



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ & ΣΥΝΘΕΤΩΝ, ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ,
ΝΑΝΟΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

«Ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών με ιδιότητες αυτό-διάγνωσης και αυτό-ίασης για χρήση σε τεχνολογίες προσθετικής κατασκευής»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Νίκη Λούρα

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Κ. Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ & ΣΥΝΘΕΤΩΝ, ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ,
ΝΑΝΟΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

«Ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών με ιδιότητες αυτό-διάγνωσης και αυτό-ίασης για χρήση σε τεχνολογίες προσθετικής κατασκευής»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Νίκη Λούρα

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. Ζουμπουλάκης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. Μαγουλάς, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2021

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο "Εργαστήριο Προηγμένων, Συνθέτων, Νανο-υλικών και Νανοτεχνολογίας (R-NanoLab)", στην σχολή Χημικών Μηχανικών και στο Τεχνολογικό και Πολιτιστικό Πάρκο Λαυρίου του ΕΜΠ.

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, καθώς επίσης για την πολύτιμη βοήθεια και στήριξη του καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας.

Επιπλέον, καταλυτικό ρόλο στην εκπόνηση της εργασίας μου έλαβε η Διδάκτορας κα. Αικατερίνη-Φλώρα Τρομπέτα, που με μεγάλη ευχαρίστηση με καθοδήγησε, στήριξε και ενέπνευσε μέχρι τέλους. Παράλληλα, θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα κο. Γεώργιο Κωνσταντόπουλο που με την εφευρετικότητα και την προθυμία του με βοηθούσε και με συμβούλευε έως και την ολοκλήρωση της εργασίας μου.

Ακόμη, ευχαριστίες οφείλω στους Υποψήφιους Διδάκτορες κο. Διονύσιο Σεμιτέκολο και κα. Στεφανία Τέρμινε για τον χρόνο που μου αφιέρωσαν κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας αντίστοιχα. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον Διδάκτορα κο. Παναγιώτη Κλώνο από το εργαστήριο του καθηγητή κο. Απόστολου Κυρίτση για τις μετρήσεις DRS που εκτέλεσε.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλα τα μέλη της ομάδας R-NanoLab, για όλη την βοήθεια και γνώση που μου μετέφεραν κατά την παραμονή μου στο εργαστήριο, καθώς επίσης και για το τόσο οικείο και ευχάριστο κλίμα εργαστηρίου που έχουν δημιουργήσει.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια, τους φίλους και τους συμφοιτητές μου για όλη τους την στήριξη και δύναμη που μου προσέφεραν αυτό το διάστημα. Ιδιαίτερα, όμως, ευχαριστώ τον αδερφό μου, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε να αξιοποιήσω τον αυτοσχέδιο 3D εκτυπωτή του για τα πειράματα της εργασίας μου καθώς επίσης και για όλο τον χρόνο που μου αφιέρωσε στην εκμάθηση της 3D τεχνολογίας.

*Η παρούσα διπλωματική χρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Ερευνητικό Πρόγραμμα του Ορίζοντα 2020, «Repair3D: Recycling and Repurposing of Plastic Waste for Advanced 3D Printing Applications» με αριθμό συμβολαίου **No. 814588**.*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η σύνθεση νανοϋλικών άνθρακα και η ενσωμάτωση τους σε πολυμερικές μήτρες για την παραγωγή νημάτων σταθερής διατομής με τελική εφαρμογή τη χρήση τους σε τριδιάστατη (3D) εκτύπωση. Στόχος της προκείμενης έρευνας αποτελεί η μελέτη της επίδρασης των νανοϋλικών άνθρακα στη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοςύνθετων νημάτων και η αξιολόγηση της ικανότητας αυτό-ίασης και αυτό-διάγνωσης.

Η σύνθεση των νανοϋλικών εστιάστηκε στην παραγωγή ικανών ποσοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) και παραγώγων γραφενίου, μέσα ενίσχυσης που είναι γνωστά για τις αξιοσημείωτες ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες τους. Ειδικότερα, παράχθηκαν δύο είδη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών (υψηλής καθαρότητας και χαμηλότερης ποιότητας), καθώς επίσης και γραφένιο από χημική και ηλεκτροχημική διεργασία, που μετέπειτα χαρακτηρίστηκαν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Φασματοσκοπία Διασποράς Ακτίνων Χ (EDX), Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD) και Φασματοσκοπία Raman (RAMAN). Έμφαση δόθηκε στην ανακλιμάκωση της παραγωγής των υλικών, για τη χρήση τους σε διεργασία εκβολής, ως μέθοδο ανάμειξης και παραγωγής νημάτων, η οποία αποτελεί διεργασία ημι-βιομηχανικής κλίμακας.

Ως πολυμερικές μήτρες επιλέχθηκαν η θερμοπλαστική πολυουρεθάνη (TPU) και το πολυαμίδιο 12 (PA12). Προκειμένου να αξιολογηθούν και να συγκριθούν οι ιδιότητες των νανοςύνθετων πολυμερικών μιγμάτων που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκε σύγκριση με εμπορικά πολυμερικά νανοςύνθετα. Επιπλέον, εξετάστηκαν τόσο πρωτογενείς πολυμερικές μήτρες όσο και ανακυκλωμένες. Αντίστοιχα, για λόγους σύγκρισης και αποτίμησης των ιδιοτήτων των νανοςύνθετων που παράχθηκαν, εξετάστηκαν διαθέσιμα εμπορικά νανοςύνθετα υλικά ενισχυμένα με CNTs και νανοςύνθετα που παρασκευάστηκαν με εμπορικά CNTs. Για όλα τα παραπάνω νανοςύνθετα προετοιμάστηκαν δείγματα σε περιεκτικότητες του προσθέτου 1 – 5 – 10 – 15% κ.β. που προέκυψαν από αραίωση ενός κύριου μίγματος με περιεκτικότητα 20% κ.β. για το κάθε πρόσθετο.

Στόχος της διεργασίας της εκβολής ήταν η παραγωγή νημάτων σταθερής διαμέτρου ($1,75 \pm 0,10$ mm), δηλαδή υλικού ικανού να αποτελέσει πρώτη ύλη κατασκευής ελεύθερης μορφής νημάτων (Fused deposition modeling - FDM). Χρησιμοποιήθηκε αυτοσχέδιος εκτυπωτής τριδιάστατης εκτύπωσης, τύπου PRUSA για την κατασκευή ζεύγους κυκλικών δοκιμών διαμέτρου 25mm και πάχους 5mm. Στην συνέχεια, τα εκτυπωμένα δοκίμια μελετήθηκαν ως προς τη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα τους. Τα νανοςύνθετα (TPU και PA12) με 10% και 15% κ.β. περιεκτικότητας CNTs (εμπορικών και εργαστηριακών) εμφάνισαν διπλάσια τιμή θερμικής αγωγιμότητας από τα δείγματα αναφοράς (χωρίς την προσθήκη νανοδομών άνθρακα). Αντιθέτως, τα νανοςύνθετα με ενισχυτικά παραγώγων γραφενίου εμφάνισαν μικρές μόνο βελτιώσεις στη θερμική αγωγιμότητα.

Για την αποτίμηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, συμπληρωματικά με την μέθοδο two-wire πραγματοποιήθηκε και ανάλυση μέσω Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS), για να εξαχθούν πιο αντιπροσωπευτικά συμπεράσματα. Ειδικότερα, τα εκτυπωμένα δοκίμια της υψηλότερης περιεκτικότητας (15% κ.β) προετοιμάστηκαν κατάλληλα και αναλύθηκαν με DRS. Παράλληλα, για την εξέταση της επίδρασης του τρόπου κατασκευής μέσω 3D εκτύπωσης στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, παρασκευάστηκαν κυκλικά

δοκίμια μέσω έγχυσης σε καλούπι που αναλύθηκαν επίσης με DRS. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων DRS προέκυψε ότι τη μεγαλύτερη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας εμφάνισε το νανοσύνθετο PA12 με 15% κ.β. CNTs. Καθώς τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν μέσω έγχυσης σε καλούπι δεν εμφάνισαν υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας από τα αντίστοιχα 3D εκτυπωμένα, αποδεικνύεται ότι η τιμή της μετρούμενης ηλεκτρικής αγωγιμότητας αποτελεί χαρακτηριστικό του νανοσύνθετου υλικού.

Καθώς η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσύνθετων υλικών δεν ήταν επαρκής για να πραγματοποιηθούν ηλεκτρομηχανικές μετρήσεις, η παρούσα έρευνα δεν επεκτάθηκε στην εξέταση της ικανότητας αυτό-διάγνωσης, αλλά επικεντρώθηκε στην ικανότητα αυτό-ίασης των νανοσύνθετων υλικών σε μορφή ίνας. Η συγκεκριμένη ικανότητα εντοπίστηκε στις εμπορικές ίνες με βάση TPU και PA12 με 10% κ.β. CNTs. Με την πειραματική μέθοδο που εφαρμόστηκε και μέσω ανάλυσης SEM, φανερώθηκε η δυνατότητα του υλικού να επουλώσει εσωτερικές μικρορωγμές πάχους έως 20μm υπό την επιβολή διαφοράς δυναμικού.

Η συνολική μελέτη κρίνεται ενδιαφέρουσα για περαιτέρω διερεύνηση, δίνοντας έμφαση στην επίδραση κάθε πειραματικού σταδίου της συνολικής διεργασίας, ώστε να είναι επιτυχής η ανάπτυξη ικανότητας αυτό-ίασης και αυτό-διάγνωσης, με τελικό στόχο την παραγωγή πολυλειτουργικών κατασκευών.

Λέξεις-κλειδιά:

Νανοσύνθετα, νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο, πολυμερή, εκβολή, τριδιάστατη εκτύπωση, αυτό-διάγνωση, αυτό-ίαση.

ABSTRACT

In this thesis, the synthesis of carbon nanomaterials and their incorporation into polymer matrices for the production of filaments of fixed cross-section with final application in three-dimensional (3D) printing was studied. The scope of the present research is to investigate the effect of carbon nanomaterials on the thermal and electrical conductivity of nanocomposite filaments and to evaluate the self-healing and self-sensing capability.

The synthesis of nanomaterials focused on the production of sufficient amounts of carbon nanotubes (CNTs) and graphene derivatives, additives known for their remarkable electrical and thermal properties. In particular, two types of carbon nanotubes were produced via chemical vapor deposition (high and low purity), as well as graphene by chemical and electrochemical processes, which were subsequently characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Scattering Spectroscopy (EDX), X-ray Diffraction (XRD) and Raman Spectroscopy (RAMAN). Emphasis was placed on up-scaling the production of the materials in order to use them in melt-extrusion process as a method of mixing and filament production, which is a semi-industrial scale process.

Thermoplastic polyurethane (TPU) and polyamide 12 (PA12) were selected as polymeric matrices. To evaluate and compare the properties of the prepared polymer nanocomposite mixtures, a comparison with commercial polymer nanocomposites was performed. In addition, primary polymer matrices as well as recycled were examined. Respectively, for the purposes of comparing and evaluating the properties of the produced nanocomposites, available commercial nanocomposites reinforced with CNTs and nanocomposites prepared with commercial CNTs were examined. For all of the above nanocomposites, samples were prepared at additive contents of 1 - 5 - 10 - 15% w/w, obtained by diluting a main mixture at 20% w/w for each additive.

The aim of the melt-extrusion process was to produce filaments of a constant diameter ($1,75 \pm 0,10$ mm), material capable of being a raw material for free-form Fused Deposition Modeling (FDM). A PRUSA type home-made 3D printer was used to fabricate a pair of circular specimens of 25 mm diameter and 5 mm thickness. The printed specimens were then studied for their thermal and electrical conductivity. The nanocomposites (TPU and PA12) with 10% and 15% wt. content of CNTs (commercial and laboratory) showed twice the thermal conductivity value of the reference samples (without the addition of carbon nanostructures). In contrast, nanocomposites with graphene fillers showed slight improvements in thermal conductivity.

To evaluate the electrical conductivity, in addition to the two-wire method, the analysis of Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) was performed to draw more representative conclusions. In particular, the printed specimens of the highest content (15% w/w) were properly prepared and analyzed by DRS. Parallely, to examine the effect of the 3D printing fabrication method on electrical conductivity, circular specimens were prepared by injection moulding and also analyzed by DRS. The results of the DRS measurements showed that the highest electrical conductivity value was exhibited by the PA12 nanocomposite with 15% w/w CNTs. As the samples prepared by injection moulding did not show higher conductivity values than their 3D printed counterparts, it is indicated that the measured electrical conductivity value is a characteristic of the nanocomposite material.

As the electrical conductivity of the nanocomposites was not sufficient to perform electromechanical measurements, this research did not extend to examining the self-sensing ability, but focused on the self-healing ability of the nanocomposites in fiber form. This particular ability was identified in commercial TPU-based and PA12-based fibers with 10% w/w CNTs. By the experimental method applied and through SEM analysis, was revealed the ability of the material to be able to heal internal microcracks up to 20 μm thick under the application of potential difference.

The overall study is considered interesting for further investigation, with more emphasis on the effect of each experimental stage of the overall process to successfully develop self-healing and self-sensing capability, with the ultimate goal of producing multifunctional structures.

Keywords:

Nanocomposites, carbon nanotubes, graphene, polymers, extrusion, 3D printing, self-sensing, self-healing.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	17
1. Νανοσωλήνες Άνθρακα (Carbon Nanotubes - CNTs).....	18
1.1. Δομή και κατηγοριοποίηση νανοσωλήνων άνθρακα	18
1.2. Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα	19
1.3. Σύνθεση Νανοσωλήνων Άνθρακα.....	21
1.3.1. Ηλεκτρική εκκένωση παρουσία γραφίτη (Arc Discharge).....	21
1.3.2. Εξάχνωση γραφίτη μέσω παλμικού λέιζερ (Laser Ablation ή Pulsed Laser Vaporization – PLV)	22
1.3.3. Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD)	22
1.3.4. Μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (HiPCO).....	23
1.4. Εφαρμογές Νανοσωλήνων Άνθρακα	24
2. Γραφένιο.....	24
2.1. Δομή Γραφενίου	25
2.2. Ιδιότητες γραφενίου	26
2.3. Είδη γραφενίου	27
2.4. Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου	28
2.4.1. Διάνοιξη των CNTs.....	29
2.4.2. Ηλεκτροχημική Αποφλοίωση	31
2.4.3. Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου (GO)	32
2.4.4. Σύνθεση ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO) ή Αναγωγή GO	33
2.5. Εφαρμογές Γραφενίου	34
3. Εκβολή.....	35
3.1. Μέρη ενός εκβολέα.....	35
3.1.1. Σύστημα Μετάδοσης Κίνησης.....	36
3.1.2. Χοάνη Τροφοδοσίας.....	36
3.1.3. Κοχλίες.....	36
3.1.4. Κύλινδρος	38
3.1.5. Μήτρα Εκβολής	38
3.2. Τύποι Εκβολέα.....	38
3.2.1. Μονοκόχλιος Εκβολέας.....	38
3.2.2. Δικόχλιος Εκβολέας.....	39
3.3. Χρήση εκβολέα για παραγωγή νήματος 3D εκτύπωσης.....	40
4. Τριδιάστατη Εκτύπωση (3D Printing).....	41
4.1. Στάδια 3D Εκτύπωσης	41

4.2.	Μέθοδοι 3D Εκτύπωσης.....	42
4.2.1.	Εξώθηση υλικών (Material Extrusion).....	43
4.2.1.1.	Μοντελοποίηση Συντηγμένης Εναπόθεσης (Fused Deposition Modeling - FDM)	43
4.3.	Υλικά 3D Εκτύπωσης	44
4.3.1.	Πολυμερικά Υλικά	45
4.3.1.1.	Νανοσύνθετα Πολυμερικά Υλικά.....	45
4.3.1.2.	Πολυμερική μήτρα νανοσύνθετων νημάτων 3D Εκτύπωσης	46
5.	Ιδιότητες αυτό-διάγνωσης (Self-sensing) και αυτό-ίασης (Self-healing).....	48
5.1.	Αυτό-διάγνωση (Self-sensing)	48
5.1.1.	Μηχανισμός της αυτό-διάγνωσης (self-sensing)	49
5.2.	Αυτό-ίαση (Self-healing).....	50
5.2.1.	Φαινόμενο Joule.....	51
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	53
6.	Σύνθεση Υλικών.....	54
6.1.	Σύνθεση Νανοσωλήνων Άνθρακα (CNTs) – Πειραματική διάταξη/διαδικασία	54
6.2.	Σύνθεση CNTs-byproduct - Πειραματική διαδικασία	56
6.3.	Σύνθεση Γραφενίου.....	56
6.3.1.	Ηλεκτροχημική Αποφλοίωση του Γραφίτη	56
6.3.1.1.	Πειραματική διαδικασία/διάταξη της διεργασίας EC.....	56
6.3.1.2.	Πειραματική διαδικασία/διάταξη της αναγωγής του προϊόντος της ηλεκτροχημικής διεργασίας (EC)	58
6.3.2.	Διάνοιξη της αλυσίδας των νανοσωλήνων άνθρακα (Unzipping of CNTs).....	59
6.3.2.1.	Πειραματική διαδικασία/διάταξη πειράματος Διάνοιξης της αλυσίδας των CNTs	59
6.3.3.	Χημική μέθοδος Hummers για παραγωγή οξειδίου του γραφενίου (GO)	61
6.3.3.1.	Πειραματική διαδικασία/διάταξη μεθόδου Hummers.....	61
6.3.3.2.	Πειραματική διαδικασία/διάταξη της αναγωγής του παραγόμενου προϊόντος από την μέθοδο Hummers	62
6.3.3.3.	Πειραματική διαδικασία/διάταξη μεθόδου Hummers – Μεταφορά της διεργασίας σε μεγαλύτερη κλίμακα	62
6.3.3.4.	Πειραματική διαδικασία της αναγωγής του παραγόμενου προϊόντος από την μέθοδο Hummers σε ευρεία κλίμακα.....	64
7.	Αποτίμηση της ποιότητας των υλικών	64
7.1.	Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs)	65
7.1.1.	SEM.....	65
7.1.2.	XRD	66

7.1.3.	RAMAN	66
7.2.	Παραπροϊόντα CNTs (CNTs-byproduct)	67
7.2.1.	SEM & EDX.....	67
7.2.2.	XRD	68
7.2.3.	RAMAN	68
7.3.	Γραφένιο.....	69
7.3.1.	Αποφλοιωμένο γραφένιο (Exfoliated Graphene - EG) και ανηγμένο αποφλοιωμένο γραφένιο (reduced Exfoliated Graphene – rEG)	69
7.3.1.1.	SEM & EDX.....	69
7.3.1.2.	XRD	70
7.3.1.3.	RAMAN	71
7.3.2.	Προϊόν από την διεργασία Διάνοιξης της αλυσίδας των CNTs.....	72
7.3.2.1.	SEM & EDX.....	72
7.3.3.	Οξείδιο του γραφενίου (GO) και ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO) από Hummers μέθοδο μικρής και μεγάλης κλίμακας.....	74
7.3.3.1.	SEM & EDX.....	74
7.3.3.2.	XRD	78
7.3.3.3.	RAMAN	81
8.	Ινοποίηση τήγματος	84
8.1.	Πρώτες ύλες εκβολής.....	84
8.2.	Πειραματική διαδικασία προετοιμασίας του κύριου μίγματος (Masterbatch) και των επιμέρους περιεκτικότητων	85
8.3.	Πειραματικές συνθήκες εκβολής – Πειραματική διάταξη εκβολέα	86
8.4.	Αποτελέσματα της εκβολής	87
9.	Τριδιάστατη εκτύπωση (3D Printing) των νημάτων.....	88
9.1.	Πειραματική διάταξη/διαδικασία τριδιάστατης εκτύπωσης (3D Printing).....	88
9.2.	Παράμετροι και συνθήκες 3D εκτύπωσης	89
9.2.1.	Παράμετροι και συνθήκες 3D εκτύπωσης νημάτων TPU	89
9.2.2.	Παράμετροι και συνθήκες 3D εκτύπωσης νημάτων PA12	89
9.3.	Συζήτηση αποτελεσμάτων 3D εκτύπωσης.....	90
10.	Μελέτη ιδιοτήτων των υλικών	93
10.1.	Θερμική αγωγιμότητα συνθέτων υλικών.....	93
10.1.1.	Πειραματική διάταξη μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας	93
10.1.2.	Αποτελέσματα μετρήσεων θερμικής αγωγιμότητας	94
10.2.	Ηλεκτρική αγωγιμότητα συνθέτων υλικών.....	96
10.2.1.	Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας με μέθοδο two-wire και αποτελέσματα	

10.2.2.	Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας με Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy - DRS)	96
10.2.3.	Αποτελέσματα μετρήσεων DRS.....	98
10.3.	Αυτό-ίαση (Self-healing).....	101
10.3.1.	Πειραματική διάταξη εξέτασης ιδιότητας αυτό-ίασης.....	101
10.3.2.	Αποτελέσματα μετρήσεων της ιδιότητας αυτό-ίασης.....	102
11.	Συμπεράσματα και Μελλοντικές Προτάσεις	109
11.1.	Συμπεράσματα για την σύνθεση υλικών και τον χαρακτηρισμό τους με SEM, EDX, XRD και RAMAN	111
11.2.	Συμπεράσματα για την εκβολή των σύνθετων υλικών.....	112
11.3.	Συμπεράσματα για την 3D εκτύπωση των σύνθετων υλικών	113
11.4.	Συμπεράσματα για τις ιδιότητες των σύνθετων υλικών.....	114
11.5.	Μελλοντικές Προτάσεις	115
12.	Βιβλιογραφία.....	116
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	123

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Ιδιότητες των διαφορετικών τύπων νανοσωλήνων άνθρακα.....	20
Πίνακας 2: Ιδιότητες γραφενίου.	26
Πίνακας 3: Είδη Γραφενίου με βάση τον αριθμό στρωμάτων άνθρακα.	27
Πίνακας 4: Τεχνικές σύνθεσης δομών του γραφενίου.	28
Πίνακας 5: Τα σύνθετα δείγματα που θα εξεταστούν, οι μέθοδοι παραγωγής του MB τους και οι περιεκτικότητες που θα προετοιμαστούν.	86
Πίνακας 6: Συνθήκες εκβολής των συνθέτων υλικών που εξετάζονται.	87
Πίνακας 7: Παράμετροι μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας για τα υλικά TPU και PA12.....	93
Πίνακας 8: Αποτελέσματα μετρήσεων θερμικής αγωγιμότητας των εκτυπωμένων δοκιμών TPU.	94
Πίνακας 9: Αποτελέσματα μετρήσεων θερμικής αγωγιμότητας των εκτυπωμένων δοκιμών PA12.....	94
Πίνακας 10: Πειραματικές συνθήκες της παραγωγής δοκιμών rTPU και rPA12 μέσω έγχυσης.....	98
Πίνακας 11: Αποτελέσματα μετρήσεων από την τεχνική DRS.....	98
Πίνακας 12: Πειραματικές συνθήκες και αποτελέσματα της εξέτασης της ιδιότητας self-healing στο εμπορικό νήμα 10% CNTs-PA12.	102
Πίνακας 13: Πειραματικές συνθήκες και αποτελέσματα της εξέτασης της ιδιότητας self-healing στο εμπορικό νήμα 10% CNTs-TPU.	106
Πίνακας 14: Αναπαράσταση όλων των 3D εκτυπωμένων δοκιμών που κατασκευάστηκαν.	123
Πίνακας 15: Διερεύνηση για διάφορες πολυμερικές μήτρες, νανοδομές άνθρακα που μπορούν να ενσωματωθούν με ανάλυση του είδους χημικής τροποποίησης και της συγκέντρωσης τους κατά βάρος για επίτευξη ιδιότητας ηλεκτρικής, θερμικής αγωγιμότητας, self-healing ή self-sensing.	124

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Απεικόνιση του γραφενίου (α) να διαμορφώνεται σε μονού τοιχώματος-SWCNT (β), διπλού τοιχώματος-DWCNT (γ) και πολλαπλού τοιχώματος-MWCNT (δ) νανοσωλήνα άνθρακα [3].	18
Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση (αριστερά) του τρόπου διαμόρφωσης των νανοσωλήνων και (δεξιά) οι διάφορες μορφές νανοσωλήνων [4].	19
Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου ηλεκτρικής εκκένωσης παρουσία γραφίτη [12].	21
Εικόνα 4: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου εξάχνωσης γραφίτη μέσω παλμικού λέιζερ [15].	22
Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου χημικής εναπόθεσης αέριων υδρογονανθράκων (CVD) [18].	23
Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου μετατροπής του CO υπό υψηλή πίεση [10]. ..	23
Εικόνα 7: (α) Δομή γραφενίου, (β) Στοιβάξη στρωμάτων γραφενίου, (γ) κατανομή δεσμών σ και π στη δομή γραφενίου και δ) zigzag και armchair δομή γραφενίου [29].	25
Εικόνα 8: Διαδρομές Top-down & Bottom-Up για παραγωγή γραφενίου [41].	29
Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση της διαμήκης διάνοιξης CNTs σε νανο-κορδέλες γραφενίου [44].	30

Εικόνα 10: Προτεινόμενος χημικός μηχανισμός αποσυμπίεσης ναοσωλήνων με χρήση υπερμαγγανικού καλίου και θειικού οξέος [46].	30
Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτροχημικής αποφλοιώσης του γραφίτη: από αριστερά απεικονίζεται η πειραματική διάταξη, και στην συνέχεια δίνεται η σχηματική αναπαράσταση των δομών γραφενίου που αναπτύσσονται κατά την διεργασία [48].	31
Εικόνα 12: Σύνθεση και αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου με πρόδρομη ένωση γραφίτη [61].	34
Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση των βασικών τμημάτων ενός εκβολέα [66].	36
Εικόνα 14: Διαγραμματική αναπαράσταση τμημάτων κοχλία σε έναν μονοκόχλιο εκβολέα.	37
Εικόνα 15: Είδη δικόχλιων εκβολέων που απεικονίζονται : (α) ετερόστροφοι επαπτόμενοι, (β) ομόστροφοι επαπτόμενοι, (γ) ετερόστροφοι συμπλεκόμενοι, και (δ) ομόστροφοι συμπλεκόμενοι.	39
Εικόνα 16: Διαγραμματική απεικόνιση της διασποράς του πολυμερούς και του πρόσθετου κατά τις φάσεις της εκβολής.	40
Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση παραγωγής νήματος μέσω εκβολέα για τριδιάστατη εκτύπωση.	41
Εικόνα 18: Γενική διαδικασία τριδιάστατης εκτύπωσης [73].	42
Εικόνα 19: Σύστημα εκτύπωσης μοντελοποίησης συντηγμένης εναπόθεσης (FDM) [76].	44
Εικόνα 20: Χημική Δομή Πολυαμιδίου 12 (PA12).	46
Εικόνα 21: Χημική Δομή Θερμοπλαστικής Πολυουρεθάνης (TPU).	47
Εικόνα 22: Ηλεκτρική αγωγιμότητα σύνθετων υλικών έναντι αναλογίας προσθέτου [96].	50
Εικόνα 23: Πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα της μεθόδου CVD.	54
Εικόνα 24: Ο σωλήνας από χαλαζία με τα υποστρώματα και τον καταλύτη πριν εισαχθεί στον φούρνο.	55
Εικόνα 25: Οι ναοσωλήνες άνθρακα α,β) μετά την αντίδραση μέσα στον σωλήνα από χαλαζία και γ) μετά την συλλογή και την κονιορτοποίηση τους.	55
Εικόνα 26: α) Απεικόνιση πειραματικής διάταξης του ηλεκτροχημικού πειράματος με άνοδο και κάθοδο ηλεκτρόδιο γραφίτη και β) αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής δράσης και στα δύο ηλεκτρόδια.	57
Εικόνα 27: α) Απεικόνιση πειραματικής διάταξης του ηλεκτροχημικού πειράματος με άνοδο γραφίτη και κάθοδο ανοξειδωτο χάλυβα και β) αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής δράσης και στα δύο ηλεκτρόδια.	58
Εικόνα 28: α) Αντίδραση αναγωγής του HCl με το αλουμινόχαρτο και τον ηλεκτροχημικά αποφλοιωμένο γραφίτη και β) Εκπλύσεις του τελικού προϊόντος μέσω διήθησης υπό κενό με HCl και απεσταγμένο νερό.	59
Εικόνα 29: α) Αντίδραση πειράματος unzipping διάρκειας 10 ημερών και β) τελικό προϊόν πειράματος έπειτα από την διήθηση υπό κενό και τις εκπλύσεις με νερό.	60
Εικόνα 30: α) Απεικόνιση πειραματικής διάταξης unzipping του Δείγματος Β με την προσθήκη KMnO ₄ , β) στάδιο διήθησης υπό κενό του προϊόντος και με εκπλύσεις με HCl και απεσταγμένο νερό, και γ) το τελικό προϊόν που προκύπτει από την διήθηση υπό κενό πριν την ξήρανση του.	60
Εικόνα 31: α) Αντίδραση χημικής μεθόδου Hummers διάρκειας μίας ημέρας, β) προϊόν αντίδρασης Hummers και γ) χρήση παγόλουτρου για προσθήκη H ₂ O ₂ στο μίγμα που προέκυψε από την αντίδραση Hummers.	61
Εικόνα 32: α) Διήθηση υπό κενό του προϊόντος της χημικής μεθόδου Hummers και εκπλύσεις με HCl, β) το διήθημα που προέκυψε, γ) διήθηση υπό κενό του διηθήματος (β) με	

εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό και δ) το τελικό διήθημα που προέκυψε έπειτα από ξήρανση.	62
Εικόνα 33: α) Μίγμα πριν την αντίδραση παραγωγής οξειδίου του γραφενίου μέσω χημικής μεθόδου Hummers σε μεγαλύτερη κλίμακα, β) μίγμα μετά την αντίδραση Hummers, γ) παγόλουτρο που χρησιμοποιήθηκε για την συνέχεια του πειράματος και δ) μίγμα που προέκυψε μετά την ανάμειξη του μίγματος (β) με το παγόλουτρο (γ).	63
Εικόνα 34: α) Λόγω της μεγάλης ποσότητας, διεξήχθη ταυτόχρονη διήθηση υπό κενό και φυγοκέντρηση του προϊόντος από την χημική μέθοδο Hummers, β) αποτέλεσμα της φυγοκέντρησης και γ) επαναλαμβανόμενη διήθηση υπό κενό του ιζήματος που προέκυψε από την φυγοκέντρηση.	64
Εικόνα 35: Εικόνες (α) και (β) που λήφθηκαν κατά την ανάλυση SEM των νανοσωλήνων άνθρακα που παράχθηκαν μέσω διεργασίας CVD.	65
Εικόνα 36: Φάσμα XRD για τους νανοσωλήνες άνθρακα που παράχθηκαν μέσω της μεθόδου CVD.	66
Εικόνα 37: Φάσμα RAMAN για τους νανοσωλήνες άνθρακα που παράχθηκαν μέσω της μεθόδου CVD.	66
Εικόνα 38: Μικρογραφίες SEM για τα CNTs-byproduct που παράχθηκαν με πρόδρομη ένωση α,β) καμφορά και γ,δ) αιθανόλη.	67
Εικόνα 39: Γράφημα α-γ) EDX για CNTs-byproduct που παράχθηκαν με πρόδρομη ένωση καμφορά.	67
Εικόνα 40: Φάσμα XRD των CNTs-byproduct.	68
Εικόνα 41: Φάσμα RAMAN των CNTs-byproduct.	68
Εικόνα 42: Μικρογραφίες α-στ) SEM και ζ-θ) γράφημα EDX για τα γραφίτικα πλέγματα που παράχθηκαν μέσω του ηλεκτροχημικού πειράματος (EG).	69
Εικόνα 43: Μικρογραφίες α-στ) SEM και ζ-θ) γράφημα EDX για τα χημικά ανηγμένα γραφίτικα πλέγματα (rEG) που παράχθηκαν μέσω του ηλεκτροχημικού πειράματος.	70
Εικόνα 44: Φάσμα XRD των αποφλοιωμένων γραφίτικών πλεγμάτων (EG) και ανηγμένων αυτών (rEG) που παράχθηκαν μέσω του ηλεκτροχημικού πειράματος.	71
Εικόνα 45: Φάσματα RAMAN των αποφλοιωμένων γραφίτικών πλεγμάτων (EG) και ανηγμένων αυτών (rEG) που παράχθηκαν μέσω του ηλεκτροχημικού πειράματος.	72
Εικόνα 46: Μικρογραφίες α-γ) SEM και δ-στ) γράφημα EDX για το Δείγμα Α του unzipping των CNTs.	73
Εικόνα 47: Μικρογραφίες α-γ) SEM και δ-στ) γράφημα EDX για τα παραγόμενα GNRs (Δείγμα Β) του unzipping των CNTs.	74
Εικόνα 48: Μικρογραφίες α-γ) SEM και δ-στ) γράφημα EDX για το GO που παράχθηκε μέσω του πειράματος μικρής κλίμακας της μεθόδου Hummers.	75
Εικόνα 49: Μικρογραφίες α-γ) SEM και δ-στ) γράφημα EDX για το θερμικά ανηγμένο GO (t-rGO) που παράχθηκε μέσω της μεθόδου Hummers.	75
Εικόνα 50: Μικρογραφίες α-στ) SEM και ζ-θ) γράφημα EDX για το χημικά ανηγμένο GO (c-rGO) που παράχθηκε μέσω της μεθόδου Hummers.	76
Εικόνα 51: Μικρογραφίες α-στ) SEM και ζ-θ) γράφημα EDX για το παραγόμενο υλικό (GO) κατά την αντίδραση Hummers σε ευρεία κλίμακα.	77
Εικόνα 52: Μικρογραφίες α-στ) SEM και ζ-θ) γράφημα EDX του παραγόμενου χημικά ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου που παράχθηκε σε μεγάλη κλίμακα.	78
Εικόνα 53: Φάσμα XRD του υλικού που παράχθηκε με μέθοδο Hummers.	79
Εικόνα 54: Φάσματα XRD του θερμικά (μαύρο χρώμα, t-rGO) και χημικά (κόκκινο χρώμα, c-rGO) ανηγμένου οξειδίου γραφενίου που παράχθηκε με την μέθοδο Hummers.	80

Εικόνα 55: Φωτογραφίες XRD του παραγόμενου οξειδίου του γραφενίου (μαύρο χρώμα, GO) από την μέθοδο Hummers μεγάλης κλίμακας και χημικά ανηγμένου GO (κόκκινο χρώμα, rGO).	81
Εικόνα 56: Φάσμα RAMAN του υλικού που παράχθηκε με μέθοδο Hummers.	82
Εικόνα 57: Φάσματα RAMAN του θερμικά (μαύρο χρώμα, t-rGO) και χημικά (κόκκινο χρώμα, c-rGO) ανηγμένου οξειδίου γραφενίου που παράχθηκε με την μέθοδο Hummers.	82
Εικόνα 58: Φωτογραφίες RAMAN του παραγόμενου οξειδίου του γραφενίου (GO – μαύρο χρώμα) από την μέθοδο Hummers ευρείας κλίμακας και του χημικά ανηγμένου GO (rGO – κόκκινο χρώμα).	83
Εικόνα 59: Σχηματική αναπαράσταση όλων των παραχθέντων νανοδομών άνθρακα.	84
Εικόνα 60: Απεικόνιση των μέσων ενίσχυσης που παρασκευαστήκαν στο εργαστήριο, πριν ενσωματωθούν στις πολυμερικές μήτρες, όπου α) CNTs, β) CNTs-byproduct, γ) rGO και δ) rEG.	84
Εικόνα 61: Απεικόνιση των ανακυκλωμένων πολυμερικών μητρών που επιλέχθηκαν, όπου α) rTPU και β) rPA12.....	85
Εικόνα 62: Πειραματική διάταξη συστήματος εκβολής.	86
Εικόνα 63: Ο τριδιάστατος εκτυπωτής που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.....	88
Εικόνα 64: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας της εκβολής και μετέπειτα της 3D εκτύπωσης για υλικά α)PA12 και β)TPU.	92
Εικόνα 65: Απεικόνιση α) πειραματικής διάταξης μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας του οργάνου Hot Disk TPS 500 και β) σε μεγέθυνση τον τρόπο σύνδεσης του αισθητήρα με τα δοκίμια.	93
Εικόνα 66: Διαγραμματική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας ανά συγκέντρωση προσθέτου των εκτυπωμένων δοκιμίων TPU.....	95
Εικόνα 67: Διαγραμματική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας ανά συγκέντρωση προσθέτου των εκτυπωμένων δοκιμίων TPU.....	95
Εικόνα 68: Από αριστερά το εκτυπωμένο δοκίμιο πριν και από δεξιά μετά την λείανση.	97
Εικόνα 69: Συσκευή έγχυσης σε καλούπι (injection moulding) που χρησιμοποιήθηκε.	97
Εικόνα 70: Κυκλικά δοκίμια παραγόμενα μέσω της διεργασίας έγχυσης σε καλούπι α)από rTPU και β)από rPA12.	97
Εικόνα 71: Μεταβολή της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ϵ') συναρτήσει της συχνότητας για τα δείγματα που παράχθηκαν με έγχυση σε καλούπι.....	99
Εικόνα 72: Μεταβολή της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ϵ') συναρτήσει της συχνότητας για όλα τα δείγματα του Πίνακα 11.....	99
Εικόνα 73: Μεταβολή της αγωγιμότητας (σ') συναρτήσει της συχνότητας για τα δείγματα που παράχθηκαν με έγχυση σε καλούπι.	100
Εικόνα 74: Μεταβολή της αγωγιμότητας (σ') συναρτήσει της συχνότητας για όλα τα δείγματα του Πίνακα 11, όπου με κόκκινο είναι πολυμερικής μήτρας PA12 και με μαύρο πολυμερικής μήτρας TPU.....	100
Εικόνα 75: Πειραματική διάταξη εξέτασης ιδιότητας αυτό-ίασης σε νήματα.	101
Εικόνα 76: Διαγραμματική αναπαράσταση της εξάρτησης της έντασης του ρεύματος με την τάση της πηγής για το εμπορικό νήμα 10% CNTs-PA12.	104
Εικόνα 77: Διαγραμματική αναπαράσταση της εξάρτησης της θερμοκρασίας με την τάση της πηγής για το εμπορικό νήμα 10% CNTs-PA12.	104
Εικόνα 78: Φωτογραφίες SEM των νανοσύνθετων self-healing 10% CNTs-PA12 α1,β1,γ1,δ1) στην αρχική κατάσταση και α2,β2,γ2,δ2) μετά την επούλωση.....	105

Εικόνα 79: Διαγραμματική αναπαράσταση της εξάρτησης της έντασης του ρεύματος με την τάση της πηγής για το εμπορικό νήμα 10% CNTs-TPU.	107
Εικόνα 80: Διαγραμματική αναπαράσταση της εξάρτησης της θερμοκρασίας με την τάση της πηγής για το εμπορικό νήμα 10% CNTs-TPU.	108
Εικόνα 81: Φωτογραφίες SEM των νανοσύνθετων self-healing 10% CNTs-TPU α1,β1,γ1) στην αρχική κατάσταση και α2,β2,γ2) μετά την επούλωση.	109

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Νανοσωλήνες Άνθρακα (Carbon Nanotubes - CNTs)

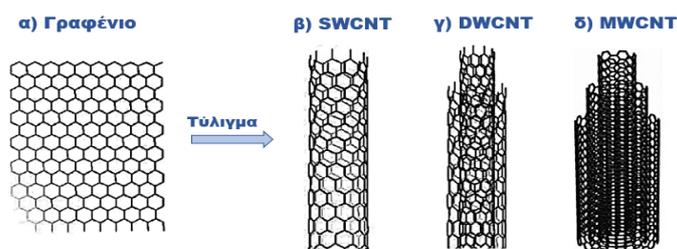
Η μελέτη της νανοτεχνολογίας παρέχει τα μέσα για την κατανόηση και τον έλεγχο των φαινομένων και του χειρισμού των υλικών στην μακρό-μοριακή, μοριακή και ατομική κλίμακα. Αυτή η μελέτη επιτρέπει τη σύνθεση νανοϋλικών, επεκτείνοντας το εύρος των εφαρμογών και προσφέροντας εξαιρετικές ιδιότητες.

Σήμερα, οι νανοδομές με βάση τον άνθρακα είναι σημαντικές για πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Ωστόσο, οι μοναδικές δομές άνθρακα που ήταν γνωστές μέχρι τη δεκαετία του 1980 ήταν ο γραφίτης και το διαμάντι. Το 1985, η ανακάλυψη του C_{60} και άλλων φουλερενίων πυροδότησε μια νέα εποχή. Αυτή η αξιοσημείωτη ανακάλυψη από τους Kroto, Smalley και Curl, ενίσχυσε την έρευνα στον τομέα της νανοεπιστήμης και διέγειρε το ενδιαφέρον για τη μελέτη άλλων δομών [1]. Στη συνέχεια, το 1991 στην Ιαπωνία, οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) ανακαλύφθηκαν από τον S. Iijima και προσέλκυσαν το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών [2].

1.1. Δομή και κατηγοριοποίηση νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα ή με συντομογραφία CNTs, σύμφωνα με τον S. Iijima, είναι φύλλα γραφενίου τυλιγμένα με τέτοιο τρόπο που να σχηματίζουν κυλινδρικούς σωλήνες. Αυτοί οι σωλήνες αποτελούνται από στρώματα sp^2 συνδεδεμένων ατόμων άνθρακα όπου κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με τρία άλλα στο επίπεδο $x-y$. Υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι CNTs, οι οποίοι συνήθως κατηγοριοποιούνται ως εξής [3]:

- ο νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος ή μονοφλοιϊκοί (Single Walled Nanotubes - SWCNTs), που αποτελούνται από ένα φύλλο γραφενίου τυλιγμένο έτσι ώστε να σχηματίζουν ένα κύλινδρο διαμέτρου της τάξης του 1 nm και μήκους μέχρι και 1 cm.
- ο νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (Double Walled Nanotubes - DWCNTs), οι οποίοι συνίστανται από δύο ομόκεντρα φύλλα γραφενίου. Η απόσταση των κυλίνδρων είναι περίπου 0,35 nm, όμοια δηλαδή με τη διευθέτηση των επιπέδων στο γραφίτη, και η διάμετρος τους κυμαίνεται από 10 έως 50 nm, ενώ το μήκος τους στην κλίμακα των μικρομέτρων.
- ο νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων ή πολυφλοιϊκοί (Multiwalled Nanotubes - MWCNTs), που σχηματίζονται από περισσότερους ομόκεντρους κυλίνδρους. Η απόσταση των κυλίνδρων είναι πάλι ίση με 0,35 nm και μπορούν να έχουν διάμετρο από 2 έως 100 nm και μήκος κάποιων δεκάδων μικρομέτρων.



Εικόνα 1: Απεικόνιση του γραφενίου (α) να διαμορφώνεται σε μονού τοιχώματος-SWCNT (β), διπλού τοιχώματος-DWCNT (γ) και πολλαπλού τοιχώματος-MWCNT (δ) νανοσωλήνα άνθρακα [3].

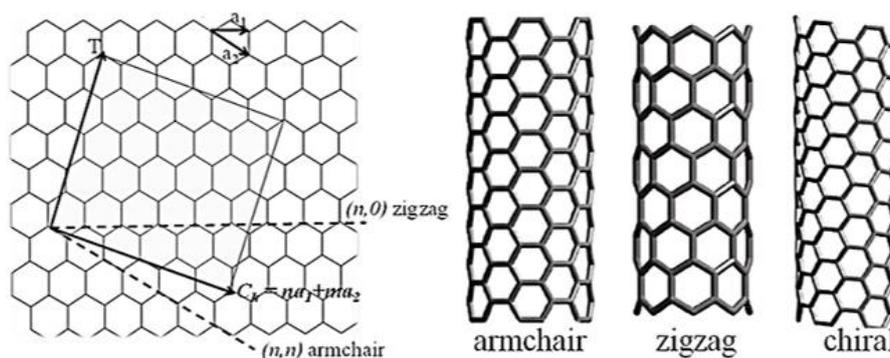
Διακρίνονται περαιτέρω σε τρεις διαφορετικές μορφές, τη δομή ανακλίντρου (armchair), τη σπειροειδή (zigzag) και τη χειρόμορφη (chiral). Η μορφή που θα αποκτήσει ο νανοσωλήνας εξαρτάται από τον τρόπο με το οποίο περιελίσσεται το φύλλο γραφενίου [4]. Η φύση αυτών των μορφών μπορεί να κατανοηθεί καλύτερα μελετώντας ένα SWCNT.

Το χειρόμορφο διάνυσμα C_h καθορίζει τη διάμετρο του νανοσωλήνα άνθρακα και τη διεύθυνση περιέλιξης του φύλλου γραφενίου, και προσδιορίζεται ως εξής:

$$C_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$$

Όπου \hat{a}_1 και \hat{a}_2 είναι μοναδιαία ανύσματα στο εξαγωνικό πλέγμα δύο διαστάσεων και n, m είναι ακέραιοι αριθμοί. Σημαντικό μέγεθος αποτελεί επίσης και η χειρόμορφη γωνία, η οποία είναι η γωνία ανάμεσα στα C_h και \hat{a}_1 . Όταν το φύλλο του γραφενίου τυλίγεται για να διαμορφώσει το κυλινδρικό τμήμα του νανοσωλήνα, τα άκρα του χειρόμορφου φορέα συναντώνται. Ο χειρόμορφος φορέας κατ' αυτόν τον τρόπο διαμορφώνει την περιφέρεια του κυκλικού σταυρωτού τμήματος του νανοσωλήνα. Διαφορετικές τιμές των n και m οδηγούν σε διαφορετικές δομές νανοσωλήνων. Δηλαδή:

- Οι armchair νανοσωλήνες διαμορφώνονται όταν $n=m$ και η χειρόμορφη γωνία (chiral) είναι 30° .
- Οι zigzag νανοσωλήνες διαμορφώνονται όταν $n=0$ ή $m=0$ και η γωνία chiral είναι 0° .
- Οι chiral νανοσωλήνες διαμορφώνονται όταν η γωνία chiral κυμαίνεται από 0° έως 30° [4].



Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση (αριστερά) του τρόπου διαμόρφωσης των νανοσωλήνων και (δεξιά) οι διάφορες μορφές νανοσωλήνων [4].

1.2. Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Η μοναδική δομή των CNTs, που περιλαμβάνει διάμετρο λίγων nm και μήκος αρκετών εκατοντάδων nm, παρέχει εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες, οι οποίες εξασφαλίζουν τόσο εκτεταμένες εφαρμογές. Οι ιδιότητες των CNTs αλλάζουν ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους. Παράγοντες όπως δομή, μήκος, εμβαδόν επιφάνειας, επιφανειακό φορτίο, κατανομή μεγέθους, καθώς και καθαρότητα των δειγμάτων, έχουν μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα. Λόγω αυτού, οι τυπικές ιδιότητες τους αναγράφονται ξεχωριστά για κάθε διαφορετικό τύπο CNTs στον Πίνακα 1 [5]:

Πίνακας 1: Ιδιότητες των διαφορετικών τύπων νανοσωλήνων άνθρακα.

Ιδιότητες	SWCNTs	DWCNTs	MWCNTs
Αντοχή σε εφελκυσμό (GPa)	50–500	23–63	10–60
Μέτρο ελαστικότητας (TPa)	~1	–	0,3–1
Πυκνότητα (g/cm ³)	1,3–1,5	1,5	1,8–2,0
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/m)	~10 ⁶		
Θερμική Αγωγιμότητα (W/m·K)	~3000		
Θερμική Σταθερότητα	>700 °C (in air)		
Τυπική Διάμετρος (nm)	1	~5	~20
Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	1000–2000		

Ειδικότερα, ορισμένες αξιοσημείωτες ιδιότητες τους αναλύονται παρακάτω:

➤ **Θερμική Αγωγιμότητα**

Λόγω των ισχυρών σ δεσμών C-C στην δομή τους, οι CNTs είναι εξαιρετικά άκαμπτοι και ισχυροί έναντι αξονικών τάσεων. Η σχεδόν μηδενική θερμική διαστολή εντός του επιπέδου (in-plane), αλλά η μεγάλη έκταση των SWNT μεταξύ επιπέδων (inter-plane) συνεπάγεται υψηλή ευελιξία. Όσον αφορά τη θερμική αγωγιμότητα ανά μονάδα μάζας τα SWCNTs ξεπερνούν τα MWCNTs και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετο για τη βελτίωση τόσο της θερμικής αγωγιμότητας όσο και των θερμομηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς. Αξίζει να σημειωθεί όμως ότι όλοι οι τύποι νανοσωλήνων αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 700-750 ° C σε κανονικές συνθήκες) [6, 7].

➤ **Ηλεκτρική Αγωγιμότητα**

Και οι τρεις τύποι έχουν τα μοναδικά τους πλεονεκτήματα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη νανοηλεκτρονική. Τα SWCNTs έχουν ένα στρώμα ατόμων άνθρακα και εμφανίζουν μεταλλικές ή ημιαγώγιμες ιδιότητες ανάλογα με τη χειραλικότητα. Επιπλέον, η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα ακόμη και των ακατέργαστων SWCNTs (η οποία μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω με διεργασίες ντόπινγκ) επιτρέπει τη χρήση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων ως πρόσθετου για τη βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των συνθέτων υλικών.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε αυτά τα βελτιωμένα υλικά εμφανίζεται όταν η περιεκτικότητα του αγώγιμου πρόσθετου είναι υψηλότερη από το λεγόμενο «κατώφλι διαφυγής» (“percolation threshold”). Το κατώφλι διαφυγής είναι αντιστρόφως ανάλογο με την αναλογία διαστάσεων του προσθέτου, η οποία είναι η υψηλότερη για τα SWCNTs. Αυτός είναι ο λόγος που τα βέλτιστα διασκορπισμένα και κατανεμημένα SWCNTs μπορούν να επιτρέψουν τη διάχυση του στατικού ηλεκτρισμού σε υλικά με συγκεντρώσεις τόσο χαμηλές όσο 0,01%. Αντιθέτως, τα MWCNTs απαιτούν υψηλότερες συγκεντρώσεις, περισσότερο από 0,5%, για να επιτευχθεί παρόμοιο αποτέλεσμα [8, 9].

➤ **Αναλογία Διαστάσεων**

Αξιοσημείωτη ιδιότητα των CNTs αποτελεί επίσης και η υψηλή αναλογία διαστάσεων (high aspect ratio), δηλαδή, ο λόγος μήκος/διάμετρος = 1000/1, η οποία συμβάλλει σημαντικά στην χαμηλότερη πλήρωση των CNTs σε πολυμερή για την επίτευξη υψηλής ηλεκτρικής

αγωγιμότητας σε σύγκριση με άλλα αγώγιμα πρόσθετα. Αυτή η χαμηλή περιεκτικότητα όχι μόνο ενισχύει την αντοχή στα πολυμερή, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά διατηρεί και άλλες κύριες ιδιότητες της ρητίνης-μήτρας.

Λόγω όλων αυτών των ιδιοτήτων, τα CNTs μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ιδανικά ενισχυτικά μέσα για σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας. Ειδικότερα, οι ιδιότητες αυτών των συνθέτων που μπορούν να βελτιωθούν λόγω της παρουσίας CNTs περιλαμβάνουν όχι μόνο τη θερμική αγωγιμότητα και την ηλεκτρική αγωγιμότητα, αλλά και μηχανικές ιδιότητες όπως, αντοχή σε εφελκυσμό, μέτρο ελαστικότητας, ανθεκτικότητα, θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, χημική ανθεκτικότητα, καθώς και οπτικές ιδιότητες.

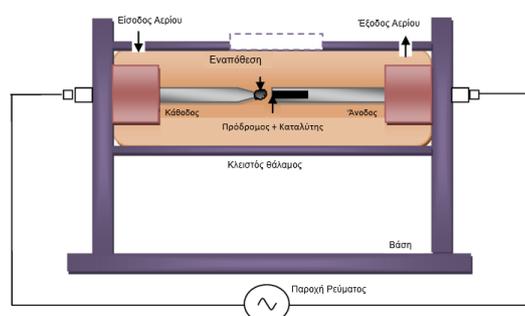
1.3. Σύνθεση Νανοσωλήνων Άνθρακα

Η εργαστηριακή κλίμακα παραγωγή των CNTs ξεκίνησε το 1991 χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου παρουσία ηλεκτροδίου γραφίτη [2]. Έκτοτε, τα CNTs συγκαταλέγονται μεταξύ των υλικών που συγκέντρωσαν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια. Πολλές άλλες μέθοδοι παραγωγής αναπτύχθηκαν τις τελευταίες δύο δεκαετίες με σκοπό την απόκτηση φθηνότερων μεθόδων και μεγάλης κλίμακας παραγωγής [10]. Ωστόσο, η παραγωγή CNTs με υψηλή καθαρότητα και ομοιομορφία, χαμηλό κόστος και σε μεγάλη κλίμακα εξακολουθεί να αποτελεί μείζον μέλημα της επιστημονικής κοινότητας και του κλάδου.

1.3.1. Ηλεκτρική εκκένωση παρουσία γραφίτη (Arc Discharge)

Στην μέθοδο ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου, για την παραγωγή των CNTs χρησιμοποιούνται δύο ηλεκτρόδια γραφίτη για την ηλεκτρική εκκένωση παρουσία συνεχούς ρεύματος υψηλής τάσης, που τοποθετούνται σε ορισμένη απόσταση λίγων mm όπως απεικονίζεται στην παρακάτω **Εικόνα 3**. Καθώς καταναλώνεται η άνοδος, σχηματίζεται στην κάθοδο μια μαλακή ινώδης εναπόθεση που περιέχει CNTs και άλλα σωματίδια άνθρακα [11].

Η πίεση του αερίου ηλίου, που χρησιμοποιείται για να επιταχυνθεί η εναπόθεση του άνθρακα, αποτελεί μία από τις κρίσιμες παραμέτρους της μεθόδου, μαζί με την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος και τη θερμοκρασία. Οι νανοσωλήνες τόσο απλού όσο και πολλαπλού τοιχώματος, που παράγονται με αυτήν τη μέθοδο είναι συνήθως πεπλεγμένοι και ποικίλου μήκους και διαμέτρου, οπότε καθίσταται απαραίτητος ένας μετέπειτα καθαρισμός. Ωστόσο, χαρακτηρίζονται ως υψηλής ποιότητας, με χαμηλή συχνότητα ελαττωμάτων [12].

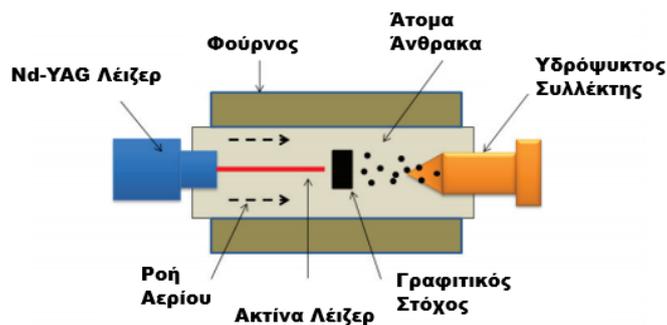


Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου ηλεκτρικής εκκένωσης παρουσία γραφίτη [12].

1.3.2. Εξάχνωση γραφίτη μέσω παλμικού λέιζερ (Laser Ablation ή Pulsed Laser Vaporization – PLV)

Η μέθοδος εξάχνωση γραφίτη μέσω παλμικού λέιζερ χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για τη σύνθεση φουλερενίων. Πλέον, παρουσία καταλύτη και κάποιου αδρανούς αερίου, οδηγεί στο σχηματισμό SWCNTs ενώ απουσία καταλύτη οδηγεί και στην ανάπτυξη φουλερενίων. Σε αυτήν τη μέθοδο, ένας στόχος γραφίτη εξαχνώνεται με ακτινοβολία λέιζερ υπό ρέουσα αδρανή ατμόσφαιρα σε θερμοκρασίες κοντά στους 1200°C, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4**. Η εξάχνωση με λέιζερ παράγει διάφορα είδη άνθρακα, τα οποία συσσωρεύονται σε έναν υδρόψυκτο συλλέκτη [13].

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου είναι η ποσότητα και το είδος του καταλύτη, η ισχύς και το μήκος κύματος εκπομπής του λέιζερ, η θερμοκρασία, η πίεση, το είδος του αδρανούς αερίου και τέλος η δυναμική ρευστών κοντά στο γραφιτικό στόχο. Τα SWCNTs που παράγονται με αυτήν την μέθοδο όχι μόνο είναι εξαιρετικά ομοιόμορφα σε διάμετρο και μήκος, αλλά παρουσιάζουν και υψηλή καθαρότητα. Τέλος, η μέθοδος αυτή έχει χαμηλό κόστος αφού δεν απαιτεί χρήση ηλεκτρικού πεδίου, με αποτέλεσμα να οδηγεί σε προϊόντα απαλλαγμένα από άμορφο άνθρακα [14].



Εικόνα 4: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου εξάχνωσης γραφίτη μέσω παλμικού λέιζερ [15].

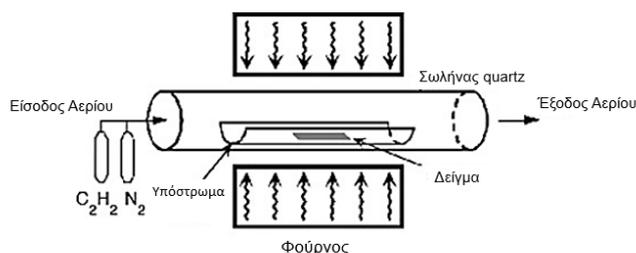
1.3.3. Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD)

Η μέθοδος βασίζεται στην ελεγχόμενη ανάπτυξη των CNTs πάνω σε κατάλληλα υποστρώματα. Η ανάπτυξη γίνεται με την παρουσία σωματιδίων καταλύτη που τοποθετούνται στο υπόστρωμα. Τα μέταλλα που επιλέγονται ως καταλύτες είναι κυρίως Fe, Ni, Co, και Mo διότι σε υψηλές θερμοκρασίες ο άνθρακας εμφανίζει συγκεκριμένη διαλυτότητα σε αυτά. Το μέγεθος του μεταλλικού καταλύτη μπορεί να μεταβάλλει ελεγχόμενα το μέγεθος των CNTs. Όπως διακρίνεται από την **Εικόνα 5**, η πειραματική διάταξη της τεχνικής αυτής αποτελείται από έναν σωλήνα χαλαζία (quartz) τοποθετημένο σε έναν κυλινδρικό φούρνο, που διατηρεί την θερμοκρασία σταθερή [16].

Ως πηγή άνθρακα, χρησιμοποιούνται υδρογονάνθρακες, κυρίως μεθάνιο, ακετυλένιο αλλά και μονοξείδιο του άνθρακα, που εισέρχονται στον φούρνο σε υψηλές θερμοκρασίες (600°C ή υψηλότερες). Σε αυτές τις συνθήκες και υπό αδρανή ατμόσφαιρα, ένα αέριο που περιέχει άνθρακα αρχίζει να αποσυντίθεται στο υπόστρωμα, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται σωληνοειδείς δομές. Ο σχηματισμός των σωληνοειδών δομών ευνοείται ενεργειακά σε

σχέση με άλλες δομές άνθρακα επειδή οι δομές αυτές δεν περιέχουν ελεύθερους δεσμούς. Η παραγωγή SWCNTs απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες.

Σε σύγκριση με τις μεθόδους εκκένωσης τόξου και λέιζερ, το CVD είναι μια απλή και οικονομική τεχνική για τη σύνθεση CNTs σε χαμηλή θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος. Στην κρυσταλλικότητα, τα CNTs που συντίθενται με CVD είναι χαμηλότερης ποιότητας, αλλά σε απόδοση και καθαρότητα ανώτερα από τις άλλες δύο μεθόδους. Επιπλέον, όσον αφορά τον έλεγχο δομών και των παραμέτρων ανάπτυξης των CNTs, το CVD είναι η βέλτιστη λύση [17].

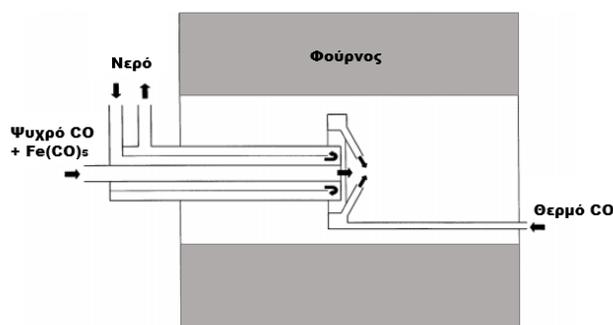


Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου χημικής εναπόθεσης αέριων υδρογονανθράκων (CVD) [18].

1.3.4. Μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (HiPCO)

Η μέθοδος μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υψηλής πίεσης (HiPCO) χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων CNTs, κυρίως SWCNTs, με συνεχή ροή αερίου μονοξειδίου του άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, όπως διακρίνεται από την **Εικόνα 6**, επιλέγεται ως πρόδρομη ένωση CO και ως καταλύτης $Fe(CO)_5$, ο οποίος αποικοδομείται θερμικά και οδηγεί σε συσσωματώματα σιδήρου στην αέρια φάση. Τα συσσωματώματα λειτουργούν ως πυρήνες όπου αναπτύσσονται οι νανοσωλήνες.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν το μονοξείδιο του άνθρακα ως πηγή άνθρακα, αναπόφευκτα οδηγούν σε παραγωγή άμορφου άνθρακα, λόγω της θερμικής διάσπασης των παραπάνω σε υψηλές θερμοκρασίες. Λόγω αυτού, είναι απαραίτητο στη μέθοδο ένα επιπλέον στάδιο καθαρισμού και απομάκρυνσης του άμορφου άνθρακα, με αποτέλεσμα όμως την αύξηση του κόστους της μεθόδου [19]. Ο βαθμός στον οποίο τα αντιδρώντα αέρια θερμαίνονται ορίζει όχι μόνο την ποσότητα αλλά και την ποιότητα των νανοσωλήνων άνθρακα που παράγονται. Τα CNTs που κατασκευάζονται με αυτή τη μέθοδο έχουν κατά κανόνα εξαιρετική δομική ακεραιότητα, αν και οι ρυθμοί παραγωγής είναι ακόμη σχετικά χαμηλοί [20].



Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου μετατροπής του CO υπό υψηλή πίεση [10].

1.4. Εφαρμογές Νανοσωλήνων Άνθρακα

Τα CNTs έχουν λάβει μεγάλη προσοχή και αποτελούν παγκόσμιο ερευνητικό αντικείμενο από την ανακάλυψή τους και μετά, ενώ είναι αισθητή η απορρόφηση που έχουν σε διαφορετικά πεδία της επιστήμης όπως στη νανοηλεκτρονική, σε φορείς φαρμάκων, βιοαισθητήρες, στην ηλεκτροχημεία, υπεραγωγούς, μπαταρίες, σε τεχνολογίες καθαρισμού και αφαλάτωσης νερού, ιατρικά εμφυτεύματα με μηχανικούς ιστούς και άλλα. Ειδικότερα, λόγω της υψηλής θερμικής και ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας, έχουν προταθεί πολλές εφαρμογές με CNTs σε συσκευές ανίχνευσης (sensing) και ενεργοποίησης (actuating), μοριακών ηλεκτρονικών νανοκλίμακας, ή ως ενισχυτικές ίνες σε λειτουργικά σύνθετα υλικά.

Σε αρκετές εφαρμογές, τα πλαστικά αρχίζουν να υποκαθιστούν τα μεταλλικά υλικά, αλλά όχι όπου απαιτείται ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς είναι μονωτές. Το μειονέκτημα τους αυτό μπορεί να υπερνικηθεί μέσω της ενίσχυσης τους με αγωγή πρόσθετα, όπως CNTs. Συγκριτικά με άλλα πρόσθετα, όπως ίνες άνθρακα, ίνες υάλου και γραφίτη, τα CNTs έχουν την υψηλότερη αναλογία διαστάσεων. Αυτό τους προσφέρει την δυνατότητα ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις να βελτιώνουν τις ιδιότητες. Αυτή η ιδιότητα των CNTs είναι χρήσιμη επίσης σε μεγάλο βαθμό σε εφαρμογές προσθετικής κατασκευής.

Η τριδιάστατη εκτύπωση (3D printing), που ανήκει στο τομέα εφαρμογών της προσθετικής κατασκευής, έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον. Ωστόσο, ενώ στο 3D printing μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικοί τύποι υλικών, οι ιδιότητές τους, όπως η αντοχή, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η θερμική αγωγιμότητα είναι συνήθως κατώτερες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συμβατικά υλικά λόγω της ανισοτροπίας που προκαλείται από τη διαδικασία κατασκευής στρώση-στρώση που λαμβάνει χώρα. Επομένως, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους τα CNTs με την ενσωμάτωσή τους μέσα σε νήματα για 3D εκτύπωση, μπορούν να ξεπεράσουν αυτό το μειονέκτημα και να οδηγήσουν στην κατασκευή υψηλής ποιότητας 3D εκτυπωμένων υλικών [21]. Μια ομοιογενής διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα σε πολυμερή είναι απαραίτητη εάν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενισχυμένων νημάτων.

Ωστόσο, κρίνεται απαραίτητο να αποτιμώνται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των CNTs σε κάθε εφαρμογή. Υπάρχουν αναφορές στη βιβλιογραφία σχετικά με την τοξικότητά τους, η οποία διαπιστώθηκε ότι εξαρτάται από την δομή, τις τεχνικές σύνθεσης και τη χρησιμοποιούμενη συγκέντρωση [22]. Ως εκ τούτου, είναι επιτακτική ανάγκη η ασφαλής παραγωγή τους, ενώ η χρήση και η αποθήκευσή τους να γίνονται ελεγχόμενα.

2. Γραφένιο

Το γραφένιο είναι ένα διδιάστατο (2D) υλικό με ένα μόνο στρώμα ατόμων άνθρακα διατεταγμένο σε ένα εξαγωνικό πλέγμα που ανοίγει μια νέα εποχή 2D υλικών. Για δεκαετίες, οι επιστήμονες ανέπτυσσαν αρκετές θεωρίες σχετικά με το συγκεκριμένο υλικό. Πιθανόν παραγόταν ασυνείδητα σε μικρές ποσότητες για αιώνες, μέσω της χρήσης μολυβίων και άλλων παρόμοιων εφαρμογών γραφίτη. Το 2004, οι Geim και Novoselov κατόρθωσαν να απομονώσουν και να χαρακτηρίσουν το γραφένιο για πρώτη φορά χρησιμοποιώντας την «μέθοδο κολλητικής ταινίας ή Scotch Tape», η οποία αποτελεί έναν εξαιρετικά απλό τρόπο απομόνωσης γραφενίου [23].

Αυτή η ανακάλυψη της εύκολης και γρήγορης απομόνωσης του γραφενίου επέτρεψε τη μέτρηση των ιδιοτήτων του γραφενίου. Το 2010, βραβείο Νόμπελ Φυσικής αποδόθηκε στους Andre Geim και Konstantin Novoselov για τα πρωτοποριακά πειράματα σχετικά με το διδιάστατο αυτό υλικό. Από την απονομή του βραβείου Νόμπελ, το επιστημονικό επίκεντρο στράφηκε στην εξερεύνηση της μεγάλης κλίμακας σύνθεσης του γραφενίου. Η μεγαλύτερη πρόκληση έως και σήμερα είναι η βιομηχανικής κλίμακας παραγωγή του υλικού με υψηλή ποιότητα, καθώς η αρχική μέθοδος κολλητικής ταινίας μπορεί να απομονώσει μόνο μικρές ποσότητες γραφενίου και είναι μια χρονοβόρος διαδικασία [24].

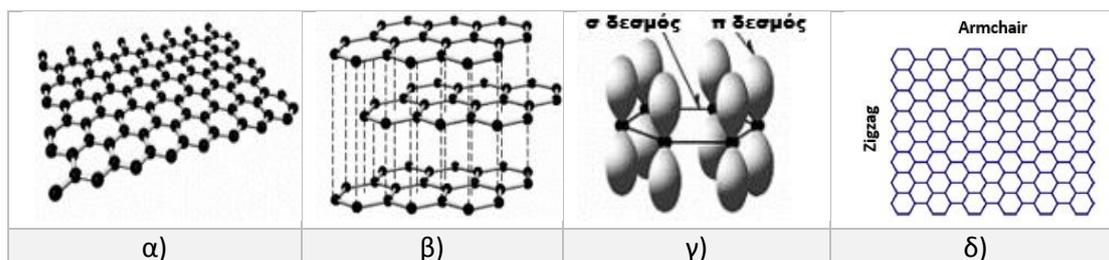
2.1. Δομή Γραφενίου

Το γραφένιο, εξ ορισμού, είναι μία αλλοτροπική δομή άνθρακα με τη μορφή ενός διδιάστατου, εξαγωνικού πλέγματος, ατομικής κλίμακας, στο οποίο ένα άτομο σχηματίζει με υβριδισμό sp^2 . Το μήκος του δεσμού άνθρακα-άνθρακα είναι περίπου 0,142 nm. Υπάρχουν τρεις σ δεσμοί σε κάθε εξαγωνικό πλέγμα με ισχυρές συνδέσεις που σχηματίζουν μια σταθερή εξαγωνική δομή (**Εικόνα 7**). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου αποδίδεται ως επί το πλείστον από τον δεσμό π που βρίσκεται κάθετα στο επίπεδο του πλέγματος [25].

Με άλλα λόγια, το γραφένιο αποτελείται από ένα στενά συσκευασμένο μονό στρώμα ατόμων άνθρακα, σχηματίζοντας ένα 2D επίπεδο κηρήθρας πλέγματος. Στο γραφένιο μονής στιβάδας, τα άτομα άνθρακα συνδέονται με τα περιβάλλοντα άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^2 σχηματίζοντας έναν δακτύλιο βενζολίου στον οποίο κάθε άτομο δίνει ένα μη ζευγαρωμένο ηλεκτρόνιο. Απόρροια αυτού, αποτελεί η υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων που διαθέτει. Παρόλο που το πάχος του γραφενίου είναι μόνο 0,35 nm, η δομή του είναι αρκετά σταθερή. Οι ισχυροί, ομοιοπολικοί δεσμοί του έχουν ως αποτέλεσμα να προσδίδουν μεγάλη σταθερότητα και υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό [26].

Επιπλέον, το γραφένιο μπορεί να υπάρχει σε δομή νανο-κορδέλας (graphene nanoribbons - GNRs) δηλαδή να εμφανίζει ενεργειακό φράγμα κοντά στο κεντρικό σημείο λόγω πλευρικής κίνησης φορτίου. Ένα τέτοιο ενεργειακό φράγμα αυξάνεται με μείωση του πλάτους της νανο-κορδέλας. Έτσι, μεταβάλλοντας το πλάτος της νανο-κορδέλας γραφενίου, το ενεργειακό φράγμα μπορεί στη συνέχεια να ελεγχθεί με ακρίβεια, το οποίο είναι ένα υποσχόμενο χαρακτηριστικό για πιθανές ηλεκτρονικές συσκευές με βάση το γραφένιο [27].

Τέλος, παρόμοια με τα CNTs, η άκρη του γραφενίου μπορεί να ταξινομηθεί σε ζιγκ-ζαγκ (zigzag) και πολυθρόνα (armchair) σύμφωνα με διαφορετικές αλυσίδες άνθρακα, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 7-δ**. Η διαφορετική δομή στις άκρες μπορεί να οδηγήσει σε διάφορες αγωγικές συμπεριφορές. Μια νανο-κορδέλα γραφενίου με άκρη ζιγκ-ζαγκ συμπεριφέρεται συνήθως σαν μέταλλο, ενώ μια νανο-κορδέλα με άκρη πολυθρόνας θα μπορούσε να μεταφέρει ηλεκτρική ενέργεια όπως ένα μέταλλο ή ένας ημιαγωγός [28].



Εικόνα 7: (α) Δομή γραφενίου, (β) Στοιβαξη στρωμάτων γραφενίου, (γ) κατανομή δεσμών σ και π στη δομή γραφενίου και δ) zigzag και armchair δομή γραφενίου [29].

2.2. Ιδιότητες γραφενίου

Το γραφένιο είναι γνωστό για τις εξαιρετικές του ιδιότητες. Έπειτα από βιβλιογραφική ανασκόπηση [30-34], ορισμένες από τις βασικές του ιδιότητες καταγράφονται στον παρακάτω Πίνακας 2.

Πίνακας 2: Ιδιότητες γραφενίου.

Ιδιότητες	Αριθμητικές Τιμές
Κινητικότητα ηλεκτρονίων ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	~200 000
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/m)	~1738
Θερμική Αγωγιμότητα ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	~5000
Θερμική Σταθερότητα	450-650°C
Διαφάνεια	~97,7%
Αντοχή σε εφελκυσμό (TPa)	~1,5
Αντοχή στην θραύση (GPa)	~125
Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	~1100
Ειδική Επιφάνεια (m^2/g)	~2360
Πυκνότητα (g/cm^3)	1,5-2,0

Πιο λεπτομερώς, αναλύονται οι ιδιότητες της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας του παρακάτω.

➤ Θερμική Αγωγιμότητα

Η θερμική αγωγιμότητα του μονοστρωματικού γραφενίου σε θερμοκρασία δωματίου είναι 3000-5000 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$. Η εγγενής θερμική αγωγιμότητά του είναι υψηλότερη από πολλά υλικά, ακόμη και από αυτή του διαμαντιού [34]. Παρόλο την υψηλή θερμική αγωγιμότητα στο εσωτερικό (in-plane), το γραφένιο εμφανίζει σχετικά χαμηλή θερμική αγωγιμότητα εκτός επιπέδου. Η υψηλή θερμική αγωγιμότητα στο εσωτερικό οφείλεται στον ομοιοπολικό δεσμό sp^2 μεταξύ των ατόμων άνθρακα, ενώ η ροή θερμότητας εκτός του επιπέδου περιορίζεται από την αδύναμη σύζευξη van der Waals [35].

Η τιμή της αγωγιμότητας επηρεάζεται έντονα από τις επιφανειακές αλληλεπιδράσεις, τα ατομικά ελαττώματα και άκρα. Σε αντιστοιχία με τα προαναφερόμενα, τα υποστρώματα επίσης επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την θερμική διάχυση. Αυτό σημαίνει ότι η ασθενής θερμική σύζευξη με τα υποστρώματα μπορεί να συνεπάγει ότι οι διεπαφές και επαφές παραμένουν σημαντικά σημεία συμφόρησης διάχυσης. Ωστόσο, η ροή θερμότητας σε σύνθετα γραφενίου θα μπορούσε να ρυθμιστεί με μια ποικιλία μέσων, συμπεριλαμβανομένης της σκέδασης φωνονίων από υποστρώματα, άκρα ή διεπαφές μέσω τροποποιήσεων [36].

➤ Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Στο κυψελωτό πλέγμα του γραφενίου, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται με πολύ μικρό διασκορπισμό, επομένως μπορούν να επιταχυνθούν εύκολα σε μεγάλη ταχύτητα, υψηλότερη απ' όλα τα γνωστά υλικά. Οι υψηλές τιμές κινητικότητας εξαρτώνται σε πολύ

μικρό βαθμό από την θερμοκρασία, ενώ περιορίζονται από προσμίξεις και ατέλειες που μπορεί να βρίσκονται στον κρύσταλλο του γραφενίου λόγω του φαινομένου σκέδασης των ηλεκτρονίων πάνω σε αυτές [37]. Ως εκ τούτου, μπορούν να προκύψουν υψηλές κινητικότητες ηλεκτρονίων όσο αυτή που αναφέρεται στον **Πίνακας 2**. Σε σύγκριση με τον χαλκό, ο οποίος είναι από τους καλύτερους αγωγούς, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι 35% υψηλότερη.

Το γραφένιο, εκτός από την υψηλή τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας, διακρίνεται και από άλλες ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες. Μερικές από αυτές είναι το ημι-ακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall (όπου σε αντίθεση με ό,τι ισχύει συνήθως, προστίθεται $\frac{1}{2}$ στο επίπεδο Landau που καθορίζει την αγωγιμότητα Hall) καθώς και ότι τα ηλεκτρόνια που φέρει συμπεριφέρονται σαν φερμιόνια Dirac χωρίς μάζα [38].

2.3. Είδη γραφενίου

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι γραφενίου. Σύμφωνα με το ISO/TS 80004-13:2017(en) «Nanotechnologies — Vocabulary — Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) material», αναγνωρίζονται ως γραφένιο τα υλικά που διαθέτουν έως και 10 στρώματα άνθρακα. Αυτό σημαίνει ότι έχει πάχος λιγότερο από 3 nm. Ωστόσο, ένα ευρύ φάσμα υλικών στην εμπορική αγορά αναφέρεται σήμερα ως "γραφένιο", καθώς μονοστρωματικό ή ολιγοστρωματικό γραφένιο είναι αρκετά δύσκολο να παραχθεί σε μεγάλη ποσότητα. Με βάση το πάχος του υλικού ή αλλιώς τον αριθμό στρωμάτων άνθρακα, η κατηγοριοποίηση του γραφενίου καταγράφεται στον παρακάτω **Πίνακας 3**. Για αυτά τα 2D υλικά το πάχος έχει σημαντικό ρόλο, καθώς όσο μικρότερο είναι τόσο καλύτερες ιδιότητες επιτυγχάνονται.

Πίνακας 3: Είδη Γραφενίου με βάση τον αριθμό στρωμάτων άνθρακα.

Αριθμός Στρωμάτων Άνθρακα	Είδος Γραφενίου
1	Μονοστρωματικό Γραφένιο (Single-Layer Graphene - SLG)
1-3	Πολύ Ολιγοστρωματικό Γραφένιο (Very Few-Layer Graphene – vFLG)
2-5	Ολιγοστρωματικό Γραφένιο (Few-Layer Graphene – FLG)
2-10	Πολυστρωματικό Γραφένιο (Multi-Layer Graphene - MLG)
10-250	Αποφλοιωμένος Γραφίτης ή Νανοπετάλια Γραφενίου (Exfoliated graphite ή Graphene nanoplatelets - GNP)

Υπάρχουν, ωστόσο, διάφοροι ακόμη τύποι γραφενίου, όπως οξείδιο γραφενίου (Graphene Oxide-GO), ανηγμένο γραφένιο (reduced Graphene Oxide-rGO) νανοπετάλια γραφενίου (Graphene Nanoplatelets - GNPs), νανο-κορδέλες γραφενίου (Graphene Nanoribbons - GNRs), καθώς και προϊόντα γραφενίου, όπως μελάνι γραφενίου ή masterbatches γραφενίου,

δηλαδή, μείγματα πολυμερούς με ενισχυτικά μέσα γραφενίου σε καθορισμένη συγκέντρωση.

2.4. Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου

Έχει γίνει διακριτό ότι οι μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου εξαρτώνται κυρίως από ορισμένους παράγοντες, όπως η μορφολογία (σχήμα και μέγεθος του επίπεδου φύλλου) και η ατομική δομή αυτού καθώς επίσης και η παρουσία ή απουσία δομικών ελαττωμάτων, τα οποία με τη σειρά τους εξαρτώνται από την μέθοδο παραγωγής. Όπως για παράδειγμα έχει ήδη αναφερθεί, η δομή zigzag ή armchair. Μια μορφολογία zigzag του γραφενίου αναμένεται να δώσει μεταλλικές ηλεκτρικές ιδιότητες, ενώ αναμένεται ημιαγώγιμη ή μεταλλική συμπεριφορά με μορφολογία armchair [28].

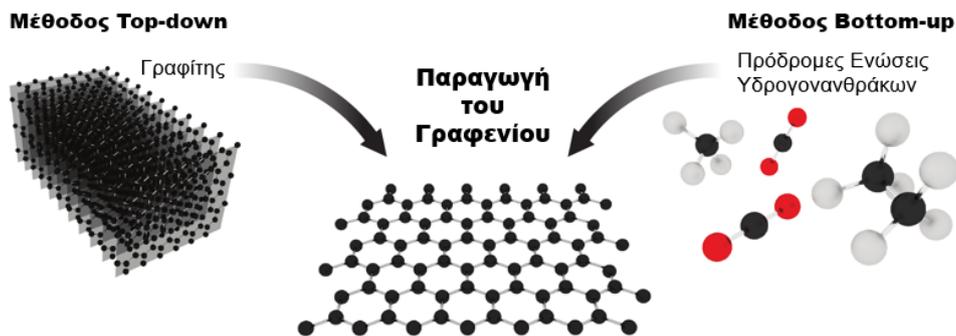
Ουσιαστικά, υπάρχουν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή γραφενίου, οι bottom-up και οι top-down. Αναφέρονται στον **Πίνακας 4** οι βασικές μεθοδολογίες:

Πίνακας 4: Τεχνικές σύνθεσης δομών του γραφενίου.

Bottom-up	Top-down
CVD	Αποφλοίωση με υπερήχους
Επιταξιακή ανάπτυξη	Άλεση με μπάλες (Ball milling)
Διάνοιξη της αλυσίδας των CNTs (Unzipping of CNTs)	Ηλεκτροχημική αποφλοίωση
Οργανική σύνθεση πρόδρομων ενώσεων και γραφίτοποίηση	Αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου (GO)

Γενικότερα, για παραγωγή γραφενίου με bottom-up μεθόδους, το γραφένιο συναρμολογείται άτομο-άτομο για να σχηματίσει ένα μόνο φύλλο που συχνά αναφέρεται ως φιλμ. Ωστόσο, τα μειονεκτήματα αυτών των μεθόδων περιλαμβάνουν μεγαλύτερους χρόνους, υψηλότερο κόστος, χαμηλότερη απόδοση και τη δυσκολία μεταφοράς της διεργασίας σε μεγαλύτερη κλίμακα παραγωγής σε σύγκριση με τις top-down μεθόδους. Τυπικές bottom-up μέθοδοι όπως CVD και επιταξιακή ανάπτυξη χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση γραφενίου σχετικά μεγάλου μεγέθους (έως μερικά cm²), ενώ η διάνοιξη των CNTs και η οργανική σύνθεση χρησιμοποιούνται γενικά για τη σύνθεση γραφενίου μεγέθους νανομέτρων [39].

Στις μεθόδους παραγωγής top-down του γραφενίου, αντί να χτίζεται το άτομο γραφενίου σε ατομικό επίπεδο, το γραφένιο παράγεται μέσω της αποφλοίωσης των στιβάδων του γραφίτη. Ουσιαστικά, η top-down παραγωγή γραφενίου είναι η διαδικασία διαχωρισμού του γραφίτη μεταξύ στρώσεων για την απελευθέρωση των μεμονωμένων φύλλων γραφενίου. Τα πλεονεκτήματα των μεθόδων αυτών περιλαμβάνουν τη δυνατότητα αύξησης της κλίμακας και την αποδοτικότητα κόστους με υψηλή αναπαραγωγιμότητα σε σύγκριση με τις διεργασίες bottom-up [40]. Ωστόσο, είναι αδύνατο να προβλεφθεί η τελική δομή του γραφενίου. Ορισμένες από τις μεθόδους όπως αυτές που αναφέρονται στον παραπάνω **Πίνακας 4**, έχουν αναδειχθεί ως πολλά υποσχόμενες τεχνικές με τα πλεονεκτήματα να παράγουν μαζική παραγωγή γραφενίου υψηλής ποιότητας με χαμηλό κόστος [39].



Εικόνα 8: Διαδρομές Top-down & Bottom-Up για παραγωγή γραφενίου [41].

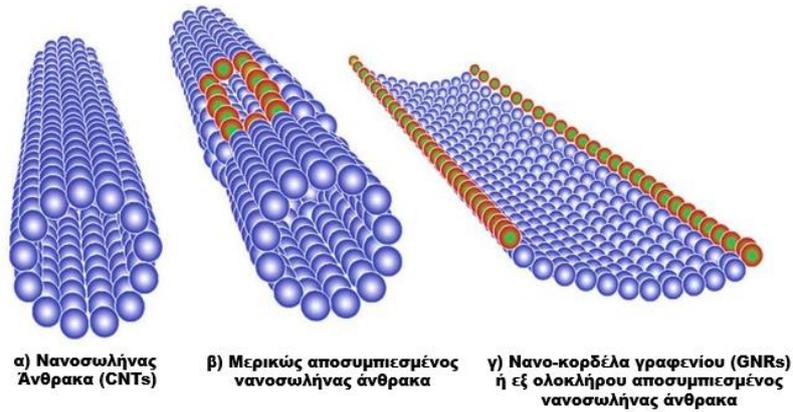
Ορισμένοι μέθοδοι παραγωγής γραφενίου αναλύονται πιο λεπτομερώς παρακάτω.

2.4.1. Διάνοιξη των CNTs

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) παράγονται πλέον σε μεγάλη κλίμακα και θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια υποσχόμενη πρόδρομη ένωση για την παραγωγή του γραφενίου. Στην πραγματικότητα, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν ως στρώματα φύλλων γραφενίου που τυλίγονται σε σωλήνες. Επομένως, νανο-κορδέλες γραφενίου (GNRs) μπορούν να παραχθούν ανοίγοντας το κρυσταλλικό πλέγμα των CNTs.

Οι νανο-κορδέλες γραφενίου είναι μονοδιάστατες λωρίδες γραφενίου πλάτους 12-20 nm που έχουν αναλογία μεγάλου μήκους προς πλάτος. Η απόδοση αυτών των νανο-κορδελών βασίζεται αποκλειστικά στον προσανατολισμό των άκρων. Έχουν κρυσταλλική δομή και παρουσιάζουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά από άλλα νανοϋλικά λόγω της εξαιρετικά υψηλής επιφάνειας που διαθέτουν. Η πιο συνηθής μέθοδος σύνθεσης τους είναι το σπάσιμο της αλυσίδας των νανοσωλήνων άνθρακα και άλλων μεγάλων δομών με βάση τον άνθρακα [42].

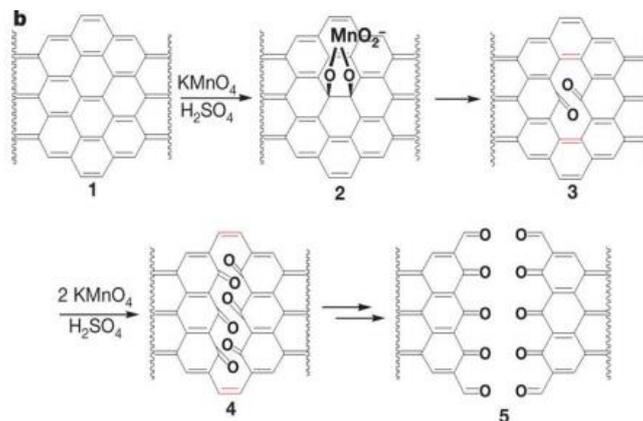
Στην πραγματικότητα, η διαμήκης διάνοιξη ή κοπή των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) μπορεί να επιτευχθεί με την έκθεσή τους σε ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Μετά από αυτό, τα οξειδωμένα νάνο-φύλλα μπορούν να υποστούν αναγωγή άμεσα για να ληφθούν νάνο-φύλλα γραφενίου. Η διάνοιξη των νανοσωλήνων άνθρακα λαμβάνει χώρα σε όλο το στάδιο οξείδωσης, η οποία εξαρτάται από την αρχική θέση της επίθεσης και παρατηρείται, ως θέση για την έναρξη κοπής ή διάνοιξης, η παρουσία εγγενών ελαττωμάτων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η επίδραση των οξειδωτικών μέσων στο στάδιο της οξείδωσης μπορεί να είναι και μη ευεργετική στις ιδιότητες του παρασκευασμένου υλικού [43].



Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση της διαμήκης διάνιξης CNTs σε νανο-κορδέλες γραφενίου [44].

Η μετατροπή των MWCNTs σε GNRs με υψηλό λόγο διαστάσεων έχει πολλά εγγενή πλεονεκτήματα για τη μηχανική επεξεργασία των νανοσύνθετων. Συνήθως απαραίτητα σε αρχικό στάδιο είναι μια προκαταρκτική επεξεργασία των MWCNTs με ισχυρά οξειδωτικά για την πρόκληση ελαττωμάτων που επιτρέπουν την παρεμβολή της δομής και μετέπειτα την ρήξη της αλυσίδας. Η ρήξη μπορεί να γίνει μέσω ηλεκτροχημικής συμπίεσης, η οποία παράγει υψηλής ποιότητας GNRs, ωστόσο η διαδικασία στερείται επεκτασιμότητας λόγω των περιορισμών που προκύπτουν από τη μικρή επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας [43].

Μια ακόμη ενδιαφέρουσα στρατηγική περιλαμβάνει τη διαμήκη διάσπαση των MWCNTs με τη χρήση συστάδων μετάλλων μετάβασης, που δίνει όμως μόνο χαμηλής απόδοσης GNRs, 50-100 στρωμάτων χαμηλής αγωγιμότητας [45]. Η πιο συνηθισμένη τεχνική είναι η παραγωγή GNRs με οξειδωτική αποσυμπίεση MWCNTs χρησιμοποιώντας υπερμαγγανικό κάλιο και θειικό οξύ, μέσω του παρακάτω εικονιζόμενου μηχανισμού [46]. Με λίγα λόγια, το θειικό οξύ συντελεί στην απολέπιση του νανοσωλήνα και των επακόλουθων δομών γραφενίου. Ενώ, το υπερμαγγανικό κάλιο ενεργοποιεί την αποσυμπίεση, καθώς επιτίθεται σε έναν από τους εσωτερικούς δεσμούς C-C των MWCNTs, ο οποίος τεντώνεται και σπάει. Ως αποτέλεσμα, το δημιουργημένο ελάττωμα αποδυναμώνει τους γειτονικούς δεσμούς κατά μήκος των CNTs, καθιστώντας τους ενεργειακά επιρρεπείς σε επίθεση [47].

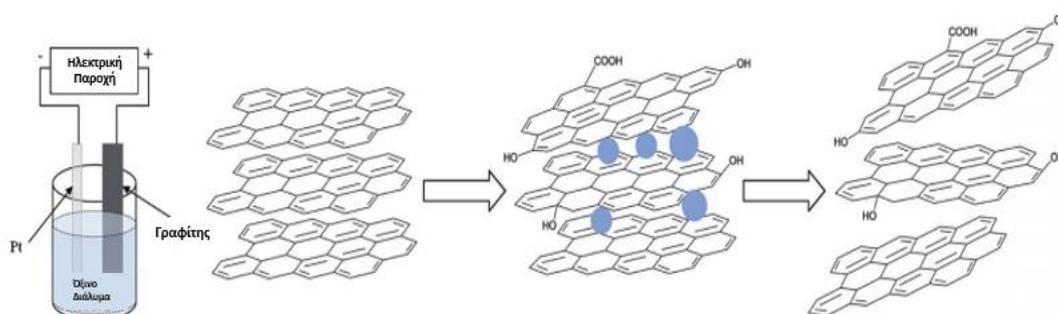


Εικόνα 10: Προτεινόμενος χημικός μηχανισμός αποσυμπίεσης νανοσωλήνων με χρήση υπερμαγγανικού καλίου και θειικού οξέος [46].

2.4.2. Ηλεκτροχημική Αποφλοίωση

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των μεθόδων επεξεργασίας μη ηλεκτροχημικών φάσεων, δεδομένου ότι συνήθως πραγματοποιούνται μέσω ενός μόνο σταδίου, είναι σχετικά απλές στη χρήση και μπορούν να πραγματοποιηθούν υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες καθιστώντας τις βιομηχανικά ελκυστικές. Επιπλέον, μέσω των ηλεκτροχημικών διεργασιών παράγεται γραφένιο σε κλίμακα της τάξεως των εκατοντάδων γραμμαρίων, από επίπεδα γραφενίου με ποικίλους βαθμούς ποιότητας και καθαρότητας, ανάλογα με τη επιλογή των συνθηκών που χρησιμοποιούνται.

Οι προσεγγίσεις ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης βασίζονται συχνά στο σχηματισμό GICs και στη φυσική διαστολή του ηλεκτροδίου που προκύπτει ως ενδιάμεσο προϊόν πριν την αποφλοίωση του γραφίτη στα συστατικά του στρώματα. Ειδικότερα, ο γραφίτης, ως ευρέως χρησιμοποιούμενη πρόδρομη ένωση για παραγωγή γραφενίου, στις top-down τεχνικές αποφλοιώνεται με δύο μηχανισμούς: 1) αντιδρά με ένα εύρος χημικών και μέσω της ενέργειας της οξείδωσης απομακρύνεται η εκάστοτε σιβάδα από τις γειτονικές της και 2) διαχέονται ιόντα μεταξύ των σιβάδων αυξάνοντας της δια-σιβαδικές αποστάσεις, εξασθενώντας περαιτέρω την ισχύ των ελκτικών δυνάμεων van der Waals (Graphene Intercalated Compounds - GICs) [59].



Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης του γραφίτη: από αριστερά απεικονίζεται η πειραματική διάταξη, και στην συνέχεια δίνεται η σχηματική αναπαράσταση των δομών γραφενίου που αναπτύσσονται κατά την διεργασία [48].

Γενικά, όπως φαίνεται και από την **Εικόνα 11** περιλαμβάνει τη χρήση ενός ηλεκτρολύτη (π.χ. υδατικό ή μη υδατικό διάλυμα) και ενός ηλεκτρικού ρεύματος για να οδηγήσει τη φυσική διαστολή σε ένα ηλεκτρόδιο γραφίτη [49]. Το ηλεκτρόδιο γραφίτη δρα είτε ως άνοδος είτε ως κάθοδος, ανάλογα με τον τύπο φορτίου των ιόντων που αντιπροσωπεύουν αντιδράσεις οξείδωσης ή αναγωγής, αντίστοιχα. Σε αντίθεση με άλλες διαδικασίες αποφλοίωσης, αυτή η μέθοδος δεν απαιτεί περίπλοκα εργαλεία και συνήθως εκτελείται υπό συνθήκες περιβάλλοντος [50]. Άνοδικά αποφλοιωμένο γραφένιο (Exfoliated Graphene - EG) με μικρή περιεκτικότητα οξυγόνου και ελαττωματικών περιεχομένων μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση προδρόμων γραφίτη διαφορετικών χαρακτηριστικών [51] καθώς επίσης και να εμφανίσει υψηλές ιδιότητες αγωγιμότητας [52].

Ειδικότερα, ανάλογα με το φορτίο των ιόντων που παρεμβάλλονται στον γραφίτη, υπάρχουν δύο φυσικές προσεγγίσεις για την ηλεκτροχημική παραγωγή γραφενίου, η ανοδική και η καθοδική. Η ανοδική μέθοδος ή ανοδική οξείδωση, έχει ως βάση χημικά και ηλεκτροχημικά διαλύματα και βασίζεται στην διάχυση των ιόντων σε άνοδο γραφίτη, κυρίως σε υδατικούς ηλεκτρολύτες. Αντιθέτως, η καθοδική μέθοδος χρησιμοποιείται προκειμένου να αποφευχθεί

οποιαδήποτε επαγόμενη οξείδωση επιφανείας ή χημική αποικοδόμηση. Μπορεί να επιτύχει την παραγωγή υψηλής ποιότητας γραφενίου, γεγονός όμως που επιφέρει μεγάλο βαθμό δυσκολίας [53].

Πολλά διαφορετικά είδη ηλεκτρολυτών για την ηλεκτροχημική αποφλοιώση έχουν εξεταστεί, συμπεριλαμβανομένων HBr, HCl, HNO₃ και H₂SO₄, και αξίζει να σημειωθεί ότι οι ηλεκτρολύτες που περιέχουν H₂SO₄ εμφανίζουν αυξημένη αποτελεσματικότητα. Αυτό συμπεραίνεται από την ταχύτητα της δράσης, που μπορεί να ολοκληρωθεί σε λίγα λεπτά αλλά και από την παραγωγή ολιγοστρωματικών φύλλων με υψηλό επίπεδο ελαττωμάτων. Αυτό οφείλεται στο H₂SO₄ που δρα ως ισχυρό οξειδωτικό σε χαμηλές τιμές δυναμικού. Για να μειωθεί η οξείδωση του γραφίτη, συνήθως προστίθενται και αναστολείς οξείδωσης όπως βάση KOH [54].

Επομένως, η μέθοδος ηλεκτροχημικής οξείδωσης συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της ασφάλειας, της εξαιρετικά γρήγορης σύνθεσης, του εύκολου ελέγχου, της φιλικότητας προς το περιβάλλον και την ευκολία στην κλιμάκωση, με αποτέλεσμα να ανοίγει το δρόμο για τη βιομηχανική παραγωγή και την χρήση φύλλων GO σε πληθώρα εφαρμογών λόγω του χαμηλού τους κόστους.

2.4.3. Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου (GO)

Τα φύλλα οξειδίου του γραφενίου έχουν δομή διαστρωματικού γραφενίου, όπου το επίπεδο των ατόμων άνθρακα στο οξείδιο του γραφενίου είναι έντονα διακοσμημένο από ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, οι οποίες όχι μόνο επεκτείνουν την απόσταση μεταξύ των στρωμάτων αλλά και καθιστούν τις ατομικές πυκνές στρώσεις υδρόφιλες. Ως αποτέλεσμα, αυτά τα οξειδωμένα στρώματα μπορούν να αποφλοιωθούν περαιτέρω σε νερό με υπερήχους. Εάν τα αποφλοιωμένα φύλλα περιέχουν έως 250 στρώματα άνθρακα, έχουν καθαρότητα <80% του γραφενίου και ονομάζονται οξείδιο γραφενίου (GO) [55].

Λόγω της υδρόφιλης φύσης τους, τα φύλλα οξειδίου του γραφενίου μπορούν να διασπαρούν μόνο σε υδατικά μέσα που δεν είναι συμβατά με τα περισσότερα πολυμερή. Επιπλέον, το οξείδιο του γραφενίου είναι μονωτής, σε αντίθεση με το γραφένιο. Έχει αποδειχθεί, ωστόσο, ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με χημική αναγωγή, πιθανόν λόγω της αποκατάστασης ενός δικτύου δεσμών sp². Ωστόσο, η αναγωγή των απολεπισμένων οξειδίων του γραφενίου σε νερό έχει ως αποτέλεσμα την μη αναστρέψιμη πήξη τους, η οποία στη συνέχεια καθιστά εν δυνάμει δύσκολη τη διασπορά του σε επίπεδο επιμέρους φύλλου εντός μιας μήτρας πολυμερούς [56].

Η σύνθεση του GO, όπως και του γραφενίου μπορεί να χωριστεί επίσης σε bottom-up και top-down. Στην προκειμένη περίπτωση, η σύνθεση bottom-up έχει αποδειχθεί χρονοβόρα καθώς μπορεί να έχει διάρκεια έως και 5-7 ημέρες. Ως εκ τούτου, η εστίαση σε μεθόδους top-down, οι οποίες δημιουργούν πρώτα GO ή/και rGO, είναι οι πιο δημοφιλείς για την πραγματοποίηση παραγώνων γραφενίου, ιδιαίτερα για χρήση σε νανοσύνθετα υλικά. Η πρώτη χημική σύνθεση του GO, που αποτελεί μέθοδο top-down, αποδίδεται στους Brodie [57], Staudenmaier [58], και Hummers & Offeman [59], καθένας από τους οποίους συνέθεσε οξείδιο του γραφίτη μέσω διαφορετικών τεχνικών οξείδωσης του γραφίτη.

Οι Hummers & Offeman πραγματοποίησαν μια σειρά βελτιώσεων στις δύο αρχικές τεχνικές για να τις καταστήσουν ασφαλέστερες, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης του υπερμαγγανικού καλίου - KMnO₄ ως οξειδωτικού (αντί του KClO₃, το οποίο παράγει τοξικό

αέριο ClO_2) και της προσθήκης νιτρικού νατρίου- NaNO_3 (για να σχηματίσει το νιτρικό οξύ *in situ* αντί να χρησιμοποιείται νιτρικό οξύ ως διαλύτης). Λόγω της ασφαλέστερης και δυνατότητας σύνθεσης σε μεγαλύτερη κλίμακα που παρέχεται μέσω της μεθοδολογίας Hummers, είναι αυτή και οι τροποποιημένες της μορφές που χρησιμοποιούνται ευρύτερα για τη σύνθεση GO.

Βελτιωμένες μέθοδοι Hummers [60], αντί για NaNO_3 χρησιμοποιούν φωσφορικό οξύ- H_3PO_4 σε ένα μείγμα $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4 = 9:1$ με επιπλέον αυξημένη ποσότητα KMnO_4 . Το πλεονέκτημα αυτών των μεθόδων εντοπίζεται στην μη παραγωγή τοξικών αερίων, όπως τα NO_2 , N_2O_4 ή ClO_2 , με αποτέλεσμα να είναι εύκολο να πραγματοποιηθεί ρύθμιση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, επιτυγχάνεται η παραγωγή οξειδίου του γραφενίου με υψηλότερο βαθμό οξείδωσης, σε σύγκριση με το GO που παράγεται με την απλή μέθοδο Hummers.

Στις χημικές αυτές μεθόδους σύνθεσης GO, μετά από την αντίδραση και ένα στάδιο αραίωσης, είναι σύνηθες να επεξεργάζεται το προκύπτον μείγμα με H_2O_2 για την απομάκρυνση τυχόν μεταλλικών ιόντων από το οξειδωτικό μέσο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τελικά ένα κίτρινο-καφέ υγρό. Το υλικό εκπλένεται και με αραιό υδροχλωρικό οξύ για περαιτέρω απομάκρυνση οποιουδήποτε είδους μεταλλικών προσμείξεων. Το υλικό τελικά παραλαμβάνεται με φυγοκέντρηση αρκετές φορές με νερό έως ότου το pH του διαλύματος να είναι ουσιαστικά ουδέτερο.

Γενικότερα, ο μηχανισμός της αντίδρασης Hummers περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια:

- I. την διάχυση των ιόντων στα στρώματα του γραφίτη (intercalation of graphite) σε χαμηλές θερμοκρασίες,
- II. την επακόλουθη ή και ταυτόχρονη οξείδωση των προαναφερόμενων ενώσεων παρεμβολής γραφίτη (GIC) σε ήπιες θερμοκρασίες ($\sim 35^\circ\text{C}$)
- III. την άμεση διάσπαση της στοιβαγμένης δομής του σε ολιγοστρωματικά φύλλα GO μέσω μηχανικής αποφλοιώσης [55].

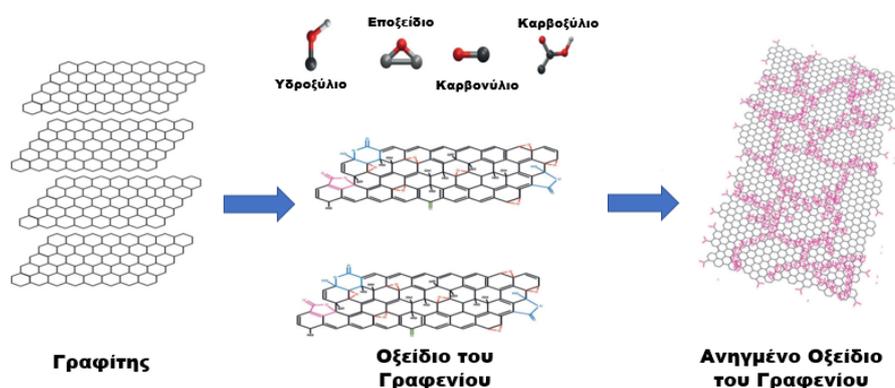
Επομένως, γίνεται διακριτό ότι προκείμενου να εξεταστεί πώς πρέπει να τροποποιηθεί η μέθοδος Hummers για να προσδώσει κατάλληλες ιδιότητες σε σχέση με την εκάστοτε εφαρμογή, θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν η πηγή άνθρακα, οι τεχνικές προ-επεξεργασίας και ο οξειδωτικός παράγοντας, καθώς αυτά μπορούν να επηρεάσουν την αναλογία C/O και άλλα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος.

2.4.4. Σύνθεση ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO) ή Αναγωγή GO

Τα ανηγμένα φύλλα GO (rGO) θεωρούνται συνήθως ως ένα είδος χημικά παραγόμενου γραφενίου. Ο στόχος οποιουδήποτε πρωτοκόλλου αναγωγής είναι η παραγωγή υλικών που μοιάζουν με την στοιχειακή ανάλυση του γραφενίου δηλαδή μεμονωμένων στρωμάτων γραφενίου τόσο σε δομή όσο και σε ιδιότητες. Ωστόσο, οι υπολειπόμενες λειτουργικές ομάδες και τα ελαττώματα αλλάζουν δραματικά τη δομή και τις ιδιότητες του επιπέδου άνθρακα. Επομένως, δεν είναι σκόπιμο να αναφέρεται το rGO ως γραφένιο, καθώς οι ιδιότητες του είναι διαφορετικές.

Η αναγωγή του GO σε rGO, είναι πολύ σημαντική επειδή αφορά όχι μόνο την απομάκρυνση των ομάδων που περιέχουν οξυγόνο που συνδέονται με το γραφένιο αλλά στοχεύει και στην ανάκτηση του συζευγμένου δικτύου του γραφικού πλέγματος. Αυτές οι αλλαγές στη δομή έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και την βελτίωση και άλλων ιδιοτήτων του γραφενίου.

Η οξείδωση ανακόπτει τη συζευγμένη δομή και εντοπίζει π-ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα την μείωση της κινητικότητας και της συγκέντρωσης του φορέα, επομένως και την υποβάθμιση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας [48]. Μια μερική ανάκτηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων μπορεί να επιτευχθεί μετά από επεξεργασία αναγωγής και καμία από τις τρέχουσες προσεγγίσεις δεν μπορεί να εξαλείψει πλήρως τα ελαττώματα. Ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής, το GO με χημικούς τύπους που κυμαίνονται από $C_8O_2H_3$ έως $C_8O_4H_5$, που αντιστοιχεί σε αναλογία C/O 4:1–2:1, παράγεται συνήθως. Μετά τη αναγωγή, ο λόγος C/O μπορεί να βελτιωθεί σε περίπου 12:1 στις περισσότερες περιπτώσεις.



Εικόνα 12: Σύνθεση και αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου με πρόδρομη ένωση γραφίτη [61].

Υπάρχουν πολλοί τρόποι αναγωγής του GO σε rGO, μερικοί από τους οποίους είναι η θερμική αναγωγή, η χημική αναγωγή, η διαλυτοθερμική αναγωγή, η φωτοκαταλυτική αναγωγή, η αναγωγή με ακτινοβολία μικροκυμάτων και η υδροθερμική αναγωγή. Κάθε τεχνική αναγωγής συνοδεύεται από τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Οι δύο πιο συνηθισμένοι τρόποι αναγωγής του GO είναι η θερμική και η χημική [71].

Η θερμική αναγωγή συχνά απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες και είναι σχετικά χρονοβόρος μέθοδος. Η χημική αναγωγή περιλαμβάνει την αντίδραση του GO με αναγωγικό παράγοντα όπως η υδραζίνη και τα παράγωγά της, $NaBH_4$, υδροκινόνη, υδροϊωδικό οξύ (HI), ενώσεις που περιέχουν θείο, μεταλλικές σκόρες, ασκορβικό οξύ (ή αλλιώς βιταμίνη C) και υδροξυλαμίνη. Η συγκεκριμένη διαδικασία αναγωγής δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες, αλλά οι διαδικασίες και τα αποτελέσματα ποικίλλουν πολύ ανάλογα με το ποιος αναγωγικός παράγοντας επιλέχθηκε. Το μεγάλο πλεονέκτημα της χημικής αναγωγής είναι ότι μπορεί να μεταφερθεί στην βιομηχανική παραγωγή.

Μεταξύ όλων των αναγωγικών παραγόντων, οι μεταλλικές σκόρες είναι ο ισχυρότερος αναγωγικός παράγοντας που παράγει την υψηλότερη ατομική αναλογία C/O rGO που έχει αναφερθεί ποτέ σε χαμηλή θερμοκρασία. Επιπλέον, η αναγωγή του GO από μεταλλικές σκόρες είναι συνήθως γρήγορη, οικονομική και μπορεί να ανταποκριθεί σε απαιτήσεις βιομηχανικής κλίμακας [62].

2.5. Εφαρμογές Γραφενίου

Οι ξεχωριστές ιδιότητες του γραφενίου έχουν φέρει επανάσταση σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, με επίκεντρο τους τομείς της ηλεκτρικής ενέργειας, της αγωγιμότητας, της

παραγωγής ενέργειας, των μπαταριών, των αισθητήρων και άλλων. Ειδικότερα, λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων του, ακόμη και ίχνη ποσότητας γραφενίου σε άλλα υλικά, μπορούν να επιφέρουν άμεση βελτίωση της αντοχής τους. Επομένως, σύνθετα υλικά ενισχυμένα με γραφένιο μπορούν να βρουν χρήσεις στην αεροδιαστημική, δομικά υλικά, κινητές συσκευές και σε πρόσθετες εφαρμογές και τεχνολογίες, όπως η 3D εκτύπωση.

Ειδικότερα για 3D εκτύπωση με βάση πολυμερές, τα πρόσθετα υλικών γραφενίου μπορούν να διαδραματίσουν καταλυτικό ρόλο για λειτουργικά πλαστικά, προσδίδοντας μεγαλύτερη αντοχή και θερμική/ηλεκτρική αγωγιμότητα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα διασποράς αφού δεν διασκορπίζεται πάντα καλά σε φάσεις πολυμερούς λόγω της έλλειψης θετικών αλληλεπιδράσεων στη διεπαφή πολυμερούς-γραφενίου. Ωστόσο, αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με τη χρήση ενός επιφανειοδραστικού, δηλαδή, αυξάνοντας την επιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ του πολυμερούς και του γραφενίου με την ενεργοποίηση των λειτουργικών ομάδων.

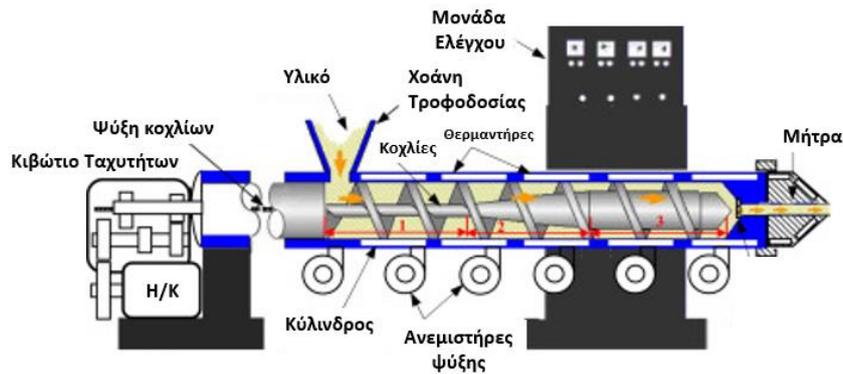
Τέλος, ιδιότητες υλικών όπως η μακροπρόθεσμη σταθερότητα, η ανθεκτικότητα, οι λειτουργικότητες self-healing και self-sensing, το φαινόμενο της μνήμης (shame memory effect) που διαθέτει χρειάζονται πολύ για εφαρμογές δομικής και επίστρωσης. Επομένως, τα πολυμερικά σύνθετα υλικά χρησιμοποιούν τα πρόσθετα αυτά για να εκμεταλλευτούν την αποδοτικότητα τους. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα αυτών των υλικών εξαρτάται αρκετά από πολλές παραμέτρους όπως το περιβάλλον, η διάβρωση, κ.λπ. [63].

3. Εκβολή

Ο εκβολέας ή εξωθητήρας (extruder) είναι κοινή συσκευή στη βιομηχανία πλαστικών και η χρήση του είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη στην κατασκευή προϊόντων που χρησιμοποιούνται πολυμερή ως πρώτη ύλη. Τα τυπικά προϊόντα που κατασκευάζονται από εξωθημένα πολυμερή περιλαμβάνουν για παράδειγμα, νήματα, σωλήνες, εύκαμπτους σωλήνες, μονωμένα σύρματα, καλώδια, φύλλα - φιλμ και ταινίες. Συνοπτικά, αποτελεί μια διάταξη τήξης, ανάμειξης και εξώθησης του πολυμερούς μέσω μιας μήτρας μορφοποίησης, χρησιμοποιώντας έναν (μονοκόχλιος εκβολέας, single-screw extruder) ή δύο (δικόχλιος εκβολέας, twin-screw extruder) περιστρεφόμενους κοχλίες (screws) μέσα σε ένα θερμαινόμενο κύλινδρο (barrel) [64, 65].

3.1. Μέρη ενός εκβολέα

Ειδικότερα, όπως διακρίνεται και από την **Εικόνα 13**, τόσο οι μονοκόχλιοι όσο και οι δικόχλιοι εκβολείς αποτελούνται από ορισμένα βασικά μέρη, όπως είναι το κιβώτιο ταχυτήτων, ο ηλεκτροκινητήρας (H/K), η μονάδα ελέγχου, οι κοχλίες, η χοάνη τροφοδοσίας, ο κύλινδρος, οι θερμαντήρες, οι ανεμιστήρες ψύξης και η μήτρα. Αξίζει να τονιστεί ότι κάθε μέρος του εκβολέα επηρεάζει την ποιότητα και την απόδοση της ανάμειξης.



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση των βασικών τμημάτων ενός εκβολέα [66].

3.1.1. Σύστημα Μετάδοσης Κίνησης

Όλοι οι εκβολείς διαθέτουν ένα σύστημα μετάδοσης κίνησης, που αποτελείται από ένα κιβώτιο ταχυτήτων και έναν ηλεκτροκινητήρα για να ελέγχονται οι στροφές του κοχλία. Το σύστημα αυτό εξασφαλίζει τις απαιτήσεις της διάταξης σε μηχανική ενέργεια, η οποία αυξάνεται όταν:

- αυξάνεται η ογκομετρική παροχή εξόδου
- αυξάνεται η διάμετρος του κυλινδρικού σώματος
- αυξάνεται το μήκος του κοχλία και
- απαιτείται υψηλή ογκομετρική παροχή εξόδου σε υψηλές θερμοκρασίες.

3.1.2. Χοάνη Τροφοδοσίας

Η χοάνη τροφοδοσίας συγκρατεί τα πλαστικά πέλλετς ή τη σκόνη και αποβάλλει το υλικό στον κοχλία. Η χοάνη σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτρέπει μια σταθερή ροή υλικού μέσω της χοάνης. Η σταθερή ροή επιτυγχάνεται καλύτερα με κυκλικής διατομής χοάνη με σταδιακή μετάβαση στο κωνικό τμήμα. Για τα δύσκολα ως προς τη διαχείριση υλικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ειδικές συσκευές, όπως αναδευτήρες ή σπειρώματα στερέωσης, που εξαναγκάζουν την σταθερή ροή του υλικού μέσω της χοάνης. Τέλος, οι εκβολείς συνήθως διαθέτουν περισσότερη από μία χοάνη τροφοδοσίας για να επιτύχουν την επιθυμητή προσθήκη των προσθέτων στα πολυμερή. Στην περίπτωση ύπαρξης μίας μόνο χοάνης, το πολυμερές και τα πρόσθετα προ-αναμιγνύονται.

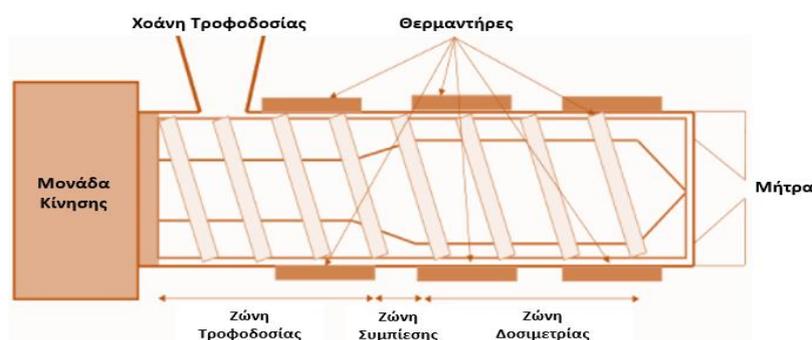
3.1.3. Κοχλίες

Η παρουσία ενός ή δύο κοχλίων αλλάζει σημαντικά τη ροή και τις διατμητικές τάσεις που μπορούν να εφαρμοστούν στο πολυμερές. Ο κοχλίας εκτελεί σημαντικές λειτουργίες κατά την εκβολή όπως:

- Μεταφορά της πολυμερικής μήτρας μέσα στον εκβολέα
- Μετάδοση της μηχανικής ενέργειας η οποία αποτελεί μέρος της διαδικασίας εκβολής
- Ανάμιξη των διαφορετικών πρώτων υλών
- Ανάπτυξη πίεσης στον εκβολέα προκειμένου το πολυμερές να εξωθηθεί στη μήτρα [65].

Μια σημαντική παράμετρος η οποία συνδέεται με τον κοχλία είναι ο αδιάστατος λόγος L/D , όπου L το μήκος του κοχλία και D η διάμετρός του. Οι τυπικές αναλογίες L/D κυμαίνονται από 20 έως 30, με τις 24 να είναι οι πιο συχνές [65]. Η διάμετρος του κοχλία ποικίλει, με τιμές κάτω των 20mm για τους εργαστηριακούς εκβολείς, ενώ στους βιομηχανικούς εκβολείς η διάμετρος φθάνει τα 750mm. Γενικότερα, η αύξηση του μήκους του κοχλία επιφέρει και αύξηση της απόδοσης της εγκατάστασης ανά μονάδα καταναλισκόμενης ισχύος, καθώς και μεγαλύτερη ομοιομορφία του τήγματος με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη ακρίβεια των διαστάσεων του εξερχόμενου προϊόντος [64].

Οι περισσότεροι κοχλίες διαθέτουν τρεις διαφορετικές ζώνες, τη ζώνη τροφοδοσίας (feeding zone), τη ζώνη συμπίεσης ή τήξης (compression zone) και τη ζώνη δοσιμετρίας (metering zone), όπως διακρίνεται και στην **Εικόνα 14** [67].



Εικόνα 14: Διαγραμματική αναπαράσταση τμημάτων κοχλία σε έναν μονοκόχλιο εκβολέα.

Κατά μήκος της ζώνης τροφοδοσίας, το βάθος των αυλακώσεων είναι σταθερό και υψηλό οπότε μεγάλο μέρος του πολυμερούς μπορεί να ληφθεί. Όσο το πολυμερές προστίθεται από τη χοάνη, αρχίζει να λιώνει και να προχωράει μέσα στον εκβολέα λόγω της οπισθέλκουσας (backpressure). Αυτή η πίεση είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας που ελέγχει την ροή του πολυμερούς μέσα στον εκβολέα. Σε αυτήν την ζώνη πρέπει να δοθεί προσοχή στο να μην υπερθερμανθεί το υλικό και κολλήσει στον κοχλία, προκειμένου να επιτευχθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη δυνατότητα μεταφοράς του υλικού στην επόμενη ζώνη.

Στη ζώνη συμπίεσης ή τήξης, το βάθος των αυλακώσεων σταδιακά μειώνεται και επιτρέπει στο τήγμα πολυμερούς να αρχίζει να συμπιέζεται και να απελευθερώνει οποιοδήποτε πτητικό υλικό που μπορεί να είναι βλαβερό για το πολυμερές.

Στην ζώνη δοσιμετρίας, το βάθος των αυλακώσεων είναι πολύ μικρό και σταθερό, το οποίο προκαλεί υψηλές διατμητικές τάσεις στο πολυμερές, με αποτέλεσμα την ολοκλήρωση της τήξης του και την καλή διασπορά των προσθέτων μέσα στην πολυμερική μήτρα. Η συμπίεση του πολυμερούς οφείλεται στην προοδευτική μείωση στο βάθος της αύλακας του κοχλία κατά μήκος του εκβολέα. Μια σημαντική παράμετρος ενός συστήματος εκβολής είναι ο λόγος συμπίεσης (compression ratio), που ορίζεται ως ο λόγος του βάθους της αύλακας στη ζώνη τροφοδοσίας προς το βάθος της αύλακας στη ζώνη δοσιμετρίας [67].

Τέλος, το σχετικό μήκος κάθε ζώνης εξαρτάται από την συμπεριφορά τήξης των πολυμερών και το ιξώδες του τήγματος του πολυμερούς. Αν το πολυμερές δυσκολεύεται να λιώσει, χρειάζεται μεγαλύτερη ζώνη τροφοδοσίας. Ωστόσο, αν έχει πολύ χαμηλό ιξώδες τήγματος, χρειάζεται μικρή ζώνη τροφοδοσίας και μεγάλη ζώνη συμπίεσης. Επομένως, διάφορα σχέδια κοχλία είναι διαθέσιμα στην αγορά για να υποστηρίξουν διαφορετικές εφαρμογές [68].

3.1.4. Κύλινδρος

Ο κύλινδρος είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και η εσωτερική επιφάνεια είναι επεξεργασμένη με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να αναδεικνύει αντίσταση στην τριβή και στη διάβρωση. Συνήθως εντοπίζεται ως εσωτερική στρώση μια διμεταλλική επένδυση [65]. Η εσωτερική στρώση αυτή έχει το ρόλο να περιορίζει οποιαδήποτε αντίδραση του πολυμερούς σε υψηλή θερμοκρασία. Η εσωτερική διάμετρος του είναι μια σημαντική παράμετρος που καθορίζει το μέγεθος και τη δυναμικότητα ενός εκβολέα. Εμφανίζει τυπικά τόσο δυνατότητα θέρμανσης όσο και ψύξης. Διαφορετικοί θερμομαντήρες χρησιμοποιούνται για να ελέγχουν ξεχωριστά την θερμοκρασία σε κάθε ζώνη, όπως και ανεμιστήρες ψύξης για να επιτελούν την αντίστροφη διεργασία όταν αυτό χρειαστεί [65].

3.1.5. Μήτρα Εκβολής

Οι μήτρες που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία πολυμερών είναι κανάλια ροής από μέταλλο που χρησιμοποιούνται για να κατανέμουν το τήγμα του πολυμερούς ομοιογενώς και με ομοιόμορφη ταχύτητα. Εντοπίζονται στο άκρο εκκένωσης του εκβολέα και η λειτουργία τους είναι να σχηματίσουν το τηγμένο πλαστικό στο επιθυμητό σχήμα. Συνηθίζεται να κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το σχήμα του προϊόντος που παράγουν [65].

Συνοπτικά, η λειτουργία των περισσότερων εκβολέων πραγματοποιείται με την κάθοδο των πολυμερών υπό μορφή κόκκων, σκόνης ή φολίδων από τη χοάνη τροφοδοσίας στο άνοιγμα μεταξύ του περιστρεφόμενου κοχλία και του θερμαινόμενου κυλίνδρου. Ο κοχλίας περιστρέφεται και προωθεί, συμπιέζει και αναμιγνύει τα υλικά. Η μίξη γίνεται κυρίως στο τελευταίο τμήμα του κοχλία όπου τα υλικά έχουν πλαστικοποιηθεί και οι διατμητικές δυνάμεις είναι μεγαλύτερες. Τα υλικά περιστρέφονται μαζί με τον κοχλία και τελικά υπό μορφή τήγματος περνάνε μέσα από τη μήτρα εκβολής, όπου παίρνουν το κατάλληλο σχήμα πριν εξέλθουν και στερεοποιηθούν με ψύξη στην ατμόσφαιρα. Για μείωση της ολίσθησης στην εσωτερική επιφάνεια του κυλίνδρου, η επιφάνεια εμφανίζει αυλακώσεις/έλικες.

Επομένως, με άλλα λόγια η κύρια λειτουργία ενός εκβολέα είναι να αναπτύξει επαρκή πίεση στο υλικό έτσι ώστε να εξαναγκάσει το υλικό μέσω της μήτρας. Η απαραίτητη πίεση για να εξαναγκάσει ένα υλικό μέσω της μήτρας εξαρτάται από τη γεωμετρία της μήτρας, τις ιδιότητες ροής του υλικού και τον ρυθμό ροής.

3.2. Τύποι Εκβολέα

Όπως προαναφέρθηκε, οι τύποι εκβολέα ταξινομούνται με βάση τον αριθμό κοχλίων και διακρίνονται σε μονοκόχλιοι (single-screw) ή δικόχλιοι (twin-screw). Ο πρώτος εφαρμόζεται ευρέως στη γενική επεξεργασία πολυμερών και ο τελευταίος για την ανάμιξη διαφόρων ινών, προσθέτων και μειγμάτων πολυμερών πριν από την τελική χύτευση. Ειδικότερα λεπτομέρειες για το κάθε τύπο κοχλία δίνονται στις παρακάτω παραγράφους.

3.2.1. Μονοκόχλιος Εκβολέας

Ο μονοκόχλιος εκβολέας αποτελείται από έναν κοχλία ο οποίος είναι ένας μεταλλικός άξονας που περιέχει έλικες και αυλακώσεις για να οδηγήσει το πολυμερές μέσα στον κύλινδρο. Τα

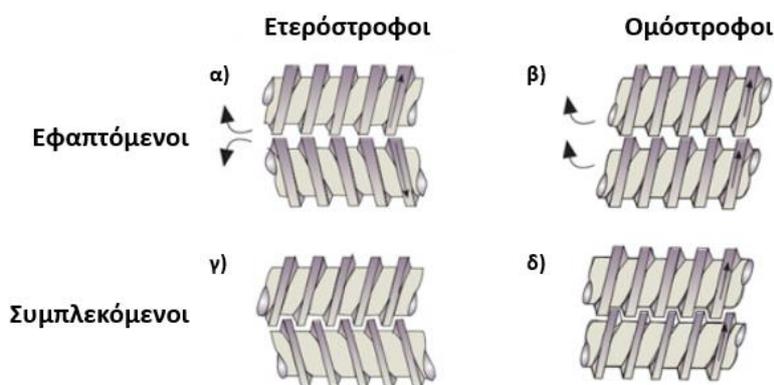
βασικά πλεονεκτήματά του είναι το σχετικά χαμηλό κόστος, ο απλός σχεδιασμός, η στιβαρότητα, η αξιοπιστία και η ευνοϊκή σχέση απόδοσης/κόστους. Τα τυπικά μεγέθη τους ποικίλλουν από 1 έως 6 ίντσες (25 έως 150 mm) και αναλογία L/D από 20 έως 30 με το 24 πιο συνηθισμένο. Σε σύγκριση με τους δικόχλιους εκβολείς, είναι λιγότεροι αποτελεσματικοί στην παροχή ομοιογενούς ανάμιξης διαφορετικών συστατικών, όπως πρόσθετα, ενισχυτικά και υγρά. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητά τους θα μπορούσε να βελτιωθεί με τη χρήση πολλαπλών στοιχείων ανάμειξης [69].

3.2.2. Δικόχλιος Εκβολέας

Οι δικόχλιοι εκβολείς είναι πολύ πιο πολύπλευροι από τους μονοκόχλιους. Η παρουσία δύο κοχλίων επιτρέπει διάφορες παραλλαγές στην περιστροφή, στην θέση, και στον χρόνο. Επομένως υπάρχουν διάφοροι τύποι διαθέσιμοι στην αγορά.

Διακρίνονται σε τέσσερις τύπους, συμφωνά με δύο διαφορετικές κατηγοριοποιήσεις, όπως φαίνεται και από την **Εικόνα 15**. Η πρώτη κατηγοριοποίηση βασίζεται στον τρόπο περιστροφής των κοχλίων, δηλαδή, αν οι κοχλίες περιστρέφονται κατά την ίδια ή την αντίθετη φορά, με αποτέλεσμα να διακρίνονται σε ομόστροφους (co-rotating) και σε ετερόστροφους (counter-rotating) αντίστοιχα. Η δεύτερη διαφοροποίηση εξαρτάται από το αν οι έλικες του ενός κοχλία εφάπτονται ή συμπλέκονται με τις έλικες του άλλου κοχλία. Αν οι κοχλίες εφάπτονται, καλούνται εφαπτόμενοι (non-intermeshing), ενώ αν οι έλικες του ενός κοχλία εισχωρούν στην αύλακα του άλλου κοχλία, καλούνται συμπλεκόμενοι (intermeshing).

Στην περίπτωση των συμπλεκόμενων κοχλίων, υπάρχει η δυνατότητα να καταλαμβάνεται σχεδόν όλη η αύλακα από την εισχωρούσα έλικα του άλλου κοχλία ή μέρος αυτής, οπότε οι κοχλίες διακρίνονται περαιτέρω σε συζευκτούς (conjugated) και ασύζευκτους (non-conjugated) αντίστοιχα.



Εικόνα 15: Είδη δικόχλιων εκβολέων που απεικονίζονται : (α) ετερόστροφοι εφαπτόμενοι, (β) ομόστροφοι εφαπτόμενοι, (γ) ετερόστροφοι συμπλεκόμενοι, και (δ) ομόστροφοι συμπλεκόμενοι.

Οι δικόχλιοι εκβολείς συνήθως είναι η λύση όταν οι μονοκόχλιοι εκβολείς δεν μπορούν να εκτελέσουν τις απαιτούμενες λειτουργίες, όπως ανάμιξη υλικών με πολύ διαφορετικά ιξώδη, σύνθετα υλικά πλήρωσης ή χρωστικές σε πολύ υψηλή περιεκτικότητα, αυτό-καθαρισμός της επιφάνειας του κοχλία και χημικές αντιδράσεις [70].

Γενικότερα, ένας δικόχλιος εκβολέας διαθέτει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με έναν μονοκόχλιο:

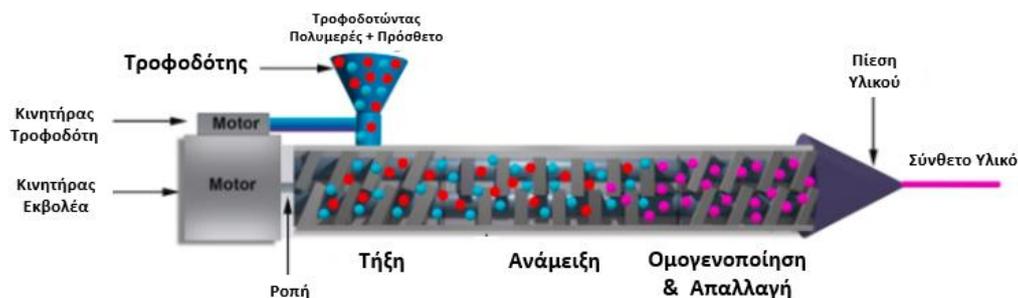
- ❖ Καλύτερη απόδοση στην τήξη και ανάμιξη
- ❖ Αυξημένη παροχή σε χαμηλό αριθμό στροφών
- ❖ Χαμηλότερες απαιτήσεις σε ισχύ
- ❖ Μειωμένη απώλεια ενέργειας λόγω εξόδους θερμότητας
- ❖ Βελτιωμένο έλεγχο της εκβολής του υλικού για ευρεία περιοχή συνθηκών λειτουργίας κατά μήκος του εκβολέα
- ❖ Γρήγορη συσσώρευση πίεσης κατά μήκος του κοχλίου
- ❖ Ικανότητα κατεργασίας δύσκολων υλικών τροφοδοσίας
- ❖ Αυτό-καθαρισμός της επιφάνειας εάν ενώνεται πλήρως

Ωστόσο, παρουσιάζει τα ακόλουθα μειονεκτήματα:

- ❖ Υψηλότερο κόστος, καθώς τόσο η αρχική δαπάνη όσο και το κόστος λειτουργίας είναι υψηλότερα
- ❖ Πολυπλοκότητα, αφού είναι μηχανικά πιο περίπλοκος και λιγότερο στιβαρός. Κατά συνέπεια, το μηχάνημα είναι πιο ευαίσθητο σε μηχανική καταπόνηση (όπως υψηλή ροπή) [71].

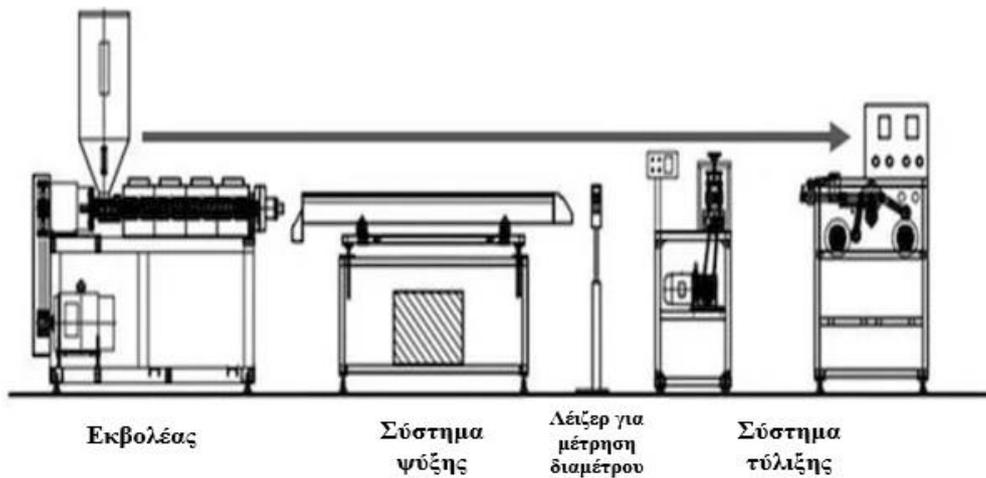
3.3. Χρήση εκβολέα για παραγωγή νήματος 3D εκτύπωσης

Καθώς οι δικόχλιοι εκβολείς αποτελούν την ιδανική λύση για την παραγωγή συνθέτων υλικών ποικίλων μορφών, με την χρήση της κατάλληλης μήτρας εκβολής πραγματοποιείται η παραγωγή νήματος (filament) για τριδιάστατη εκτύπωση. Ειδικότερα, όταν η μήτρα εκβολής είναι κυκλική διαμέτρου 2-3mm τότε οι συνθήκες είναι ιδανικές για την παραγωγή ενισχυμένου ή μη νήματος για εφαρμογή σε 3D εκτυπωτή. Στην περίπτωση παραγωγής ενισχυμένου νήματος, οι φάσεις τήξης-ανάμιξης και διασποράς των δύο πρόδρομων υλικών απεικονίζονται στην **Εικόνα 16**.



Εικόνα 16: Διαγραμματική απεικόνιση της διασποράς του πολυμερούς και του πρόσθετου κατά τις φάσεις της εκβολής.

Καθώς το ενισχυμένο πλέον υλικό διέρχεται από την μήτρα εκβολής, οδηγείται προς ένα σύστημα ψύξης και συλλογής του παραγόμενου νήματος, όπως γίνεται διακριτό και από την **Εικόνα 17**. Πιο συγκεκριμένα, το νήμα διέρχεται μέσα από ένα λουτρό νερού, το οποίο ψύχει το νήμα και το στερεοποιεί στο νέο του σχήμα. Η ταχύτητα με την οποία συλλέγεται το νήμα καθορίζει τη διάμετρό του. Χαμηλή ταχύτητα θα έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη μεγαλύτερης διαμέτρου, ενώ υψηλότερη, το αντίθετο.



Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση παραγωγής νήματος μέσω εκβολέα για τριδιάστατη εκτύπωση.

Στη συνέχεια, οι κινητήρες τραβάνε το νήμα από τον θάλαμο ψύξης στον μηχανισμό περιτύλιξης, μέσω ενός συστήματος τύλιξης και συλλογής. Η διαδικασία περιτύλιξης ξεκινά με τη μέτρηση της διαμέτρου του νήματος από μια συσκευή λέιζερ για να διασφαλιστεί ότι είναι εντός της ανοχής της διαμέτρου στόχου, δηλαδή, 1,75 mm. Το νήμα στη συνέχεια οδηγείται προς το σύστημα τύλιξης, όπου συνδέεται με ένα καρούλι και τυλίγεται γύρω από αυτό. Μόλις οι αισθητήρες εντοπίσουν ότι το καρούλι είναι γεμάτο, το νήμα κόβεται και αποθηκεύεται.

4. Τριδιάστατη Εκτύπωση (3D Printing)

Η τριδιάστατη εκτύπωση (3D Printing) είναι μια προσθετική μέθοδος κατασκευής (Additive Manufacturing - AM) για τη δημιουργία ενός ευρέος φάσματος δομών και πολύπλοκων γεωμετριών από δεδομένα τριδιάστατων μοντέλων (3D). Η τριδιάστατη εκτύπωση περιλαμβάνει διάφορες μεθόδους, υλικά και εξοπλισμό, έχει εξελιχθεί με την πάροδο των ετών και έχει τη δυνατότητα να μεταμορφώσει τις διαδικασίες κατασκευής πλέον και σε βιομηχανική κλίμακα.

Η αυξανόμενη ζήτηση των συστημάτων παραγωγής 3D έναντι παραδοσιακών τεχνικών, αποδίδεται σε πολλά πλεονεκτήματα, συμπεριλαμβανομένης της κατασκευής σύνθετης γεωμετρίας με υψηλή ακρίβεια, μέγιστη εξοικονόμηση υλικού, ευελιξία στο σχεδιασμό και προσωπική προσαρμογή. Ωστόσο, οι κατώτερες μηχανικές ιδιότητες και η ανισότροπη συμπεριφορά των τριδιάστατων εκτυπωμένων εξαρτημάτων εξακολουθούν να περιορίζουν τις δυνατότητες εκτύπωσης σε μεγάλη κλίμακα. Ως εκ τούτου, ένα βελτιστοποιημένο μοτίβο τριδιάστατης προετοιμασίας είναι σημαντικό για τον έλεγχο της ευαισθησίας στα ελαττώματα και της ανισότροπης συμπεριφοράς.

4.1. Στάδια 3D Εκτύπωσης

Τα στάδια που εντοπίζονται κατά την διάρκεια της τριδιάστατης εκτύπωσης (Εικόνα 18) είναι τα εξής:

1. Δημιουργία ψηφιακού μοντέλου CAD (Computer Aided Design - CAD) του αντικειμένου. Το στάδιο αυτό πραγματοποιείται με λογισμικό σχεδίασης στερεών μοντέλων που μπορούν να αναπαριστούν τα τριδιάστατα αντικείμενα με μεγάλη ακρίβεια. Επομένως, μέσω του λογισμικού καθορίζεται επακριβώς η γεωμετρία του αντικειμένου.
2. Μετατροπή του μοντέλου CAD σε αρχείο εξαγωγής, κατάλληλο και αναγνωρίσιμο για το λογισμικό του 3D εκτυπωτή. Ως ευρέως αναγνωρισμένη μορφή αρχείου σε όλους τους εκτυπωτές έχει καθιερωθεί η μορφή .STL (Standard Tessellation Language ή STereoLithography).
3. Μεταφορά και ο χειρισμός του αρχείου εξαγωγής στον 3D εκτυπωτή. Κατά το στάδιο αυτό, ο εκτυπωτής ερμηνεύει τις ψηφιακά παρεχόμενες συντεταγμένες που προέρχονται από το αρχείο .STL μετατρέποντας το αρχείο σε αρχείο G (G-file), το οποίο διαιρεί το αρχείο 3D .STL σε μια ακολουθία δισδιάστατων (2D) οριζόντιων διατομών (25-100 μm, ανάλογα με την τεχνική κατασκευής), που επιτρέπει την εκτύπωση του δοκιμίου 3D.
4. Ρύθμιση των παραμέτρων εκτύπωσης και εκτύπωση του τελικού υλικού. Η εκτύπωση ξεκινάει από την βάση, μέσω της μεθόδου layering (layer by layer ή στρώμα-στρώμα), κατασκευάζοντας ουσιαστικά το μοντέλο από μια σειρά 2D στρώσεων που προέρχονται από το αρχικό αρχείο CAD [72]. Γενικότερα, οι περισσότεροι εκτυπωτές είναι αυτόματοι και απαιτούν ελάχιστη ανθρώπινη παρέμβαση.
5. Καθαρισμός και τελικό φινίρισμα του αντικειμένου. Το τελευταίο στάδιο περιλαμβάνει την απομάκρυνση του αντικειμένου από την βάση εκτύπωσης, την απόσπασή του από τυχόν στηρίγματα και τον καθαρισμό του από υπολείμματα υλικού. Το τελικό φινίρισμα ολοκληρώνεται με λείανση ή/και στίλβωση.



Εικόνα 18: Γενική διαδικασία τριδιάστατης εκτύπωσης [73].

4.2. Μέθοδοι 3D Εκτύπωσης

Διάφορες τεχνολογίες 3D εκτύπωσης εντοπίζονται στην αγορά, οι οποίες διαφέρουν ως προς τον τρόπο που δημιουργούν το τελικό υλικό [74]. Γενικότερα, οι κύριες τεχνολογίες 3D εκτύπωσης είναι οι εξής:

- Συνδεδετική με πίεση ακροφυσίου (Binder Jetting)
- Κατευθυνόμενη εναπόθεση ενέργειας (Directed Energy Deposition - DED)
- Εξώθηση υλικών (Material Extrusion)

- Υλικά με πίεση ακροφυσίου (Material Jetting)
- Σύντηξη στρώματος σκόνης (Powder Bed Fusion)
- Συγκόλληση φύλλων (Sheet Lamination)
- Φωτοπολυμερισμός δεξαμενής (Vat Photopolymerisation)

4.2.1. Εξώθηση υλικών (Material Extrusion)

Η κατηγορία αυτή αποτελεί την πιο δημοφιλή διαδικασία εκτύπωσης λόγω του αριθμού των εκτυπωτών που διατίθενται στην αγορά και την υψηλή σχέση απόδοσης/τιμής συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους. Τα παραγόμενα αντικείμενα είναι ανθεκτικά και συνήθως έτοιμα προς χρήση χωρίς να απαιτείται κάποια πρόσθετη επεξεργασία. Βασίζεται στην επιλεκτική εναπόθεση υλικού για τον σχηματισμό αλληπάλλληλων στρώσεων από τις οποίες προκύπτει το τελικό αντικείμενο.

Οι μέθοδοι που εντοπίζονται στην τεχνολογία αυτή συνοψίζονται παρακάτω:

- Μοντελοποίηση Συντηγμένης Εναπόθεσης (Fused Deposition Modeling - FDM),
- Κατασκευή Τηγμένου Νήματος (Fused Filament Fabrication - FFF)
- Κατασκευή Σύνθετου Νήματος (Composite Filament Fabrication - CFF)
- Κατευθυνόμενη Γραφή Μελανιού (Direct Ink Writing - DIW)
- Βιοεξώθηση (Bioextrusion)

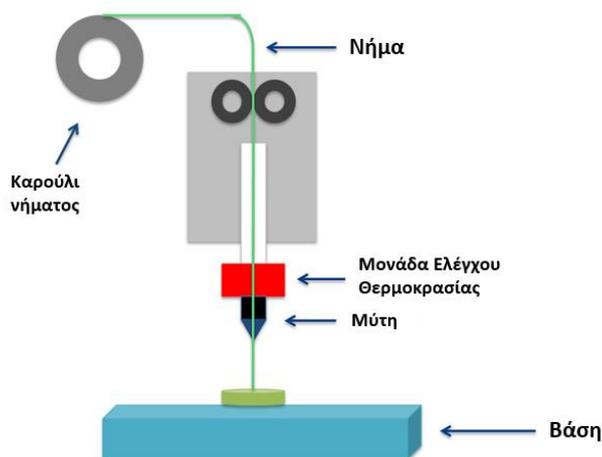
Τα βασικά κοινά χαρακτηριστικά των παραπάνω μεθόδων αποτελούν η τροφοδοσία του υλικού, η τήξη του, η εφαρμογή πίεσης ώστε να κινηθεί το υλικό μέσω του ακροφυσίου της κεφαλής, η εξώθησή του, η εκτύπωση με ελεγχόμενο τρόπο για την δημιουργία επιπέδων, η συγκόλληση του υλικού σε ίδια ή δευτερογενή υλικά κατασκευής για να σχηματίσουν μια συνεκτική σταθερή δομή και τέλος η χρήση δομών υποστήριξης για την παραγωγή πολύπλοκων γεωμετριών [75].

4.2.1.1. Μοντελοποίηση Συντηγμένης Εναπόθεσης (Fused Deposition Modeling - FDM)

Η πιο αναγνωρίσιμη μορφή τριδιάστατης εκτύπωσης τόσο από την κατηγορία εξώθησης υλικών όσο και ευρέως είναι η FDM, για αυτό και αναλύεται περαιτέρω παρακάτω. Η διάταξη της μεθόδου FDM αποτελείται από ένα ή περισσότερα ακροφύσια εξώθησης (nozzles), μία βάση και ηλεκτροκινητήρες που μετακινούν το νήμα και την βάση. Η κίνηση του μηχανήματος γίνεται σε τρεις γραμμικές κατευθύνσεις (x), (y) και (z).

Ειδικότερα, κατά την εκτύπωση, ένα νήμα (συνήθως διαμέτρου 1,75 mm) ξετυλίγεται από ένα καρούλι και τροφοδοτείται στο συγκρότημα εξώθησης. Η χρήση ηλεκτροκινητήρα βοηθάει την τροφοδοσία του νήματος σε θάλαμο τήξης ελεγχόμενης θερμοκρασίας προτού το λιωμένο πλαστικό εξωθηθεί μέσω του ακροφυσίου στην βάση. Ανεμιστήρας δίπλα από την κεφαλή υποβοηθάει συνεχώς την ψύξη του υλικού, ενώ η βάση είναι συνήθως θερμαινόμενη για να αποφευχθεί τυχόν στρέβλωση ή ράγισμα της κατασκευής. Με αυτόν τον τρόπο, εναποτίθενται πάνω στην βάση λεπτές στρώσεις του υλικού σε ημίρρευστη κατάσταση. Η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι να ολοκληρωθεί η τελική μορφή του αντικειμένου μέσω της τεχνικής layering.

Ο σχεδιασμός του συστήματος αυτού συνεχίζει να εξελίσσεται, καθιστώντας την εκτύπωση πιο αποτελεσματική με βελτιώσεις στη θερμοκρασία ρύθμισης σε όλο το συγκρότημα εξώθησης και τροποποιήσεις σχεδιασμού για τη μείωση της φθοράς και των φραγμών.



Εικόνα 19: Σύστημα εκτύπωσης μοντελοποίησης συντηγμένης εναπόθεσης (FDM) [76].

Γενικότερα, το υλικό θα πρέπει να ανταποκρίνεται με βέλτιστο ιξώδες στην εφαρμοζόμενη θερμική και διατμητική τάση, αλλά επίσης να διαθέτει επαρκή μηχανικά χαρακτηριστικά (ευκαμψία έναντι ακαμψίας) για να είναι σε θέση να κινητοποιήσει το τήγμα ακόμη και μέσω μειωμένης διαμέτρου εξώθησης, χωρίς θραύση ή ολίσθηση κατά τη διαδικασία. Η δυνατότητα εκτύπωσης ενεργοποιείται με την εύρεση του κατάλληλου συνδυασμού μεταξύ ιδιοτήτων υλικού και τεχνολογικών ρυθμίσεων. Οι παράμετροι διαδικασίας της τριδιάστατης εκτύπωσης με FDM που μπορούν να διαμορφωθούν είναι λοιπόν οι ακόλουθες:

- ❖ Θερμοκρασία εκτύπωσης
- ❖ ταχύτητα εκτύπωσης
- ❖ θερμοκρασία βάσης ή αλλιώς πλάκας κατασκευής.

Και οι τρεις παραπάνω παράμετροι επηρεάζουν τη ρεολογική και μηχανική απόκριση του υλικού υποστρώματος και επηρεάζουν την ποιότητα διαμορφώνοντας τον βαθμό θερμικού σοκ που δέχεται το υλικό κατά την εκτύπωση [77].

4.3. Υλικά 3D Εκτύπωσης

Οι μορφές που μπορεί να έχουν τα υλικά που χρησιμοποιούνται στους 3D εκτυπωτές είναι οι εξής:

- ❖ Σκόνη (Powder material)
- ❖ Στερεά φύλλα (Solid Sheets)
- ❖ Ρευστό ή Λιωμένο υλικό (Gel or Molten material), που βρίσκεται συνήθως σε μορφή νήματος
- ❖ Φωτοπολυμερής ρητίνη (Photopolymer liquid)

Γενικότερα, οι δύο πιο διαδεδομένες πρώτες ύλες στην 3D εκτύπωση είναι τα πολυμερή και τα μέταλλα.

4.3.1. Πολυμερικά Υλικά

Από όλες τις πρώτες ύλες για 3D εκτύπωση που χρησιμοποιούνται σήμερα, τα πολυμερή είναι τα συνηθέστερα, και ειδικότερα τα θερμοπλαστικά. Τα πλαστικά είναι ένα από τα πιο ποικίλα υλικά για παιχνίδια 3D και οικιακά είδη. Τα προϊόντα που κατασκευάζονται με αυτήν την τεχνική περιλαμβάνουν σκεύη γραφείου, βάζα και φιγούρες δράσης. Με τη σταθερότητα, την ευελιξία, την ομαλότητα και τη φωτεινή γκάμα επιλογών χρωμάτων, η ελκυστικότητα του πλαστικού είναι φανερή στην αγορά.

Τα περισσότερα πλαστικά που χρησιμοποιούνται συνήθως στο FDM, δεν έχουν τη δυνατότητα να παράγουν πλήρως λειτουργικά μέρη, περιορίζοντας έτσι αυτήν την τεχνική. Η ανάπτυξη μιας πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με πρόσθετα, και ειδικά νάνο-πρόσθετα, είναι ένας τρόπος για να ξεπεραστεί αυτός ο περιορισμός και να επεκταθεί το εύρος εφαρμογής του FDM και των σχετικών τεχνικών [78].

4.3.1.1. Νανοσύνθετα Πολυμερικά Υλικά

Νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά ονομάζονται τα υλικά στα οποία ως μήτρα χρησιμοποιείται ένα πολυμερές και ως έγκλεισμα κάποιο σωματίδιο το οποίο έχει τουλάχιστον μία διάσταση στην περιοχή των νανομέτρων (1-100 nm). Τα εγκλείσματα αποτελούν τα μέσα ενίσχυσης της πολυμερικής μήτρας, καθώς προσφέρουν τη δυνατότητα συνδυασμού διάφορων επιθυμητών ιδιοτήτων στην μήτρα. Η πολυμερική μήτρα μπορεί να είναι είτε θερμοπλαστική είτε θερμοσκληρυνόμενη. Ως μέσα ενίσχυσης ή αλλιώς πρόσθετα μπορούν να χρησιμοποιηθούν αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο που αναπτύχθηκαν στα Κεφάλαια 1 και 2.

Στις εφαρμογές 3D εκτύπωσης, μπορούν να επιλεγθούν τόσο θερμοπλαστικά όσο και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Τα θερμοπλαστικά μετατρέπονται σε μαλακά και εύκαμπτα όταν θερμαίνονται πάνω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και στερεοποιούνται με ψύξη [79]. Όταν είναι στερεά, μπορούν να τήκονται και να αναμορφώνονται ξανά και ξανά, καθώς επίσης και να ανακυκλωθούν. Στην 3D εκτύπωση, τα θερμοπλαστικά χρησιμοποιούνται κυρίως στις διαδικασίες εξώθησης (melt extrusion) και σύντηξης (sintering), όπου πρώτα τήκονται και στη συνέχεια αναμορφώνονται σύμφωνα με τη γεωμετρία ενός μοντέλου 3D-CAD [80].

Αντιθέτως, οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες δεν τήκονται και μετατρέπονται σε ανελαστικά με θέρμανση. Όταν υπόκεινται σε υψηλές θερμοκρασίες, σκληραίνουν και δεν μπορούν να μορφοποιηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν [79]. Στην 3D εκτύπωση, οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, κυρίως ρητίνες φωτοπολυμερούς, σκληρύνονται μέσω διαδικασιών φωτοπολυμερισμού με τη βοήθεια υπεριώδους φωτός. Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες που χρησιμοποιούνται συνήθως για την 3D εκτύπωση μπορεί να είναι τυπικές (standard resin), κεραμικές (ceramic resin), χυτεύσιμες (castable resin) και διαυγείς (clear resin) [81].

Σχετικά με τις επιθυμητές τελικές ιδιότητες, στην 3D εκτύπωση το ενδιαφέρον εστιάζεται στις ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες του τελικού υλικού [82]. Ιδιαίτερα πρωταρχικής σημασίας αποτελούν η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, καθώς μέσω αυτών μπορεί το υλικό να αναπτύσσει ιδιότητες αυτό-διάγνωσης (self-sensing) και αυτό-ίασης (self-healing) αντίστοιχα, που θα του αναβαθμίσουν την ποιότητα και την αξία του. Καθώς τα καθαρά

πολυμερή δεν διαθέτουν αυτές τις ιδιότητες, καθίσταται αναγκαία η ενίσχυση τους μέσω κατάλληλων προσθέτων.

Λόγω αυτού, αναλύονται στον **Πίνακα 15** που εντοπίζεται στο **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**, διάφορες περιπτώσεις θερμοπλαστικών πολυμερών που ευρέως χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές 3D εκτύπωσης και έχουν ενισχυθεί με νανοσωλήνες άνθρακα και είδη γραφενίου, πρόσθετα που μπορούν να βελτιώσουν τη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα τους. Επιπλέον, στον **Πίνακα 15** αναφέρονται λεπτομερώς κάθε είδος χημικής τροποποίησης του προσθέτου που μπορεί να χρειάζεται να λάβει χώρα για να επιτευχθεί συνάφεια μεταξύ μήτρας-προσθέτου, καθώς επίσης και η συγκέντρωση κατά βάρος του προσθέτου που απαιτείται.

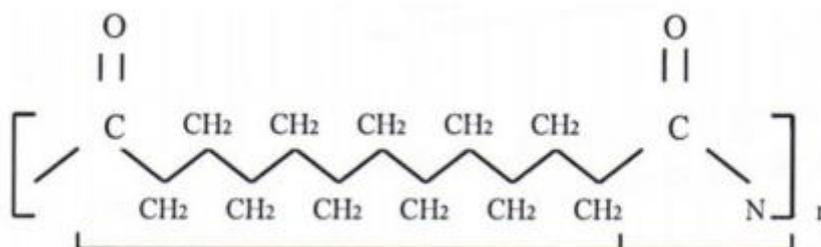
Όταν ως στόχος είναι η παραγωγή ενισχυμένων αντικειμένων μέσω τεχνολογιών AM, και ειδικότερα FDM, η θερμοπλαστική μήτρα πολυμερούς και το πρόσθετο παίζουν σημαντικό ρόλο στις παραμέτρους της εκτύπωσης. Τόσο η μήτρα όσο και τα πρόσθετα έχουν μεγάλη επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες και τα ελαττώματα του σύνθετου υλικού. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να υπάρχει ολοκληρωμένη γνώση των θερμοπλαστικών πολυμερικών εκτυπώσεων πριν διερευνηθεί η ενίσχυση τους με πρόσθετα, καθώς επίσης και η επίδραση των πρόσθετων στην εκτύπωση. Ευρέως χρησιμοποιούμενα μέσα ενίσχυσης σε νήματα αποτελούν το γραφένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα και ίνες άνθρακα ή υάλου. Παρακάτω αναλύονται τόσο τα πολυμερή που θα διερευνηθούν στην πειραματική μας διαδικασία, όσο και τα μέσα ενίσχυσης.

4.3.1.2. Πολυμερική μήτρα νανოსύνθετων νημάτων 3D Εκτύπωσης

Από την ανάλυση του **Πίνακα 15**, επιλέγεται να χρησιμοποιηθούν στην πειραματική διερεύνηση, για παραγωγή ενισχυμένων νημάτων, ως πολυμερικές μήτρες δύο πολυμερή, το πολυαμίδιο 12 ή νάυλον 12 (PA12) και η θερμοπλαστική πολυουρεθάνη (TPU). Εκτενής αναφορά πραγματοποιείται σε αυτά τα πολυμερή παρακάτω.

- **ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΟ 12 Ή ΝΑΪΛΟΝ 12 (PA12)**

Τα πολυαμίδια είναι πολυμερή που αποτελούνται από μακριές αλυσίδες μορίων που περιέχουν ομάδες αμιδίου (N-H-C=O) και παράγονται από πολυμερισμό ενός οξέος με ένα αμίδιο (**Εικόνα 20**). Υπάρχουν διάφοροι τύποι πολυαμιδίων, όπως PA6, PA6/12, PA11 και PA12. Συγκεκριμένα, το πολυαμίδιο 12 (PA12) έχει τον εξής χημικό τύπο: $[(CH_2)_{11}C(O)NH]_n$ και παράγεται από ένα μονομερές το ω-αμινολουργικό οξύ ή την λαουρολακτάμη, τα οποία διαθέτουν στην χημική τους δομή 12 άτομα άνθρακα, και για αυτόν τον λόγο ονομάζονται «Πολυαμίδια 12» [83].



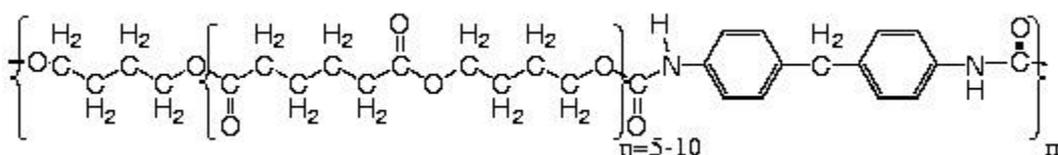
Εικόνα 20: Χημική Δομή Πολυαμιδίου 12 (PA12).

Το PA12 ως γραμμικό αλειφατικό πολυαμίδιο είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές που είναι γνωστό για την χημική και θερμική αντοχή του, την υψηλή σταθερότητα διαστάσεων του, την χαμηλή πυκνότητα του και την ικανότητα του να αποδέχεται υψηλά ποσοστά προσθέτων. Επιπλέον, λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητας του σε αμίδια συγκριτικά με οποιοδήποτε άλλο πολυαμίδιο, παρουσιάζει χαμηλή προσρόφηση υγρασίας οπότε υψηλή χημική ανθεκτικότητα. Τέλος, είναι ευρέως επεξεργάσιμο υλικό και θεωρείται ένα από τα πιο δοκιμασμένα υλικά για την παραγωγή συνθέτων στην αγορά. Αυτές οι ιδιότητες το καθιστούν τόσο ως μια ιδανική επιλογή για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών εκτύπωσης 3D [84].

Μερικά από τα κύρια πλεονεκτήματα των εκτυπωμένων με FDM νάιλον εξαρτημάτων είναι η υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και η πρόσκρουση, η καλή ελαστικότητα και ο χαμηλός ερπυσμός. Αυτό το υλικό επιτυγχάνει επίσης καλύτερες μηχανικές ιδιότητες σε αυξημένες θερμοκρασίες, καθώς οι δεσμοί μεταξύ των στρωμάτων γίνονται πολύ ισχυρότεροι σε υψηλότερη θερμοκρασία. Το νάιλον ως υδρόφιλο υλικό επηρεάζει αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες των τυπωμένων τμημάτων λόγω της απορροφητικότητας στην υγρασία. Ωστόσο, η υγροσκοπικότητα βοηθά το νάιλον στην εύκολη μέτα-επεξεργασία. Επιπλέον, με τη μείωση του πάχους του στρώματος στο τυπωμένο τμήμα, η αντοχή εφελκυσμού αυξάνεται καθώς ο δεσμός μεταξύ των στρωμάτων είναι πολύ ισχυρότερος [83].

- ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΗ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ (TPU)

Η θερμοπλαστική πολυουρεθάνη (TPU) ανήκει στην οικογένεια των θερμοπλαστικών ελαστομερών και συνδυάζει τις καλύτερες ιδιότητες θερμοπλαστικών και ελαστομερών. Είναι ένα συμπολυμερές που αποτελείται από εναλλασσόμενες αλληλουχίες σκληρών και μαλακών τμημάτων. Τα σκληρά τμήματα είναι ισοκυανικά και μπορούν να ταξινομηθούν ως αλειφατικά ή αρωματικά ανάλογα με τον τύπο του ισοκυανικού. Τα μαλακά τμήματα είναι προϊόντα αντίδρασης πολυόλης [85]. Τόσο η αναλογία σκληρών προς μαλακών τμημάτων σε δεδομένο βαθμό TPU, όσο και ο τύπος ισοκυανικού και πολυόλης ευθύνεται για τις ιδιότητες της προκύπτουσας TPU [86].



Εικόνα 21: Χημική Δομή Θερμοπλαστικής Πολυουρεθάνης (TPU).

Σχετικά με τις ιδιότητες του πολυμερούς αυτού, αξίζει να σημειωθεί ότι διαθέτει ελαστικότητα τύπου καουτσούκ, υψηλή αντοχή στο σχισμό και την τριβή, υψηλή επιμήκυνση στο σπάσιμο καθώς και θερμική σταθερότητα. Εκτός από αυτό, το TPU είναι επίσης ανθεκτικό στα λιπαντικά, τα γράσα και μια ποικιλία διαλυτών [83]. Όλες αυτές οι ιδιότητες το καθιστούν ως ένα πολύ καλό υλικό για παραγωγή ελαστικών και ηλεκτρικά αγωγίμων νημάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια ποικιλία εφαρμογών στην 3D εκτύπωση.

Συγκριτικά με τα άλλα είδη εύκαμπων νημάτων 3D εκτυπωτή, το TPU είναι ελαφρώς πιο άκαμπτο από άλλα, καθιστώντας ευκολότερη την εξώθηση και χρήση του. Είναι ένα υλικό μεσαίας αντοχής με πολύ υψηλή ευελιξία και αντοχή, ικανό να αντέξει υψηλές δυνάμεις συμπίεσης και εφελκυσμού [87]. Ιδιαίτερα όταν είναι επιθυμητό τα τελικά αντικείμενα να είναι ελαστικά και ευέλικτα, το TPU θεωρείται ως το ιδανικό υλικό για νήμα τριδιάστατης

εκτύπωσης [88]. Τα τριδιάστατα τυπωμένα μέρη με TPU είναι ανθεκτικά και έχουν τη δυνατότητα να αντέχουν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος έως και 80°C.

Το TPU εντοπίζεται σε διάφορα 3D εκτυπωμένα υλικά, όπως π.χ. στην αγορά σε θήκες τηλεφώνων και σόλες παπουτσιών, στον ιατρικό τομέα σε ορθοπεδικά μοντέλα και φορητές ιατρικές συσκευές (wristbands) [89, 90], στην αυτοκινητοβιομηχανία σε παρεμβύσματα, σωλήνες, προστατευτικά, σε αισθητήρες [87, 88, 91] κ.α. Το TPU, όπως και το PA12, διαθέτουν τη δυνατότητα ανάμιξης με πρόσθετα νανοδομών άνθρακα για να επεκτείνουν τη χρησιμότητά τους σε πολυλειτουργικά τριδιάστατα εκτυπωμένα σύνθετα υλικά [85, 91-93]. Ιδιαίτερα μέσα ενίσχυσης όπως γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα επιλέγονται σε μεγάλο βαθμό για να προσδώσουν πολυλειτουργικότητα σε ίνες 3D εκτύπωσης, όπως έχει αναφερθεί και στις **Παραγράφους 1.4 και 2.5**.

5. Ιδιότητες αυτό-διάγνωσης (Self-sensing) και αυτό-ίασης (Self-healing)

Όσο η τεχνολογία εξελίσσεται, διακρίνεται μια αυξανόμενη ζήτηση για τεχνολογική πρόοδο σε νέα και έξυπνα υλικά και συσκευές ικανές να ανταποκριθούν σε εξωτερικά ερεθίσματα με αυθόρμητο τρόπο. Όπως έχει προαναφερθεί, τα πολυμερικά νανوسύνθετα είναι ένα από τα πιο ελπιδοφόρα υλικά λόγω της ελαφριάς δομής τους, της ευκολίας επεξεργασίας, της πολυλειτουργικότητας και των αναβαθμισμένων ιδιοτήτων τους με την ενσωμάτωσή τους με πρόσθετα. Ιδιότητες όπως η αυτό-διάγνωση (self-sensing) και η αυτό-ίαση (self-healing) είναι ορισμένες από τις ιδιότητες που μπορούν να εντοπιστούν σε αυτά τα υλικά, κατατάσσοντας τα πιο λειτουργικά και αποδοτικά, διευρύνοντας το πεδίο εφαρμογών τους.

5.1. Αυτό-διάγνωση (Self-sensing)

Η αυτό-διάγνωση (self-sensing) είναι η ιδιότητα ενός υλικού να αντιλαμβάνεται την εγγενή του αντίδραση παραμόρφωσης, όπως στρες, καταπόνηση, ζημιά, θερμοκρασία κλπ. Τα self-sensing νανوسύνθετα λειτουργούν με βάση την αρχή της πιεζοαντίστασης (piezoresistivity), δηλαδή, να ανιχνεύουν την αλλαγή της ηλεκτρικής αντίστασης σε σχέση με την καταπόνηση ή/και τη βλάβη.

Για να επιτευχθεί το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο σε ένα σύνθετο υλικό, είναι απαραίτητο ένα τουλάχιστον αγώγιμο συστατικό. Διαφορετικοί τύποι αγώγιμων συστατικών έχουν χρησιμοποιηθεί στα υπάρχοντα αυτοσυντηρούμενα σύνθετα υλικά. Έχουν χρησιμοποιηθεί νανοϋλικά άνθρακα όπως CNTs, γραφένιο, νανοϊνες άνθρακα (CNF) κ.α. Αυτά τα αγώγιμα συστατικά σχηματίζουν ένα αγώγιμο ηλεκτρικό δίκτυο εντός των συνθέτων. Όταν τα σύνθετα υποβάλλονται σε παραμόρφωση ή βλάβη, αυτό το αγώγιμο δίκτυο διαταράσσεται μεταβάλλοντας την ηλεκτρική αντίσταση [94].

Το αγώγιμο δίκτυο και η μεταβαλλόμενη αντίσταση που προκύπτει εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του αγώγιμου συστατικού, την ποσότητα τους καθώς και την κατανομή τους. Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα των σύνθετων αυτό-διάγνωσης είναι η ευελιξία

σχεδιασμού τους. Καθώς ο τύπος απόκρισης μπορεί να προσαρμοστεί εύκολα μέσω του σωστού σχεδιασμού της σύνθετης δομής.

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης υλικών self-sensing σε σύγκριση με τη χρήση ενσωματωμένων ή προσαρτημένων συσκευών/αισθητήρων είναι το χαμηλό κόστος, η ανθεκτικότητα, η μεγάλη περιοχή ανίχνευσης χωρίς να υφίστανται καμία απώλεια στις μηχανικές τους ιδιότητες. Σε σχέση με αυτά τα πλεονεκτήματα, υπάρχουν αρκετές επιστημονικές προκλήσεις για την ανάπτυξη δομικών υλικών με self-sensing ιδιότητες, δηλαδή, υλικά με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, ανθεκτικότητα και πιεζοαντίσταση.

5.1.1. Μηχανισμός της αυτό-διάγνωσης (self-sensing)

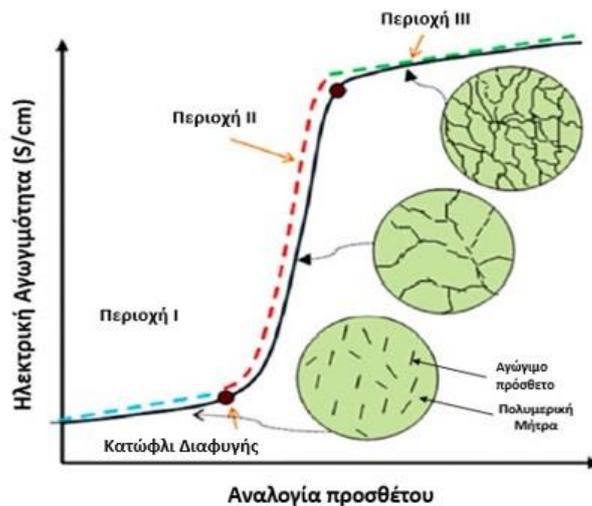
Γενικότερα, οι ηλεκτρικές ιδιότητες των συνθέτων μπορούν να περιγραφούν, σύμφωνα με την θεωρία διαφυγής (percolation theory), ως εξής:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t$$

Όπου σ είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του συνθέτου, p το κλάσμα όγκου του νανοπροσθέτου, p_c το κατώφλι διαφυγής του συνθέτου και t μια εκθετική σταθερά που σχετίζεται με τα σύνθετα [95].

Το γράφημα της αγωγιμότητας έναντι της αναλογίας προσθέτου που χρησιμοποιείται παρουσιάζει ένα τυπικό σχήμα S όπως φαίνεται στην **Εικόνα 22**. Υπάρχουν τρεις τυπικές περιοχές σε αυτήν την καμπύλη σχήματος S , που χαρακτηρίζονται ως περιοχή I, II και III. Σε χαμηλές αναλογίες ενισχυτικού, πριν σχηματιστεί το αγωγίμο δίκτυο, η αγωγιμότητα παραμένει κοντά σε αυτή του καθαρού μονωτικού πολυμερικού πλέγματος. Τα ενισχυτικά υπάρχουν μόνο μεμονωμένα ή σε μικρές ομάδες σε όλη τη μήτρα πολυμερούς, χωρίς φυσική επαφή ή σήραγγα ηλεκτρονίων μεταξύ αγωγίμων σωματιδίων για να επιτρέπεται η μεταφορά φορτίου (περιοχή I).

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσθέτου, η απόσταση μεταξύ των προσθέτων μειώνεται. Καθώς επιτυγχάνεται η κρίσιμη τιμή του αγωγίμου ενισχυτικού υλικού, η αγωγιμότητα του σύνθετου υλικού αυξάνεται δραματικά κατά πολλές τάξεις μεγεθών εντός ενός στενού εύρους συγκέντρωσης ενισχυτικών (Περιοχή II). Με περαιτέρω αύξηση της αναλογίας του ενισχυτικού υλικού, η αγωγιμότητα φτάνει σε μια σταθερή τιμή, με αποτέλεσμα έπειτα να μην παρατηρείται σημαντική αλλαγή στην αγωγιμότητα (Περιοχή III) [96].



Εικόνα 22: Ηλεκτρική αγωγιμότητα σύνθετων υλικών έναντι αναλογίας προσθέτου [96].

Επομένως, το κατώφλι διαφυγής αντιπροσωπεύει ένα κρίσιμο κλάσμα όγκου των νανοπροσθέτων, πέρα από το οποίο μια μικρή αύξηση της περιεκτικότητας σε πρόσθετα μπορεί να προκαλέσει ένα τεράστιο άλμα στην αγωγιμότητα των σύνθετων υλικών. Σε ένα αγωγίμο δίκτυο που σχηματίζεται από νανοσωματίδια, η ηλεκτρική αντίσταση αποτελείται από τρία βασικά συστατικά: την εσωτερική αντίσταση των νανοσωματιδίων ($R_{nanoparticle}$), την αντίσταση στη στένωση λόγω της άμεσης επαφής των νανοσωματιδίων ($R_{contact}$) και την αντίσταση σήραγγας μεταξύ δύο γειτονικών νανοσωματιδίων (R_{tunnel}), και συγκεκριμένα:

$$R = R_{nanoparticle} + R_{contact} + R_{tunnel}$$

Η αντίσταση σήραγγας, R_{tunnel} , εξαρτάται από το πάχος και τις ιδιότητες υλικού του μονωτικού στρώματος, το οποίο είναι πολύ υψηλότερο από τους άλλους δύο τύπους αντίστασης ($R_{nanoparticle}$ και $R_{contact}$) κατά πληθώρα τάξεων μεγέθους. Το φαινόμενο της σήραγγας είναι ιδιαίτερα εμφανές όταν δύο νανοσωματίδια βρίσκονται σε κοντινή απόσταση (της τάξης των πολλών νανομέτρων) αλλά όχι σε άμεση επαφή. Αυτό τονίζει ότι στο κατώφλι διαφυγής, το φαινόμενο κβαντικής σήραγγας κυριαρχεί στην ηλεκτρική αντίσταση που εκδηλώνεται από τα νανوسύνθετα. Πέρα από το κατώφλι, τα νανοσωματίδια έρχονται σε επαφή ή αλληλεπικαλύπτονται, κάτω από τα οποία το φαινόμενο σήραγγας τείνει να είναι ασθενές και η αγωγιμότητα των νανوسύνθετων να κορεστεί [95].

5.2. Αυτό-ίαση (Self-healing)

Τα σύνθετα αυτό-ίασης (self-healing) υλικά είναι μια κατηγορία νέων αναδυόμενων έξυπνων υλικών με δυνατότητα αυτόματης και αυτόνομης επούλωσης, μιμούμενοι τη λειτουργία self-healing που παρατηρείται σε πολλούς ζωντανούς οργανισμούς. Δηλαδή, τα συγκεκριμένα υλικά διαθέτουν την δυνατότητα να ανακτήσουν τις θεμελιώδεις ιδιότητές τους, μετά την πρόκληση ζημιάς. Ως αποτέλεσμα, αυξάνεται η διάρκεια ζωής τους και ανοίγεται μια σειρά από πολλά υποσχόμενες εφαρμογές για αυτά [97].

Με βάση τη χημεία των self-healing πολυμερικών σύνθετων υλικών, η τρέχουσα βιβλιογραφία [98], [99] κατηγοριοποιεί αυτά τα υλικά σε δύο κατηγορίες:

- I. αυτόνομα, όπου το αξιοποιημένο χημικό δυναμικό απελευθερώνεται αυτόματα και διευκολύνει την επισκευή/επούλωση σε απόκριση βλάβης/ρήξης και
- II. μη αυτόνομα, τα οποία χρειάζονται εξωτερική παρέμβαση.

Για να εμφανιστούν ιδιότητες self-healing σε πολυμερικά νανοσύνθετα, αλυσίδες πολυμερών πρέπει να διαχέονται κοντά στο σημείο φθοράς. Για τα πολυμερή, η κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων συμβαίνει σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασής τους (T_g), με αποτέλεσμα η θερμοκρασία να παίζει σημαντικό ρόλο στην αυτό-επιδιόρθωση του πολυμερούς. Ο σημαντικός αυτός παράγοντας μπορεί να παρέχεται με:

- θερμική ενέργεια όπως η συμβατική θέρμανση σε φούρνους,
- με θέρμανση με μικροκύματα και υπέρυθη ακτινοβολία
- επαγωγικά, χρησιμοποιώντας τρέχοντα πηνία που βρίσκονται στην περιοχή της βλάβης προς επισκευή και
- μέσω του φαινομένου Joule (Joule effect), που συμβαίνει σε αγώγιμα σύνθετα υλικά, κυρίως βοηθούμενα από το δίκτυο αγώγιμων υλικών πλήρωσης όταν κυκλοφορεί ρεύμα μέσα από αυτό. Ως εκ τούτου, το φαινόμενο Joule αποτελεί ένα ιδανικό υποψήφιο ως ερέθισμα self-healing για τα αγώγιμα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά.

Μερικά από τα κύρια πλεονεκτήματά της συγκεκριμένης ιδιότητας αποτελούν η απλότητα της εφαρμογής, το χαμηλό ενεργειακό του κόστος και η δυνατότητα εφαρμογής της θέρμανσης στο υλικό χωρίς ανάγκη παρέμβασης, με αποτέλεσμα την έξυπνη δράση εν λειτουργία.

5.2.1. Φαινόμενο Joule

Το φαινόμενο Joule αντιστοιχεί στην παραγωγή θερμότητας όταν το ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από ένα αγώγιμο υλικό. Αυτό το φαινόμενο θέρμανσης εμφανίζεται όταν τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με το ατομικό πλέγμα των αγώγιμων υλικών, καταλήγοντας στη μεταφορά της κινητικής του ενέργειας με τη μορφή θερμότητας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υλικά αυτό-ίασης ως εσωτερική ή εξωτερική πηγή θέρμανσης. Για να παρατηρηθεί αυτό το φαινόμενο, οι θερμικές ιδιότητες της μήτρας πρέπει να έχουν χαρακτηριστεί πλήρως.

Με άλλα λόγια, η θέρμανση Joule μπορεί να ενεργοποιήσει τον μηχανισμό self-healing μόνο σε αγώγιμα υλικά. Για αυτό, το υλικό πρέπει να είναι εγγενώς αγώγιμο. Ωστόσο, είναι ευρέως γνωστό ότι τα πολυμερή δεν μεταφέρουν ηλεκτρική ενέργεια. Για το λόγο αυτό, τα νανοπρόσθετα, όπως νανοσωλήνες άνθρακα και γραφένιο, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο σε αυτόν τον τύπο θέρμανσης, λόγω της μεγάλης αναλογίας επιφάνειας προς όγκο και των εξαιρετικών ιδιοτήτων διαπερατότητας του δικτύου, οι οποίες παρέχουν τόσο ηλεκτρική όσο και θερμική αγωγιμότητα [99].

Το κύριο χαρακτηριστικό της εσωτερικής θέρμανσης σχετίζεται με την εντοπισμένη αύξηση της θερμικής ενέργειας στις ρωγμές, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία της κατεστραμμένης περιοχής με τοπικό τρόπο λόγω της αλλαγής κατεύθυνσης του ηλεκτρικού ρεύματος στις άκρες των ρωγμών. Αν η κατεύθυνση του ηλεκτρικού ρεύματος είναι κάθετη στη ρωγμή, η θερμοκρασία στην άκρη της ρωγμής θα είναι στο μέγιστο. Τότε, η θερμοκρασία σε αυτήν την περιοχή εξαρτάται από το ηλεκτρικό ρεύμα που παρέχεται, τη γεωμετρία της ρωγμής και τη μηχανική φόρτιση του υλικού. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτέλεση λειτουργιών self-healing, αφού οι ιδανικές θερμικές συνθήκες βρίσκονται στην άκρη των ρωγμών, βελτιστοποιώντας τη χρήση της ενέργειας. Επίσης είναι δυνατόν με αυτόν

τον τρόπο να εντοπιστούν ρωγμές στο υλικό, αφού αυτές οι θερμοκρασίες μπορούν να παρακολουθούνται με κάμερες υπέρυθρων.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα εφαρμογή του φαινομένου Joule σε αυτοϊάσιμα υλικά είναι η διακοπή της ανάπτυξης ρωγμών. Για παράδειγμα, οι μικρορωγμές που παρουσιάζονται σε ένα δεδομένο υλικό έχουν την τάση να αναπτύσσονται στις άκρες τους και μακροπρόθεσμα, αυτό το αποτέλεσμα είναι πολύ επιζήμιο, προκαλώντας τελικά καταστροφικές αποτυχίες. Η εντοπισμένη αύξηση της θερμοκρασίας στην άκρη της ρωγμής χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει μια τοπική σύντηξη της μήτρας που προκαλεί την ψύξη και συστολή της άκρης, σταματώντας έτσι την ανάπτυξη της ρωγμής. Αυτό το φαινόμενο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως ανιχνευτής σφαλμάτων, διότι εάν υπάρχει τοπική αύξηση της θερμοκρασίας, μπορεί να ανιχνευθεί από κάμερες υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. Σύνθεση Υλικών

Στο πρώτο κεφάλαιο του πειραματικού μέρους της εργασίας περιγράφεται η σύνθεση των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν ως μέσα ενίσχυσης στις πολυμερικές μήτρες για τα νήματα τριδιάστατης εκτύπωσης που θα παραχθούν στην συνέχεια. Στόχος της διερεύνησης των συνθέσεων είναι η παραγωγή νανοϋλικών σε μεγάλη κλίμακα. Στο πλαίσιο της διπλωματικής, παράχθηκαν νανοϋλικά άνθρακα, και ειδικότερα νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) και παράγωγα γραφενίου. Παρακάτω αναλύεται η σύνθεση του κάθε υλικού λεπτομερώς.

6.1. Σύνθεση Νανοσωλήνων Άνθρακα (CNTs) – Πειραματική διάταξη/διαδικασία

Η παραγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα επιλέγεται να πραγματοποιηθεί μέσω της μεθόδου καταλυτικής Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD), με βάση την ήδη βελτιστοποιημένη μέθοδο στο Εργαστήριο Προηγμένων, Συνθέτων, Νανοϋλικών και Νανοτεχνολογίας. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τον αντιδραστήρα CVD που είναι ένας κυλινδρικός φούρνος με 3 ζώνες ελεγχόμενης θέρμανσης. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα στους 700°C, κοινή θερμοκρασία για όλες οι ζώνες. Στον φούρνο εισάγεται ένας σωλήνας από χαλαζία, μέσα στον οποίο θα πραγματοποιηθεί η χημική εναπόθεση.

Αρχικά, συναρμολογείται το αρχικό και τελικό μέρος του φούρνου με τα απαραίτητα εξαρτήματα. Ο σωλήνας εισάγεται μέσα στον φούρνο και συνδέεται με την έξοδο, με κατάλληλα μηχανολογικά εξαρτήματα για να στεγανοποιηθεί το σύστημα. Η έξοδος είναι συνδεδεμένη με δύο πλυντρίδες μέσα στον απαγωγό, μεταξύ των οποίων η μία άδεια για πιθανή εκτόνωση σε περίπτωση αύξησης της πίεσης, και μία με αιθανόλη πληρωμένη κατά το ήμισυ, στην οποία διαλυτοποιούνται τα απαέρια που παράγονται, δηλαδή, σωματίδια και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες που έχουν υγροποιηθεί.



Εικόνα 23: Πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα της μεθόδου CVD.

Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιείται ακετυλένιο, που είναι ήδη συνδεδεμένο στο σύστημα, αποθηκευμένο σε φιάλη αερίου. Η συνεχόμενη παροχή του συντελεί στην διάσπαση του και

στην μετέπειτα μετατροπή του σε νανοσωλήνες άνθρακα. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως καταλύτης σίδηρος, ο οποίος είναι προσροφημένος μέσα σε ζεόλιθο, σε μορφή σκόνης (μέθοδος υποστηριζόμενου καταλύτη). Σχετικά με το υπόστρωμα επιλέγονται τρεις μονοκρυσταλλοί πυριτίου (silicon wafers) σε επιτραπέζια μορφή που εισάγονται ευθυγραμμισμένα στο κέντρο του φούρνου (ενεργός ζώνη), όπως διακρίνεται και από την **Εικόνα 24**. Προτού εισαχθούν στον φούρνο, πάνω σε αυτά απαραίτητο είναι να κοσκινιστεί ο καταλύτης για να είναι όλα τα σωματίδια αντίστοιχης κοκκομετρίας.

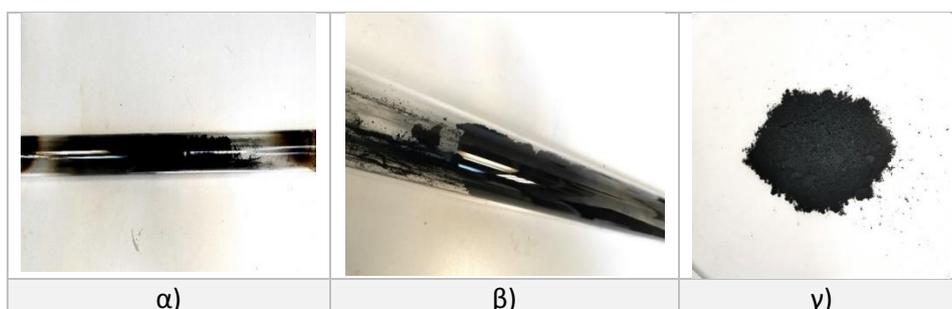


Εικόνα 24: Ο σωλήνας από χαλαζία με τα υποστρώματα και τον καταλύτη πριν εισαχθεί στον φούρνο.

Αφού ολοκληρωθεί η συνδεσμολογία, αρχικά απομακρύνεται το οξυγόνο που υπάρχει μέσα στο σύστημα μέσω παροχής αερίου αργού (ογκομετρική παροχή ~ 200ml/min). Μετά το πέρας 20 λεπτών, ρυθμίζεται η θερμοκρασία στους 700°C και ο φούρνος αρχίζει να θερμαίνεται. Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί στους 700°C ενεργοποιείται η παροχή του ακετυλενίου. Το ακετυλένιο λειτουργεί ως πηγή άνθρακα προκειμένου να μην έχουμε παραπροϊόντα, όπως άκαυτους υδρογονάνθρακες και είναι απαραίτητο να βρίσκεται σε χαμηλότερη παροχή από του αργού για να αποφευχθεί κίνδυνος ανάφλεξης. Το ηλεκτρονικό ροόμετρο του ακετυλενίου αναγράφει τιμή ίση με 0,09 (ογκομετρική παροχή ~60 ml/min).

Η αντίδραση αφήνεται στις παραπάνω συνθήκες για 4 ώρες. Μεγαλύτερο χρονικό διάστημα αντίδρασης δεν είναι απαραίτητο, καθώς έπειτα ο καταλύτης κοραίνεται και δεν παράγεται περισσότερη ποσότητα νανοσωλήνων. Μετά το πέρας των 4 ωρών, σταματάει η παροχή ακετυλενίου και αφήνεται για μικρό χρονικό διάστημα ο φούρνος αναμμένος για να διασπάσει κάθε υπολειπόμενη ποσότητα ακετυλενίου. Έπειτα απενεργοποιείται ο φούρνος, και αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Όταν η θερμοκρασία του φούρνου φτάσει κάτω από 300°C διακόπτεται η παροχή του αργού.

Τέλος, πραγματοποιείται αποσυναρμολόγηση του αντιδραστήρα, γίνεται παραλαβή των νανοσωλήνων άνθρακα, που βρίσκονται υπό μορφή σκόνης μέσα από τον σωλήνα και ζυγίζονται. Η συγκεκριμένη πειραματική διεργασία πραγματοποιήθηκε με τις παραπάνω ακριβείς συνθήκες 4 φορές, με αποτέλεσμα συνολικά να συλλεχθούν 30 gr νανοσωλήνων άνθρακα.



Εικόνα 25: Οι νανοσωλήνες άνθρακα α,β) μετά την αντίδραση μέσα στον σωλήνα από χαλαζία και γ) μετά την συλλογή και την κονιορτοποίηση τους.

6.2. Σύνθεση CNTs-byproduct - Πειραματική διαδικασία

Πέραν των συμβατικών νανοσωλήνων άνθρακα που παράγονται στο εργαστήριο, επιλέχθηκε και η δοκιμή ενός ανθρακούχου υλικού που συλλέγεται κατά τη διεργασία αιωρούμενου καταλύτη. Το συγκεκριμένο υλικό θεωρείται ως παραπροϊόν κατά τη διεργασία παραγωγής CNTs (CNTs-byproduct). Αποτελείται από ένα μίγμα νανοσωλήνων, νανοϊνών άνθρακα και άμορφου άνθρακα που αναπτύσσεται στα μεταλλικά τοιχώματα του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια μιας συμβατικής αντίδρασης με αιωρούμενο καταλύτη (floating catalyst). Κατά την αντίδραση του αιωρούμενου καταλύτη, το φερροκένιο λειτουργεί ως καταλύτης, ενώ ως πρόδρομη ένωση εξετάστηκε η καμφορά και η αιθανόλη. Η συνδεσμολογία του συστήματος διαφοροποιείται σε αυτή την περίπτωση, καθώς η πρόδρομη ένωση (υγρή ή στερεή) πρέπει να αναμιχθεί με το φερροκένιο εκτός του αντιδραστήρα και να εισαχθεί σε αυτόν υπό μορφή ατμών. Λόγω του ότι ο καταλύτης πλέον εμπεριέχεται στο αέριο μίγμα, είναι δυνατή η ανάπτυξη ποικιλίας νανοδομών άνθρακα, που επικάθονται στα μεταλλικά τοιχώματα του αντιδραστήρα. Κατά μέσο όρο, σε κάθε αντίδραση μπορεί να συλλεχθεί προϊόν ~ 7gr.

6.3. Σύνθεση Γραφενίου

Για την παραγωγή γραφενίου μελετήθηκαν οι εξής μέθοδοι:

- Ηλεκτροχημική Αποφλοίωση του Γραφίτη (Electrochemical Exfoliation - EC)
- Διάνοιξη της αλυσίδας των νανοσωλήνων άνθρακα (Unzipping of CNTs)
- Χημική Μέθοδος Hummers.

Οι παραπάνω μέθοδοι παράγουν οξειδωμένα γραφιτικά πλέγματα, τα οποία έπειτα υποβάλλονται σε αναγωγή προκειμένου να μπορούν να είναι ηλεκτρικά αγωγίμα, όπως έχει αναλυθεί και στο θεωρητικό μέρος (**Παράγραφος 2.2**) Επομένως, για κάθε μέθοδο, ακολουθούσε έπειτα και η αναγωγή του προϊόντος. Λεπτομερώς η κάθε πειραματική μέθοδος αναλύεται παρακάτω.

6.3.1. Ηλεκτροχημική Αποφλοίωση του Γραφίτη

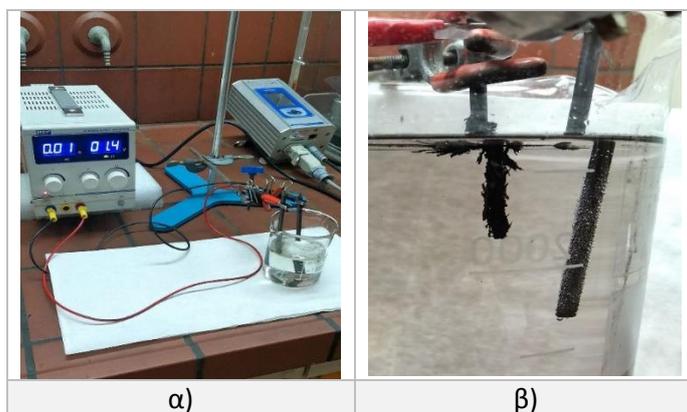
Όπως έχει περιγραφεί αναλυτικώς στην θεωρία (**Παράγραφος 2.4.2**), η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί μια εύκολη, γρήγορη και φιλική προς το περιβάλλον τεχνική για την παραγωγή γραφενίου. Περιλαμβάνει τη χρήση ενός ηλεκτρολύτη και ενός ηλεκτρικού πεδίου που θα οδηγήσει τη φυσική διαστολή του ηλεκτροδίου γραφίτη, που δρα ως άνοδος ή/και κάθοδος και μετέπειτα την παραγωγή ανοδικά αποφλοιωμένου γραφενίου (Exfoliated Graphene - EG) [51].

6.3.1.1. Πειραματική διαδικασία/διάταξη της διεργασίας EC

Αρχικά, για την πειραματική διαδικασία επιλέχθηκε ως άνοδος και κάθοδος γραφίτης γραφής σε σχήμα ρόμβου και ως ηλεκτρολύτης διάλυμα πυκνού θειικού οξέος H_2SO_4 (6M). Σημειώνεται ότι στην άνοδο εντοπίζεται το ηλεκτρόδιο εργασίας στο οποίο λαμβάνει χώρα η οξείδωση, ενώ στην κάθοδο το αντίθετο ηλεκτρόδιο όπου πραγματοποιείται αναγωγή. Τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται σε κατάλληλη απόσταση ώστε να μην έρχονται σε επαφή μεταξύ τους και παράλληλα εμβαπτίζονται μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

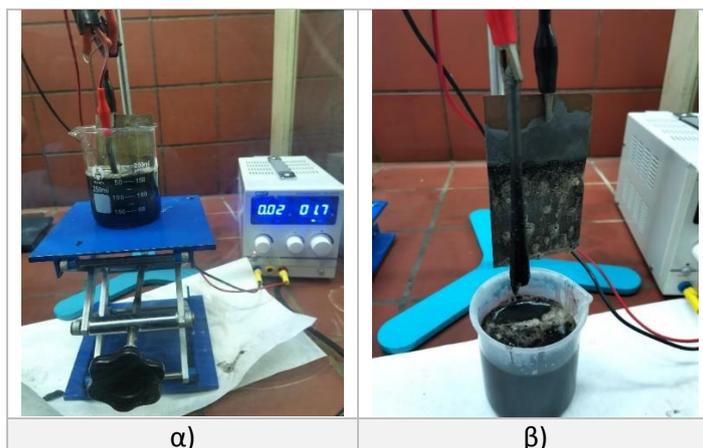
Η πηγή ρυθμίστηκε στο εύρος δυναμικού οξείδωσης 1,1V - 1,5V, και συνεχώς ελέγχεται κατά την διάρκεια του πειράματος για να είναι μέσα στα πειραματικά όρια. Οι τιμές αυτές είναι κάτω από το δυναμικό οξείδωσης γραφιτικών δεσμών σε θειικό οξύ, καθώς έχει διαπιστωθεί ότι σε χαμηλή τάση (1,6 V), η διάχυση των ιόντων SO_4^{2-} του ηλεκτρολύτη H_2SO_4 εισέρχεται μεταξύ των στιβάδων γραφίτη για να σχηματίσει μια ένωση ενδιάμεσου στρώματος γραφίτη [100]. Κάτι τέτοιο είναι επιθυμητό επειδή στόχος του πειράματος είναι η ηλεκτροχημική αποφλοίωση του γραφίτη και όχι η οξείδωση του, προκειμένου να αποφευχθεί η αλλαγή της χημικής φύσης που συμβαίνει κατά την οξείδωση.

Κατά την διάρκεια της ηλεκτροχημικής δράσης, παρατηρείται ότι το ηλεκτρόδιο εργασίας αρχίζει να αποφλοιώνεται, ενώ πάνω στο αντίθετο ηλεκτρόδιο δημιουργούνται φυσαλίδες λόγω των αερίων που παράγονται κατά την αναγωγή. Τέλος, γίνεται διακριτό ότι παράγονται αιωρήματα επεξεργασμένου υλικού στο διάλυμα.



Εικόνα 26: α) Απεικόνιση πειραματικής διάταξης του ηλεκτροχημικού πειράματος με άνοδο και κάθοδο ηλεκτρόδιο γραφίτη και β) αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής δράσης και στα δύο ηλεκτρόδια.

Το πρώτο ηλεκτροχημικό πείραμα διήρκησε 10 ημέρες, στο διάστημα το οποίο καταναλώθηκαν 3 ηλεκτρόδια εργασίας γραφίτη. Για να αυξηθεί η απόδοση του πειράματος αποφασίστηκε να αλλάξει η κάθοδος και να αντικατασταθεί με ανοξειδωτο χάλυβα που διαθέτει μεγαλύτερη επιφάνεια, οπότε δεσμεύεται μικρότερη τάση για τις αντιδράσεις αναγωγής, καθώς και αδρανής συμπεριφορά στις οξειδωτικές συνθήκες. Με αυτό το ηλεκτρόδιο, προκειμένου να παρατηρηθεί ηλεκτροχημική δράση αποφλοίωσης οι τιμές της τάσης της πηγής κυμαίνονται από 1,5 έως 2,0V σε δυναμικό οξείδωσης. Το κέρδος είναι ότι η ενέργεια που παράγεται από την εξώθερμη αντίδραση οξείδωσης συνεισφέρει στο να υπερνικηθούν οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των στιβάδων, που οδηγεί στην αποτελεσματικότερη αποφλοίωση του γραφίτη.

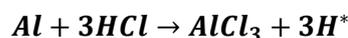


Εικόνα 27: α) Απεικόνιση πειραματικής διάταξης του ηλεκτροχημικού πειράματος με άνοδο γραφίτη και κάθοδο ανοξείδωτο χάλυβα και β) αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής δράσης και στα δύο ηλεκτρόδια.

Στις τελευταίες συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν άλλα τρία ηλεκτροχημικά πειράματα διάρκειας 10 ημερών με αντικατάσταση 3 ηλεκτροδίων εργασίας. Ο τερματισμός της διεργασίας σε κάθε πείραμα αναφέρεται στην χρονική στιγμή όπου έχει παρατηρηθεί ολική αποφλοίωση και έχει σταματήσει να άγεται ρεύμα. Με το πέρας της ηλεκτροχημικής δράσης, το ηλεκτρολυτικό λουτρό πυκνού θεικού οξέος που περιέχει το προϊόν της ηλεκτροχημικής οξείδωσης οδηγείται για διήθηση υπό κενό με παράλληλες εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό. Το προϊόν από την διήθηση τοποθετείται για ξήρανση για μία ημέρα προκειμένου να παραληφθεί την επόμενη ημέρα. Τελικά, συλλέγεται το προϊόν (EG) και ζυγίζεται ίσο με 33 gr.

6.3.1.2. Πειραματική διαδικασία/διάταξη της αναγωγής του προϊόντος της ηλεκτροχημικής διεργασίας (EC)

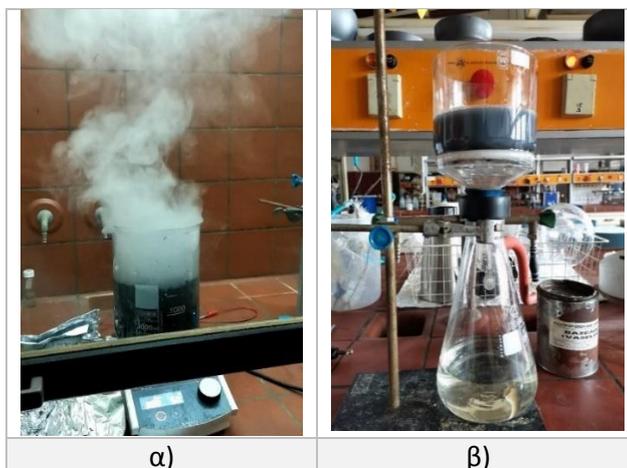
Στην συνέχεια, ακολουθεί η αναγωγή του EG μέσω χημικής μεθόδου. Ειδικότερα, εφαρμόζεται για την αναγωγή του παραγόμενου υλικού «φρέσκο» υδρογόνο (nascent hydrogen) που παράγεται επί τόπου (in situ) από την αντίδραση μεταξύ αλουμινοχαρτού (Al foil) και υδροχλωρικού οξέος (HCl) [62]. Το nascent hydrogen, που δηλώνεται ως H^* ή H (ατομικό υδρογόνο) είναι υδρογόνο ακριβώς «στην στιγμή που γεννιέται» και θεωρείται ως ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο. Παράγεται αυθόρμητα πάνω σε μια μεταλλική επιφάνεια κατά την διάρκεια μιας αντίδρασης οξείδωσης σε διάλυμα. Ο τρόπος που επιλέγεται για την συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία είναι μέσω της αντίδρασης του μετάλλου Al με το οξύ HCl. Ο μηχανισμός της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα είναι ο εξής:



Ζυγίζονται 32 gr από το δείγμα EG και προστίθενται σε 660 ml απεσταγμένου νερού για να γίνει η διασπορά τους ενώ βρίσκονται υπό ανάδευση και σε θερμοκρασία ζέσεως του νερού (100°C). Έπειτα αφού η θερμοκρασία μειώνεται στους 50°C προστίθενται 340 ml HCl 37% (4M στο τελικό διάλυμα) και 85 gr αλουμινοχαρτού σταδιακά. Παρατηρείται στην αρχή αύξηση της θερμοκρασίας και έντονη παραγωγή αερίου μόλις εισάγεται αλουμινόχαρτο. Αφού έχει καταναλωθεί η μεγαλύτερη ποσότητα HCl η αντίδραση πραγματοποιείται πιο αργά και η προσθήκη του αλουμινοχαρτού ρυθμίζεται αναλόγως.

Τέλος, πραγματοποιούνται εκπλύσεις του προϊόντος της αναγωγής με 0,1M HCl (37% w/w/) για να απομακρυνθεί το παραμένον αλουμίνιο που δεν έχει αντιδράσει και έπειτα

προστίθεται νερό για να απομακρυνθούν τα άλατα που δεν έχουν αντιδράσει. Αφού ξηραίνεται το προϊόν (rEG) προκύπτει μάζα τελικού προϊόντος ίση με 33gr, γεγονός που υποδεικνύει ότι κάποιο ποσοστό προσμείξεων πιθανόν να μην έχει απομακρυνθεί.



Εικόνα 28: α) Αντίδραση αναγωγής του HCl με το αλουμινόχαρτο και τον ηλεκτροχημικά αποφλοιωμένο γραφίτη και β) Εκκλύσεις του τελικού προϊόντος μέσω διήθησης υπό κενό με HCl και απεσταγμένο νερό.

6.3.2. Διάνοιξη της αλυσίδας των νανοσωλήνων άνθρακα (Unzipping of CNTs)

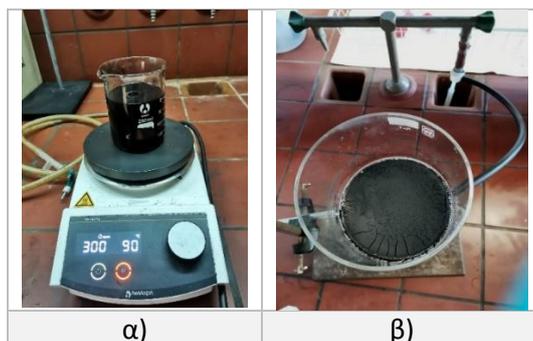
Στις μεθόδους παραγωγής γραφενίου που διερευνήθηκαν συγκαταλέγεται και το φαινόμενο διάνοιξης (unzipping) της αλυσίδας των νανοσωλήνων άνθρακα για την παραγωγή φύλλου γραφενίου. Όπως έχει προαναφερθεί (**Παράγραφος 2.4.1**), νανο-κορδέλες γραφενίου (Graphene Nanoribbons - GNRs) μπορούν να παραχθούν ανοίγοντας το κρυσταλλικό πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα.

6.3.2.1. Πειραματική διαδικασία/διάταξη πειράματος Διάνοιξης της αλυσίδας των CNTs

Κατά την πειραματική διαδικασία, ποσότητα 4 gr MWCNTs [που παράχθηκε με μέθοδο CVD με καταλύτη BaNO_3] κονιορτοποιείται και προστίθεται σταδιακά σε 300 ml πυκνό θεικού οξέος (H_2SO_4 - 98%w/w). Το μίγμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα για μία ημέρα σε συνθήκες 300rpm και 90°C. Την επομένη μέρα το συνολικό μίγμα χωρίζεται σε δύο δείγματα 150ml (Δείγμα A) και 150ml (Δείγμα B). Στο Δείγμα A εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου και στο Δείγμα B το οξειδωτικό μέσο ως παράμετροι της αντίδρασης.

- Δείγμα A:

Από το Δείγμα A λαμβάνεται μικρή ποσότητα δείγματος, η οποία εξουδετερώνεται με βάση οξίνου ανθρακικού νατρίου (NaHCO_3) και νερό, προκειμένου να καταβυθιστούν όσο το δυνατόν οι νανοσωλήνες και μετέπειτα να φυγοκεντρηθούν για 12 λεπτά σε 6000 rpm. Έπειτα, πραγματοποιείται απόχυση του υπερκείμενου και συλλέγονται οι νανοσωλήνες ως ίζημα. Από δειγματοληψία και παρατήρηση SEM, γίνεται διακριτό ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν είχαν διανοιχθεί, καθώς δεν παρατηρήθηκε καμία ανοιχτή δομή. Επομένως, συμπεραίνεται ότι τα MWCNTs απαιτούν περαιτέρω οξείδωση για να γίνει διακριτό το φαινόμενο unzipping στην δομή του, οπότε και αυξάνεται ο χρόνος του πειράματος.



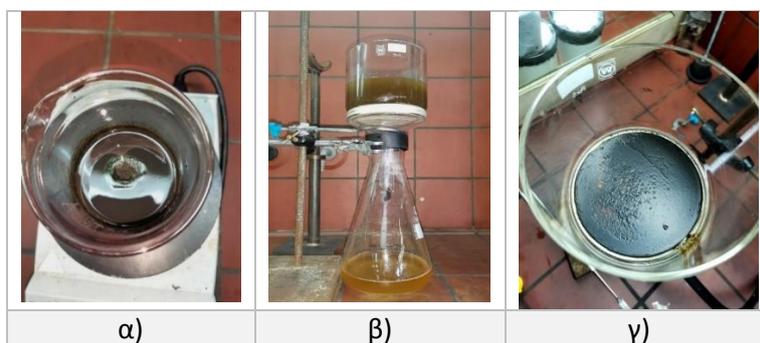
Εικόνα 29: α) Αντίδραση πειράματος υπζιρρίγγης διάρκειας 10 ημερών και β) τελικό προϊόν πειράματος έπειτα από την διήθηση υπό κενό και τις εκπλύσεις με νερό.

Στην συνέχεια, το Δείγμα Α υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία σε θειικό οξύ υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 60-100°C, για να εξεταστεί αν σε περισσότερο χρόνο και υπό την επίδραση της θερμοκρασίας μπορεί να προκύψει μεγαλύτερη οξειδωση. Αφήνεται υπό ανάδευση για 10 συνολικά ημέρες. Το Δείγμα Α έπειτα διηθείται υπό κενό, αφού έχει αραιωθεί με νερό και στην συνέχεια συλλέγεται και ζυγίζεται ίσο με 1,30 gr.

- Δείγμα Β:

Στο Δείγμα Β, για να υποβοηθηθεί η οξείδωση προστίθενται σταδιακά 9,5 gr υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$), ενώ το μίγμα είναι υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το μίγμα αφήνεται για 3 ημέρες υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 55°C. Έπειτα, το διάλυμα τοποθετείται μέσα σε παγόλουτρο, ενώ έχει αναμειχθεί με 200 ml νερού και 10 ml υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 : 30% w/w) και βρίσκεται υπό ανάδευση για 1-2 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην συνέχεια, προστίθενται 1000 ml H_2O για να αραιωθεί το μίγμα και να διευκολυνθεί η διήθηση υπό κενό που θα ακολουθήσει.

Από την διήθηση υπό κενό παραλαμβάνεται το ίζημα και αφήνεται στο πυριαντήριο για να ξηραθεί. Το Δείγμα Β αφού ξηραίνεται πλήρως, εκπλένεται με 200 ml HCl 5M και οδηγείται αρχικά σε διήθηση υπό κενό και έπειτα σε φυγοκέντρηση (8500 rpm – 10 min - 5°C). Ακολουθεί έκπλυση του παραληφθέντος δείγματος με απεσταγμένο νερό και φυγοκέντρηση (8500 rpm – 10 min - 5°C). Αφού απομακρύνεται το υπερκείμενο, αφήνονται τα δοχεία φυγοκέντρησης για ξήρανση σε θερμοκρασία 60°C. Τέλος, το προϊόν συλλέγεται και ζυγίζεται ίσο με 0,670 gr.



Εικόνα 30: α) Απεικόνιση πειραματικής διάταξης υπζιρρίγγης του Δείγματος Β με την προσθήκη $KMnO_4$, β) στάδιο διήθησης υπό κενό του προϊόντος και με εκπλύσεις με HCl και απεσταγμένο νερό, και γ) το τελικό προϊόν που προκύπτει από την διήθηση υπό κενό πριν την ξήρανση του.

6.3.3. Χημική μέθοδος Hummers για παραγωγή οξειδίου του γραφενίου (GO)

Τέλος, διερευνήθηκαν και χημικοί μέθοδοι παραγωγής οξειδίου του γραφενίου και πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε πειραματικά η τροποποιημένη χημική μέθοδος Hummers, βασισμένη στην μέθοδο Tour [60].

6.3.3.1. Πειραματική διαδικασία/διάταξη μεθόδου Hummers

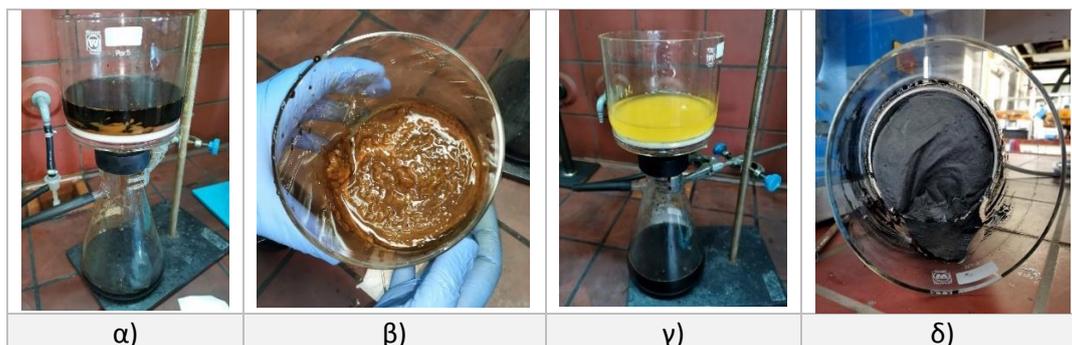
Αρχικά, προστίθενται ένα μείγμα σκόνης γραφίτη και KMnO_4 (3:18 g) σε ένα διάλυμα $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (360:40 ml), ενώ το συνολικό μίγμα βρίσκεται υπό ανάδευση (200 rpm, 20°C). Η θερμοκρασία αυξάνεται στους 50°C για να ξεκινήσει αντίδραση, και το δείγμα αφήνεται στην θερμοκρασία αυτή και υπό ανάδευση για 1 ημέρα. Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, παρατηρείται μια ελαφρώς εξώθερμη αντίδραση στους 35°C - 40°C , όπου μεταβλήθηκε το χρώμα του διαλύματος σε καφέ-μωβ χρώμα. Επίσης, η θερμοκρασία της αντίδρασης συνεχώς παρακολουθείται καθώς ένα από τα παραπροϊόντα της αντίδρασης του KMnO_4 και H_2SO_4 είναι το Mn_2O_7 , το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε έκρηξη σε θερμοκρασίες άνω των 55°C [60].

Στην συνέχεια ετοιμάζεται παγόλουτρο από απεσταγμένο νερό ποσότητας 400 ml. Στο παγόλουτρο προστίθενται 3 ml H_2O_2 (30% w/w) και έπειτα μέσα σε αυτό εισάγεται σταδιακά το διάλυμα που βρισκόταν υπό ανάδευση ενώ αυτό έχει ήδη έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το παγόλουτρο χρησιμοποιείται τόσο για να μειωθεί το ιξώδες του διαλύματος όσο και για να αποφευχθεί η υπερθέρμανση του. Αντιστοίχως, το H_2O_2 διευκολύνει την απομάκρυνση μεταλλικών αλάτων όπως υπολείμματα υπερμαγγανικού και μαγγανίου προς τον τερματισμό της αντίδρασης οξείδωσης. Το συνολικό μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Εικόνα 31: α) Αντίδραση χημικής μεθόδου Hummers διάρκειας μίας ημέρας, β) προϊόν αντίδρασης Hummers και γ) χρήση παγόλουτρου για προσθήκη H_2O_2 στο μίγμα που προέκυψε από την αντίδραση Hummers.

Έπειτα, το μίγμα διηθείται υπό κενό, αρχικά με εκπλύσεις 200 ml HCl 37%w/w και στην συνέχεια απεσταγμένο νερό. Κατά την πρώτη έκπλυση με HCl παρατηρείται να έχει μεταβληθεί το χρώμα του προϊόντος σε ανοιχτό κίτρινο, το οποίο οφείλεται κυρίως στην ποσότητα H_2O_2 που είχε προστεθεί στο προηγούμενο στάδιο. Στην συνέχεια παραλαμβάνεται το προϊόν και αφήνεται να ξηραθεί για 3 ημέρες. Έπειτα από την ξήρανση, το προϊόν (GO) ζυγίζεται 1,40 gr.



Εικόνα 32: α) Διήθηση υπό κενό του προϊόντος της χημικής μεθόδου Hummers και εκπλύσεις με HCl, β) το διήθημα που προέκυψε, γ) διήθηση υπό κενό του διηθήματος (β) με εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό και δ) το τελικό διήθημα που προέκυψε έπειτα από ξήρανση.

6.3.3.2. Πειραματική διαδικασία/διάταξη της αναγωγής του παραγόμενου προϊόντος από την μέθοδο Hummers

Για την παραγωγή ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced Graphene Oxide - rGO), εξετάστηκε εκτός από την χημική μέθοδο αναγωγής και θερμική μέθοδος αναγωγής χρησιμοποιώντας ως οξείδιο του γραφενίου αυτό που παράχθηκε από την μέθοδο Hummers.

- Θερμική Αναγωγή GO σε περιβάλλον αργού Ar

Προετοιμάζονται 530 mg από το υλικό που παρασκευάστηκε μέσω της διεργασίας Hummers για αναγωγή υπό θερμική κατεργασία στους 900°C σε περιβάλλον αργού Ar. Έπειτα, πραγματοποιείται παραλαβή του προϊόντος από την αναγωγή θερμικής κατεργασίας και ζυγίζεται ίσο με 226 mg (thermal rGO - tRGO). Παρατηρείται μια μεγάλη απώλεια μάζας, αφού το βάρος του τελικού προϊόντος είναι περίπου ίσο με το ήμισυ της αρχικής ποσότητας του αντιδρώντος, γεγονός που αποδεικνύει την επιτυχία της αναγωγής, καθώς αυτή ισοδυναμεί με απώλεια οξυγονούχων ομάδων.

- Χημική Αναγωγή GO από Hummers με Nascent hydrogen

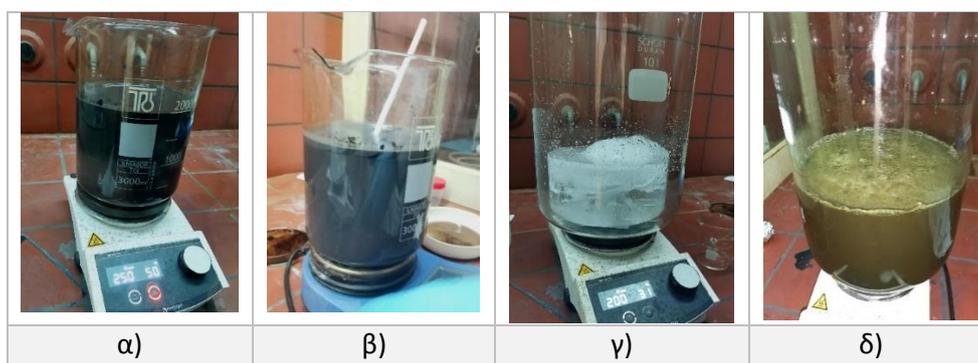
Προετοιμάζονται 400 mg από το υλικό που παράχθηκε από την μέθοδο Hummers και αναμειγνύονται με 334 ml απεσταγμένο νερό. Το μίγμα αφήνεται σε υπέρηχους για 10 λεπτά για να επιτευχθεί καλή διασπορά. Στην συνέχεια, προστίθενται 66 ml HCl (37% w/w) στο μίγμα, τα οποία διασκορπίζονται εύκολα με την βοήθεια υπερήχων για 10 λεπτά. Στα 400 ml αυτού του δείγματος προστίθενται 1,2 gr Al foil, ενώ το σύστημα βρίσκεται υπό ανάδευση. Η αντίδραση αφήνεται για 1 ημέρα. Το προϊόν που παράχθηκε, διηθείται και ξεπλένεται με αραιωμένο HCl (0,1 M) τρεις φορές, και έπειτα με άφθονο απιονισμένο νερό, με τελικό στάδιο την ξήρανση που γίνεται στους 100°C για 24 ώρες. Τελικά, παραλαμβάνεται προϊόν από χημική αναγωγή ίσο με 282 mg (chemical rGO - cRGO).

6.3.3.3. Πειραματική διαδικασία/διάταξη μεθόδου Hummers – Μεταφορά της διεργασίας σε μεγαλύτερη κλίμακα

Εφόσον τα αποτελέσματα από το πρώτο πείραμα Hummers ήταν ικανοποιητικά (Παράγραφος 7.3.3), επαναλαμβάνεται το πείραμα σε μεγαλύτερη κλίμακα βελτιώνοντας τις παραμέτρους και αυξάνοντας την ποσότητα των πρόδρομων ενώσεων με στόχο την παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας οξειδίου του γραφενίου. Πιο συγκεκριμένα, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

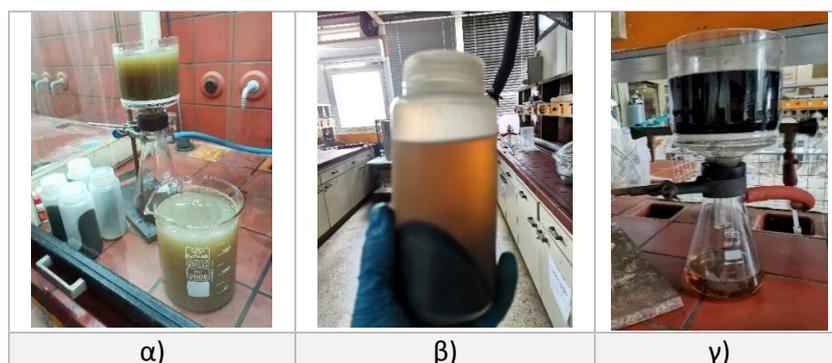
Προστίθεται ένα μείγμα σκόνης γραφίτη και KMnO_4 (30:90 g) σε ένα διάλυμα $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (1800:200 ml), ενώ το συνολικό μίγμα βρίσκεται υπό ανάδευση (250 rpm - 20°C). Στην συγκεκριμένη περίπτωση, μόνο μια ελαφρώς εξώθερμη αντίδραση έλαβε χώρα στους 35°C - 40°C αλλά δεν παρατηρήθηκε αλλαγή χρώσης στο διάλυμα (δεν έλαβε μωβ-καφέ χρώμα που αποδίδεται στο KMnO_4), πιθανόν λόγω της μικρότερης αναλογίας κατά βάρος του ποσότητας του KMnO_4 σε σχέση με το μικρότερης κλίμακας πείραμα (από 1:6 σε 1:3). Η μείωση είναι 50% σε σχέση με άλλες δημοσιεύσεις [60, 101, 102] και αποτελεί σημαντικό εύρημα, καθώς μειώθηκε ένα ισχυρό αντιδραστήριο, δίχως κόστος στην ποιότητα του υλικού. Έπειτα η θερμοκρασία αυξάνεται στους 50°C για να ξεκινήσει η αντίδραση, και το δείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 1 ημέρα προκειμένου η αντίδραση να ολοκληρωθεί ποσοτικά.

Στην συνέχεια, καταψύχεται απεσταγμένο νερό που θα χρησιμοποιηθεί για το επόμενο στάδιο της αντίδρασης. Αφού το διάλυμα έχει έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται 60 ml H_2O_2 σε παγόλουτρο όγκου 2000 ml απεσταγμένου νερού. Κατά την ανάμειξη όλων των αντιδραστηρίων, το διάλυμα θεωρητικά έπρεπε να μετατραπεί σε ανοιχτό κίτρινο χρώμα, ωστόσο αυτό δεν παρατηρήθηκε με αυτό το αποτέλεσμα να ερμηνεύεται ως ισχυρή ένδειξη ότι όλο το Mn^{2+} έχει οξειδωθεί και ότι το υπεροξείδιο που προστέθηκε θα μπορούσε να μειωθεί περαιτέρω (δεν αντιδρά). Επιπλέον, για την καλύτερη διαχείριση της θερμοκρασίας του πειράματος συστήνεται ο κατακερματισμός του πάγου απεσταγμένου νερού σε μικρά κομμάτια για να μειωθεί η εξώθερμη αντίδραση του H_2SO_4 που προστίθεται σταδιακά στο νερό. Το συνολικό μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για δύο ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Εικόνα 33: α) Μίγμα πριν την αντίδραση παραγωγής οξειδίου του γραφενίου μέσω χημικής μεθόδου Hummers σε μεγαλύτερη κλίμακα, β) μίγμα μετά την αντίδραση Hummers, γ) παγόλουτρο που χρησιμοποιήθηκε για την συνέχεια του πειράματος και δ) μίγμα που προέκυψε μετά την ανάμειξη του μίγματος (β) με το παγόλουτρο (γ).

Το προϊόν φυγοκεντρείται σε τμήματα λόγω της μεγάλης ποσότητας του (8000 rpm - 10 min - 5°C) και συλλέγεται το υπερκείμενο για διήθηση υπό κενό προκειμένου να περιοριστεί η απώλεια υλικού. Έπειτα οι καταβυθίσεις από τις φυγοκεντρήσεις που περιέχουν τις μεγαλύτερες ποσότητες GO, εκπλένονται με HCl (5M) 600 ml, και φυγοκεντρώνονται ξανά (8500 rpm - 10 min - 5°C). Ακολουθούν εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και φυγοκέντρηση έως ότου το pH του τελικού υλικού να είναι κοντά στο 7. Το ίζημα που συλλέγεται από τις φυγοκεντρήσεις και τις εκπλύσεις, εκπλένεται τελευταία φορά με ισοπροπανόλη για να μπορεί να συλλεχθεί όλο και αφήνεται για ξήρανση 3 ημέρες στους 80°C . Τελικώς, το GO που παράχθηκε αντιστοιχεί σε ποσότητα ίση με 77 gr.



Εικόνα 34: α) Λόγω της μεγάλης ποσότητας, διεξήχθη ταυτόχρονη διήθηση υπό κενό και φυγοκέντρηση του προϊόντος από την χημική μέθοδο Hummers, β) αποτέλεσμα της φυγοκέντρησης και γ) επαναλαμβανόμενη διήθηση υπό κενό του ιζήματος που προέκυψε από την φυγοκέντρηση.

6.3.3.4. Πειραματική διαδικασία της αναγωγής του παραγόμενου προϊόντος από την μέθοδο Hummers σε ευρεία κλίμακα

Από την σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ θερμικής και χημικής αναγωγής που αναλύθηκε στην **Παράγραφο 7.3.3**, επιλέγεται η χημική αναγωγή ως η κατάλληλη μέθοδος αναγωγής για παραγωγή rGO σε μεγάλη κλίμακα, λαμβάνοντας υπόψιν τις παραμέτρους, τους χρόνους πειράματος και την αποδοτικότητα της. Η πειραματική διαδικασία που εφαρμόστηκε στην προκείμενη περίπτωση αναλύεται παρακάτω.

Ζυγίζονται 50 gr GO για το πείραμα αναγωγής με Al/HCl. Καθώς το GO είναι σε μορφή σκόνης, προστίθενται σε αυτό 660 ml H₂O, και με την βοήθεια υψηλής θερμοκρασίας, υπερήχων και μαγνητικής ανάδευσης επιτεύχθηκε η διασπορά του. Στην συνέχεια, προστίθενται 340 ml HCl (4M). Σε αυτό το διάλυμα έγινε σταδιακή προσθήκη 85 gr αλουμινόχαρτου μέσα σε διάστημα 2 ημερών, ενώ το διάλυμα βρίσκεται σε θερμοκρασία και υπό ανάδευση. Το προϊόν της αντίδρασης διηθείται υπό κενό και ξεπλένεται με αραιωμένο HCl (0,1 M) τρεις φορές, και έπειτα με άφθονο απιονισμένο νερό, με τελικό στάδιο την ξήρανση που γίνεται στους 100°C για 24 ώρες. Τελικά ζυγίζεται προϊόν ίσο με 44gr, μειωμένη ποσότητα από την αρχική, γεγονός που υποδεικνύει ότι πράγματι συνέβη αναγωγή.

7. Αποτίμηση της ποιότητας των υλικών

Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων που λήφθηκαν κατά τις πειραματικές διαδικασίες που περιεγράφηκαν στο **Κεφάλαιο 6**, πραγματοποιείται με:

- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM)
- Ενεργειακή Διασπορά Ακτίνων X (Energy Dispersive X-Ray Analysis – EDX)
- Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD)
- Φασματοσκοπία RAMAN

Για όλες τις μετρήσεις SEM χρησιμοποιήθηκε το επιτραπέζιο μικροσκόπιο Hitachi TM3030 εξοπλισμένο με ανιχνευτή Φασματοφωτόμετρο Ενέργειας Διασποράς Ακτίνων X (EDX) QUANTAX 70. Το SEM αποτελεί ένα από τα πιο κοινά όργανα χαρακτηρισμού της μορφολογίας των υλικών και το EDX δίνει πληροφορίες σχετικά με την χημική σύσταση των υλικών (ημιποσοτικός χαρακτηρισμός). Για να γίνουν κατανοητά τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται από τις προ-αναφερθείσες τεχνικές σημειώνεται ότι για το SEM δίνονται

εικόνας σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, ενώ για το EDX χρησιμοποιείται μια ευρύτερη περιοχή, όπου πραγματοποιείται η στοιχειακή ανάλυση.

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) πραγματοποιήθηκαν με ένα Διαθλασίμετρο Bruker Advance D8 (Cu Kα, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Με την ανάλυση XRD μπορεί να επιτευχθεί αξιολόγηση της δομής του υλικού, η εύρεση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων του καθώς επίσης και να υπολογιστεί η απόσταση μεταξύ των επιπέδων του (d), μέσω της εξίσωσης Bragg:

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Όπου λ είναι το μήκος κύματος της δέσμης ακτίνων Χ (0,154nm) και θ είναι η γωνία περίθλασης, που προκύπτει από το φάσμα XRD.

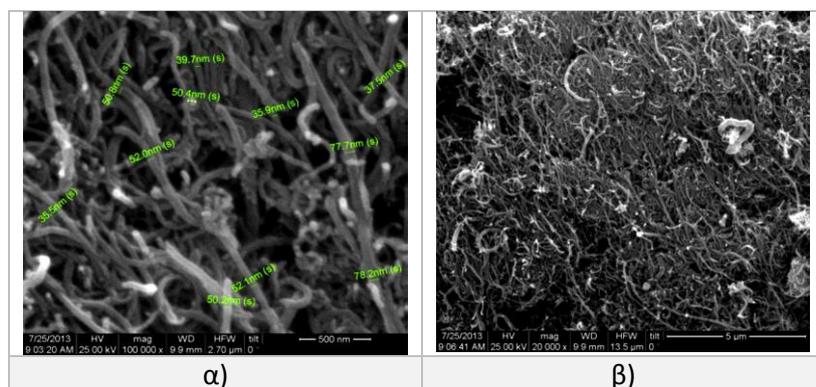
Η ανάλυση RAMAN πραγματοποιήθηκε με διαμόρφωση οπίσθιας διασποράς (backscattering configuration) σε μικροσκόπιο Renishaw in Via Reflex χρησιμοποιώντας λέιζερ διόδου ($\lambda=532,0 \text{ nm}$) ως πηγή διέγερσης. Η συγκεκριμένη αναλυτική τεχνική χρησιμοποιείται για τη μελέτη της διαταραχής και των ελαττωμάτων στην κρυσταλλική δομή των παραγόμενων υλικών.

Παρακάτω αναλύονται λεπτομερώς τα αποτελέσματα που προέκυψαν από κάθε μέθοδο για κάθε υλικό και σχολιάζονται τα αποτελέσματα.

7.1. Νανოსωλήνες Άνθρακα (CNTs)

7.1.1. SEM

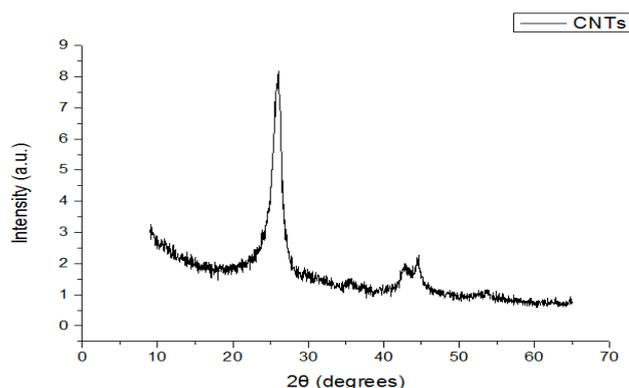
Αρχικά αποτιμάται η μορφολογία των παραγόμενων νανოსωλήνων. Όπως γίνεται φανερό από την **Εικόνα 35**, έχει επιτευχθεί η ινώδης μορφή των νανοςωλήνων άνθρακα, η οποία ωστόσο παρατηρείται ατάκτως διατεταγμένη. Επιπλέον, όπως διακρίνεται από την Εικόνα 35α) με μεγέθυνση 100.000x, έχει επιτευχθεί ανάπτυξη νανοςωλήνων άνθρακα διαμέτρου από 35 nm έως και 75 nm, ενώ παρατηρούνται και αρκετά ακανόνιστα συσσωματώματα.



Εικόνα 35: Εικόνες (α) και (β) που λήφθηκαν κατά την ανάλυση SEM των νανοςωλήνων άνθρακα που παράχθηκαν μέσω διεργασίας CVD.

7.1.2. XRD

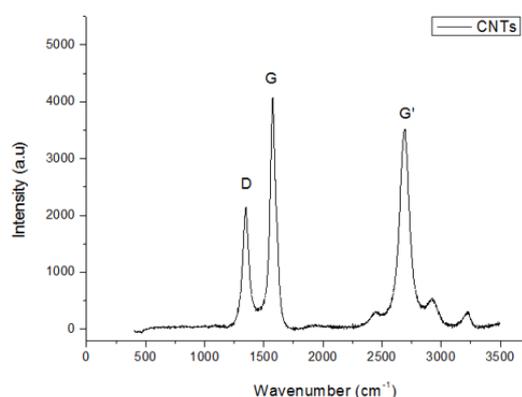
Το φάσμα XRD του παραχθέντος υλικού μέσω της διεργασίας CVD, παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος XRD των νανοσωλήνων άνθρακα, δηλαδή την μεγάλη οξεία κορυφή για $2\theta=26^\circ$, που αντιστοιχεί σε κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) περίθλαση του γραφίτη και τις δύο ενωμένες μικρότερες οξείες κορυφές για $2\theta=43^\circ-45^\circ$, που αντανakλούν τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (100) και (101) [103]. Ειδικότερα, η έντονη οξεία κορυφή για (002) φανερώνει την γραφιτική δομή MWCNTs [104].



Εικόνα 36: Φάσμα XRD για τους νανοσωλήνες άνθρακα που παράχθηκαν μέσω της μεθόδου CVD.

7.1.3. RAMAN

Το φάσμα RAMAN του παραγόμενου υλικού αποδεικνύει την ύπαρξη MWCNTs, καθώς παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές κορυφές D (1342 cm^{-1}), G (1576 cm^{-1}) και G' (2694 cm^{-1}). Η κορυφή D σχετίζεται με τον βαθμό διαταραχής της δομής, η κορυφή G με τον βαθμό γραφιτοποίησης και η κορυφή G' με τις τάσεις-δονήσεις [105]. Ο λόγος I_D/I_G (ένταση της κορυφής D προς την ένταση της κορυφής G) συμβολίζει το ποσοστό των ελαττωμάτων και ισούται με 0,852. Επιπλέον, άλλες κορυφές παρατηρούνται μετά από 2600 cm^{-1} που μπορεί να οφείλονται στα σωματίδια σιδήρου που υπάρχουν στο δείγμα. Τέλος, στο φάσμα δεν εντοπίζονται χαμηλής συχνότητας χαρακτηριστικά ($<350\text{ cm}^{-1}$) που αντανakλούν σε συμμετρικές ακτινικές δονήσεις (δονήσεις αναπνοής ή RBM - radial breathing mode), τα οποία είναι σε άμεση εξάρτηση με την διάμετρο του κάθε νανοσωλήνα. Λόγω της απουσίας της ζώνης RBM συμπεραίνεται ότι παράχθηκαν MWCNTs [106].



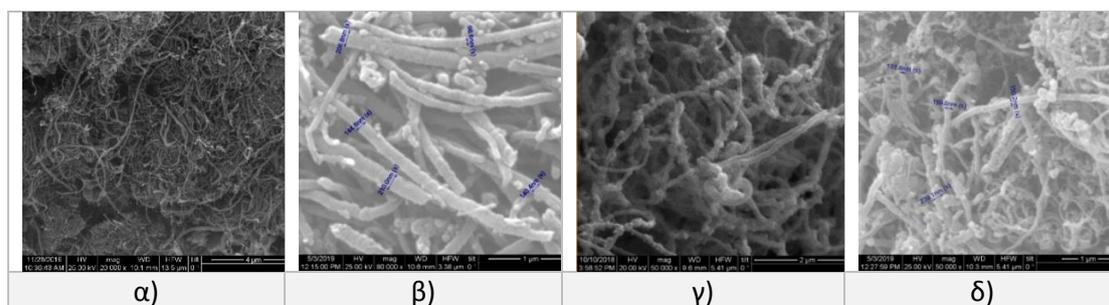
Εικόνα 37: Φάσμα RAMAN για τους νανοσωλήνες άνθρακα που παράχθηκαν μέσω της μεθόδου CVD.

Από τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών (SEM, XRD, RAMAN) του συγκεκριμένου δείγματος, συμπεραίνεται ότι έχει επιτευχθεί η παραγωγή πολυφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs) διαμέτρου λίγων δεκάδων νανομέτρων μέσω της διεργασίας CVD που πραγματοποιήθηκε.

7.2. Παραπροϊόντα CNTs (CNTs-byproduct)

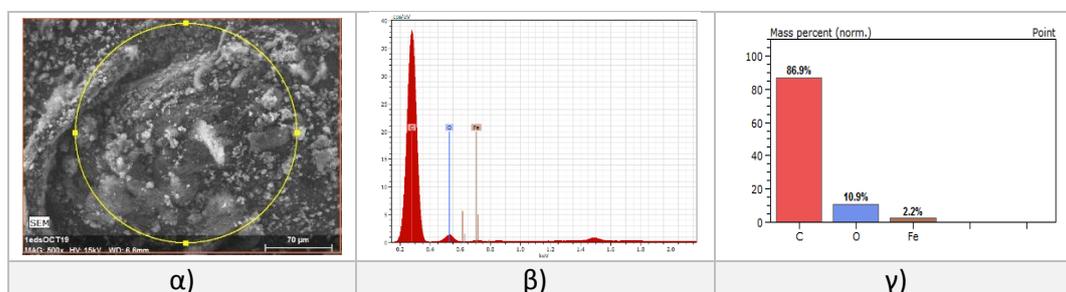
7.2.1. SEM & EDX

Από την **Εικόνα 38** που απεικονίζει τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM για τα CNTs-byproduct, γίνεται διακριτό ότι η εξωτερική διάμετρος των παραπροϊόντων νανοσωλήνων είναι σημαντικά μεγαλύτερη και σχηματίζονται αρκετά συσσωματώματα. Τα συσσωματώματα μπορεί να οφείλονται είτε σε νανοσωλήνες είτε σε άλλες νανοδομές άνθρακα, όπως άμορφος άνθρακας. Επιπλέον, σε κλίμακα 1μm (**Εικόνα 38β**, **Εικόνα 38δ**) παρατηρούνται νανοσωλήνες διαμέτρου 100-200nm, που παραπέμπουν σε νανοϊνες άνθρακα (CNFs).



Εικόνα 38: Μικρογραφήματα SEM για τα CNTs-byproduct που παράχθηκαν με πρόδρομη ένωση α,β) καμφορά και γ,δ) αιθανόλη.

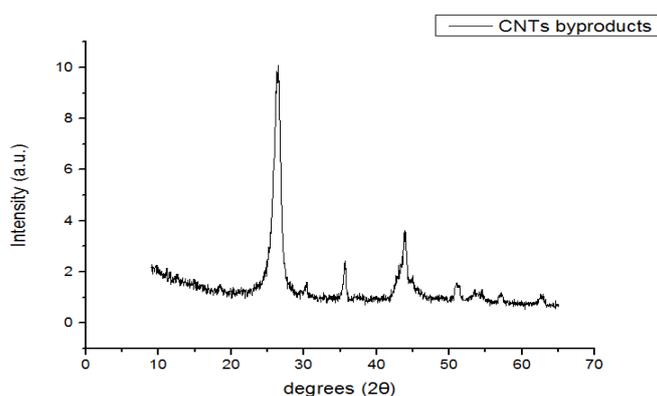
Στην ανάλυση EDX (**Εικόνα 39**), όπως σημειώθηκε προηγουμένως, αρχικά παρουσιάζεται η περιοχή που λαμβάνεται η στοιχειακή μέτρηση (**Εικόνα 39α**) και έπειτα τα αποτελέσματα της ανάλυσης διαγραμματικά (**Εικόνα 39β** και **Εικόνα 39γ**). Η στοιχειακή ανάλυση του παραγόμενου υλικού παρουσιάζει: 86,9% σε C, 10,9% σε O και 2,2% σε Fe. Επομένως, αποδεικνύεται ότι υπάρχει μια ικανή ποσότητα καταλυτικού σιδήρου μέσα στο συγκεκριμένο δείγμα.



Εικόνα 39: Γράφημα α-γ) EDX για CNTs-byproduct που παράχθηκαν με πρόδρομη ένωση καμφορά.

7.2.2. XRD

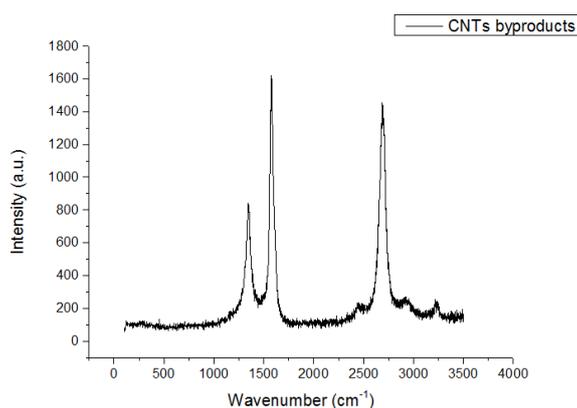
Το φάσμα XRD του συγκεκριμένου υλικού, παρουσιάζει επίσης όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος XRD των νανοσωλήνων άνθρακα, όπως αυτές αναλύθηκαν και προηγουμένως [103]. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι παρουσιάζει και άλλες μικρότερες κορυφές σε $2\theta=35^\circ$ και $>50^\circ$, που πιθανό να οφείλονται σε προσμίξεις που διαταράσσουν το κρυσταλλικό του πλέγμα.



Εικόνα 40: Φάσμα XRD των CNTs-byproduct.

7.2.3. RAMAN

Από το φάσμα RAMAN των παραγόμενων CNTs-byproduct διαπιστώνεται ότι το προϊόν εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές D, G και G' σε κυματάρηθμους $1347,64\text{ cm}^{-1}$, $1583,03\text{ cm}^{-1}$ και $2696,49\text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα. Ο λόγος I_D/I_G που προκύπτει ισούται με 0,832, που αποδεικνύει ότι οι δομές δεν έχουν πολλές διαταραχές, παρά τον τρόπο σύνθεσής τους. Μετά από 2500 cm^{-1} παρατηρούνται και άλλες κορυφές εκτός από την κορυφή G', οι οποίες οφείλονται σε προσμίξεις που περιέχονται στο δείγμα, όπως άμορφος άνθρακα και σίδηρο2.



Εικόνα 41: Φάσμα RAMAN των CNTs-byproduct.

Από όλους τους χαρακτηρισμούς (SEM, EDX, XRD, RAMAN) του δείγματος αυτού, συνάγεται το συμπέρασμα ότι πράγματι έχει παραχθεί ένα μίγμα νανοσωλήνων άνθρακα με προσμίξεις, οι οποίες πιθανό να οφείλονται στα παραπροϊόντα της αντίδρασης κατά την σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα.

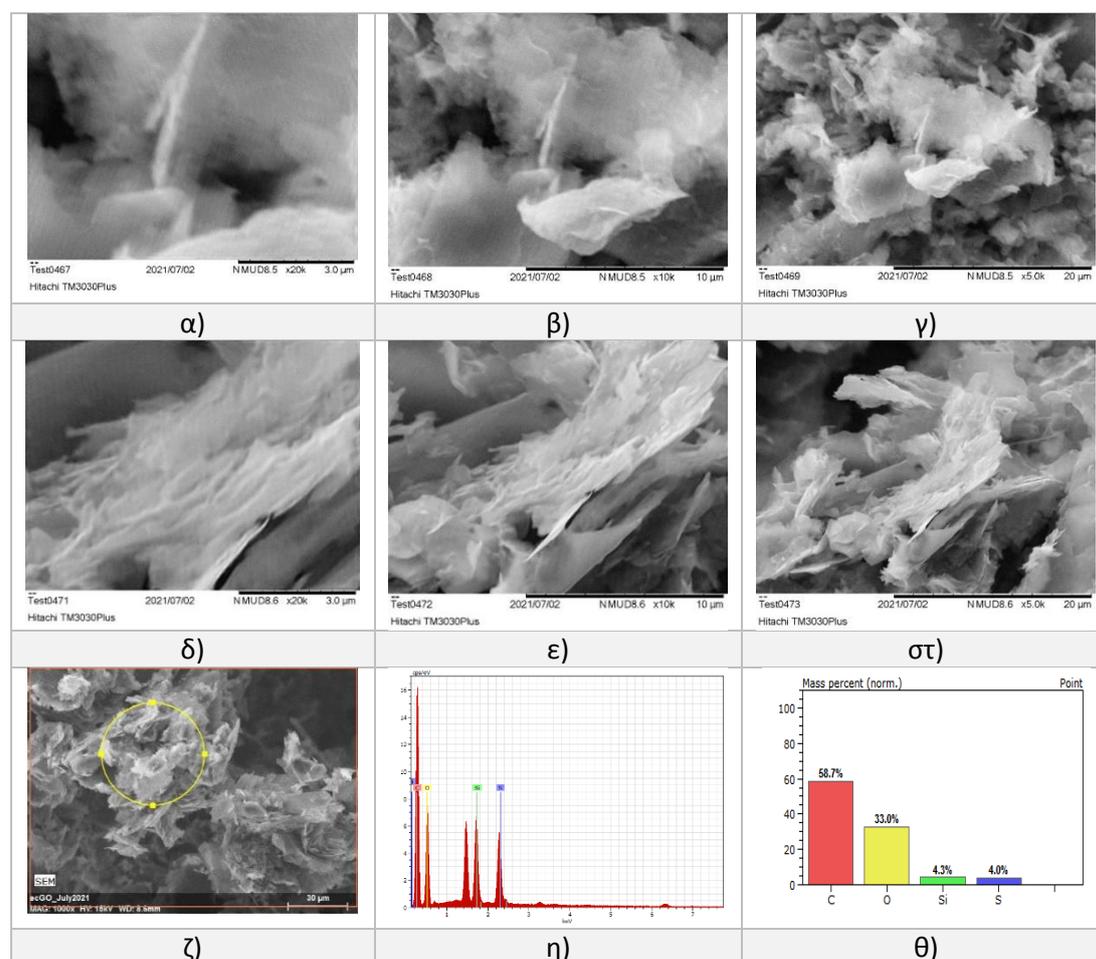
7.3. Γραφένιο

7.3.1. Αποφλοιωμένο γραφένιο (Exfoliated Graphene - EG) και ανηγμένο αποφλοιωμένο γραφένιο (reduced Exfoliated Graphene – rEG)

7.3.1.1. SEM & EDX

Από τις Εικόνες SEM (**Εικόνα 42α-στ**) του παραγόμενου υλικού από την ηλεκτροχημική αποφλοίωση του γραφίτη, γίνεται διακριτό ότι προκύπτουν λεπτές στρώσεις αποφλοιωμένου γραφίτη που έχουν συσσωματωθεί και δίνουν πολυστρωματικά φύλλα. Επιπλέον, παρατηρείται μια έντονη τραχύτητα στα ζαρωμένα φύλλα, η οποία αποδίδεται στην αποφλοίωση που έχει συμβεί καθώς επίσης και στα ελαττώματα που περιέχει, τα οποία μπορεί να αποτελούν και όρια κόκκων [107]. Τα όρια κόκκων είναι η περιοχή στο γραφίτη όπου συσσωρεύονται οι διαταραχές και τα ελαττώματα.

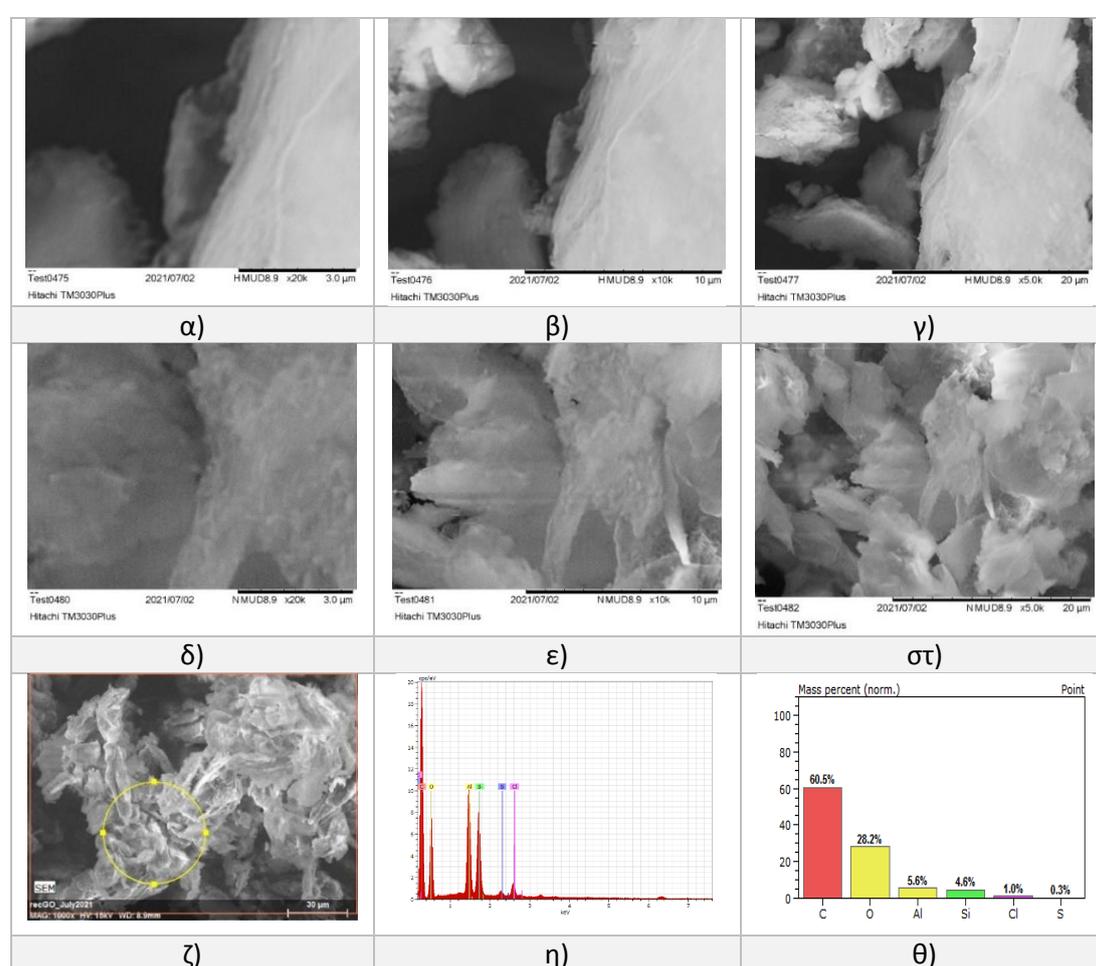
Από την ανάλυση EDX (**Εικόνα 42ζ-θ**) προκύπτει σύσταση προϊόντος: 58,7% σε C, 33,0% σε O, 4,3% σε Si και 4,0% σε S. Ο λόγος C/O που επετεύχθη είναι 1,78. Οι υπολειπόμενες ποσότητες οφείλονται σε προσμίξεις ή χημικά συνδεδεμένο ή προσροφημένο θείο, επομένως συμπεραίνεται ότι πιθανό να μπορούσαν να εκτελεστούν περαιτέρω εκπλύσεις για την μείωση του ποσοστού.



Εικόνα 42: Μικρογραφρήματα α-στ) SEM και ζ-θ) γράφημα EDX για τα γραφίτικα πλέγματα που παράχθηκαν μέσω του ηλεκτροχημικού πειράματος (EG).

Από την ανάλυση SEM (**Εικόνα 43.α-στ**), γίνεται φανερή η μορφή και το σχήμα των παραγόμενων ανηγμένων ενώσεων που παράχθηκαν από την ηλεκτροχημική διεργασία. Ειδικότερα, παρατηρούνται λεπτά στρώματα υλικού άτακτα διατεταγμένα με λιγότερο έντονες ακμές, το οποίο αποδεικνύει την μείωση των οξυγονωμένων επιπέδων. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η τραχύτητα στα φύλλα στο ανηγμένο υλικό διακρίνεται πιο έντονη, γεγονός λογικό αφού η διεργασία της αποφλοιώσης ουσιαστικά επαναλήφθηκε με την αναγωγή.

Από την ανάλυση EDX προκύπτει σύσταση τελικού προϊόντος: 60,5% σε C, 28,2% σε O, 5,6% σε Al, 4,6% σε Si και αμελητέες ποσότητες Cl και S. Στην προκειμένη περίπτωση παρατηρείται μειωμένο ποσοστό O οπότε και αυξανόμενος λόγος C/O ίσος με 2,15, δεδομένα που δείχνουν ότι επετεύχθη αναγωγή, ωστόσο μικρής απόδοσης. Επιπλέον, παρατηρείται ένα μεγάλο ποσοστό υπολειμμάτων, γεγονός που υποδεικνύει την ανάγκη για περαιτέρω καθαρισμό.



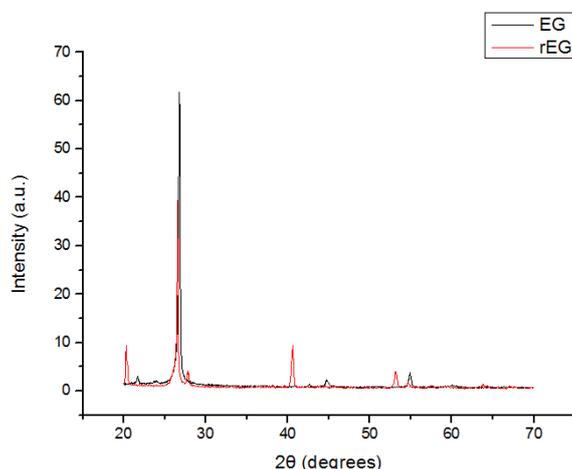
Εικόνα 43: Μικρογραφίες α-στ) SEM και ζ-θ) γράφημα EDX για τα χημικά ανηγμένα γραφίτικα πλέγματα (rEG) που παράχθηκαν μέσω του ηλεκτροχημικού πειράματος.

7.3.1.2. XRD

Το φάσμα XRD του αποφλοιωμένου γραφίτικού υλικού (EG), παρουσιάζει κύρια κορυφή στους $2\theta=26,74^\circ$, ενώ του ανηγμένου του (rEG) στους $2\theta = 26,64^\circ$. Και για τα δύο δείγματα,

η ευρεία κορυφή για $2\theta \sim 26^\circ$ αντιστοιχεί στο (002) κρυσταλλογραφικό επίπεδο και είναι η τυπική γωνία περίθλασης για λίγα στρώματα γραφενίου. Η ευρύτητα της κορυφής υποδηλώνει διαταραχή της αρχικής γραφιστικής δομής που οδηγεί σε μείωση του αριθμού των στοιβαγμένων στρωμάτων γραφενίου στο αποφλοιωμένο προϊόν [108], η οποία φανερώνεται να είναι ελαφρώς μεγαλύτερη για το δείγμα EG. Επίσης, γίνεται φανερό μια μείωση της έντασης της κορυφής (002) του rEG, η οποία προκαλείται από τη μείωση του πάχους του γραφίτη λόγω της θραύσης του ενδιάμεσου άνθρακα στη δομή του κατά την αναγωγή.

Το δείγμα EG παρουσιάζει επίσης μικρότερες κορυφές στους $2\theta = 21,78^\circ$, $44,79^\circ$ και $54,95^\circ$, ενώ στο δείγμα rEG παρατηρείται μια μετατόπιση των υπόλοιπων μικρών κορυφών προς μικρότερες γωνίες περίθλασης και μια υψηλότερη ένταση αυτών. Οι μικρές κορυφές που εμφανίζονται υποδηλώνουν την παρουσία οξυγόνου ή άλλων λειτουργικών ομάδων στο φύλλα γραφενίου [109]. Τέλος, η απουσία χαρακτηριστικής κορυφής οξειδίου του γραφενίου για το δείγματα γύρω στις τιμές $2\theta = 16^\circ$ [110] επιβεβαιώνει ότι τα αποφλοιωμένα δείγματα περιείχαν κυρίως ανηγμένο γραφένιο. Επομένως, πιθανό να μην ήταν απαραίτητη η περαιτέρω αναγωγή του δείγματος EG.



Εικόνα 44: Φάσμα XRD των αποφλοιωμένων γραφιτικών πλεγματών (EG) και ανηγμένων αυτών (rEG) που παράχθηκαν μέσω του ηλεκτροχημικού πειράματος.

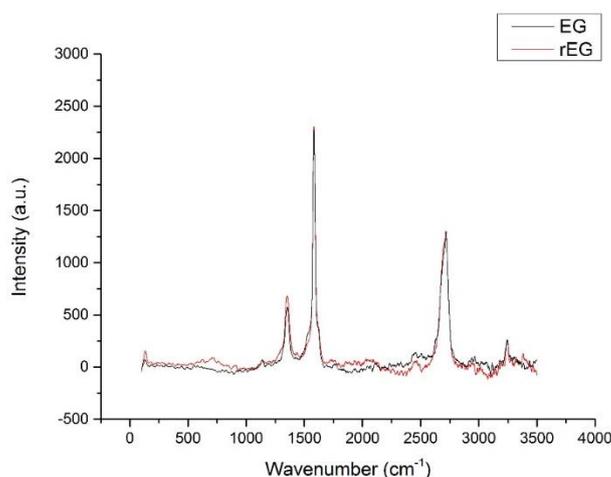
7.3.1.3. RAMAN

Γενικότερα, τα φάσματα RAMAN των γραφιτικών υλικών χαρακτηρίζονται από την ζώνη D (1350 cm^{-1}), την ζώνη G (1573 cm^{-1}) και την ζώνη 2D (2713 cm^{-1}). Η ζώνη D σχετίζεται με δομικές διαταραχές και ελαττώματα λόγω του υβριδισμού sp^3 . Η ζώνη G αφορά τους τεταμένους κραδασμούς των sp^2 υβριδοποιημένων ατόμων άνθρακα (C-C), ενώ η 2D ζώνη συνδέεται με τις στοιβαγμένες στιβάδες γραφενίου [111]. Είναι γνωστό ότι το πάχος της νανο-δομής του γραφίτη αντανάκλαται στο σχήμα της 2D ζώνης του. Οι νανοδομές γραφίτη με περισσότερα από 10 στρώματα γραφενίου παρουσιάζουν μια ευρεία ζώνη 2D, η οποία είναι έντονα ασύμμετρη [111]. Τέλος, σημαντική παράμετρος αποτελεί και ο λόγος ID/IG, ο οποίος σχετίζεται με τον αριθμό των ελαττωμάτων που υπάρχουν στο υλικό [112].

Από το φάσμα του RAMAN του παραγόμενου αποφλοιωμένου γραφιτικού υλικού (EG) από την ηλεκτροχημική διεργασία, εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του D και G σε

κυματαριθμούς $1351,49\text{ cm}^{-1}$ και $1585,67\text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα, καθώς επίσης και η κορυφή 2D για $2717,49\text{ cm}^{-1}$. Προκύπτει λόγος ID/IG ίσος με 0,85 και παρατηρείται ότι η κορυφή D είναι πολύ μικρότερη συγκριτικά με την G με αποτέλεσμα να συμπεραίνεται ότι έχει παραχθεί γραφίτικο υλικό υψηλής ποιότητας, με ελάχιστα ελαττώματα [113].

Αντιστοίχως, από το φάσμα RAMAN του παραγόμενου ανηγμένου γραφίτικού υλικού από την ηλεκτροχημική διεργασία (rEG), εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του D και G σε κυματαριθμούς $1352,41\text{ cm}^{-1}$ και $1579,69\text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα, καθώς επίσης και η κορυφή 2D για $2721,00\text{ cm}^{-1}$. Υψηλότερη ένταση στην D κορυφή, όπως και προκύπτει, σημαίνει ότι περισσότερα απομονωμένα επίπεδα γραφενίου εντοπίζονται στο rEG, συγκριτικά με το EG, λόγω της αποβολής λειτουργικών ομάδων με την αναγωγή [113]. Τέλος, προκύπτει λόγος ID/IG ίσος με 0,86, ελαφρώς αυξημένος, λόγω της αποκατάστασης των sp^2 υβριδοποιημένων ατόμων άνθρακα εξαιτίας της αναγωγής [114].



Εικόνα 45: Φάσματα RAMAN των αποφλοιωμένων γραφίτικών πλεγμάτων (EG) και ανηγμένων αυτών (rEG) που παράχθηκαν μέσω του ηλεκτροχημικού πειράματος.

Έπειτα από την ανάλυση αποτελεσμάτων των χαρακτηρισμών (SEM, EDX, XRD, RAMAN) που πραγματοποιήθηκαν, αρχικά συνάγεται το συμπέρασμα ότι από την ηλεκτροχημική αποφλοίωση έχει παραχθεί πράγματι αποφλοιωμένο γραφένιο και όχι γραφίτης. Αν και αυτό δεν μπορούσε να συναχθεί από την ανάλυση SEM, καθώς απαιτούταν περαιτέρω ανάλυση TEM, έγινε φανερό από τα φάσματα XRD και RAMAN, τα οποία όπως αναλύθηκε παρουσιάζουν χαρακτηριστικά γραφενίου. Επιπλέον, σχετικά με την αναγωγή που έλαβε χώρα, από την ανάλυση SEM και EDX διακρίνονται αλλαγές στη εξωτερική μορφολογία και χημική σύσταση, εν αντιθέσει με τις αναλύσεις XRD και RAMAN όπου οι διαφορές είναι μικρές. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η διεργασία της αναγωγής στο συγκεκριμένο υλικό μπορεί να μην ήταν απαραίτητη.

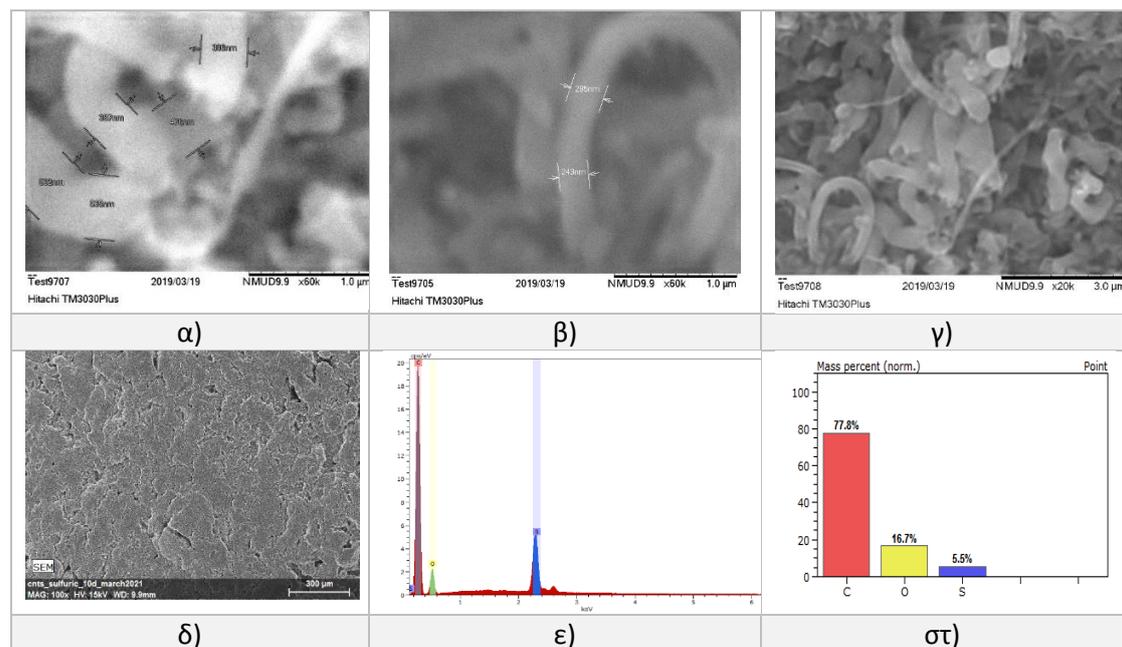
7.3.2. Προϊόν από την διεργασία Διάνοιξης της αλυσίδας των CNTs

7.3.2.1. SEM & EDX

Από τις φωτογραφίες SEM (Εικόνα 46α-γ) για τα ενδεχόμενα GNRs που προέκυψαν από unzipping των MWCNTs με χημική επεξεργασία από H_2SO_4 για δέκα ημέρες, παρατηρείται ότι

σε ορισμένα σημεία γίνεται διακριτή μια αναδιπλωμένη-ανοιχτή δομή MWCNTS, η οποία μπορεί να υποδηλώσει την παρουσία των νανο-κορδέλων γραφενίου (GNRs) μήκους 250-300nm. Ωστόσο, σε αρκετές περιοχές γίνονται εμφανείς ορισμένες πιο συμπαγείς δομές, οι οποίες μπορεί να οφείλονται είτε σε ανεπιτυχές ξεδίπλωμα των MWCNTs είτε σε συσσωματώματα των GNRs.

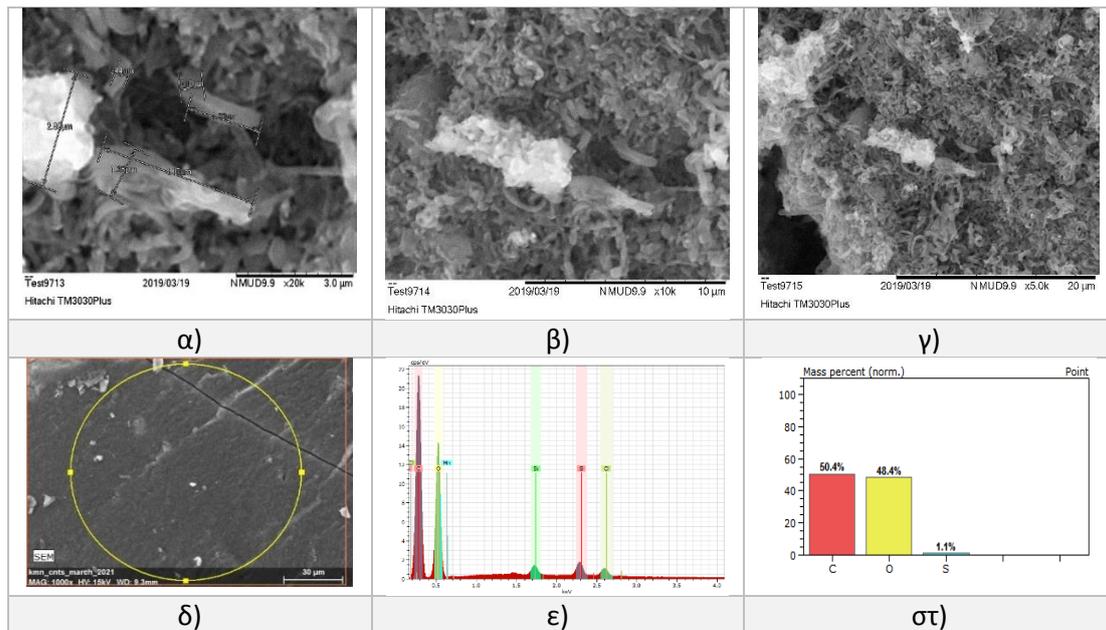
Επιπλέον, από την ανάλυση EDX (**Εικόνα 46δ-στ**) προκύπτει η εξής στοιχειακή ανάλυση: 77,8% σε C, 16,7% σε O και 5,5% σε S καθώς και λόγος C/O ίσος με 4,66. Οπότε, συμπεραίνεται ότι υπάρχει μια σημαντική ποσότητα υπολειμμάτων θείου, η οποία θα μπορούσε να αποφευχθεί με περισσότερες εκπλύσεις του τελικού προϊόντος.



Εικόνα 46: Μικρογραφημάτα α-γ) SEM και δ-στ) γράφημα EDX για το Δείγμα A του unzipping των CNTs.

Από τις φωτογραφίες SEM (**Εικόνα 47α-γ**) για το πιθανά GNRs που προέκυψαν από unzipping των MWCNTs με χημική επεξεργασία από $H_2SO_4/KMnO_4$, συνάγεται το συμπέρασμα ότι υπάρχουν ορισμένες ανοιχτές δομές μήκους 100-300nm που μπορεί να υποδηλώνουν την παρουσία ανοιχτής δομής CNTs ή αλλιώς GNRs. Ωστόσο, γίνεται διακριτό ότι εμφανίζονται αρκετές περιοχές συσσωματωμάτων MWCNTs ή πιθανόν GNRs με αποτέλεσμα να συμπεραίνεται ότι με τις πειραματικές συνθήκες που επιλέχθηκαν δεν έχει επιτευχθεί διάνοιξη της αλυσίδας των CNTs ποσοτικά.

Από την ανάλυση EDX (**Εικόνα 47δ-στ**), προκύπτει σύσταση προϊόντος: 50,4% σε C, 48,4% σε O και 1,1% σε S καθώς και λόγος C/O ίσος με 1,04. Γίνεται λοιπόν διακριτό ότι επετεύχθη επιτυχής οξείδωση καθότι ο λόγος C/O είναι αρκετά μικρός. Πιθανόν με ακόμη πιο ισχυρό οξειδωτικό μέσο και με μεγαλύτερη διάρκεια πειράματος να προκύπταν τα επιθυμητά αποτελέσματα.



Εικόνα 47: Μικρογραφήματα α-γ) SEM και δ-στ) γράφημα EDX για τα παραγόμενα GNRs (Δείγμα Β) του unzipping των CNTs.

Από την πειραματική διερεύνηση, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η συγκεκριμένη μέθοδος παραγωγής δομών γραφενίου είναι αρκετά χρονοβόρος και απαιτεί ισχυρά οξειδωτικά μέσα για να επιτευχθεί ικανοποιητική παραγωγή προϊόντος, επομένως και δεν επιλέγεται λόγω των απαιτήσεων σε αντιδραστήρια για παραγωγή μεγάλης ποσότητας σε δομές γραφενίου που απαιτείται για τα μετέπειτα πειράματα. Για αυτό το λόγο, για τα συγκεκριμένα υλικά δεν υλοποιούνται περαιτέρω χαρακτηρισμοί.

7.3.3. Οξείδιο του γραφενίου (GO) και ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO) από Hummers μέθοδο μικρής και μεγάλης κλίμακας

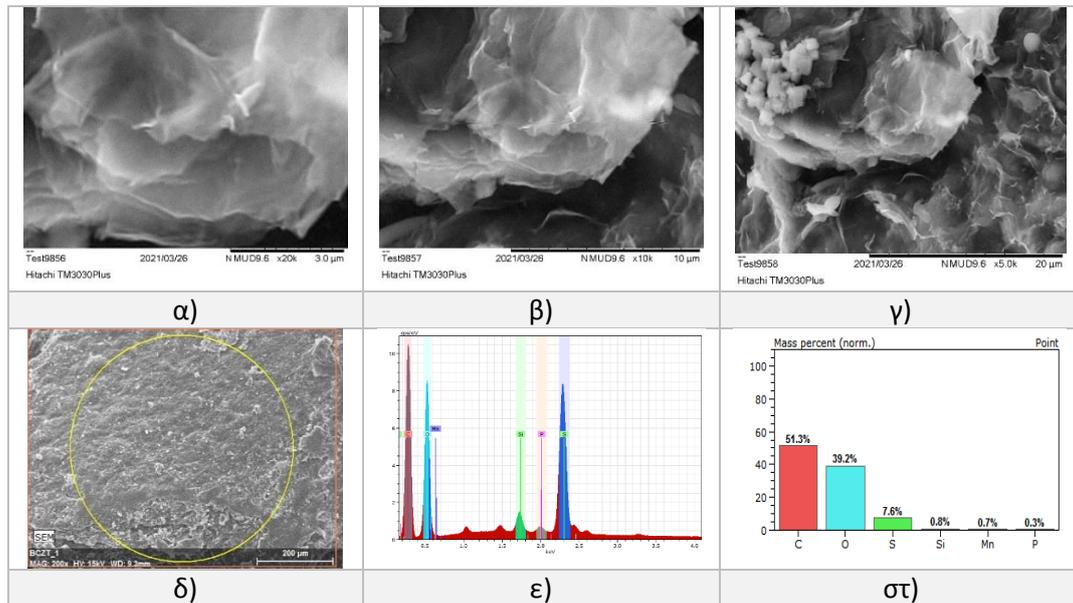
7.3.3.1. SEM & EDX

- Πείραμα Hummers μικρής κλίμακας:

Οι φωτογραφίες SEM (Εικόνα 48α-γ) του υλικού που συντέθηκε από την τροποποιημένη μέθοδο Hummers, δείχνουν να έχει δημιουργηθεί μια δισδιάστατη δομή τύπου φύλλου. Γίνεται διακριτό ότι το υλικό έχει μια δομή πολλαπλών στρώσεων στρώματος και είναι διακριτές οι άκρες των μεμονωμένων φύλλων από τις εικόνες SEM. Τα φύλλα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο, σχηματίζοντας επίσης αναδιπλωμένες περιοχές δομής όμοια με του οξειδίου του γραφενίου. Τα μεμονωμένα φύλλα γραφενίου διακρίνεται να έχουν μήκος λίγων μm, το οποίο είναι πολύ μεγαλύτερο από το μήκος γραφενίου μονού στρώματος. Η αύξηση του μήκους οφείλεται στην εισαγωγή των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο [115].

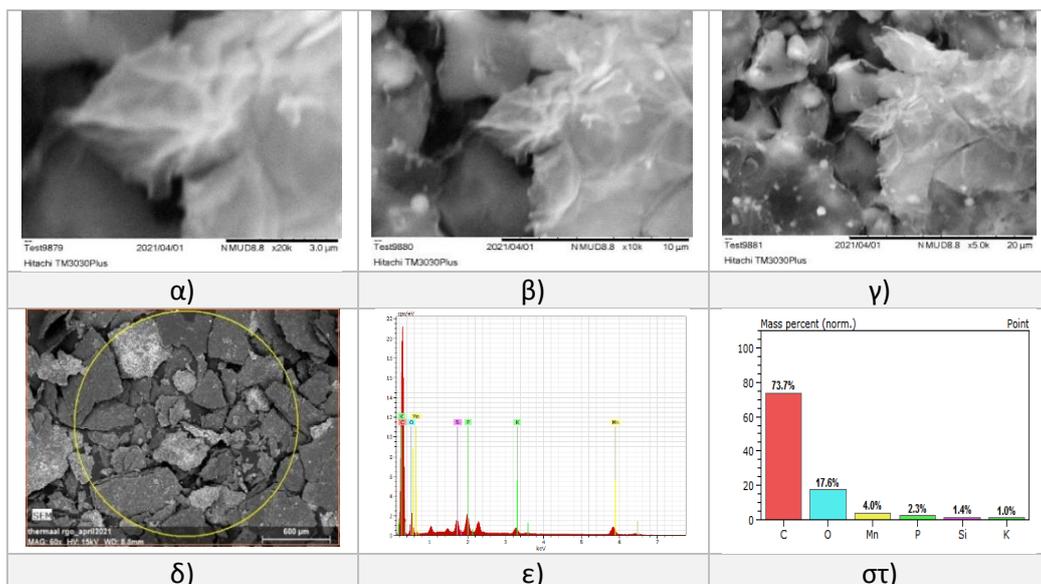
Από την ανάλυση EDX (Εικόνα 48δ-στ) δείχθηκε ότι το παραγόμενο υλικό περιέχει περίπου 51,3 σε.% C, 39,2 σε. % O και 7,6 σε.% S και αμελητέες ποσότητες από Si, Mn και P. Ο λόγος C/O που επετεύχθη είναι 1,31. Επομένως, βεβαιώνεται και μέσω EDX ότι το τελικό υλικό που παράχθηκε από Hummers έχει υποστεί εκτεταμένη οξείδωση. Ωστόσο, περιέχει και αρκετές

ποσότητες προσμίξεων οι οποίες θα μπορούσαν να αποφευχθούν με περισσότερες εκκλύσεις.



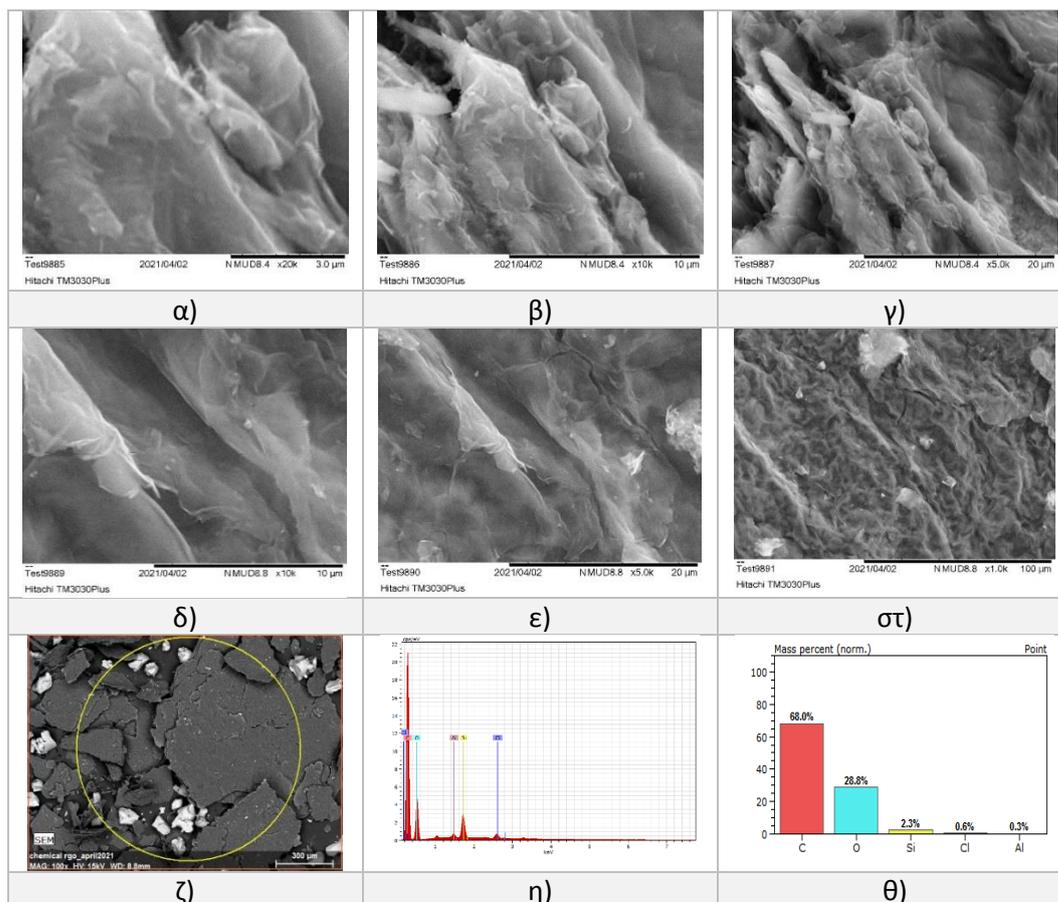
Εικόνα 48: Μικρογραφήματα α-γ) SEM και δ-στ) γράφημα EDX για το GO που παράχθηκε μέσω του πειράματος μικρής κλίμακας της μεθόδου Hummers.

Στην συνέχεια, ακολουθεί η ανάλυση SEM και EDX των ανηγμένων προϊόντων της θερμικής (t-rGO) και της χημικής αναγωγής (c-rGO). Οι εικόνες SEM που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 49**α-γ επιλέχθηκαν μετά από αντιπροσωπευτική παρατήρηση του δείγματος όσον αφορά στις μορφολογίες t-rGO μετά την θερμική επεξεργασία που ακολουθήθηκε. Είναι ορατή μια πολύ εκτεταμένη δομή που αποτελείται από τυχαία αναδιπλωμένα φύλλα μικρότερου πάχους λόγω της θερμικής ανόπτησης. Παρατηρούνται ορισμένα υπολείμματα σωματιδίων μετάλλων (Si, Mn, P, K), όπως φανερώνουν και τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης EDX (**Εικόνα 49**δ-στ). Συμπερασματικά, ο λόγος C/O που προκύπτει είναι περίπου ίσος με 4,19 αρκετά μεγαλύτερος από αυτόν του GO (1,31), με αποτέλεσμα η μέθοδος αναγωγής να κρίνεται επιτυχής και αρκετά αποδοτική.



Εικόνα 49: Μικρογραφήματα α-γ) SEM και δ-στ) γράφημα EDX για το θερμικά ανηγμένο GO (t-rGO) που παράχθηκε μέσω της μεθόδου Hummers.

Οι εικόνες SEM που χαρακτηρίζουν τις μορφολογίες c-rGO με αναγωγή μέσω χημικής μέθοδος φαίνονται στην παραπάνω **Εικόνα 50α-στ**. Το c-rGO αποτελείται από ορισμένα αναδιπλωμένα φύλλα συσσωματωμένα με τυχαίο τρόπο. Η αναδίπλωση των φύλλων rGO πιθανό να εξαρτάται από την έκταση της αναγωγής [114]. Όσο πιο ανηγμένο rGO τόσο περισσότερα διπλωμένα και ζαρωμένα φύλλα εμφανίζονται στα μικρογραφήματα του SEM. Ωστόσο, το c-rGO παρατηρείται να περιέχει ίχνη από Si, Al, Cl, όπως φανερώνει και η στοιχειακή ανάλυση EDX (**Εικόνα 50ζ-θ**). Συμπερασματικά, ο λόγος C/O που προκύπτει είναι περίπου ίσος με 2,86, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον λόγο του παραγόμενου GO, με αποτέλεσμα να επιβεβαιώνεται ότι έλαβε χώρα αναγωγή. Ωστόσο, ο λόγος C/O προβλέπεται να είναι μικρότερος για ανηγμένα υλικά.



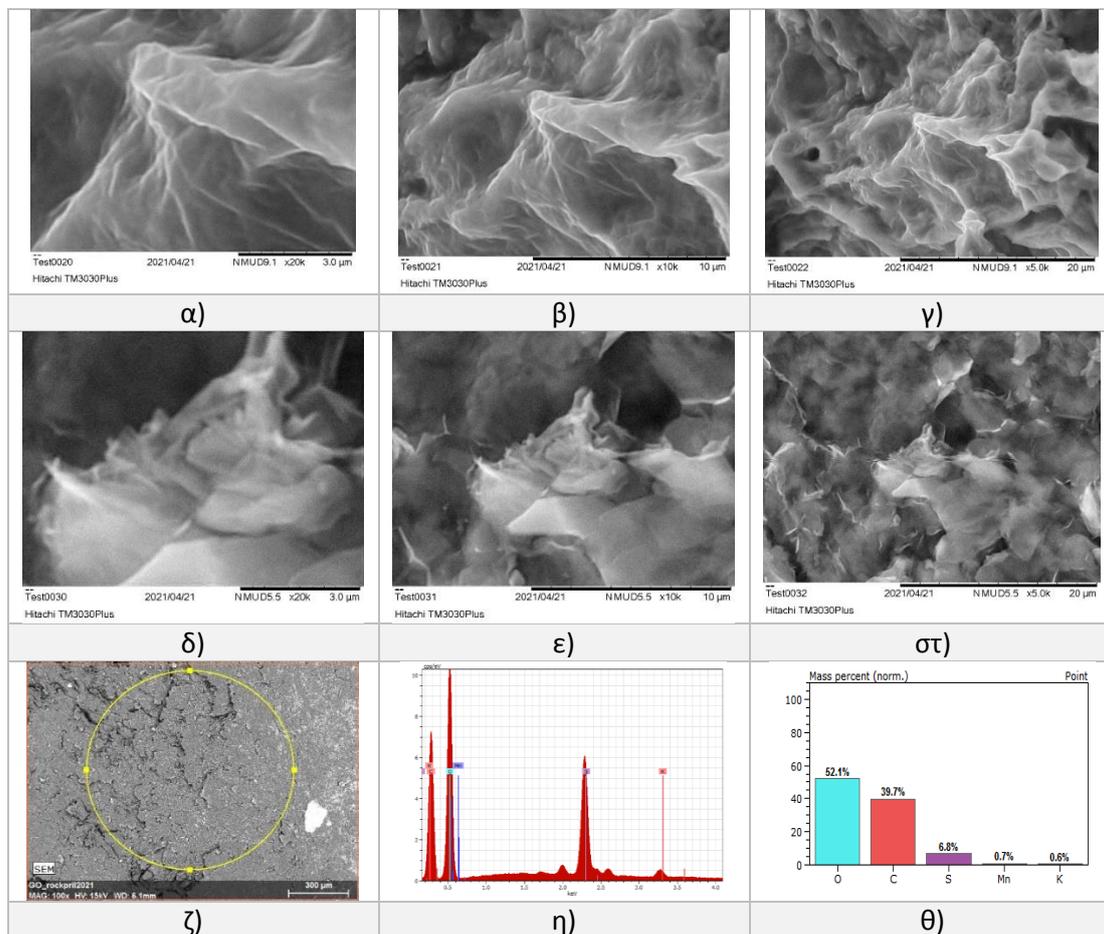
Εικόνα 50: Μικρογραφήματα α-στ) SEM και ζ-θ) γράφημα EDX για το χημικά ανηγμένο GO (c-rGO) που παράχθηκε μέσω της μεθόδου Hummers.

- Πείραμα Hummers μεγάλης κλίμακας:

Οι φωτογραφίες SEM (**Εικόνα 51α-στ**) του υλικού που συντέθηκαν από την τροποποιημένη μέθοδο Hummers σε μεγάλη κλίμακα, φανερώνουν την δισδιάστατη δομή τύπου φύλλου. Η μορφολογία παρουσιάζει πολλές πτυχώσεις. Τα φύλλα, πάχους λίγων μm και στοιβαγμένα το ένα πάνω στο άλλο, σχηματίζουν αναδιπλωμένες περιοχές που συνήθως εμφανίζονται στην δομή του οξειδίου του γραφενίου. Η αύξηση του πάχους στις άκρες οφείλεται στην εισαγωγή των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο.

Από την ανάλυση EDX (**Εικόνα 51ζ-θ**) προκύπτει ότι το προϊόν περιέχει περίπου 52,1 σε.% C, 39,7 σε. % O, 6,8 σε.% S και αμελητέες ποσότητες από Si, Mn και P. Ο λόγος C/O που επετεύχθη είναι 1,31, ίσος με αυτόν του πρώτου πειράματος Hummers. Επομένως,

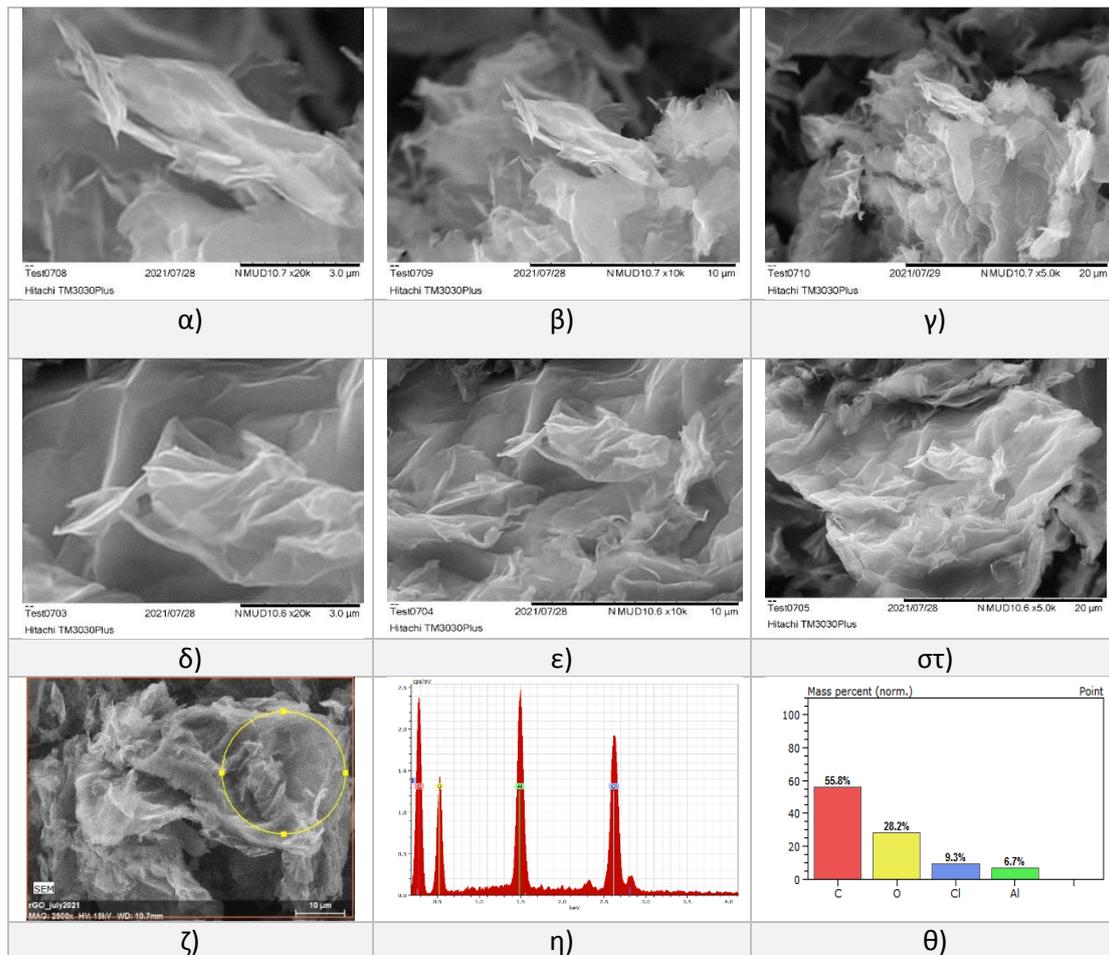
συμπεραίνεται και μέσω EDX ότι το τελικό υλικό διαθέτει έναν καλό λόγο C/O για να μπορεί να θεωρηθεί ως οξειδωμένο, ωστόσο περιέχει αρκετές ποσότητες προσμίξεων που θα μπορούσαν να αποφευχθούν με την πραγματοποίηση περισσότερων εκπλύσεων.



Εικόνα 51: Μικρογραφήματα α-στ) SEM και ζ-θ) γράφημα EDX για το παραγόμενο υλικό (GO) κατά την αντίδραση Hummers σε ευρεία κλίμακα.

Από τις Εικόνες SEM του ανηγμένου υλικού (Εικόνα 52α-στ), διακρίνεται μια πολύ εκτεταμένη δομή που αποτελείται από τυχαία αναδιπλωμένα φύλλα μικρότερου πάχους λόγω της χημικής αναγωγής. Τα φύλλα σε αυτήν την περίπτωση είναι πιο διακριτά με απολήξεις λεπτότερες και πιο σαφείς, λόγω της μείωσης των λειτουργικών ομάδων στα άκρα. Ωστόσο, είναι ακόμη διακριτή μια ζαρωμένη με συσσωματώσεις και ελαττώματα δομή, λόγω της αναγωγής.

Από την ανάλυση EDX (Εικόνα 52ζ-θ) προκύπτει ότι το ανηγμένο υλικό περιέχει περίπου 55,8 σε.% C, 28,2 σε. % O, 9,3 σε. % Cl και 6,7 σε. % Al. Ο λόγος C/O που επετεύχθη είναι 1,98, αισθητά αυξημένος σε σχέση με του GO. Επομένως, συμπεραίνεται μέσω EDX ότι η χημική αναγωγή πράγματι προκάλεσε μείωση των οξυγονωμένων ομάδων στο αρχικό αντιδρών, αλλά στο τελικό προϊόν παρουσιάζονται ποσότητες προσμίξεων που μπορούν να αποφευχθούν με καλύτερο καθαρισμό.



Εικόνα 52: Μικρογραφήματα α-σ) SEM και ζ-θ) γράφημα EDX του παραγόμενου χημικά ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου που παράχθηκε σε μεγάλη κλίμακα.

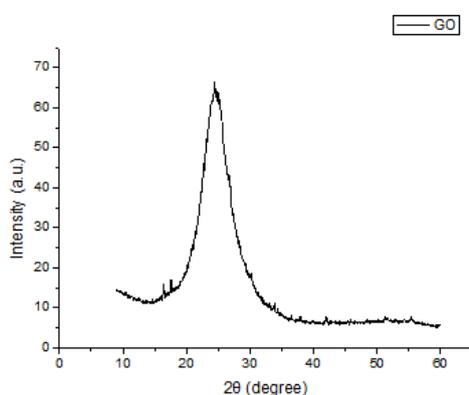
7.3.3.2. XRD

- Πείραμα μεθόδου Hummers μικρής κλίμακας:

Γενικότερα, στο φάσμα XRD του οξειδίου του γραφενίου, η κορυφή υψηλής έντασης εμφανίζεται για $2\theta=11^\circ$, που αντιστοιχεί σε απόσταση μεταξύ των στρωμάτων 0,79 nm σύμφωνα με τα αναφερόμενα δεδομένα [110, 116, 117] και είναι η χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης του οξειδίου του γραφενίου που αποδίδεται στο (001) κρυσταλλογραφικό του επίπεδο. Η κορυφή χαμηλότερης έντασης στις $2\theta=42,5^\circ$ οφείλεται στο (100) κρυσταλλογραφικό επίπεδό του [118]. Συγκριτικά με το διάγραμμα XRD του γραφίτη παρατηρείται ως αποτέλεσμα της οξείδωσης ότι η κύρια κορυφή του γραφίτη μετατοπίζεται από τις $26,5^\circ$ στις $11,2^\circ$. Αυτό οφείλεται στις λειτουργικές ομάδες που προστίθενται στο γραφίτη κατά την οξείδωση και αλλάζουν τον υβριδισμό τους από sp^2 σε sp^3 και την γεωμετρία από τριγωνική σε τετραεδρική [114], με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η απόσταση των επιπέδων του γραφίτη αφού οι λειτουργικές ομάδες πλέον παρεμβάλλονται μεταξύ αυτών.

Στο συγκεκριμένο παραγόμενο προϊόν (Εικόνα 53) γίνεται διακριτό ότι η κορυφή υψηλής έντασης που εμφανίζει το υλικό που παράχθηκε με μέθοδο Hummer's εμφανίζεται για $2\theta=24^\circ$ η οποία αντιστοιχεί σε (002) κρυσταλλογραφικό επίπεδο και όχι (001), που είναι το

θεωρητικά αναμενόμενο [119]. Το συγκεκριμένο φάσμα μοιάζει με το φάσμα του γραφίτη ή του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου όπως θα αναφερθεί και παρακάτω, κάτι το οποίο υποδηλώνει ανεπιτυχή αποφλοιώση ή λανθασμένη μέτρηση και προετοιμασία δείγματος.



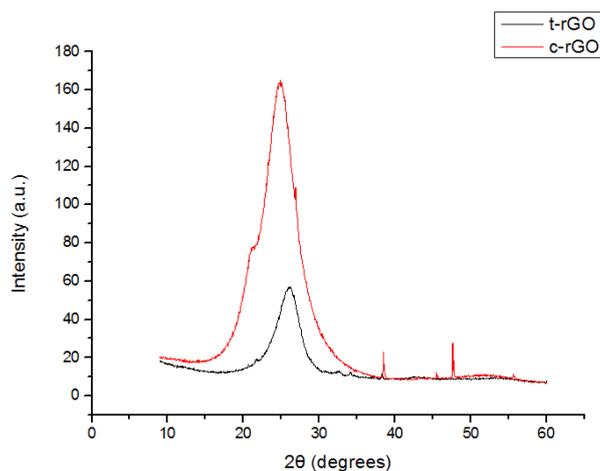
Εικόνα 53: Φάσμα XRD του υλικού που παράχθηκε με μέθοδο Hummers.

Στην συνέχεια, παρουσιάζεται συγκριτικά τα φάσματα XRD του t-rGO και c-rGO. Στο φάσμα XRD του δείγματος t-rGO η κύρια κορυφή μετατοπίζεται προς τα δεξιά σε $2\theta=24,2^\circ$, το οποίο αντιστοιχεί σε απόσταση $d=0,3675$ nm, γεγονός που επιβεβαιώνει την μερική αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου σε αυτές τις συνθήκες [120]. Επίσης, η κορυφή αυτή είναι πολύ πλατιά σε σχέση με τις αντίστοιχες του γραφίτη και του οξειδίου του γραφίτη κάτι το οποίο οφείλεται στην αποφλοιώση του οξειδίου του γραφενίου στο νερό [121].

Από το φάσμα XRD, γίνεται διακριτό ότι το υλικό c-rGO, που παράχθηκε με χημική μέθοδο (αναγωγή με HCl/Al foil) από το GO, παρουσιάζει κορυφή υψηλής έντασης $2\theta = 23,8^\circ$ που αντιστοιχεί σε κρυσταλλικό επίπεδο (002), όπως ακριβώς αναμενόταν και από τη βιβλιογραφία [119]. Επιπλέον, γίνεται διακριτό ότι το XRD του c-rGO δεν είναι ομαλό και παρατηρήθηκαν μικρές κορυφές σε υψηλότερες τιμές 2θ . Αυτό πρέπει να οφείλεται στο ότι υπήρχαν υπολειπόμενες λειτουργικές ομάδες στα φύλλα c-rGO και επηρέασαν τη δομή του φύλλου c-rGO.

Τα παραπάνω υλικά εμφανίζουν τα προβλεπόμενα χαρακτηριστικά στο φάσμα του XRD, δηλαδή πλατιά κορυφή στο $2\theta=24,2^\circ$. Ωστόσο, το φάσμα XRD (Εικόνα 53) της πρόδρομης τους ένωσης GO ήταν αντίθετο από την βιβλιογραφία [115]. Ως αποτέλεσμα, κρίνεται επιφυλακτικά αποτελεσματικές οι αναγωγές που εφαρμόστηκαν, καθώς αξίζει να σημειωθεί ότι επιτεύχθηκε μείωση του ποσοστού του οξυγόνου στο υλικό και εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής του RGO στο (002).

Παρατηρήθηκε από τους χαρακτηρισμούς ότι τόσο η θερμική όσο και η χημική αναγωγή είναι αποδοτικές για παραγωγή ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου, με την θερμική κατεργασία να δίνει υψηλότερο λόγο C/O. Ωστόσο, επιλέγεται να εκτελεστεί στα επόμενα πειράματα η χημική αναγωγή καθώς κρίνεται λιγότερο απαιτητική σε χρόνο και περισσότερο αποδοτική για επεξεργασία μεγάλης ποσότητας υλικού.



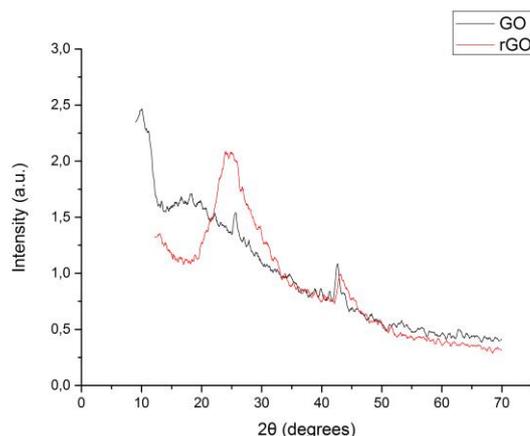
Εικόνα 54: Φάσματα XRD του θερμικά (μαύρο χρώμα, t-rGO) και χημικά (κόκκινο χρώμα, c-rGO) ανηγμένου οξειδίου γραφενίου που παράχθηκε με την μέθοδο Hummers.

- **Πείραμα μεθόδου Hummers μεγάλης κλίμακας:**

Από το φάσμα XRD του παραγόμενου υλικού παρατηρείται απόλυτη συμφωνία με την βιβλιογραφία [119], σε αντίθεση με το πρώτο πείραμα Hummers μικρότερης κλίμακας που είχε πραγματοποιηθεί (**Εικόνα 53**). Ειδικότερα, η κορυφή υψηλής έντασης, η οποία εμφανίζεται στο δείγμα για $2\theta=10,46^\circ$ είναι η χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης του οξειδίου του γραφενίου και αποδίδεται στο (001) κρυσταλλογραφικό του επίπεδο, ενώ η κορυφή χαμηλότερης έντασης στις $2\theta=42,5^\circ$ οφείλεται στο (100) κρυσταλλογραφικό επίπεδο του.

Όπως προαναφέρθηκε, σύμφωνα με την εξίσωση Bragg, η απόσταση (d001) μεταξύ των επιπέδων του οξειδίου του γραφενίου για $2\theta=10,46^\circ$ υπολογίζεται στα 0,744 nm, η οποία τιμή είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του γραφίτη (0,336 nm) [122]. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την παρουσία των διάφορων λειτουργικών ομάδων οξυγόνου (-OH, -COOH, -C=O, -C-O-C), που εισάγονται στην επιφάνεια του γραφίτη και μεταξύ των φύλλων του, κατά τη διαδικασία οξειδωσής του (τροποποιημένη μέθοδος Hummer's) και τελικά της σύνθεσης του οξειδίου του γραφενίου.

Συγκρίνοντας τα φάσματα XRD του GO και rGO (**Εικόνα 55**), γίνεται διακριτό ότι στο φάσμα XRD του rGO, η κορυφή περίθλασης του GO πλέον μετατοπίστηκε σε $2\theta = 23,8^\circ$ (κορυφή περίθλασης του rGO) που αντιστοιχεί σε απόσταση από στρώμα σε στρώμα 0,37 nm και κρυσταλλικό επίπεδο (002). Αυτό δείχνει ότι η αναγωγή ήταν επιτυχής και μετά από αυτήν η απόσταση μεταξύ φύλλων του rGO ήταν χαμηλότερη από εκείνη του GO λόγω της απομάκρυνσης των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο και της συσσωμάτωσης μειωμένων φύλλων οξειδίου του γραφενίου [110]. Επομένως, συμπεραίνεται ότι μετά την αναγωγή, η δομή προσεγγίζει αυτή του γραφενίου, όπως υποστηρίζεται από τους χαρακτηρισμούς του γραφενίου στην βιβλιογραφία [116, 117]. Τέλος, συγκρίνοντας τα φάσματα της **Εικόνα 55** με τα υπόλοιπα φάσματα **Εικόνα 53** και **Εικόνα 54**, διακρίνονται αρκετά μικρότερες τιμές έντασης στην περίπτωση των προϊόντων από το πείραμα μεγαλύτερης κλίμακας. Αν πραγματοποιούταν upscale σε μεγαλύτερη κλίμακα, τα προϊόντα αυτά θα εμφανίζον ευθεία στα φάσματα τους, χαρακτηριστικό που εμφανίζει το μονοστρωματικό γραφένιο [123].



Εικόνα 55: Φωτογραφίες XRD του παραγόμενου οξειδίου του γραφενίου (μαύρο χρώμα, GO) από την μέθοδο Hummers μεγάλης κλίμακας και χημικά ανηγμένου GO (κόκκινο χρώμα, rGO).

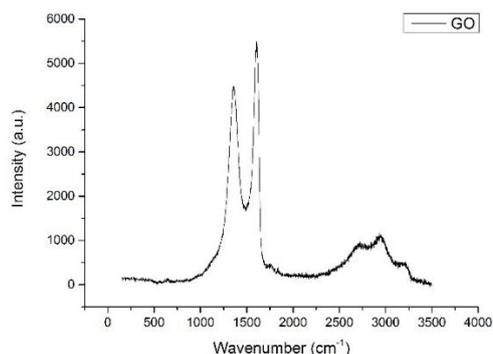
7.3.3.3. RAMAN

Γενικότερα, σχετικά με το φάσμα Raman του GO, η κορυφή G είναι η 2^η κατά σειρά κορυφή που παρατηρείται και αντιπροσωπεύει τον sp² υβριδισμό του εξαγωνικού άνθρακα, αφού οφείλεται στη διάταξη του διπλού δεσμού C–C. Αντίστοιχα, η κορυφή D (1^η κατά σειρά εμφανιζόμενη κορυφή) αφορά τα sp³ υβριδισμένα άτομα άνθρακα και είναι χαρακτηριστική στα φάσματα Raman οξειδίου του γραφενίου, καθώς υποδηλώνει τους δεσμούς που εμφανίζονται στο πλέγμα του εξαιτίας της εισαγωγής των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στην επιφάνειά του [112, 124]. Επίσης, εμφανίζεται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς και η 2D κορυφή, και πιο συγκεκριμένα σε εύρος 2.500–2.800 cm⁻¹. Αυτή η κορυφή σχετίζεται με τον αριθμό των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου και των δομών του γραφενίου σε ευρύτερο επίπεδο [124].

Γενικά, ο λόγος των εντάσεων των δύο κορυφών (I_D/I_G) υποδηλώνει το ποσοστό των ατελειών και των παραμορφώσεων στο γραφιτικό πλέγμα [112]. Ο λόγος αυτός αυξάνει αναλογικά με τον αριθμό των ατελειών στο πλέγμα του γραφενίου. Επιπλέον, σύμφωνα και με παρόμοιες έρευνες [124, 125], ο λόγος αυτός αυξάνεται όταν συμβαίνει αναγωγή θερμική ή χημική του υλικού.

- Πείραμα μεθόδου Hummers μικρής κλίμακας:

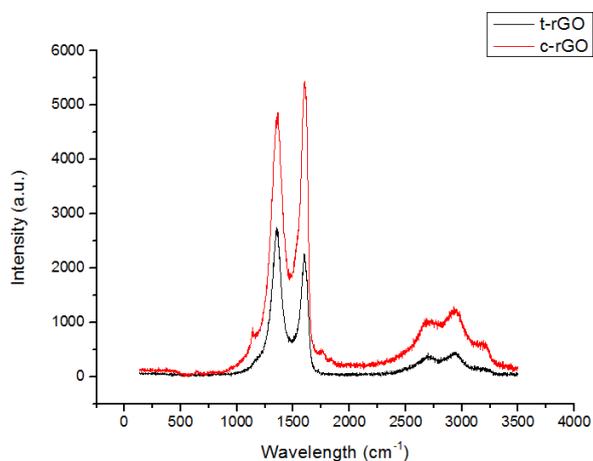
Όπως παρατηρείται από την παραπάνω **Εικόνα 56**, οι χαρακτηριστικές κορυφές D και G του παραγόμενου οξειδίου του γραφενίου εμφανίζονται σε τιμές κυματαριθμών 1361,9 cm⁻¹ και 1600,4 cm⁻¹, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του συγκεκριμένου υλικού που εξετάστηκε είναι ίσος με 0,83. Επιπλέον, η κορυφή 2D παρατηρείται στα 2732,9 cm⁻¹ και το μεγάλο εύρος της επιβεβαιώνει τη σύνθεση ολιγοστρωματικού οξειδίου του γραφενίου.



Εικόνα 56: Φάσμα RAMAN του υλικού που παράχθηκε με μέθοδο Hummers.

Από το φάσμα RAMAN του t-rGO, γίνεται διακριτό ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές D, G εμφανίζονται σε τιμές κυματαριθμών $1353,1 \text{ cm}^{-1}$ και $1596,6 \text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Η αύξηση της κορυφής D σε σχέση με την G, που παρατηρείται στην περίπτωση του δείγματος που έχει αποφλοιωθεί περαιτέρω θερμικά στους 900°C , οφείλεται σε λειτουργικά άκρα που λειτουργούν ως ελαττώματα [126]. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η 2D ζώνη έχει γίνει πιο ευρεία και αν η θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας ήταν υψηλότερη, τότε σύμφωνα με αναφορές σχεδόν θα εξαφανιζόταν [126]. Αυτό θα οφειλόταν στην απώλεια σύνδεσης μεταξύ στρώσεων σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο λόγος των εντάσεων I_D/I_G του συγκεκριμένου δείγματος είναι ίσος με 0,79.

Στην παραπάνω **Εικόνα 57**, παρουσιάζεται επίσης το φάσμα Raman του δείγματος c-rGO που έχει παραχθεί με χημικό τρόπο. Οι χαρακτηριστικές κορυφές D, G εμφανίζονται σε τιμές κυματαριθμών $1358,1 \text{ cm}^{-1}$ και $1595,6 \text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Συγκριτικά με το φάσμα Raman του οξειδίου του γραφενίου (**Εικόνα 56**), παρατηρείται ότι η κορυφή D και G μετατοπίζονται προς ελαφρώς χαμηλότερες τιμές κυματαριθμών. Τέλος, η κορυφή 2D είναι μετατοπισμένη προς χαμηλότερες τιμές κυματαριθμών ($2709,3 \text{ cm}^{-1}$), γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη λιγότερων στρωμάτων οξειδίου του γραφενίου λόγω της μείωσης του οξυγόνου εξαιτίας της αναγωγής. Ο λόγος των εντάσεων I_D/I_G του συγκεκριμένου δείγματος rGO είναι υψηλότερος από αυτόν του GO, και ίσος με 0,90. Η παρατηρούμενη αύξηση του λόγου I_D/I_G επιβεβαιώνει την αύξηση της παρουσίας των τροχιακών sp^2 στο εξαγωνικό πλέγμα του γραφίτη.

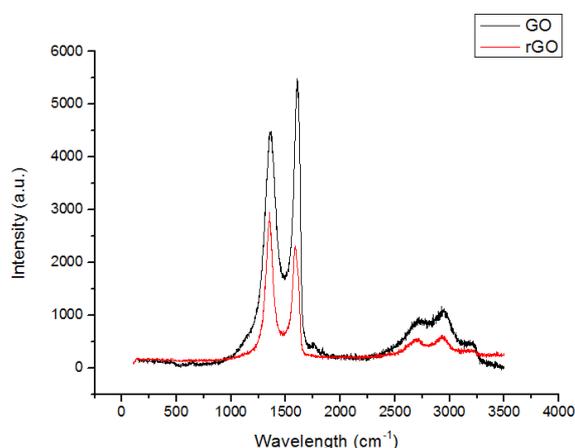


Εικόνα 57: Φάσματα RAMAN του θερμικά (μαύρο χρώμα, t-rGO) και χημικά (κόκκινο χρώμα, c-rGO) ανηγμένου οξειδίου γραφενίου που παράχθηκε με την μέθοδο Hummers.

- Πείραμα μεθόδου Hummers μεγάλης κλίμακας:

Το φάσμα RAMAN του οξειδίου γραφενίου που παράχθηκε από την μέθοδο Hummers σε μεγάλη κλίμακα (GO), προέκυψε να παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με αυτό του οξειδίου του γραφενίου που είχε παραχθεί κατά την πρώτη πειραματική διαδικασία μικρής κλίμακας (**Εικόνα 56**). Αυτό συμπεραίνεται επειδή παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές κορυφές D, G, και 2D στο φάσμα κυματαριθμών του. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι τα φάσματα RAMAN (**Εικόνα 56**) διαψεύδουν την ανάπτυξη μονοστρωματικού γραφενίου που υποδήλωναν τα φάσματα XRD του (**Εικόνα 55**) λόγω της εμφάνισης της κορυφής D [127].

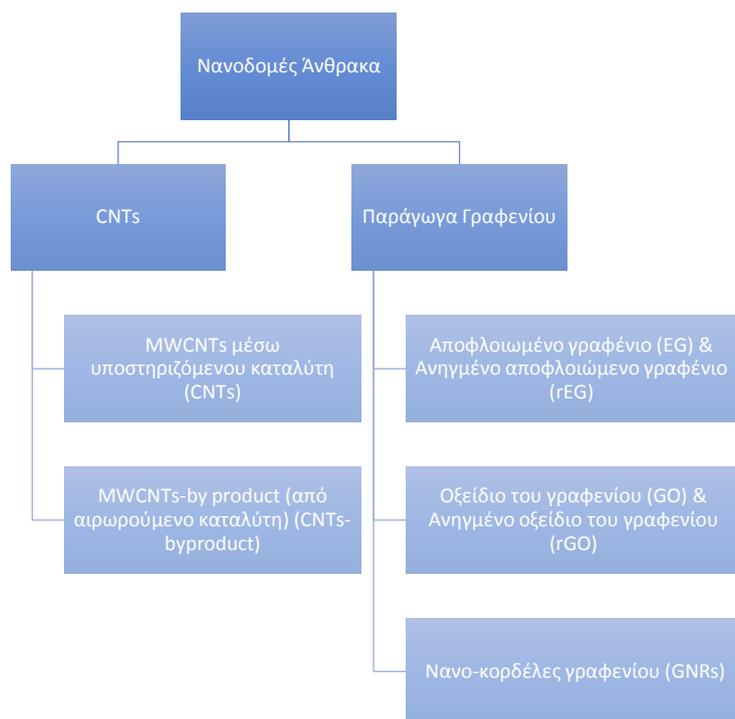
Συγκρίνοντας τα φάσματα RAMAN του GO και του rGO, παρατηρείται ότι η ένταση της κορυφής D (1352 cm^{-1}) του GO μειώθηκε σημαντικά με την αναγωγή ως αποτέλεσμα της αύξησης των μεγεθών γραφιτικών περιοχών και της αύξησης του πάχους της γραφιτικής δομής μετά από χημική επεξεργασία. Η κορυφή D, G και 2D εντοπίζονται σε κυματαριθμούς $1366,6\text{ cm}^{-1}$, $1575,1\text{ cm}^{-1}$ και $2732,31\text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα, επομένως προκύπτει λόγος ID/IG ίσος με 0,87. Ο λόγος I_D/I_G έχει ελαφρώς αυξηθεί από αυτόν του GO, γεγονός που δηλώνει λιγότερες ατέλειες, χαρακτηριστικό που αναμενόταν με την αναγωγή [124, 125].



Εικόνα 58: Φωτογραφίες RAMAN του παραγόμενου οξειδίου του γραφενίου (GO – μαύρο χρώμα) από την μέθοδο Hummers ευρείας κλίμακας και του χημικά ανηγμένου GO (rGO – κόκκινο χρώμα).

Από τους παραπάνω χαρακτηρισμούς που έλαβαν χώρα για τα προϊόντα των πειραμάτων Hummers, μικρής και μεγάλης κλίμακας, και της αναγωγής τους, θερμικής ή χημικής, κρίνεται επιτυχής η σύνθεση οξειδίου του γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Επιφυλάξεις εντοπίζονται στο φάσμα XRD του GO που παράχθηκε από το πείραμα Hummers μικρής κλίμακας (**Εικόνα 53**) και στους λόγους C/O που επιτευχθήκαν μετά την αναγωγή. Ωστόσο, οι χαρακτηρισμοί που αφορούν στο πείραμα Hummers μεγάλης κλίμακας πράγματι πιστοποιούν ότι επιτεύχθηκε η παραγωγή GO και rGO και μάλιστα σε μεγάλη ποσότητα.

Συμπερασματικά από την σύνθεση και την αξιολόγηση των χαρακτηρισμών όλων των υλικών, επιλέγεται να χρησιμοποιηθούν τα υλικά rEG και rGO στις μετέπειτα πειραματικές διαδικασίες, δηλαδή, ως μέσα ενίσχυσης αγωγιμότητας σε πολυμερικές ίνες με τελική εφαρμογή την 3D εκτύπωση. Μέσω των χαρακτηρισμών, έγινε διακριτό ότι επιτεύχθηκε μια δομή ανηγμένου αποφλοιωμένου γραφενίου (rEG), μέσω ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης και μια δομή ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO), μέσω μεθόδου Hummers σε μεγάλη κλίμακα, οι οποίες όπως έχει αναλυθεί βιβλιογραφικά (**Κεφάλαιο 2.3**) αποτελούν υποσχόμενα πρόσθετα για αύξηση ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας.



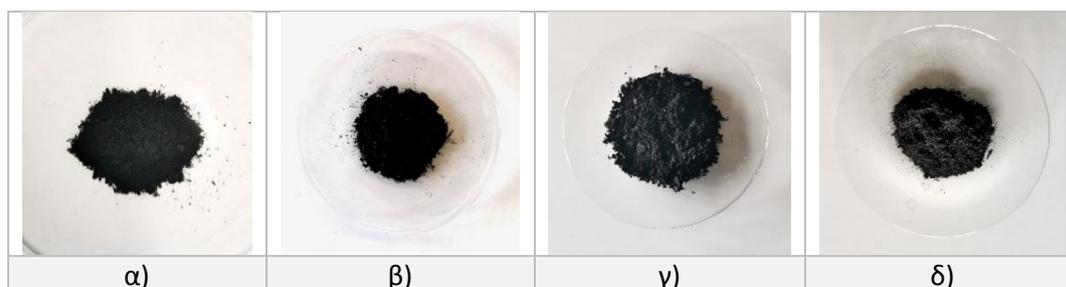
Εικόνα 59: Σχηματική αναπαράσταση όλων των παραχθέντων νανοδομών άνθρακα.

8. Ινοποίηση τήγματος

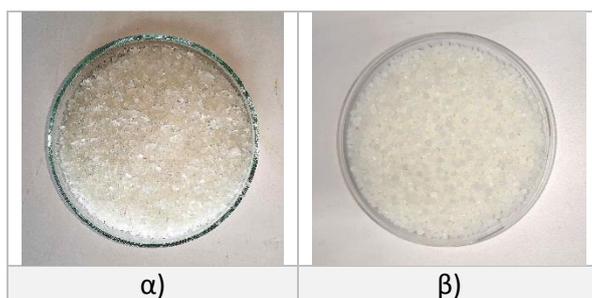
Για την διεργασία της εκβολής αρχικά χρειάζεται να επιλεγθούν οι πολυμερικές μήτρες και τα μέσα ενίσχυσης που αφού αναμειχθούν θα οδηγηθούν στην πειραματική διάταξη της εκβολής.

8.1. Πρώτες ύλες εκβολής

Τα μέσα ενίσχυσης που παράχθηκαν σε μεγάλες ποσότητες κατά το πρώτο πειραματικό στάδιο, δηλαδή τα CNTs, CNTs-byproduct, rGO και rEG, στην συνέχεια ενσωματώθηκαν μέσα σε πολυμερικές μήτρες, μέσω της διαδικασίας της εκβολής (melt extrusion), με στόχο την παραγωγή νήματος διαμέτρου 1,75mm που θα αξιοποιηθεί σε εφαρμογές 3D εκτύπωσης. Για την παραγωγή των ενισχυμένων νημάτων επιλέχθηκαν ως πολυμερική μήτρα το ανακυκλωμένο TPU (rTPU) και το ανακυκλωμένο PA12 (rPA12) και η σύγκριση αυτών με τα πρωτογενή.



Εικόνα 60: Απεικόνιση των μέσων ενίσχυσης που παρασκευαστήκαν στο εργαστήριο, πριν ενσωματωθούν στις πολυμερικές μήτρες, όπου α) CNTs, β) CNTs-byproduct, γ) rGO και δ) rEG.



Εικόνα 61: Απεικόνιση των ανακυκλωμένων πολυμερικών μητρώων που επιλέχθηκαν, όπου α) rTPU και β) rPA12.

Η έρευνα βασίστηκε στην μελέτη διάφορων περιεκτικότητας κάθε μίγματος. Επιπλέον, ως πρότυπα αρχικά δείγματα παράχθηκαν ενισχυμένα νήματα από καθαρό TPU και PA12 με περιεκτικότητα 1,5, και 10% σε CNTs, που προέρχονταν από εμπορικά διαθέσιμο κύριο μίγμα (masterbatch) κάθε εξεταζόμενης περιεκτικότητας. Επίσης, παράχθηκαν ενισχυμένα νήματα και από καθαρό TPU με εμπορικά CNTs. Τα συγκεκριμένα υλικά επιλέχθηκαν, με στόχο να γίνει σύγκριση νημάτων με εμπορικές και εργαστηριακές πρώτες ύλες.

8.2. Πειραματική διαδικασία προετοιμασίας του κύριου μίγματος (Masterbatch) και των επιμέρους περιεκτικότητας

Προκειμένου να μπορούν να προετοιμαστούν οι επιμέρους περιεκτικότητες, απαιτείται αρχικά η προετοιμασία ενός κύριου μίγματος υψηλής περιεκτικότητας ίσης με 20% (Masterbatch ή MB) για κάθε διαφορετικό συνδυασμό πολυμερούς-προσθέτου. Αναλόγως της φύσης και των ιδιοτήτων του κάθε πολυμερούς, επιλέγεται και ο τρόπος ανάμειξης και διασποράς του με το κάθε πρόσθετο.

Για το TPU επιλέγεται η μέθοδος ανάμειξης με χρήση διαλύτη (solution mixing), και ειδικότερα διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), καθώς διερευνήθηκε ότι τόσο το ίδιο το πολυμερές όσο και τα πρόσθετα διασπείρονται σε αυτόν [128-130]. Πιο συγκεκριμένα, η πειραματική μέθοδος που ακολουθήθηκε βασίστηκε στην αρχική διάλυση του TPU και του κάθε προσθέτου σε ποσότητα DMF και έπειτα στην ανάμειξη των δύο αυτών διαλυμάτων ενώ τα μίγματα βρίσκονται υπό ανάδευση και σε υψηλή θερμοκρασία περίπου 100-120°C. Έπειτα, τα μίγματα αφήνονται στον απαγωγό για μία ημέρα, προκειμένου να εξατμιστεί ο διαλύτης και στην συνέχεια μετατρέπονται σε μορφή πέλλετς, μέσω ειδικής κοπτικής διάταξης (pelletizer), για να οδηγηθούν τελικώς στον εκβολέα.

Για το PA12 και την παραγωγή του MB του, επιλέχθηκε η απευθείας ανάμειξη των προσθέτων στον εκβολέα, λόγω δυσκολίας διαλυτοποίησης αυτού. Οι ποσότητες υπολογίστηκαν ώστε να προκύπτει σε κάθε περίπτωση MB 20% περιεκτικότητας κ.β. στο πρόσθετο. Για να επιτευχθεί καλύτερη διασπορά, σε πρώτο στάδιο γίνεται η προανάμειξη του 20% κ.β. MB κάθε δείγματος, και σε δεύτερο στάδιο η προετοιμασία των επιμέρους περιεκτικότητας με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας πολυμερούς.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το ανακυκλωμένο PA12 περιείχε σταθεροποιητή +6% bruggoler M1417 (chain cutter) (MFI: 12,97+0,11 g/10 min), το οποίο προστέθηκε κατά την φάση της ανακύκλωσης του. Ο λόγος που ο σταθεροποιητής χρησιμοποιήθηκε είναι για να υποβοηθήσει την ανακύκλωση ρεολογικά, γεγονός που διαπιστώθηκε και κατά την πειραματική διαδικασία.

Ειδικότερα, στον **Πίνακα 5** αναφέρονται συνολικά όλοι οι διαφορετικοί συνδυασμοί μήτρας-μέσου ενίσχυσης, καθώς επίσης και οι επιμέρους περιεκτικότητες τους που εξετάστηκαν.

Πίνακας 5: Τα σύνθετα δείγματα που θα εξεταστούν, οι μέθοδοι παραγωγής του MB τους και οι περιεκτικότητες που θα προετοιμαστούν.

Σύνθετα Δείγματα	Μέθοδος Παραγωγής του Masterbatch	Περιεκτικότητες κατά βάρος
TPU		
Εμπορικό TPU/CNTs	Εμπορικό Masterbatch	1 – 5 – 10 %
TPU/CNTs (εμπορικά CNTs)	Solution mixing	1 – 5 – 10 – 15%
rTPU/CNTs	Solution mixing	1 – 5 – 10 – 15%
rTPU/CNTs by-product	Solution mixing	1 – 5 – 10 – 15%
rTPU/rGO	Solution mixing	1 – 5 – 10 – 15 %
rTPU/rEG	Solution mixing	1 – 5 – 10 – 15 %
PA12		
Εμπορικό PA12/CNTs	Εμπορικό Masterbatch	1 – 5 – 10 %
rPA12/CNTs	Ανάμειξη στον εκβολέα	1 – 5 – 10 – 15%
rPA12/rGO	Ανάμειξη στον εκβολέα	1 – 5 – 10 – 15 %
rPA12/rEG	Ανάμειξη στον εκβολέα	1 – 5 – 10 – 15 %

Αφού έχει προετοιμαστεί το masterbatch 20%, προετοιμάζονται οι επιμέρους περιεκτικότητες 1 – 5 – 10 – 15% με την προσθήκη υπολογισμένης ποσότητας πολυμερούς, και οδηγούνται προς εκβολή ξεκινώντας από την μικρότερη περιεκτικότητα προς την μεγαλύτερη. Αξίζει να τονιστεί ότι η 20% περιεκτικότητα δοκιμάστηκε σε ορισμένα δείγματα αλλά λόγω υψηλούς ιξώδους δεν ήταν δυνατή η εκβολή και μορφοποίηση σε νήμα, καθώς παρουσιάζονταν συχνά φαινόμενα ρήξης του τήγματος.

8.3. Πειραματικές συνθήκες εκβολής – Πειραματική διάταξη εκβολέα

Η πειραματική διάταξη της εκβολής αποτελείται από τον εκβολέα (extruder), το σύστημα ψύξης και το σύστημα τύλιξης του εξωθημένου νήματος, όπως διακρίνεται και από τις παρακάτω εικόνες.



Εικόνα 62: Πειραματική διάταξη συστήματος εκβολής.

Για να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες για την εκβολή των μιγμάτων, αρχικά εξετάζεται η βέλτιστη εκβολή του πρωτογενούς υλικού, το προφίλ του οποίου αποτελεί τη βάση για τα επόμενα υλικά με τα πρόσθετα. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν κατά την εκβολή του κάθε συνθέτου υλικού αναγράφονται αναλυτικά στον **Πίνακας 6**:

Πίνακας 6: Συνθήκες εκβολής των συνθέτων υλικών που εξετάζονται.

ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	FEEDER (rpm)	EXTRUDER (rpm)	ZONE 2 (°C)	ZONE 3 (°C)	ZONE 4 (°C)	ZONE 5 (°C)	ZONE 6 (°C)	ZONE 7 (°C)	ZONE 8 (°C)	DIE (°C)
TPU	30	300	100	165	205	210	210	210	210	210
TPU/CNTs (εμπορικά CNTs) [20% MB + 1 – 5 – 10 – 15%]	60	300	100	165	205	210	210	210	210	210
rTPU/CNTs [20% MB + 1 – 5 – 10 – 15%]	28	350	100	165	205	210	210	210	210	210
Εμπορικό rTPU/CNTs [1 – 5 – 10%]	35	350	100	165	205	210	210	210	210	210
rTPU/CNTs (CNTs-byproduct) [20% MB + 1 – 5 – 10 – 15%]	30	300	120	180	205	210	210	210	210	212
rTPU/rGO [20% MB + 1 – 5 – 10 – 15%]	20	300	120	180	205	210	210	210	210	212
rTPU/rEG [20% MB + 1 – 5 – 10 – 15%]	30	400	120	180	205	210	210	210	210	212
PA12	30	300	100	160	210	215	215	215	215	215
Εμπορικό rPA12/CNTs [1 – 5 – 10%]	35	350	100	160	210	215	215	215	215	215
rPA12/CNTs [20% MB + 1 – 5 – 10 – 15%]	20	320	100	160	210	215	215	215	215	215
rPA12/rGO [20% MB + 1 – 5 – 10 – 15%]	20	320	100	160	210	215	215	215	215	215
rPA12/rEG [20% MB + 1 – 5 – 10 – 15%]	20	270	100	160	210	215	215	215	215	215

Κατά την παραγωγή των νημάτων, λαμβάνεται ιδιαίτερη προσοχή στην απομάκρυνση της υγρασίας από τα υλικά πριν από την εκβολή καθώς όπως έχει προαναφερθεί στην θεωρία τόσο το TPU όσο και το PA12 απορροφούν υγρασία αισθητά, γεγονός το οποίο μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο τελικό υλικό. Λόγω αυτού, κάθε υλικό προτού υποστεί εκβολή τοποθετείται σε φούρνο ξήρανσης στους 60-80°C.

Υπενθυμίζεται ότι κατά την εκβολή στόχος είναι να παραχθεί νήμα διαμέτρου περίπου 1,75mm μέγιστης απόκλισης +/-0,1mm, καθώς αυτά είναι τα επιτρεπτά όρια για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως νήμα τριδιάστατης εκτύπωσης στον εκτυπωτή που θα χρησιμοποιηθεί.

8.4. Αποτελέσματα της εκβολής

Αφού έχει ολοκληρωθεί η διεργασία εκβολής όλων των νημάτων αξίζει να σημειωθούν τα εξής:

- Όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης παρατηρούνταν διαφορές στην ρεολογία. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του ενισχυτικού, το ιξώδες του συστήματος αυξάνεται αισθητά, το οποίο μπορεί να συσχετίζεται με την

αλληλεπίδραση των επιφανειών μεταξύ των νανοσωματιδίων και της πολυμερικής μήτρας. Όσο ισχυρότερη είναι η δύναμη συγκόλλησης/αλληλεπίδρασης των επιφανειών, είναι πιο δύσκολο να γίνει η μοριακή κίνηση. Ως αποτέλεσμα, οι συμπαγείς μοριακές αλυσίδες είναι δύσκολο να διαχωριστούν, γεγονός που προκαλεί την αύξηση του ιξώδους των νάνο-συνθέτων [131].

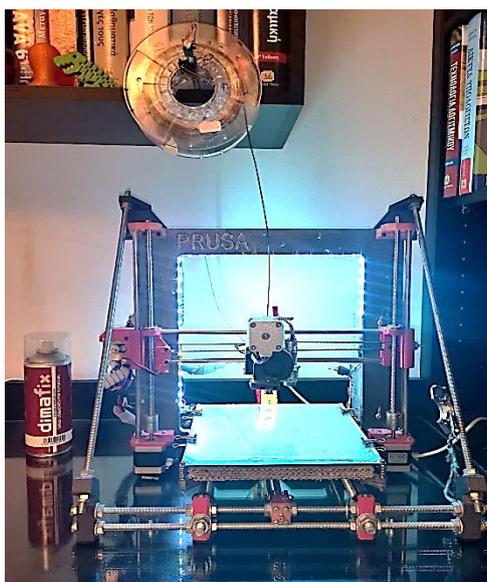
- Όπως προαναφέρθηκε, έγινε προσπάθεια εκβολής 20% περιεκτικότητας προσθέτου στα πολυμερή που ωστόσο ήταν ανεπιτυχής. Σταθερή διάμετρος ήταν δύσκολο να επιτευχθεί καθώς η ροή του τήγματος δεν ήταν σταθερή, πιθανόν λόγω ημιτελής ανάμειξης. Ακόμη και μερικά νήματα συγκέντρωσης 15% δεν ήταν δυνατόν να παραχθούν μέσω εκβολής. Ειδικότερα, τα νήματα που προέκυψαν από TPU ενισχυμένο με rGO και rEG στις υψηλές συγκεντρώσεις από 10% και πάνω παρουσίαζαν σαγρέ επιφάνεια και ήταν πολύ ψαθυρά.
- Ο σταθεροποιητής +6% bruggoler M1417 που είχε ενσωματωθεί στο PA12 κατά την ανακύκλωση του υποβοήθησε σε μεγάλο βαθμό την διεργασία της εκβολής. Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των ενισχυμένων νημάτων PA12 δεν αλλοιώνονταν όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα του κάθε πρόσθετου και όλη η διεργασία παραγωγής νήματος ήταν πιο εύκολη. Για αυτό το λόγο, σε όλα τα νήματα PA12 ήταν επιτυχής η εκβολή νημάτων έως και συγκέντρωσης 15%.

9. Τριδιάστατη εκτύπωση (3D Printing) των νημάτων

Αφού έχουν προετοιμαστεί όλα τα νήματα, το πειραματικό στάδιο που ακολουθεί είναι η τριδιάστατη εκτύπωση τους.

9.1. Πειραματική διάταξη/διαδικασία τριδιάστατης εκτύπωσης (3D Printing)

Ο εκτυπωτής που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτοσχέδιος direct-drive τύπου PRUSA i3 MK2, με ακροφύσιο E3D V6 Stainless Steel διαμέτρου 0,4mm, ειδική για νήματα διαμέτρου 1,75mm.



Εικόνα 63: Ο τριδιάστατος εκτυπωτής που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

Αποφασίστηκε να εκτυπωθούν για κάθε υλικό δύο κυκλικά δοκίμια διαμέτρου 25 mm και πάχους 5 mm. Οι διαστάσεις των δοκιμών βασίστηκαν στα όρια που θέτει η διάταξης αποτίμησης θερμικής αγωγιμότητας. Τα 3D-σχέδια ετοιμάστηκαν μέσω του προγράμματος Fusion3D, και οι ρυθμίσεις και ο έλεγχος της εκτύπωσης πραγματοποιήθηκε μέσω του προγράμματος PrusaSlicer.

9.2. Παράμετροι και συνθήκες 3D εκτύπωσης

Αναλόγως το πολυμερές, τα χαρακτηριστικά της κάθε εκτύπωσης διέφεραν. Ειδικότερα, οι παράμετροι που ρυθμίστηκαν για το κάθε πολυμερές αναλύονται λεπτομερώς στις παρακάτω παραγράφους.

9.2.1. Παράμετροι και συνθήκες 3D εκτύπωσης νημάτων TPU

- ❖ Για την τριδιάστατη εκτύπωση των υλικών που έχουν ως πολυμερική μήτρα το TPU, επιλέγονται θερμοκρασία βάσης (bed temperature) 60°C και θερμοκρασία εκτύπωσης (extrusion temperature) 240°C.
- ❖ Καθώς το TPU είναι ένα πολύ ελαστικό πολυμερές, επιλέγεται ένας αρκετά αργός ρυθμός εκτύπωσης. Μια αυξημένη ταχύτητα εκτύπωσης μπορεί να οδηγήσει σε συμπίεση του νήματος, η οποία με την σειρά της μπορεί να οδηγήσει σε εμπλοκή. Μετά από πειραματισμούς, η βέλτιστη ταχύτητα εκτύπωσης βρέθηκε να είναι 35 mm/s, το οποίο οδήγησε σε ολικό χρόνο εκτύπωσης ίσος με 45 min για κάθε ζεύγος δοκιμών.
- ❖ Το ύψος στρώματος κυμαίνεται από 0,1 mm έως 0,2 mm, δηλαδή, είναι αρκετά χαμηλό προκειμένου να μην δημιουργηθούν προβλήματα λόγω του αργού ρυθμού εκτύπωσης. Γενικότερα, σε χαμηλότερο ύψος στρώματος, υπάρχει απαίτηση για λιγότερο πλαστικό, με αποτέλεσμα ο εκβολέας να τροφοδοτεί με χαμηλότερο ρυθμό που μειώνει το φορτίο στο νήμα.
- ❖ Απενεργοποιούνται οι ανακλήσεις (retractions), δηλαδή, οι κινήσεις του νήματος προς τα πίσω, προκειμένου να μην οδηγήσουν σε απόφραξη (clogging). Αυτό είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει συχνά στα ελαστικά και εύκαμπτα πολυμερή, όπως το TPU, και χαρακτηρίζεται ως ανεπιθύμητο καθώς μπορεί να επιφέρει εφελκυσμό και θλίψη του εύκαμπτου νήματος στο ακροφύσιο.
- ❖ Καθώς το TPU είναι ένα υγροσκοπικό πολυμερές, απορροφά υγρασία από τον αέρα. Λόγω αυτού, κρίνεται απαραίτητη η ξήρανση του στους 65°C για 4 τουλάχιστον ώρες πριν την εκτύπωση του και η μετέπειτα φύλαξη του σε αεροστεγές δοχείο.

9.2.2. Παράμετροι και συνθήκες 3D εκτύπωσης νημάτων PA12

- ❖ Σχετικά με τις θερμοκρασίες εκτύπωσης, για το PA12 επιλέγονται θερμοκρασία βάσης (bed temperature) 95°C και θερμοκρασία εκτύπωσης (extrusion temperature) 265°C.
- ❖ Επιλέχθηκε ένας μεσαίος ρυθμός εκτύπωσης ίσος με 45 mm/s, το οποίο οδήγησε σε ολικό χρόνο εκτύπωσης ίσος με 30 min για κάθε ζεύγος δοκιμών. Σε αυτήν την τιμή ταχύτητας προέκυψε η καλύτερη δυνατή ποιότητα του τελικού υλικού.

- ❖ Χρησιμοποιείται σπρέι που βοηθάει στην καταπολέμηση του φαινομένου κύρτωσης (Warping) που εμφανίζει το PA12 κατά την εκτύπωση. Η στρέβλωση συμβαίνει όταν υπάρχει άνιση ψύξη της εκτύπωσης και οι εκτυπώσεις ανασηκώνονται από την βάση του εκτυπωτή, παραμορφώνοντας το εκτυπωμένο τμήμα. Αυτό αποφεύγεται τόσο με την χρήση του σπρέι “Dimafix” που συντελεί στην αποτελεσματική κόλληση του στρώματος εκτύπωσης όσο και με τη χρήση θερμαινόμενης κλίνης ($T_{bed}=90^{\circ}\text{C}$) για να διατηρείται το κάτω στρώμα της εκτύπωσης ελαφρά θερμαινόμενο έτσι ώστε να κολλάει στην βάση κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης. Ως πρόσθετο μέτρο προφύλαξης, οι ανεμιστήρες ψύξης απενεργοποιούνται κατά την διάρκεια της εκτύπωσης.
- ❖ Λαμβάνεται υπόψιν η εκτύπωση του να γίνεται σε καλά αεριζόμενο χώρο λόγω της χημικής του σύνθεσης, καθώς αποσυντίθεται σε καπρολακτάμη και νάυλον 6,6 με αποτέλεσμα την έκλυση αυτών των αερίων σε υψηλές θερμοκρασίες.
- ❖ Ένα από τα πιο ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά του PA12 είναι η τάση του να απορροφά υγρασία από τον αέρα με αυξανόμενο ρυθμό αν δεν αποθηκεύεται σε ξηρό μέρος. Αν και το PA12 απορροφά την λιγότερη υγρασία συγκριτικά με τα υπόλοιπα είδη πολυαμιδίων, κρίνεται αναγκαία η ξήρανση του νήματος πριν την εκτύπωση ή η φύλαξη του σε ξηρό μέρος. Για αυτόν τον λόγο, πριν την εκτύπωση τα νήματα PA12 έχουν υποστεί ξήρανση στους 80°C για 4 τουλάχιστον ώρες και στην συνέχεια φυλάσσονται σε αεροστεγές κλειστό δοχείο.

9.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων 3D εκτύπωσης

Σχετικά με τα εκτυπωμένα κυκλικά δοκίμια, αξίζει να σημειωθούν ορισμένες παρατηρήσεις που προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση των εκτυπώσεων. Εικόνες από όλα τα 3D εκτυπωμένα δοκίμια παρουσιάζονται στο **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Πίνακας 14**.

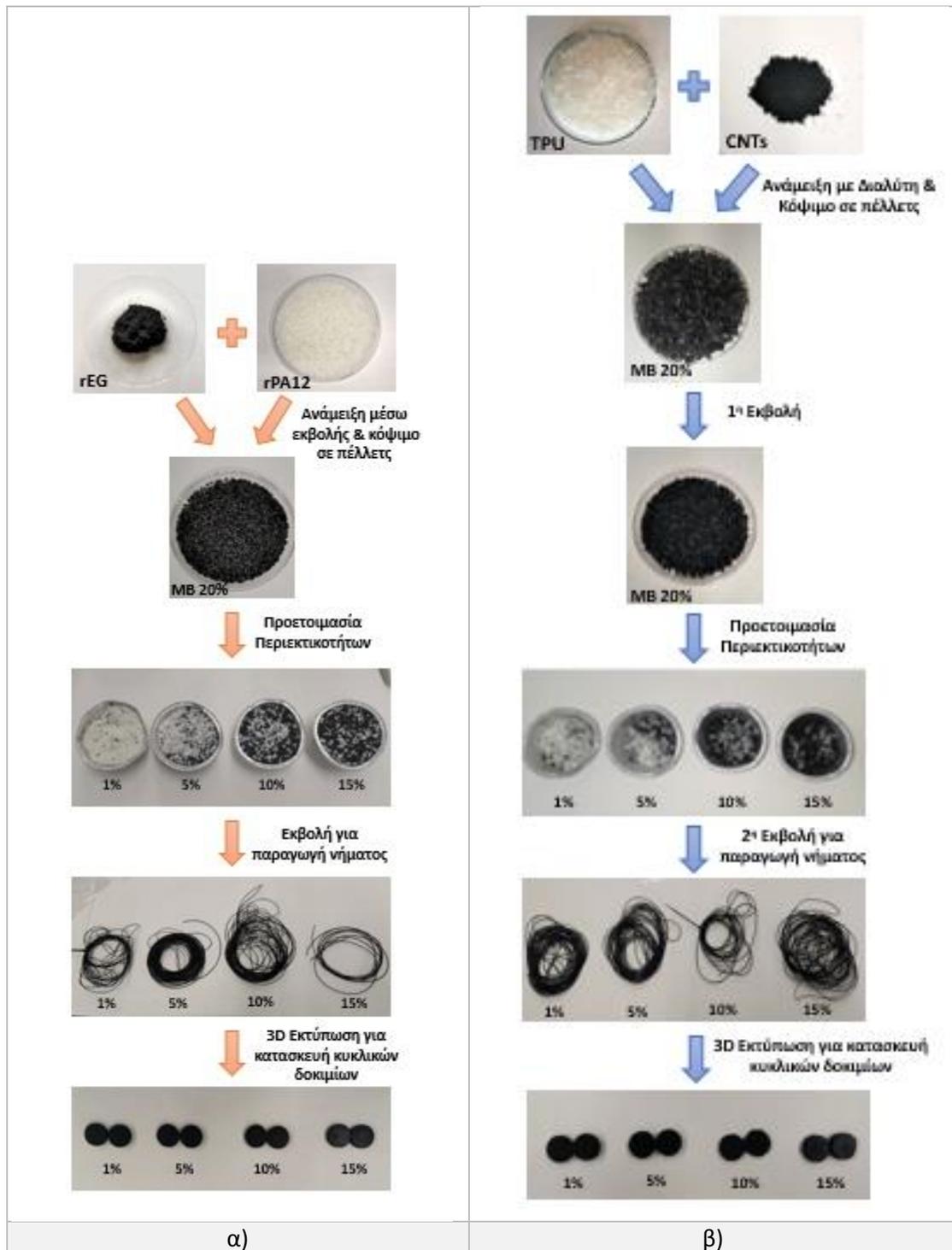
Αρχικά, τα εκτυπωμένα δοκίμια TPU εκτυπώθηκαν επιτυχώς για όλα τα σύνθετα υλικά έως και συγκέντρωση προσθέτου 10%, εκτός από το εμπορικό υλικό 10% CNTs/TPU, το οποίο έως και θερμοκρασίες 270°C δεν ήταν εφικτό να τακεί, μπλοκάροντας το ακροφύσιο. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι και η εκτύπωση των ενισχυμένων νημάτων 15% περιεκτικότητας που παράχθηκαν μέσω εκβολής, επιτεύχθηκε στα περισσότερα σύνθετα υλικά. Συγκεκριμένα, μόνο τα σύνθετα 15% rGO/rTPU και 15% rEG/rTPU δεν κατάφεραν να εκτυπωθούν καθώς τα νήματα τις ήταν αρκετά σαγρέ, γεγονός που υποδηλώνει χαμηλής απόδοσης διασπορά υπό αυτές τις πειραματικές συνθήκες ή ακόμα και ασυμβατότητα με την πολυμερική μήτρα.

Συγκριτικά με την εκτύπωση ενισχυμένων νημάτων TPU, τα ενισχυμένα νήματα PA12 ήταν σε καλύτερο βαθμό εκτυπώσιμα ακόμη και στις υψηλές συγκεντρώσεις 10% και 15%. Σε αυτό συμβάλει σε μεγάλο βαθμό ο σταθεροποιητής που είχε εισαχθεί στο PA12 κατά την ανακύκλωση του. Ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά που εμφανίστηκαν κατά την εκτύπωση των PA12 νημάτων ήταν το φαινόμενο της κύρτωσης και οι υψηλές θερμοκρασίες που έπρεπε να ρυθμιστούν για να πραγματοποιηθεί η εκτύπωση, τα οποία όμως αντιμετωπίστηκαν επί το πλείστον. Τέλος, δυσκολία στην εκτύπωση εμφάνισε το σύνθετο εμπορικό υλικό 10% CNTs/PA12, το οποίο πιθανόν να απαιτούσε υψηλότερες θερμοκρασίες και άλλες συνθήκες εκτύπωσης για να εκτυπωθεί με καλύτερη απόδοση.

Τα εκτυπωμένα κυκλικά δοκίμια που έχουν ως βάση TPU παρουσιάζουν περισσότερα ελαττώματα στην εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια τους συγκριτικά με αυτά του PA12. Σε μικρές συγκεντρώσεις προσθέτων, παρατηρήθηκαν ελάχιστα ελαττώματα κατά την εκτύπωση, συγκριτικά με τις υψηλές συγκεντρώσεις, όπως και παρατηρείται και από τον **Πίνακα 14**.

Τα ελαττώματα θα μπορούσαν πιθανόν να αντιμετωπιστούν με αλλαγή στις παραμέτρους εκτύπωσης, όπως θερμοκρασίες, ταχύτητα και ύψος εκτύπωσης. Γενικότερα, τα ενισχυμένα αυτά νήματα παρουσιάζουν αυξημένη τριβή κατά την εξώθηση τους από το ακροφύσιο, λόγω των ενισχυτικών τους και της κολλώδους υφής του TPU. Τα πρόσθετα αυτά μένουν στερεά κατά την εξώθηση του τήγματος, αφού το σημείο τήξης τους είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό των πολυμερών. Ως αποτέλεσμα ασκούν αυξημένες τάσεις στο ακροφύσιο επιφέροντας μακροπρόθεσμα την αύξηση της διαμέτρου του, οπότε και ελαττώματα κατά την εκτύπωση. Για αυτό τον λόγο, για την εκτύπωση τέτοιων νημάτων (abrasive filaments), προτιμώνται ακροφύσια από υλικά πιο σκληρά από τα ενισχυτικά, όπως hardened steel ή ruby.

Τα διαφορετικά στάδια των υλικών από την σύνθεση έως και την 3D εκτύπωση αναπαρίστανται παρακάτω ξεχωριστά για την κάθε πολυμερική μήτρα.



Εικόνα 64: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας της εκβολής και μετέπειτα της 3D εκτύπωσης για υλικά α) rPA12 και β) TPU.

10. Μελέτη ιδιοτήτων των υλικών

Αρχικός στόχος της έρευνας είναι η μελέτη των ιδιοτήτων αυτό-ίασης και αυτό-διάγνωσης των νανοσύνθετων υλικών που παράχθηκαν και προορίζονται για εφαρμογές 3D εκτύπωσης. Η ιδιότητα αυτό-ίασης συνδέεται με την εμφάνιση θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα υλικά και η ιδιότητα αυτό-διάγνωσης με την εμφάνιση ηλεκτρικής αγωγιμότητας με την υποβολή φορτίου ή την μεταβολή της συχνότητας. Επομένως, κρίνεται απαραίτητη η αρχική διερεύνηση των ιδιοτήτων της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας των συνθέτων υλικών που παράχθηκαν.

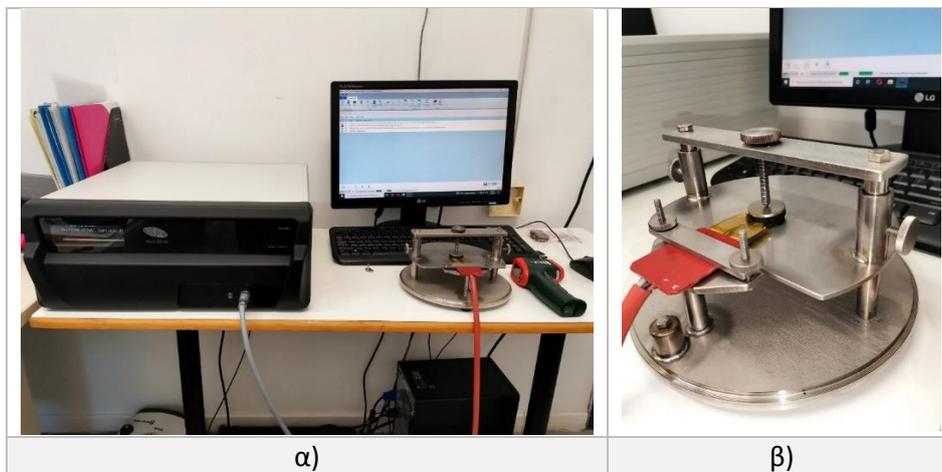
10.1. Θερμική αγωγιμότητα συνθέτων υλικών

10.1.1. Πειραματική διάταξη μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας

Η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκε στο όργανο Hot Disk TPS 500, με αισθητήρα Karton 3,189 mm, ο οποίος επιλέγεται βάση των διαστάσεων των δοκιμίων. Στις παράμετροι που ρυθμίζονται εκτός από την επιλογή του αισθητήρα συγκαταλέγεται και το βάθος διερεύνησης (probing depth), το οποίο πρέπει να διαθέτει μια τιμή λίγο μικρότερη από το πάχος του δοκιμίου, οπότε καταγράφεται ίσο με 4,5 mm. Επίσης πριν την μέτρηση, λαμβάνεται και καταγράφεται μέτρηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου με ηλεκτρονικό φορητό θερμόμετρο IR. Τέλος, επιλέγονται οι συνθήκες της μέτρησης: ο χρόνος μέτρησης (measurement time) και η ισχύς θέρμανσης (heating power), οι οποίες για το κάθε πολυμερές αναγράφονται στον **Πίνακα 7**. Για λόγους επαναληψιμότητας και αξιοπιστίας των μετρήσεων ρυθμίζεται μια σειρά 5 μετρήσεων με ενδιάμεσο χρόνο 5min ανάμεσα στις μετρήσεις, που αποσκοπεί στην ψύξη του δοκιμίου.

Πίνακας 7: Παράμετροι μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας για τα υλικά TPU και PA12.

Πολυμερές	Χρόνος Θέρμανσης (sec)	Ισχύς Θέρμανσης (mW)
TPU	20	40
PA12	40	60



Εικόνα 65: Απεικόνιση α) πειραματικής διάταξης μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας του οργάνου Hot Disk TPS 500 και β) σε μεγέθυνση τον τρόπο σύνδεσης του αισθητήρα με τα δοκίμια.

10.1.2. Αποτελέσματα μετρήσεων θερμικής αγωγιμότητας

Αφού έχουν ολοκληρωθεί όλες οι μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας των εκτυπωμένων δοκιμών καταγράφεται στους Πίνακες 8 και Πίνακας 9 τα αποτελέσματα που προέκυψαν:

Πίνακας 8: Αποτελέσματα μετρήσεων θερμικής αγωγιμότητας των εκτυπωμένων δοκιμών TPU.

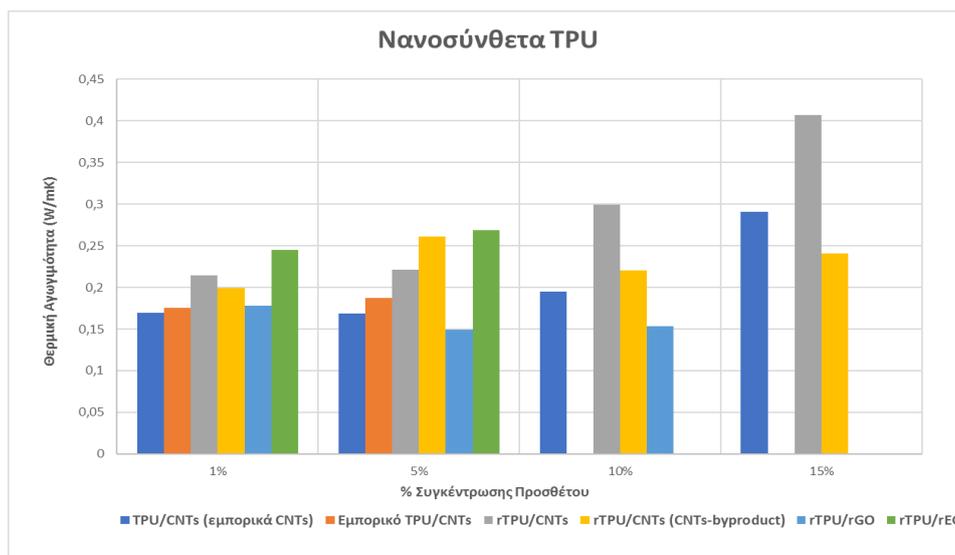
Υλικό	% Συγκέντρωση Προσθέτου	Θερμική Αγωγιμότητα (W/m·K)
TPU	-	0,1468
rTPU	-	0,1921
Εμπορικό TPU/CNTs	1%	0,1753
	5%	0,1872
	10%	-
TPU/CNTs (εμπορικά CNTs)	1%	0,1694
	5%	0,1684
	10%	0,1948
	15%	0,2908
rTPU/CNTs	1%	0,2148
	5%	0,2210
	10%	0,2992
	15%	0,4068
rTPU/CNTs (CNTs-byproduct)	1%	0,1996
	5%	0,2615
	10%	0,2208
	15%	0,2409
rTPU/rGO	1%	0,1778
	5%	0,1492
	10%	0,1534
	15%	-
rTPU/rEG	1%	0,2453
	5%	0,2691
	10%	-
	15%	-

Πίνακας 9: Αποτελέσματα μετρήσεων θερμικής αγωγιμότητας των εκτυπωμένων δοκιμών PA12.

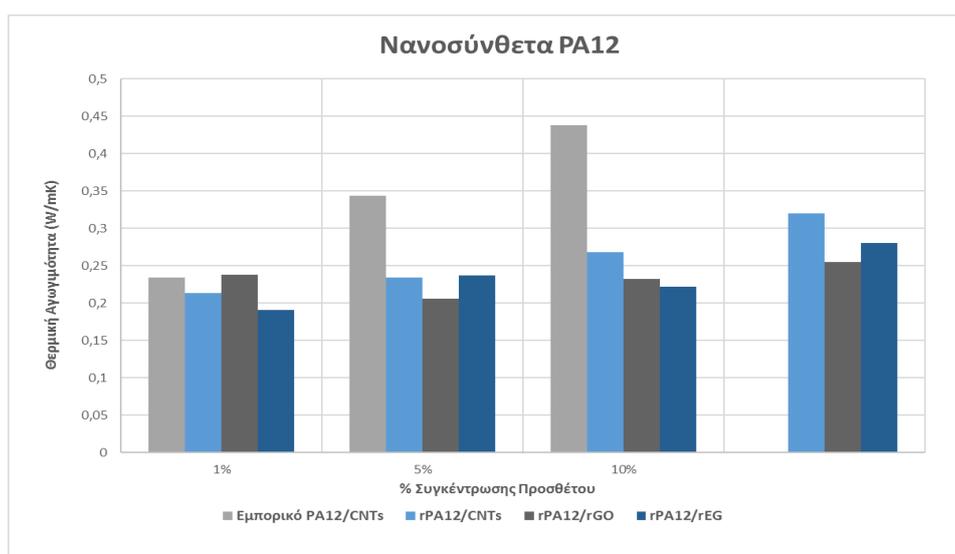
Υλικό	% Συγκέντρωση Προσθέτου	Θερμική Αγωγιμότητα (W/m·K)
PA12	-	0,1873
rPA12	-	0,2271
Εμπορικό PA12/CNTs	1%	0,2338
	5%	0,3433
	10%	0,4375
rPA12/CNTs	1%	0,2135
	5%	0,2341
	10%	0,2681
	15%	0,3201
rPA12/rGO	1%	0,2379
	5%	0,2059

	10%	0,2326
	15%	0,2550
rPA12/rEG	1%	0,1907
	5%	0,2371
	10%	0,2218
	15%	0,2802

Επιπλέον, τα αποτελέσματα αναπαρίστανται και διαγραμματικά για το κάθε πολυμερές, προκειμένου να γίνει πιο εύκολη η σύγκρισή τους.



Εικόνα 66: Διαγραμματική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας ανά συγκέντρωση προσθέτου των εκτυπωμένων δοκιμών TPU.



Εικόνα 67: Διαγραμματική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας ανά συγκέντρωση προσθέτου των εκτυπωμένων δοκιμών TPU.

Αρχικά, παρατηρώντας τα αποτελέσματα από τον **Πίνακα 8** και **Πίνακα 9** διακρίνεται μια αυξημένη τιμή θερμικής αγωγιμότητας στις περιπτώσεις των ανακυκλωμένων δοκιμών.

Γεγονός αναμενόμενο, καθώς κατά την ανακύκλωση τα πολυμερή τανύζονται, οπότε και προσανατολίζονται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να γίνονται πιο κρυσταλλικά, και άρα να δημιουργούνται αγώγιμα μονοπάτια οπότε και να αυξάνεται η αγωγιμότητα.

Επιπλέον, όπως παρατηρείται και διαγραμματικά από την **Εικόνα 66** και **Εικόνα 67** στα περισσότερα σύνθετα υλικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του μέσου ενίσχυσης αυξάνεται και η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας. Ορισμένες αποκλίσεις παρατηρούνται σε ενδιάμεσες συγκεντρώσεις κάποιων σύνθετων, οι οποίες μπορεί να οφείλονται είτε σε λανθασμένη μέτρηση, είτε σε πιθανή υποβάθμιση ιδιοτήτων από τις διεργασίες που είχαν προηγηθεί (διασπορά, εκβολή, 3D εκτύπωση).

Οι υψηλότερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας εντοπίζονται στα νανοσύνθετα TPU και PA12 με 15% συγκέντρωσης μέσου ενίσχυσης CNTs και στο εμπορικό νανοσύνθετο PA12/10% CNTs. Επομένως, τα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά είναι υποσχόμενα για εμφάνιση λειτουργικότητας self-healing που βασίζεται σε αυτήν την ιδιότητα.

10.2. Ηλεκτρική αγωγιμότητα συνθέτων υλικών

10.2.1. Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας με μέθοδο two-wire και αποτελέσματα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των εκτυπωμένων δοκιμών TPU και PA12 αρχικά μετρήθηκε με μέθοδο two-wire χρησιμοποιώντας πηγή KEITHLEY και 2 ηλεκτρόδια.

Με την μέθοδο two-wire, δεν προέκυψαν ενδείξεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε κανένα από τα εκτυπωμένα δοκίμια. Αυτό συνάγεται είτε με το κομμάτι της παραγωγής των δοκιμών είτε με την μεθοδολογία της μέτρησης (αγώγιμες επαφές, σημείο και απόσταση εφαρμογής). Αξίζει να σημειωθεί ότι με την μέθοδο two-wire δεν επιτυγχάνεται σωστή επαφή μεταξύ ηλεκτροδίων και δοκιμών. Δοκιμάστηκε να αναβαθμιστεί η επαφή με χρήση silver paste, ωστόσο και σε αυτήν την περίπτωση δεν προέκυψαν αποτελέσματα.

Το πρόβλημα μπορεί να προκαλείται από την 3D εκτύπωση που έχει λάβει χώρα, και ειδικότερα από τα κενά που δημιουργούνται κατά την εκτύπωση. Τα κενά δυσκολεύουν την ανάπτυξη αγώγιμων μονοπατιών με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να μην εμφανίζει αγωγιμότητα. Επίσης, το πρόβλημα μπορεί να επέρχεται από την αρχική διασπορά του πολυμερούς με τα μέσα ενίσχυσης ή ακόμη και από τα ίδια τα μέσα ενίσχυσης, τα οποία μπορεί τελικά με τον τρόπο που παράχθηκαν να μην αναπτύσσουν αγώγιμο χαρακτήρα.

10.2.2. Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας με Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy - DRS)

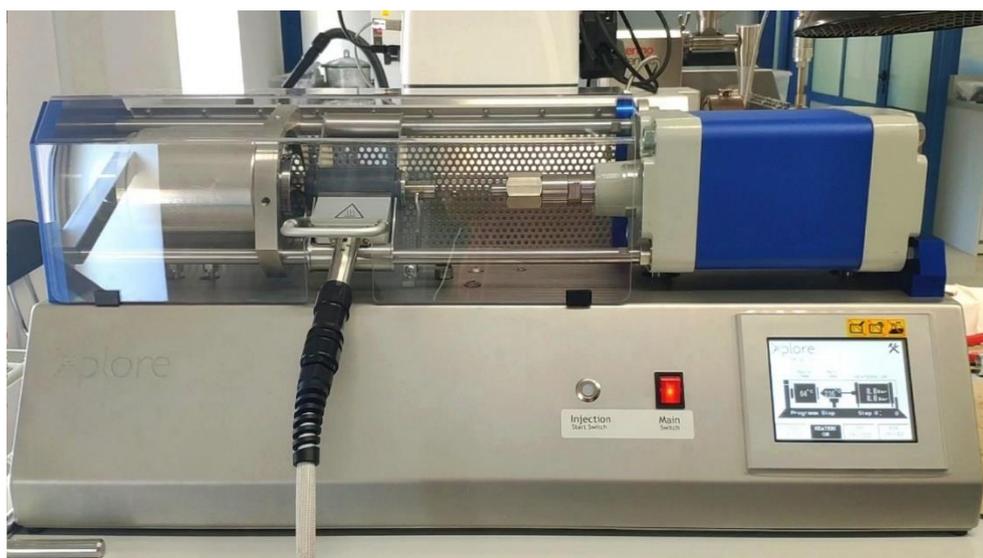
Στο ενδεχόμενο λανθασμένου τρόπου μέτρησης ηλεκτρικής αγωγιμότητας 3D εκτυπωμένων δοκιμών, τα εκτυπωμένα δοκίμια υψηλότερης συγκέντρωσης προσθέτου 15% υποβλήθηκαν στην συνέχεια σε μέτρηση DRS. Για να μετρηθούν με την συγκεκριμένη τεχνική απαιτείται η

λείανση τους από πάχος 5mm σε 2mm, όπως φαίνεται και στην παρακάτω **Εικόνα 68**. Σημειώνεται ότι με την λείανση παραμένουν κενά εκτύπωσης, αλλά μειώνονται αισθητά.



Εικόνα 68: Από αριστερά το εκτυπωμένο δοκίμιο πριν και από δεξιά μετά την λείανση.

Επιπλέον, για να εξεταστεί και το ενδεχόμενο να είναι υπαίτιος της ελλιπής ηλεκτρικής αγωγιμότητας η 3D εκτύπωση γενικότερα με τα κενά που προκύπτουν μεταξύ των στρωμάτων, παρασκευάστηκαν κυκλικά δοκίμια διαμέτρου 25mm και πάχους 2mm μέσω της διεργασίας έγχυσης σε καλούπι (Injection Moulding). Η πειραματική διάταξη της μεθόδου έγχυσης αναπαρίσταται παρακάτω (**Εικόνα 69**), καθώς επίσης τα δοκίμια που παράγονται (**Εικόνα 70**) και οι πειραματικές συνθήκες (**Πίνακας 10**).



Εικόνα 69: Συσκευή έγχυσης σε καλούπι (injection moulding) που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 70: Κυκλικά δοκίμια παραγόμενα μέσω της διεργασίας έγχυσης σε καλούπι α) από rTPU και β) από rPA12.

Πίνακας 10: Πειραματικές συνθήκες της παραγωγής δοκιμίων rTPU και rPA12 μέσω έγχυσης.

Πειραματικές Συνθήκες			
Πολυμερές	T _{melt} (°C)	T _{mould} (°C)	p (bar)
rTPU	215	65	9-11
rPA12	220	70	9-11

Για τις μετρήσεις με την τεχνική DRS, χρησιμοποιείται ο αναλυτής απόκρισης συχνότητας Alpha Analyzer και το αυτοματοποιημένο σύστημα ψύξης/θέρμανσης Quatro Novocontrol του Dielectrics Group της Σχολής ΣΕΜΦΕ του ΕΜΠ. Τα παραπάνω όργανα ελέγχονται από ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό για την καταγραφή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων (Windeta). Για την εκτέλεση κάθε μέτρησης, το δοκίμιο τοποθετείται μεταξύ δύο κυκλικών επιχρυσωμένων ηλεκτροδίων μέσα στην κυψελίδα των μετρήσεων, η οποία είναι συνδεδεμένη μέσω καλωδίων BNC με τον αναλυτή. Το σετ μετρήσεων που λήφθηκε ήταν για εύρος συχνοτήτων 10^{-1} έως 10^{-6} Hz σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

10.2.3. Αποτελέσματα μετρήσεων DRS

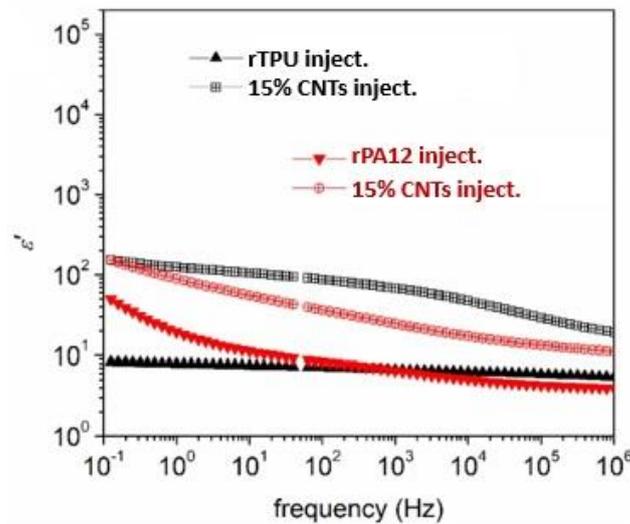
Αρχικά, παρατίθενται στον Πίνακα 11 οι τιμές της αγωγιμότητας που προέκυψαν για τα εκτυπωμένα δείγματα 15% περιεκτικότητας προσθέτων και τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με έγχυση.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα μετρήσεων από την τεχνική DRS.

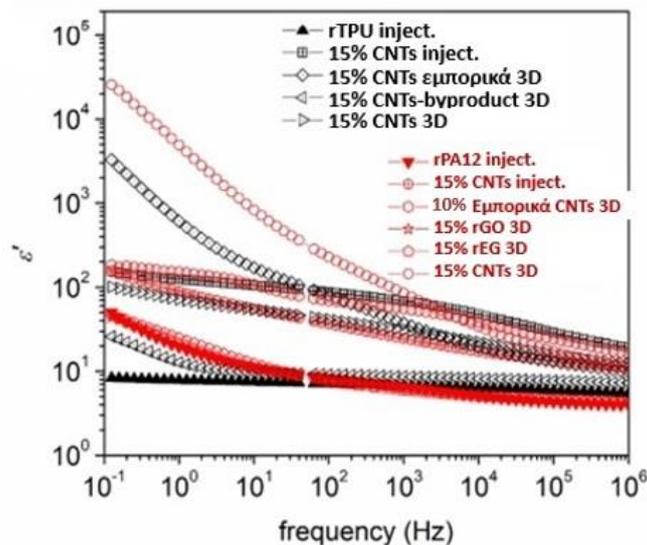
Δείγμα	Μέθοδος Παραγωγής	σ' για 0.1 Hz (S/cm)
rTPU	Έγχυση σε καλούπι	$7 \cdot 10^{-14}$
15% CNTs/rTPU	Έγχυση σε καλούπι	$4 \cdot 10^{-12}$
15% CNTs/rTPU	3D Εκτύπωση	$3 \cdot 10^{-12}$
15% CNTs (CNTs-byproduct)/rTPU	3D Εκτύπωση	$1 \cdot 10^{-12}$
15% CNTs (εμπορικά)/TPU	3D Εκτύπωση	$1 \cdot 10^{-9}$
rPA12	Έγχυση σε καλούπι	$6 \cdot 10^{-12}$
15% CNTs/rPA12	Έγχυση σε καλούπι	$1 \cdot 10^{-11}$
15% CNTs/rPA12	3D Εκτύπωση	$3 \cdot 10^{-8}$
Εμπορικό 10% CNTs/PA12	3D Εκτύπωση	$2 \cdot 10^{-10}$
15% rGO/rPA12	3D Εκτύπωση	$6 \cdot 10^{-12}$
15% rEG/rPA12	3D Εκτύπωση	$3 \cdot 10^{-12}$

Στην συνέχεια, παρουσιάζονται αναλυτικά και συγκριτικά τα αποτελέσματα της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας για όλα τα δείγματα και για τα δείγματα της έγχυσης καθώς επίσης και αντίστοιχα η εξάρτηση της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας συναρτήσει της συχνότητας.

- Μεταβολή της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ϵ') συναρτήσει της συχνότητας:



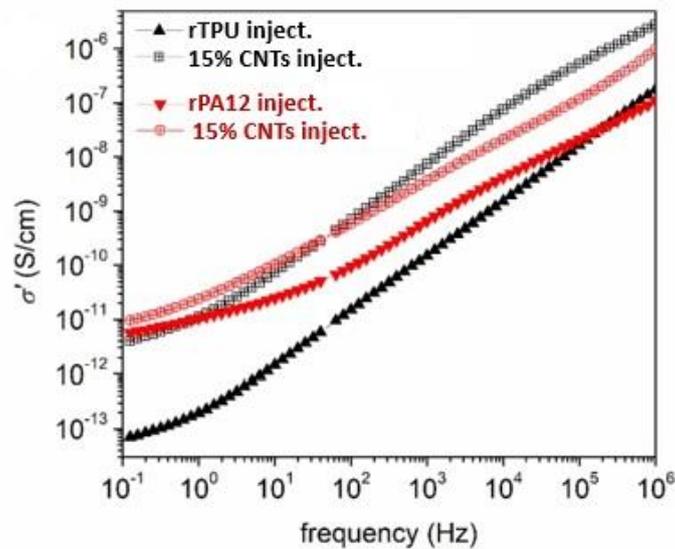
Εικόνα 71: Μεταβολή της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ϵ') συναρτήσει της συχνότητας για τα δείγματα που παράχθηκαν με έγχυση σε καλούπι.



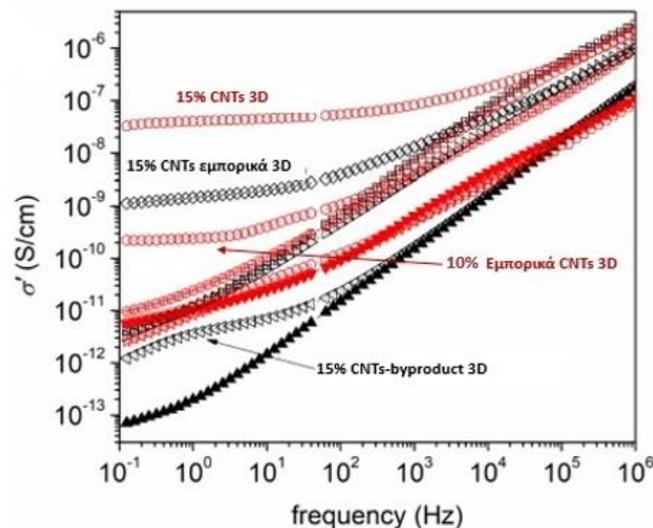
Εικόνα 72: Μεταβολή της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ϵ') συναρτήσει της συχνότητας για όλα τα δείγματα του Πίνακας 11.

Η διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ') συνδέεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό μέσω μηχανισμών πόλωσης κατά τις μεταβολές της συχνότητας. Η αύξηση της τιμής της υποδηλώνει την εμφάνιση φαινομένων πόλωσης και αγωγιμότητας στις διεπιφάνειες του υλικού [132]. Από τις **Εικόνα 71** **Εικόνα 72**, παρατηρούνται υψηλότερες τιμές ϵ' στα περισσότερα νανοσύνθετα υλικά συγκριτικά με τα pure πολυμερή (rTPU, rPA12). Πιο συγκεκριμένα, μόνο τα νανοσύνθετα 15% CNTs-byproduct/rTPU και 15% rGO/rPA12 δεν εμφανίζουν βελτίωση τιμής στο ϵ' , δηλαδή, πολικότητα. Η υψηλότερη τιμή ϵ' εμφανίζεται για το νανοσύνθετο 15% CNTs/rPA12 παραγόμενο μέσω 3D εκτύπωσης.

- Μεταβολή της αγωγιμότητας (σ') συναρτήσει της συχνότητας:



Εικόνα 73: Μεταβολή της αγωγιμότητας (σ') συναρτήσει της συχνότητας για τα δείγματα που παράχθηκαν με έγχυση σε καλούπι.



Εικόνα 74: Μεταβολή της αγωγιμότητας (σ') συναρτήσει της συχνότητας για όλα τα δείγματα του Πίνακα 11, όπου με κόκκινο είναι πολυμερικής μήτρας PA12 και με μαύρο πολυμερικής μήτρας TPU.

Από την **Εικόνα 73**, γίνεται διακριτό ότι η αγωγιμότητα των πολυμερικών νανοςύνθετων με πρόσθετο 15% CNTs είναι υψηλότερη από αυτή των πρωτογενών πολυμερών αλλά παραμένει αρκετά χαμηλότερη από την αναμενόμενη. Επίσης, δεν καταγράφεται το φαινόμενο DC plateau. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η πολυμερική μήτρα rPA12 εμφανίζει αυξημένη αγωγιμότητα ή αλλιώς σημαντική πολικότητα σε χαμηλές συχνότητες, γεγονός που φανερώνει ότι δεν είναι υψηλής καθαρότητας. Αυτό είναι λογικό, λαμβάνοντας υπόψιν την ανακύκλωση που έχουν υποστεί τα υλικά, οπότε θα αναμενόταν και στην περίπτωση της πολυμερικής μήτρας rTPU. Μπορεί ωστόσο η προσθήκη του σταθεροποιητή κατά την ανακύκλωση του PA12 να διαδραματίζει μεγαλύτερο ρόλο στην καθαρότητα του υλικού, και να είναι ο κύριος λόγος που παρατηρείται το εξής φαινόμενο.

Συγκρίνοντας τις τιμές αγωγιμότητας όλων των υλικών, από την **Εικόνα 74**, παρατηρείται ότι μόνο τα νανουκικά 15% CNTs (εμπορικά)/TPU, 15% CNTs/rPA12 – 3D εκτυπωμένα και εμπορικό 10% CNTs/PA12 εμφανίζουν την χαρακτηριστική συμπεριφορά του DC plateau. Ωστόσο, οι τιμές αγωγιμότητας που καταγράφηκαν δεν είναι υψηλές για να μπορέσουν να θεωρηθούν αυτά τα υλικά ως αγώγιμα. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρήθηκε τόσο από την **Εικόνα 74** όσο και από τον **Πίνακα 11** ότι το νανοσύνθετο 15% CNTs/rPA12 παρουσιάζει υψηλότερη τιμή αγωγιμότητας όταν έχει παραχθεί μέσω 3D εκτύπωση και όχι μέσω έγχυσης, γεγονός μη αναμενόμενο.

Επομένως, συμπεραίνεται ότι δεν εμφανίζεται ηλεκτρική αγωγιμότητα στα νανοσύνθετα υλικά που παράχθηκαν. Από την ανάλυση DRS προκύπτει ότι η 3D εκτύπωση δεν υποβάθμισε τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών, αλλά όπως αποδείχτηκε σε ορισμένες περιπτώσεις τις αναβάθμισε. Η καλύτερη ηλεκτρική συμπεριφορά παρατηρήθηκε για τα νανοσύνθετα με μέσο ενίσχυσης CNTs, και πιο συγκεκριμένα αυτά που παράχθηκαν στο εργαστήριο R-NanoLab του ΕΜΠ (CNTs). Ωστόσο, από την ανάλυση DRS παρόλο που παρατηρήθηκε μια βελτίωση στα νανοσύνθετα συγκριτικά με τα pure πολυμερή, δεν καταγράφηκαν αρκετά υψηλές τιμές αγωγιμότητας για να μπορούν να θεωρηθούν τα νανουκικά αγώγιμα. Ως εκ τούτου, δεν είναι δυνατόν η διερεύνηση να προχωρήσει σε ανάλυση της ιδιότητας αυτό-διάγνωσης, καθώς απαραίτητη προϋπόθεση για την ανάπτυξη της είναι η ύπαρξη ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

10.3. Αυτό-ίαση (Self-healing)

10.3.1. Πειραματική διάταξη εξέτασης ιδιότητας αυτό-ίασης

Παρόλο που δεν παρατηρήθηκε αυξημένη τιμή αγωγιμότητας σε κάποιο από τα δοκίμια, ακολούθησε εξέταση εύρεσης ιδιότητας αυτό-ίασης (self-healing). Αρχικά, διερευνήθηκε αν άγεται ρεύμα με εφαρμογή τάσης στα 3D εκτυπωμένα δοκίμια, μέσω της διάταξης που απεικονίζεται στην **Εικόνα 75**. Λόγω μεγάλου πάχους δοκιμίων παρατηρήθηκε ότι δεν γινόταν καλή επαφή του δοκιμίου με τα ηλεκτρόδια της πηγής. Για αυτό το λόγο για να πραγματοποιηθεί μια πρώτη πειραματική διερεύνηση, εξετάστηκαν τα νήματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία της εκβολής.



Εικόνα 75: Πειραματική διάταξη εξέτασης ιδιότητας αυτό-ίασης σε νήματα.

Η πειραματική διάταξη (**Εικόνα 75**) που ακολουθήθηκε περιλάμβανε μια πηγή τάσης με δύο ηλεκτρόδια, από την οποία ρυθμιζόταν η τάση σε Volt (V) και μετρούταν η ένταση του ρεύματος που το διαπερνούσε σε Amper (A) καθώς επίσης και μια κάμερα υπέρυθρων (IR). Τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται σε απόσταση 1 cm. Οι μετρήσεις λαμβάνονταν για καθορισμένες τιμές V και παραμονή σε κάθε τιμή V για 2 λεπτά. Καθώς υπήρχαν διακυμάνσεις στις τιμές για κάθε σετ μετρήσεων, τα αποτελέσματα της έντασης του ρεύματος και της θερμοκρασίας καταγράφονται σε εύρη τιμών. Λήφθηκαν μετρήσεις έως την τιμή της τάσης που παρατηρήθηκε η μέγιστη θερμοκρασία και έπειτα η θραύση.

10.3.2. Αποτελέσματα μετρήσεων της ιδιότητας αυτό-ίασης

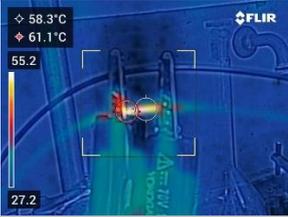
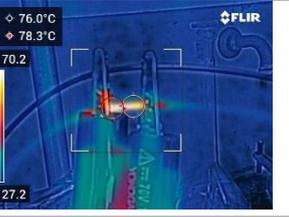
Εξετάστηκαν όλα τα νήματα που περιγράφονται στον **Πίνακας 5** και παρατηρήθηκε ότι ενδείξεις αυτό-ίασης (self-healing) παρουσιάζουν τα εμπορικά νήματα 10% CNTs-PA12 και 10% CNTs-TPU. Υπενθυμίζεται ότι το εμπορικό νήμα 10% CNTs-TPU δεν μπορούσε να εκτυπωθεί στο 3D Εκτυπωτή PRUSA που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία, ενώ το εμπορικό νήμα 10% CNTs-PA12 εμφάνισε πολύ υψηλή τιμή θερμικής αγωγιμότητας. Επιπλέον, σημειώνεται ότι το όριο μέτρησης της πηγής είναι 30-32V, με αποτέλεσμα νήματα που τυχόν να άγουν ρεύμα πάνω από το συγκεκριμένο όριο να μην μπορούν να εξεταστούν με την συγκεκριμένη πειραματική διάταξη. Αξίζει να τονιστεί ότι δεν θα ήταν οικονομικό συμφέρον να εξεταστούν παραπάνω τιμές τάσης πηγής, αφού τότε θα απαιτούταν περισσότερα ρεύμα, γεγονός που αποτελεί ακριβή λύση, αλλά επίσης θα ήταν επικίνδυνο προς τον ερευνητή.

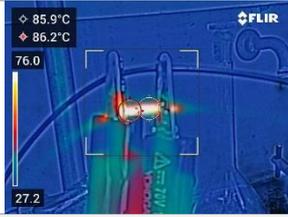
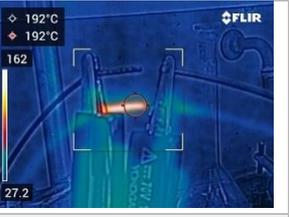
- **10% CNTs-PA12**

Οι συνθήκες μέτρησης, καθώς επίσης και τα αποτελέσματα από κάθε σετ μετρήσεων μαζί με την Εικόνα από θερμοκάμερα IR της δεδομένης στιγμής της παρατήρησης για το συγκεκριμένο υλικό δίνονται στον **Πίνακας 12**.

Πίνακας 12: Πειραματικές συνθήκες και αποτελέσματα της εξέτασης της ιδιότητας self-healing στο εμπορικό νήμα 10% CNTs-PA12.

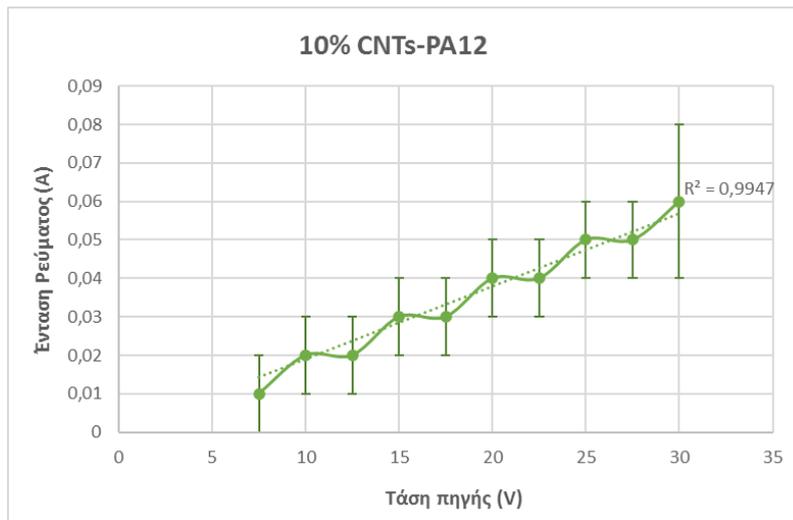
Εφαρμοζόμενη Τάση (V)	7,50	10,00	12,50	15,00
Εικόνα IR				
Μέση Θερμοκρασία (°C)	37,60 ± 2,00	39,20 ± 2,00	44,20 ± 2,00	53,10 ± 2,00
Μέγιστη Θερμοκρασία (°C)	39,50 ± 3,00	41,50 ± 5,00	45,70 ± 8,00	56,20 ± 3,00
Ρεύμα (A)	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01

Εφαρμοζόμενη Τάση (V)				
	17,50	20,00	22,50	25,00
Εικόνα IR				
Μέση Θερμοκρασία (°C)	58,30 ± 2,00	63,60 ± 2,00	69,80 ± 2,00	76,00 ± 3,00
Μέγιστη Θερμοκρασία (°C)	61,10 ± 4,00	68,60 ± 2,00	74,80 ± 7,00	78,30 ± 8,00
Ρεύμα (A)	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01

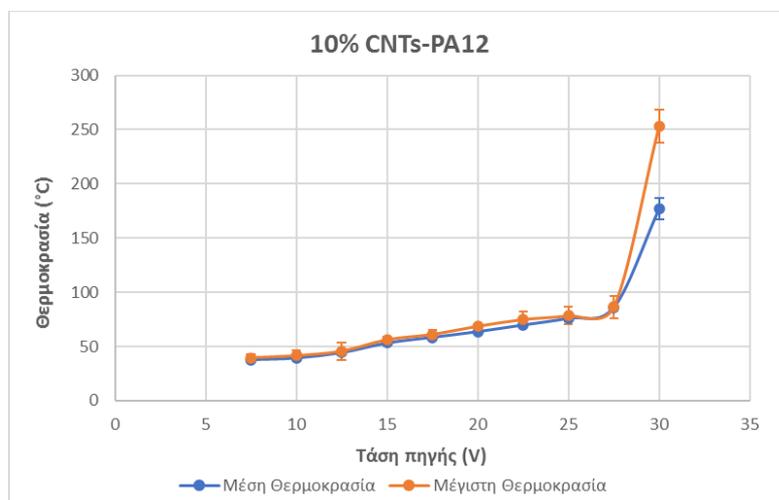
Εφαρμοζόμενη Τάση (V)				
	27,50	30,00	-	-
Εικόνα IR				
Μέση Θερμοκρασία (°C)	85,90 ± 3,00	177,00 ± 10,00	-	-
Μέγιστη Θερμοκρασία (°C)	86,20 ± 10,00	253,00 ± 15,00	-	-
Ρεύμα (A)	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01	-	-

Όπως διαπιστώνεται από τους παραπάνω πίνακες, σε αυτά τα δοκίμια, παρατηρήθηκε ότι η διαφορική τάση επέτρεψε τη ροή ελεύθερων ηλεκτρονίων μέσω της αγώγιμης διαδρομής των CNTs και η θέρμανση μέσω του φαινομένου Joule αποδείχθηκε ως αποτέλεσμα της μετατροπής/απώλειας της ηλεκτρικής ενέργειας στη μορφή θερμικής ενέργειας. Το φαινόμενο Joule ήταν φανερό έως την στιγμή της θραύσης του δοκιμίου, το οποίο ήταν κοντά στο σημείο τήξης του υλικού.

Στην συνέχεια, χαράσσονται τα διαγράμματα τάσης-έντασης ρεύματος (V-I) και τάσης-θερμοκρασίας (V-T). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η άνοδος της θερμοκρασίας εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη τάση και δείχνει μια αύξουσα συμπεριφορά (Εικόνα 77). Αύτη η εξάρτηση αποδεικνύεται επίσης στην περίπτωση σχέσης ρεύματος έναντι τάσης, η οποία μάλιστα προκύπτει να είναι γραμμική (Εικόνα 76), έχοντας ως συνέπεια να μπορεί να υποθεθεί ότι το σύνθετο 10% CNTs-PA12 ακολουθεί τον νόμο του Ohm. Σύμφωνα με το νόμο του Ohm, προκύπτει με γραμμική συσχέτιση από το διάγραμμα V-I ότι η μετρημένη αντίσταση του είναι ίση με 526,3 Ω. Η συγκεκριμένη τιμή αντίστασης είναι σύμφωνη για περιπτώσεις ηλεκτρικά αγωγίμων νανοσύνθετων πολυμερικής μήτρας [133].



Εικόνα 76: Διαγραμματική αναπαράσταση της εξάρτησης της έντασης του ρεύματος με την τάση της πηγής για το εμπορικό νήμα 10% CNTs-PA12.

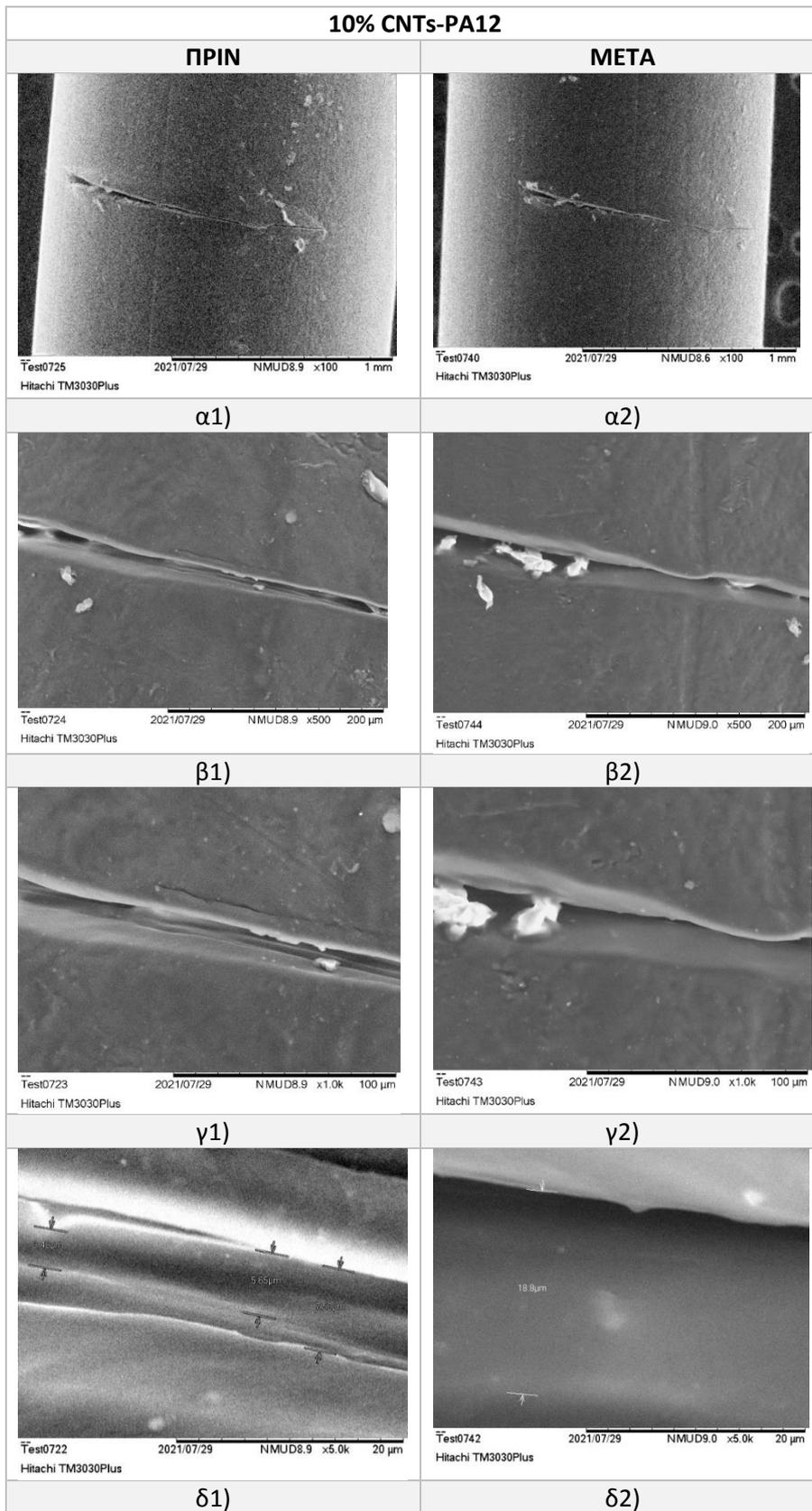


Εικόνα 77: Διαγραμματική αναπαράσταση της εξάρτησης της θερμοκρασίας με την τάση της πηγής για το εμπορικό νήμα 10% CNTs-PA12.

Έπειτα, για να διερευνηθεί η ικανότητα self-healing των παραπάνω δειγμάτων, δημιουργούνται ρωγμές στην επιφάνεια του δείγματος με ένα χαρακτηριστικό. Αμέσως μετά, λαμβάνει χώρα ανάλυση SEM στο σημείο της ρωγμής, για να μπορεί να γίνει η μετέπειτα σύγκριση. Αφού έχει ολοκληρωθεί η πρώτη ανάλυση SEM, αρχίζει το πείραμα το οποίο βασίζεται στο φαινόμενο Joule.

Για το σύνθετο 10% CNTs-PA12, χρησιμοποιήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες πειράματος, σύμφωνα με την πειραματική διερεύνηση που είχε προηγηθεί (Πίνακας 12). Η πηγή τάσης ορίστηκε ίση με 27,5 V για 10 λεπτά, όπου μέσα στο διάστημα αυτό επικρατούσε τιμή έντασης $0,05 \pm 0,1$ A και θερμοκρασία ίση με $90^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Σημειώνεται ότι δεν επιλέχθηκε υψηλότερη τάση, επειδή σε υψηλότερη τιμή τάσης, η θερμοκρασία αυξανόταν απότομα και επερχόταν η θραύση γρήγορα κοντά στο σημείο τήξης, γεγονός ανεπιθύμητο. Τέλος, η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ορίστηκε ίση με 1 cm.

Το δείγμα παρατηρήθηκε στη συνέχεια στο SEM, προκειμένου να αξιολογηθεί η μορφολογία της τομής πριν και μετά τη θέρμανση με Joule effect.



Εικόνα 78: Φωτογραφίες SEM των νανοσύνθετων self-healing 10% CNTs-PA12 α1,β1,γ1,δ1) στην αρχική κατάσταση και α2,β2,γ2,δ2) μετά την επούλωση.

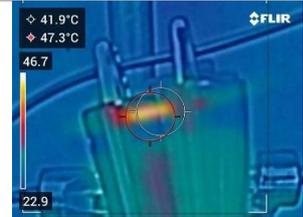
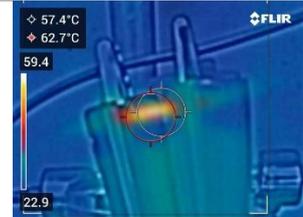
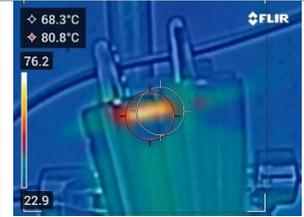
Όπως παρατηρείται από τις Εικόνα 78-α1,α2 σε κλίμακα 1 mm, η ρωγμή δεν έχει σφραγιστεί πλήρως έπειτα από την υποβολή ρεύματος στο υλικό για διάστημα 10 λεπτών, αλλά έχουν

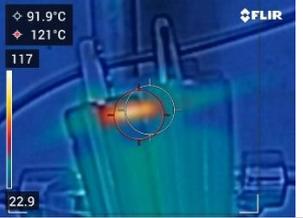
ομαλοποιηθεί οι άκρες της και γίνονται διακριτές ορισμένες διαφορές στην μορφολογία. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (Εικόνα 78-β1,β2,γ1,γ2,δ1,δ2) γίνεται διακριτό ότι οι εσωτερικές πτυχώσεις της ρωγμής έχουν εξαφανιστεί. Ειδικότερα, μέσα από σύγκριση των Εικόνα 78-δ1,δ2, φανερώνεται ότι οι εσωτερικές ρωγμές πάχους 3-7 μm έχουν επούλωθεί πλήρως, και για αυτό δεν παρατηρούνται στην Εικόνα 78-δ2. Επομένως, συμπεραίνεται ότι με τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες επιτυγχάνεται η ενεργοποίηση του φαινομένου Joule, η οποία προκαλεί την επούλωση των εσωτερικών μικρορωγμών. Για πλήρη επούλωση της ρωγμής, πιθανόν να απαιτείται η επιμήκυνση του χρόνου διεξαγωγής πειράματος.

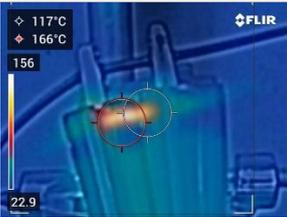
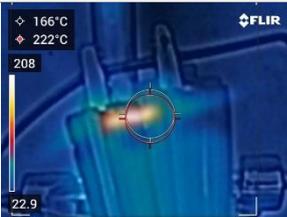
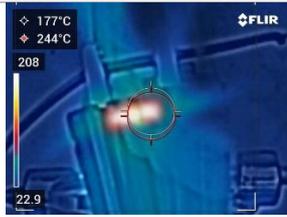
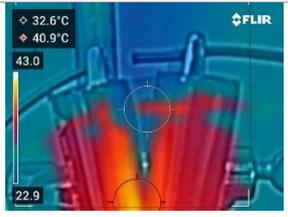
- **10% CNTs-TPU**

Οι συνθήκες μέτρησης, καθώς επίσης και τα αποτελέσματα από κάθε σετ μετρήσεων μαζί με την Εικόνα από θερμοκάμερα IR της δεδομένης στιγμής της παρατήρησης για το συγκεκριμένο υλικό δίνονται στους παρακάτω Πίνακας 13).

Πίνακας 13: Πειραματικές συνθήκες και αποτελέσματα της εξέτασης της ιδιότητας self-healing στο εμπορικό νήμα 10% CNTs-TPU.

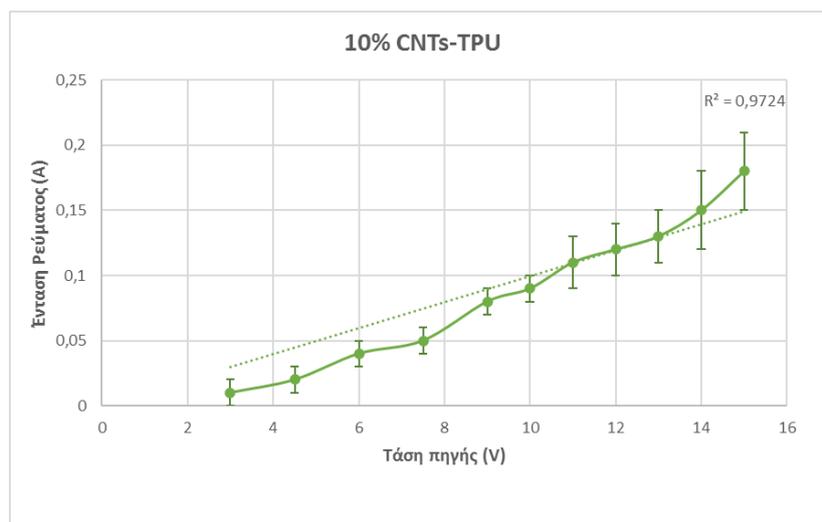
Εφαρμοζόμενη Τάση (V)				
	3,00	4,50	6,00	7,50
Εικόνα IR				
Μέση Θερμοκρασία (°C)	28,80 ± 5,00	41,90 ± 5,00	57,40 ± 8,00	68,30 ± 10,00
Μέγιστη Θερμοκρασία (°C)	33,20 ± 5,00	47,30 ± 8,00	62,70 ± 10,00	80,80 ± 8,00
Ρεύμα (A)	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01

Εφαρμοζόμενη Τάση (V)				
	9,00	10,00	11,00	12,00
Εικόνα IR				
Μέση Θερμοκρασία (°C)	84,10 ± 6,00	91,90 ± 7,00	95,10 ± 10,00	104,00 ± 10,00
Μέγιστη Θερμοκρασία (°C)	103,00 ± 9,00	121,00 ± 10,00	136,00 ± 12,00	152,00 ± 10,00
Ρεύμα (A)	0,08 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,12 ± 0,02

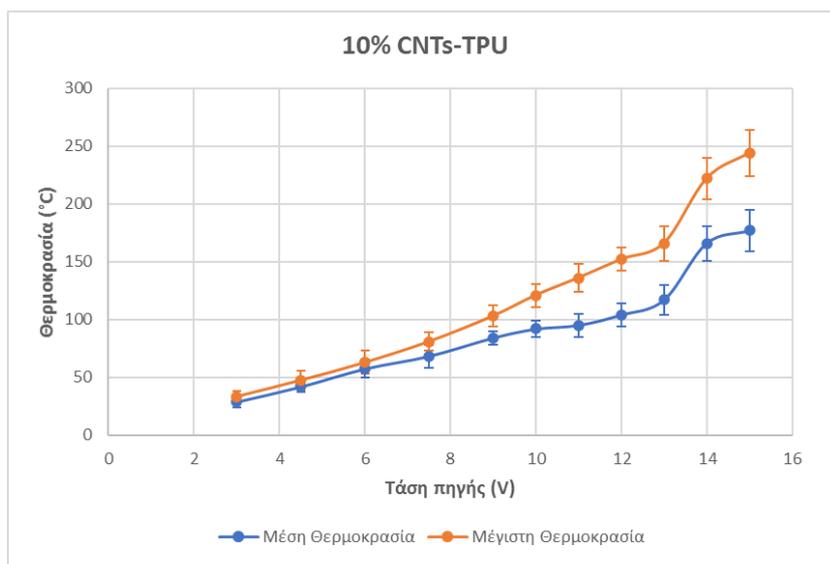
Εφαρμοζόμενη Τάση (V)				
	13,00	14,00	15,00	-
Εικόνα IR				
Μέση Θερμοκρασία (°C)	117,00 ± 13,00	166,00 ± 15,00	177,00 ± 18,00	-
Μέγιστη Θερμοκρασία (°C)	166,00 ± 15,00	222,00 ± 18,00	244,00 ± 20,00	-
Ρεύμα (A)	0,13 ± 0,02	0,15 ± 0,03	0,18 ± 0,03	-

Όπως διαπιστώνεται, σε αυτά τα δοκίμια, παρατηρήθηκε η θέρμανση μέσω του φαινομένου Joule, το οποίο ήταν φανερό έως την στιγμή της θραύσης του δοκιμίου, που ήταν μέσα στο εύρος της σημείο τήξης του υλικού 190-220°C.

Ακολουθως, χαράσσονται τα διαγράμματα τάσης-έντασης ρεύματος (V-I) και τάσης-θερμοκρασίας (V-T). Όπως και στην περίπτωση του νήματος PA12, εμφανίζεται μια αύξουσα εξάρτηση της θερμοκρασίας (**Εικόνα 80**) και της έντασης του ρεύματος (**Εικόνα 79**) με την τάση πηγής. Επομένως, μπορεί να υποτεθεί ότι και το σύνθετο 10% CNTs-TPU ακολουθεί τον νόμο του Ohm. Σύμφωνα με το νόμο του Ohm, προκύπτει με γραμμική συσχέτιση από το διάγραμμα V-I ότι η μετρημένη αντίσταση του είναι ίση με 101 Ω. Η μειωμένη τιμή της αντίστασης του νανοσύνθετου με βάση TPU υποδηλώνει την αυξημένη αγωγιμότητα του συγκριτικά με του αντίστοιχου νανοσύνθετου PA12.



Εικόνα 79: Διαγραμματική αναπαράσταση της εξάρτησης της έντασης του ρεύματος με την τάση της πηγής για το εμπορικό νήμα 10% CNTs-TPU.

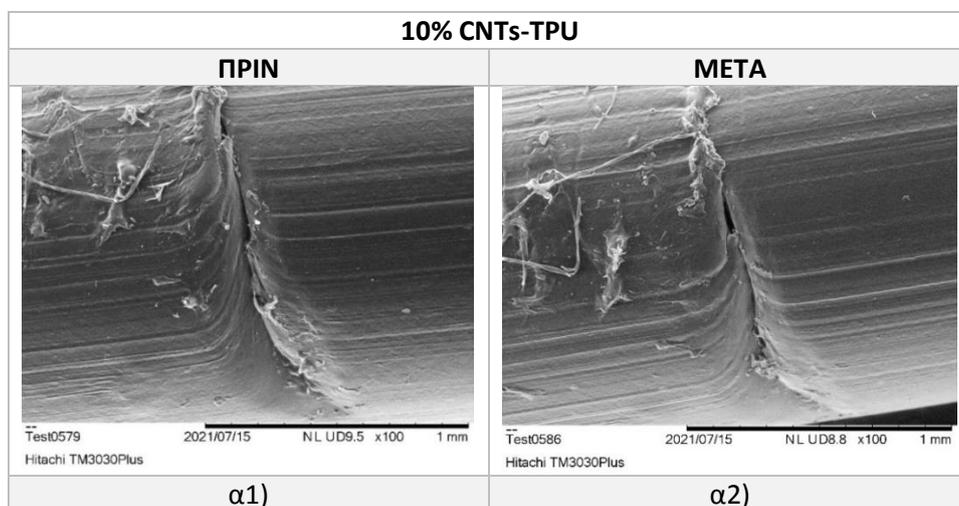


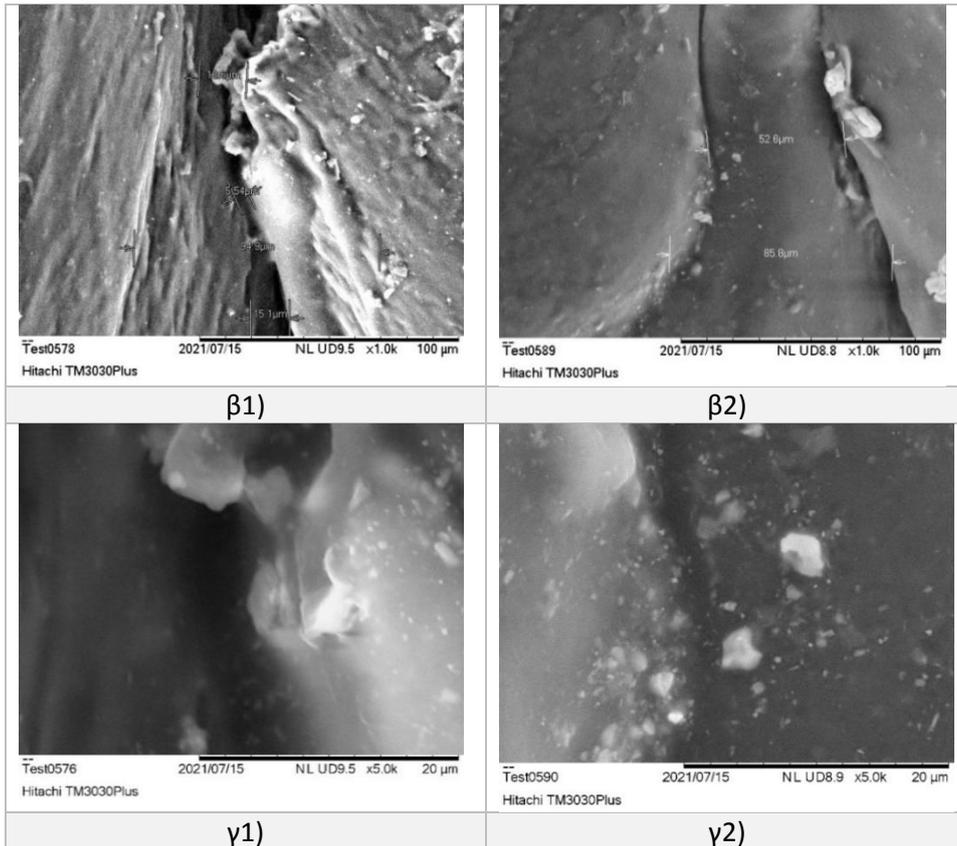
Εικόνα 80: Διαγραμματική αναπαράσταση της εξάρτησης της θερμοκρασίας με την τάση της πηγής για το εμπορικό νήμα 10% CNTs-TPU.

Έπειτα, όπως και στην περίπτωση του δείγματος 10% CNTs-PA12 δημιουργούνται ρωγμές στην επιφάνεια του δείγματος με ένα χαρακτηριστικό για να διερευνηθεί η ιδιότητα self-healing. Αμέσως μετά, πραγματοποιείται ανάλυση SEM στο σημείο της ρωγμής, για να μπορεί να γίνει η μετέπειτα σύγκριση. Αφού έχει ολοκληρωθεί η πρώτη ανάλυση SEM, αρχίζει το πείραμα για να ενεργοποιηθεί το φαινόμενο Joule.

Για την πειραματική διαδικασία φαινομένου Joule για το σύνθετο 10% CNTs-TPU, χρησιμοποιήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες πειράματος, σύμφωνα με την πειραματική διερεύνηση που είχε προηγηθεί (Πίνακας 13). Η πηγή τάσης ορίστηκε ίση με 13 V για 10 λεπτά, όπου μέσα στο διάστημα αυτό επικρατούσε τιμή έντασης $0,13 \pm 0,2$ A και θερμοκρασία ίση με $150^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$. Σημειώνεται ότι δεν επιλέχθηκε υψηλότερη τάση, επειδή σε υψηλότερη τιμή τάσης, η θερμοκρασία αυξανόταν απότομα και επερχόταν η θραύση γρήγορα κοντά στο σημείο τήξης, γεγονός ανεπιθύμητο. Τέλος, η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ορίστηκε ίση με 1 cm.

Το δείγμα παρατηρήθηκε στη συνέχεια στο SEM, προκειμένου να αξιολογηθεί η μορφολογία της τομής πριν και μετά τη θέρμανση με Joule effect.





Εικόνα 81: Φωτογραφίες SEM των νανοσύνθετων self-healing 10% CNTs-TPU α1,β1,γ1) στην αρχική κατάσταση και α2,β2,γ2) μετά την επούλωση.

Όπως παρατηρείται **Εικόνα 81-α1,α2** σε κλίμακα 1 mm, η ρωγμή δεν έχει σφραγιστεί πλήρως σε όλο το μήκος της έπειτα από την υποβολή ρεύματος στο υλικό για διάστημα 10 λεπτών, αλλά έχει μικρύνει το πλάτος της, αφού διακρίνεται να έχουν ομαλοποιηθεί οι άκρες της. Σε μικρότερη κλίμακα μm (**Εικόνα 81-β1,β2,γ1,γ2**) γίνεται διακριτό ότι οι εσωτερικές πτυχώσεις της ρωγμής έχουν εξαφανιστεί. Ειδικότερα, μέσα από σύγκριση της **Εικόνα 81-β1,β2**, φανερώνεται ότι οι εσωτερικές ρωγμές πάχους 5-20 μm έχουν επουλωθεί πλήρως, και για αυτό επίσης παρουσιάζεται τελείως διαφορετική μορφολογία σε κλίμακα 20 μm (**Εικόνα 81-γ1,γ2**). Επομένως, όπως και στην περίπτωση του προηγούμενου υλικού συμπεραίνεται ότι με τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες επιτυγχάνεται η επούλωση εσωτερικών μικρορωγμών πάχους έως 20 μm. Για πλήρης επούλωση της ρωγμής, πιθανό να απαιτούνταν υψηλότερος χρόνος πειράματος.

11. Συμπεράσματα και Μελλοντικές Προτάσεις

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιτεύχθηκαν τα εξής:

- Η σύνθεση νανούλικών σε μεγάλη κλίμακα με την χρήση διαφορετικών διεργασιών. Ειδικότερα, κατορθώθηκε η σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) μέσω της μεθόδου Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (CVD) σε κλίμακα 7,5gr/day, παραπροϊόντων νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs-byproduct) σε κλίμακα 7 gr/day, οξειδίου του γραφενίου (GO) μέσω τροποποιημένης μεθόδου Hummers σε κλίμακα 77gr/πείραμα και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO) μέσω χημικής αναγωγής με nascent

hydrogen σε κλίμακα 44gr/πείραμα, και τέλος αποφλοιωμένου και ανηγμένου γραφενίου (EG, rEG) μέσω Ηλεκτροχημικής Αποφλοίωσης σε κλίμακα 3gr/day.

- Η οικονομία στην ποσότητα αντιδραστηρίων μέσω πειραματικής διερεύνησης του βέλτιστου συνδυασμού αναλογίων των πρόδρομων ενώσεων για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος με όσο το δυνατόν λιγότερα πειράματα. Ειδικότερα, για τα CNTs και το EG επαναλήφθηκε η πειραματική διαδικασία έως την παραγωγή της επιθυμητής ποσότητας, ενώ για το GO και rGO έλαβε χώρα πείραμα μεγάλης κλίμακας πρόδρομων ενώσεων βασισμένο σε εργαστηριακής κλίμακας πείραμα.
- Η αποτίμηση των υλικών που παράχθηκαν με τις τεχνικές ανάλυσης SEM, EDX, RAMAN και XRD και εξοικείωση με την ανάλυση αποτελεσμάτων αυτών των τεχνικών.
- Η διασπορά των νανοϋλικών στις πολυμερικές μήτρες TPU και PA12, έπειτα από διερεύνηση των δυνατών τρόπων ανάμειξης.
- Η αξιοποίηση και επεξεργασία ανακυκλωμένων πολυμερών τα οποία αναβαθμίστηκαν με νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα για εφαρμογές προσθετικής κατασκευής.
- Η εκμάθηση τεχνικών εκβολής, τριδιάστατης εκτύπωσης και έγχυσης.
- Η εκβολή διάφορων συνδυασμών εμπορικών ενισχυμένων νημάτων TPU και PA12 περιεκτικότητας κατά βάρος 1 – 5 – 10 – 15% σε CNTs, καθώς επίσης και η εκβολή ενισχυμένων νημάτων rTPU και rPA12 περιεκτικότητας κατά βάρος 1 – 5 – 10 – 15% στα νανοϋλικά που παράχθηκαν. Με αυτούς τους συνδυασμούς επιτεύχθηκε η σύγκριση μεταξύ εμπορικών και εργαστηριακών ενισχυμένων νημάτων με ενισχυτικό υλικό τα CNTs. Επίσης, εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του κάθε προσθέτου στην διεργασία της εκβολής και στην τελική ενισχυμένη ίνα.
- Η αξιοποίηση μίγματος νανοδομών άνθρακα που προκύπτει ως παραπροϊόν σε εφαρμογές ενίσχυσης πολυμερών για τριδιάστατη εκτύπωση.
- Η παραγωγή ενισχυμένου νήματος TPU και PA12 που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές 3D εκτύπωσης. Δηλαδή, επετεύχθη σχεδόν για κάθε σύνθετο υλικό η παραγωγή νήματος διαμέτρου 1,75 mm με σφάλμα εντός των επιτρεπτών ορίων του 3D εκτυπωτή.
- Η αποτίμηση της θερμικής αγωγιμότητας των εκτυπωμένων κυκλικών δοκιμών και η εξέταση της επίδρασης της πολυμερικής μήτρας, της συγκέντρωσης και του είδους του προσθέτου στη θερμική συμπεριφορά των εκτυπωμένων συνθέτων δοκιμών.
- Η αποτίμηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των εκτυπωμένων κυκλικών δοκιμών με μέθοδο two-wire και DRS και η εξέταση της επίδρασης της πολυμερικής μήτρας, της συγκέντρωσης και του είδους του προσθέτου. Καθώς επίσης, και ο έλεγχος της επίδρασης της 3D εκτύπωσης στην αγωγιμότητα των δοκιμών με μέτρηση αγωγιμότητας και ορισμένων κυκλικών δοκιμών που παράχθηκαν μέσω της διεργασίας της έγχυσης σε καλούπι (Injection Moulding).
- Η μετέπειτα εξέταση της ιδιότητας αυτό-ίασης (self-healing) στις ενισχυμένες ίνες που εμφάνιζαν ιδιότητες πιεζοαντίστασης. Αυτό έγινε δυνατόν με την εξέταση

αρχικά της self-healing συμπεριφοράς τους και την σύγκριση των επιπτώσεων της πριν και μετά σε περίπτωση ζημίας με ανάλυση SEM.

11.1. Συμπεράσματα για την σύνθεση υλικών και τον χαρακτηρισμό τους με SEM, EDX, XRD και RAMAN

Με επάλληλες πειραματικές διεργασίες της μεθόδου CVD επιτεύχθηκε η παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα ποσότητας περίπου 30 gr. Από τους χαρακτηρισμούς που έλαβαν χώρα, συμπεραίνεται ότι παράχθηκαν πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) διαμέτρου λίγων δεκάδων nm. Το συγκεκριμένο προϊόν (CNTs) μπορεί να χαρακτηριστεί ως υψηλής καθαρότητας, καθώς τα φάσματα XRD και RAMAN ήταν σε συμφωνία με την βιβλιογραφία.

Όσον αφορά τα παραπροϊόντα νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs-byproduct), από τους χαρακτηρισμούς που πραγματοποιήθηκαν κρίνεται ότι πράγματι αποτελούν ένα μίγμα νανοσωλήνων άνθρακα με προσμίξεις, οι οποίες πιθανό να οφείλονται στα παραπροϊόντα της αντίδρασης κατά την σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα, όπως καταλυτικό σίδηρο φυσικά προσροφημένο που δεν έχει αντιδράσει ή/και άμορφο άνθρακα.

Σχετικά με την παραγωγή γραφενίου, η μέθοδος Διάνοιξης των CNTs (Unzipping of CNTs) κρίθηκε αναποτελεσματική για παραγωγή μεγάλης ποσότητας γραφενίου εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας ισχυρών οξειδωτικών μέσων που απαιτούσε καθώς επίσης και της χρονικής διαρκείας της. Αντιθέτως, η Ηλεκτροχημική Αποφλοίωση του γραφίτη (EC), κρίθηκε αξιόπιστη στην παραγωγή μεγάλης ποσότητας γραφενίου (EG), χωρίς την απαίτηση μεγάλης ποσότητας αντιδραστηρίων.

Μέσω της διεργασίας EC και της αναγωγής του, επιτεύχθηκε η παραγωγή 33 gr προϊόντος με εκτέλεση αλληπάλληλων πειραμάτων ίδιων παραμέτρων και ηλεκτρολυτικού λουτρού H_2SO_4 . Το προϊόν της αποφλοίωσης (EG), χαρακτηρίστηκε ως αποφλοιωμένο γραφένιο και όχι γραφίτης, λόγω των φασμάτων XRD και RAMAN, τα οποία όπως αναλύθηκε παρουσιάζουν χαρακτηριστικά γραφενίου. Επιπλέον, σχετικά με το ανηγμένο αποφλοιωμένο γραφένιο (rEG), από την ανάλυση SEM και EDX διακρίνονται αλλαγές στη εξωτερική μορφολογία και χημική σύσταση, εν αντιθέσει με τις αναλύσεις XRD και RAMAN όπου οι διαφορές είναι μικρές με το EG. Επομένως, η διεργασία της αναγωγής στο συγκεκριμένο υλικό μπορεί να μην ήταν απαραίτητη.

Τέλος, μέσω της τροποποιημένης μεθόδου Hummers έγινε δυνατή η απευθείας παραγωγή μεγάλης ποσότητας (77gr) οξειδίου του γραφενίου (GO) με την διεξαγωγή ενός πειράματος και πολλαπλών εκπλύσεων. Το προϊόν από Hummers υπέστη έπειτα κατευθείαν αναγωγή μέσω χημικής μεθόδου με αποτέλεσμα την παραγωγή 44 gr ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO). Σημειώνεται ότι η πειραματική διεργασία Hummers αρχικά εξετάστηκε σε μικρής κλίμακας πείραμα και αφού κρίθηκε αποτελεσματική αποφασίστηκε η κλιμάκωση της σε μεγαλύτερη κλίμακα. Επιπλέον, η πειραματική διεργασία τροποποιήθηκε περαιτέρω για να εξασφαλιστεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη οικονομία αντιδραστηρίων. Παράδειγμα αποτελεί η μείωση 50% κατά βάρος της ποσότητας του $KMnO_4$ (γραφίτης: $KMnO_4$ από 1:6 σε 1:3) η οποία επέφερε μια επιτυχής παραγωγή GO.

Από τους χαρακτηρισμούς που έλαβαν χώρα για όλα τα προϊόντα των πειραμάτων Hummers, μικρής και μεγάλης κλίμακας, οξείδωσης και αναγωγής, ιδιαίτερα από τα φάσματα XRD και RAMAN κρίνεται επιτυχής η σύνθεση οξειδίου του γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Ο λόγος C/O που προέκυψε από την οξείδωση μέσω μεθόδου Hummers είναι μέσα στο επιτρεπτό εύρος για να συναχθεί μια επιτυχής παραγωγή οξειδίου του γραφενίου. Ο αντίστοιχος λόγος στις αναγωγές είναι διακριτά μειωμένος, υποδηλώνοντας την μείωση των οξυγονούχων ομάδων. Παρόλα αυτά σε όλα τα πειράματα εμφανίζονται ποσότητες προσμίξεων που οφείλονται σε ελλιπή καθαρισμό.

11.2. Συμπεράσματα για την εκβολή των σύνθετων υλικών

Για την πραγματοποίηση της εκβολής ενισχυμένων νημάτων, αρχικά αποφασίστηκαν οι συνδυασμοί πολυμερικής μήτρας και μέσωσων ενίσχυσης και ο τρόπος ανάμειξης τους. Ως πιο αξιόπιστη μέθοδος ανάμειξης κρίνεται η μέθοδος ανάμειξης με διαλύτη επειδή αποτελεί ένα επιπλέον στάδιο ανάμειξης πριν την εκβολή και μειώνει τον κίνδυνο έκθεσης στο νανοϋλικό που υπό κανονικές συνθήκες εισάγεται υπό μορφή σκόνης στον εκβολέα. Ωστόσο, επειδή η διαδικασία διαλυτοποίησης του PA12 είναι επίπονη και απαιτεί μη φιλικούς διαλύτες, εφαρμόστηκε μόνο για την ανάμιξη των προσθέτων στο TPU.

Από την εκβολή όλων των ενισχυμένων νημάτων, συγκρίνοντας αρχικά τις δύο διαφορετικές πολυμερικές μήτρες, γίνεται φανερό ότι το PA12 ήταν πιο εύκολα επεξεργάσιμο και μπορούσε να αναμειχθεί με υψηλές περιεκτικότητες ενισχυτικών πιο αποδοτικά κατά την εκβολή του. Σε αυτό διαδραματίζει σημαντικό ρόλο η προσθήκη του σταθεροποιητή κατά την ανακύκλωση του. Με μήτρα PA12 επιτεύχθηκε η παραγωγή όλων των 15% περιεκτικότητας νημάτων, με μεγαλύτερη επίσης ευκολία σταθεροποίησης της διαμέτρου. Τέλος, η επιφάνεια των νημάτων TPU ήταν λιγότερη ομαλή και περισσότερο σαγρέ όσο αυξανόταν η συγκέντρωση του ενισχυτικού συγκριτικά με των αντίστοιχων PA12.

Λαμβάνοντας υπόψιν την επίδραση του είδους του προσθέτου και τα διαφορετικά είδη CNTs (CNTs εμπορικά – CNTs – CNTs-byproduct) σημειώνεται ότι οι πιο επιτυχημένες μορφοποιήσεις με γνώμονα το τελικό νήμα και την σταθερότητα της πειραματικής διεργασίας εμφανίστηκαν για τα CNTs εμπορικά, έπειτα για τα CNTs και τέλος για τα CNTs-byproduct. Το συγκεκριμένο γεγονός οφείλεται συγκεκριμένα στον προσανατολισμό τους κατά την ανάμιξη, ο οποίος οφείλεται κατά κύριο λόγο στην δομή και στις ιδιότητες τους. Τα εμπορικά CNTs μπορεί επίσης να έχουν τροποποιηθεί χημικά, γεγονός που αυξάνει την λειτουργικότητα τους. Αντιθέτως, όπως αποδείχτηκε από τους χαρακτηρισμούς τα CNTs-byproduct δεν είναι προσανατολισμένα αλλά ατάκτως διατεταγμένα χαμηλής καθαρότητας, χαρακτηριστικά που δυσκολεύουν την διασπορά και ενσωμάτωση τους στα πολυμερή.

Σχετικά με τα διαφορετικά είδη γραφενίου (rGO και rEG), παρατηρήθηκε κατά κύριο λόγο παρόμοια συμπεριφορά κατά την εκβολή. Και με τα δύο αυτά πρόσθετα η εκβολή νημάτων άνω του 10% ήταν δύσκολη με τελική παραγωγή νημάτων σαγρέ επιφάνειας, ειδικά με πολυμερική μήτρα TPU. Επιπλέον, ακόμη και η αρχική ανάμιξη τους με διαλύτη ήταν πιο απαιτητική, συμπεραίνοντας ότι πιθανό να έπρεπε να τροποποιηθούν χημικά προτού την χρήση τους.

Συμπερασματικά, στην απόδοση του τελικού εξωθημένου υλικού μέσω εκβολής έχει σημαντικό ρόλο η ποιότητα και οι ιδιότητες των υλικών, η κοκκομετρία τους, και οι

παράμετροι της εκβολής. Στην προκειμένη έρευνα, κρίθηκε επιτυχής η παραγωγή ενισχυμένων νημάτων έως και 15% συγκέντρωσης προσθέτου, σταθερής διαμέτρου 1,75mm, για όλα τα σύνθετα υλικά μέσω συνεχούς ρύθμισης των παραμέτρων εκβολής και εύρεσης των βέλτιστων συνθηκών για κάθε νανοσύνθετο υλικό.

11.3. Συμπεράσματα για την 3D εκτύπωση των σύνθετων υλικών

Κατά την 3D εκτύπωση στον αυτοσχέδιο 3D εκτυπωτή PRUSA, παρατηρήθηκε μια παρόμοια συμπεριφορά των σύνθετων υλικών όπως στην εκβολή. Συγκεκριμένα, όλα τα ενισχυμένα νήματα PA12 κατάφεραν να εκτυπωθούν έως και συγκέντρωσης 15% κατά βάρος σε ενισχυτικά, ενώ τα νήματα rTPU/rEG και rTPU/rGO υψηλής συγκέντρωσης 10% και 15% όχι. Τα συγκεκριμένα νήματα πιθανόν να μην μπορούσαν να εκτυπωθούν λόγω της πολύ τυρβώδους επιφάνειας των νημάτων επομένως και την δυσκολίας τήξης τους.

Συγκρίνοντας την 3D εκτύπωση των pure πολυμερών με τα αντίστοιχα ενισχυμένα τους παρατηρήθηκε να έχει υποβαθμιστεί η ποιότητα συγκόλλησης μεταξύ των στρωμάτων, λόγω της αύξησης του πορώδους των σύνθετων υλικών από τα διαφορετικά ιξώδη τήξης των επιμέρους υλικών τους. Επιπλέον, εν αντιθέσει με τα νήματα TPU, η ομαλότερη επιφάνεια των νημάτων με βάση PA12 με λιγότερες αποκλίσεις στη διάμετρο του νήματος, εξασφαλίζει μια πιο ακριβή ροή του υλικού κατά τη διάρκεια της 3D εκτύπωσης που έχει ως αποτέλεσμα πιο ακριβείς 3D εκτυπώσεις και μικρότερο μακροπορώδες μεταξύ των στρωμάτων.

Γενικότερα, όσο αυξανόταν η συγκέντρωση του προσθέτου στο ενισχυμένο νήμα γινόταν φανερό ένα υψηλότερο φαινόμενο μακροπορώδους, χαρακτηριστικό που μπορεί να είναι συνέπεια μη ομοιόμορφων διατομών νημάτων, με αποτέλεσμα ανεξέλεγκτη υπό ή υπερβολική εξώθηση. Παράλληλα, σε πολλές περιπτώσεις παρατηρήθηκε και πρόβλημα διασποράς κατά την 3D εκτύπωση ενισχυμένων νημάτων μεγάλης συγκέντρωσης προσθέτου, αφού προκύπτανε προβλήματα φραγής της μύτης και ανομοιόμορφης συγκόλλησης στρωμάτων.

Επιπροσθέτως, αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρήθηκε μικροπορώδη στα 3D εκτυπωμένα δοκίμια, η οποία μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό αερίων κατά την 3D εκτύπωση και εν μέρει στο μικροπορώδες των νημάτων. Τόσο το PA12 όσο και το TPU είναι υδρόφιλα, γνωστά για την απορρόφηση σημαντικής ποσότητας υγρασίας από την ατμόσφαιρα. Τέλος, τα πολυμερή καθώς είναι κατά το πλείστον σε ανακυκλωμένη μορφή, έχουν υποστεί σε ορισμένο βαθμό θερμική υποβάθμιση, γεγονός που εκ των προτέρων θα μπορούσε να οδηγήσει στο σχηματισμό αερίων και σε επιπλέον αυξημένο μικροπορώδες.

Επομένως, το είδος της πολυμερικής μήτρας ανακυκλωμένης ή μη, το είδος και η συγκέντρωση του ενισχυτικού και οι συνθήκες 3D εκτύπωσης διαδραματίζουν καταλυτικό ρόλο στην ποιότητα του τελικού εκτυπωμένου δοκιμίου. Τόσο η ανακυκλωμένη δομή των πολυμερών όσο και οι υψηλές συγκεντρώσεις ενισχυτικών που εντοπίστηκαν στην προκειμένη έρευνα, μέσω διερεύνησης των βέλτιστων παραμέτρων 3D εκτύπωσης κατάφεραν να αντιμετωπιστούν σε ικανοποιητικό βαθμό και τελικώς να παραχθούν καλής ποιότητας 3D εκτυπωμένα δοκίμια.

11.4. Συμπεράσματα για τις ιδιότητες των σύνθετων υλικών

Από τις μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας, συμπεραίνεται ότι πράγματι υπάρχει εξάρτηση της συγκέντρωσης των προσθέτων με την θερμική αγωγιμότητα. Οι μεγαλύτερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας εντοπίζονται στα νανοσύνθετα με ενισχυτικά CNTs, και ειδικότερα στα νανοσύνθετα 15% CNTs/rTPU και εμπορικό 10% CNTs/PA12. Επομένως, γίνεται φανερό ότι με την ενσωμάτωση 15% συγκέντρωσης CNTs σε ανακυκλωμένη πολυμερική μήτρα TPU επετεύχθη τιμή θερμικής αγωγιμότητας συγκριτική με εμπορικού υλικού 10% CNTs/PA12. Συγκριτικά με τα ενισχυτικά νανοσωλήνων άνθρακα, τα γραφενίου δεν εμφάνισαν την ίδια αυξημένη επίδραση στις θερμικές ιδιότητες του υλικού.

Όσον αφορά την ιδιότητα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των σύνθετων υλικών, έγινε διακριτό ότι δεν μπορούσε να εντοπιστεί με μετρήσεις two-wire. Για αυτόν τον λόγο, για την διεξαγωγή πιο αξιόπιστων μετρήσεων τα σύνθετα υλικά 15% συγκέντρωσης προσθέτου εξετάστηκαν με μέθοδο DRS. Η μέθοδο DRS είναι η πλέον κατάλληλη μέθοδος μέτρησης αγωγιμότητας σε συμπαγή (bulk) υλικά, όπως 3D εκτυπωμένα. Από τα αποτελέσματα DRS παρατηρήθηκε μια αύξηση αγωγιμότητας των ενισχυμένων υλικών σε σχέση με των πολυμερικών υλικών, που ωστόσο δεν είναι αρκετή για να μπορεί να χαρακτηριστεί τελικώς το υλικό ως ηλεκτρικά αγώγιμο.

Παράλληλα, για να διευκρινιστεί αν η 3D εκτύπωση έχει επίδραση στις μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας, παράχθηκαν για σύγκριση δοκίμια μέσω έγχυσης σε καλούπι. Μέσω αυτής της διεργασίας, δημιουργούνται δοκίμια 100% συμπαγή λόγω επιβολής πίεσης, με αποτέλεσμα μέσω αυτών των δοκιμών να μπορεί να φανερωθεί αν η 3D εκτύπωση πράγματι επηρεάζει τα αποτελέσματα. Ωστόσο, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα DRS των δοκιμών που παράχθηκαν μέσω 3D εκτύπωσης και έγχυσης, παρατηρείται ότι για την περίπτωση δοκιμών από TPU τα αποτελέσματα δεν επηρεάζονται από την μέθοδο παρασκευής του δοκιμίου, ενώ για PA12 παρατηρείται απροσδόκητα υψηλότερη τιμή αγωγιμότητας για τα 3D εκτυπωμένα δοκίμια.

Καθώς δεν υπήρξαν ενδείξεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα σύνθετα υλικά που παράχθηκαν, δεν ενδείκνυται η περαιτέρω διερεύνηση σε ιδιότητες αυτό-διάγνωσης. Ωστόσο, λόγω της ύπαρξης θερμικής αγωγιμότητας εξετάστηκαν τα σύνθετα υλικά ως προς την ιδιότητα αυτό-ίασης τους. Λόγω πειραματικής διάταξης, υπήρχε η δυνατότητα εξέτασης των νημάτων και όχι των εκτυπωμένων δοκιμών. Στα εμπορικά νήματα 10%CNTs/PA12 και 10%CNTs/TPU παρατηρήθηκαν self-healing ιδιότητες, δηλαδή, η διαφορική τάση να επιτρέπει τη ροή ελεύθερων ηλεκτρονίων μέσω της αγώγιμης διαδρομής των CNTs, έχοντας ως αποτέλεσμα την θέρμανση μέσω του φαινομένου Joule.

Με τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν και μέσω ανάλυσης SEM, φανερώθηκε η δυνατότητα του υλικού να μπορεί να επουλώσει εσωτερικές μικρορωγμές πάχους έως 20 μm . Τέλος, αξίζει να τονιστεί ότι το φαινόμενο Joule έχει ελκυστικά χαρακτηριστικά για την ανάπτυξη έξυπνων υλικών αυτό-ίασης, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας σε τοπικές περιοχές σε αστοχίες υλικών είναι χρήσιμη για έγκαιρη ανίχνευση, αποφεύγοντας έτσι κρίσιμες ζημιές. Ταυτόχρονα, το ηλεκτρικό ερέθισμα ως έναυσμα για αποτελέσματα αυτό-ίασης είναι ένας απλός και αποτελεσματικός οικονομικός τρόπος επισκευής υλικών σε λειτουργία, αποφεύγοντας με αυτόν τον τρόπο την αντικατάσταση υλικού, τη συντήρηση και την έγκαιρη απόρριψη.

11.5. Μελλοντικές Προτάσεις

- Για έναν πιο ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό των υλικών που παράχθηκαν, η αποτίμηση του υλικού θα μπορούσε να διερευνηθεί με ανάλυση TEM. Με την εξής τεχνική θα μπορούσε να μετρηθεί το μήκος και πάχος των νανοσωλήνων άνθρακα, αλλά και το πάχος των στρωμάτων γραφενίου που παράχθηκαν από τις μεθόδους Hummers. Αντίστοιχα, θα μπορούσε να διαπιστωθεί αν τα προϊόντα από την διεργασία EC αποτελούν πολυστρωματικά φύλλα γραφίτη ή γραφενίου.
- Η μέθοδος Διάνοιξης της αλυσίδας των CNTs, καθώς αποτελεί μια υποσχόμενη μέθοδος παραγωγής γραφενίου, θα μπορούσε να βελτιωθεί με ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα ή μεγαλύτερους χρόνους παραμονής πειραμάτων.
- Στις μεθόδους Hummers, σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του υλικού αποτελούν τα στάδια καθαρισμού των προϊόντων. Η εύρεση εναλλακτικών μεθόδων εκπλύσεων από φυγοκέντρηση και διήθηση υπό κενό, δηλαδή, λιγότερο δαπανηρές σε χρόνο και αντιδραστήρια θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην σύνθεση υλικού υψηλής καθαρότητας/ποιότητας. Μέσω αυτού, πιθανόν να βελτιώνονταν και η θερμική/ηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού.
- Για την μελλοντική βελτίωση της μεθόδου ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης γραφίτη, προτείνεται η εστίαση στην επίτευξη αυξημένου λόγου C/O με στόχο την βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του υλικού. Επιπλέον, η αποφλοίωση και η αναγωγή θα μπορούσε να επιταχυνθεί με υπερήχους ή/και ακτινοβολία μικροκυμάτων.
- Σχετικά με την ενσωμάτωση νανοϋλικών σε πολυμερικές μήτρες, κρίνεται απαραίτητη μια επιπλέον μελλοντική διερεύνηση που αποσκοπεί στην εύρεση των απαραίτητων τροποποιήσεων στην δομή τους για την βελτίωση της λειτουργικότητας τους. Επιπροσθέτως, η προσθήκη επιφανειοδραστικών ενώσεων θα μπορούσε να βοηθήσει την γραμμή παραγωγής των νημάτων καθώς επίσης και των 3D δοκιμών, προσφέροντας μια καλύτερη διασπορά με μειωμένα φαινόμενα συσσωμάτωσης.
- Θα ήταν χρήσιμη η εστίαση στην εύρεση του κατωφλίου διαφυγής κάθε μέσου ενίσχυσης για όλο το εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων μέσω DRS, προτού παραχθεί νήμα για εφαρμογές 3D εκτύπωσης.
- Δεδομένου ότι διαφορετικοί παράγοντες εκτύπωσης, όπως η θερμοκρασία του εκβολέα και της βάσης, ο προσανατολισμός εκτύπωσης, το ποσοστό πλήρωσης, η ταχύτητα του ανεμιστήρα ψύξης και ούτω καθεξής, μπορεί να επηρεάσουν τις συνολικές θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των 3D εκτυπωμένων δοκιμών, λόγω ανισοτροπίας, θα είχε ενδιαφέρον μια ευρύτερη διερεύνηση πάνω σε όλους αυτούς τους παράγοντες.
- Επειδή τα ενισχυμένα παραγόμενα νήματα παρουσιάζουν αυξημένη τριβή κατά την εξώθηση τους από τον 3D εκτυπωτή, ασκούνται τάσεις στο ακροφύσιο επιφέροντας μακροπρόθεσμα την αύξηση της διαμέτρου του, οπότε και ελαττώματα κατά την εκτύπωση. Θα μπορούσε να μελετηθεί ειδικότερα αυτό το φαινόμενο, καθώς επίσης και να αντιμετωπιστεί με αλλαγή μύτης από υλικά πιο σκληρά από τα ενισχυτικά, όπως hardened steel ή ruby.
- Όλα τα στάδια επεξεργασίας (εκβολή, 3D εκτύπωση, έγχυση) επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των σύνθετων υλικών που μελετώνται στην προκειμένη εργασία. Θα ήταν ενδιαφέρον να εξεταστούν οι αγωγιμότητες εκτός από τα τελικά δοκίμια και

στα νήματα, καθώς μπορεί να παρουσιάσουν ανώτερες ιδιότητες λόγω προσανατολισμού των νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια της εξώθησης των νημάτων.

- Σχετικά με την ιδιότητα αυτό-ίσης που ερευνηθήκε, μελλοντικά θα μπορούσε η έρευνα να εστιαστεί όχι μόνο σε επούλωση μηχανικών αστοχιών με βελτιστοποίηση των παραμέτρων, αλλά και σε αποκατάσταση ιδιοτήτων, όπως ηλεκτρικών, θερμικών και οπτικών. Η συγκεκριμένη καινοτομία θα διεύρυνε το πεδίο των εφαρμογών πολλαπλών τομέων, ειδικότερα όταν θα μπορούσε να εφαρμοστεί και σε βιομηχανικής κλίμακας παραγωγές.

12. Βιβλιογραφία

1. Kroto, H.W., et al., *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 1985. **318**(6042): p. 162-163.
2. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
3. Jacobsen, N.R., et al., *Biodistribution of Carbon Nanotubes in Animal Models*. Basic Clin Pharmacol Toxicol, 2017. **121 Suppl 3**: p. 30-43.
4. Choudhary, V. and A. Gupta, *Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites*. 2011.
5. Sahoo, N.G., et al., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(7): p. 837-867.
6. Zhou, B., et al., *Thermal conductivity of aligned CNT/polymer composites using mesoscopic simulation*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016. **90**: p. 410-416.
7. Han, Z. and A. Fina, *Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**(7): p. 914-944.
8. Mora, A., P. Verma, and S. Kumar, *Electrical conductivity of CNT/polymer composites: 3D printing, measurements and modeling*. Composites Part B: Engineering, 2020. **183**: p. 107600.
9. Chiolerio, A., et al., *Electrical Properties of CNT-Based Polymeric Matrix Nanocomposites*. 2011.
10. Govindaraj, A. and C.N.R. Rao, *Synthesis, growth mechanism and processing of carbon nanotubes*. 2006: p. 15-51.
11. Sharma, R., et al., *Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge and chemical vapor deposition method with analysis of its morphology, dispersion and functionalization characteristics*. Cogent Engineering, 2015. **2**(1): p. 1094017.
12. Arora, N. and N.N. Sharma, *Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review*. Diamond and Related Materials, 2014. **50**: p. 135-150.
13. Chrzanowska, J., et al., *Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength*. physica status solidi (b), 2015. **252**(8): p. 1860-1867.
14. Hornbostel, B., et al., *Arc Discharge and Laser Ablation Synthesis of Singlewalled Carbon Nanotubes*. 2006. **222**: p. 1-18.
15. Kazeimzadeh, F., R. Malekfar, and M. Houshiar, *The effect of graphitic target density on carbon nanotube synthesis by pulsed laser ablation method*. 2018. **1920**: p. 020018.
16. Jung, M., et al., *Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition*. Diamond and Related Materials, 2001. **10**(3-7): p. 1235-1240.
17. Kumar, M. and Y. Ando, *Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production*. J Nanosci Nanotechnol, 2010. **10**(6): p. 3739-58.

18. Ren, Z., Y. Lan, and Y. Wang, *Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes*. 2012: p. 67-91.
19. Agboola, A.E., et al., *Conceptual design of carbon nanotube processes*. Clean Technologies and Environmental Policy, 2007. **9**(4): p. 289-311.
20. Scott, C.D., et al., *Iron catalyst chemistry in modeling a high-pressure carbon monoxide nanotube reactor*. J Nanosci Nanotechnol, 2003. **3**(1-2): p. 63-73.
21. Podsiadły, B., et al., *Carbon Nanotube-Based Composite Filaments for 3D Printing of Structural and Conductive Elements*. Applied Sciences, 2021. **11**(3): p. 1272.
22. Kayat, J., et al., *Pulmonary toxicity of carbon nanotubes: a systematic report*. Nanomedicine, 2011. **7**(1): p. 40-9.
23. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional atomic crystals*. Proc Natl Acad Sci U S A, 2005. **102**(30): p. 10451-3.
24. Randviir, E.P., D.A.C. Brownson, and C.E. Banks, *A decade of graphene research: production, applications and outlook*. Materials Today, 2014. **17**(9): p. 426-432.
25. Abergel, D.S.L., et al., *Properties of graphene: a theoretical perspective*. Advances in Physics, 2010. **59**(4): p. 261-482.
26. Yang, G., et al., *Structure of graphene and its disorders: a review*. Sci Technol Adv Mater, 2018. **19**(1): p. 613-648.
27. Son, Y.W., M.L. Cohen, and S.G. Louie, *Energy gaps in graphene nanoribbons*. Phys Rev Lett, 2006. **97**(21): p. 216803.
28. Campos-Delgado, J., et al., *Bulk production of a new form of sp(2) carbon: crystalline graphene nanoribbons*. Nano Lett, 2008. **8**(9): p. 2773-8.
29. Vynckier, A.K., et al., *Hot-melt co-extrusion: requirements, challenges and opportunities for pharmaceutical applications*. J Pharm Pharmacol, 2014. **66**(2): p. 167-79.
30. Lee, J.H., S.J. Park, and J.W. Choi, *Electrical Property of Graphene and Its Application to Electrochemical Biosensing*. Nanomaterials (Basel), 2019. **9**(2).
31. Lee, S.K., H. Kim, and B.S. Shim, *Graphene: an emerging material for biological tissue engineering*. Carbon letters, 2013. **14**(2): p. 63-75.
32. Dash, S. and A. Patnaik, *Material selection for THz antennas*. Microwave and Optical Technology Letters, 2018. **60**(5): p. 1183-1187.
33. Stoller, M.D., et al., *Graphene-based ultracapacitors*. Nano Lett, 2008. **8**(10): p. 3498-502.
34. Balandin, A.A., et al., *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano Lett, 2008. **8**(3): p. 902-7.
35. Balandin, A.A., *Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*. Nat Mater, 2011. **10**(8): p. 569-81.
36. Pop, E., V. Varshney, and A.K. Roy, *Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications*. MRS Bulletin, 2012. **37**(12): p. 1273-1281.
37. Zhang, Y., et al., *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*. Nature, 2005. **438**(7065): p. 201-4.
38. Wang, J., et al., *Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures*. Materials Today Physics, 2017. **2**: p. 6-34.
39. Zhang, Z., et al., *Top-down bottom-up graphene synthesis*. Nano Futures, 2019. **3**(4): p. 042003.
40. Eswaraiah, V., S.S. Jyothirmayee Aravind, and S. Ramaprabhu, *Top down method for synthesis of highly conducting graphene by exfoliation of graphite oxide using focused solar radiation*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(19): p. 6800.
41. Stafford, J., et al., *Towards scale-up of graphene production via nonoxidizing liquid exfoliation methods*. AIChE Journal, 2018. **64**(9): p. 3246-3276.

42. Johnson, A.P., H.V. Gangadharappa, and K. Pramod, *Graphene nanoribbons: A promising nanomaterial for biomedical applications*. J Control Release, 2020. **325**: p. 141-162.
43. Shinde, D.B., et al., *Electrochemical unzipping of multi-walled carbon nanotubes for facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons*. J Am Chem Soc, 2011. **133**(12): p. 4168-71.
44. Sivaraman, P., et al., *A supercapacitor based on longitudinal unzipping of multi-walled carbon nanotubes for high temperature application*. RSC Advances, 2015. **5**(102): p. 83546-83557.
45. Elias, A.L., et al., *Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels*. Nano Lett, 2010. **10**(2): p. 366-72.
46. Kosynkin, D.V., et al., *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*. Nature, 2009. **458**(7240): p. 872-6.
47. Rangel, N.L., J.C. Sotelo, and J.M. Seminario, *Mechanism of carbon nanotubes unzipping into graphene ribbons*. J Chem Phys, 2009. **131**(3): p. 031105.
48. Coroş, M., et al., *Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods*. RSC Advances, 2016. **6**(4): p. 2651-2661.
49. Low, C.T.J., et al., *Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications*. Carbon, 2013. **54**: p. 1-21.
50. Yang, S., et al., *New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches: Production and Applications*. Adv Mater, 2016. **28**(29): p. 6213-21.
51. Munuera, J.M., et al., *High quality, low oxygen content and biocompatible graphene nanosheets obtained by anodic exfoliation of different graphite types*. Carbon, 2015. **94**: p. 729-739.
52. Parvez, K., et al., *Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics*. ACS Nano, 2013. **7**(4): p. 3598-606.
53. Abdelkader, A.M., et al., *How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite*. Nanoscale, 2015. **7**(16): p. 6944-56.
54. Su, C.Y., et al., *High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation*. ACS Nano, 2011. **5**(3): p. 2332-9.
55. Dimiev, A.M. and J.M. Tour, *Mechanism of graphene oxide formation*. ACS Nano, 2014. **8**(3): p. 3060-8.
56. Stankovich, S., et al., *Graphene-based composite materials*. Nature, 2006. **442**(7100): p. 282-6.
57. *XIII. On the atomic weight of graphite*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1997. **149**: p. 249-259.
58. Staudenmaier, L., *Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1898. **31**(2): p. 1481-1487.
59. Hummers, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of Graphitic Oxide*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **80**(6): p. 1339-1339.
60. Marcano, D.C., et al., *Improved synthesis of graphene oxide*. ACS Nano, 2010. **4**(8): p. 4806-14.
61. Bonaccorso, F., et al., *Production and processing of graphene and 2d crystals*. Materials Today, 2012. **15**(12): p. 564-589.
62. Pham, V.H., et al., *Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(21): p. 10530.
63. Rudrapati, R., *Graphene: Fabrication Methods, Properties, and Applications in Modern Industries*. 2020.

64. Rosato, D.V., D.V. Rosato, and M.V. Rosato, *Extrusion*. 2004: p. 227-281.
65. Rauwendaal, C., R. Gonzalez-Nunez, and D. Rodrigue, *Polymer Processing: Extrusion*. 2017: p. 1-67.
66. Abeykoon, C., *Single screw extrusion control: A comprehensive review and directions for improvements*. Control Engineering Practice, 2016. **51**: p. 69-80.
67. Chung, C.I., *Theories of Single-Screw Extrusion*. 2019: p. 185-308.
68. Chung, C.I., *Screw Design, High Performance Screws, and Scale-Up*. 2019: p. 309-364.
69. Shrivastava, A., *Plastics Processing*. 2018: p. 143-177.
70. Kohlgrüber, K., *Applications of Co-Rotating Twin-Screw Extruders*. 2020: p. 217-339.
71. Berk, Z., *Extrusion*. 2009: p. 333-350.
72. Gross, B.C., et al., *Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences*. Anal Chem, 2014. **86**(7): p. 3240-53.
73. Katreva, I., et al., *3D-printing in contemporary prosthodontic treatment*. Scripta Scientifica Medicinae Dentalis, 2016. **2**(1): p. 7.
74. Ngo, T.D., et al., *Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges*. Composites Part B: Engineering, 2018. **143**: p. 172-196.
75. Goh, G.D., et al., *Process–Structure–Properties in Polymer Additive Manufacturing via Material Extrusion: A Review*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2019. **45**(2): p. 113-133.
76. Konta, A.A., M. Garcia-Pina, and D.R. Serrano, *Personalised 3D Printed Medicines: Which Techniques and Polymers Are More Successful?* Bioengineering (Basel), 2017. **4**(4).
77. IlyÉS, K., *Three-Dimensional Printing by Fused Deposition Modeling (3dp-Fdm) in Pharmaceuticals*. Farmacia, 2020. **68**(4): p. 586-596.
78. Ligon, S.C., et al., *Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing*. Chem Rev, 2017. **117**(15): p. 10212-10290.
79. Bîrcă, A., et al., *Introduction in thermoplastic and thermosetting polymers*. 2019: p. 1-28.
80. Valino, A.D., et al., *Advances in 3D printing of thermoplastic polymer composites and nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2019. **98**: p. 101162.
81. Mahmoudi, M., et al., *Additive-Free and Support-Free 3D Printing of Thermosetting Polymers with Isotropic Mechanical Properties*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021. **13**(4): p. 5529-5538.
82. Kwok, S.W., et al., *Electrically conductive filament for 3D-printed circuits and sensors*. Applied Materials Today, 2017. **9**: p. 167-175.
83. Yuan, S., et al., *Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications*. Progress in Polymer Science, 2019. **91**: p. 141-168.
84. Zhang, X., W. Fan, and T. Liu, *Fused deposition modeling 3D printing of polyamide-based composites and its applications*. Composites Communications, 2020. **21**: p. 100413.
85. Probst, H., et al., *Melt Spinning of Highly Stretchable, Electrically Conductive Filament Yarns*. Polymers (Basel), 2021. **13**(4).
86. Elmrabet, N. and P. Siegkas, *Dimensional considerations on the mechanical properties of 3D printed polymer parts*. Polymer Testing, 2020. **90**: p. 106656.
87. Kim, K., et al., *3D printing of multiaxial force sensors using carbon nanotube (CNT)/thermoplastic polyurethane (TPU) filaments*. Sensors and Actuators A: Physical, 2017. **263**: p. 493-500.
88. Christ, J.F., et al., *Bidirectional and Stretchable Piezoresistive Sensors Enabled by Multimaterial 3D Printing of Carbon Nanotube/Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites*. Polymers (Basel), 2018. **11**(1).

89. Xiao, J. and Y. Gao, *The manufacture of 3D printing of medical grade TPU*. Progress in Additive Manufacturing, 2017. **2**(3): p. 117-123.
90. Dominguez-Robles, J., et al., *3D Printing of Drug-Loaded Thermoplastic Polyurethane Meshes: A Potential Material for Soft Tissue Reinforcement in Vaginal Surgery*. Pharmaceutics, 2020. **12**(1).
91. Christ, J.F., et al., *3D printed highly elastic strain sensors of multiwalled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites*. Materials & Design, 2017. **131**: p. 394-401.
92. Acquah, S.F.A., et al., *Carbon Nanotubes and Graphene as Additives in 3D Printing*. 2016.
93. P. Pötschke, L.H., S. Pegel, Dresden, R. Steinberger, G. Scholz, Lemförde, *Thermoplastic Polyurethane Filled with Carbon Nanotubes for Electrical Dissipative and Conductive Applications*

RAW MATERIALS AND APPLICATIONS.

94. Kondawar, S.B. and P.T. Patil, *Conducting Polymer Nanocomposites for Sensor Applications*. 2017: p. 223-267.
95. Li, Y., Y. Liao, and Z. Su, *Graphene-functionalized polymer composites for self-sensing of ultrasonic waves: An initiative towards "sensor-free" structural health monitoring*. Composites Science and Technology, 2018. **168**: p. 203-213.
96. Khan, T., et al., *Insights to low electrical percolation thresholds of carbon-based polypropylene nanocomposites*. Carbon, 2021. **176**: p. 602-631.
97. Thakur, V.K. and M.R. Kessler, *Self-healing polymer nanocomposite materials: A review*. Polymer, 2015. **69**: p. 369-383.
98. Yang, Y., et al., *Self-Healing of Electrical Damage in Polymers*. Adv Sci (Weinh), 2020. **7**(21): p. 2002131.
99. Orellana, J., et al., *Self-Healing Polymer Nanocomposite Materials by Joule Effect*. Polymers (Basel), 2021. **13**(4).
100. Li, L., et al., *Review—Progress of Research on the Preparation of Graphene Oxide via Electrochemical Approaches*. Journal of The Electrochemical Society, 2020. **167**(15): p. 155519.
101. Zaaba, N.I., et al., *Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence*. Procedia Engineering, 2017. **184**: p. 469-477.
102. Santamaría-Juárez, G., et al., *Safer modified Hummers' method for the synthesis of graphene oxide with high quality and high yield*. Materials Research Express, 2020. **6**(12): p. 125631.
103. Güler, Ö., *Mechanical and Thermal Properties of a Cu-CNT Composite with Carbon Nanotubes Synthesized by CVD Process*. Materials Testing, 2014. **56**(9): p. 662-666.
104. H, S., *Synthesis of Carbon Nanotubes for Oil-water Interfacial Tension Reduction*. Oil & Gas Research, 2015. **1**(1).
105. Dresselhaus, M.S., et al., *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Physics Reports, 2005. **409**(2): p. 47-99.
106. Bettinger, H.F., *Carbon Nanotubes?Basic Concepts and Physical Properties*. By S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. ChemPhysChem, 2004. **5**(12): p. 1914-1915.
107. Htwe, Y.Z.N., et al., *Effect of electrolytes and sonication times on the formation of graphene using an electrochemical exfoliation process*. Applied Surface Science, 2019. **469**: p. 951-961.
108. M. K, P.K., S. Shanthini, and C. Srivastava, *Electrochemical exfoliation of graphite for producing graphene using saccharin*. RSC Advances, 2015. **5**(66): p. 53865-53869.
109. Saiful Badri, M.A., et al., *Green synthesis of few-layered graphene from aqueous processed graphite exfoliation for graphene thin film preparation*. Materials Chemistry and Physics, 2017. **193**: p. 212-219.

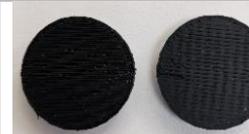
110. Muzyka, R., et al., *Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy Statistical Analysis*. Materials (Basel), 2021. **14**(4).
111. Dresselhaus, M.S., et al., *Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy*. Nano Lett, 2010. **10**(3): p. 751-8.
112. Roscher, S., R. Hoffmann, and O. Ambacher, *Determination of the graphene–graphite ratio of graphene powder by Raman 2D band symmetry analysis*. Analytical Methods, 2019. **11**(9): p. 1224-1228.
113. Nuvoli, D., et al., *High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid*. J. Mater. Chem., 2011. **21**(10): p. 3428-3431.
114. Hidayah, N.M.S., et al., *Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization*. 2017. **1892**: p. 150002.
115. Alam, S.N., N. Sharma, and L. Kumar, *Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)**. Graphene, 2017. **06**(01): p. 1-18.
116. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
117. Moon, I.K., et al., *Reduced graphene oxide by chemical graphitization*. Nat Commun, 2010. **1**: p. 73.
118. Kigozi, M., et al., *Synthesis and characterization of graphene oxide from locally mined graphite flakes and its supercapacitor applications*. Results in Materials, 2020. **7**: p. 100113.
119. Sarkar, S.K., et al., *Magnetic properties of graphite oxide and reduced graphene oxide*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2014. **64**: p. 78-82.
120. Tian, S., et al., *Facile thermal annealing of graphite oxide in air for graphene with a higher C/O ratio*. RSC Advances, 2015. **5**(85): p. 69854-69860.
121. Tortello, M., et al., *Effect of thermal annealing on the heat transfer properties of reduced graphite oxide flakes: A nanoscale characterization via scanning thermal microscopy*. Carbon, 2016. **109**: p. 390-401.
122. Johra, F.T., J.-W. Lee, and W.-G. Jung, *Facile and safe graphene preparation on solution based platform*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(5): p. 2883-2887.
123. Lee, H.C., et al., *Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene*. RSC Advances, 2017. **7**(26): p. 15644-15693.
124. Muzyka, R., et al., *Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy*. Materials (Basel), 2018. **11**(7).
125. Sharma, N., et al., *Synthesis and Characterization of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO) for Gas Sensing Application*. Macromolecular Symposia, 2017. **376**(1): p. 1700006.
126. Sahoo, M., et al., *Raman studies of chemically and thermally reduced graphene oxide*. 2013: p. 1262-1263.
127. Sharbidre, R.S., et al., *Comparison of Existing Methods to Identify the Number of Graphene Layers*. Korean Journal of Materials Research, 2016. **26**(12): p. 704-708.
128. Verma, M., et al., *Graphene nanoplatelets/carbon nanotubes/polyurethane composites as efficient shield against electromagnetic polluting radiations*. Composites Part B: Engineering, 2017. **120**: p. 118-127.
129. Sui, G., et al., *The dispersion of CNT in TPU matrix with different preparation methods: solution mixing vs melt mixing*. Polymer, 2019. **182**: p. 121838.

130. Lima, A.M.F., et al., *Electrical conductivity and thermal properties of functionalized carbon nanotubes/polyurethane composites*. *Polímeros*, 2012. **22**(2): p. 117-124.
131. Zhu, J., C. Abeykoon, and N. Karim, *Investigation into the effects of fillers in polymer processing*. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 2021. **4**(3): p. 370-382.
132. Musteata, V., et al., *Styrene–acrylate/carbon nanotube nanocomposites: mechanical, thermal, and electrical properties*. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 2012. **61**(3): p. 172.
133. Park, S.H., et al., *Modeling the electrical resistivity of polymer composites with segregated structures*. *Nat Commun*, 2019. **10**(1): p. 2537.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

3D Εκτυπωμένα Δοκίμια

Πίνακας 14: Αναπαράσταση όλων των 3D εκτυπωμένων δοκιμίων που κατασκευάστηκαν.

			
1% CNTs /rPA12	5% CNTs /rPA12	10% CNTs /rPA12	15% CNTs /rPA12
			
1% CNTs /rTPU	5% CNTs /rTPU	10% CNTs /rTPU	15% CNTs /rTPU
			
1% CNTs (εμπορικά) /rTPU	5% CNTs (εμπορικά) /rTPU	10% CNTs (εμπορικά) /rTPU	15% CNTs (εμπορικά) /rTPU
			
1% CNTs-byproduct /rTPU	5% CNTs-byproduct /rTPU	10% CNTs-byproduct /rTPU	15% CNTs-byproduct /rTPU

		
Εμπορικό 1% CNTs/PA12	Εμπορικό 5% CNTs/PA12	Εμπορικό 10% CNTs/PA12 ΜΗ ΕΚΤΥΠΩΣΙΜΟ
		
Εμπορικό 1% CNTs/TPU	Εμπορικό 5% CNTs/TPU	Εμπορικό 10% CNTs/TPU

			
1% rGO/PA12	5% rGO/PA12	10% rGO/PA12	15% rGO/PA12
			ΜΗ ΕΚΤΥΠΩΣΙΜΟ
1% rGO/rTPU	5% rGO/rTPU	10% rGO/rTPU	15% rGO/rTPU

			
1% rEG/PA12	5% rEG/PA12	10% rEG/PA12	15% rEG/PA12
		ΜΗ ΕΚΤΥΠΩΣΙΜΟ	ΜΗ ΕΚΤΥΠΩΣΙΜΟ
1% rEG/rTPU	5% rEG/rTPU	10% rEG/rTPU	15% rEG/rTPU

Πίνακας 15: Διερεύνηση για διάφορες πολυμερικές μήτρες, νανοδομές άνθρακα που μπορούν να ενσωματωθούν με ανάλυση του είδους χημικής τροποποίησης και της συγκέντρωσης τους κατά βάρος για επίτευξη ιδιότητας ηλεκτρικής, θερμικής αγωγιμότητας, *self-healing* ή *self-sensing*.

Πολυμερές	Είδος νανοδομών άνθρακα	Χημική τροποποίηση (οξυγονούχες ομάδες, αμίνες, εποξικές ομάδες, κτλ)	Συγκέντρωση (κατά βάρος)	Ιδιότητα (self-sensing, self-healing, κτλ)	Βιβλιογραφία
Πολυπροπυλένιο (PP)	<ol style="list-style-type: none"> 1.CNTs 2.CNTs 3.CNTs 4.CNTs 5.CFPP/CNTs 6.Graphene nano sheets (GNs) carbon fibers (CFs) 7.Exfoliated graphene (EG) 8.PP/graphite nanoplatelets (GNP), carbon fibers (CF), carbon nanotubes (CNT), carbon black (CB), and graphite (G) +combinations 	<ol style="list-style-type: none"> 1.Προσθήκη 2 surfactants, SDS ή NaDDBS 2. KAMIA 3. neat-MWCNT, acid-MWCNT, and diamine-MWCNT με σταθεροποιητή MA-g-PP. 4.MWNT-NH₂ 5.- 6.- 7.Παραγωγή exfoliated graphene - EG από θερμική επεξεργασία του οξειδίου του γραφενίου 8. - 	<ol style="list-style-type: none"> 1.Αναλογία μεταξύ MWCNTs και surfactant: 1: 1 σε βάρος στο παρασκευασμένο εναιώρημα CNTs loadings 0,2,5,10% 2. Σε σχετικά χαμηλά περιεχόμενα MWCNT: μικρή συσσωμάτωση. Σε σχετικά υψηλά περιεχόμενα MWCNT: αυξημένη συσσωμάτωση. MWCNTs loadings 0,2,4,6,8% 3.- 4. MWCNTs loadings 0-5% 5. MWCNTs loadings 0 - 0,5 - 1,0 - 1,5% 6. GNs 0,1,3,5,10,15,20% 7.EG loadings 0-0,1-0,3-0,7-1,0-3,0-5,0-7,0 8.Filler contents 0-2,5-5,0-7,5% 	<ol style="list-style-type: none"> 1.Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας 2. Ανάλυση θερμικής αγωγιμότητας 3. Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας 4. Ανάλυση θερμικής αγωγιμότητας 5.Ανάλυση self-healing/self-sensing 6. Ανάλυση θερμικής αγωγιμότητας 7. Ανάλυση θερμικής + ηλεκτρικής αγωγιμότητας 8.Ανάλυση θερμικής + ηλεκτρικής αγωγιμότητας 	<ol style="list-style-type: none"> 1. https://doi.org/10.1002/app.35047 2. https://doi.org/10.1007/s10973-014-3668-8 3. https://doi.org/10.1002/app.29009 4. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.03.072 5. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.07.035 6. doi:10.3390/app5041196 7. 10.1007/s12221-012-0507-z 8. https://dx.doi.org/10.3390%2Fpolym11061073
Πολυαμίδιο 12 (PA12)	<ol style="list-style-type: none"> 1.Οξείδιο γραφενίου 2.CNTs/Graphene nanoplatelets (GnPs) 3.Οξείδιο του γραφίτη 4.CNTs 5.CNTs 	<ol style="list-style-type: none"> 1.Προσθήκη POE-g-MA 2.A copolymer MV 03 Micro from Deurex AG (Germany) was used as surfactant 3.Οξείδιο του γραφίτη (GO) διασκορπίστηκε σε μεθανόλη ακολουθούμενο από την προσθήκη κυαναμιδίου (CA) ως πηγή αζώτου (GO/CA) 4.PA12-COOH/PA12-NH₂ 5.- 	<ol style="list-style-type: none"> 1.(PA12+graphene)+POE-g-MA :(58/2/40) σε διαφορετικές συνθήκες 2.The surfactant was premixed in 1:1 ratio by weight with the nanofillers before the micro-extruder / Nano fillers loading 0,1-0,5,1,0,2,0% 3.Graphene loadings 1-5% 4.The best dispersion and electrical properties (percolation threshold 	<ol style="list-style-type: none"> 1.Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας 2.Ανάλυση θερμικής-ηλεκτρικής αγωγιμότητας 3.Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας 4.Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας 5.Ανάλυση θερμικής αγωγιμότητας 	<ol style="list-style-type: none"> 1. https://doi.org/10.1021/am301119b 2. 10.1088/0957-4484/22/27/275714 3. https://doi.org/10.1002/mame.201500020 4. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.11.015

			at 2.1 wt.%) were found for composites based on PA12-COOH Filler loadings 1-7% 5.PA12-CNT nanocomposite powders with a CNT content of 0.1% by weight.		5.https://doi.org/10.3390/molecules201019041
Θερμοπλαστική πολυουρεθάνη (TPU)	1.CNTs 2.Graphite oxide (GO) 3.CNTs (+graphene) 4.CNTs 5.CNTs	1.Προσθήκη 1-pyrenecarboxylic acid (PCA) 2.GO from chemical modification (isocyanate treated GO, iGO) or thermal exfoliation (thermally reduced GO, TRG) 3. αμινο CNTs+προσθήκη γραφενίου (ως διαλύτης) 4.σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση CNT (0,05 vol%) και μεσαίους χρόνους υπερήχων 5. MWCNTs-COOH/MWCNTs	1.CNTs loadings 1,5% - 3,5% 2. Filler loadings 0-0,03% 3.–NH ₂ content of CNT was about 0.45 wt% 4.CNTs loading 0,4-1,2% 5. when the content of MWCNTs increasing beyond 2.5 wt%, melt mixing with higher shear force showed higher dispersion efficiency and better dispersion effect / CNTs loadings 0,5-7,5%	1.Ανάλυση self-sensing 2.Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας 3.Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας/sensing 4.Ανάλυση θερμικής αγωγιμότητας	1. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107250 2. https://doi.org/10.1021/cm100477v 3. https://doi.org/10.1039/C6NR02216B 4. https://doi.org/10.1002/pen.24265 5. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121838
Πολυγαλακτικό οξύ (PLA)	1.CNTs 2.pure graphite (SCNTs) 3.CNTs 4. graphite nanoplatelets varying 5. graphene nanoplatelets (GNPs)/surface modified GNPs 6.Graphene nanocomposites	1.maleic anhydride-grafted multi-walled carbon nanotube (MA-g-MWCNT) 2.PLA/G/CNT 3.PLA was modified with poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and CNTs-COOH, and stabilizer ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate (E-BA-GMA) 4. small (GNP-S) and large (GNP-L) 5. 12-Aminododecanoic acid (ADA) as the zwitterionic surfactant Ciprofloxacin CFX was added in order to avoid eventual degradation phenomena of the additive ¹ 6.-	1.CNTs loadings 0-5% 2. CNTs loadings 0-3% 3.CNTs loadings 0,1-0,5-1,0-2,0% 4. smaller GNP-S particles showed significantly enhanced conductivity and a reduction in percolation threshold after annealing. GNPs loadings 4-16% 5.ratio of ADA to nano graphene was 1:10 (wt/wt) / Graphene loading 3% 6.3D printed PLA/graphene nanocomposites containing 10 wt% graphene in PLA matrix were characterized for their mechanical, electrical and electromagnetic induction	1.Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας 2.Ανάλυση θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας 3. Ανάλυση θερμικής αγωγιμότητας 4.Ανάλυση ηλεκτρικής + θερμικής αγωγιμότητας 5. Shape memory properties +θερμική ανάλυση 6.Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας	1. https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2007.10.060 2. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.12.033 3. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.044 4. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.045 5. https://doi.org/10.1007/s12221-016-6329-7

¹ 10.1007/s12221-016-6329-7

			shielding properties of the nanocomposite		6. https://doi.org/10.1080/10601325.2017.1250311
Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET)	<ol style="list-style-type: none"> 1.Οξείδιο γραφενίου 2.graphene nanoplatelets (GNPs) 3. carbon nanotubes (CNT), conductive carbon black (CCB), and graphite (G) 4.CNTs 	<ol style="list-style-type: none"> 1.Graphene nanosheets were prepared by complete oxidation of pristine graphite followed by thermal exfoliation and reduction. 2. – 3.- 4. To reach a uniform dispersion of CNTs in the polymer matrix, samples were mixed and extruded three times. 	<ol style="list-style-type: none"> 1.A high electrical conductivity of 2.11 S/m was achieved with only 3.0 vol.% of graphene Graphene loading 0-7% 2. GNPs loadings 2%, 5%, 7.5%, and 10% (wt.%) 3. the highest conductivity that could be reached was 1.2 S/cm, which was 17 orders of magnitude higher than that of the matrix PET Carbon fillers 5,10,15,20% 4.Analysis in different cooling rates (2, 5, 10, 15, 20 and 280 °C/min) CNTs loadings: 0,1,2% 	<ol style="list-style-type: none"> 1.Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας 2.Ανάλυση θερμικής αγωγιμότητας 3.Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας 4.Ανάλυση θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας 	<ol style="list-style-type: none"> 1. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.027 2. https://doi.org/10.1007/s10965-018-1621-4 3. https://doi.org/10.1177%2F0021998311414949 4. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.029
Πολυκαρβονικό (PC)	<ol style="list-style-type: none"> 1.CNTs 2.CNTs 3.CNTs 4.Graphene nanoplatelets xGnP-M-15 5. Thermally reduced graphene oxide (TRG) 	<ol style="list-style-type: none"> 1.Excellent nanotube dispersion within the PC matrix 2. PC powder was solubilized in 60 ml chloroform (HCCl3) 3.Add of compatilizer P3HT-g-PCLs 4. Polycarbonate foams were prepared using a supercritical CO2 dissolution one-step batch foaming process 	<ol style="list-style-type: none"> 1.MWCNTs > 1.5 wt.%: electrically conductive CNTs loadings 0-16% 2. Polar functional groups on the purified CNTs surface played an important role in accelerating both the dispersion of CNTs and the interfacial adhesion in the composites CNTs loadings 0-20% 3. P3HT-g-PCL with lower DP of P3HT backbone is more effective to homogeneously disperse MWCNTs in PC matrix than that with higher DP of P3HT. CNTs loadings 0-0,1-0,5-1,0% 	<ol style="list-style-type: none"> 1.Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας 2.- 3. Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας 4.Ανάλυση θερμικής αγωγιμότητας 	<ol style="list-style-type: none"> 1. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.08.008 2. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.08.009 3. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.12.043 4. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.027

			4. incorporating small amounts of graphene nanoplatelets to a polycarbonate matrix and later foaming significantly improve the thermal stability of polycarbonate Graphene loading 0,5%		
Στυρόλιο βουταδιενίου ακρυλονιτρίλιου (ABS)	<p>1.Graphene nanoplatelet 2.Multilayer-functionalized graphene (MFG)/ Graphene oxide (TRGO)/ Functionalized graphene (C-750)/ non-functionalized micronized graphite G-1.5 μm from AMG Mining) with an average flake size of 1.5 μm 3.Graphite powder (Gr) 4.Graphite Oxide (GO) 5.CNTs 6.CNTs</p>	<p>1.Ball milled ABS - good dispersion and intimate interaction of graphene platelet filler and polymer matrix 2.MFG: dry ball milling of graphite under carbon dioxide pressure. TRGO: produced by thermal reduction of graphite oxide at 750 °C C-750: from XG-Sciences, derived from graphite intercalates and non-functionalized micronized graphite. G-15μm: from AMG Mining with an average flake size of 1.5 μm Adding processing stabilizers (0.1 wt % Irganox® 1010/Irgafos®168 1:1). 3. The acetone can make a dilute ABS solution that can use the intermolecular forces to bond the plastic polymer to Gr 4.The graphene nanosheets were selectively located and homogeneously dispersed in the styrene-acrylonitrile (SAN) phase 5.Chloroform was chosen in comparison to various other solvents because chloroform showed best uniform dispersion of MWCNTs without agglomerating or precipitating. 6.-</p>	<p>1. Graphene loading 0,10,20,30% 2. Graphene loading 5% και 15% 3.ABS:GR -> 50/50-60/40-70/30-80/20-90/10 w/w% 4.GO loading 0-3% 5. MWCNTs loading 1–5 wt% 6. MWCNTs loading. 1, 3, 5, 7, 10%</p>	<p>1.Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας 2.Ανάλυση ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας 3.Ανάλυση ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας 3D-printing 4.Ανάλυση ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας 5. Ανάλυση θερμικής αγωγιμότητας 6. Ανάλυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας</p>	<p>1.https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.053 2.https://doi.org/10.3390/polym10101088 3.https://doi.org/10.3390/ma10080881 4.https://doi.org/10.1021/am501843s 5.https://doi.org/10.1177%2F0892705719886012 6.https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.08.055</p>

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο: Νίκη Λούρα
Πατρώνυμο: Γεώργιος
Ημερομ. γέννησης: 20-02-1998
Τόπος γέννησης: Αθήνα
Ταχ. διεύθυνση: Θύσσου 55, Λαμπρινή
Αρ. τηλεφώνου: 6980703416
E-mail: nikil4@hotmail.com

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

- 2016 - 2021: Φοιτήτρια 5^{ου} έτους στην σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) στην Αθήνα, με επιλογή Κατεύθυνσης : *Υλικά*.
- 2019-2020 : Φοίτηση του 7^{ου} εξαμήνου στην σχολή Χημικών Μηχανικών του Πολυτεχνείου της Βαρκελώνης (UPC) στο πλαίσιο προγράμματος σπουδών Erasmus⁺.
- Κατοχή πιστοποιητικών παρακολούθησης των παρακάτω μαθημάτων, μέσω της πλατφόρμας Coursera:
 - ❖ «Material Processing» από Georgia Institute of Technology
 - ❖ «Material Behavior» από Georgia Institute of Technology
 - ❖ «Nanotechnology: A Maker’s Course» από Duke University
 - ❖ «Excel Skills for Business: Essentials» από Macquaire University.

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Αγγλικά : Πτυχίο επιπέδου C2 – University of Michigan
- Ισπανικά : Πτυχίο επιπέδου B1 – Institute of Cervantes
- Καταλανικά : Πτυχίο επιπέδου A2 – Universidad Politècnica de Catalunya
- Γαλλικά : Βασικές γνώσεις επιπέδου A1.

ΕΙΔΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ

A. ΧΡΗΣΗ Η/Υ

- Πολύ καλή γνώση Microsoft Office :
 - Χρήση του Η/Υ και Διαχείριση Αρχείων
 - Επεξεργασία Κειμένου

- Υπολογιστικά Φύλλα
 - Βάσεις Δεδομένων
 - Παρουσιάσεις
- Εξοικείωση με Βασικές Έννοιες της Πληροφορικής :

Πιο εξειδικευμένα:

- Γνώση της γλώσσας προγραμματισμού MATLAB
- Γνώση της γλώσσας προγραμματισμού FORTRAN

B. ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΣΕΜΙΝΑΡΙΩΝ-ΔΙΑΛΕΞΕΩΝ

- 29-31/3/2019: Παρακολούθηση εκδηλώσεων που διεξήχθησαν στο πλαίσιο του πολυσυνεδρίου «Πανόραμα Επιχειρηματικότητας και Σταδιοδρομίας» στο Μέγαρο Διεθνές Συνεδριακό Κέντρο Αθηνών
- 1/4/2019: Ηλεκτρονική παρακολούθηση της εκπαίδευσης Project Management, στα πλαίσια του προγράμματος Youth Empowered
- 1/4/2019: Ηλεκτρονική παρακολούθηση της εκπαίδευσης Feedback, στα πλαίσια του προγράμματος Youth Empowered
- 29-31/5/2019: Παρακολούθηση και εθελοντική συμμετοχή στο 12^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, στο Ίδρυμα Ευγενίδου.
- 01/03/2021: Παρακολούθηση του webinar «Repair3D Project Open Day Online Workshop», με διοργανωτή το Cambridge Nanomaterials Technology Ltd.

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 13/10/2016: Εθελοντική εργασία στον Μαραθώνιο Αθηνών 2016, στον τομέα Τερματισμού στην Ηρώδου Αττικού.
- 29-31/5/2019: Εθελοντική εργασία στο 12^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, στο Ίδρυμα Ευγενίδου.
- 1-31/7/2020: Πρακτική Άσκηση στην εταιρεία Creative Nano IKE, στον τομέα της έρευνας πάνω στην Νανοτεχνολογία.