 \cdot x + 28.77451$	0.99569
5 phr DCP	$y = -13015.36082 \cdot x + 25.08533$	0.93469
8 phr DCP	$y = -7979.33512 \cdot x + 14.01279$	0.93081

Μέσω των διαγραμμάτων $\ln K-1/T$ και συγκεκριμένα της κλίσης της ευθείας, εξήχθη το μέγεθος της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a), μέγεθος το οποίο είναι ενδεικτικό της ευκολίας πραγματοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού.

Με χρήση του προγράμματος ORIGIN PRO υπολογίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων K , n , m σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες για κάθε μία από τις τρεις εξεταζόμενες αναλογίες DCP στο σύστημα βουλκανισμού. Για τον υπολογισμό θεωρήθηκε ότι ισχύει το αυτοκαταλύμενο μοντέλο, δηλαδή ότι ο βουλκανισμός πραγματοποιείται σε παραπάνω από ένα στάδια, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.

Η αύξηση της ποσότητας DCP επηρεάζει σημαντικά την ενέργεια ενεργοποίησης στη μετάβαση από τα 2 phr στα 5 phr και τέλος στα 8 phr DCP. Η ενέργεια ενεργοποίησης εμφανίζει μεγάλη πτώση, υποδεικνύοντας ότι η αντίδραση βουλκανισμού ευνοείται παρουσία αυξημένων ποσοτήτων υπεροξειδίου.

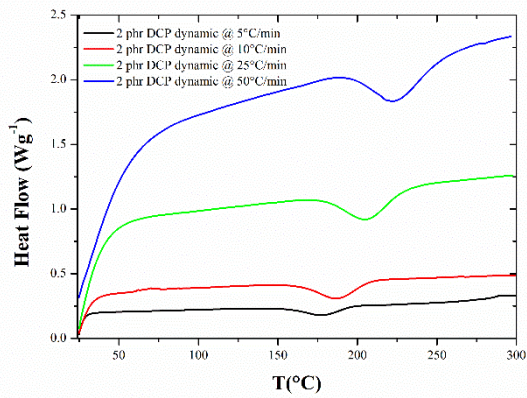
Πίνακας 4.5: Παράμετροι κινητικής και τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, για διαφορετικές περιεκτικότητες σε υπεροξείδιο κατά το βουλκανισμό του EPDM.

Sample	T _c (°C)	K	n	m	E _a (KJ/mol)
EPDM 2 phr DCP	160	0.00302	1	0.19338	124.31
	170	0.00742	1	0.26477	
	180	0.01439	1.1003	0.32679	
	190	0.02903	1.15285	0.34962	
EPDM 5 phr DCP	160	0.00588	1.17226	0.23083	108.21
	170	0.01669	1.36813	0.34473	
	180	0.0288	1.30776	0.37698	
	190	0.04229	1.12994	0.37277	
EPDM 8 phr DCP	160	0.01089	1.48326	0.31184	66.34
	170	0.0211	1.61891	0.35146	
	180	0.02841	1.29957	0.35472	
	190	0.03696	1.06273	0.36205	

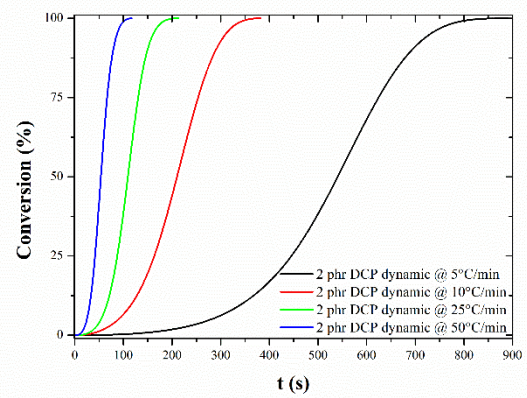
4.1.2 Η επίδραση του DCP με μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC

4.1.2.1 Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην αντίδραση βουλκανισμού για διαφορετικές συγκεντρώσεις DCP

Η θερμική συμπεριφορά των συστημάτων μελετήθηκε και μέσω μη ισοθερμοκρασιακών (δυναμικών) πειραμάτων για κάθε περιεκτικότητα σε DCP. Οι ρυθμοί θέρμανσης οι οποίοι εφαρμόστηκαν ήταν οι 5, 10, 25 και 50 °C/min. Προέκυψαν καμπύλες ροής θερμότητας-θερμοκρασίας από τις οποίες αξιοποιήθηκε η εξώθερμη κορυφή, μέσω της οποίας υπολογίστηκαν οι καμπύλες μετατροπής-χρόνου.

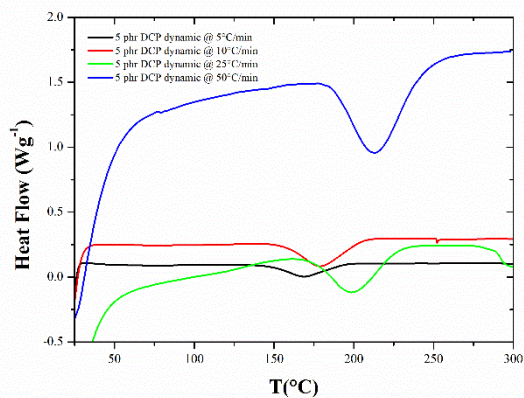


(α)

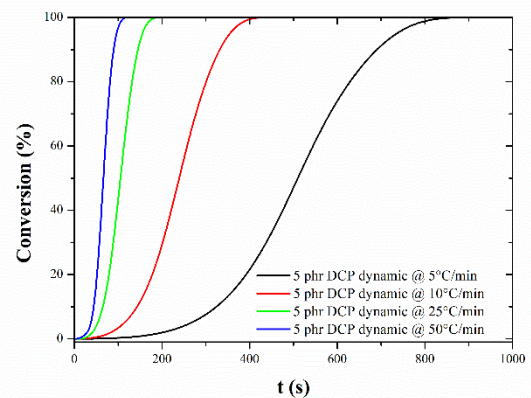


(β)

Σχήμα 4.8: Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα με 2 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.

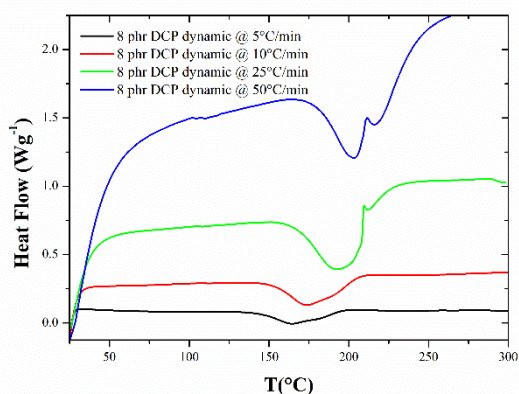


(α)

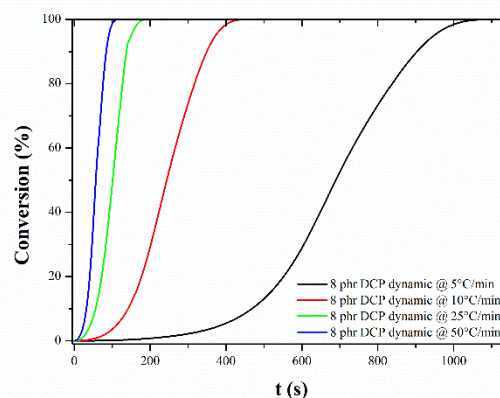


(β)

Σχήμα 4.9 : Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα με 5 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.



(α)

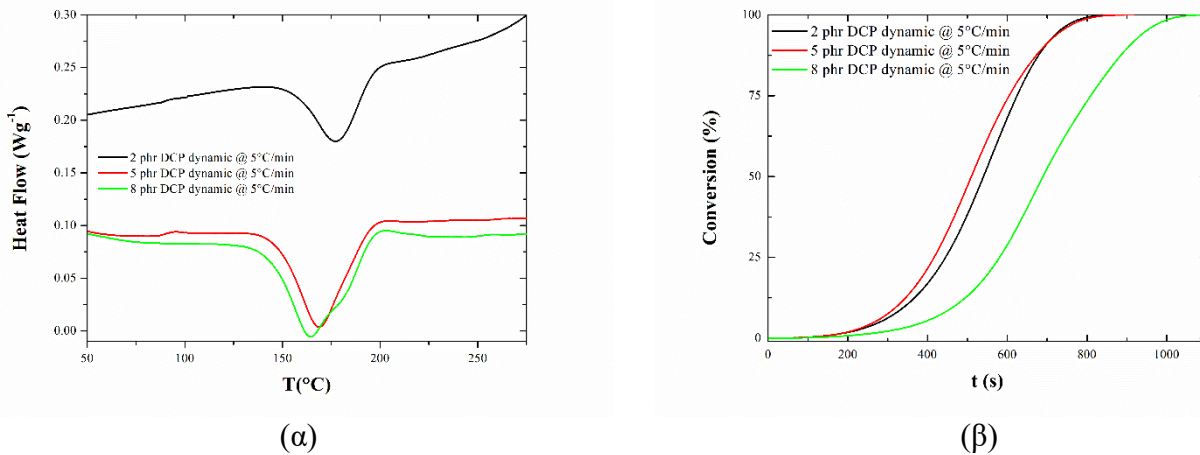


(β)

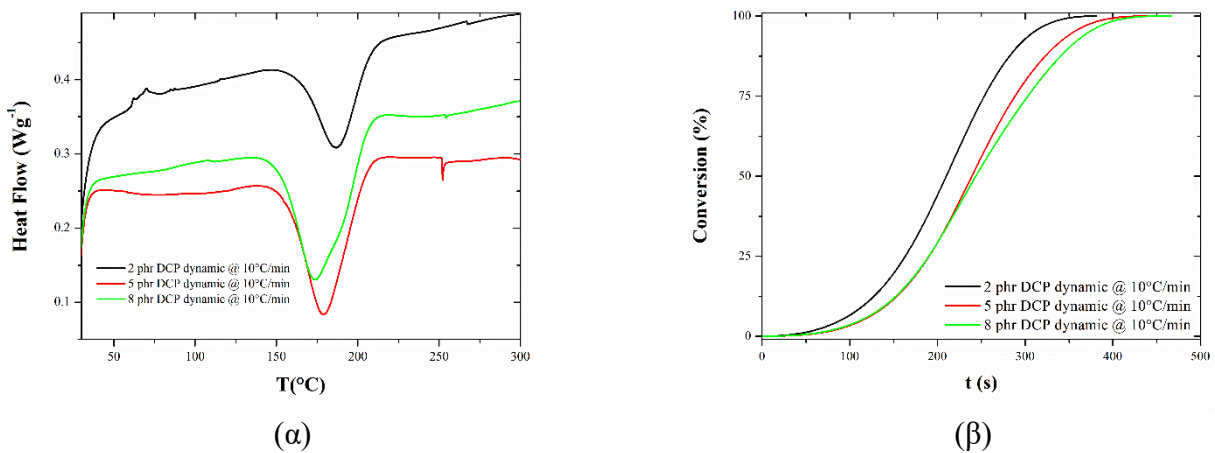
Σχήμα 4.10 : Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα με 8 phr DCP, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.

Στα σχήματα 4.8, 4.9, 4.10 παρατηρείται ότι η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης μετατοπίζει την πραγματοποίηση της αντίδρασης σε περιοχές υψηλότερων θερμοκρασιών. Από την επεξεργασία των διαγραμμάτων υπολογίστηκαν τα ακόλουθα μεγέθη: η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού (T_{max}), ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης (t_f) και ο χρόνος που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού (t_{max}). Οι τιμές T_{max} μετατοπίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και οι τιμές t_f εμφανίζουν τάση για μείωση.

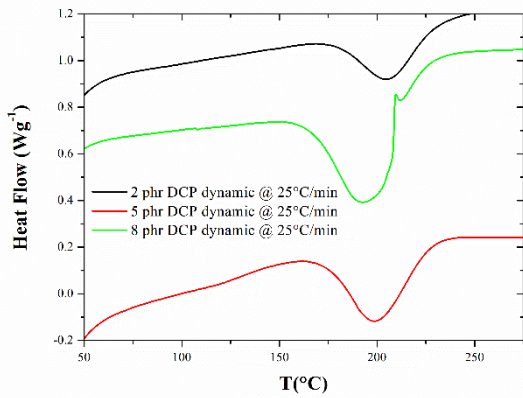
4.1.2.2 Επίδραση της περιεκτικότητας του DCP στην αντίδραση βουλκανισμού



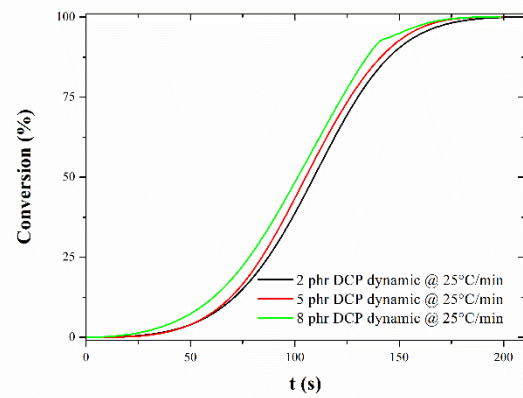
Σχήμα 4.11: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικοτήτων DCP, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min.



Σχήμα 4.12: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικοτήτων DCP, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min.

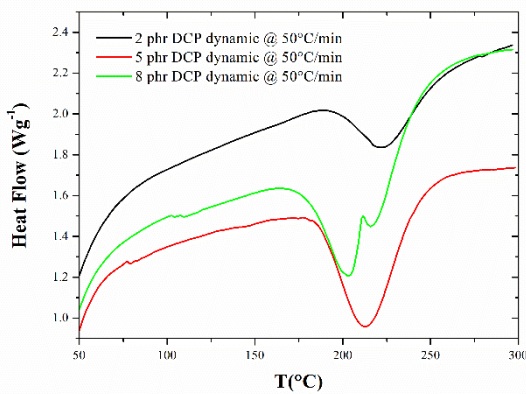


(α)

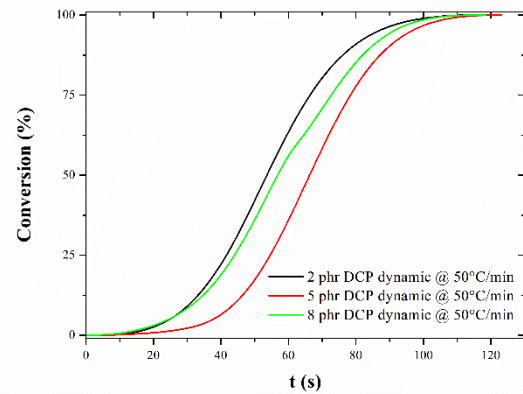


(β)

Σχήμα 4.13: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικότητας DCP, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 25 °C/min.



(α)



(β)

Σχήμα 4.14: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικότητας DCP, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 50 °C/min.

Στα σχήματα 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 συγκρίνεται υπό συνθήκες δυναμικής θέρμανσης η αντίδραση βουλκανισμού για τα τρία συστήματα υπό τέσσερις διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, σε διαγράμματα ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και μετατροπής-χρόνου. Παρατηρείται ότι σε κάθε ρυθμό θέρμανσης η θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης ελαττώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε DCP. Επίσης, από τον πίνακα 4.6 καθίσταται εμφανές ότι η εκλύομενη θερμότητα κατά την αντίδραση βουλκανισμού αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε DCP.

Πίνακας 4.6: Τιμές ενθαλπίας βουλκανισμού για τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης σε τρία συστήματα EPDM με διαφορετική ποσότητα DCP.

EPDM $\Delta H_{\text{vulc, dynamic}}$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)				
	5 °C/min	10 °C/min	25 °C/min	50 °C/min
2 phr DCP	-21.24	-20.79	-16.98	-13.20
5 phr DCP	-32.42	-34.54	-24.03	-28.00
8 phr DCP	-38.81	-39.50	-41.00	-32.75

Από τον πίνακα 4.7 παρατηρείται ότι η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης επέφερε αυξημένες τιμές στη θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης (T_{max}) για κάθε σύστημα. Αυξάνοντας την ποσότητα DCP, παρατηρείται αξιόλογη μείωση της θερμοκρασίας στην οποία λαμβάνει χώρα ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης βουλκανισμού.

Πίνακας 4.7: Τιμές θερμοκρασίας στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης για τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης σε τρία συστήματα EPDM με διαφορετική ποσότητα DCP.

EPDM dynamic vulcanization T_{max} (°C)				
	5 °C/min	10 °C/min	25 °C/min	50 °C/min
2 phr DCP	177.1	186.7	204.4	221.8
5 phr DCP	169	178.9	198.4	212.5
8 phr DCP	164.4	173.6	192.7	203.5

Στον πίνακα 4.8 φαίνεται ότι οι τιμές χρόνου στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης (t_{max}) παρουσίασαν σημαντική πτώση όσο ο ρυθμός θέρμανσης αυξανόταν. Η εμφάνιση του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης βουλκανισμού πραγματοποιήθηκε σε ελαφρώς μειωμένες τιμές χρόνου όσο αυξανόταν η συγκέντρωση υπεροξειδίου στο σύστημα EPDM.

Πίνακας 4.8: Τιμές χρόνου στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης για τέσσερεις ρυθμούς θέρμανσης σε τρία συστήματα EPDM με διαφορετική ποσότητα DCP.

EPDM dynamic vulcanization t_{max} (°C)				
	5 °C/min	10 °C/min	25 °C/min	50 °C/min
2 phr DCP	30.48	16.22	7.23	3.98
5 phr DCP	28.81	15.4	6.93	3.76
8 phr DCP	27.86	14.88	6.73	3.6

Στον πίνακα 4.9 ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_f) φαίνεται ότι αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε DCP, για τους ρυθμούς θέρμανσης 5 και 10 °C/min. Στους 25 °C/min ο χρόνος ολοκλήρωσης ελαττωνόταν όσο η συγκέντρωση υπεροξειδίου αυξανόταν, ενώ στον υψηλότερο ρυθμό των 50 °C/min ο χρόνος σημείωσε διακυμάνσεις χωρίς μεγάλες διαφορές.

Πίνακας 4.9: Τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού για τέσσερεις ρυθμούς θέρμανσης σε τρία συστήματα EPDM με διαφορετική ποσότητα DCP.

EPDM dynamic vulcanization t_f (min)				
	5 °C/min	10 °C/min	25 °C/min	50 °C/min
2 phr DCP	14.85	6.35	3.53	1.95
5 phr DCP	15.28	7.52	3.32	2.05
8 phr DCP	18.62	7.79	3.31	1.97

4.1.2.3 Κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού του συστήματος EPDM μέσω μη ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων

Για την κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού σε δυναμική (μη ισόθερμη) κατάσταση, χρησιμοποιείται η εξής εξίσωση για τη μεταβολή του ρυθμού μετατροπής:

$$\frac{da}{dt} = \left(\frac{1}{\beta}\right) \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \frac{K_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) a^m (1-a)^n \quad (\text{εξ. 4.7})$$

Όπου $\beta = \frac{dT}{dt}$: ο ρυθμός θέρμανσης,

$$T: \text{η θερμοκρασία όταν } \frac{d\left(\frac{da}{dt}\right)}{dt} = 0 \quad (\text{εξ. 4.8})$$

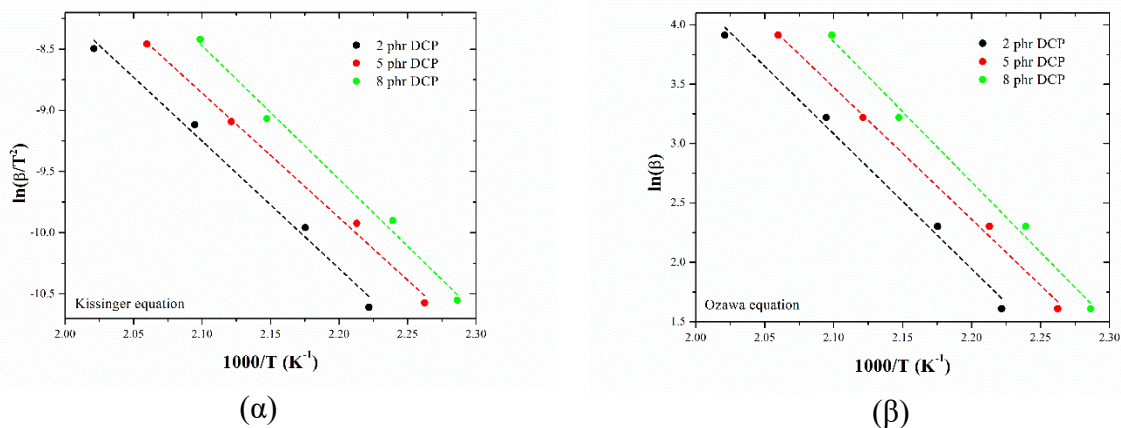
Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a μπορεί να υπολογιστεί μέσω των εξισώσεων Kissinger και Ozawa.

$$\text{Εξίσωση Kissinger: } E_a = - \frac{R(d \ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right))}{d\left(\frac{1}{T_{max}}\right)} \quad (\text{εξ. 4.9})$$

$$\text{Εξίσωση Ozawa: } E_a = - \frac{R(d \ln \beta)}{d\left(\frac{1}{T_{max}}\right)} \quad (\text{εξ. 4.10})$$

Εναλλακτικά, η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να υπολογιστεί μέσω:

- της κλίσης από τη γραφική παράσταση $\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right)$ προς $\frac{1}{T_{max}}$ για την προσέγγιση Kissinger,
- ή μέσω της κλίσης από τη γραφική παράσταση $\ln \beta$ προς $\frac{1}{T_{max}}$ για την προσέγγιση Ozawa.



Σχήμα 4.15: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης τριών συστημάτων EPDM μέσω α) της εξίσωσης Kissinger και β) της εξίσωσης Ozawa

Ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού για μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα, πραγματοποιήθηκε με προσαρμογή των εξισώσεων Kissinger και Ozawa. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.15, έγινε χρήση των ευθειών από

την καμπύλη $\ln \frac{\beta}{T^2} - \frac{1000}{T}$ για την εξίσωση Kissinger και από την καμπύλη $\ln(\beta) - \frac{1000}{T}$ για την εξίσωση Ozawa. Μέσω της κλίσης των ευθειών αυτών υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης.

Πίνακας 4.10: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης συνταγών EPDM, μέσω των εξισώσεων Kissinger και Ozawa.

	E_a (KJ/mol)	
	Kissinger	Ozawa
2 phr DCP	86.66	89.83
5 phr DCP	84.70	87.84
8 phr DCP	90.76	93.49

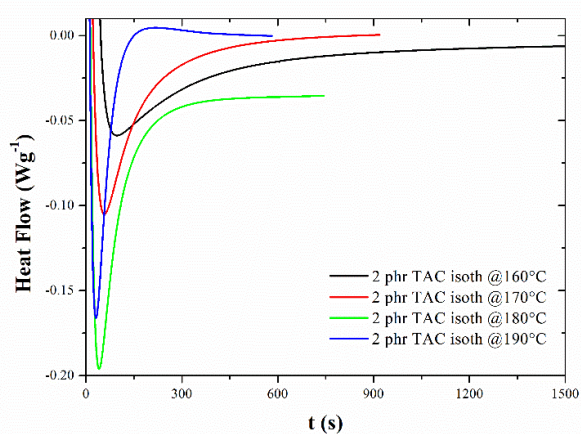
Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού παρουσιάζει μικρή μείωση όταν η ποσότητα DCP αυξάνεται από 2 phr σε 5 phr. Το σύστημα με περιεκτικότητα DCP 8 phr δε συνοδεύεται με περαιτέρω μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης, απεναντίας χαρακτηρίζεται από αυξημένες τιμές σε σχέση με τα δύο συστήματα χαμηλότερης περιεκτικότητας. Σημειώνεται ότι η παρατήρηση αυτή είναι αντίθετη με την αντίστοιχη της μελέτης βουλκανισμού με ισοθερμοκρασιακά πειράματα (πίνακας 4.5).

4.2 Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του συνεργηστικού προσθέτου (TAC) στην αντίδραση βουλκανισμού του EPDM

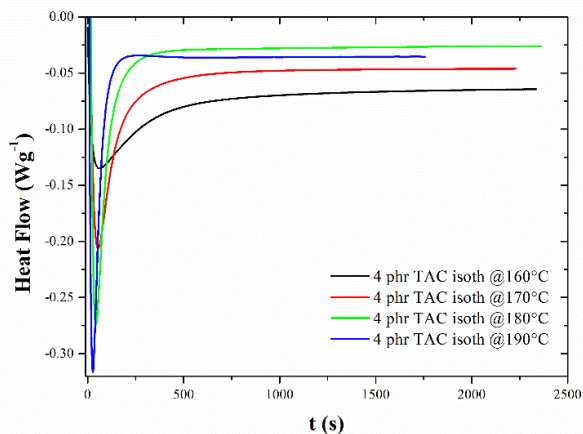
4.2.1 Η επίδραση του TAC με ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC

4.2.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση βουλκανισμού για διαφορετικές συγκεντρώσεις κυανουρικού τριαλλυλίου (TAC)

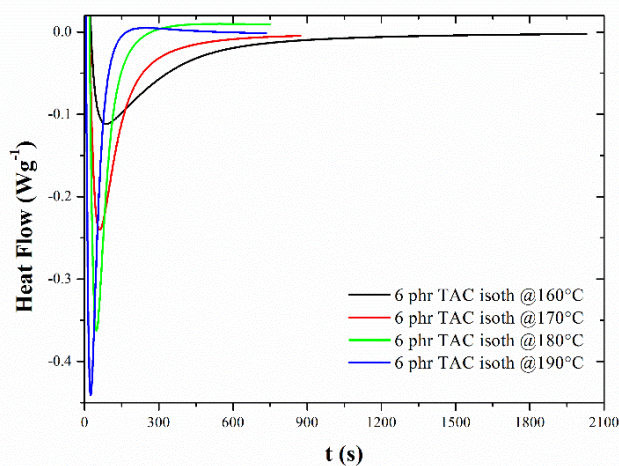
Για τη μελέτη του βουλκανισμού του EPDM, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του κυανουρικού τριαλλυλίου (TAC), το οποίο χρησιμοποιείται ως συνεργηστικό πρόσθετο στην αντίδραση σχηματισμού πλέγματος με χρήση υπεροξειδίων.



(α)



(β)

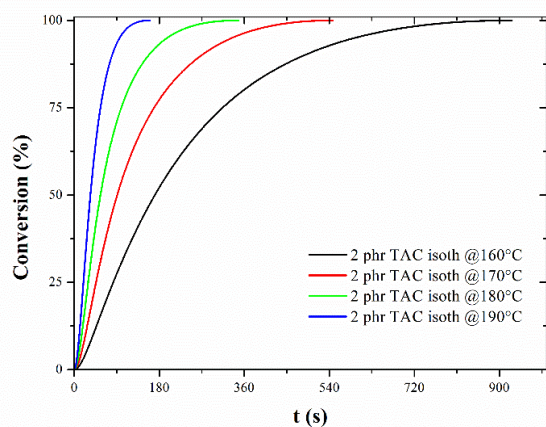


(γ)

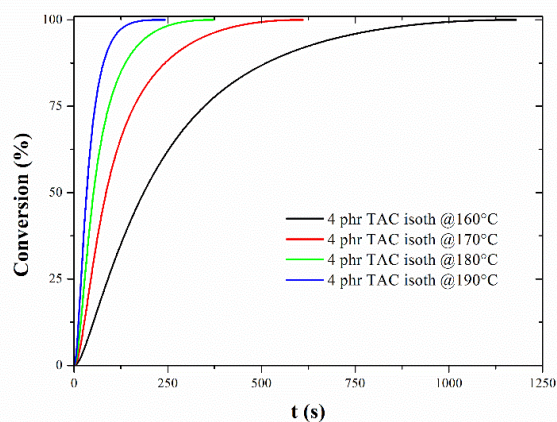
Σχήμα 4.16 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας-χρόνου για: α) EPDM με 2 phr TAC, β) EPDM με 4 phr TAC, γ) EPDM με 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στο σχήμα 4.16 παρουσιάζονται οι καμπύλες DSC κατά το βουλκανισμό του EPDM, σε τέσσερα διαφορετικά ισοθερμοκρασιακά προγράμματα για κάθε ένα από τα τρία εξεταζόμενα συστήματα (2, 4 και 6 phr TAC). Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε

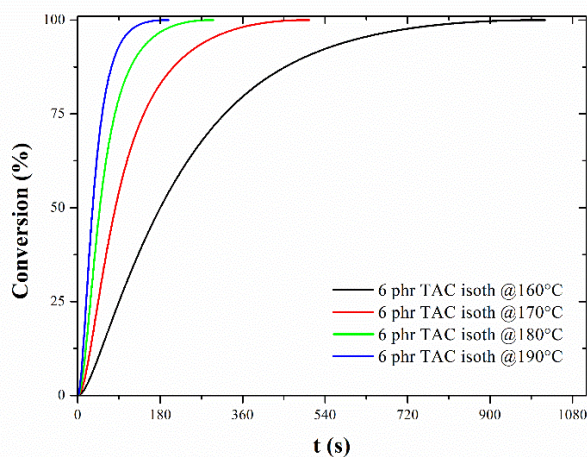
αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, γεγονός που εκδηλώνεται με τη μετατόπιση της εξώθερμης κορυφής σε μικρότερους χρόνους, με ταυτόχρονη μείωση του εύρους της κορυφής.



(α)



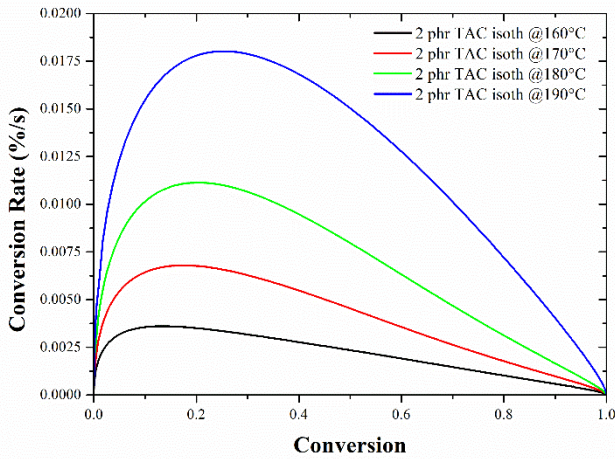
(β)



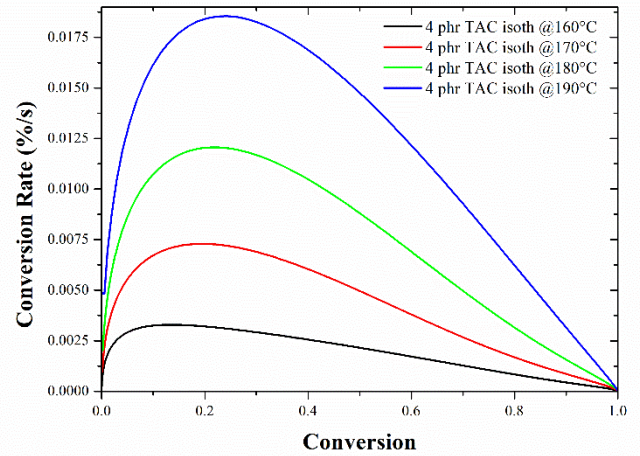
(γ)

Σχήμα 4.17 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής-χρόνου για: α) EPDM με 2 phr TAC, β) EPDM με 4 phr TAC, γ) EPDM με 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.

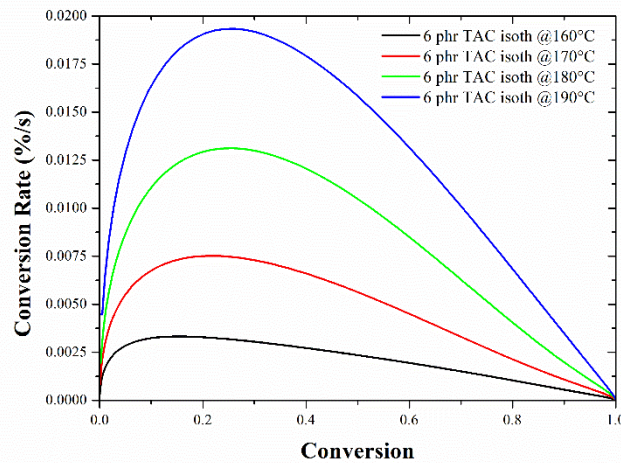
Στο σχήμα 4.17 απεικονίζεται το ποσοστό μετατροπής (α) συναρτήσει του χρόνου. Όπως ήταν αναμενόμενο, η αύξηση της θερμοκρασίας και στα τρία εξεταζόμενα συστήματα επιτάχυνε την αντίδραση βουλκανισμού με τη δημιουργία δεσμών άνθρακα-άνθρακα ανάμεσα στις αλυσίδες του πολυμερικού δικτύου του EPDM να πραγματοποιείται σε συντομότερους χρόνους.



(α)



(β)

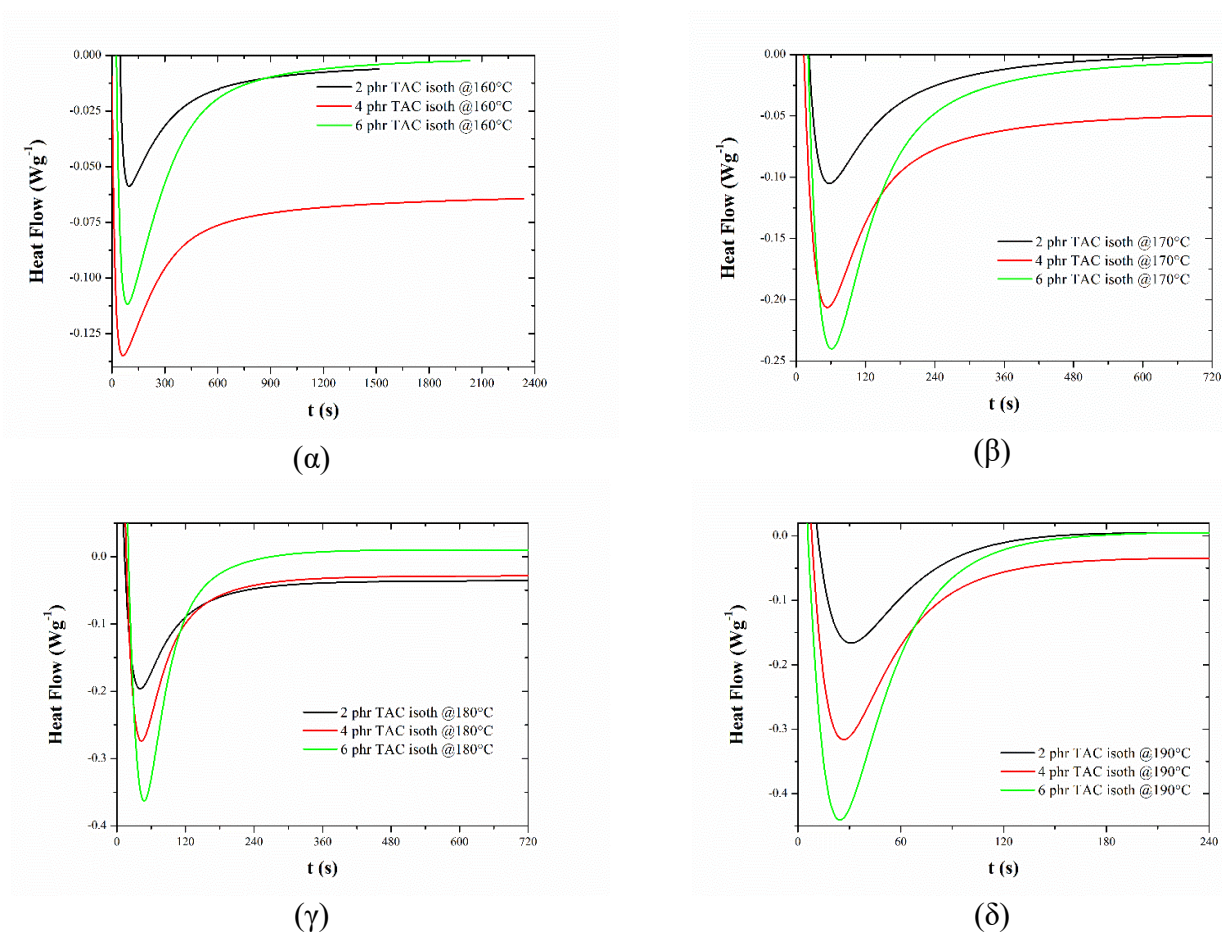


(γ)

Σχήμα 4.18 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-μετατροπής για: α) EPDM με 2 phr TAC, β) EPDM με 4 phr TAC, γ) EPDM με 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.

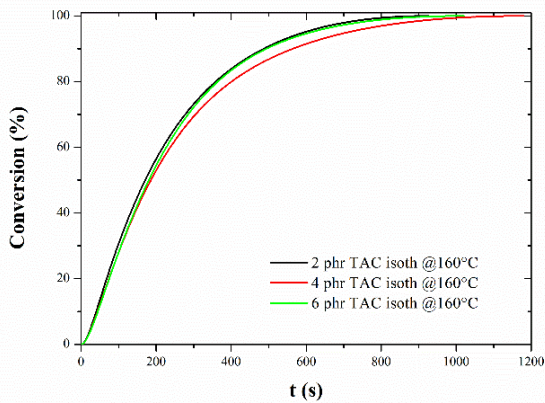
Στο σχήμα 4.18 απεικονίζεται ο ρυθμός μετατροπής (da/dt) συναρτήσει του ποσοστού μετατροπής a για την αντίδραση βουλκανισμού EPDM σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις TAC και σε τέσσερις θερμοκρασίες. Ο ρυθμός βουλκανισμού παρουσίασε απότομη αύξηση και αφού έφτασε σε μία μέγιστη τιμή, έφθινε σταδιακά και έφτασε στο μηδέν. Οι μορφές των καμπυλών σε κάθε συγκέντρωση συνδέονται άμεσα με τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η αντίδραση βουλκανισμού. Στις χαμηλές θερμοκρασίες η εξέλιξη της αντίδρασης ήταν ομαλή και με μειωμένο μέγιστο κορυφής. Στον αντίποδα, σε υψηλότερες θερμοκρασίες η εξέλιξη της αντίδρασης έτεινε να συνοδεύεται από αυξημένο μέγιστο κορυφής, το οποίο μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές μετατροπής της αντίδρασης. Τα φαινόμενα αυτά καταγράφηκαν με όμοιο τρόπο και στα τρία συστήματα, επιβεβαιώνοντας τη σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας στην εξέλιξη του ρυθμού της αντίδρασης βουλκανισμού.

4.2.1.2 Επίδραση της περιεκτικότητας του TAC στην αντίδραση βουλκανισμού

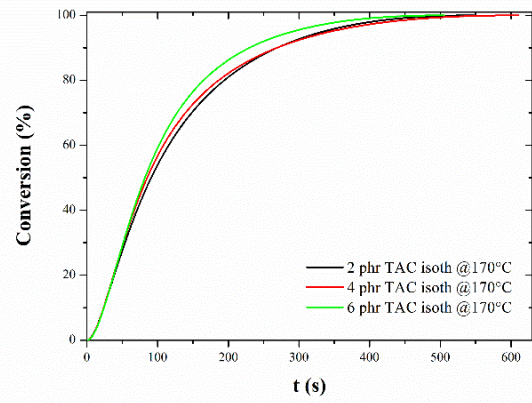


Σχήμα 4.19: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας-χρόνου για EPDM με 2, 4, 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό στους α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C

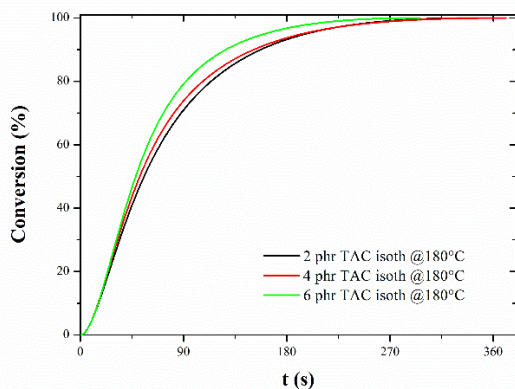
Στο σχήμα 4.19 παρουσιάζονται τα συγκριτικά γραφήματα της εξέλιξης του βουλκανισμού για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του συνεργηστικού προσθέτου (TAC) στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Στους 160 °C το δοκίμιο με 4 phr TAC σχηματίζει την ευρύτερη εξώθερμη καμπύλη στο συντομότερο χρόνο. Στις επόμενες τρεις αυξημένες θερμοκρασίες το δοκίμιο με 6 phr σχηματίζει την ευρύτερη καμπύλη, ενώ στους 180 °C οι κορυφές εμφανίζονται σε όμοιους χρόνους. Στους 190 °C οι υψηλές συγκεντρώσεις TAC φαίνεται να μετακινούν το μέγιστο κορυφής σε ελαφρώς μικρότερους χρόνους.



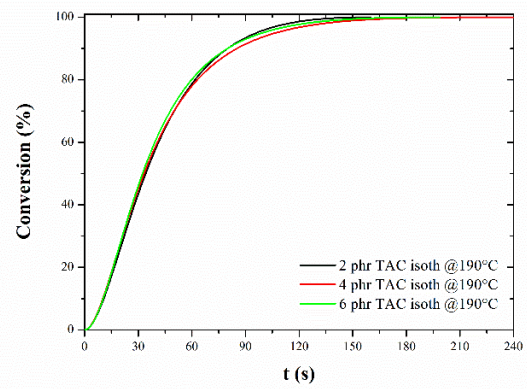
(α)



(β)



(γ)

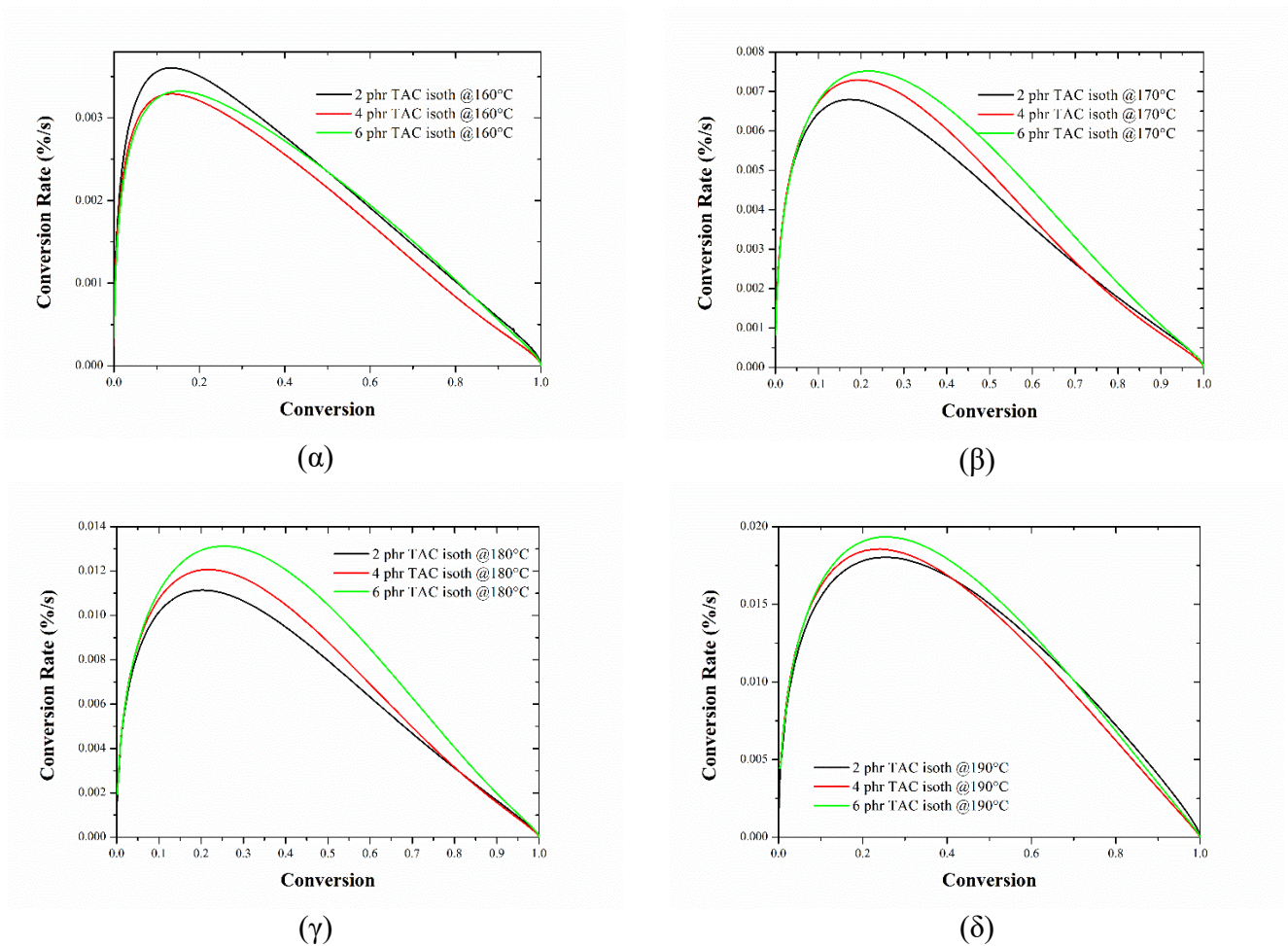


(δ)

Σχήμα 4.20: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής-χρόνου για EPDM με 2, 4, 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό στους α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C

Στο σχήμα 4.20 παρουσιάζονται οι ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής-χρόνου για EPDM με 2, 4 και 6 phr TAC.

Στους 160°C η καμπύλη μετατροπής του EPDM με 4 phr TAC εμφανίζει βραδύτερη ολοκλήρωση της μετατροπής σε αντίθεση με τις υπόλοιπες δύο συγκεντρώσεις. Σε θερμοκρασίες 170 και 180 °C διαφαίνεται ότι η ποσότητα των 6 phr TAC ευνοεί την ταχύτερη ολοκλήρωση της αντίδρασης βουλκανισμού. Στην υψηλότερη θερμοκρασία των 190 °C η εξέλιξη της μετατροπής με το χρόνο δεν εμφανίζει ιδιαίτερες διακυμάνσεις ανάμεσα στις τρεις αναλογίες του συνεργηστικού προσθέτου.



Σχήμα 4.21: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-μετατροπής για EPDM με 2, 4, 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό στους α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C

Στο σχήμα 4.21 παρουσιάζονται οι ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-μετατροπής για EPDM με 2, 4 και 6 phr TAC σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες. Στους 160 °C ο υπολογιζόμενος ρυθμός μετατροπής έλαβε υψηλότερες τιμές για το σύστημα με 2 phr TAC. Για τις θερμοκρασίες των 170, 180 και 190 °C παρατηρήθηκε επαναλαμβανόμενα ότι αυξημένες ποσότητες TAC οδηγούν σε υψηλότερες τιμές ρυθμού μετατροπής. Το μέγιστο του ρυθμού μετατροπής μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές μετατροπής για όλες τις θερμοκρασίες, εξαιρουμένης της θερμοκρασίας των 190 °C. Στη θερμοκρασία αυτή δεν είναι ξεκάθαρη η επίδραση της ποσότητας TAC, όσον αφορά στην εμφάνιση μέγιστου ρυθμού μετατροπής συναρτήσει του ποσοστού μετατροπής.

Από τα διαγράμματα ροής θερμότητας-χρόνου υπολογίστηκαν οι τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_f), οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 4.11. Συνολικά φαίνεται ότι δεν υπάρχει σημαντική επίδραση της ποσότητας TAC στο χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης. Στους 170 και 180 °C το σύστημα με 6 phr εμφανίζει ολοκλήρωση της αντίδρασης σε μικρότερους χρόνους, ενώ στους 160 και 190 °C το σύστημα με 2 phr TAC εμφανίζεται ταχύτερη ολοκλήρωση της αντίδρασης.

Πίνακας 4.11 : Τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_f) του EPDM στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες και περιεκτικότητες TAC.

EPDM isothermal vulcanization t_f (min)				
	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C
2 phr TAC	15.45	9.12	5.79	2.67
4 phr TAC	19.65	10.18	6.19	4.05
6 phr TAC	17.01	8.42	4.93	3.31

Από τα δεδομένα του πίνακα 4.12 συμπεραίνεται ότι η χαμηλότερη ποσότητα TAC (2 phr) εμφανίζει τους χαμηλότερους χρόνους εμφάνισης του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης, οι οποίοι βαίνουν μειούμενοι αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Οι χρόνοι αυτοί είναι αυξημένοι για τα 4 και 6 phr, χωρίς αξιοσημείωτες μεταξύ τους αποκλίσεις.

Πίνακας 4.12: Ο χρόνος στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_{max}) του EPDM σε τέσσερεις διαφορετικές θερμοκρασίες και τρεις περιεκτικότητες TAC.

EPDM isothermal vulcanization t_{max} (min)				
	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C
2 phr TAC	2.03	1.30	1.17	0.90
4 phr TAC	2.12	1.73	1.32	1.13
6 phr TAC	2.13	1.63	1.30	1.03

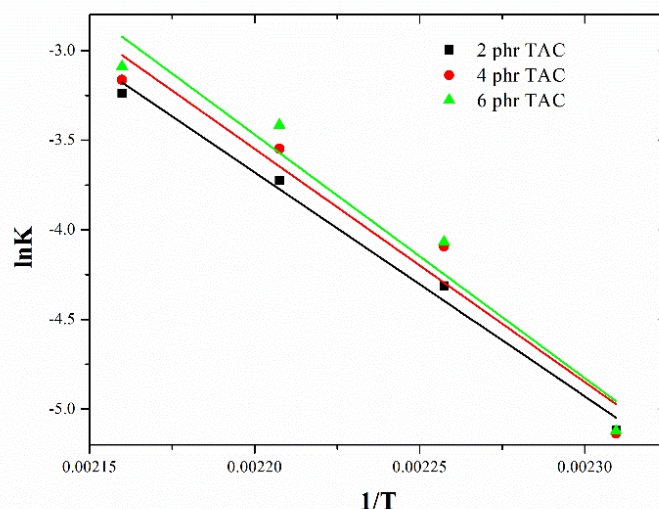
Στον πίνακα 4.13 καταγράφονται οι τιμές ενθαλπίας της αντίδρασης βουλκανισμού σε διαφορετικές θερμοκρασίες για τα τρία συστήματα. Η ποσότητα ενέργειας που εκλύεται από την εξώθερμη αντίδραση βουλκανισμού επηρεάζεται έντονα από τις αναλογίες TAC στο σύστημα βουλκανισμού του EPDM. Το σύστημα με 6 phr εμφανίζει διπλάσιες τιμές ενθαλπίας σε σχέση με αυτό με 2 phr, ενώ για το ενδιάμεσο σύστημα με 4 phr αναμενόμενα καταγράφονται ενδιάμεσες τιμές ενθαλπίας.

Πίνακας 4.13 : Τιμές ενθαλπίας της αντίδρασης βουλκανισμού του EPDM, για τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες και περιεκτικότητες TAC.

EPDM $\Delta H_{\text{vulc, isoth}}$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)				
	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C
2 phr TAC	-13.74	-14.94	-14.10	-9.37
4 phr TAC	-20.22	-21.25	-20.09	-15.16
6 phr TAC	-31.37	-30.44	-28.00	-22.97

4.2.1.3 Κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού του συστήματος EPDM μέσω ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων (για TAC)

Για την κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού του συστήματος EPDM χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις του κεφαλαίου 4.1.1.3. Μέσω των εξισώσεων αυτών υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης για κάθε σύστημα-συνταγή του EPDM.



Σχήμα 4.22: Καμπύλες Arrhenius $\ln K-1/T$ συνταγών EPDM, για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης

Με χρήση του προγράμματος ORIGIN PRO υπολογίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων K , n , m σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες για κάθε ένα από τα τρία εξεταζόμενα συστήματα. Για τον υπολογισμό θεωρήθηκε ότι ισχύει το αυτοκαταλυόμενο μοντέλο, δηλαδή ότι ο βουλκανισμός πραγματοποιείται σε παραπάνω από ένα στάδια, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.14 διαπιστώθηκε καλή συσχέτιση μεταξύ του θεωρητικού μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων, ειδικά για το σύστημα με 2 phr TAC και λιγότερο για τα συστήματα με 4 και 6 phr.

Πίνακας 4.14: Οι εξισώσεις ευθειών και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 των καμπυλών Arrhenius $\ln K-1/T$ των εξεταζόμενων συστημάτων EPDM, για διαφορετικές ποσότητες TAC

Sample	Equation	R^2
2 phr TAC	$y = -12495.7732 * x + 23.811$	0.98609
4 phr TAC	$y = -13015.36082 * x + 25.08533$	0.93469
6 phr TAC	$y = -13596.42198 * x + 26.44373$	0.9307

Μέσω των διαγραμμάτων $\ln K-1/T$ και συγκεκριμένα της κλίσης της ευθείας, εξήχθη η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a), μέγεθος το οποίο είναι ενδεικτικό της ευκολίας πραγματοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού.

Η αύξηση της ποσότητας TAC αυξάνει την ενέργεια ενεργοποίησης στη μετάβαση από τα 2 phr στα 4 phr και τέλος στα 6 phr. Συμπεραίνεται ότι η αντίδραση βουλκανισμού δεν ευνοείται ιδιαίτερα παρουσία αυξημένων ποσοτήτων TAC.

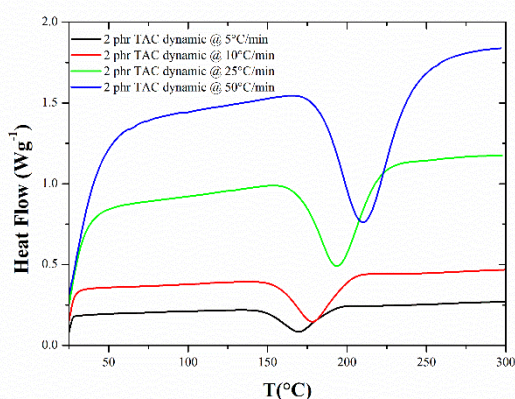
Πίνακας 4.15: Παράμετροι κινητικής και τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, συνταγών EPDM.

Sample	T_c (°C)	K	n	m	E_a (KJ/mol)
EPDM 2 phr TAC	160	0.00599	1.06903	0.2126	103.89
	170	0.0134	1.21564	0.28551	
	180	0.02412	1.21702	0.33598	
	190	0.03916	1	0.36843	
EPDM 4 phr TAC	160	0.00588	1.17226	0.23083	108.21
	170	0.01669	1.36813	0.34473	
	180	0.0288	1.30776	0.37698	
	190	0.04229	1.12994	0.37277	
EPDM 6 phr TAC	160	0.00596	1.05088	0.24427	113.04
	170	0.0171	1.22486	0.35704	
	180	0.03283	1.22237	0.41867	
	190	0.04552	1.11328	0.39811	

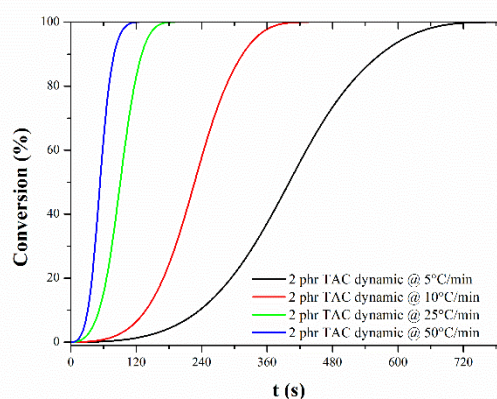
4.2.2 Η επίδραση του TAC με μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC

4.2.2.1 Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην αντίδραση βουλκανισμού για διαφορετικές συγκεντρώσεις TAC

Η επίδραση της περιεκτικότητας του συνεργηστικού προσθέτου στο υπεροξείδιο στην αντίδραση βουλκανισμού μελετήθηκε και μέσω μη ισοθερμοκρασιακών (δυναμικών) πειραμάτων, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης: 5, 10, 25 και 50 °C/min. Προέκυψαν καμπύλες ροής θερμότητας-θερμοκρασίας από τις οποίες αξιοποιήθηκε η εξώθερμη κορυφή, που προέρχεται από το άνοιγμα των διπλών δεσμών, μέσω της οποίας υπολογίστηκαν οι καμπύλες μετατροπής-χρόνου.

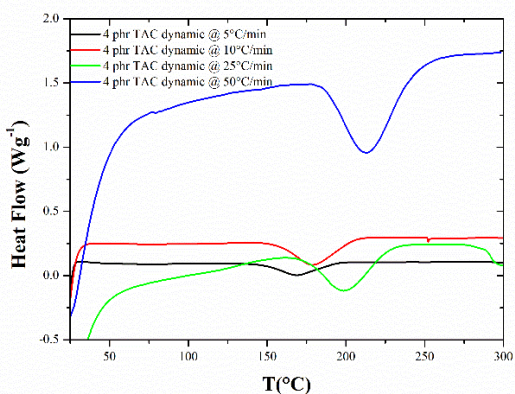


(α)

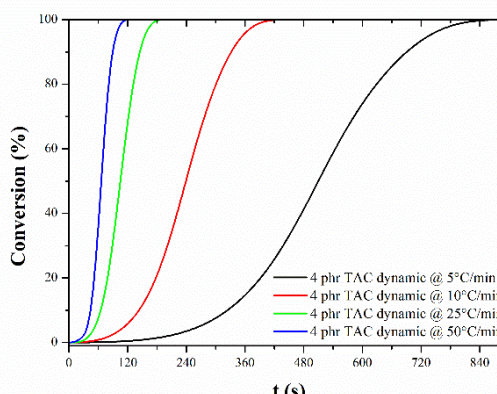


(β)

Σχήμα 4.23: Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου, για σύστημα με 2 phr TAC, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.

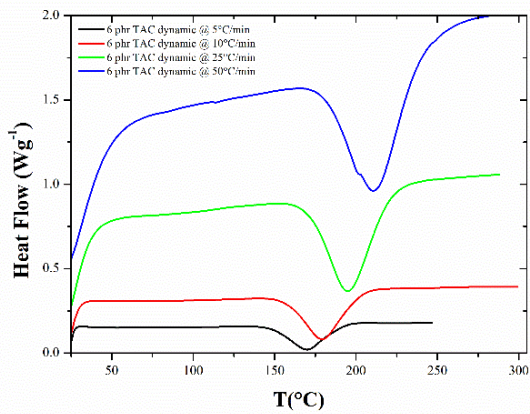


(α)

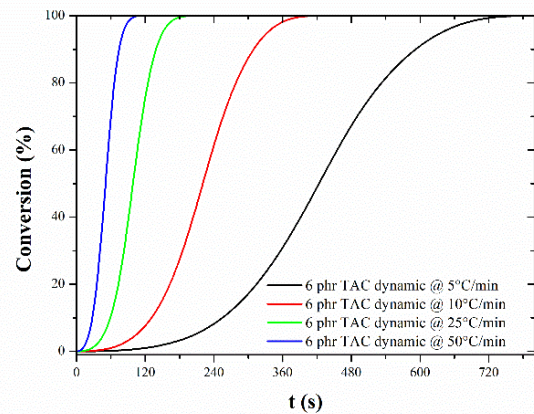


(β)

Σχήμα 4.24 : Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου, για σύστημα με 4 phr TAC, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.



(α)



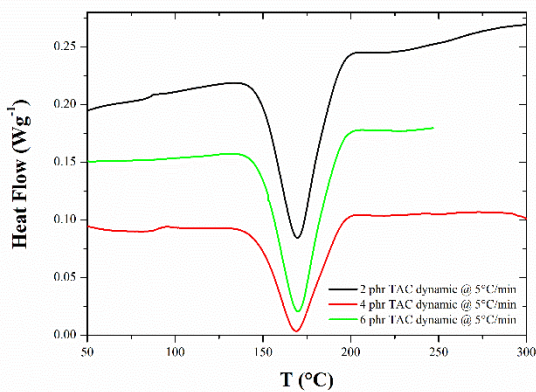
(β)

Σχήμα 4.25 : Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου, για σύστημα με 6 phr TAC, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.

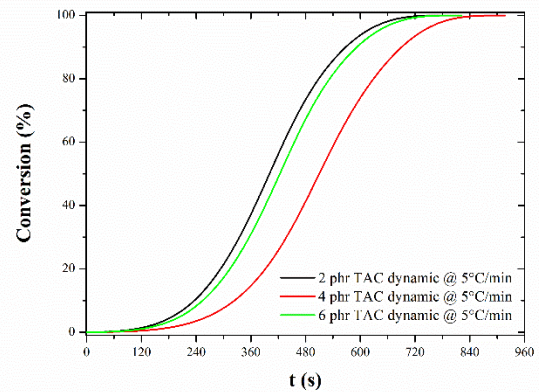
Στα σχήματα 4.23, 4.24 και 4.25 παρατηρείται ότι η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης μετατοπίζει την πραγματοποίηση της αντίδρασης σε περιοχές υψηλότερων θερμοκρασιών και για τις τρεις εξεταζόμενες ποσότητες TAC στο σύστημα βουλκανισμού. Ο σχηματισμός του τρισδιάστατου δικτύου του EPDM κατά το βουλκανισμό με υπεροξειδία με υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης πραγματοποιείται σε μικρούς χρόνους.

Η μετατόπιση του 100% της μετατροπής σε μικρότερους χρόνους συνδέεται άμεσα, για όλα τα συστήματα, με τους αυξημένους ρυθμούς θέρμανσης

4.2.2.2 Επίδραση της περιεκτικότητας του TAC στην αντίδραση βουλκανισμού



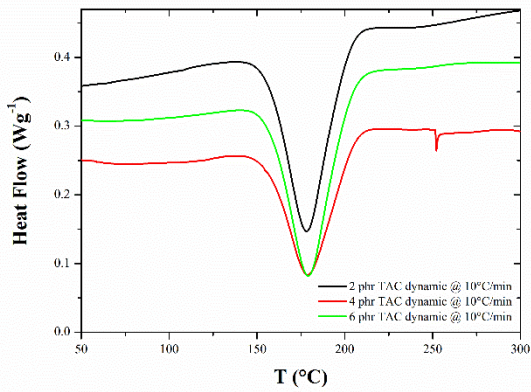
(α)



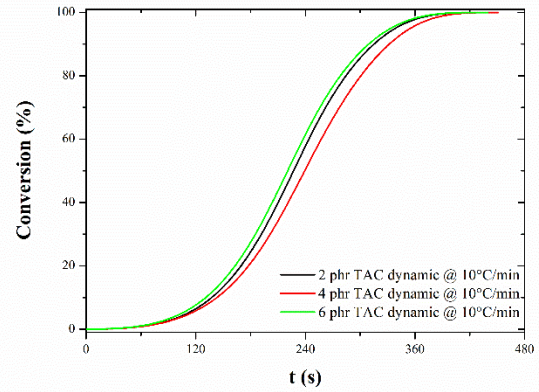
(β)

Σχήμα 4.26: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικότητας TAC, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min.

Στο σχήμα 4.26 (α) παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα σε TAC δεν επηρεάζει το μέγιστο κορυφής, το οποίο καταγράφεται σε παρόμοια θερμοκρασία. Από το σχήμα 4.26 (β) παρατηρείται ότι για το σύστημα βουλκανισμού με 4 phr TAC η εξέλιξη της αντίδρασης είναι πιο αργή, σε σύγκριση με τα συστήματα με περιεκτικότητα 2 και 6 phr τα οποία παρουσιάζουν παρόμοια εξέλιξη της αντίδρασης με το χρόνο.



(α)

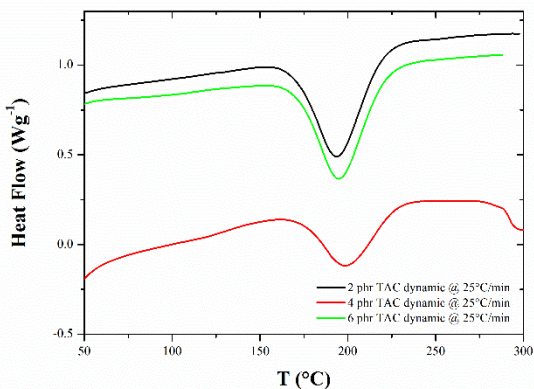


(β)

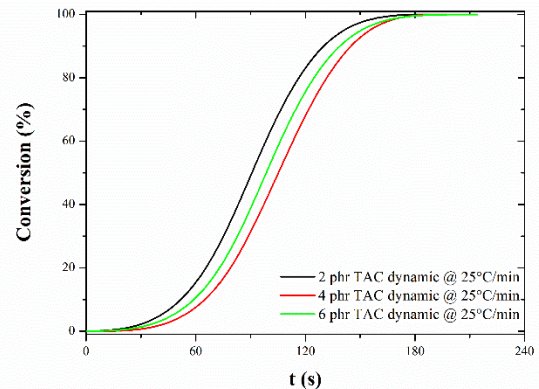
Σχήμα 4.27: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικοτήτων TAC, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min.

Στο σχήμα 4.27, ο αυξημένος ρυθμός θέρμανσης των 10 °C/min δεν αλλάζει την εικόνα της προηγούμενης παρατήρησης, όσον αφορά τη θερμοκρασία της κορυφής στο διάγραμμα ροής θερμότητας.

Η μετατροπή εμφανίζει μικρές διαφοροποιήσεις στην πάροδο του χρόνου. Επαναλαμβάνεται η προηγούμενη παρατήρηση περί βραδύτερης ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού για το σύστημα με 4 phr.



(α)

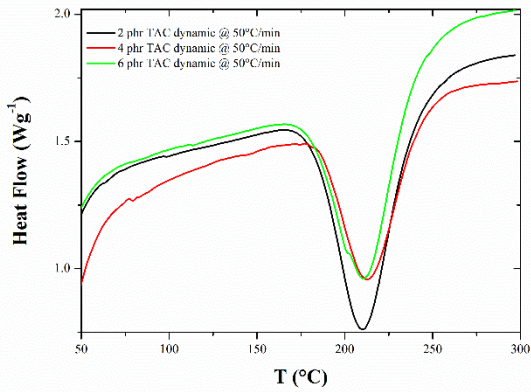


(β)

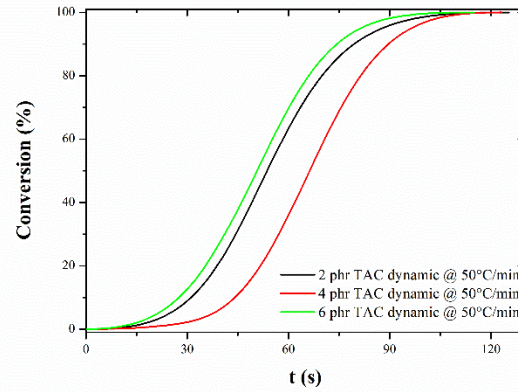
Σχήμα 4.28: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικοτήτων TAC, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 25 °C/min.

Στο σχήμα 4.28 (α) παρατηρείται ότι για το σύστημα με 4 phr TAC η κορυφή του εξώθερμου της αντίδρασης μετακινείται σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα άλλα δύο συστήματα βουλκανισμού.

Στο σχήμα 4.28 (β) το ποσοστό μετατροπής μετατοπίζεται σε μεγαλύτερους χρόνους για αυξημένες ποσότητες TAC.



(α)



(β)

Σχήμα 4.29: Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου τριών συστημάτων EPDM διαφορετικών περιεκτικότητας TAC, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 50 °C/min.

Στο σχήμα 4.29 (α) που παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα ροής θερμότητας-χρόνου κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 50 °C/min, το σύστημα με 2 phr TAC εμφανίζει κορυφή σε μικρότερη θερμοκρασία σε σχέση με τα άλλα δύο συστήματα.

Από το σχήμα 4.29 (β), παρατηρούμε ότι για τα συστήματα με 2 και 6 phr TAC, η αντίδραση ολοκληρώνεται περίπου στην ίδια χρονική στιγμή. Για το σύστημα βουλκανισμού με 4 phr TAC, παρατηρείται ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μετατοπισμένος σε μεγαλύτερους χρόνους, σε σχέση με τις περιεκτικότητες 2 και 6 phr.

Στον πίνακα 4.16 καταγράφηκαν οι τιμές της ενθαλπίας βουλκανισμού για τα τρία συστήματα βουλκανισμού του EPDM, με διαφορετική ποσότητα TAC. Παρατηρείται ότι οι τιμές της ενθαλπίας για τα συστήματα με 2 και 6 phr TAC εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές. Το σύστημα με 4 phr εμφανίζει διαφοροποίηση στην τιμή ενθαλπίας βουλκανισμού, με αρκετά πιο χαμηλές τιμές.

Πίνακας 4.16: Τιμές ενθαλπίας βουλκανισμού για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, στα εξεταζόμενα συστήματα βουλκανισμού του EPDM με διαφορετική περιεκτικότητα σε TAC.

EPDM $\Delta H_{\text{vulc, dynamic}}$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)				
	5 °C/min	10 °C/min	25 °C/min	50 °C/min
2 phr TAC	-45.59	-44.86	-41.89	-39.97
4 phr TAC	-32.42	-34.54	-24.03	-28.00
6 phr TAC	-46.17	-44.7	-43.74	-34.84

Όπως φάνηκε και από τη μελέτη των αντίστοιχων διαγραμμάτων, οι τιμές της θερμοκρασίας στις οποίες καταγράφεται ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης για κάθε εξεταζόμενο ρυθμό θέρμανσης (πίνακας 4.17) δεν εμφανίζουν μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ των εξεταζόμενων συστημάτων βουλκανισμού του EPDM.

Πίνακας 4.17: Τιμές θερμοκρασίας στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στα εξεταζόμενα συστήματα του EPDM με διαφορετική περιεκτικότητα σε TAC.

EPDM dynamic vulcanization T_{max} (°C)				
	5 °C/min	10 °C/min	25 °C/min	50 °C/min
2 phr TAC	169.7	178.3	193.4	209.7
4 phr TAC	169.0	178.9	198.4	212.5
6 phr TAC	169.9	179.2	194.9	210.5

Στον πίνακα 4.18 παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα σε TAC του συστήματος βουλκανισμού του EPDM, δεν επηρεάζει τις τιμές του χρόνου που καταγράφηκαν στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης.

Πίνακας 4.18: Τιμές χρόνου στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης για τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης σε τρία συστήματα EPDM με διαφορετική ποσότητα DCP.

EPDM dynamic vulcanization t_{max} (°C)				
	5 °C/min	10 °C/min	25 °C/min	50 °C/min
2 phr TAC	28.97	15.35	6.77	3.72
4 phr TAC	28.81	15.4	6.93	3.76
6 phr TAC	28.98	15.43	6.82	3.73

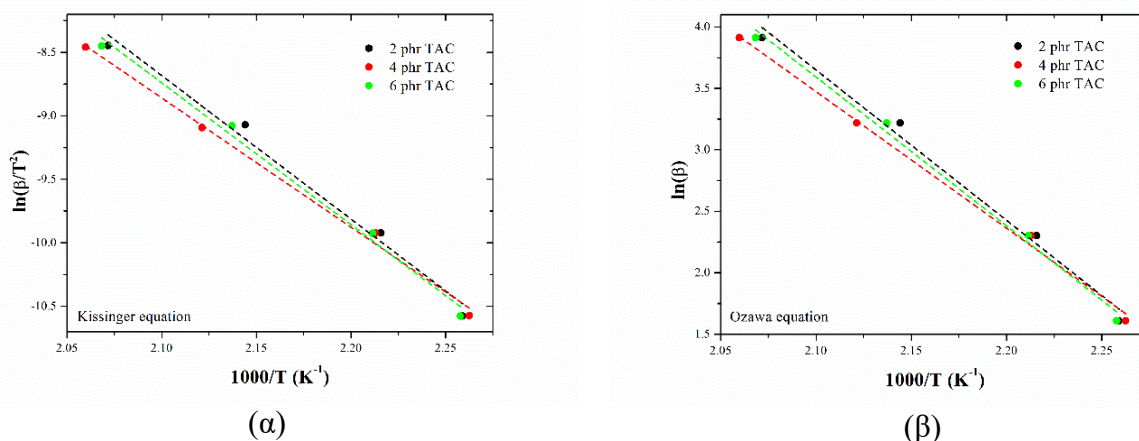
Στον πίνακα 4.19 συνοψίζονται οι τιμές του χρόνου ολοκλήρωσης βουλκανισμού για τα τρία συστήματα EPDM. Το σύστημα με 6 phr TAC εμφάνισε τους μεγαλύτερους χρόνους ολοκλήρωσης στο ρυθμό 25 °C/min, ενώ στους ρυθμούς 5 και 10 °C/min ο μεγαλύτερος χρόνος καταγράφηκε στο σύστημα με 4 phr TAC. Στο μεγαλύτερο ρυθμό των 50 °C/min ο μεγαλύτερος χρόνος ολοκλήρωσης καταγράφηκε στο σύστημα με 2 phr TAC.

Πίνακας 4.19: Τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης για τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης σε τρία συστήματα EPDM με διαφορετική ποσότητα DCP.

EPDM dynamic vulcanization t_f (min)				
	5 °C/min	10 °C/min	25 °C/min	50 °C/min
2 phr TAC	13.19	7.27	3.19	2.09
4 phr TAC	15.28	7.52	3.32	2.05
6 phr TAC	13.7	7.32	3.57	1.92

4.2.2.3 Κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού του συστήματος EPDM μέσω μη ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων (για TAC)

Για την κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού σε δυναμική (μη ισόθερμη) κατάσταση χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις του κεφαλαίου 4.1.2.3.



Σχήμα 4.30: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης τριών συστημάτων EPDM μέσω α) της εξίσωσης Kissinger και β) της εξίσωσης Ozawa

Ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού για μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα πραγματοποιήθηκε με προσαρμογή των εξισώσεων Kissinger και Ozawa. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.30, έγινε χρήση των ευθειών από την καμπύλη $\ln \frac{\beta}{T^2} - \frac{1000}{T}$ για την εξίσωση Kissinger και από την καμπύλη $\ln(\beta) - \frac{1000}{T}$ για την εξίσωση Ozawa. Μέσω της κλίσης των ευθειών αυτών υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.20.

Πίνακας 4.20: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης συνταγών EPDM, μέσω των εξισώσεων Kissinger και Ozawa.

	E_a (KJ/mol)	
	Kissinger	Ozawa
2 phr TAC	94.00	96.66
4 phr TAC	84.70	87.84
6 phr TAC	92.93	95.65

Το σύστημα με περιεκτικότητα 4 phr TAC χαρακτηρίζεται από τη χαμηλότερη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης σε σχέση με τα άλλα δύο συστήματα. Τα συστήματα με τη χαμηλότερη και την υψηλότερη περιεκτικότητα σε TAC εμφάνισαν αρκετά υψηλότερες τιμές και χωρίς μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους. Συμπερασματικά, τόσο η προσέγγιση Ozawa όσο και η προσέγγιση Kissinger δίνουν ενδείξεις ότι η ενεργοποίηση της αντίδρασης ευνοείται παρουσία της ενδιάμεσης συγκέντρωσης TAC (4 phr).

5 Μελέτη βουλκανισμού συστήματος συνθέτων νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs)/EPDM

Η αντίδραση του βουλκανισμού του EPDM στα σύνθετα MWCNTs/EPDM, μελετήθηκε μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), με ισοθερμοκρασιακές και μη ισοθερμοκρασιακές μετρήσεις. Μελετήθηκαν μίγματα του EPDM με 0, 5, 8, 10 phr MWCNTs.

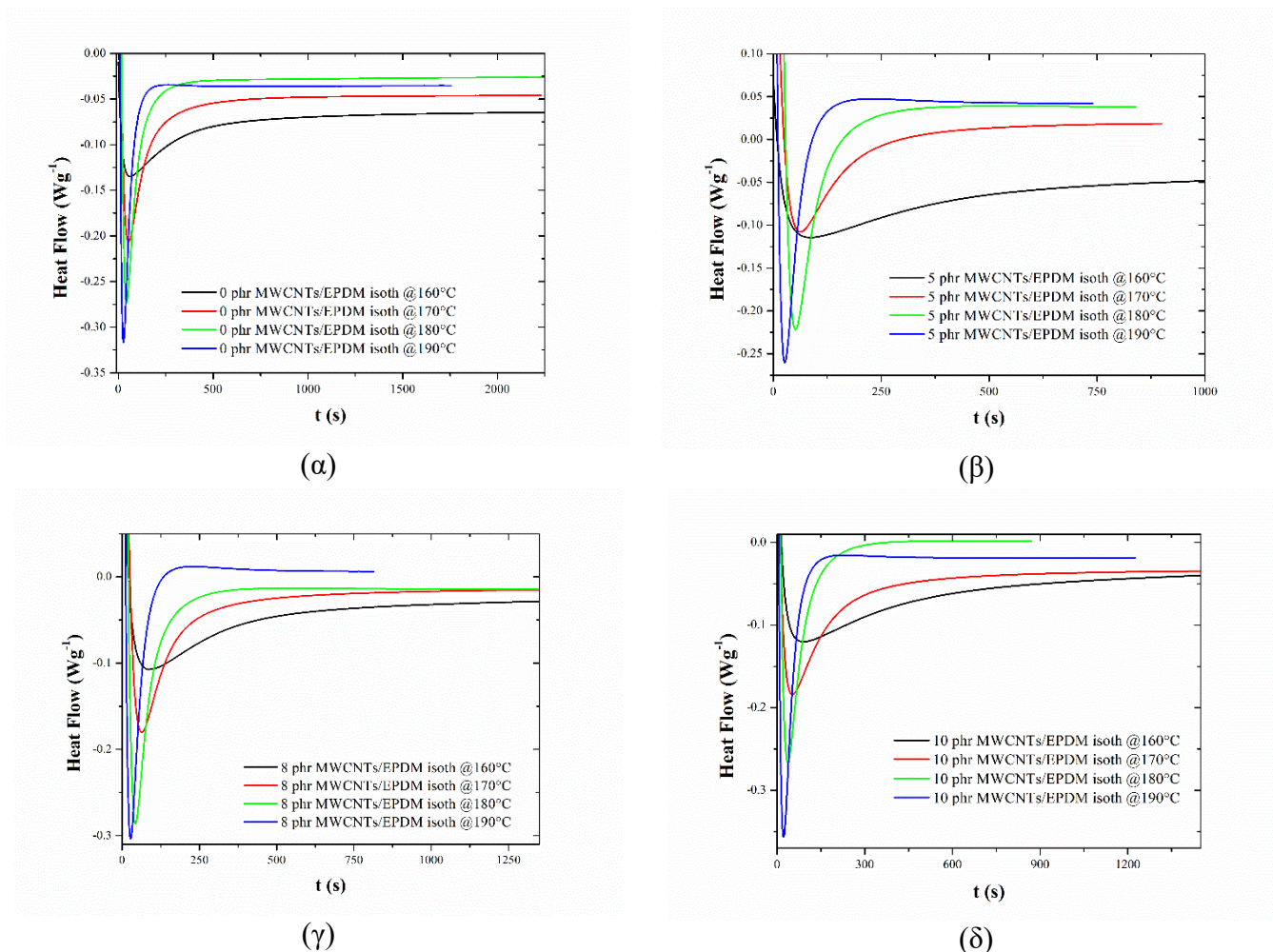
Στα γραφήματα που ελήφθησαν από ισοθερμοκρασιακά και μη ισοθερμοκρασιακά προγράμματα μελέτης του βουλκανισμού, παρατηρήθηκε μία εξώθερμη κορυφή από την επεξεργασία της οποίας υπολογίστηκε η ενθαλπία βουλκανισμού (ΔH_{vulc}). Επίσης έγινε καταγραφή του χρόνου ολοκλήρωσης του βουλκανισμού (t_f), η θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης βουλκανισμού (T_{max}), ο χρόνος στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης βουλκανισμού (t_{max}) και η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού (E_a).

Τα ληφθέντα σχήματα έπειτα από επεξεργασία στο λογισμικό, περιλάμβαναν:

- Για τα ισοθερμοκρασιακά προγράμματα: καμπύλες ροής θερμότητας-χρόνου, μετατροπής-χρόνου και ρυθμού μετατροπής-μετατροπής
- Για τα μη ισοθερμοκρασιακά προγράμματα: καμπύλες ροής θερμότητας-χρόνου και μετατροπής-χρόνου.

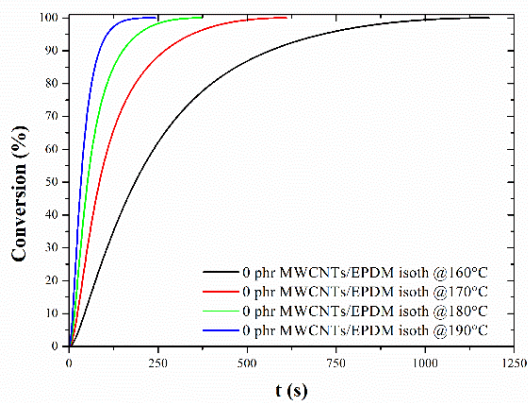
5.1 Ισοθερμοκρασιακή μελέτη του βουλκανισμού συνθέτων MWCNTs/EPDM

5.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση βουλκανισμού

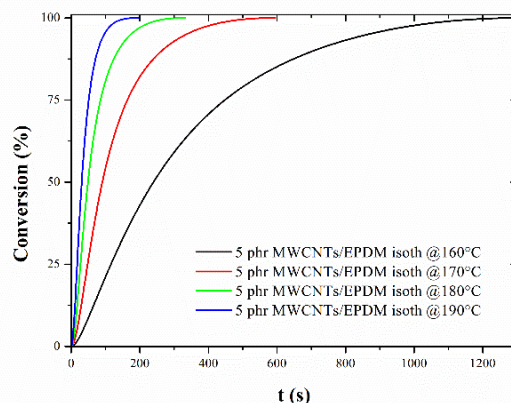


Σχήμα 5.1 : Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής-θερμότητας χρόνου για EPDM με α) 0, β) 5, γ) 8, δ) 10 phr MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό σε διαφορετικές θερμοκρασίες α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C

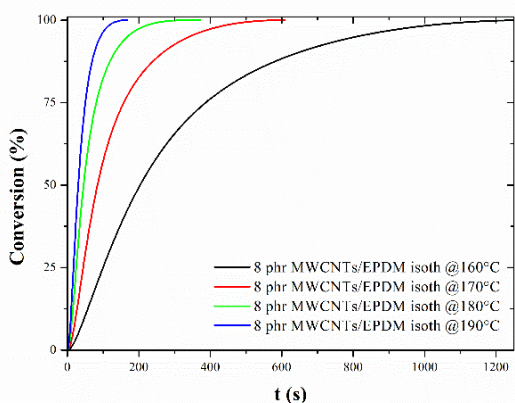
Στο σχήμα 5.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες DSC κατά το βουλκανισμό του συστήματος MWCNTs/EPDM σε τέσσερα διαφορετικά ισοθερμοκρασιακά προγράμματα για κάθε διαφορετική περιεκτικότητα σε MWCNTs (0, 5, 8, 10 phr MWCNTs). Σε όλα τα εξεταζόμενα σύνθετα η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού αντίδρασης, γεγονός που εκδηλώθηκε με τη μετατόπιση της εξώθερμης κορυφής σε μικρότερους χρόνους και την ταυτόχρονη μείωση του εύρους της.



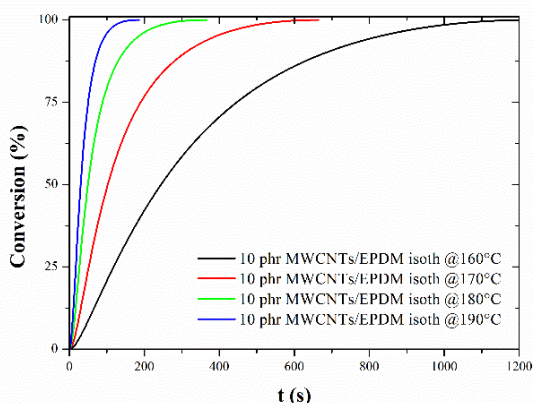
(α)



(β)



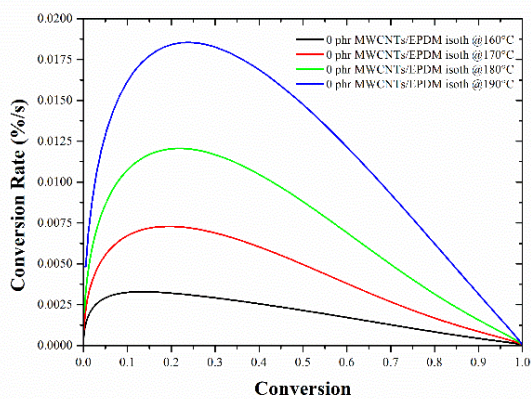
(γ)



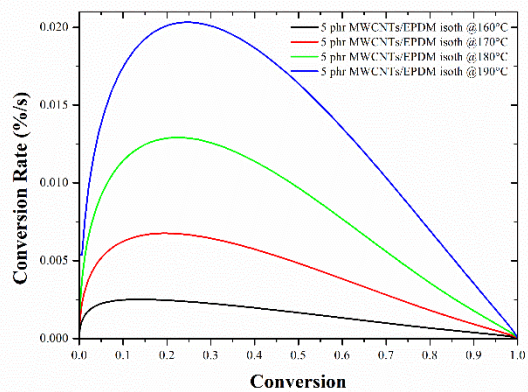
(δ)

Σχήμα 5.2: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ποσοστού μετατροπής-χρόνου για σύστημα EPDM με α) 0 phr MWCNTs, β) 5 phr MWCNTs, γ) 8 phr MWCNTs, δ) 10 phr MWCNTs, κατά το βουλκανισμό σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

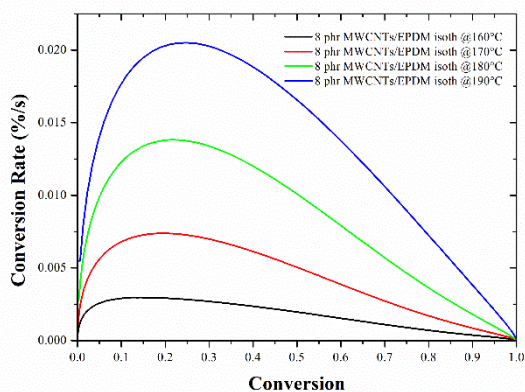
Στο σχήμα 5.2 παρουσιάζονται τα γραφήματα προόδου της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου για τα συστήματα EPDM/MWCNTs. Όπως έχει ήδη παρατηρηθεί, η αύξηση της θερμοκρασίας επιτάχυνε το βουλκανισμό, δηλαδή τη δημιουργία δεσμών άνθρακα-άνθρακα ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες του EPDM, σε συντομότερους χρόνους.



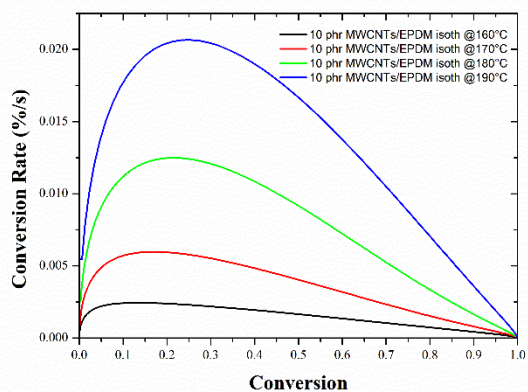
(α)



(β)



(γ)

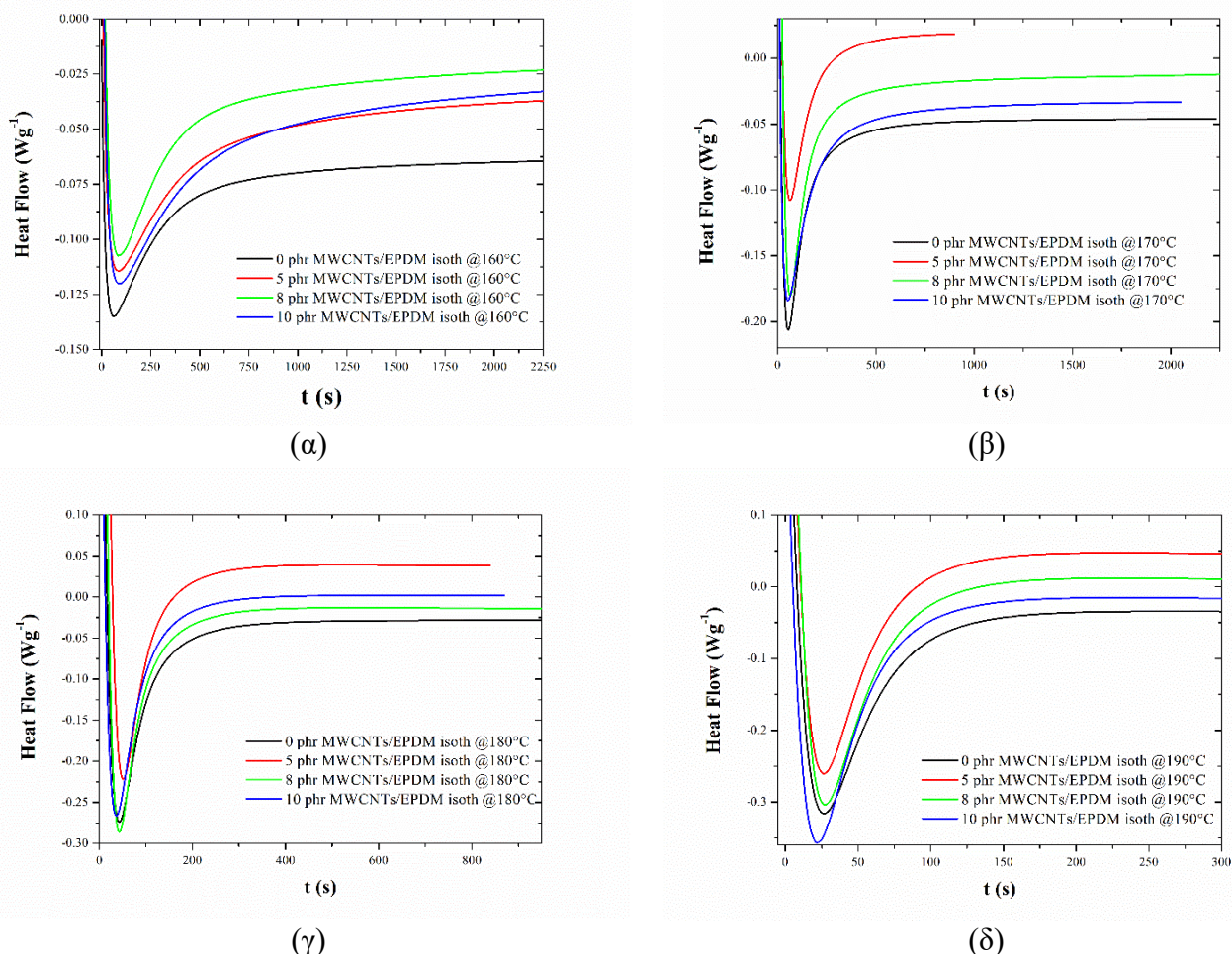


(δ)

Σχήμα 5.3: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-ποσοστού μετατροπής για σύστημα EPDM με α) 0 phr MWCNTs, β) 5 phr MWCNTs, γ) 8 phr MWCNTs, δ) 10 phr MWCNTs, κατά το βουλκανισμό σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στο σχήμα 5.3 απεικονίζεται ο ρυθμός μετατροπής ($\frac{d\alpha}{dt}$) συναρτήσει του ποσοστού μετατροπής (α). Σε όλες τις θερμοκρασίες ο ρυθμός βουλκανισμού αυξάνεται, φτάνει σε μια μέγιστη τιμή και έπειτα φθίνει μέχρι να φτάσει στο μηδέν. Η αύξηση της θερμοκρασίας συνοδεύεται από αυξημένο μέγιστο κορυφής, το οποίο μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές ποσοστού μετατροπής.

5.1.2 Επίδραση της περιεκτικότητας του μέσου ενίσχυσης (MWCNTs) στην αντίδραση βουλκανισμού



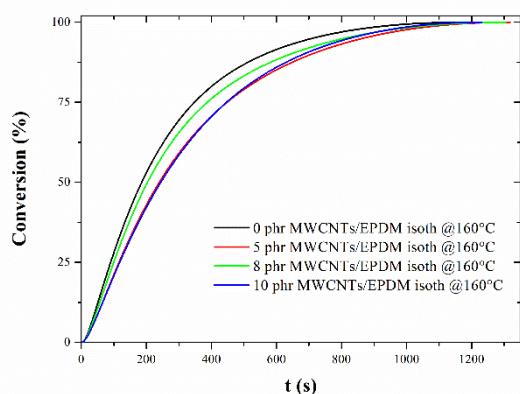
Σχήμα 5.4: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας-χρόνου για τα σύνθετα με 0, 5, 8, 10 MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό στους α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C

Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζονται τα συγκριτικά γραφήματα της εξέλιξης του βουλκανισμού στους 160, 170, 180 και 190 °C. Παρατηρείται ότι στους 160 °C οι ενδιάμεσες συγκεντρώσεις (5 και 8 phr MWCNTs) χαρακτηρίστηκαν από μειωμένο μέγιστο κορυφής ροής θερμότητας, το οποίο ήταν μετατοπισμένο προς μικρότερους χρόνους αντίδρασης σε σχέση με τις άλλες συγκεντρώσεις (0 και 10 phr MWCNTs).

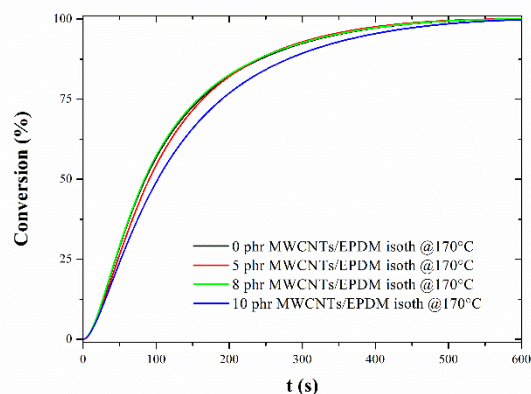
Στους 170 °C, τα σύνθετα με 5 phr MWCNTs παρατηρείται ότι δίνουν στενότερη καμπύλη ροής θερμότητας, ενώ για συγκεντρώσεις 8, 10 phr οι καμπύλες σχεδόν ταυτίζονται, αν και η κορυφή για τα 10 phr MWCNTs είναι ελαφρώς μετατοπισμένη σε συντομότερους χρόνους. Το ποσοστό μετατροπής για τα σύνθετα με 0, 5, 8 phr παρουσίασε παρόμοια εξέλιξη.

Ο βουλκανισμός στους 180 °C έδωσε κορυφή μετατοπισμένη σε μεγαλύτερο χρόνο για το σύνθετο με 5 phr MWCNTs. Ο συντομότερος χρόνος καταγράφηκε στο σύνθετο με 10 phr MWCNTs, ενώ χρονικά σημειώθηκε ταύτιση για τα δοκίμια με 0 και 8 phr MWCNTs.

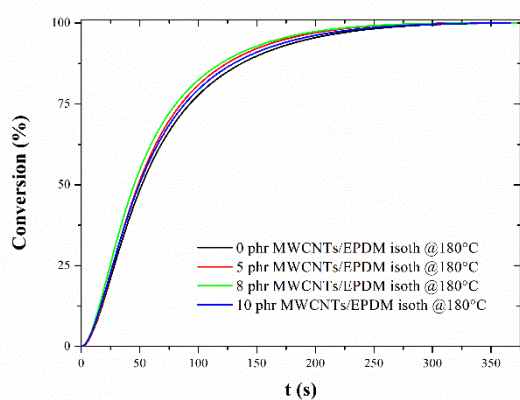
Τέλος, για το βουλκανισμό στους 190 °C τα συστήματα 0, 5, 8 phr σημείωσαν κορυφή στο γράφημα της ροής θερμότητας σε ταυτόσημο χρόνο, ενώ το σύστημα 10 phr σε ελαφρώς μικρότερο χρόνο.



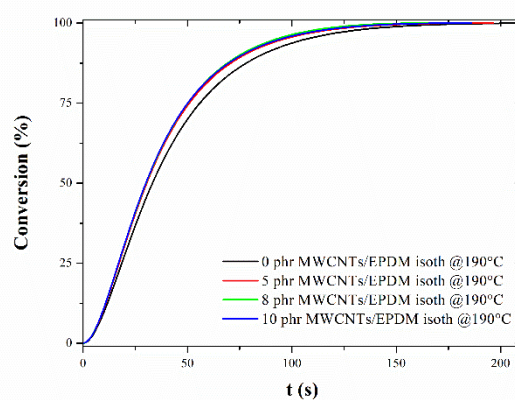
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 5.5: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής-χρόνου για τα σύνθετα με 0, 5, 8, 10 MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό στους α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C

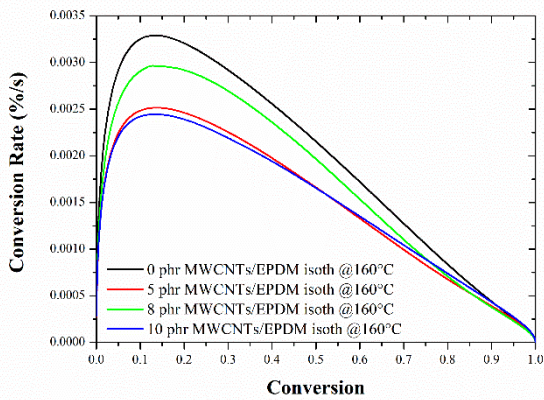
Στο σχήμα 5.5 παρουσιάζονται οι ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής-χρόνου για τα σύνθετα με 0, 5, 8 και 10 phr MWCNTs/EPDM.

Στους 160 °C το σύστημα χωρίς έγκλεισμα παρουσιάζει την ταχύτερη μετατροπή. Το σύστημα με 8 phr MWCNTs εμφανίζει ενδιάμεση συμπεριφορά, ενώ τα συστήματα με 5 και 10 phr MWCNTs εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά, με μικρά ποσοστά μετατροπής.

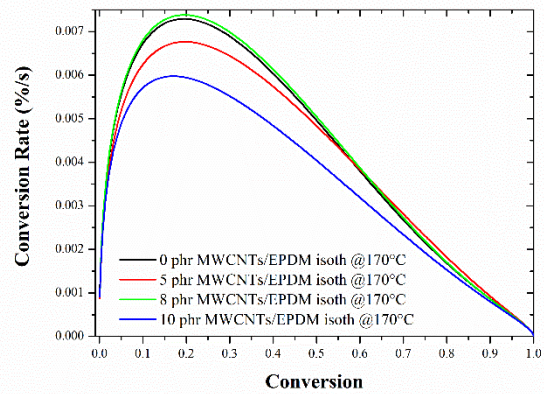
Το φαινόμενο αυτό ανατρέπεται στους 170 και 180 °C, όπου η μετατροπή εξελίσσεται ταχύτερα για τα σύνθετα με 8 phr MWCNTs και δευτερευόντως για τα σύνθετα με 5 phr. Για το βουλκανισμό στους 180 °C, οι καμπύλες ποσοστού μετατροπής-χρόνου ταυτίζονται μερικώς, ωστόσο το σύστημα με 8 phr MWCNTs εμφάνισε ελαφρώς μεγαλύτερη αύξηση ποσοστού μετατροπής σε σχέση με τα υπόλοιπα συστήματα.

Σχετικά με το βουλκανισμό στους 190 °C, η εξέλιξη του ποσοστού μετατροπής ταυτίστηκε για όλα τα συστήματα εκτός του συστήματος με 0 phr, το οποίο εμφάνισε βραδύτερη εξέλιξη.

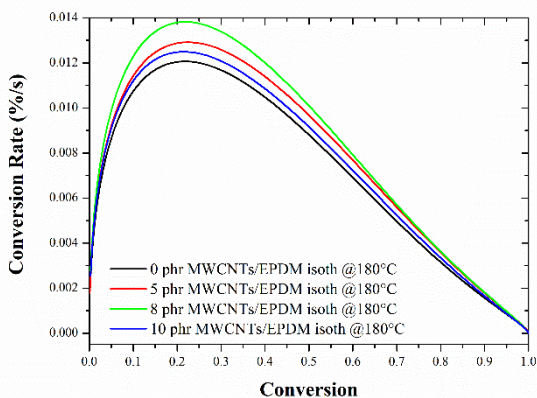
Επίσης παρατηρείται σημαντική και προοδευτική μείωση του χρόνου μετατροπής όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, φαινόμενο που δεν επηρεάζεται από την παρουσία εγκλείσματος.



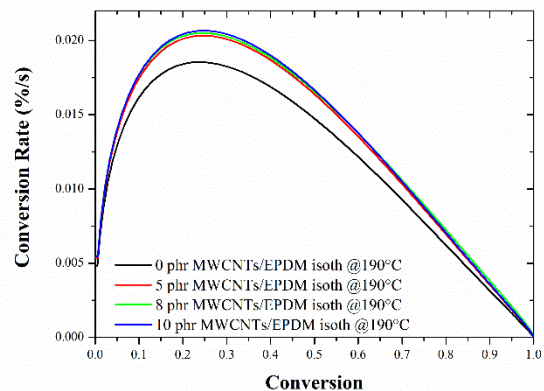
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 5.6: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-μετατροπής για τα σύνθετα με 0, 5, 8, 10 MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό στους α) 160 °C, β) 170 °C, γ) 180 °C, δ) 190 °C

Στο σχήμα 5.6 παρουσιάζονται οι ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής-μετατροπής για τα σύνθετα με 0, 5, 8 και 10 phr MWCNTs/EPDM.

Στους 160 °C, ο υπολογιζόμενος ρυθμός μετατροπής έλαβε υψηλότερες τιμές για τα συστήματα με 0 και 8 phr. Αντίστοιχα στη θερμοκρασία των 170 °C, οι ρυθμοί μετατροπής για τα συστήματα με 0 και 8 phr έλαβαν υψηλότερες τιμές σε υψηλότερα ποσοστά μετατροπής. Στους 180 °C ο ρυθμός μετατροπής για το σύστημα των 8 phr εμφάνισε μέγιστο σε μικρότερες τιμές ποσοστού μετατροπής, ενώ χαρακτηρίστηκε και από μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τα υπόλοιπα συστήματα.

Τέλος, στους 190 °C η εικόνα της εξέλιξης του ρυθμού μετατροπής για τα δοκίμια με 5, 8, 10 phr δεν ανέδειξε διαφορές μεταξύ τους, παρά μόνο για το δοκίμιο με 0 phr, ο ρυθμός μετατροπής του οποίου έλαβε χαμηλότερο μέγιστο σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Ενδεικτικό μέγεθος της μετατόπισης της εξώθερμης κορυφής σε μικρότερους χρόνους με την αύξηση της θερμοκρασίας βουλκανισμού, είναι και οι τιμές που υπολογίσθηκαν για το χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης (t_f), όπως φαίνονται στον πίνακα 5.1. Συγκεκριμένα, οι χρόνοι ολοκλήρωσης βαίνουν μειούμενοι αυξανόμενης της θερμοκρασίας, λόγω της μεγαλύτερης θερμικής ενεργοποίησης που δέχεται το σύστημα. Η ενσωμάτωση των MWCNT's δεν παρουσιάζει σημαντική επίδραση στο χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, με εξαίρεση τους 160°C όπου παρατηρείται μείωση με την αύξηση της περιεκτικότητας του εγκλείσματος.

Πίνακας 5.1: Τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_f) του συστήματος EPDM/MWCNTs σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικές περιεκτικότητες MWCNTs.

MWCNTs/EPDM isothermal vulcanization t_f (min)				
	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C
0 phr MWCNTs	19.65	10.2	6.2	4.1
5 phr MWCNTs	22	9.9	5.5	3.3
8 phr MWCNTs	21.6	10.1	6.2	2.8
10 phr MWCNTs	20.5	11.1	6.1	2.9

Στον πίνακα 5.2 αποτυπώνεται ο χρόνος στον οποίο παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης βουλκανισμού των συστημάτων. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη σαφή μείωση του χρόνου που απαιτείται για να εντοπιστεί ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης. Στους 160 °C η περιεκτικότητα του εγκλείσματος δεν επηρεάζει το χρόνο εμφάνισης του μέγιστου ρυθμού. Αντίθετα, στους 170, 180 και 190 °C η προσθήκη εγκλείσματος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο να σημειωθεί σε συντομότερους χρόνους ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης. Άξιο αναφοράς το γεγονός ότι η προσθήκη ποσοτήτων εγκλείσματος πέρα από τα 5 phr δε συνεισφέρει ιδιαίτερα στη μείωση του χρόνου.

Πίνακας 5.2: Ο χρόνος στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_{max}) του συστήματος EPDM/MWCNTs σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικές περιεκτικότητες MWCNTs.

MWCNTs/EPDM isothermal vulcanization t_{max} (min)				
	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C
0 phr MWCNTs	2.12	1.73	1.32	1.13
5 phr MWCNTs	2.30	1.58	1.08	0.65
8 phr MWCNTs	2.18	1.60	1.17	0.92
10 phr MWCNTs	2.25	1.48	0.92	0.67

Στον πίνακα 5.3 παρατηρείται ότι η παρουσία των MWCNT οδηγεί σε αύξηση των τιμών της ενθαλπίας, ιδιαίτερα στις υψηλές περιεκτικότητες (8 & 10 phr). Τα σύνθετα που βουλκανίζονται στους 160 °C παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες απόλυτες τιμές ενθαλπίας.

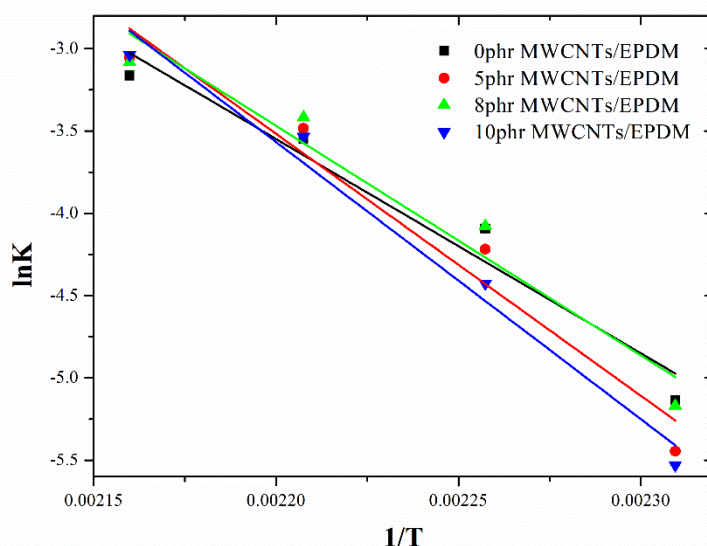
Πίνακας 5.3: Τιμές ενθαλπίας της αντίδρασης βουλκανισμού του συστήματος MWCNTs/EPDM σε διαφορετικές θερμοκρασίας και διαφορετικές περιεκτικότητες MWCNTs.

	MWCNTs/EPDM $\Delta H_{\text{vulc, isoth}}$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{EPDM}}$)			
	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C
0 phr MWCNTs	-20.22	-21.25	-20.09	-15.16
5 phr MWCNTs	-29.56	-19.20	-21.01	-15.83
8 phr MWCNTs	-28.71	-23.25	-20.63	-16.48
10 phr MWCNTs	-34.75	-26.28	-23.44	-18.07

5.1.3 Κινητική μελέτη της ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης βουλκανισμού συνθέτων EPDM/MWCNTs

Κατά την κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού του συστήματος EPDM/MWCNTs χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις του κεφαλαίου 4.1.1.3.

Κατασκευάστηκε το διάγραμμα νεπέριου λογάριθμου της κινητικής σταθεράς-αντιστρόφου θερμοκρασίας ($\ln K-1/T$). Από τις ευθείες υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης για κάθε εξεταζόμενο σύστημα EPDM/MWCNTs.



Σχήμα 5.7: Καμπύλες Arrhenius $\ln K-1/T$ των εξεταζόμενων συστημάτων EPDM/MWCNTs, για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης

Με χρήση του προγράμματος ORIGIN PRO υπολογίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων K , n , m σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες για κάθε εξεταζόμενο σύστημα. Για τον υπολογισμό θεωρήθηκε ότι ισχύει το αυτοκαταλυόμενο μοντέλο, δηλαδή ότι ο βουλκανισμός πραγματοποιείται σε παραπάνω από ένα στάδια, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.

Διαπιστώθηκε καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων και του θεωρητικού μοντέλου, όπως φαίνεται από το συντελεστή συσχέτισης R^2 στον πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4: Οι εξισώσεις ευθειών και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 των καμπυλών Arrhenius $\ln K-1/T$ των εξεταζόμενων συστημάτων EPDM/MWCNTs

Sample	Equation	R^2
0 phr MWCNTs	$y = -13015.36082 \cdot x + 25.08533$	0.93469
5 phr MWCNTs	$y = -15907.21908 \cdot x + 31.47866$	0.93906
8 phr MWCNTs	$y = -13942.386 \cdot x + 27.20476$	0.92837
10 phr MWCNTs	$y = -16826.10261 \cdot x + 33.45001$	0.97004

Μέσω των διαγραμμάτων $\ln K-1/T$ και της κλίσης της ευθείας που προσαρμόζεται, υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a), μέγεθος το οποίο είναι ενδεικτικό της ευκολίας πραγματοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού.

Στον πίνακα 5.5 φαίνεται ότι η αύξηση της ποσότητας MWCNTs επηρεάζει σημαντικά την ενέργεια ενεργοποίησης κατά τη μετάβαση από τα 0 phr στα υπόλοιπα συστήματα. Τα συστήματα με 5 και 10 phr εμφάνισαν σημαντικά μεγαλύτερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης σε σχέση με τα 0 phr. Αντιθέτως, η περιεκτικότητα σε 8 phr εμφάνισε παραπλήσια και ελαφρώς αυξημένη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης σε σχέση με τα 0 phr.

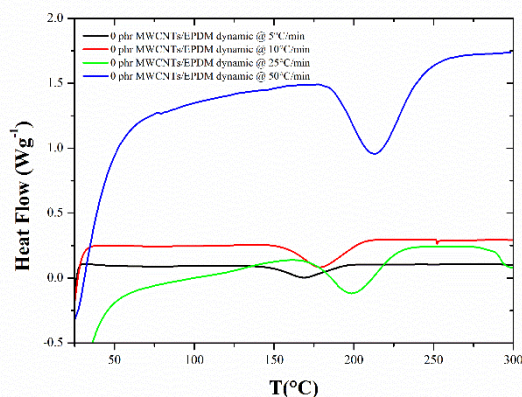
Πίνακας 5.5: Παράμετροι κινητικής και τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, συστημάτων MWCNTs/EPDM.

Sample	T_c (°C)	K	n	m	E_a (KJ/mol)
0phr MWCNTs/EPDM	160	0.00588	1.17218	0.23078	108.21
	170	0.01669	1.36813	0.34473	
	180	0.0288	1.30776	0.37698	
	190	0.04229	1.12994	0.37277	
5phr MWCNTs/EPDM	160	0.00432	1.10792	0.21652	132.25
	170	0.01473	1.24268	0.32993	
	180	0.03064	1.26488	0.37787	
	190	0.04713	1.12477	0.38546	
8phr MWCNTs/EPDM	160	0.00569	1.24326	0.2565	115.92
	170	0.01696	1.3686	0.346	
	180	0.03282	1.30146	0.3751	
	190	0.04589	1.0826	0.37112	
10phr MWCNTs/EPDM	160	0.00397	1.00866	0.19851	139.89
	170	0.01196	1.23248	0.2857	
	180	0.02916	1.28124	0.36543	
	190	0.048	1.12596	0.38684	

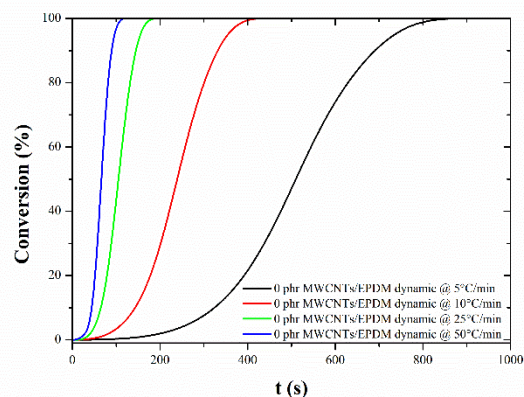
5.2 Μελέτη βουλκανισμού συνθέτων EPDM/MWCNTs με μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC

5.2.1 Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην αντίδραση βουλκανισμού

Η θερμική συμπεριφορά των συστημάτων συνθέτων EPDM/MWCNTs μελετήθηκε και μέσω μη ισοθερμοκρασιακών (δυναμικών) μετρήσεων. Οι ρυθμοί θέρμανσης οι οποίοι εφαρμόστηκαν ήταν οι 5, 10, 25, 50 °C/min. Με ολοκλήρωση της εξώθερμης κορυφής που ελήφθη από τις καμπύλες ροής θερμότητας-θερμοκρασίας, προέκυψαν οι καμπύλες ποσοστού μετατροπής-χρόνου.



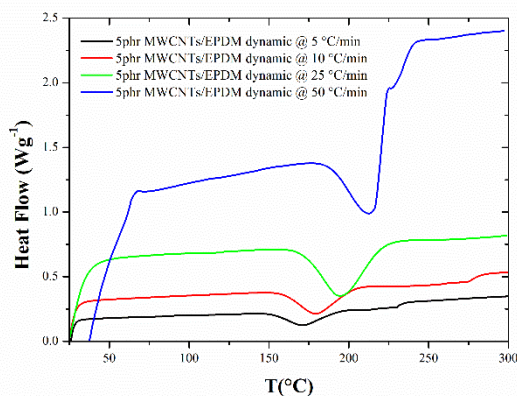
(α)



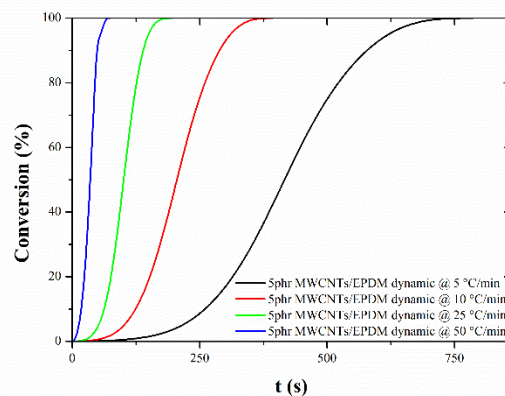
(β)

Σχήμα 5.8: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) ποσοστού μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα 0 phr EPDM/MWCNTs, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης

Στο σχήμα 5.8, για το βουλκανισμό του μη-ενισχυμένου EPDM παρατηρήθηκε μετατόπιση της αντίδρασης σε περιοχές υψηλότερων θερμοκρασιών με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, ενώ για το ρυθμό των 50 °C/min παρουσιάστηκε σημαντική αύξηση στην ποσότητα της εκλυόμενης θερμότητας. Το ποσοστό μετατροπής παρουσίασε σημαντική μετατόπιση σε μικρότερους χρόνους όσο ο ρυθμός θέρμανσης αυξανόταν.

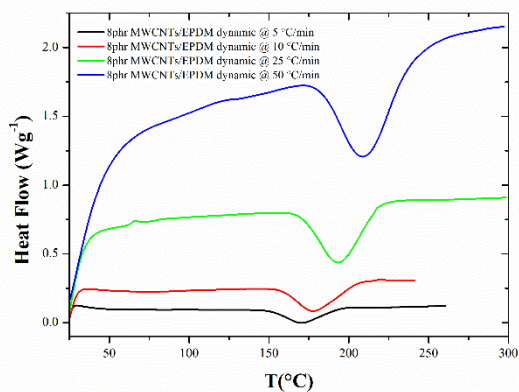


(α)

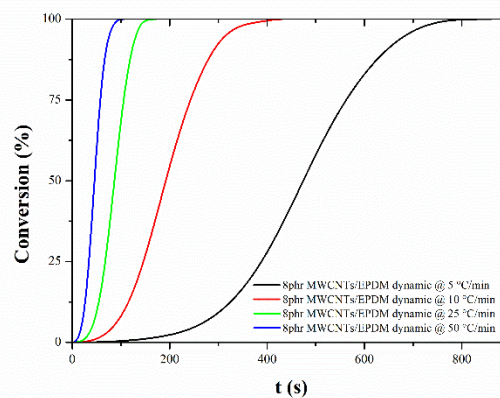


(β)

Σχήμα 5.9: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) ποσοστού μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα 5 phr EPDM/MWCNTs, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης

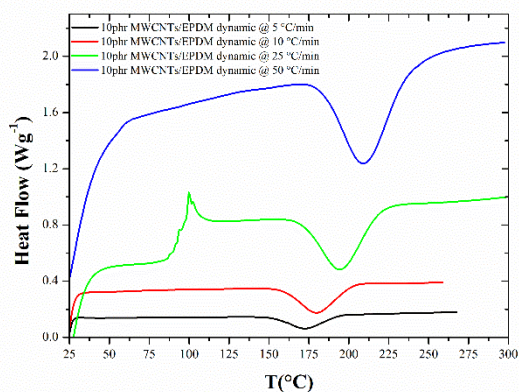


(α)

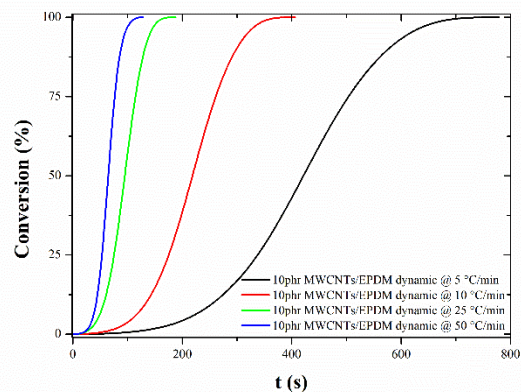


(β)

Σχήμα 5.10: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) ποσοστού μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα 8 phr EPDM/MWCNTs, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης



(α)

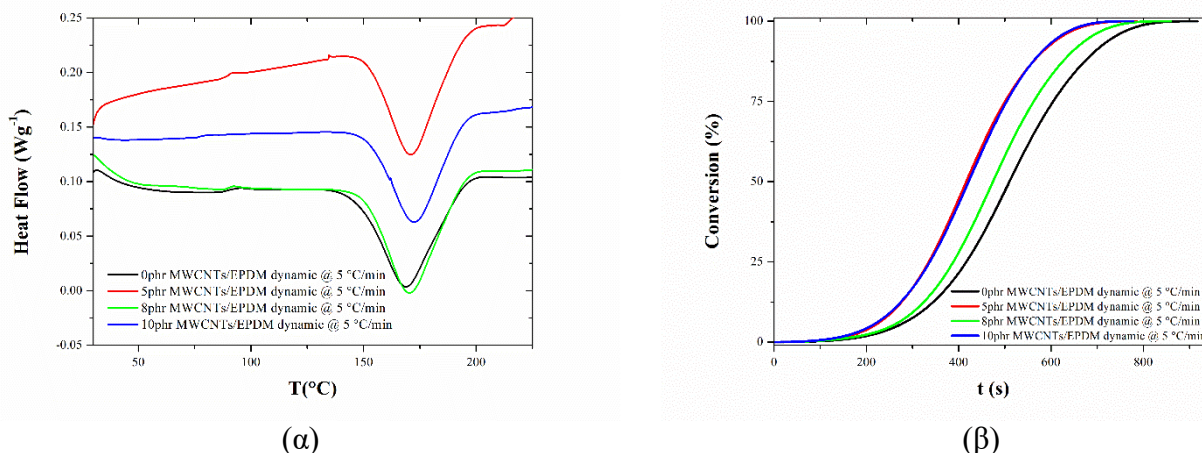


(β)

Σχήμα 5.11: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) ποσοστού μετατροπής-χρόνου, για το σύστημα 10 phr EPDM/MWCNTs, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης

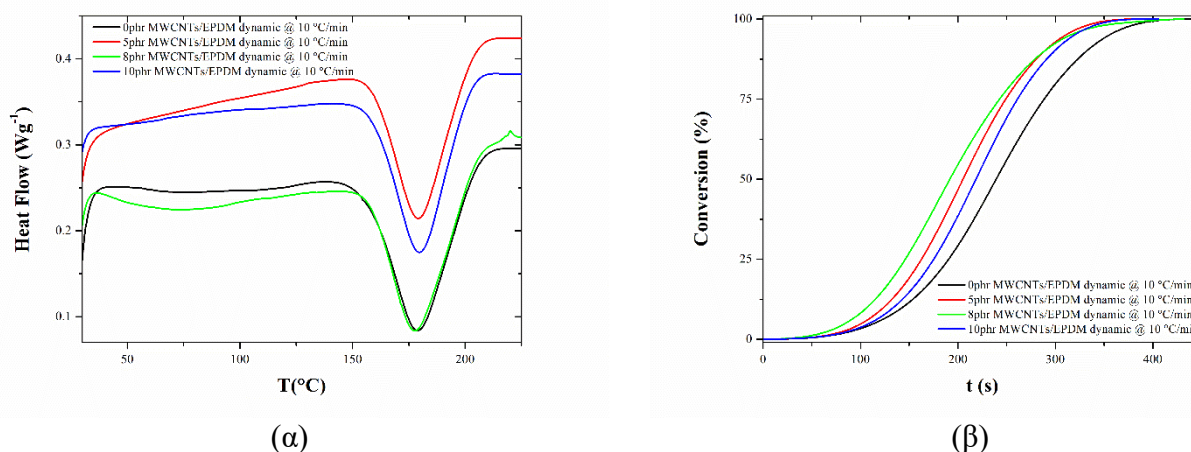
Στα σχήματα 5.9, 5.10 και 5.11 για τα συστήματα με 5, 8 και 10 phr MWCNTs παρατηρήθηκε αντίστοιχη εικόνα με το σχήμα 5.8, δηλαδή μετατόπιση της αντίδρασης σε υψηλότερες περιοχές θερμοκρασιών και σημαντική μετατόπιση σε μικρότερους χρόνους του ποσοστού μετατροπής, όσο ο ρυθμός θέρμανσης αυξανόταν.

5.2.2 Επίδραση της περιεκτικότητας του μέσου ενίσχυσης (MWCNTs) στην αντίδραση βουλκανισμού



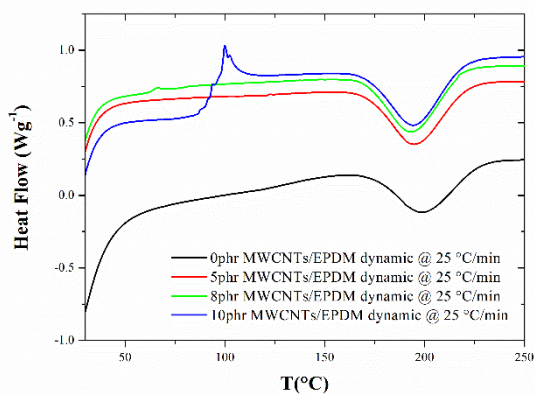
Σχήμα 5.12: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου των συστημάτων MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min

Στο σχήμα 5.12 για τη θέρμανση με ρυθμό 5 °C/min παρατηρήθηκε παρόμοια εξώθερμη κορυφή βουλκανισμού για τα συστήματα με 0 και 8 phr MWCNTs. Η θερμοκρασία στην οποία καταγράφηκε η κορυφή για τα συστήματα με 5, 8 και 10 phr διέφερε ελάχιστα, ενώ εμφάνισε μετατόπιση σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το σύστημα με 0 phr. Το ποσοστό μετατροπής των συστημάτων 5 και 10 phr εμφάνισε παρόμοια εξέλιξη συναρτήσεως του χρόνου.

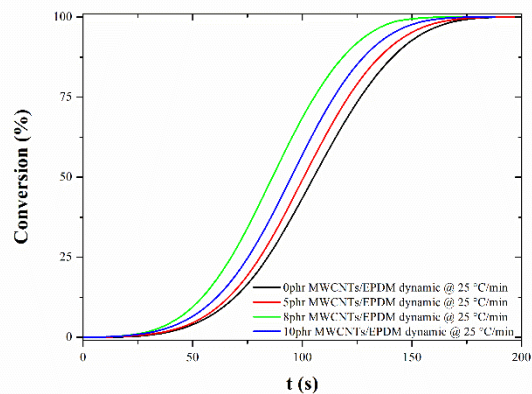


Σχήμα 5.13: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου των συστημάτων MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

Στο σχήμα 5.13, για τη θέρμανση με ρυθμό 10 °C/min η ροή θερμότητας επέδειξε παρόμοια εξέλιξη με το ρυθμό των 5 °C/min. Το ποσοστό μετατροπής συναρτήσεως του χρόνου των συστημάτων παρουσίασε ταχύτερη αύξηση όσο η περιεκτικότητα MWCNTs αυξανόταν. Μοναδική εξαίρεση σε αυτήν την παρατήρηση αποτέλεσε το σύστημα 10 phr, του οποίου το ποσοστό μετατροπής αυξήθηκε με βραδύτερους ρυθμούς από αυτά των 5 και 8 phr.



(α)

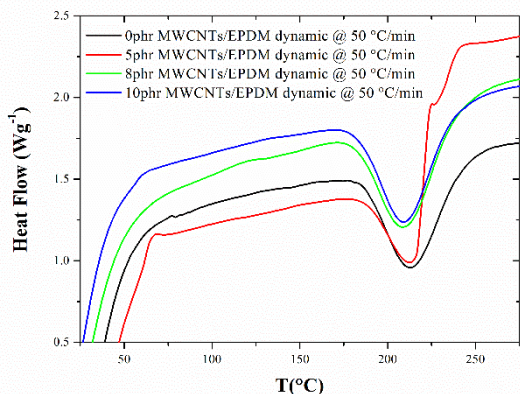


(β)

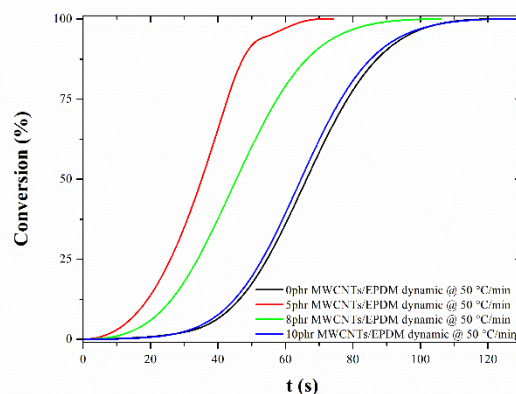
Σχήμα 5.14: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου των συστημάτων MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 25°C/min

Στο σχήμα 5.14, για το ρυθμό θέρμανσης 25 °C/min παρατηρήθηκε ότι αυξανόμενης της αναλογίας των MWCNTs, η εξώθερμη κορυφή του βουλκανισμού στο διάγραμμα ροής θερμότητας μετατοπίστηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Το σύστημα με 8 phr MWCNTs εμφάνισε μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής σε μικρότερους χρόνους από τα υπόλοιπα συστήματα. Γενικώς, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του ποσοστού μετατροπής σε μικρούς χρόνους ευνοείται από την παρουσία εγκλεισμάτων MWCNTs.



(α)



(β)

Σχήμα 5.15: Γραφήματα α) ροής θερμότητας-θερμοκρασίας και β) μετατροπής-χρόνου των συστημάτων MWCNTs/EPDM, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 50°C/min

Στο σχήμα 5.15 η εικόνα της ροής θερμότητας για το ρυθμό των 50 °C/min είναι παρόμοια με αυτή του ρυθμού των 25 °C/min, όπου η εξώθερμη κορυφή των συστημάτων με έγκλεισμα MWCNTs μετατοπίστηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, για το σύστημα 5 phr η τιμή ποσοστού μετατροπής έλαβε υψηλές τιμές σε αρκετά μικρό χρόνο. Παρόμοιο φαινόμενο για το ποσοστό μετατροπής παρατηρήθηκε και στο σύστημα με 8 phr, ενώ τα συστήματα με 0 και 10 phr εμφάνισαν παρόμοια υστέρηση στην αύξηση του ποσοστού μετατροπής.

Από την επεξεργασία των κορυφών του εξώθερμου της αντίδρασης εξήχθησαν τα μεγέθη της ενθαλπίας βουλκανισμού (ΔH_{vulc}), της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης βουλκανισμού (T_{max}), του χρόνου που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης βουλκανισμού (t_{max}) και του χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού (t_f).

Από τον πίνακα 5.6 παρατηρείται αύξηση των τιμών της ενθαλπίας για τους υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης (25 και 50 °C/min) σε όλες τις εξεταζόμενες περιεκτικότητες συνθέτων του EPDM, ενώ για τους χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης (5 και 10 °C/min) δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε MWCNT's στο EPDM, παρατηρείται τάση αύξησης της ενθαλπίας μέχρι τη συγκέντρωση των 8 phr, για όλους τους εφαρμοζόμενους ρυθμούς θέρμανσης κατά την αντίδραση του βουλκανισμού.

Πίνακας 5.6: Ενθαλπία βουλκανισμού για τους τέσσερεις ρυθμούς θέρμανσης στα εξεταζόμενα συστήματα MWCNTs/EPDM.

MWCNTs/EPDM $\Delta H_{vulc, dynamic}$ ($J \cdot g^{-1} EPDM$)				
	5 °C/min	10 °C/min	25 °C/min	50 °C/min
0 phr MWCNTs	-32.42	-34.54	-24.03	-28.00
5 phr MWCNTs	-32.92	-30.87	-30.72	-27.71
8 phr MWCNTs	-35.66	-36.19	-30.59	-31.08
10 phr MWCNTs	-30.83	-33.24	-32.49	-31.78

Στα αποτελέσματα του πίνακα 5.7 παρατηρείται ότι με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης βουλκανισμού μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και εμφανίζεται σε συντομότερους χρόνους όπως διαπιστώνεται από τον πίνακα 5.8. Επίσης, από τον ίδιο πίνακα, παρατηρείται ότι ο χρόνος εμφάνισης του μέγιστου ρυθμού βουλκανισμού του EPDM δεν επηρεάζεται από την περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης.

Πίνακας 5.7: Θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης βουλκανισμού (T_{max}) για τους τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης στα εξεταζόμενα συστήματα MWCNTs/EPDM.

MWCNTs/EPDM dynamic vulcanization T_{max} ($^{\circ}C$)				
	5 $^{\circ}C/min$	10 $^{\circ}C/min$	25 $^{\circ}C/min$	50 $^{\circ}C/min$
0 phr MWCNTs	169	178.9	198.4	212.5
5 phr MWCNTs	171	179.1	194.6	212.3
8 phr MWCNTs	170.4	177.6	193.2	208.6
10 phr MWCNTs	172.4	179.8	194.1	208.7

Πίνακας 5.8: Ο χρόνος στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης βουλκανισμού για τους τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης στα εξεταζόμενα συστήματα MWCNTs/EPDM.

MWCNTs/EPDM dynamic vulcanization t_{max} (min)				
	5 $^{\circ}C/min$	10 $^{\circ}C/min$	25 $^{\circ}C/min$	50 $^{\circ}C/min$
0 phr MWCNTs	28.8	15.4	6.9	3.8
5 phr MWCNTs	29.2	15.4	6.8	3.8
8 phr MWCNTs	29	15.3	6.8	3.7
10 phr MWCNTs	29.5	15.5	6.8	3.7

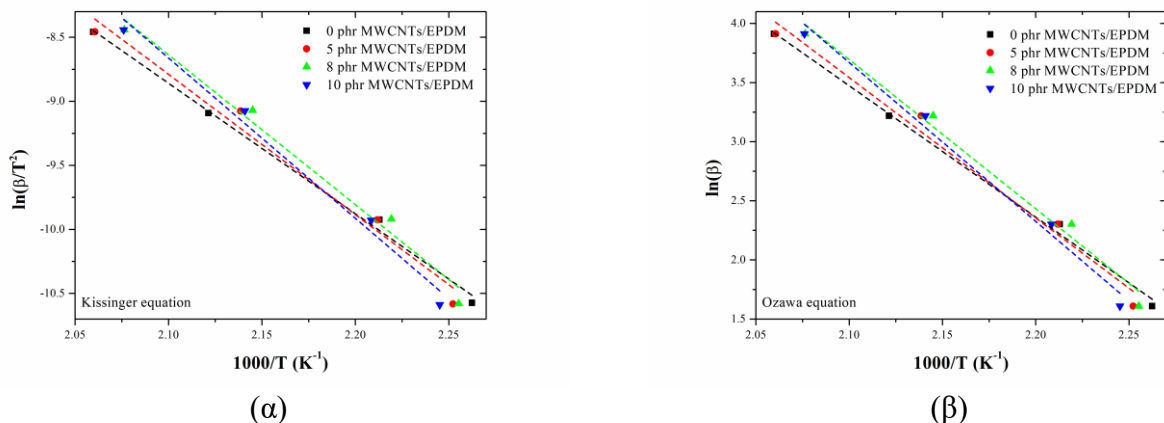
Στον πίνακα 5.9 παρατηρήθηκε δραματική μείωση του χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού όσο ο ρυθμός θέρμανσης αυξανόταν. Η μείωση αυτή παρατηρήθηκε πιο έντονα στο σύστημα του μη-ενισχυμένου EPDM. Επίσης και το μέγεθος αυτό δεν επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε MWCNT του ελαστομερούς.

Πίνακας 5.9: Τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης για τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης στα εξεταζόμενα συστήματα MWCNTs/EPDM.

MWCNTs/EPDM dynamic vulcanization t_f (min)				
	5 °C/min	10 °C/min	25 °C/min	50 °C/min
0 phr MWCNTs	15.3	7.5	3.3	2.1
5 phr MWCNTs	13.1	6.5	3.3	1.2
8 phr MWCNTs	14.3	7.2	2.9	1.8
10 phr MWCNTs	13	6.8	3.1	2.1

5.2.3 Κινητική μελέτη αντίδρασης βουλκανισμού συνθέτων EPDM/MWCNTs μέσω μη ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων

Για την κινητική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού σε δυναμική (μη ισόθερμη) κατάσταση χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις του κεφαλαίου 4.1.2.3.



Σχήμα 5.16: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης των συστημάτων MWCNTs/EPDM μέσω α) της εξίσωσης Kissinger και β) της εξίσωσης Ozawa

Ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού για μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα πραγματοποιήθηκε με προσαρμογή των εξισώσεων Kissinger και Ozawa. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.15, έγινε χρήση των ευθειών από την καμπύλη $\ln \frac{\beta}{T^2} - \frac{1000}{T}$ για την εξίσωση Kissinger και από την καμπύλη $\ln(\beta) - \frac{1000}{T}$ για την εξίσωση Ozawa. Μέσω της κλίσης των ευθειών αυτών υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης.

Πίνακας 5.10: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού για τα εξεταζόμενα συστήματα MWCNTs/EPDM, μέσω των εξισώσεων Kissinger και Ozawa.

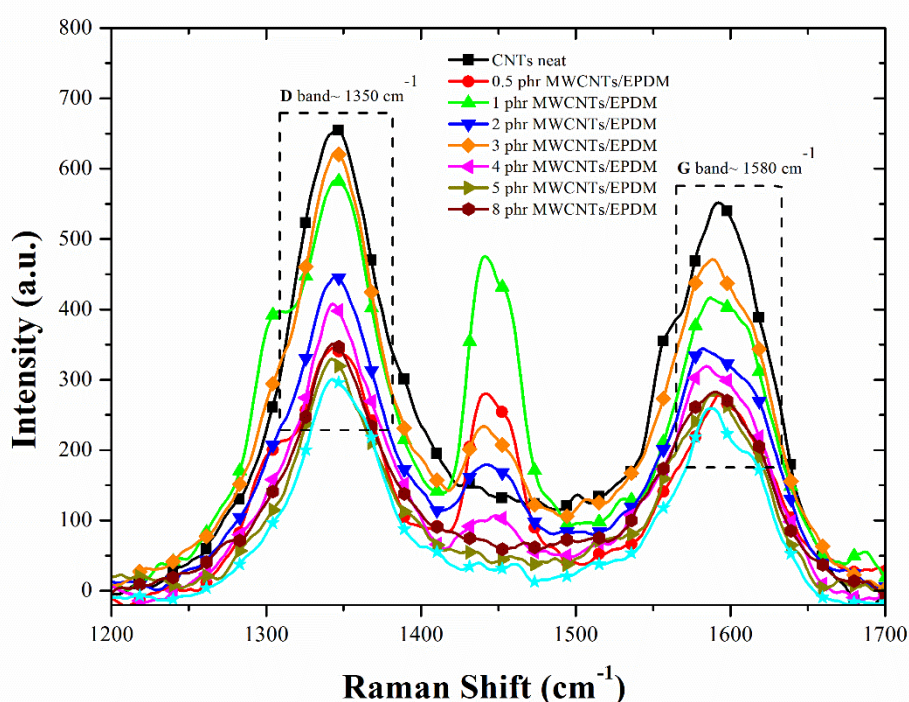
	Ea (KJ/mol)	
	Kissinger	Ozawa
0 phr MWCNTs	84.70	87.84
5 phr MWCNTs	91.01	93.85
8 phr MWCNTs	97.20	99.70
10 phr MWCNTs	104.04	106.22

Η ενέργεια ενεργοποίησης η οποία υπολογίστηκε μέσω των εξισώσεων Kissinger και Ozawa παρουσίασε σταδιακή αύξηση όταν η ποσότητα MWCNTs αυξανόταν. Τα αποτελέσματα αυτά ήρθαν σε μερική συμφωνία με αυτά του πίνακα 5.5 για τις ισοθερμοκρασιακές μετρήσεις. Η παρουσία των εγκλεισμάτων MWCNTs στο σύστημα αυξάνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού του EPDM, συμπεριφορά που αποδίδεται στο ότι τα νανοσωματίδια αυτά δυσχεραίνουν την προσέγγιση των ριζών για τη δημιουργία των σταυροδεσμών στο ελαστομερές.

6 Χαρακτηρισμός δομής και θερμομηχανικών ιδιοτήτων συνθέτων MWCNTs/EPDM

6.1.1 RAMAN

Πραγματοποιήθηκε χρήση της φασματοσκοπίας Raman με σκοπό να εντοπιστούν οι χαρακτηριστικές κορυφές των νανοσωλήνων άνθρακα λόγω της ανελαστικής σκέδασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Παρατηρήθηκε ότι εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές ζώνες D και G στην περιοχή κυματαρίθμων 1350 και 1580 cm^{-1} αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1: Η ένταση ακτινοβολίας στη σκέδαση Raman συναρτήσσει του κυματαρίθμου

Η παρατήρηση του πίνακα 6.1 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο λόγος I_D/I_G είναι ιδιαίτερα υψηλός τόσο για τους παρθένους νανοσωλήνες άνθρακα, όσο και για τα συστήματα με διαφορετικές αναλογίες MWCNTs/EPDM. Το γεγονός της καταγραφής υψηλού λόγου στους παρθένους νανοσωλήνες υποδεικνύει ότι ήδη το έγκλεισμα έχει πολλές ατέλειες και ότι η ενσωμάτωσή του στο EPDM και ο επακόλουθος βουλκανισμός του συστήματος δεν επηρεάζει δραματικά το λόγο αυτόν. Ωστόσο σημειώνεται ότι ο λόγος είναι αυξημένος για τα σύνθετα με 0.5, 1, 2 και 3 phr, ενώ για τις υπόλοιπες υψηλότερες περιεκτικότητες αποκαθίσταται σε παραπλήσιες τιμές του λόγου των παρθένων νανοσωλήνων άνθρακα.

Πίνακας 6.1: Ο λόγος I_D/I_G των χαρακτηριστικών ζωνών των MWCNTs για τα σύνθετα EPDM/MWCNTs.

EPDM/MWCNTs	
Samples	I_D/I_G
CNTs neat	1.17±0.05
0.5 phr	1.31±0.08
1 phr	1.52±0.13
2 phr	1.19±0.13
3 phr	1.34±0.05
4 phr	1.17±0.13
5 phr	1.13±0.08
8 phr	1.16±0.03
10 phr	1.17±0.08

6.1.2 DSC

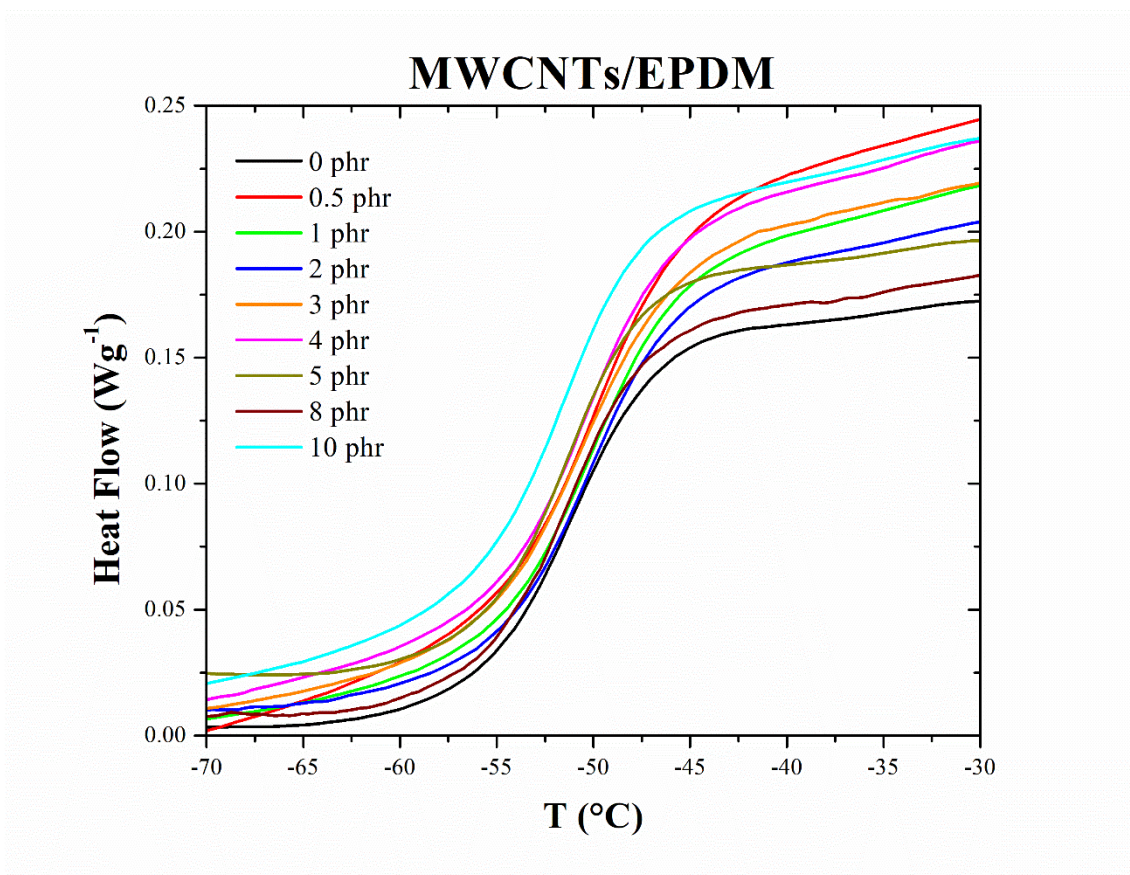
Ο χαρακτηρισμός του υλικού με DSC πραγματοποιήθηκε για τον εντοπισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, δηλαδή της θερμοκρασιακής περιοχής πάνω από το μέσο της οποίας οι άμορφες περιοχές του υλικού αποκτούν ελαστομερική συμπεριφορά, ενώ κάτω από αυτή χαρακτηρίζονται από υαλώδη συμπεριφορά και η μετάβασή του αυτή θεωρείται ως μία μετάβαση δεύτερης τάξης.

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα χαρακτηρισμού μέσω DSC (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και θερμοχωρητικότητα) για τα σύνθετα MWCNTs/EPDM.

Sample	T_g (°C)	ΔC_p (J*g⁻¹*K⁻¹)
0 phr MWCNTs/EPDM	-51.4 ±0.5	0.50 ±0.04
0.5 phr MWCNTs/EPDM	-50.6±0.7	0.54 ±0.02
1 phr MWCNTs/EPDM	-50.7±0.1	0.51 ±0.03
2 phr MWCNTs/EPDM	-51.0±0.5	0.45 ±0.04
3 phr MWCNTs/EPDM	-50.9±0.3	0.48 ±0.01
4 phr MWCNTs/EPDM	-50.9±0.1	0.53±0.01
5 phr MWCNTs/EPDM	-51.7 ±0.9	0.45 ±0.05
8 phr MWCNTs/EPDM	-51.6 ±0.6	0.42 ±0.08
10 phr MWCNTs/EPDM	-51.9 ±0.1	0.47 ±0.05

Η μελέτη της συμπεριφοράς του συστήματος EPDM/MWCNTs με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης έδειξε ότι στα συστήματα με χαμηλές συγκεντρώσεις (ανάμεσα στα 0.5 phr και 4 phr) νανοσωλήνων άνθρακα η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παρουσιάζει μικρή τάση μετατόπισης σε υψηλότερες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με το μη ενισχυμένο ελαστομερές.

Στα συστήματα με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εγκλείσματος (5, 8, 10 phr MWCNTs/EPDM) η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σημείωσε μετατόπιση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες στην περιοχή του μη ενισχυμένου ελαστομερούς.



Σχήμα 6.2: Καμπύλες DSC των συνθέτων MWCNTs/EPDM κατά τη θέρμανση

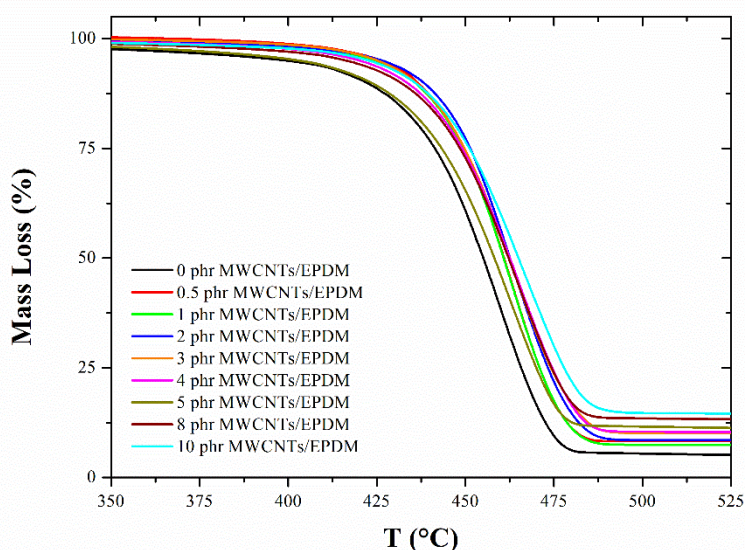
Οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δεν ταυτίζονται απόλυτα με τη βιβλιογραφία. Όμως έχοντας κατά νου ότι αναφερόμαστε σε ένα «παράθυρο» θερμοκρασιακών τιμών, μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι τα συστήματα που εξετάστηκαν εμφανίζουν το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης στην περιοχή μεταξύ των -55°C και -45°C , με τη βιβλιογραφία να αναφέρει ως T_g τη θερμοκρασία των -50°C . [33], [34]

Η μετατόπιση της υαλώδους μετάπτωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συνεπάγεται μεγαλύτερο εύρος για την ελαστομερική συμπεριφορά των συστημάτων και μικρότερο εύρος για την υαλώδη συμπεριφορά (εκκίνηση από χαμηλότερες θερμοκρασίες). Το συμπέρασμα αυτό βγαίνει έχοντας ως παραδοχή ότι η επιθυμητή συμπεριφορά ενός ελαστομερούς είναι η ελαστομερική σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες θερμοκρασίες. [35]

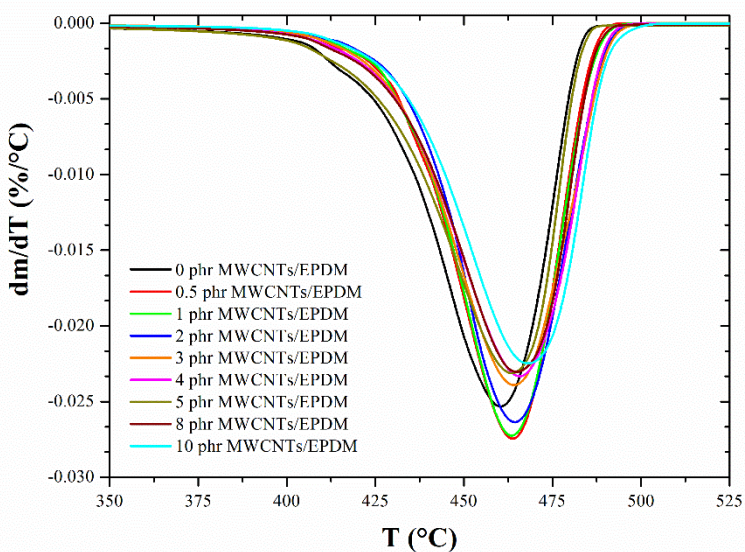
6.1.3 TGA

Η θερμοβαρυνμετρική ανάλυση (ThermoGravimetric Analysis-TGA) εφαρμόστηκε με σκοπό τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των συνθέτων. Η θέρμανση πραγματοποιήθηκε σε αδρανές περιβάλλον αζώτου ώστε να αποτυπωθούν μόνο τα καθαρά θερμικά φαινόμενα και να αποφευχθούν φαινόμενα οξείδωσης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν βελτίωση της θερμικής σταθερότητας όσο η ποσότητα MWCNTs αυξανόταν, σε σύγκριση με το μη ενισχυμένο EPDM. Η θερμοκρασία έναρξης της θερμικής αποδόμησης (T_{onset}) δεν παρουσίασε αξιοσημείωτες διαφορές.



Σχήμα 6.3: Η μεταβολή μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των συνθέτων MWCNTs/EPDM



Σχήμα 6.4: Η παράγωγος προς θερμοκρασία της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των συνθέτων MWCNTs/EPDM

Η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας (T_{peak}) δεν εμφάνισε σημαντική μετατόπιση σε υψηλότερες τιμές με την αύξηση της περιεκτικότητας σε MWCNTs. Στις τιμές της καταγράφηκε οριακή μετατόπιση σε υψηλότερες θερμοκρασίες μόνο στο σύνθετο με 10 phr MWCNTs.

Η θερμοκρασία απώλειας του 5% της αρχικής μάζας ($T_{d5\%}$) μετατοπίστηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες για όλα τα σύνθετα σε σχέση με το μη ενισχυμένο ελαστομερές. Η σημαντικότερη μετατόπιση καταγράφηκε στις χαμηλές συγκεντρώσεις σε CNTs, ενώ στις υψηλές (5, 8, 10 phr) δεν φάνηκε να υπάρχει περαιτέρω ενίσχυση της σταθερότητας όσον αφορά σε αυτό το μέγεθος.

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα TGA συνθέτων MWCNTs/EPDM.

MWCNTs/EPDM				
sample	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	$T_{d5\%}$ (°C)	Residue (%)
0 phr	420.4±0.1	464.2±0.5	415.7±2.5	5.17±0.71
0.5 phr	424.1±1.1	463.6±0.2	423.9±0.8	6.22±0.77
1 phr	420.2±1.1	462.4±1.1	424.2±0.2	6.25±0.39
2 phr	424.5±0.6	464.3±0.0	425.7±1.1	7.10±0.34
3 phr	421.8±0.4	464.8±0.8	424.8±0.8	8.54±0.52
4 phr	422.0±0.6	465.6±0.1	419.3±1.3	6.66±0.80
5 phr	418.9±0.5	464.6±1.1	422.7±7.8	9.20±2.32
8 phr	419.3±0.7	464.6±0.4	423.0±0.8	9.39±0.98
10 phr	420.3±0.2	467.9±0.4	424.1±1.8	12.17±0.54

Το ποσοστιαίο υπόλειμμα μετά τον κύκλο θέρμανσης (residue) καταγράφηκε με αυξημένες τιμές όσο η ποσότητα εγκλείσματος αυξανόταν, γεγονός αναμενόμενο για τους νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι δεν αποδομούνται σε αυτές τις θερμοκρασίες.

Συμπερασματικά, επιβεβαιώθηκε η αναμενόμενη αύξηση της θερμικής σταθερότητας των συστημάτων παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα, όπως διαπίστωσαν οι Goudarzi et al. στη μελέτη τους για υβριδικά συστήματα PET/EPDM παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα. [35]

6.1.4 Δοκιμή εφελκυσμού

Η δοκιμή εφελκυσμού χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμίων. Παρατηρήθηκε βελτίωση των τιμών της αντοχής σε εφελκυσμό ιδιαίτερα για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, άνω των 5 phr MWCNTs. Σε μεγαλύτερες ποσότητες MWCNTs δεν φάνηκε να υπάρχει κάποια περαιτέρω επίδραση στο μέγεθος αυτό.

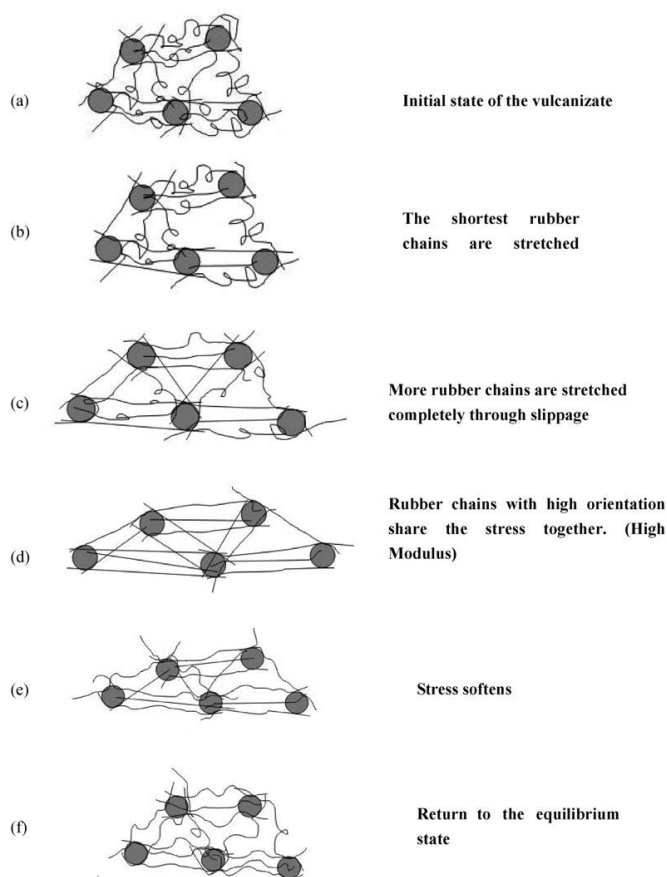
Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα δοκιμής εφελκυσμού συνθέτων MWCNTs/EPDM.

MWCNTs / EPDM			
Δείγμα	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση (%)
0 phr	0.88±0.10	2.67±0.14	208.63±2.68
0.5 phr	0.97±0.08	3.06±0.06	267.68±17.26
1 phr	0.71±0.07	3.19±0.17	125.50±26.89
2 phr	0.74±0.04	3.46±0.05	507.92±55.06
3 phr	0.74±0.1	4.12±0.10	116.32±48.02
4 phr	0.79±0.03	4.70±0.13	101.10±18.44
5 phr	1.55±0.06	4.52±0.10	328.70±6.70
8 phr	1.41±0.05	7.53±0.01	131.03±11.88
10 phr	1.77±0.33	9.35±0.41	207.39±29.63

Η πιο σημαντική αλλαγή σημειώθηκε στο μέτρο ελαστικότητας των δοκιμίων. Η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα οδηγεί σε αύξηση τις τιμές του μέτρου ελαστικότητας, μία αύξηση η οποία ευνοείται ιδιαίτερα στις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις εγκλείσματος (8 και 10 phr). Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο βάσει των γνωστών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα, μία από τις οποίες είναι το εξαιρετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητάς τους.

Η ποσοστιαία παραμόρφωση σε θραύση παρουσίασε διακυμάνσεις ανάμεσα σε όλες τις συγκεντρώσεις εγκλείσματος και δεν μπορεί να αξιολογηθεί αντικειμενικά. Ίσως η διακύμανση αυτή σχετίζεται με την έλλειψη ομοιομορφίας λόγω της διαδικασίας ανάμιξης με εσωτερικό αναμικτήρα αλλά και του σχηματισμού συσσωματωμάτων εγκλείσματος. Παρά ταύτα, άξια αναφοράς είναι η υψηλή τιμή παραμόρφωσης για το δοκίμιο με 2 phr MWCNTs.

Ένας μηχανισμός ο οποίος έχει προταθεί από τους Wang et al. για την ερμηνεία αυτής της συμπεριφοράς των ελαστομερών με ενίσχυση νανο-εγκλεισμάτων, μπορεί περιληπτικά να αποδοθεί ως ακολούθως: Τα νανοεγκλείσματα συνεισφέρουν στη δυνατότητα του ελαστομερούς να παραμορφώνεται ελαστικά, δηλαδή να επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση. Η «χωροταξική» ιδιότητα η οποία είναι σημαντική σε αυτή τη δυνατότητα είναι αυτή της παράλληλης διάταξης των πολυμερικών αλυσίδων. Ο ρόλος των νανο-εγκλεισμάτων έγκειται στην υποβοήθηση της διάταξης με αυτόν τον τρόπο κατά την άσκηση εφελκυστικών τάσεων, μέσω της μείωσης της απόστασης μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων και δίνοντας τη δυνατότητα στις σταυροδεμένες αλυσίδες να έρχονται σε επαφή με τουλάχιστον δύο σωματίδια ταυτόχρονα. Η επαφή αυτή αναφέρεται ως «γέφυρα μεταξύ των αλυσίδων» και η αλληλεπίδραση εγκλείσματος-μακρομοριακής αλυσίδας θεωρείται ως προϊόν φυσικής αλληλεπίδρασης (φυσιορρόφηση). Η νανοκλίμακα επηρεάζει το φαινόμενο αποδίδοντας πιο ευθείες και πιο παράλληλες μακρομοριακές αλυσίδες σε σχέση με τα εγκλείσματα σε μικροκλίμακα. [36]

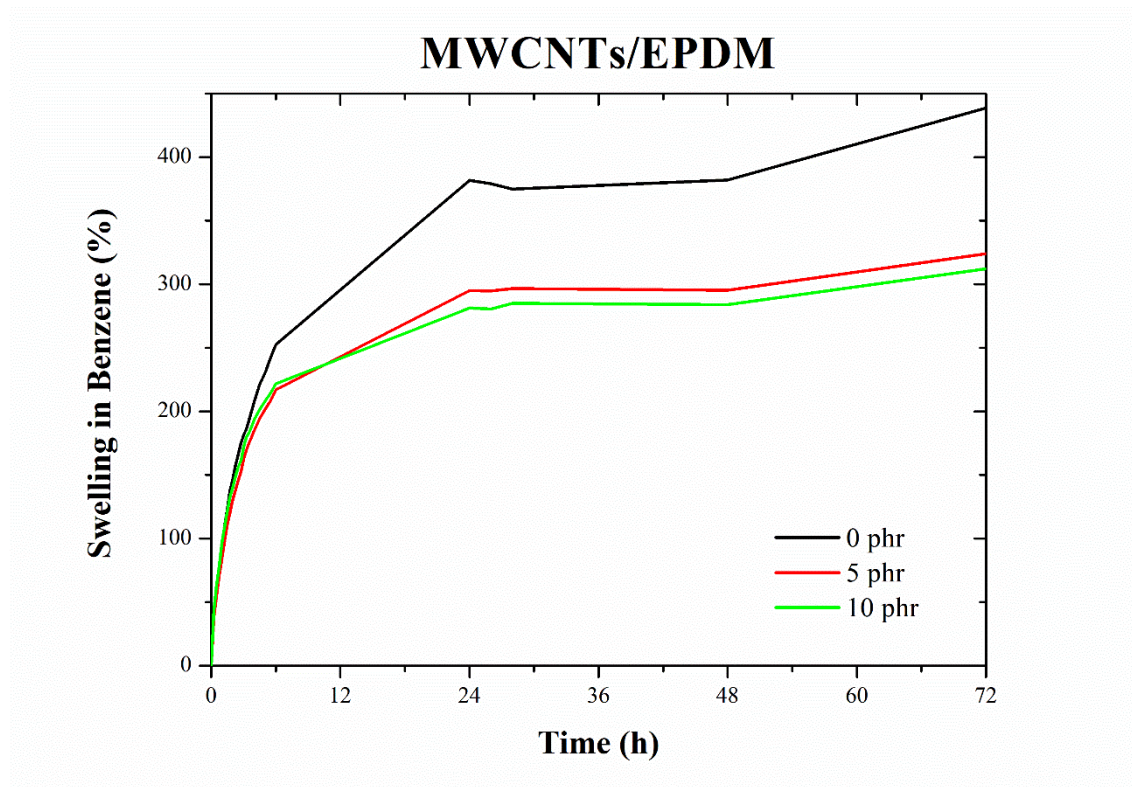


Σχήμα 6.5: Το προτεινόμενο φυσικό μοντέλο των Wang et al. για τον τανυσμό των πολυμερικών αλυσίδων και της παράλληλης τοποθέτησής τους στο χώρο, φαινόμενα τα οποία ενισχύονται παρουσία νανοσωματιδίων, κατά τον εφελκυσμό και την άρση της εφελκυστικής τάσης [36]

6.1.5 Διόγκωση με βενζόλιο

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διόγκωσης βουλκανισμένων δοκιμίων, σε σχήμα κυλινδρικών δισκίων (0, 5, 10 phr MWCNTs/EPDM) με εμφάπτισή τους σε διαλύτη βενζόλιο. Μέσω επαναλαμβανόμενων μετρήσεων βάρους υπολογίστηκε η επί τοις εκατό διόγκωση των δοκιμίων, μέσω της οποίας υπολογίστηκε το μέσου αριθμού μοριακό βάρος της πολυμερικής αλυσίδας μεταξύ των σταυροδεσμών (M_c) σε μονάδες g/mol.

Αντίστοιχος υπολογισμός πραγματοποιήθηκε στα δοκίμια τα οποία υπέστησαν τη δοκιμή εφελκυσμού.



Σχήμα 6.6: Μεταβολή του βάρους δοκιμίων EPDM και συνθέτων του με MWCNTs, κατά την εμφάπτισή σε βενζόλιο σε συνάρτηση με το χρόνο.

Η διόγκωση σε βενζόλιο επέδειξε απότομη αύξηση του βάρους του δοκιμίου κατά τις πρώτες 6 ώρες της μέτρησης. Στο διάστημα αυτό τα δοκίμια είχαν παρόμοια συμπεριφορά. Η επίδραση των εγκλεισμάτων έγινε ορατή στο διάστημα μετά τις 6 ώρες και ως τις 24 ώρες, οπότε και η διόγκωση εμφάνισε τάσεις σταθεροποίησης έως το τέλος του πειράματος, στις 72 ώρες. Τα δοκίμια με ενίσχυση νανοσωλήνων άνθρακα εμφάνισαν αυξημένη αντίσταση στη διόγκωση, υποδηλώνοντας ότι η διείσδυση του διαλύτη στην κύρια μάζα του δοκιμίου εμποδίζεται από την παρουσία των εγκλεισμάτων. [37]

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στη δημιουργία φυσικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ εγκλείσματος και αλυσίδων του EPDM, τα οποία λειτουργούν ως σταυροδεσμοί και δημιουργούν φυσικό φραγμό στην είσοδο του διαλύτη. Μία άλλη ερμηνεία του φαινομένου εδράζεται στο γεγονός ότι ο διαλύτης πρέπει να έχει χημική συγγένεια με το

πολυμερές για να πραγματοποιηθεί διόγκωση, οπότε η προσθήκη νανοσωλήνων μειώνει τη χημική συγγένεια διαλύτη-πολυμερούς, με αποτέλεσμα τη μείωση της διόγκωσης. Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους μεταξύ δύο σταυροδεσμών (M_c) χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Flory-Rehner

$$\frac{\rho_p}{M_c} = - \frac{[\ln(1-u_2)+u_2+\chi u_2^2]}{v_1 \left(u_2^{\frac{1}{3}} - \frac{u_2}{2} \right)} \quad (\text{εξ. 6.1})$$

Όπου:

$u_2 = V_0/V$: το κλάσμα όγκου του πολυμερούς στο διογκωμένο πλέγμα

V_0 : αρχικός όγκος του πολυμερούς πριν τη διόγκωση

V : ο όγκος του πολυμερούς του διογκωμένου πολυμερούς στη τελική κατάσταση ισορροπίας

χ : η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory για το σύστημα πολυμερές-διαλύτη

v_1 : ο γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη, εν προκειμένω για το βενζόλιο είναι $v_1=0.877$ g/ml

M_c : το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων αλύσου μεταξύ των συνδέσεων διασταύρωσης

Επίσης γίνεται η παραδοχή πως πρόκειται για τέλειο πλέγμα.

Ο υπολογισμός της παραμέτρου αλληλεπίδρασης πολυμερούς- διαλύτη, χ , γίνεται από την σχέση:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 u_2 \quad (\text{εξ. 6.2})$$

Όπου:

$\chi_1=0,489$ και $\chi_2=0,286$ για $T=20^\circ\text{C}$

Το κλάσμα όγκου του πολυμερούς u_2 δίνεται από τη σχέση:

$$u_2 = \frac{V_0}{V} = \frac{M_p/\rho_p}{M_p/\rho_p + M_s/\rho_s} \quad (\text{εξ. 6.3})$$

Όπου:

M_p : η μάζα του πολυμερούς πριν τη διόγκωση

M_s : η μάζα του προσροφημένου διαλύτη στη κατάσταση ισορροπίας

ρ_s : πυκνότητα του διαλύτη, εν προκειμένω του βενζολίου, ίση με $\rho_s=0.877$ g/ml

ρ_p : η πυκνότητα του πολυμερούς ίση με $\rho_p=0.865$ g/cm³

Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος ανάμεσα στις συνδέσεις διασταύρωσης, M_c , είναι δυνατό να υπολογιστεί και από τις τιμές του μέτρου ελαστικότητας όπως υπολογίσθηκαν κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό. Η σχέση που χρησιμοποιείται είναι η εξής:

$$E = \frac{3RT\rho}{M_c} \quad (\text{εξ. 6.4})$$

Όπου:

E: το μέτρο ελαστικότητας (MPa)

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων, ίση με $8.314 \text{ cm}^3 \cdot \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T: η θερμοκρασία, ίση με 293K

ρ : η πυκνότητα του EPDM

Το M_c υπολογίστηκε και παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα για τα σύνθετα με αναλογίες 0, 5 και 10 phr σε MWCNTs, για τις οποίες πραγματοποιήθηκε και το πείραμα της διόγκωσης.

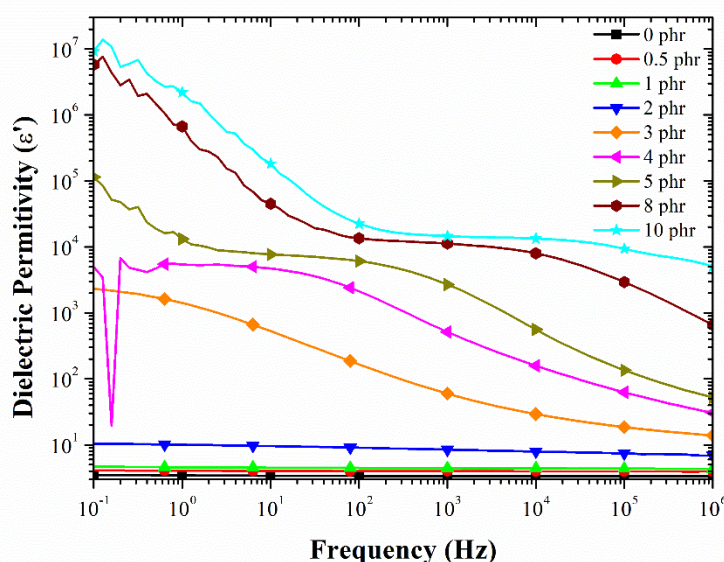
Πίνακας 6.5: Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας μεταξύ των σταυροδεσμών (M_c), όπως προέκυψε από τις μετρήσεις για το EPDM και τα σύνθετα με αναλογία 5 και 10 phr MWCNTs.

EPDM/MWCNTs		
Δείγμα	Διόγκωση %	M_c (g/mol)
0 phr MWCNTs	438.67±54.27	34.940±9,860
5 phr MWCNTs	323.96±65.10	18.192±8,239
10 phr MWCNTs	312.07±2.24	16.800±276

Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται ότι η παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα στα σύνθετα μειώνει σημαντικά το M_c , δηλαδή μειώνεται το μοριακό βάρος των αλυσίδων του EPDM μεταξύ διαδοχικών σταυροδεσμών, σε σχέση με το μη ενισχυμένο ελαστομερές. Επομένως αυξάνεται ο αριθμός των σταυροδεσμών ανά μονάδα όγκου των συνθέτων του βουλκανισμένου ελαστομερούς, γεγονός που πιθανά συνδέεται με τη συμμετοχή των CNT's μέσω των αλληλεπιδράσεων με τις αλυσίδες του EPDM, στη διαμόρφωση σταυροδεσμών.

6.1.6 DRS

Το διάγραμμα πραγματικού μέρους διηλεκτρικής διαπερατότητας-συχνότητας (ϵ' -f) εμπεριέχει το αδιάστατο φυσικό μέγεθος της διηλεκτρικής διαπερατότητας, μιας ιδιότητας η οποία χαρακτηρίζει την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στην ηλεκτρική πόλωση του υλικού σε μοριακό επίπεδο. Επίσης χαρακτηρίζει την χωρητικότητα και την ευθυγράμμιση των διπόλων. [37]



Σχήμα 6.7: Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας συναρτήσει της συχνότητας τους εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, για το μη ενισχυμένο EPDM και τα σύνθετα EPDM/MWCNTs

Σύμφωνα με το σχήμα, τα συστήματα 0, 0.5 και 1 phr εμφανίζουν χαμηλή ηλεκτρική επιδεκτικότητα, η οποία αλλάζει σε μικρό βαθμό όσο η συχνότητα του πεδίου αυξάνεται. Το σύστημα με 2 phr εμφανίζει υψηλότερη επιδεκτικότητα σε χαμηλές συχνότητες, η οποία μειώνεται όσο αυξάνεται η συχνότητα του πεδίου.

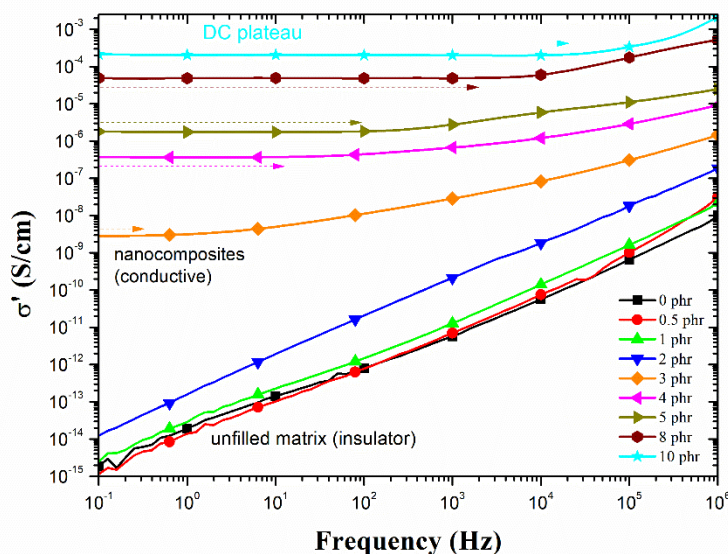
Η ηλεκτρική επιδεκτικότητα λαμβάνει κατά τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες τιμές για τα συστήματα με 3, 4, 5, 8 και 10 phr MWCNTs στις χαμηλές συχνότητες. Σε υψηλότερες συχνότητες η επιδεκτικότητα μειώνεται με τάση σταθεροποίησης στις υψηλότερες συχνότητες.

Η αυξημένη επιδεκτικότητα συνδέεται με τον υψηλό αριθμό ηλεκτρονίων, τον οποίο παρέχουν οι νανοσωλήνες άνθρακα μέσω της πόλωσης του χωρικού φορτίου τους. Στις υψηλές συχνότητες τα δίπολα προσανατολίζονται εύκολα στην κατεύθυνση του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Επίσης, η προσθήκη εγκλείσματος στη μήτρα επηρεάζει σαφώς την επιδεκτικότητα διότι το έγκλεισμα εμποδίζει την ελεύθερη κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων. Η κινητικότητα πια εξαρτάται κυρίως από το δίκτυο το οποίο έχουν δημιουργήσει τα εγκλείσματα.

Η διεπιφανειακή πόλωση είναι έντονη στις χαμηλές συχνότητες, με το φαινόμενο να αποδίδεται στην ετερογένεια του νανοςύνθετου συστήματος.

Το επόμενο διάγραμμα απεικονίζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα των συστημάτων συναρτήσει του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου (σ' -f). Από το διάγραμμα αυτό

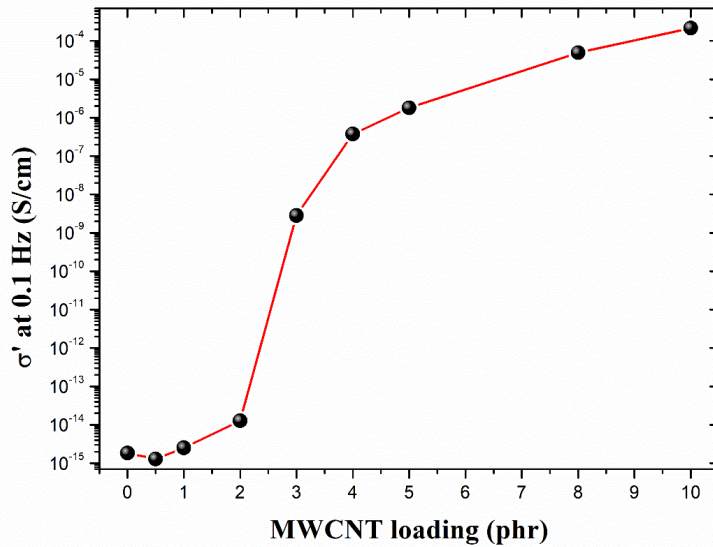
δύναται να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με μία εγγενή ιδιότητα των υλικών, το ποσό ηλεκτρικού ρεύματος που δύνανται αυτά να φέρουν.



Σχήμα 6.8: Η ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, για το μη ενισχυμένο EPDM και τα σύνθετα EPDM/MWCNTs

Σημαντικό κριτήριο για τη συμπεριφορά αυτή είναι η ιδιότητα της «μεσοδομής», δηλαδή το κατά πόσο το έγκλεισμα είναι ομοιογενώς διεσπαρμένο εντός της ελαστομερικής μήτρας. Η μεσοδομή δεν ευνοείται στη μηχανική ανάδευση σε εσωτερικό αναμικτήρα αλλά σε άλλες τεχνικές όπως η ανάμειξη στο τήγμα, ο επιτόπου πολυμερισμός κ.α., διότι δεν μπορεί να ελεγχθεί η συσσωμάτωση των MWCNTs λόγω των ισχυρών δυνάμεων van der Waals μεταξύ τους. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία bundles (δεσμίδων) και entanglements.

Η νανοκλίμακα των εγκλεισμάτων εισάγει τις κβαντικές έννοιες του “hopping” (δηλαδή της μεταπήδησης των ηλεκτρονίων μέσω θερμικά διεγερμένων αλμάτων μεταξύ εντοπισμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων οι οποίες βρίσκονται κοντά στην ενέργεια Fermi) και του φαινομένου κβαντικής σήραγγας (quantum tunnelling), όπου ένα ηλεκτρόνιο δύναται να μεταπηδά ενεργειακές καταστάσεις δίχως να έχει ενέργειες ενδιάμεσα στις ενεργειακές αυτές καταστάσεις. Έτσι, τα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν από μία αγώγιμη σε μία άλλη αγώγιμη περιοχή (νανοσωλήνας-νανοσωλήνας), έχοντας ενδιάμεσα μονωτικό στρώμα (ελαστομερές). Δηλαδή οι φορείς διαπηδούν το φράγμα δυναμικού μέσω του φαινομένου σήραγγας, εφόσον δεχτούν ενέργεια εξωτερικά. [38] Η επίδραση της νανοκλίμακας φαίνεται και από το γεγονός ότι για να επιτευχθεί μια σχετική αγωγιμότητα σε EPDM με προσθήκη carbon black, ενός εγκλείσματος στη μικροκλίμακα, απαιτούνται πολύ μεγαλύτερες ποσότητες εγκλείσματος. [33]



Σχήμα 6.9: Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε συχνότητα 0.1 Hz συναρτίζει της ποσότητας MWCNTs

Είναι σαφές ότι το λεγόμενο «όριο διαφυγής» (percolation threshold) για το σύστημα MWCNTs/EPDM βρίσκεται ανάμεσα στις περιεκτικότητες των 2 και 3 phr. Με άλλα λόγια, έως τα 2 phr το σύστημα συμπεριφέρεται ως μονωτής, ενώ για το σύστημα 3 phr η συμπεριφορά γίνεται αγωγική, δηλαδή υπάρχει απότομη εκθετική μεταβολή της ιδιότητας από μία κρίσιμη τιμή MWCNTs και έπειτα. Μάλιστα, στις υψηλότερες συγκεντρώσεις το σύστημα είναι ιδιαίτερα αγωγικό, αφού το δίκτυο νανοσωλήνων άνθρακα είναι πολύ συνδεδεμένο και πιεσμένο. Η αντίσταση μικροσκοπικά, εντός του υλικού είναι μειωμένη και έτσι η συνολική αντίσταση του υλικού μειώνεται όσο αυξάνεται το έγκλεισμα, οδηγώντας σε εντυπωσιακά υψηλές τιμές αγωγιμότητας. [37], [38], [39].

Πίνακας 6.6: Η αγωγιμότητα και η ειδική αντίσταση δοκιμίων 5, 8 και 10 phr MWCNTs/EPDM.

sample No	5phr			8phr			10phr		
	30 mm x 26 mm			30 mm x 30 mm			40 mm x 27 mm		
	Conductivity [S/cm]	Resistivity [Ω]	Resistivity [Ω/cm]	Conductivity [S/cm]	Resistivity [Ω]	Resistivity [Ω/cm]	Conductivity [S/cm]	Resistivity [Ω]	Resistivity [Ω/cm]
1	9.493 x 10 ⁻⁸	1.420 x 10 ⁷	1.053 x 10 ⁷	7.535 x 10 ⁻³	1.789 x 10 ²	1.327 x 10 ²	5.87 x 10 ⁻²	0.218 x 10 ²	1.70 x 10 ¹
2	4.678 x 10 ⁻⁸	2.882 x 10 ⁷	2.138 x 10 ⁷	9.740 x 10 ⁻³	2.017 x 10 ²	1.496 x 10 ²	8.15 x 10 ⁻²	0.157 x 10 ²	1.23 x 10 ¹
3	3.031 x 10 ⁻⁷	4.447 x 10 ⁶	3.299 x 10 ⁶	1.158 x 10 ⁻²	1.164 x 10 ²	8.335 x 10 ¹	6.84 x 10 ⁻²	0.187 x 10 ²	1.46 x 10 ¹
Average:	1.4827 x 10⁻⁷	1.582 x 10⁷	1.174 x 10⁷	0.9618 x 10⁻²	1.657 x 10²	1.229 x 10²	6.953 x 10⁻²	0.187 x 10²	1.4633. 10¹

Η πολύ υψηλή αγωγιμότητα των συστημάτων EPDM/MWCNTs με υψηλές συγκεντρώσεις εγκλείσματος επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις αγωγιμότητας με το όργανο Loresta GX (MCP-T700).

7 Συμπεράσματα – Μελλοντική εργασία

Στην παρούσα εργασία, αρχικά πραγματοποιήθηκε μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού του τριπολυμερούς Αιθυλενίου-Προπυλενίου-Διενίου (EPDM) με DSC. Συγκεκριμένα, με τη χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου (δικουμυλ υπεροξειδίου) και του συνεργιστικού προσθέτου (κυανουρικό τριαλλύλιο) στο μηχανισμό και στην κινητική της αντίδρασης βουλκανισμού του EPDM. Η ενσωμάτωση του συστήματος βουλκανισμού και η παρασκευή των νανοσυνθέτων του EPDM πραγματοποιήθηκε σε εσωτερικό αναμικτήρα τύπου Banbury.

Από τη μελέτη του βουλκανισμού με ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC στους 160, 170, 180, 190 °C, παρατηρείται ταχύτερη εξέλιξη της αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Μελετήθηκαν συγκεντρώσεις σε DCP 2, 5, 8 phr. Για τους 160 °C, παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα συστήματα με 5 & 8 phr DCP παρουσιάζουν παρόμοια εξέλιξη, ενώ για τα 2 phr ο βουλκανισμός εξελίσσεται με αργότερο ρυθμό. Επίσης, διαπιστώθηκε η μείωση του χρόνου της αντίδρασης βουλκανισμού όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε DCP, καθώς και η αύξηση των τιμών της ενθαλπίας βουλκανισμού. Η εφαρμογή του αυτοκαταλυόμενου μοντέλου είχε πολύ καλή στα πειραματικά δεδομένα και με τη χρήση της εξίσωσης Arrhenius έγινε ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης η οποία εμφάνισε σημαντική πτώση, με την αύξηση της συγκέντρωσης του DCP στο σύστημα βουλκανισμού. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η αντίδραση ευνοείται παρουσία αυξημένων ποσοτήτων υπεροξειδίου.

Η κινητική μελέτη με μη-ισοθερμοκρασιακά πειράματα για ρυθμούς θέρμανσης 5, 10, 25, 50 °C/min έδειξε ότι οι τιμές της ενθαλπίας είναι αυξημένες σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης και σε υψηλές περιεκτικότητες σε DCP, γεγονός που συνδέεται με το μεγαλύτερο αριθμό σταυροδεσμών στο πλέγμα του ελαστομερούς. Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης μειώνεται ο χρόνος ολοκλήρωσης του βουλκανισμού, ενώ η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές. Η ενέργεια ενεργοποίησης, όπως υπολογίστηκε με τις μεθόδους Kissinger και Ozawa, δεν παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση με την αύξηση της περιεκτικότητας του υπεροξειδίου.

Ακολούθησε η μελέτη της επίδρασης του συνεργιστικού προσθέτου (κυανουρικό τριαλλύλιο, TAC) σε συγκεντρώσεις 2, 4, 6 phr στο βουλκανισμό του EPDM μέσω ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων DSC. Διαπιστώθηκε πως δεν υπάρχει εμφανής επίδραση στο χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης, ενώ η ενθαλπία αυξανόταν όσο αυξανόταν η συγκέντρωση του TAC. Μέσω της προσαρμογής του αυτοκαταλυόμενου μοντέλου και της εξίσωσης Arrhenius στα πειραματικά δεδομένα υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία αυξανόταν με την αύξηση της περιεκτικότητας σε TAC, αποδεικνύοντας πως η αντίδραση δεν ευνοείται παρουσία αυξημένων ποσοτήτων του προσθέτου αυτού στο σύστημα βουλκανισμού.

Τα μη-ισοθερμοκρασιακά πειράματα έδειξαν ότι η μεταβολή της περιεκτικότητας σε TAC δεν έχει ουσιαστική επίδραση στην αντίδραση βουλκανισμού, ενώ τη μικρότερη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης την έδωσε το σύστημα με 4 phr σε TAC.

Από την παραπάνω μελέτη επιλέχθηκε η συγκέντρωση των 5 phr σε DCP και 4 phr σε TAC για την Παρασκευή στη συνέχεια των συνθέτων με CNT. Ακολούθως μελετήθηκε η επίδραση νανοεγκλεισμάτων MWCNTs στην κινητική της αντίδρασης. Στα αποτελέσματα αυτά έγινε η προσαρμογή των κινητικών μοντέλων, με τα οποία διαπιστώθηκε καλή συσχέτιση.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης της ενσωμάτωσης των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) στο βουλκανισμό του EPDM και ο χαρακτηρισμός των νανοσυνθέτων CNTs/EPDM με DSC, TGA, φασματοσκοπία RAMAN, δοκιμή εφελκυσμού, διόγκωση με εμβάπτιση σε βενζόλιο, διηλεκτρική φασματοσκοπία και μετρήσεις αγωγιμότητας.

Στα ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC, οι χρόνοι ολοκλήρωσης της αντίδρασης δεν επηρεάζονται από την αύξηση της συγκέντρωσης του εγκλείσματος. Τα σύνθετα με υψηλή περιεκτικότητα σε CNTs (8 & 10 phr) παρουσίασαν υψηλότερες τιμές στην ενθαλπία της αντίδρασης βουλκανισμού. Από την προσαρμογή του μοντέλου της αυτοκατάλυσης και τη χρήση της εξίσωσης Arrhenius στα πειραματικά αποτελέσματα υπολογίστηκαν οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και διαπιστώθηκε ότι αυξάνεται με την αύξηση της παρουσίας του εγκλείσματος στην ελαστομερική μήτρα.

Στα μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα παρατηρήθηκε τάση αύξησης της ενθαλπίας βουλκανισμού για τα σύνθετα με υψηλές συγκεντρώσεις εγκλείσματος. Η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού βουλκανισμού και ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης δεν επηρεάστηκαν από την ενσωμάτωση των νανοσωλήνων άνθρακα. Η μελέτη των κινητικών μοντέλων ήρθε σε συμφωνία με τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα, αναδεικνύοντας και πάλι ότι η παρουσία των νανοεγκλεισμάτων αυξάνει την ενέργεια ενεργοποίησης.

Η εργασία συνεχίστηκε με χαρακτηρισμό των δειγμάτων τα οποία μορφοποιήθηκαν και βουλκανίστηκαν σε θερμόπρεσσα.

Με τη χρήση της φασματοσκοπίας Raman υπολογίστηκε ο λόγος I_D/I_G για τους CNTs ο οποίος ήταν υψηλός, αναδεικνύοντας την ύπαρξη ατελειών σε όλα τα δείγματα. Η διαδικασία ενσωμάτωσης των νανοσωλήνων άνθρακα στην ελαστομερική μήτρα δεν επηρέασε εμφανώς το λόγο I_D/I_G .

Ο χαρακτηρισμός με DSC έδειξε μικρή τάση μετατόπισης του σημείου υαλώδους μετάπτωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες για τα συστήματα με χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα (0.5-4 phr).

Μέσω της ανάλυσης με TGA παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία έναρξης της θερμικής αποδόμησης δεν επηρεάστηκε, ενώ βελτίωση αποτυπώθηκε στη θερμοκρασία απώλειας του 5% της αρχικής μάζας. Η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης δεν επηρεάστηκε, παρά μόνο στο σύνθετο με 10 phr MWCNTs όπου μετατοπίστηκε ελαφρώς σε υψηλότερη τιμή θερμοκρασίας.

Η δοκιμή εφελκυσμού έδειξε βελτίωση της αντοχής των συνθέτων, αυξάνοντας την ιδιαίτερα στις υψηλότερες εξεταζόμενες συγκεντρώσεις (5-10 phr) MWCNTs. Το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε σημαντικά, με την αύξηση της περιεκτικότητας του εγκλείσματος, ιδιαίτερα για τις συγκεντρώσεις 8 & 10 phr.

Η μελέτη της διόγκωσης σε δοκίμια των νανοσυνθέτων CNTs/EPDM μετά από εμφάνιση σε βενζόλιο, ανέδειξε μία ακόμη ιδιότητα των CNTs, αυτή της δημιουργίας φυσικού φραγμού που επιφέρει αντίσταση στην είσοδο του διαλύτη στη μάζα του ελαστομερούς. Από τα αποτελέσματα της διόγκωσης προσδιορίστηκε και διαπιστώθηκε μείωση του μοριακού βάρους των αλυσίδων μεταξύ των σταυροδεσμών (M_c), φαινόμενο το οποίο συνδέθηκε με τη συμμετοχή των CNTs στη διαμόρφωση σταυροδεσμών μέσω των αλληλεπιδράσεών τους με τις πολυμερικές αλυσίδες του EPDM.

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία έδωσε χρήσιμα στοιχεία σχετικά με την ηλεκτρική επιδεκτικότητα και την αγωγιμότητα των συστημάτων. Παρατηρήθηκε ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνουν την ηλεκτρική επιδεκτικότητα στις χαμηλές συχνότητες, συγκεκριμένα για τα σύνθετα με συγκεντρώσεις άνω των 3 phr. Η αγωγιμότητα εμφάνισε όριο διαφυγής ανάμεσα στα 2 και 3 phr MWCNTs, όπου το σύστημα εμφάνισε αγωγή συμπεριφορά λόγω της αυξημένης σύνδεσης του δικτύου νανοσωλήνων άνθρακα στην ελαστομερική μήτρα. Οι υψηλές τιμές αγωγιμότητας επιβεβαιώθηκαν μέσω μετρήσεων με τεχνική μέτρησης του resistivity (μέτρο αντίστασης), με χρήση του οργάνου Loresta GX MCP-T700, το οποίο διαθέτει καθετήρα 4 ακίδων.

Τέλος, προτείνεται η χρήση τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα με θειούχες ομάδες, ώστε να μελετηθεί η επίδρασή τους στο βουλκανισμό του ελαστομερούς αλλά και η δοκιμή διαφορετικών υπεροξειδίων και συνεργηστικών προσθέτων. Διαφορετικές μέθοδοι ανάμιξης μπορούν να οδηγήσουν σε καλύτερη διασπορά των εγκλεισμάτων. Επίσης αντικείμενο μελέτης θα μπορούσε να αποτελέσει η ενσωμάτωση διαφορετικών τύπων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα όπως το γραφένιο, το οξειδίο του γραφενίου αλλά και υβριδικές εκδοχές οι οποίες περιέχουν περισσότερους από έναν τύπους γραφιτικού υλικού. Ζητούμενο αποτελεί η περαιτέρω βελτίωση της θερμικής σταθερότητας του EPDM και η αντοχή του σε θερμομηχανική κόπωση για εφαρμογές σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως στην αεροδιαστημική.

Βιβλιογραφικές Πηγές

1. Kruželák, J., R. Sýkora, and I. Hudec, *VULCANIZATION OF RUBBER COMPOUNDS WITH PEROXIDE CURING SYSTEMS*. Rubber Chemistry and Technology, 2017. **90**(1): p. 60-88.
2. *Rubber chemistry – Stages of vulcanization*. 2007: MATADOR RUBBER S.R.O.
3. Καραγιαννίδης Π. Γιώργος, Σ.Δ.Ε., Αχιλιάς Δ. Δημήτρης, Μπικιάρης Ν. Δημήτρης, *Τεχνολογία Πολυμερών*. 2009: Εκδόσεις ΖΗΤΗ.
4. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, H.F. Mark, Editor. 2004, Wiley-Interscience. p. 178.
5. Ciesielski, A. and R.T. Limited, *An Introduction to Rubber Technology*. 1999: Rapra Technology Limited.
6. Kruželák, J., R. Sýkora, and I. Hudec, *Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds — overview*. Chemical Papers, 2016. **70**(12): p. 1533-1555.
7. Saleesung, T., D. Reichert, K. Saalwächter, and C. Sirisinha, *Correlation of crosslink densities using solid state NMR and conventional techniques in peroxide-crosslinked EPDM rubber*. Polymer, 2015. **56**: p. 309-317.
8. Hosseini, S.M. and M. Razzaghi-Kashani, *On the role of nano-silica in the kinetics of peroxide vulcanization of ethylene propylene diene rubber*. Polymer, 2017. **133**: p. 8-19.
9. Duin, M., *Chemistry of EPDM cross-linking*. KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2002. **55**: p. 150-154+156.
10. Henning, S.K. and R. Costin, *Fundamentals of curing elastomers with peroxides and coagents*. Rubber World, 2006. **233**: p. 28-35.
11. Rajan, R., S. Varghese, and K. George, *Role of coagents in peroxide vulcanization of natural rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 2013. **86**: p. 488-502.
12. Duin, M., R. Orza, R. Peters, and V. Checkik, *Mechanism of Peroxide Crosslinking of EPDM Rubber*. KGK rubberpoint, 2009. **62**: p. 458.
13. Murgić, Z.H., J. Jelenčić, and L. Murgić, *The mechanism of triallylcyanoate as a coagent in EPDM peroxide vulcanization*. Polymer Engineering & Science, 1998. **38**(4): p. 689-692.
14. Baughman, R.H., A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer, *Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications*. Science, 2002. **297**(5582): p. 787.
15. Coleman, J.N., U. Khan, W.J. Blau, and Y.K. Gun'ko, *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Carbon, 2006. **44**(9): p. 1624-1652.
16. Priyadarsini, S., S. Mohanty, S. Mukherjee, S. Basu, and M. Mishra, *Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application*. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2018. **8**.
17. Chen, J.-H., C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M.S. Fuhrer, *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂*. Nature Nanotechnology, 2008. **3**(4): p. 206-209.
18. Pendolino, F. and N. Armata, *Graphene Oxide in Environmental Remediation Process*. 2017.
19. Suk, J.W., R.D. Piner, J. An, and R.S. Ruoff, *Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide*. ACS Nano, 2010. **4**(11): p. 6557-6564.
20. Tasis, D., N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, *Chemistry of Carbon Nanotubes*. Chemical Reviews, 2006. **106**(3): p. 1105-1136.
21. Moniruzzaman, M. and K.I. Winey, *Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes*. Macromolecules, 2006. **39**(16): p. 5194-5205.
22. Hu, J., T.W. Odom, and C.M. Lieber, *Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes*. Accounts of Chemical Research, 1999. **32**(5): p. 435-445.
23. Yu, M.-F., *Fundamental Mechanical Properties of Carbon Nanotubes: Current Understanding and the Related Experimental Studies*. Journal of Engineering Materials and Technology, 2004. **126**(3): p. 271-278.

24. Papageorgiou, D.G., Z. Li, M. Liu, I.A. Kinloch, and R.J. Young, *Mechanisms of mechanical reinforcement by graphene and carbon nanotubes in polymer nanocomposites*. *Nanoscale*, 2020. **12**(4): p. 2228-2267.
25. Panda, S. and B. Acharya, *PDMS/MWCNT Nanocomposites as Advanced Electronic Materials: Mechanical, Electrical and Thermal Studies*. *Integrated Ferroelectrics*, 2019. **202**(1): p. 171-184.
26. De Volder, M.F.L., S.H. Tawfick, R.H. Baughman, and A.J. Hart, *Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications*. *Science*, 2013. **339**(6119): p. 535.
27. Choi, G.R., H.K. Park, H. Huh, Y.J. Kim, H. Ham, H.W. Kim, K.T. Lim, S.Y. Kim, and I. Kang, *Strain Sensing Characteristics of Rubbery Carbon Nanotube Composite for Flexible Sensors*. *J Nanosci Nanotechnol*, 2016. **16**(2): p. 1607-11.
28. Kim, J.-H., Y.-J. Kim, W. Baek, K. Lim, and I. Kang, *Flexible Strain Sensor Based on Carbon Nanotube Rubber Composites*. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2010. **7646**.
29. Ma, L.-F., R.-Y. Bao, R. Dou, S.-D. Zheng, Z.-Y. Liu, R. Zhang, M.-B. Yang, and W. Yang, *Conductive Thermoplastic Vulcanizates (TPVs) based on polypropylene (PP)/ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) blend: From strain sensor to highly stretchable conductor*. *Composites Science and Technology*, 2016. **128**.
30. Bizhani, H., A. Katbab, E. Lopez-Hernandez, J.M. Miranda, and R. Verdejo, *Highly Deformable Porous Electromagnetic Wave Absorber Based on Ethylene-Propylene-Diene Monomer/Multiwall Carbon Nanotube Nanocomposites*. *Polymers*, 2020. **12**: p. 858.
31. Guo, M., J. Li, K. Xi, Y. Liu, and J. Ji, *Effect of multi-walled carbon nanotubes on thermal stability and ablation properties of EPDM insulation materials for solid rocket motors*. *Acta Astronautica*, 2019. **159**: p. 508-516.
32. Bahadar, A. and M. Zwawi, *Development of SWCNT-reinforced EPDM/SBR matrices for shock absorbing applications*. *Materials Research Express*, 2020. **7**.
33. Genesca, M., R. Mujal-Rosas, J. Garcia Amoros, M. Mudarra, X. Ramis, and X. Colom, *Study Analysis of Thermal, Dielectric, and Functional Characteristics of an Ethylene Polyethylene Diene Monomer Blended with End-of-Life Tire Microparticles Amounts*. *Polymers*, 2021. **13**: p. 509.
34. Rallini, M., I. Puri, L. Torre, and M. Natali, *Thermal and ablation properties of EPDM based heat shielding materials modified with density reducer fillers*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018. **112**: p. 71-80.
35. Goudarzi, L., H. Izadi-Vasafi, and N. Nikfar, *Investigation of the Morphological and Mechanical Properties of Polyethylene Terephthalate (PET)/Ethylene Propylene Diene Rubber (EPDM) Blends in the Presence of Multi-Walled Carbon Nanotubes*. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2018. **57**: p. 1-18.
36. Wang, Z., J. Liu, S. Wu, W. Wang, and L. Zhang, *Novel percolation phenomena and mechanism of strengthening elastomers by nanofillers*. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2010. **12**: p. 3014-30.
37. Jha, N., G. Sarkhel, and S.P. Mahapatra, *Morphology, barrier and electrical properties of oil-extended EPDM/nanographite nanocomposites*. *Materials Today: Proceedings*, 2020. **45**.
38. Μιμηγιάννη, Π., *Θερμικές και Ηλεκτρικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Ημιφθοριωμένου Μεθακρυλικού Μεθυλεστέρα και Νανοσωλήνων Άνθρακα*, in *ΣΕΜΦΕ*. 2012, ΕΜΠ.
39. Λογκάκης, Ε., *Σύνθεση νανο-πολυμερικών υλικών και οι ηλεκτρικές και θερμομηχανικές τους ιδιότητες*, in *ΣΕΜΦΕ*. 2009, ΕΜΠ.

Δημοσιεύματα που προέκυψαν από την παρούσα διπλωματική εργασία

Από την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχουν γίνει αποδεκτά για παρουσίαση μία προφορική παρουσίαση και μια αναρτημένη ανακοίνωση (poster) σε Διεθνές συνέδριο:

1. P. Ketikis, I. Ketikis, P. Klonos, A. Kyritsis, P. A. Tarantili, “The effect of CNTs on the crosslinking process and properties of peroxide vulcanized EPDM”, 18th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN21), 6-9 July 2021, Thessaloniki, Greece.
2. P. Ketikis, I. Ketikis, P. A. Tarantili, “In situ monitoring by DSC and modelling of EPDM vulcanization: the effect of peroxide and co-agent content”, 18th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN21), 6-9 July 2021, Thessaloniki, Greece.