



# Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

---

## “Θερμομηχανικές Ιδιότητες Πολυμερικών Νανοσύνθετων Υλικών με βάση το γραφένιο”

---

Διδακτορική Διατριβή

**Χαρίτος Ηλίας**

Φυσικός Εφαρμογών, (ΜΔΕ)

Επίβλεψη:

**Ε. Κοντού-Δρούγκα**

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Αθήνα , Ιούλιος 2022



# Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

---

## “Θερμομηχανικές Ιδιότητες Πολυμερικών Νανοσύνθετων Υλικών με βάση το γραφένιο”

---

**Διδακτορική Διατριβή**

**Χαρίτος Ηλίας**

Φυσικός Εφαρμογών, (ΜΔΕ)

**Συμβουλευτική Επιτροπή:**

- 1) Ε. Κοντού-Δρούγκα, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
- 2) Ε. Θεοτόκογλου, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
- 3) Α. Κυρίτσης, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**Εξεταστική Επιτροπή:**

- 1) Ε. Κοντού-Δρούγκα, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
- 2) Ε. Θεοτόκογλου, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
- 3) Α. Κυρίτσης, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.
- 4) Α. Γιαννακόπουλος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
- 5) Δ. Ευταξιόπουλος, Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.
- 6) Α. Κόντος, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.
- 7) Π. Ταραντίλη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Copyright © Ηλίας Χαρίτος, 2022

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All Rights Reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

## Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, έγινε κατά τη χρονική περίοδο Δεκεμβρίου 2018 – Ιουλίου 2022, στον Τομέα Μηχανικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ), με σκοπό την ειδίκευση στον τομέα της Μηχανικής, της Φυσικής των Πολυμερών και της Υπολογιστικής Μηχανικής, με εστίαση στα νανοσύνθετα υλικά και στις ενδιαφέρουσες ιδιότητες που παρουσιάζουν όταν τα νανοεγκλείσματα έχουν βάση το γραφένιο. Εντάσσεται στο πλαίσιο της ευρύτερης μελέτης για τα νανοσύνθετα υλικά με βάση το γραφένιο, τα οποία παρουσιάζουν σπουδαία τεχνολογική σημασία ως υλικά σύγχρονης τεχνολογίας και υψηλών αποδόσεων.

Από αυτή την ερευνητική δραστηριότητα που πραγματοποιήθηκε υπό την καθοδήγηση της κ. Ευαγγελίας Κοντού-Δρούγκα, Καθηγήτριας της Σχολής Εφαρμοσμένων Μηχανικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π., προέκυψαν αξιόλογα αποτελέσματα, τα οποία έχουν παρουσιαστεί σε επιστημονικά συνέδρια και έχουν καταγραφεί σε πολυάριθμα επιστημονικά περιοδικά.

Το ενδιαφέρον μου σε όλη μου την πορεία για τον τομέα της Φυσικής/Μηχανικής Πολυμερών και της Υπολογιστικής Μηχανικής ήταν και είναι πολύ μεγάλο. Στην σύγχρονη κοινωνία, που η τεχνολογία εξελίσσεται με ιλιγγιώδεις ρυθμούς, η ανάγκη για βελτιστοποίηση κάθε δράσης γύρω μας, απαιτεί γνώση, τεχνογνωσία και επιστημοσύνη, για να καλύψει πολυάριθμες ανάγκες στα πλαίσια της κοινωνίας, της επιστήμης, της πληροφορικής, της υγείας κ.ο.κ .

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους ανθρώπους που συνέβαλαν θετικά στην επιτυχή ολοκλήρωση της διατριβής:

- Την καθηγήτρια κ. **Ε. Κοντού-Δρούγκα**, για την καθοριστική συμβολή στην επιλογή της έρευνας και την πολύτιμη, κατατοπιστική καθοδήγησή της μέσω εύστοχων υποδείξεων και την συνολική υποστήριξη που μου παρείχε για την άρτια ολοκλήρωση αυτής της διδακτορικής διατριβής.
- Τα υπόλοιπα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής μου, τους κ. **Ε. Θεοτόκογλου**, καθηγητή της Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. και κ. **Α. Κυρίτση**, αναπληρωτή καθηγητή της Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. , για την εγκάρδια ενθάρρυνση, τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις τους που προσέφεραν σε όλα τα στάδια αυτής της διατριβής.
- Τον καθηγητή κ. **Ι. Ράπτη** και αναπληρωτή καθηγητή κ. **Α. Κόντο** για τη βοήθεια τους και τις βοηθητικές υποδείξεις τους στη διεξαγωγή πειραμάτων φασματοσκοπίας Raman.
- Τον διδάκτορα του Τομέα Μηχανικής **Γιώργο Γεωργούση**, για την ουσιαστική βοήθεια του στην πραγματοποίηση των πειραμάτων, στον χειρισμό του εργαστηριακού εξοπλισμού, στις καθοδηγητικές συζητήσεις και πολύτιμες υποδείξεις του, καθώς και για την καλοσύνη που τον διακατέχει να μου παρέχει αμέριστη βοήθεια.
- Τον διδάκτορα του Τομέα Φυσικής **Παναγιώτη Κλώνο**, για τη βοήθεια του στην πραγματοποίηση των πειραμάτων μέτρησης ηλεκτρικής αγωγιμότητας των υλικών (DRS/BDS).

## **Στόχος Διατριβής**

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη πολυμερικών νανοσυνθέτων υλικών με νανοεγκλείσματα που έχουν ως βάση το γραφένιο και η μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων τους. Η μελέτη επεκτάθηκε στην ανάπτυξη υβριδικών νανοσύνθετων υλικών με δύο διαφορετικές πολυμερικές μήτρες. Στο πλαίσιο της διατριβής έγινε εκτεταμένη μελέτη της θερμικής, θερμομηχανικής, ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των νανοσύνθετων υλικών, ενώ εφαρμόστηκαν πειραματικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία Raman και πειράματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS/BDS), προκειμένου να εξαχθούν στοιχεία για φαινόμενα συνέργειας μεταξύ των νανοεγκλεισμάτων, που συντείνουν στην βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των παραγόμενων πολυμερικών νανοσυνθέτων υλικών. Επίσης, έγινε συγκριτική μελέτη της επίδρασης του τύπου της πολυμερικής μήτρας στις ιδιότητες των υβριδικών νανοσυνθέτων, με στόχο την ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών για στοχευμένες εφαρμογές. Επιπλέον, μελετήθηκε πειραματικά και προσομοιώθηκε με την χρήση κατάλληλου μοριακού ιξωδοελαστικού μοντέλου, η συμπεριφορά των νανοσυνθέτων σε ερπυσμό/επανάταξη. Τέλος, παρουσιάστηκαν προσομοιώσεις και προσεγγίσεις του μέτρου ελαστικότητας των υλικών με χρήση καινοτόμων αναλυτικών μοντέλων, καθώς και προσομοιώσεων πεπερασμένων στοιχείων, με στόχο την ανάδειξη σημαντικών εργαλείων για την πρόβλεψη των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών.

## **Purpose Statement**

The purpose of this PhD thesis is the development of polymer nanocomposites with nanofillers based on graphene and the study of their structure-properties relation. The study extended to the development of hybrid nanocomposites with two different polymeric matrices. An extensive study of the thermal, thermomechanical, and viscoelastic behavior of nanocomposites was performed, while experimental techniques such as Raman spectroscopy and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS/BDS) experiments were utilized in order to investigate possible synergistic effects between the different nanofillers, that contribute to the optimization of the properties of the produced nanocomposites. Also, a comparative study of the effect of the polymeric matrix type on the properties of hybrid nanocomposites has been made, in order to develop nanocomposites for targeted applications. The behavior of the nanocomposites in creep/recovery was studied experimentally and simulated, using an appropriate molecular viscoelastic model. Finally, simulations and approximations of the materials' Young modulus were presented, using innovative analytical models, as well as finite element methods, in order to highlight important tools for predicting the mechanical properties of materials.

## **Περίληψη**

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή σχεδιάστηκαν, δημιουργήθηκαν και μελετήθηκαν έξι σειρές νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών με διαφορετικές πολυμερικές μήτρες. Η πρώτη και δεύτερη σειρά αποτελείται από νανοσύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE), δύο τύπων (zLLDPE με Ziegler Natta και mLLDPE με μεταλλοκένιο ως καταλύτες), ενισχυμένες με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT<sub>s</sub>) ως νανοεγκλείσματα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα προστέθηκαν στην πολυμερική μήτρα στο zLLDPE σε περιεκτικότητες 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 % και στο mLLDPE σε περιεκτικότητες 2, 4, 6, 8, 10 % κατά βάρος αντίστοιχα. Η τρίτη σειρά πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών αποτελείται από πολυμερική μήτρα mLLDPE, καθώς και πολυγαλακτικό οξύ (PLA) με νανοεγκλείσματα οξειδίου του γραφενίου (GO) σε περιεκτικότητα 1% κατά βάρος. Η τέταρτη σειρά αποτελείται από υλικά πολυμερικής μήτρας mLLDPE με νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNT<sub>s</sub>), νανοϊνες άνθρακα (CNF<sub>s</sub>) και οξείδιο του γραφενίου (GO) σε περιεκτικότητα 1.31% κατά βάρος αντίστοιχα. Τέλος, η πέμπτη και έκτη σειρά υλικών αποτελείται από υβριδικά υλικά πολυμερικής μήτρας mLLDPE και PLA με μείξη νανοεγκλεισμάτων οξειδίου του γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα και οξειδίου του γραφενίου και νανοϊνών άνθρακα με αναλογία 1:1 σε περιεκτικότητες 1.31, 3.84, 6.25% και 3.84, 6.25, 8% κατά βάρος αντίστοιχα.

Αρχικά, με χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) παρατηρήθηκε η μορφολογία, η μικροδομή και η διασπορά των νανοσύνθετων υλικών. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φασματοσκοπίας Raman με στόχο την διερεύνηση της ποιότητας των υλικών, καθώς και τον προσδιορισμό αλληλεπιδράσεων μεταξύ μήτρας-νανοεγκλεισμάτων και νανοεγκλεισμάτων μεταξύ τους. Έπειτα, υλοποιήθηκαν πειράματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS/BDS) με στόχο την μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και την εκτίμηση του ορίου διαφυγής. Κατόπιν, μέσω των πειραμάτων Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) μελετήθηκαν σημαντικές θερμικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά των νανοσύνθετων υλικών, όπως ο βαθμός κρυσταλλικότητας, η θερμοκρασία τήξης, κρυστάλλωσης και υαλώδους μετάβασης. Στη συνέχεια, υλοποιήθηκαν πειράματα Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA) για τη διερεύνηση της μηχανικής απόκρισης των νανοσύνθετων υλικών σε ευρεία κλίμακα θερμοκρασιών και συχνοτήτων και εξήχθησαν οι μητρικές καμπύλες, σύμφωνα με την Αρχή Ισοδυναμίας Χρόνου-Θερμοκρασίας (TTS), με στόχο την μελέτη της μηχανικής και ρεολογικής απόκρισης των νανοσύνθετων υλικών. Επίσης μελετήθηκε και η μηχανική απόκριση των υλικών σε στατικά πειράματα εφελκυσμού, προσδιορίζοντας σημαντικά μηχανικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών. Ακολούθησε η λεπτομερής μοντελοποίηση και προσέγγιση του πειραματικού μέτρου ελαστικότητας (Young) με χρήση του τροποποιημένου αναλυτικού μοντέλου εγκλεισμάτων, το οποίο είναι ένας συνδυασμός του μοντέλου που παρουσίασαν οι Mori-Tanaka, Benveniste και των μικρομηχανικών μοντέλων των Tsai-Pagano και Cox-Krenchel. Επίσης, τα πειραματικά αποτελέσματα του μέτρου ελαστικότητας προσεγγίστηκαν με χρήση προσομοιώσεων πεπερασμένων στοιχείων (FEA), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ομογενοποίησης. Δημιουργήθηκαν κατάλληλοι αντιπροσωπευτικοί όγκοι (RVE<sub>s</sub>) που λαμβάνουν υπόψιν και τις παραμέτρους συσσωμάτωσης και κυρτότητας των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>. Επιπλέον, δημιουργήθηκαν τοπικοί αντιπροσωπευτικοί όγκοι για να γίνει μια αναπαράσταση της κατανομής τάσης von Mises στα νανοεγκλείσματα. Τέλος, μελετήθηκαν συγκριτικά οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών, όπως ο ερπυσμός και η επανάκτηση σε διαφορετικές τιμές τάσης και περιγράφηκαν θεωρητικά με κατάλληλα τροποποιημένο ιξωδοελαστικό μοντέλο.

Μελετώντας τη μορφολογία των υλικών, παρατηρήθηκε ότι τα νανοεγκλείσματα παρουσιάζουν εν γένει καλή διασπορά και πρόσφυση στις πολυμερικές μήτρες, ενώ σχηματίζουν συσσωματώματα σε μεγάλες περιεκτικότητες. Επίσης, εντοπίστηκαν φασματοσκοπικά αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυμερικής μήτρας-νανοεγκλεισμάτων και των νανοεγκλεισμάτων μεταξύ τους. Παρατηρήθηκε ότι οι MWCNT<sub>s</sub> φέρουν το μεγαλύτερο βαθμό ατελειών στην κρυσταλλική τους δομή, πάνω από τις τιμές των CNF<sub>s</sub> και GO<sub>s</sub>, ενώ η προσθήκη της πολυμερικής μήτρας mLLDPE οδηγεί σε μείωση του βαθμού ατελειών των νανοεγκλεισμάτων. Επιπλέον, στα υβριδικά συστήματα GO/CNT υπάρχουν ενδείξεις ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συγκεκριμένων νανοεγκλεισμάτων και αυτό μπορεί να αποτελεί ένδειξη συνέργειας των νανοεγκλεισμάτων αυτών. Κατόπιν, παρατηρήθηκε για όλες τις σειρές ότι οι CNT<sub>s</sub> παίζουν καθοριστικό ρόλο στην αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των νανοσύνθετων υλικών και από μια περιεκτικότητα και άνω (όριο διαφυγής) σχηματίζουν αγωγίμο δίκτυο στην πολυμερική μήτρα. Σχετικά με τα θερμικά αποτελέσματα, επιβεβαιώθηκε ο ρόλος των νανοεγκλεισμάτων ως φορείς-πυρήνες κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) και το σημείο τήξης ( $T_m$ ) στα περισσότερα υλικά δεν μεταβάλλεται με την αύξηση της περιεκτικότητας, ενώ η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) αυξάνεται. Επίσης, ο βαθμός κρυσταλλικότητας ( $X_c$ ) αυξάνεται για τα νανοσύνθετα υλικά και ιδιαίτερα για τα υβριδικά υλικά. Στις σειρές υλικών με πολυμερική μήτρα PLA εμφανίστηκε το φαινόμενο της ψυχρής κρυστάλλωσης και παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης ( $T_{cc}$ ) στα νανοσύνθετα υλικά. Σχετικά με τα δυναμικά πειράματα, παρατηρήθηκε μηχανική ενίσχυση όλων των νανοσύνθετων και υβριδικών υλικών με μεγαλύτερη να είναι αυτή των συστημάτων με εγκλείσματα GO/CNF σε σχέση με τα συστήματα με εγκλείσματα GO/CNT. Επίσης, στις χαμηλές συχνότητες προέκυψαν ενδείξεις που ισχυροποιούν τον ισχυρισμό για σχηματισμό πυκνού δικτύου από τα νανοεγκλείσματα και την απόκριση των υλικών ως ελαστικά στερεά. Επιπλέον, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του μέτρου ελαστικότητας, της τάσης διαρροής, της εφελκυστικής αντοχής και της αντίστασης σε ερπυσμό με την αύξηση της περιεκτικότητας, για όλες τις σειρές των υλικών. Το μέτρο ελαστικότητας προσεγγίστηκε αποτελεσματικά με χρήση τροποποιημένου αναλυτικού μοντέλου και με τη μέθοδο ομογενοποίησης (μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων). Τέλος, η απόκριση των υλικών σε ερπυσμό - επανάταξη μοντελοποιήθηκε με χρήση τροποποιημένου ιξωδοελαστικού μοντέλου με σημαντικά μικρότερο αριθμό παραμέτρων σε σχέση με εγκαθιδρυμένα μοντέλα στη διεθνή βιβλιογραφία. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από όλες τις πειραματικές διαδικασίες, καθίσταται καθοριστικός, ο τύπος και η πολυπλοκότητα της πολυμερικής μήτρας, η διασπορά των εγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα, αλλά και η γεωμετρία τους στις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών.

## **Abstract**

In this PhD thesis, six series of polymeric nanocomposites with different polymeric matrices were designed and studied. The first and second series consist of two types of polymeric matrix LLDPE (zLLDPE with Ziegler Natta and mLLDPE with metallocene catalysts), with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT<sub>s</sub>) as nanofillers. Carbon nanotubes were added to the polymeric matrix in zLLDPE at contents of 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20% and in mLLDPE at contents of 2, 4, 6, 8, 10% per weight respectively. The third series of polymeric nanocomposites consists of a mLLDPE and polylactid acid (PLA) matrix and graphene oxide (GO) nanoclays at content 1% per weight. The fourth series consists of mLLDPE polymeric matrix with carbon nanotubes (MWCNT<sub>s</sub>), carbon nanofibers (CNF<sub>s</sub>) and graphene oxide (GO) at 1.31% per weight respectively. Finally, the fifth and sixth series are hybrid materials that consist of mLLDPE and PLA as polymer matrices, with a mixture of graphene oxide-carbon nanotubes and graphene oxide-carbon nanofibers with a ratio of 1:1 in contents of 1.31, 3.84, 6.25 and 3.84, 6.25, 8% by weight respectively.

Initially, the morphology, microstructure and dispersion of the nanocomposites were observed using Scanning Electron Microscopy (SEM). Raman spectroscopy experiments were then performed to investigate the quality of the materials, as well as to determine the interactions between matrix-nanofillers and nanofiller-nanofiller. Dielectric Relaxation Spectroscopy and Broadband Dielectric Spectroscopy (DRS/BDS) experiments were then performed to measure the electrical conductivity and estimate the percolation threshold. Then, through the Differential Scanning Calorimetry (DSC) experiments, important thermal properties and characteristics of the nanocomposites were studied, such as the degree of crystallinity, melting temperature, crystallization and glass transition. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) experiments were then performed to investigate the dynamical mechanical response of nanocomposites, in a wide area of temperatures and frequencies and the master curves were extracted, according to the Time-Temperature Superposition principle (TTS), in order to investigate the rheological response of nanocomposites. In addition, the mechanical response of the materials to static tensile experiments was also studied, identifying important mechanical properties of the nanocomposites. This was followed by the detailed modeling and approximation of the experimental Young modulus, by using the modified analytical inclusion model, which is a combination of the model, presented by Mori-Tanaka, Benveniste and the micromechanical models of Tsai-Pagano and Cox-Krenchel. Also, the experimental results of the Young modulus were approximated, by using Finite Element Methods and homogenization techniques. Suitable representative volumes (RVE<sub>s</sub>) were generated that also include the agglomeration and curvature parameters of the CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>. In addition, local representative volumes were created to make a representation of the von Mises stress distribution at the surface of the nanofillers. Finally, the viscoelastic properties of the nanocomposites, such as creep and recovery under different stress values, were comparatively studied, by using an appropriately modified viscoelastic model, which was used to approximate the experimental results.

Studying the morphology of the materials, it was observed that the nanofillers generally have good dispersion and adhesion to the polymeric matrices, while forming agglomerates at high contents. Interactions of polymeric matrix-nanofillers and nanofiller-nanofiller were also detected, by using spectroscopic techniques. It has been observed that MWCNT<sub>s</sub> have the highest degree of defects in their crystal structure, higher than the CNF<sub>s</sub> and GO<sub>s</sub>, while the addition of the mLLDPE polymeric matrix leads to a reduction of the defect density. In addition, GO/CNT hybrid systems exhibit strong interactions between GO-CNT nanofillers and this may be an indication of synergy be-



tween them. Also, it was observed for all the materials, that CNTs play a crucial role in increasing the electrical conductivity of nanocomposites and above a specific fillers' content (percolation threshold), they form a conductive percolated network in the polymeric matrix. Regarding the thermal results, the role of nanofillers as nucleating agents was confirmed. The glass transition temperature ( $T_g$ ) and melting point ( $T_m$ ) in most materials do not change, by increasing fillers' content, while the crystallization temperature ( $T_c$ ) increases. Also, the degree of crystallinity ( $X_c$ ) increases for nanocomposites and especially for hybrid materials. In the PLA series, the phenomenon of cold crystallization was observed and an increase of the cold crystallization temperature ( $T_{cc}$ ) was detected for the nanocomposites. Regarding the dynamic experiments, mechanical reinforcement of all nanocomposites and hybrid materials was observed, with the GO/CNF hybrids having the higher values compared to GO/CNT. At low frequencies, there was strong evidence of dense network formation from the nanofillers and the rheological response of materials as solid-like materials. In addition, there was a significant increase in the Young Modulus, yield stress, tensile strength and creep resistance with increasing content, for all the materials. The Young's modulus was effectively approximated using a modified analytical model and the homogenization method (Finite Element Analysis). Finally, the response of materials to creep-recovery was modeled, using a modified viscoelastic model with a significantly smaller number of parameters than established models in the international literature. From the results obtained from all experimental methods, we come to the conclusion that the type and complexity of the polymeric matrix, the dispersion of the inclusions in the polymeric matrix and also their geometry are crucial parameters for the properties of the nanocomposites.

### Keywords

*Polymer nanocomposites, LLDPE, PLA, carbon nanotubes, carbon fibers, graphene oxide, mechanical reinforcement, SEM, DRS, Raman, DSC, DMA, tensile, creep, recovery, finite element methods, analytical model, hybrid, electrical conductivity, crystallization, thermal properties, creep, recovery, homogenization.*

## Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	4
Ευχαριστίες.....	4
Στόχος Διατριβής.....	5
Purpose Statement.....	5
Περίληψη.....	6
Abstract.....	8
Keywords.....	8
Περιεχόμενα .....	10
Λίστα Εικόνων .....	14
Λίστα Γραφημάτων.....	15
Λίστα Πινάκων.....	17

### Κεφάλαιο 1

Πολυμερή και Νανοσύνθετα Υλικά.....	19
1.1 Εισαγωγή.....	19
1.2 Πολυμερική Μήτρα .....	21
1.2.1 Θερμοπλαστικές Μήτρες .....	21
1.2.2 Πολυαιθυλένιο (PE) .....	22
1.2.2.1 LLDPE .....	23
1.2.2.2 zLLDPE και mLLDPE .....	24
1.2.3 Πολυγαλακτικό Οξύ (PLA) .....	25
1.3 Νανοεγκλείσματα .....	26
1.3.1 MWCNT <sub>s</sub> .....	27
1.3.2 CNF <sub>s</sub> .....	28
1.3.3 GO <sub>s</sub> .....	28
1.3.4 Μείξη Νανοεγκλεισμάτων .....	29

### Κεφάλαιο 2

Πειραματικές Τεχνικές.....	32
2.1 Εισαγωγή.....	32
2.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....	32
2.2.1 Εισαγωγή.....	32
2.2.2 Λειτουργία.....	32
2.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία για πολυμερή.....	33
2.2.4 Πειραματική Διάταξη.....	34
2.3 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy) .....	35
2.3.1 Εισαγωγή.....	35
2.3.2 Λειτουργία.....	35
2.3.3 Πειραματική Διάταξη .....	36
2.4 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS/BDS).....	38

2.4.1 Εισαγωγή .....	38
2.4.2 Λειτουργία και Πειραματική Διάταξη.....	38
2.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	39
2.5.1 Εισαγωγή.....	39
2.5.2 Πειραματική Μέθοδος – Διάταξη.....	39
2.5.3 Μετρούμενα Μεγέθη.....	40
2.6 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA).....	43
2.6.1 Εισαγωγή.....	43
2.6.2 Πειραματική Διάταξη.....	45
2.6.3 Μετρούμενα Μεγέθη .....	46
2.6.4 Αρχή Ισοδυναμίας Χρόνου-Θερμοκρασίας (TTS).....	47
2.6.4.1 Δυναμική Ευθραυστότητα (Fragility).....	48
2.6.4.2 Ρεολογικές Ιδιότητες.....	49
2.7 Πειράματα Εφελκυσμού.....	51
2.7.1 Εισαγωγή.....	51
2.7.2 Πειραματική Διάταξη.....	51
2.7.3 Μετρούμενα Μεγέθη .....	51
2.8 Πειράματα Ερπυσμού.....	53
2.8.1 Εισαγωγή.....	53
2.8.2 Πειραματική Διάταξη .....	53

### Κεφάλαιο 3

Πολυμερικά Νανოსύνθετα που μελετήθηκαν.....	54
3.1 Εισαγωγή .....	54
3.2 zLLDPE/CNT .....	54
3.3 mLLDPE/CNT .....	55
3.4 mLLDPE/GO και PLA/GO.....	56
3.5 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά .....	57
3.6 PLA υβριδικά .....	58

### Κεφάλαιο 4

Πειραματικές Μετρήσεις.....	59
4.1 Εισαγωγή .....	59
4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	59
4.2.1 Εισαγωγή.....	59
4.2.2 zLLDPE/CNT.....	59
4.2.3 mLLDPE/CNT .....	60
4.2.4 mLLDPE/GO και PLA/GO .....	62
4.2.5 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά.....	63
4.2.6 PLA υβριδικά .....	68
4.2.7 Συμπεράσματα.....	70
4.3 Φασματοσκοπία Raman.....	71
4.3.1 Εισαγωγή .....	71
4.3.2 mLLDPE/CNT .....	71

4.3.3 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά .....	73
4.3.4 PLA υβριδικά .....	76
4.3.5 Συμπεράσματα .....	80
4.4 Πειράματα Μέτρησης Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας (DRS/BDS).....	81
4.4.1 Εισαγωγή .....	81
4.4.2 zLLDPE/CNT .....	81
4.4.3 mLLDPE/CNT .....	82
4.4.4 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά .....	86
4.4.5 PLA υβριδικά .....	88
4.4.6 Συμπεράσματα.....	92
4.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	93
4.5.1 Εισαγωγή.....	93
4.5.2 zLLDPE/CNT .....	93
4.5.3 mLLDPE/CNT .....	95
4.5.4 mLLDPE/GO και PLA/GO .....	99
4.5.5 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά.....	100
4.5.6 PLA υβριδικά .....	103
4.5.7 Συμπεράσματα.....	107
4.6 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA).....	108
4.6.1 Εισαγωγή.....	108
4.6.2 zLLDPE/CNT .....	108
4.6.2.1 Μητρικές Καμπύλες .....	110
4.6.2.2 Δυναμική Ευθραυστότητα (fragility).....	113
4.6.3 mLLDPE/CNT .....	114
4.6.3.1 Μητρικές Καμπύλες .....	116
4.6.3.2 Δυναμική Ευθραυστότητα (fragility).....	119
4.6.4 mLLDPE/GO και PLA/GO .....	121
4.6.4.1 Μητρικές Καμπύλες .....	122
4.6.4.2 Δυναμική Ευθραυστότητα (fragility).....	125
4.6.5 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά.....	126
4.6.5.1 Μητρικές Καμπύλες .....	129
4.6.5.2 Δυναμική Ευθραυστότητα (fragility).....	133
4.6.6 PLA υβριδικά .....	134
4.6.6.1 Μητρικές Καμπύλες .....	136
4.6.6.2 Δυναμική Ευθραυστότητα (fragility).....	139
4.6.7 Συμπεράσματα.....	141
4.7 Πειράματα Εφελκυσμού.....	142
4.7.1 Εισαγωγή.....	142
4.7.2 zLLDPE/CNT .....	142
4.7.3 mLLDPE/CNT .....	144
4.7.4 mLLDPE/GO και PLA/GO .....	146
4.7.5 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά.....	148
4.7.6 PLA υβριδικά .....	151
4.8 Συμπεράσματα.....	153

Κεφάλαιο 5

Μοντελοποίηση.....	154
5.1 Εισαγωγή.....	154
5.2 Αναλυτικό Μοντέλο Εγκλεισμάτων.....	154
5.2.1 Θεωρία.....	154
5.2.2 Αποτελέσματα.....	159
5.3 Προσομοιώσεις Πεπερασμένων Στοιχείων.....	166
5.3.1 Εισαγωγή.....	166
5.3.2 Μέθοδοι Πεπερασμένων Στοιχείων.....	166
5.3.3 Αντιπροσωπευτικοί Όγκοι ( RVE) – Ομογενοποίηση .....	167
5.3.4 Κατανομή Τάσης με χρήση FEA .....	180

Κεφάλαιο 6

Ερπυσμός-Επανάταξη και Μοντελοποίηση.....	188
6.1 Εισαγωγή.....	188
6.2 Πειραματική Διαδικασία .....	189
6.3 Πειραματικά Αποτελέσματα .....	189
6.4 Αναλυτικό Μοντέλο Ερπυσμού .....	192
6.5 Ιξωδοελαστικό Μοντέλο Ερπυσμού-Επανάταξης .....	193

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα.....	204
Στοιχεία Καινοτομίας .....	209
Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	210

Βιβλιογραφία.....	211
-------------------	-----

<i>Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά.....</i>	<i>225</i>
<i>Ανακοινώσεις σε συνέδρια.....</i>	<i>226</i>

## Λίστα Εικόνων

- Εικόνα 1.1 → Άμορφη και Κρυσταλλική Δομή Θερμοπλαστικού Πολυμερούς
- Εικόνα 1.2 → Δομή αλυσίδων α) των τριών βασικών ειδών πολυαιθυλενίου, b) LLDPE , c) ομογενούς mLLDPE
- Εικόνα 1.3 → Είδη νανοσωλήνων άνθρακα SWCNT και MWCNT
- Εικόνα 1.4 → Νανοϊνες άνθρακα και άλλες μορφές στη νανοκλίμακα
- Εικόνα 1.5 → Αναπαράσταση του GO με τρία στρώματα
- Εικόνα 2.1 → Μικροανάλυση διάταξης SEM
- Εικόνα 2.2 → Πειραματική διάταξη SEM
- Εικόνα 2.3 → Μικροσκόπιο NOVA NanoSEM S230
- Εικόνα 2.4 → Μικροσκόπιο Jeol 6300
- Εικόνα 2.5 → Μικροσκόπιο Jeol 7610F
- Εικόνα 2.6 → Τυπική Διάταξη Φασματοσκοπίας Raman
- Εικόνα 2.7 → Πειραματική Διάταξη DRS Novocontrol και κυψελίδα τοποθέτησης δοκιμίου
- Εικόνα 2.8 → Συσκευές DSC α) Power Compensation b) Heat Flux
- Εικόνα 2.9 → Συσκευή DSC Setaram 141 (power compensation)
- Εικόνα 2.10 → Τυπικό γράφημα DSC (ροή θερμότητας – θερμοκρασίας) για ημικρυσταλλικό υλικό
- Εικόνα 2.11 → Μέθοδος υπολογισμού  $\Delta C_p$  και  $T_g$
- Εικόνα 2.12 → DMA γράφημα για δύο τυχαία θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή
- Εικόνα 2.13 → Κύρια σημεία πειραματικής διάταξης DMA
- Εικόνα 2.14 → DMA Q800 της TA Instruments
- Εικόνα 2.15 → Ντιούαρ διοχέτευσης υγρού αζώτου για ψύξη του υλικού σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Εικόνα 2.16 → Γράφημα DMA μέτρου αποθήκευσης  $E'$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T
- Εικόνα 2.17 → Ενδεικτική μητρική καμπύλη
- Εικόνα 2.18 → Πειραματική διάταξη Instron 1121 και Fiedler Optoelektronik K-100
- Εικόνα 2.19 → Αρπάγες μηχανής Instron 1121
- Εικόνα 2.20 → Εστίαση στο δοκίμιο
- Εικόνα 2.21 → Λειτουργία Μηκυνσιόμετρου
- Εικόνα 2.22 → Τεχνικά Χαρακτηριστικά Μηκυνσιόμετρου Fielder Optoelektronik K-100
- Εικόνα 2.23 → Τυπική Καμπύλη Ερπυσμού
- Εικόνα 4.1 → Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των α) zLLDPE/06CNT, b) zLLDPE/08CNT, c) zLLDPE/15CNT, d) zLLDPE/20CNT
- Εικόνα 4.2 → Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των α) mLLDPE/02CNT, b) mLLDPE/04CNT, c) mLLDPE/06CNT, d) mLLDPE/08CNT
- Εικόνα 4.3 → Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των υλικών (εστίαση στη μορφολογία του GO)
- Εικόνα 4.4 → Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης του PLA/GO/1%
- Εικόνα 4.5 → Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των mLLDPE/GO/CNF/1.31%
- Εικόνα 4.6 → Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των mLLDPE/GO/CNF/3.84%
- Εικόνα 4.7 → Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των mLLDPE/GO/CNF/6.25%
- Εικόνα 4.8 → Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των mLLDPE/GO/CNT/1.31%
- Εικόνα 4.9 → Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των mLLDPE/GO/CNT/3.84%
- Εικόνα 4.10 → Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των mLLDPE/GO/CNT/6.25%
- Εικόνα 4.11 → Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των mLLDPE/CNF/1.31% (A,B), mLLDPE/CNT/1.31% (C,D), mLLDPE/GO/1.31% (E,F)
- Εικόνα 4.12 → Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των PLA/GO/CNF/3.84% (a,b), PLA/GO/CNF/6.25% (c,d), PLA/GO/CNF/8% (e,f)
- Εικόνα 4.13 → Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των PLA/GO/CNT/3.84% (a,b), PLA/GO/CNT/6.25% (c,d), PLA/GO/CNT/8% (e,f)
- Εικόνα 4.14 → Δίκτυα από CNT<sub>s</sub> με α) σχηματισμό επικαλυπτόμενης επαφής, b) σχηματισμό επαφής στο ίδιο επίπεδο
- Εικόνα 5.1 → Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου εγκλεισμάτων με συσσωματώματα από CNT<sub>s</sub> με τυχαία διασπορά στην πολυμερική μήτρα. β) Προσανατολισμός του ενεργού CNT σε σύστημα αναφοράς  $x_1x_2x_3$  και στραμμένο σύστημα  $x_1''',x_2''',x_3'''$ .
- Εικόνα 5.2 → Τέσσερις διαφορετικοί, ενδεικτικοί RVE<sub>s</sub> που δημιουργήθηκαν για τα υβριδικά νανοσύνθετα υλικά

- Εικόνα 5.3 → Τέσσερις διαφορετικοί RVEs που δημιουργήθηκαν για όλες τις περιεκτικότητες για τις σειρές zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT
- Εικόνα 5.4 → Τέσσερις διαφορετικοί RVEs που δημιουργήθηκαν για όλες τις περιεκτικότητες για τη σειρά των υβριδικών υλικών mLLDPE
- Εικόνα 5.5 → Τέσσερις διαφορετικοί RVEs που δημιουργήθηκαν για όλες τις περιεκτικότητες για τη σειρά των υβριδικών υλικών PLA
- Εικόνα 5.6 → Τοπικός RVE συστήματος mLLDPE/GO/CNF.
- Εικόνα 5.7 → Τοπικός RVE συστήματος mLLDPE/GO/CNT.
- Εικόνα 5.8 → Αποτελέσματα FEA για το σύστημα mLLDPE/GO/CNF.
- Εικόνα 5.9 → Αποτελέσματα FEA για το σύστημα mLLDPE/GO/CNT.
- Εικόνα 5.10 → Τοπικός RVE συστήματος PLA/GO/CNF.
- Εικόνα 5.11 → Τοπικός RVE συστήματος PLA/GO/CNT.
- Εικόνα 5.12 → Αποτελέσματα FEA για το σύστημα PLA/GO/CNF.
- Εικόνα 5.13 → Αποτελέσματα FEA για το σύστημα PLA/GO/CNT.
- Εικόνα 6.1 → Σχηματική απεικόνιση του μετασχηματισμού ενός πολυμερικού δικτύου κατά την επιβολή καταπόνησης. α) δίκτυο πολυμερών, β) δίκτυο νανοσύνθετων πολυμερών

## Λίστα Γραφημάτων

1. (α) Φάσματα Raman για mLLDPE και CNTs, (β) Φάσματα Raman για mLLDPE/CNTs, (γ) Προσαρμογή της G ζώνης για τα mLLDPE/CNT
2. Φάσματα πολυμερικής μήτρας mLLDPE, νανοεγκλεισμάτων και νανοσύνθετων υλικών (monofillers)
3. Φάσματα υβριδικών mLLDPE/GO/CNF και mLLDPE/GO/CNT
4. Φάσματα καθαρών νανοεγκλεισμάτων
5. Φάσματα υβριδικών PLA/GO/CNF
6. Φάσματα υβριδικών PLA/GO/CNT
7. Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει συχνότητας για τα zLLDPE/CNT
8. Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας wt% σε CNTs
9. Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει συχνότητας για τα mLLDPE/CNT
10. Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας wt% σε CNTs
11. Προσαρμογή αναλυτικού μοντέλου Takeda στα πειραματικά δεδομένα για τα mLLDPE/CNT
12. Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει συχνότητας για τα μη-υβριδικά και υβριδικά mLLDPE
13. Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας (wt %) για τα μη-υβριδικά και υβριδικά mLLDPE για συχνότητα  $f=0.1$  Hz
14. Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει συχνότητας για τα PLA υβριδικά υλικά
15. Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει συχνότητας για τα υβριδικά mLLDPE και PLA, καθώς και για τα mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος (monofillers)
16. Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας για τα mLLDPE, PLA υβριδικά υλικά και mLLDPE υλικά με ίδιο τύπο εγκλείσματος (monofillers)
17. Προσαρμογή μοντέλου θεωρίας διαφυγής στα πειραματικά δεδομένα
18. DSC θερμογράφημα στην περιοχή τήξης για το σύστημα zLLDPE/CNT
19. DSC γράφημα θερμοχωρητικότητας για το σύστημα zLLDPE/CNT (shifted curves)
20. DSC θερμογράφημα για την περιοχή τήξης για το σύστημα mLLDPE/CNT
21. DSC γράφημα θερμοχωρητικότητας για το σύστημα mLLDPE/CNT (shifted curves)
22. DSC γράφημα κρυστάλλωσης για το σύστημα mLLDPE/CNT (shifted curves)
23. DSC θερμογράφημα για το σύστημα α) mLLDPE/GO, β) PLA/GO
24. DSC θερμογράφημα κρυστάλλωσης για το σύστημα α) mLLDPE/GO, β) PLA/GO
25. DSC θερμογράφημα στην περιοχή τήξης για το σύστημα α) υβριδικά GO/CNF, β) υβριδικά GO/CNT, γ) μη-υβριδικά (monofillers)
26. DSC θερμογράφημα κρυστάλλωσης για το σύστημα α) υβριδικά GO/CNF, β) υβριδικά GO/CNT, γ) μη-υβριδικά (monofillers)
27. DSC θερμογράφημα θέρμανσης για το σύστημα υβριδικών PLA α) GO/CNF, β) GO/CNT
28. DSC θερμογράφημα κρυστάλλωσης για το σύστημα υβριδικών PLA α) GO/CNF, β) GO/CNT
29. Μέτρο αποθήκευσης συναρτήσει θερμοκρασίας σε 3Hz για το σύστημα zLLDPE/CNT

30. Μέτρο απωλειών συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 3Hz για το σύστημα zLLDPE/CNT
31. Εφαπτομένη απωλειών συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 3Hz για το σύστημα zLLDPE/CNT
32. Μητρική καμπύλη μέτρου αποθήκευσης για το σύστημα zLLDPE/CNT
33. Μητρική καμπύλη μέτρου απωλειών για το σύστημα zLLDPE/CNT
34. Σχετικές θέσεις δυναμικών μέτρων  $E'$  και  $E''$  για zLLDPE/CNT
35. Συντελεστές Μετατόπισης για το σύστημα zLLDPE/CNT
36. Διάγραμμα Angell για το σύστημα zLLDPE/CNT
37. Μέτρο αποθήκευσης συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 1Hz για το σύστημα mLLDPE/CNT
38. Μέτρο απωλειών συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 1Hz για το σύστημα mLLDPE/CNT
39. Εφαπτομένη απωλειών συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 1Hz για το σύστημα mLLDPE/CNT
40. Μητρική καμπύλη μέτρου αποθήκευσης για το σύστημα mLLDPE/CNT
41. Μητρική καμπύλη μέτρου απωλειών για το σύστημα mLLDPE/CNT
42. Σχετικές θέσεις δυναμικών μέτρων  $E'$  και  $E''$  για mLLDPE/CNT
43. Συντελεστές Μετατόπισης για το σύστημα mLLDPE/CNT
44. Διάγραμμα Angell για το σύστημα mLLDPE/CNT
45. Μέτρο αποθήκευσης συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 1Hz για τα συστήματα α) PLA/GO, β) mLLDPE/GO
46. Μέτρο απωλειών συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 1Hz για τα συστήματα α) PLA/GO, β) mLLDPE/GO
47. Εφαπτομένη απωλειών συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 1Hz για τα συστήματα α) PLA/GO, β) mLLDPE/GO
48. Μητρική καμπύλη μέτρου αποθήκευσης για τα συστήματα α) PLA/GO, β) mLLDPE/GO
49. Μητρική καμπύλη μέτρου απωλειών για τα συστήματα α) PLA/GO, β) mLLDPE/GO
50. Σχετικές θέσεις δυναμικών μέτρων  $E'$ ,  $E''$  για τα συστήματα α) PLA/GO, β) mLLDPE/GO
51. Συντελεστές μετατόπισης για τα συστήματα α) PLA/GO, β) mLLDPE/GO
52. Διάγραμμα Angell για τα συστήματα α) PLA/GO, β) mLLDPE/GO
53. Μέτρο αποθήκευσης για τα συστήματα α) mLLDPE/GO/CNF, β) mLLDPE/GO/CNF, γ) mLLDPE monofillers σε 1Hz
54. Μέτρο απωλειών για τα συστήματα α) mLLDPE/GO/CNF, β) mLLDPE/GO/CNF, γ) mLLDPE monofillers σε 1Hz
55. Εφαπτομένη απωλειών για τα συστήματα α) mLLDPE/GO/CNF, β) mLLDPE/GO/CNF, γ) mLLDPE monofillers σε 1Hz
56. Μητρικές καμπύλες α) μέτρο αποθήκευσης, β) μέτρο απωλειών για το σύστημα mLLDPE/GO/CNF
57. Μητρικές καμπύλες α) μέτρο αποθήκευσης, β) μέτρο απωλειών για το σύστημα mLLDPE/GO/CNT
58. Μητρικές καμπύλες α) μέτρο αποθήκευσης, β) μέτρο απωλειών για το σύστημα mLLDPE monofillers
59. Σχετικές θέσεις δυναμικών μέτρων  $E'$  και  $E''$  για mLLDPE hybrids και monofillers
60. Συντελεστές μετατόπισης για το σύστημα α) mLLDPE/GO/CNF, β) mLLDPE/GO/CNF, γ) mLLDPE monofillers
61. Διάγραμμα Angell για τη σειρά mLLDPE hybrids και monofillers
62. Μέτρο αποθήκευσης συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 1Hz για το σύστημα PLA hybrids α) GO/CNF<sub>s</sub>, β) GO/CNT<sub>s</sub>
63. Μέτρο απωλειών συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 1Hz για το σύστημα PLA hybrids α) GO/CNF<sub>s</sub>, β) GO/CNT<sub>s</sub>
64. Εφαπτομένη απωλειών συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 1Hz για το σύστημα PLA hybrids α) GO/CNF<sub>s</sub>, β) GO/CNT<sub>s</sub>
65. Μητρική καμπύλη μέτρου αποθήκευσης για τα συστήματα α) PLA/GO/CNF, β) PLA/GO/CNT
66. Μητρική καμπύλη μέτρου απωλειών για τα συστήματα α) PLA/GO/CNF, β) PLA/GO/CNT
67. Σχετικές θέσεις δυναμικών μέτρων  $E'$  και  $E''$  για τα PLA υβριδικά υλικά
68. Συντελεστές μετατόπισης για τα συστήματα α) PLA/GO/CNF, β) PLA/GO/CNT
69. Διάγραμμα Angell για το σύστημα PLA hybrids
70. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα zLLDPE/CNT
71. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα zLLDPE/CNT (εστίαση στην ελαστική περιοχή)
72. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα mLLDPE/CNT
73. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα mLLDPE/CNT (εστίαση στην ελαστική περιοχή)
74. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα mLLDPE/GO α) μέχρι τη θραύση, β) εστίαση στην ελαστική περιοχή
75. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα PLA/GO α) μέχρι τη θραύση, β) εστίαση στην ελαστική περιοχή
76. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα mLLDPE/GO/CNF α) μέχρι τη θραύση, β) εστίαση στην ελαστική περιοχή
77. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα mLLDPE/GO/CNT α) μέχρι τη θραύση, β) εστίαση στην ελαστική περιοχή
78. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος α) μέχρι τη θραύση, β) εστίαση στην ελαστική περιοχή



79. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα PLA/GO/CNF α) μέχρι τη θραύση , β) εστίαση στην ελαστική περιοχή
80. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα PLA/GO/CNT α) μέχρι τη θραύση , β) εστίαση στην ελαστική περιοχή
81. Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα zLLDPE/CNT. Στην λεζάντα αναγράφονται διαφορετικοί συνδυασμοί των παραμέτρων που δίνουν επιθυμητά αποτελέσματα. Καλύτερη προσέγγιση για  $t_i=5$ ,  $\xi=0.5$ ,  $\lambda=0.2$
82. Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα mLLDPE/CNT<sub>s</sub>. Στην λεζάντα αναγράφονται διαφορετικοί συνδυασμοί των παραμέτρων που δίνουν επιθυμητά αποτελέσματα. Καλύτερη προσέγγιση για  $t_i=5$ ,  $\xi=0.61$ ,  $\lambda=0.2$
83. α) Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα zLLDPE/CNT ,β) παράμετροι μοντέλου
84. α) Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα mLLDPE/CNT<sub>s</sub>, β) παράμετροι μοντέλου
85. α) Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα mLLDPE/GO/CNF ,β) παράμετροι μοντέλου
86. α) Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα mLLDPE/GO/CNT ,β) παράμετροι μοντέλου
87. α) Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα PLA/GO/CNF ,β) παράμετροι μοντέλου
88. α) Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα PLA/GO/CNT ,β) παράμετροι μοντέλου
89. Προσέγγιση πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω FEA για το σύστημα zLLDPE/CNT
90. Διάγραμμα αποκλίσεων FEA για το σύστημα zLLDPE/CNT
91. Προσέγγιση πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω FEA για το σύστημα mLLDPE/CNT
92. Διάγραμμα αποκλίσεων FEA για το σύστημα mLLDPE/CNT
93. Προσέγγιση πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω FEA για το σύστημα mLLDPE/GO/CNF
94. Διάγραμμα αποκλίσεων FEA για το σύστημα mLLDPE/GO/CNF
95. Προσέγγιση πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω FEA για το σύστημα mLLDPE/GO/CNT
96. Διάγραμμα αποκλίσεων FEA για το σύστημα mLLDPE/GO/CNT
97. Προσέγγιση πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω FEA για το σύστημα PLA/GO/CNF
98. Διάγραμμα αποκλίσεων FEA για το σύστημα PLA/GO/CNF
99. Προσέγγιση πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω FEA για το σύστημα PLA/GO/CNT
100. Διάγραμμα αποκλίσεων FEA για το σύστημα PLA/GO/CNT
101. Ισόχρονες καμπύλες ερπυσμού για  $t=2$  min και  $t=10$  min για την πολυμερική μήτρα και τα νανοσύνθετα υλικά , α) mLLDPE/monofillers, β) mLLDPE/GO/CNF υβριδικά , γ) mLLDPE/GO/CNT υβριδικά νανοσύνθετα υλικά.
102. Καμπύλες παραμόρφωσης ερπυσμού και επανάταξης σε τάση 1 MPa για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν.
103. Αναλυτικό μοντέλο ερπυσμού για όλα τα υλικά.
104. Ιξωδοελαστικό Μοντέλο και καμπύλες παραμόρφωσης ερπυσμού και επανάταξης σε τάση 1 MPa για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν
105. Καμπύλες παραμόρφωσης ερπυσμού και επανάταξης σε διάφορες τάσεις για τα PLA υλικά που μελετήθηκαν.
106. Ιξωδοελαστικό μοντέλο ερπυσμού-επανάταξης για τα PLA νανοσύνθετα υλικά.

## Λίστα Πινάκων

- Πίνακας 3.1 → Ονοματολογία και περιεκτικότητες για τα zLLDPE/CNT
- Πίνακας 3.2 → Ονοματολογία και περιεκτικότητες για τα mLLDPE/CNT
- Πίνακας 3.3 → Ονοματολογία και περιεκτικότητες για τα mLLDPE/GO και PLA/GO
- Πίνακας 3.4 → Ονοματολογία και περιεκτικότητες για τα mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά
- Πίνακας 3.5 → Ονοματολογία και περιεκτικότητες για τα PLA υβριδικά υλικά
- Πίνακας 4.1 → Αποτελέσματα προσαρμογής φασμάτων της πολυμερικής μήτρας mLLDPE, νανοεγκλεισμάτων και νανοσύνθετων υλικών (monofillers)
- Πίνακας 4.2 → Αποτελέσματα προσαρμογής φασμάτων των υβριδικών mLLDPE/GO/CNF και mLLDPE/GO/CNT
- Πίνακας 4.3 → Αποτελέσματα προσαρμογής φασμάτων των καθαρών γραφιτικών υλικών
- Πίνακας 4.4 → Αποτελέσματα προσαρμογής φασμάτων των υβριδικών υλικών PLA
- Πίνακας 4.5 → Πίνακας καταγραφής ορίου διαφυγής wt% για τα συστήματα που μελετήθηκαν
- Πίνακας 4.6 → Πίνακας αποτελεσμάτων DSC για τα zLLDPE/CNT
- Πίνακας 4.7 → Πίνακας αποτελεσμάτων DSC για τα mLLDPE/CNT
- Πίνακας 4.8 → Πίνακας αποτελεσμάτων DSC για τα mLLDPE/GO και PLA/GO
- Πίνακας 4.9 → Πίνακας αποτελεσμάτων DSC για τα υβριδικά και μη-υβριδικά mLLDPE
- Πίνακας 4.10 → Πίνακας αποτελεσμάτων DSC για τα PLA υβριδικά
- Πίνακας 4.11 → Πίνακας αποτελεσμάτων κρυστάλλωσης DSC για τα PLA υβριδικά

- Πίνακας 4.12 → Μεταβολές κλίσης του  $E'$  και  $E''$  για το σύστημα zLLDPE/CNT
- Πίνακας 4.13 → Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για το σύστημα zLLDPE/CNT ( $T > T_g$ )
- Πίνακας 4.14 → Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για το σύστημα zLLDPE/CNT ( $T < T_g$ )
- Πίνακας 4.15 → Μεταβολές κλίσης του  $E'$  και  $E''$  για το σύστημα mLLDPE/CNT
- Πίνακας 4.16 → Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για το σύστημα mLLDPE/CNT ( $T > T_g$ )
- Πίνακας 4.17 → Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για το σύστημα mLLDPE/CNT ( $T < T_g$ )
- Πίνακας 4.18 → Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για τα συστήματα a) PLA/GO, b) mLLDPE/GO ( $T > T_g$ )
- Πίνακας 4.19 → Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για τα συστήματα a) PLA/GO, b) mLLDPE/GO ( $T < T_g$ )
- Πίνακας 4.20 → Μέτρο αποθήκευσης σε θερμοκρασία  $-70^\circ\text{C}$
- Πίνακας 4.21 → Πίνακας κλίσεων των δυναμικών μέτρων για το σύστημα mLLDPE hybrids και monofillers
- Πίνακας 4.22 → Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για τη σειρά mLLDPE hybrids και monofillers ( $T > T_g$ )
- Πίνακας 4.23 → Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για τη σειρά mLLDPE hybrids και monofillers ( $T < T_g$ )
- Πίνακας 4.24 → Μέτρο αποθήκευσης σε θερμοκρασία  $30^\circ\text{C}$
- Πίνακας 4.25 → Πίνακας κλίσεων των δυναμικών μέτρων για το σύστημα PLA hybrids
- Πίνακας 4.26 → Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για τη σειρά PLA hybrids ( $T > T_g$ )
- Πίνακας 4.27 → Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για τη σειρά PLA hybrids ( $T < T_g$ )
- Πίνακας 4.28 → Αποτελέσματα πειραμάτων εφελκυσμού για τη σειρά zLLDPE/CNT
- Πίνακας 4.29 → Αποτελέσματα πειραμάτων εφελκυσμού για τη σειρά mLLDPE/CNT
- Πίνακας 4.30 → Αποτελέσματα πειραμάτων εφελκυσμού για τη σειρά mLLDPE/GO και PLA/GO
- Πίνακας 4.31 → Αποτελέσματα πειραμάτων εφελκυσμού για τη σειρά mLLDPE monofillers και υβριδικά
- Πίνακας 4.32 → Αποτελέσματα πειραμάτων εφελκυσμού για τη σειρά PLA υβριδικών υλικών
- Πίνακας 5.1 → Ελαστικές Σταθερές πολυμερικής μήτρας (μοντελοποιήθηκε ως ισότροπο υλικό)
- Πίνακας 5.2 → Ελαστικές Σταθερές CNTs (μοντελοποιήθηκαν ως εγκάρσιως ισότροπα υλικά)
- Πίνακας 5.3 → Παράμετροι καλής προσέγγισης μέτρου ελαστικότητας
- Πίνακας 5.4 → Παράμετροι μοντέλου εγκλεισμάτων για σφαιρικά εγκλείσματα (zLLDPE/CNT)
- Πίνακας 5.5 → Παράμετροι μοντέλου εγκλεισμάτων για σφαιρικά εγκλείσματα (mLLDPE/CNT)
- Πίνακας 5.6 → Ελαστικές Σταθερές πολυμερικής μήτρας και GOs (μοντελοποιήθηκαν ως ισότροπα υλικά)
- Πίνακας 5.7 → Ελαστικές Σταθερές CNFs (μοντελοποιήθηκαν ως εγκάρσιως ισότροπα υλικά)
- Πίνακας 5.8 → Παράμετροι μοντέλου εγκλεισμάτων για σφαιρικά εγκλείσματα (mLLDPE hybrids και monofillers)
- Πίνακας 5.9 → Παράμετροι μοντέλου εγκλεισμάτων για σφαιρικά εγκλείσματα (PLA υβριδικά)
- Πίνακας 5.10 → Αποτελέσματα προσομοίωσης FEA για το zLLDPE/CNT
- Πίνακας 5.11 → Αποτελέσματα προσομοίωσης FEA για το mLLDPE/CNT
- Πίνακας 5.12 → Αποτελέσματα προσομοίωσης FEA για τα υβριδικά υλικά mLLDPE
- Πίνακας 5.13 → Αποτελέσματα προσομοίωσης FEA για τα υβριδικά υλικά PLA
- Πίνακας 6.1 → Αποτελέσματα Πειραμάτων Εφελκυσμού για τα mLLDPE νανοσύνθετα υλικά
- Πίνακας 6.2 → Πειραματικά αποτελέσματα ερπυσμού και ιξωδοελαστικού μοντέλου.
- Πίνακας 6.3 → Τάσεις ερπυσμού που μελετήθηκαν.
- Πίνακας 6.4 → Πειραματικά αποτελέσματα ερπυσμού-επανάταξης και ιξωδοελαστικού μοντέλου.

## Κεφάλαιο 1

### Πολυμερή και Νανοσύνθετα Υλικά

#### 1.1 Εισαγωγή

Ένα υλικό αποτελούμενο από δύο ή περισσότερα διαφορετικά υλικά ή φάσεις, μπορεί να χαρακτηριστεί ως σύνθετο υλικό (composite material). Στις μέρες μας, ως σύνθετα υλικά αναγνωρίζονται εκείνα τα υλικά, τα οποία συντίθενται από επιμέρους υλικά με διαφορετικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες μεταξύ τους, ενώ και το τελικό σύνθετο υλικό (προϊόν) έχει σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες από τα συστατικά του. Κάθε ομογενές τμήμα ενός σύνθετου υλικού ονομάζεται φάση του υλικού. Οι συνεχείς φάσεις από τις οποίες αποτελείται ένα σύνθετο υλικό ονομάζονται μήτρες, ενώ οι ασυνεχείς φάσεις ονομάζονται εγκλείσματα. Οι περιοχές μετάβασης μεταξύ των φάσεων αυτών ονομάζονται ενδιάμεσες φάσεις. Τα περισσότερα σύνθετα υλικά έχουν δημιουργηθεί για την βελτιστοποίηση μηχανικών χαρακτηριστικών, όπως η ακαμψία, η δυσθραυστότητα, η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και η θερμοδυναμική και χημική σταθερότητα του υλικού για πολυάριθμες εφαρμογές στην τεχνολογία που εξελίσσεται με ιλιγγιώδεις ρυθμούς. Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας κατέχουν εξέχουσα θέση ανάμεσα στα προηγμένα σύνθετα υλικά και χρησιμοποιούνται σε πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών, λόγω των πολυάριθμων καλών ιδιοτήτων που παρέχουν (κυρίως μηχανικών), της ευκολίας παραγωγής και του κόστους τους. Τα πολυμερικά σύνθετα υλικά αποτελούνται από μήτρα πολυμερούς (συνήθως χρησιμοποιούνται θερμοπλαστικά ή θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή) και το έγκλεισμα ή ενισχυτικό μέσο έχει την μορφή κόκκων, ινών κτλ. [1-3]

Μια ειδική περίπτωση σύνθετων υλικών είναι τα νανοσύνθετα υλικά. Σε αυτά τα υλικά, οι διαστάσεις των εγκλεισμάτων είναι της τάξης του νανόμετρου ( $1 \text{ nm} \rightarrow 10^{-9} \text{ m}$ ). Αυτό το χαρακτηριστικό γνώρισμα των νανοσύνθετων υλικών, προσδίδει ιδιαίτερες ιδιότητες στο υλικό και βελτιώνει ακόμη περισσότερο επιθυμητές ιδιότητες, όπως η μηχανική αντοχή, θερμική, χημική σταθερότητα κτλ. Με τη δημιουργία νανοσκοπικών δομών, είναι εφικτό να μεταβληθεί το σημείο τήξης, ηλεκτρικές, μαγνητικές ιδιότητες ενός υλικού, καθώς και το χρώμα ενός υλικού χωρίς να αλλάξει η χημική του σύσταση. Ο κλάδος της επιστήμης που μελετά αυτά τα υλικά και τις ιδιότητες της ύλης σε τέτοιες χωρικές διαστάσεις ονομάζεται νανοτεχνολογία. Η νανοτεχνολογία εξελίσσεται με ιλιγγιώδεις ρυθμούς στις μέρες μας, καθώς καλείται να καλύψει πολυάριθμες ανάγκες στα πλαίσια της κοινωνίας (διευκόλυνση καθημερινών ενεργειών, ενέργειας και περιβάλλοντος, συστήματα ασφάλειας, βιομηχανία, καταναλωτικά αγαθά κλπ.), της επιστήμης (δημιουργία σύγχρονων και έξυπνων υλικών για διευκόλυνση στην έρευνα σε διαφορετικές συνθήκες), της πληροφορικής και επικοινωνίας (κάρτες μνήμης, νέες οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, κβαντικοί υπολογιστές, νέες διατάξεις ημιαγωγών κλπ.), της υγείας [μέσω νανοδομών μπορεί να δοθεί σε έναν ασθενή κατάλληλη δόση φαρμάκου και επιλεκτικά σε κύτταρα που νοσούν, χωρίς ανεπιθύμητες ενέργειες (drug delivery) [4], φάρμακα σε νανοκάψουλες που θα διοχετεύονται στον οργανισμό όταν οι συνθήκες του οργανισμού το απαιτούν (drug switch), οπτικός διαχωρισμός καρκινικών κυττάρων από άλλα υγιή κύτταρα για στοχευμένη αφαίρεση τους (nanoparticles inks) ] κ.ο.κ. [5-8]

Όταν σχηματίζονται δομές με συγκρίσιμα μεγέθη με το μήκος κύματος De Broglie ή τα οπτικά μήκη κύματος φωτονίων υψηλής ενέργειας, μπορούν να συμβούν νέα φαινόμενα, κβαντικής φύσεως που δεν ερμηνεύονται μέσω της κλασικής φυσικής. Αυτά τα φαινόμενα ονομάζονται φαινόμενα κλίμακος ή φαινόμενα μεγέθους (size effects). Έτσι, όταν το μέγεθος ενός σωματιδίου εί-

να στην νανοκλίμακα, ιδιότητες όπως το σημείο τήξης, ο φθορισμός, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η μαγνητική διαπερατότητα, και η χημική δραστηριότητα μεταβάλλονται ως συνάρτηση του μεγέθους του σωματιδίου. Ιδιαίτερο παράδειγμα για αναφορά, είναι το σημείο τήξης του χρυσού το οποίο μακροσκοπικά παρατηρείται στους 1064°C. Ένα δαχτυλίδι χρυσού διαμέτρου 1mm θα λιώσει επίσης στους 1064°C, ενώ ένα δαχτυλίδι χρυσού διαμέτρου 1μm, θα έλιωνε πολύ κοντά στους 1064°C. Για ένα νανοδακτύλιο χρυσού διαμέτρου ~10 nm, το σημείο τήξης όμως μειώνεται δραστικά και για διάμετρο ~1nm θα βρισκόταν σε θερμοκρασία ~20°C, δηλαδή θα έλιωνε σε θερμοκρασία δωματίου. Γίνεται αντιληπτό και εμφανές, ότι η φυσική που περιγράφει τα μεγέθη της νανοκλίμακας, είναι ιδιαίτερη και η μελέτη της αποτελεί μεγάλο στόχο της επιστημονικής κοινότητας.

Προσθέτοντας νανοσωματίδια σε ένα υλικό, μπορούν να επηρεαστούν άμεσα οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού, όπως η ακαμψία (ενίσχυση). Για παράδειγμα, η χρήση νανοσωληνών άνθρακα (CNTs) σε πολυμερική μήτρα, οδηγεί σε υλικά καινοτόμα, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές (αντικαταστάτες ελαφρών βαρών αντί για μέταλλα κ.α.). Επίσης, τα νανοσωματίδια φέρουν ιδιαίτερες οπτικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, ο φθορισμός είναι ένα κβαντικό φαινόμενο που συντελείται έντονα στην νανοκλίμακα και γίνεται συναρτησει της διαμέτρου του σωματιδίου. Άλλο παράδειγμα, είναι η αλλαγή χρώματος νανοσωματιδίων του χρυσού. Τα νανοσωματίδια χρυσού δεν φέρουν το γνωστό κίτρινο χρώμα με το οποίο είμαστε εξοικειωμένοι, αλλά εμφανίζουν μοβ ή κόκκινο χρώμα. Αυτό συμβαίνει γιατί η κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων στα νανοσωματίδια χρυσού είναι περιορισμένη και έτσι αντιδρούν διαφορετικά με το φως σε σχέση με σωματίδια χρυσού μεγαλύτερης κλίμακας μεγέθους. Η οπτική ιδιότητα αυτή μπορεί να τεθεί σε πρακτική χρήση στην ιατρική, καθώς με συσσώρευση νανοσωματιδίων χρυσού σε καρκινικούς όγκους μπορεί να επιτραπεί ακριβής απεικόνιση και στοχευμένη καταστροφή των όγκων αυτών με χρήση laser και άλλων μέσων, χωρίς να καταστρέφονται υγιή κύτταρα, με αποτέλεσμα να προκαλούνται παρενέργειες. Αυτό το πεδίο είναι ανοιχτό ακόμα και θέλει μεγάλη προσοχή και ιδιαίτερη μελέτη, για ελαχιστοποίηση των αρνητικών στοιχείων, που ακόμα δεν ελέγχονται με ακρίβεια, όπως η απορροφητικότητα των νανοσωματιδίων στα όργανά μας, λόγω του υψηλού λόγου επιφάνειας όγκου που φέρουν τα νανοσωματίδια. Μια άλλη ιδιότητα των νανοεγκλεισμάτων είναι ο κβαντικός περιορισμός, όπου συντελείται αλλαγή ηλεκτρονικών ιδιοτήτων ενός στερεού, με ραγδαία μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Το υλικό σταματάει να έχει συνεχές ενεργειακό φάσμα και παρουσιάζει γραμμικό, διακριτό ενεργειακό φάσμα (κβάντωση ενεργειακών επιπέδων). [9-11]

Εν γένει, τα νανοσύνθετα υλικά διαφέρουν από τα σύνθετα υλικά στον λόγο επιφάνειας προς όγκο. Τα νανοσωματίδια έχουν πολύ μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας προς όγκο και αυτό επιτρέπει να είναι μικρότερες οι αποστάσεις μεταξύ εγκλεισμάτων και μορίων της μήτρας, με αποτέλεσμα, η ποσότητα του εγκλεισματος που χρειάζεται, να είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με ένα μακροσκοπικά σύνθετο υλικό. [9,10]

Ένα πολυμερικό υλικό χαρακτηρίζεται ως νανοσύνθετο, όταν η μήτρα είναι πολυμερική και παρεμβάλλονται σωματίδια-εγκλείσματα των οποίων τουλάχιστον μία από τις διαστάσεις τους ανήκει στην νανοσκοπική κλίμακα. Αυτό επιφέρει ιδιαίτερες ιδιότητες, καθώς τα νανοσωματίδια έχουν μεγάλο λόγο επιφάνειας όγκου και έτσι απαιτείται μικρότερη ποσότητα νανοεγκλεισματος. Υπάρχουν διάφοροι τύποι εγκλεισμάτων, που μπορούν να ενσωματωθούν στην πολυμερική μήτρα και η επιλογή τους εξαρτάται από τη χρήση για την οποία προορίζεται το νανοσύνθετο υλικό. Αν η διάσταση του νανοσωματιδίου είναι δύο διαστάσεων (2D), τότε συνήθως πρόκειται για φυλλίδια ή πλακίδια. Αν είναι μίας διάστασης (1D) πρόκειται για σωλήνες ή ίνες, ενώ για διάσταση (0D) στη νανοσκοπική κλίμακα πρόκειται για κόκκους. Συνήθη νανοεγκλείσματα που χρησιμο-

ποιούνται σε πολυμερικές μήτρες είναι οι νανοϊνες άνθρακα (CNF<sub>s</sub>), φυλλόμορφοι πηλοί, αιθάλη και πυριτία, κεραμικά νανοσωματίδια, νανοσωματίδια POSS (silica nanoparticles) και φυσικά οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT<sub>s</sub>) και το γραφένιο (graphene) ή το οξειδίο του γραφενίου (GO). Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT<sub>s</sub>), οι νανοϊνες άνθρακα (CNF<sub>s</sub>), καθώς και το οξειδίο του γραφενίου (GO) που αφορούν τα υλικά αυτής της διατριβής, θα αναλυθούν εκτενέστερα στη συνέχεια.

## 1.2 Πολυμερική Μήτρα

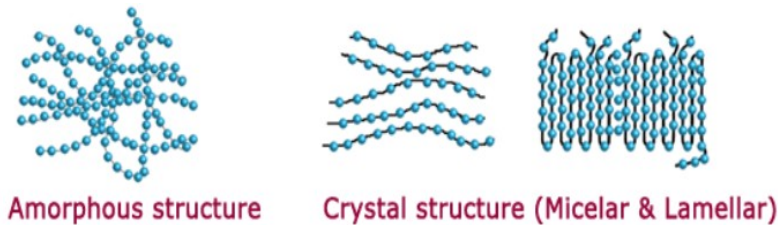
### 1.2.1 Θερμοπλαστικές Μήτρες

Η πολυμερική μήτρα στα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά έχει καθοριστικό ρόλο στις θερμομηχανικές ιδιότητές τους και διακρίνεται σε ελαστομερική, θερμοσκληρυνόμενη και θερμοπλαστική μήτρα. Στην παρούσα διατριβή, οι πολυμερικές μήτρες που θα χρησιμοποιηθούν είναι θερμοπλαστικές μήτρες. Θερμοπλαστικά είναι τα πολυμερή, τα οποία κατά την αύξηση της θερμοκρασίας μαλακώνουν και με ταυτόχρονη εφαρμογή πίεσης μορφοποιούνται κατά το επιθυμητό σχήμα. Ένα θερμοπλαστικό πολυμερές γίνεται ευλύγιστο, μαλακό, ευκατέργαστο και εύπλαστο πάνω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Ψυχόμενο στερεοποιείται, γίνεται σκληρό και δύσκαμπτο. Σε περίπτωση που θερμανθεί ξανά, θα γίνει πάλι μαλακό και ευλύγιστο. Αυτό σημαίνει, ότι οι διαμοριακές δυνάμεις που συνδέουν τις πολυμερικές αλυσίδες εξασθενούν γρήγορα, με αύξηση της θερμοκρασίας και ισχυροποιούνται με μείωση της αντίστοιχα. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή διακρίνονται σε γραμμικά (linear) ή διακλαδισμένα (branched), σε αντίθεση με τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, τα οποία αποκτούν δικτυωτή δομή (crossed network). Μία ακόμα βασική διαφορά είναι ότι τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή σχηματίζουν μη αναστρέψιμους χημικούς δεσμούς κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης και δεν τήκονται, αλλά αποσυντίθενται και δεν ανασχηματίζονται με ψύξη. Επομένως, για τα θερμοπλαστικά πολυμερή η όλη διαδικασία που ακολουθείται είναι αντιστρεπτή, ενώ για τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή μη αντιστρεπτή. Με βάση την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς, το πολυμερές μπορεί να πάρει δύο διαφορετικές δομικές μορφές, την άμορφη και την κρυσταλλική. Οι δύο μορφές μπορούν να συνυπάρχουν σε ένα θερμοπλαστικό πολυμερές.

- Άμορφη δομική μορφή:  
Οι άμορφες περιοχές συντελούν στην αύξηση της ευκαμψίας του πολυμερούς.
- Κρυσταλλική δομική μορφή:  
Οι αλυσίδες του πολυμερούς αποκτούν διατεταγμένη και συμπιεσμένη δομή. Μπορεί να διακριθούν κυρίως πεταλοειδείς δομές και μορφή μικυλλιακή. Η κρυσταλλική δομική μορφή είναι υπεύθυνη για τις μηχανικές ιδιότητες αντοχής σε καταπονήσεις και φορτία, καθώς και τη θερμοκρασιακή σταθερότητα των θερμοπλαστικών πολυμερών.

Αν ένα θερμοπλαστικό υλικό έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση πολυμερούς σε άμορφη κατάσταση, το υλικό θα έχει μικρή αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις, όμως θα είναι πιο εύκαμπτο σε σχέση με την περίπτωση που θα υπερίσχυε η κρυσταλλική κατάσταση. Αντίθετα, αν ένα θερμοπλαστικό υλικό έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση πολυμερούς σε κρυσταλλική δομή, θα έχει μεγάλη μηχανική αντοχή σε καταπονήσεις και θερμοκρασιακή σταθερότητα, αλλά θα έχει χαμηλή ελαστι-

κότητα με αποτέλεσμα την ευθραυστότητα του υλικού. Η ευθραυστότητα μπορεί να μειωθεί με την προσθήκη πλαστικοποιητών που αυξάνουν την κινητικότητα των άμορφων τμημάτων της αλυσίδας. Τα ημικρυσταλλικά θερμοπλαστικά πολυμερή, δηλαδή τα θερμοπλαστικά πολυμερή στα οποία η άμορφη και η κρυσταλλική κατάσταση συνυπάρχουν, δεν εμφανίζουν σαφή ελαστική περιοχή. [12,13]



**Εικόνα 1.1**  
*Άμορφη και Κρυσταλλική Δομή  
 Θερμοπλαστικού Πολυμερούς*

### 1.2.2 Πολυαιθυλένιο (PE)

Το πολυαιθυλένιο (PE) ή πολυαιθένιο–πολυμεθυλένιο είναι το πιο κοινό πλαστικό παγκοσμίως, με ετήσια παραγωγή περίπου 80 εκατομμυρίων τόνων. Χρησιμοποιείται κατά κόρον σε συσκευασίες (πλαστικές σακούλες, μεμβράνες, φιάλες κ.α.). Είναι θερμοπλαστικό, διαφανές πολυμερές και αποτελείται από μεγάλες αλυσίδες υδρογονάνθρακων. Το μονομερές του πολυαιθυλενίου, είναι το αιθυλένιο ( $C_2H_4$ ), ένας αέριος υδρογονάνθρακας που μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ζεύγος από μεθυλενομάδες ( $=CH_2$ ) συνδεδεμένες μεταξύ τους. Το πολυαιθυλένιο (PE), ταξινομείται με βάση κυρίως την πυκνότητα και την διακλάδωσή του σε πολλές διαφορετικές κατηγορίες:

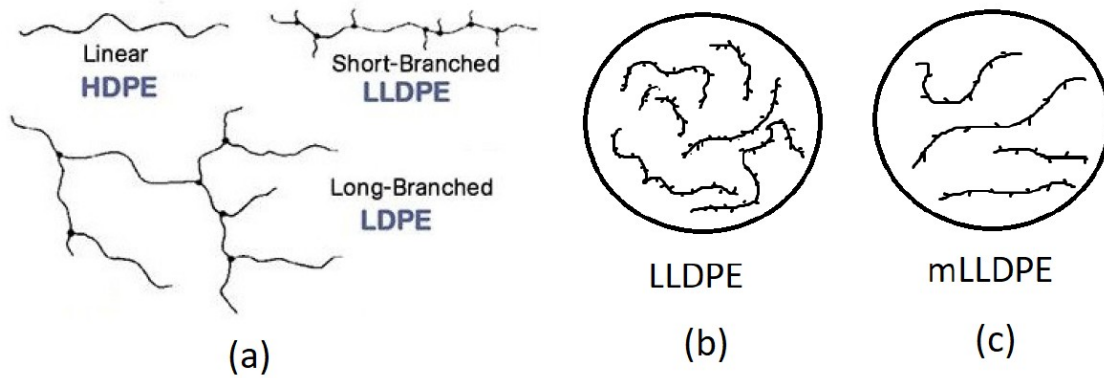
<u>Κατηγορίες</u>	<u>Συμβολισμός</u>
1. Υπερυψηλής σχετικής μοριακής μάζας πολυαιθυλένιο	→ (UHMWPE)
2. Υπερχαμηλής σχετικής μοριακής μάζας πολυαιθυλένιο	→ (ULMWPE ή PE-WAX)
3. Υψηλής σχετικής μοριακής μάζας πολυαιθυλένιο	→ (HMWPE)
4. Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας	→ (HDPE)
5. Διασταυρωμένο πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας	→ (HDXLPE)
6. Διασταυρωμένο πολυαιθυλένιο	→ (PEX or XLPE)
7. Πολυαιθυλένιο μεσαίας πυκνότητας	→ (MDPE)
8. Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	→ (LLDPE)
9. Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	→ (LDPE)
10. Πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλής πυκνότητας	→ (VLDPE)
11. Χλωριωμένο πολυαιθυλένιο	→ (CPE)

Στην παρούσα διατριβή θα χρησιμοποιηθεί πολυμερική μήτρα γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LLDPE). [a]

### 1.2.2.1 Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE)

Το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) είναι ένα ουσιαστικά γραμμικό πολυμερές (πολυαιθυλένιο), με σημαντικούς αριθμούς βραχέων κλάδων, που συνήθως κατασκευάζονται με συμπολυμερισμό αιθυλενίου με ολεφίνες μακρύτερης αλυσίδας. Το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, διαφέρει δομικά από το συμβατικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE), λόγω της απουσίας διακλαδώσεων μακράς αλυσίδας. Η γραμμικότητα του LLDPE προκύπτει από τις διαφορετικές διαδικασίες παραγωγής LLDPE και LDPE. Γενικά, το LLDPE παράγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις με συμπολυμερισμό αιθυλενίου και τέτοιων ανώτερων α-ολεφινών, όπως βουτένιο, εξένιο ή οκτένιο και καταλύτες Ziegler-Natta ή μεταλοκενίου (metallocene). Με τον τρόπο αυτό, εισάγει αρκετές μικρού μήκους διακλαδώσεις στο κατά τα άλλα γραμμικό μόριο, μειώνοντας έτσι την πυκνότητα του τελικού πολυμερούς στην περιοχή των 0.915-0.930 g/cm<sup>3</sup>. Το LLDPE χαρακτηρίζεται από μικρές ή και καθόλου διακλαδώσεις, οι οποίες αποτρέπουν τις μοριακές αλυσίδες από το να συσπειρώνονται (Εικόνα 1.2a,b). Τα κύρια πλεονεκτήματα των LLDPE είναι ότι ο πολυμερισμός τους λαμβάνει χώρα σε ενεργειακά χαμηλές συνθήκες και ότι οι ιδιότητές τους μπορούν να μεταβάλλονται με διαφοροποίηση του τύπου και του αριθμού των μονομερών. Η διαδικασία συμπολυμερισμού παράγει ένα πολυμερές LLDPE, το οποίο έχει μικρότερη κατανομή μοριακού βάρους από το συμβατικό LDPE και σε συνδυασμό με τη γραμμική δομή, σημαντικά διαφορετικές ρεολογικές ιδιότητες. Το LLDPE έχει υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό, πρόσκρουση και διάτρηση από ότι το LDPE. Είναι πολύ εύκαμπτο και επιμηκύνεται υπό την πίεση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή λεπτότερων μεμβρανών, με καλύτερη αντοχή σε ρωγμές στο περιβάλλον και έχει καλή αντοχή στις χημικές ουσίες και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες. Ωστόσο, δεν είναι τόσο εύκολο να επεξεργαστεί όπως το LDPE. Έχει χαμηλότερη στιλπνότητα, και στενότερο εύρος για θερμοσυγκόλληση. Τα LDPE και LLDPE έχουν μοναδικές ρεολογικές ιδιότητες ή ιδιότητες ροής τήγματος. Το LLDPE είναι λιγότερο ευαίσθητο στη διάτμηση, λόγω της στενότερης κατανομής του μοριακού βάρους και της βραχύτερης διακλάδωσης της αλυσίδας. Κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας διάτμησης, όπως είναι η εξώθηση, το LLDPE παραμένει περισσότερο ιξώδες και κατά συνέπεια πιο δύσκολο να επεξεργαστεί από ένα LDPE ισοδύναμου δείκτη τήγματος. Η μικρότερη ευαισθησία διάτμησης του LLDPE επιτρέπει την ταχύτερη χαλάρωση της τάσης των πολυμερικών αλυσίδων κατά την διάρκεια της εξώθησης και συνεπώς οι φυσικές ιδιότητες είναι ευαίσθητες σε μεταβολές στις αναλογίες εκτόνωσης. Στην επέκταση τήγματος, το LLDPE έχει χαμηλότερο ιξώδες σε όλους τους ρυθμούς καταπόνησης. Καθώς αυξάνεται ο ρυθμός παραμόρφωσης του πολυαιθυλενίου, το LDPE επιδεικνύει μία δραματική αύξηση του ιξώδους, λόγω της εμπλοκής της αλυσίδας. Αυτό το φαινόμενο, δεν παρατηρείται με το LLDPE, λόγω της έλλειψης διακλάδωσης μακράς αλυσίδας. Έτσι, επιτρέπει στις αλυσίδες να γλιστρούν μεταξύ τους κατά την επιμήκυνση χωρίς να μπλέκονται. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι σημαντικό για εφαρμογές φιλμ, επειδή οι ταινίες LLDPE μπορούν να μειωθούν εύκολα, διατηρώντας παράλληλα υψηλή αντοχή και ανθεκτικότητα. Οι ρεολογικές ιδιότητες του LLDPE συνοψίζονται ως «άκαμπτες στη διάτμηση» και «μαλακές σε επέκταση».

Το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας έχει διεισδύσει σχεδόν σε όλες τις παραδοσιακές αγορές πολυαιθυλενίου. Χρησιμοποιείται για πλαστικές σακούλες και φύλλα (όπου επιτρέπει τη χρήση χαμηλότερου πάχους σε σύγκριση με το συγκρίσιμο LDPE), πλαστικό περιτύλιγμα, περιτύλιγμα τεντωμάτων, σακούλες, παιχνίδια, καλύμματα, καπάκια, σωλήνες, κάδοι και δοχεία, κάλυψη καλωδίων, γεωμεμβράνες και κυρίως ευέλικτες σωληνώσεις. Το 2013, η παγκόσμια αγορά για LLDPE έφθασε σε όγκο 40 δισεκατομμυρίων δολαρίων. [b,c]



**Εικόνα 1.2** - Δομή αλυσίδων *a)* των τριών βασικών ειδών πολυαιθυλενίου , *b)* LLDPE , *c)* ομογενούς mLLDPE

### 1.2.2.2 zLLDPE και mLLDPE

Τα LLDPE πολυμερισμένα με καταλύτες Ziegler Natta ονομάζονται zLLDPE και περιέχουν σημαντικά χαμηλό μοριακό βάρος και ν-εξάνιο ως συστατικό. Οι πολυμερικές αλυσίδες είναι γραμμικές με μικρές διακλαδώσεις σε άνισες αποστάσεις (Εικόνα 1.2b). Τα LLDPE πολυμερισμένα με καταλύτες μεταλλοκενίου (metallocene) έχουν χαμηλή πυκνότητα και παρουσιάζουν στενή κατανομή μοριακού βάρους, με μικρές διακλαδώσεις κατά μήκος των μοριακών αλυσίδων σε ίσες αποστάσεις (Εικόνα 1.2c). Επομένως, τα mLLDPE έχουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα zLLDPE, όπως η αντοχή, οι βελτιωμένες οπτικές ιδιότητες και η στενή κατανομή μοριακού βάρους. Είναι από τα πιο εύχρηστα πολυμερή και υπεύθυνα για μεγάλες ποσότητες αποβλήτων. Αυτές θα μπορούσαν να ανακυκλωθούν μέσω της διαδικασίας 3D printing. Στην κατεύθυνση αυτή η χρήση των LLDPE θα μπορούσε να επιταχύνει τον ρυθμό εκτύπωσης (μέσω του σχεδιασμού των εκτυπωτών ή ενισχύοντας την ακαμψία τους με μείξη με άλλα πολυμερή και με την παραγωγή σύνθετων/νανοσύνθετων υλικών). Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται με τη μορφή υμενίων σε μεγάλο αριθμό εφαρμογών όπως σε διεργασίες συσκευασίας, στη γεωργία, σε κατασκευές και κτίρια και σε βιομηχανικές εφαρμογές. [14,e]

Οι μεταλλοσίνες (metallocenes) δεν επιτρέπουν μόνο την παραγωγή στερεοκανονικών πολυμερών με ιδιαίτερα βελτιωμένες ιδιότητες, αλλά και λύνουν βασικά προβλήματα συνυφασμένα με τη χρήση των καταλυτών Ziegler-Natta. Οι στερεοί καταλύτες, όπως οι Ziegler-Natta, ενσωματώνονται στο παραγόμενο πολυμερές ως ακαθαρσίες με συνέπεια αφενός τον περιορισμό της κινητικότητας της αυξανόμενης αλύσου και αφετέρου την ανάγκη ύπαρξης ενός σταδίου καθαρισμού του τελικού προϊόντος. Επιπλέον, οι καταλύτες στερεάς κατάστασης παρέχουν διαφορετικά ενεργά κέντρα πολυμερισμού λόγω τοπικών διαφορών στη μικροδομή τους. Οι μεταλλοσίνες αντίθετα δεν εμφανίζουν τέτοια προβλήματα. Επομένως, η ανάπτυξη των καταλυτών μεταλλοκενίου και η ομογενής κατάλυση έκανε δυνατή τη σύνθεση συμπολυμερών με δομή και ιδιότητες εντελώς διαφορετικές από εκείνες των παραδοσιακών γραμμικών πολυμερών πολυαιθυλενίου (PE). Οι καταλύτες μεταλλοκενίου παρέχουν προϊόντα με υψηλή αντοχή, καθαρότητα, κατεργασιμότητα σε λεπτά υμένα, προϊόντα συσκευασίας και χρησιμοποιούνται σε ειδικές εφαρμογές, όπως υποδήμα-



τα και ηλεκτρολογικό υλικό. Επίσης, επιτρέπουν την παραγωγή ελεγχόμενων μοριακών δομών, ώστε να βελτιώνουν την αντοχή, να παρέχουν υψηλή αντίσταση κρούσης και τέλος να επιτρέπουν ελεγχόμενο μοριακό βάρος και ελεγχόμενες αποστάσεις μεταξύ των διακλαδώσεων, οδηγώντας σε ελεγχόμενες ιδιότητες. [14-16,e]

Η ραγδαία ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας τα τελευταία χρόνια έχει οδηγήσει σε περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων των υλικών. Για παράδειγμα η χαμηλή αντοχή, καθώς και η θερμική αντίσταση του πολυαιθυλενίου (PE) μπορεί να αντισταθμιστεί από την ενσωμάτωση πολλών διαφορετικών τύπων νανοεγκλεισμάτων, που οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της μηχανικής αντοχής. Πολύς μελέτες έχουν δημοσιευθεί σε επιστημονικά περιοδικά [17-26] σχετικά με LLDPE ενισχυμένα με νανοεγκλείσματα, όπως γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα. Η δημιουργία νανοσύνθετων υλικών με βάση το LLDPE έχει πολλές εφαρμογές όπως η λειτουργία των υλικών ως επιβραδυντικά φλόγας με εφαρμογές στην αεροναυπηγική, σε διάφορες εξελιγμένες κατασκευές, σε αυτοκίνητα [f] και η λειτουργία των υλικών ως αισθητήρες (θερμικοί ή αισθητήρες παραμόρφωσης) [27] και στην ιατρική μέσω της διαδικασίας διοχέτευσης φαρμάκου (drug delivery και drug switch) [28].

### 1.2.3 Πολυγαλακτικό Οξύ (PLA)

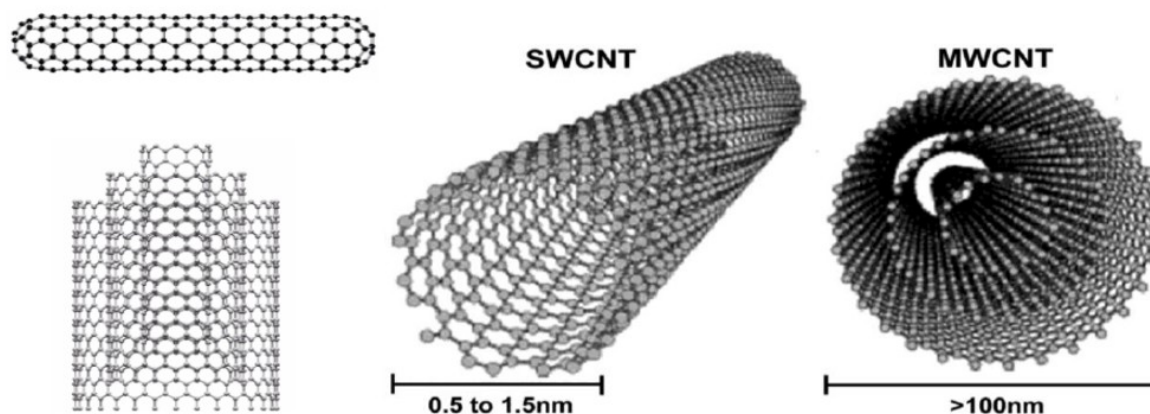
Τις τελευταίες δεκαετίες, τα βιοαποδομήσιμα πολυμερή, που δημιουργήθηκαν από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, έχουν γίνει ελκυστικά για έναν μεγάλο αριθμό εφαρμογών, όπως οι ιατρικές συσκευές, μηχανική ιστών σε εφαρμογές βιοϊατρικής, σύνθετα υλικά αυτοκινήτων και συσκευασία τροφίμων [29]. Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) είναι ένας βιοδιασπώμενος, βιοδραστικός, κομποστοποιήσιμος, θερμοπλαστικός, αλειφατικός πολυεστέρας που παράγεται από γαλακτικό οξύ. Ανήκει στην κατηγορία των συνθετικών πολυμερών και προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, όπως το άμυλο καλαμποκιού [30]. Επομένως, θεωρείται φιλικό στο περιβάλλον και μπορεί να αποσυντίθεται σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O [31]. Παρουσιάζεται σε τρεις μορφές, οι οποίες είναι ισομερείς. Τα L-PLA, D-PLA και τα LD-PLA (μείγμα L-PLA και D-PLA). Τα L-PLA και D-PLA είναι οπτικά ισομερή και ημικρυσταλλικά στερεά πολυμερή. Το L-PLA βιοδιασπάται σχετικά αργά (περίπου 2 χρόνια) και υδρολύεται δυσκολότερα. Από την άλλη πλευρά το D-PLA είναι περισσότερο υδρόφιλο και άμορφο πολυμερές. Τέλος το LD-PLA, το οποίο είναι επίσης άμορφο διασπάται πιο γρήγορα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται για τη μεταφορά φαρμάκων στον οργανισμό [32]. Το PLA είναι μια δυνατή εναλλακτική λύση στα πετροχημικά πλαστικά σε πολλές εφαρμογές, εν μέρει λόγω της υψηλής αντοχής και ακαμψίας του, καθώς και της επεξεργασιμότητάς του [33]. Ωστόσο, λόγω της χαμηλής σκληρότητας, των φτωχών ιδιοτήτων φραγμού, και της ευθραυστότητας του καθίσταται ακατάλληλο για ορισμένες εφαρμογές [34]. Συνοπτικά, μερικές εφαρμογές του PLA είναι στην ιατρική (μεταφορά φαρμάκων, ράμματα, αγγειοπλαστική), συσκευασίες τροφίμων και μεμβράνες, υφάσματα, σακούλες απορριμμάτων και καθημερινής χρήσης, εφαρμογές στη γεωργία, μόνωση καλωδίων, οικοδομικά υλικά και κυρίως χρησιμοποιούνται ως το κύριο υλικό για τρισδιάστατους εκτυπωτές (3D printing). Η μηχανική απόδοση του PLA, καθώς και οι ηλεκτρικές και θερμικές του ιδιότητες θα μπορούσαν να βελτιωθούν, προκειμένου να επεκταθούν σε πολλά πεδία εφαρμογών. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με ανάμειξη με άλλους τύπους βιοδιασπώμενων πολυμερών [35,36], καθώς και με την ανάπτυξη και σχεδιασμό σύνθετων και νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν οργανικά και ανόργανα εγκλείσματα με υψηλό λόγο διαστάσεων [37-44].

### 1.3 Νανοεγκλείσματα

Τα τελευταία χρόνια, πολυάριθμοι τύποι εγκλεισμάτων με βάση τον άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων των νανοσωλήνων άνθρακα (CNT<sub>s</sub>), τις νανοϊνες άνθρακα (CNF<sub>s</sub>) και νανοσωματίδια γραφενίου (graphene) έχουν χρησιμοποιηθεί ως νανοεγκλείσματα σε πολυμερική μήτρα για να προσαρμόσουν τις μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες για μια σειρά στοχευμένων εφαρμογών. Αυτό οφείλεται στις εξαιρετικές δομές και τις ιδιαίτερες ιδιότητές τους, όπως η χαμηλή πυκνότητα, ο υψηλός λόγος διαστάσεων [45], το υψηλό μέτρο ελαστικότητας, η υψηλή αντοχή [46] και οι υψηλές τιμές ηλεκτρικής [47] και θερμικής αγωγιμότητάς τους [48].

#### 1.3.1 Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon nanotubes – CNT<sub>s</sub>)

Το 1991, ο φυσικός Sumio Iijima παρατήρησε, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) μια δομή άνθρακα, η οποία μπορεί να περιγραφεί σαν γραφιτικό φύλλο τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου, η διάμετρος των οποίων είναι μερικά νανόμετρα. Η δομή άνθρακα αυτή ονομάστηκε «νανοσωλήνας άνθρακα» (CNT). Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνταν από ομόκεντρους κύκλους (2 έως 50), μήκους ~1μm και διαμέτρου ~2nm (ο ελάχιστος) και ονομάστηκαν νανοσωλήνες άνθρακα «πολλαπλών τοιχωμάτων» ή «πολυφλοιϊκοί» νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNT<sub>s</sub>) (Εικόνα 1.3). Το 1993, ο ίδιος ερευνητής παρατήρησε μέσω TEM τον σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα «απλού τοιχώματος» ή «μονοφλοιϊκοί» νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNT<sub>s</sub>), με μέση διάμετρο ~1,5 nm. Γενικά, ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων μπορούν να συντεθούν και χωρίς τη χρήση καταλύτη, οι νανοσωλήνες άνθρακα απλού τοιχώματος απαιτούν την παρουσία του. Το μέγεθος μάλιστα των καταλυτικών σωματιδίων καθορίζει και τη διάμετρο του νανοσωλήνα άνθρακα. [49,50]



**Εικόνα 1.3**  
Είδη νανοσωλήνων άνθρακα  
SWCNT (άνω) και MWCNT (κάτω)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μοναδικές μηχανικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές και θερμικές ιδιότητες [51-53]. Είναι εξαιρετικά ανθεκτικοί κατά μήκος του άξονά τους και επιδει-

κνύουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα (εφαρμογή σε ηλεκτρονικά κυκλώματα - έχουν την ικανότητα να είναι είτε αγώγιμοι, είτε ημιαγώγιμοι, αναλόγως με τον προσανατολισμό που τυλίγεται το φύλλο γραφενίου), ελαστικότητα (λόγω της εξαγωνικής τους δομής) και μπορούν να καμφθούν χωρίς να καταστραφούν. Έχουν μικρότερη πυκνότητα, εμφανίζουν πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας (~ 1 TPa) και μεγαλύτερη αντοχή (~100 –130 GPa) από μέταλλα, όπως ο χάλυβας και το τιτάνιο. Έχουν την τάση να επαναφέρονται στο αρχικό τους σχήμα μετά τον λυγισμό και κάμπτονται χωρίς να καταστραφούν. Επιπλέον, οι νανοσωλήνες άνθρακα επιδεικνύουν συμπεριφορά είτε μετάλλου, είτε ημιαγωγού, ανάλογα με τον τρόπο αναδίπλωσης του γραφενίου. Ο κυριότερος παράγοντας ο οποίος καθορίζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες ενός νανοσωλήνα άνθρακα, είναι ότι τα ηλεκτρόνιά του είναι χωρικά περιορισμένα. Μπορούν να κινηθούν μόνο στο χώρο του γραφίτη κι όχι κατά την κάθετη στον άξονα του διεύθυνση στο φύλλο του γραφίτη [52,53]. Στους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες, το ρεύμα άγεται από το εξωτερικό στρώμα μόνο και όχι από όλον τον όγκο του νανοσωλήνα. Επιπροσθέτως, μπορούμε να εισάγουμε προσμίξεις στους νανοσωλήνες άνθρακα, αντικαθιστώντας άτομα άνθρακα από άλλα άτομα, όπως το βόριο ή το άζωτο προκειμένου να δοθούν στο νανοσωλήνα ημιαγώγιμες ιδιότητες τύπου p ή n αντίστοιχα [49-53]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χρήσιμες ιδιότητες απορρόφησης, φωταύγειας (φθορισμού) και σκέδασης Raman. Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι προσφέρουν τη δυνατότητα γρήγορου και μη καταστροφικού χαρακτηρισμού σχετικά μεγάλων ποσοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα [54]. Όλοι οι νανοσωλήνες αναμένεται να είναι πολύ καλοί θερμικοί αγωγοί κατά μήκος του σωλήνα, επιδεικνύοντας μια ιδιότητα γνωστή ως «βαλλιστική αγωγιμότητα», αλλά και καλοί μονωτές κάθετα προς τον άξονα του σωλήνα [55].

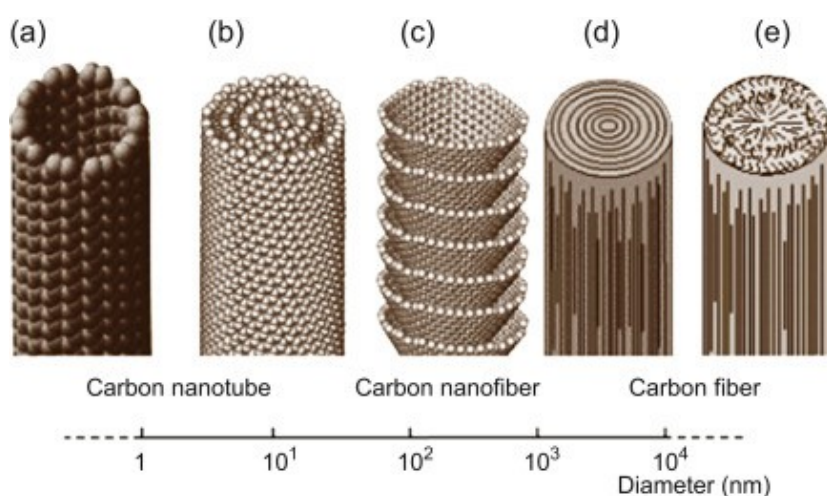
Οι μέθοδοι σύνθεσης των νανοσωλήνων άνθρακα μονού και πολλαπλού τοιχώματος, περιλαμβάνουν την τεχνική ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου (arc - discharge), την τεχνική εξαχνωσης γραφίτη με χρήση δεσμών laser (laser ablation), την καταλυτική ανάπτυξη αέριας φάσης από μονοξειδίο άνθρακα (HiPCO) και την χημική εναπόθεση με ατμό (CVD) από υδρογονάνθρακες. Οι διαδικασίες αέριας φάσης, τείνουν να παράγουν νανοσωλήνες άνθρακα με λιγότερες προσμίξεις και είναι ιδανικές για την παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα.

Ενδεικτικά, αναφέρονται οι κυριότερες πιθανές χρήσεις τους στο άμεσο μέλλον [51,53,56] :

- *Τρανζίστορς, αντικατάσταση του πυριτίου, δίοδοι, νανοπυκνωτές*
- *Κβαντικοί υπολογιστές*
- *Διαστημικός ανελκυστήρας*
- *Επίπεδες οργανικές οθόνες*
- *Βαφή εκτροπής της ακτινοβολίας ραντάρ*
- *Ενίσχυση σήματος σε κινητά τηλέφωνα*
- *Αντικατάσταση οπτικών ινών, ηλεκτρικών καλωδίων*
- *Νανοαισθητήρες εξαιρετικής ευαισθησίας*
- *Ενίσχυση υλικών (διαστημόπλοια, αεροπλάνα, αυτοκίνητα , αλεξισφαιρα, εργαλεία κτλ.)*
- *Τεχνητοί Μύες*

### 1.3.2 Νανοϊνες άνθρακα (Carbon nanofibers – CNF<sub>s</sub>)

Οι νανοϊνες άνθρακα είναι μια κατηγορία νανοδομών άνθρακα και σχετίζονται στενά με τους νανωσλήνες άνθρακα σε ό,τι αφορά τη δομή και τις ιδιότητές τους. Πρόκειται για υβριδισμένα γραμμικά ινίδια πεπερασμένου μήκους και διαμέτρου κάποιων μικρομέτρων (Εικόνα 1.4). Συγκεκριμένα, σχηματίζονται από νανοκώνους γραφενίου και έχουν διαμέτρους που κυμαίνονται από 50-200nm, ανάλογα με τον τύπο και τρόπο σύνθεσής τους. Οι νανοϊνες άνθρακα παρουσιάζουν ευκαμψία, υψηλή ειδική επιφάνεια και εξαιρετική αντοχή, λόγω των νανοδιαστάσεών τους [57]. Στην [58], αναφέρεται ότι η χρήση νανοϊνών άνθρακα μπορεί να βελτιώσει σημαντικά ιδιότητες υλικών, όπως και οι νανωσλήνες άνθρακα, αλλά με πιο οικονομικό τρόπο. Οι νανοϊνες άνθρακα εκτός από τις εφαρμογές τους στα σύνθετα και νανοσύνθετα υλικά έχουν πολλές εφαρμογές στην ιατρική (διοχέτευση φαρμάκου) [60], σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου [61], σε υλικά ηλεκτροδίων και σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας.



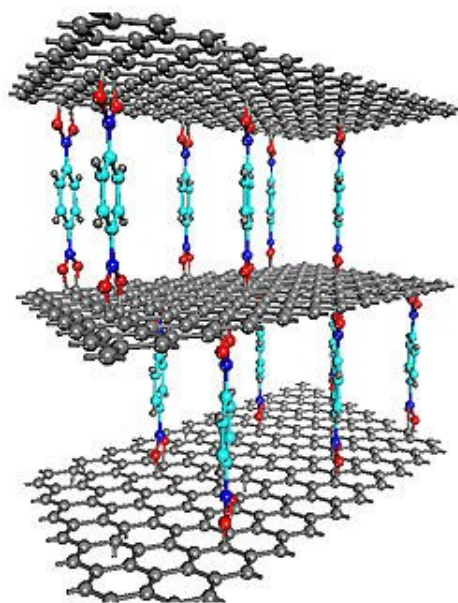
Εικόνα 1.4

Νανοϊνες άνθρακα και άλλες μορφές στη νανοκλίμακα. [59]

### 1.3.3 Οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide – GO)

Το γραφένιο, το οποίο είναι ένα νέο αλλότροπο άνθρακα, είναι ένα δισδιάστατο φύλλο με πάχος ενός ατόμου, που αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα κηρήθρας. Το γραφένιο έχει εξαιρετικές φυσικοχημικές, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Επομένως, καθίσταται σημαντικό υλικό για μια ποικιλία εφαρμογών, όπως ηλεκτρονικά, ιατρική και αισθητήρες. Ανάλογα με τις στοχευμένες εφαρμογές του γραφενίου, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι παρασκευής του. Η πιο εφικτή μέθοδος για την παραγωγή γραφενίου είναι η αποφλοιώση (exfoliation) και η αναγωγή του σε οξείδιο του γραφίτη, με την οξείδωση του γραφίτη. Όπως αναφέρεται στο [62], ο γραφίτης αποτελείται από φύλλα γραφενίου με απόσταση 3.4Å μεταξύ των στρωμάτων και με τον ίδιο τρόπο, το οξείδιο του γραφίτη αποτελείται από φύλλα οξειδίου του γραφενίου (GO) στοιβαγμένα με απόσταση 8.4Å μεταξύ των στρωμάτων (Εικόνα 1.5). Αυτή η δομή του οξειδίου του γραφενίου περιέχει πολλές λειτουργικές ομάδες στα κυρίως επίπεδά του, καθώς και στα άκρα του, με αποτέλεσμα να περιλαμβάνει ένα μείγμα  $sp^2$  και  $sp^3$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα [63]. Τα οξείδια του γραφενίου (GO) διαθέτουν υψηλή ειδική επι-

φάνεια, καθώς και υψηλό λόγο διαστάσεων και παρουσιάζουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Οι καλές μηχανικές ιδιότητες του GO οφείλονται στη δομή του και ακριβώς λόγω αυτού, έχει προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον ως δομικό στοιχείο σε καινοτόμες εφαρμογές σε σύνθετα/νανοσύνθετα υλικά, σε διαφανή υλικά, μηχανικούς ενεργοποιητές, νανορομπότ και νανοηλεκτρομηχανικά συστήματα [64,65]. Ως προς τις ηλεκτρικές ιδιότητες, τα GO είναι μονωτικά υλικά, λόγω της εκτεταμένης παρουσίας κορεσμένων δεσμών  $sp^3$  και της υψηλής πυκνότητας των ατόμων οξυγόνου που συνδέονται με τα άτομα άνθρακα και άλλων ατελειών του πλέγματος. Το ποσοστό οξείδωσης παίζει καθοριστικό ρόλο στην τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα GO η οποία κυμαίνεται μεταξύ των  $1 \cdot 10^{-9}$  S/cm έως  $5 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Για την ανάκτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πολλές φορές το GO υφίσταται αναγωγή, ώστε να απομακρυνθούν οι ομάδες που περιέχουν οξυγόνο και να διορθωθούν ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα. Ως προς τις οπτικές ιδιότητες, σημαντικότερη είναι η φωτοφωταύγεια που το καθιστά χρήσιμο υλικό για σήματα σε βιοαισθητήρες [66]. Ως προς τις θερμικές ιδιότητες, το GO έχει χαμηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας, οι οποίες κυμαίνονται από 0.5 -1 W/mK. Η θερμική αγωγιμότητα μειώνεται με την αύξηση της παρουσίας οξυγόνου στη δομή του GO. Αυτή η σημαντική μείωση της θερμικής αγωγιμότητας μπορεί να οδηγήσει σε πολύ αποδοτικές θερμοηλεκτρικές εφαρμογές [67,68]. Τέλος, αξιοσημείωτη αναφοράς είναι και οι εφαρμογές του GO στην ιατρική, ως φορέας διάφορων φαρμακευτικών ουσιών (drug delivery) [69].



Εικόνα 1.5

Αναπαράσταση του GO με τρία στρώματα

### 1.3.4 Μείξη Νανοεγκλεισμάτων

Η ταυτόχρονη ενσωμάτωση δύο διαφορετικών τύπων νανοεγκλεισμάτων σε μια πολυμερική μήτρα, για τη μελέτη της πιθανής συνεργιστικής επίδρασης μεταξύ των νανοεγκλεισμάτων έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών εργασιών [70-72]. Για παράδειγμα, στην αναφορά [71] διαπιστώθηκε ότι με την ταυτόχρονη παρουσία του γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα σε εποξειδική μήτρα, θα μπορούσαν να επιλυθούν σημαντικά ζητήματα, όπως η κακή διασπορά και η συσ-

σωμάτωση των νανοεγκλεισμάτων, οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο στην ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών εξαιρετικά υψηλής απόδοσης. Στην αναφορά [71], εξετάστηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των υβριδικών νανοσύνθετων υλικών που βασίζονται σε εποξειδική μήτρα ενισχυμένη με CNT<sub>s</sub> και νανοφυλλίδια γραφενίου (GNP<sub>s</sub>). Αποκαλύφθηκε ότι με τον καθορισμό της συνολικής περιεκτικότητας νανοεγκλεισμάτων σε 0.5% κατά βάρος, η αντοχή σε εφελκυσμό μεταβλήθηκε σημαντικά κατά την αλλαγή της αναλογίας των GNP<sub>s</sub> και των CNT<sub>s</sub> στο νανοσύνθετο υλικό. Οι μέγιστες αυξήσεις 54% στο μέτρο του Young και 49% στην αντοχή σε εφελκυσμό επιτεύχθηκαν για υβριδικά νανοσύνθετα που περιέχουν αναλογία 5:5 GNP<sub>s</sub> και CNT<sub>s</sub>, σε σύγκριση με αυτή που παρατηρήθηκε για τα καθαρά εποξειδικά υλικά. Βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες επιδείχθηκαν από το υβριδικό νανοσύνθετο υλικό με GNP<sub>s</sub> και CNT<sub>s</sub> σε αναλογίες 5:5 και 9:1 και αυτό το αποτέλεσμα αποδόθηκε στην καλή διασπορά των νανοεγκλεισμάτων στα νανοσύνθετα υλικά. Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα των υβριδικών νανοσύνθετων, στην αναφορά [73], η επίδραση δύο τύπων νανοεγκλεισμάτων, έχει διερευνηθεί. Αποκαλύφθηκε ότι ο συνδυασμός δύο ηλεκτροαγώγιμων νανοεγκλεισμάτων στο πολυμερές χαμηλού ιξώδους έχει ως αποτέλεσμα ένα συνεργιστικό αποτέλεσμα πάνω από το όριο διαφυγής (percolation threshold), το οποίο σχετίζεται με αύξηση της αγωγιμότητας έως και 20 φορές. Το συνεργιστικό αποτέλεσμα εξηγήθηκε στο πλαίσιο του μοντέλου ηλεκτρικής ειδικής αντίστασης. Αυτή η συμπεριφορά αναλύθηκε, υποθέτοντας ένα λεπτότερο στρώμα πολυμερούς μεταξύ των νανοσωματιδίων και του αυξανόμενου αριθμού σωματιδίων που συμμετέχουν στο ηλεκτροαγώγιμο δίκτυο. Στην αναφορά [74], διερευνήθηκαν υβριδικά υλικά με βάση το πολυπροπυλένιο (PP) ενισχυμένα με CNT και GNP. Βρέθηκε ότι το όριο διαφυγής του νανοσύνθετου GNP/PP που είναι 4 vol%, βελτιώθηκε σημαντικά με την αγωγιμότητα των σύνθετων πολυμερών ενισχυμένων με GNP ή CNT<sub>s</sub> και υβριδικών σύνθετων υλικών με εισαγωγή μόνο 1 wt% (0.52 vol%) CNT<sub>s</sub>. Οι CNT<sub>s</sub> θεωρήθηκαν ότι «γεφυρώνουν» την απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων. Σε σταθερή συνολική περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα, τα υβριδικά GNP:CNT/PP παρουσίασαν βελτιωμένες ιδιότητες με την αύξηση του κλάσματος όγκου CNT<sub>s</sub>, λόγω της καλύτερης διασποράς των CNT<sub>s</sub> και της ισχυρής πρόσφυσης στην πολυμερική μήτρα. Σε μια άλλη εργασία [75], η θερμική αγωγιμότητα των σύνθετων πολυμερών βελτιώθηκε συνεργιστικά με την ταυτόχρονη ενσωμάτωση GNP και MWCNT<sub>s</sub> στην πολυανθρακική μήτρα. Σε αυτό το πλαίσιο, οι μετρήσεις ηλεκτρικής ειδικής αντίστασης των υβριδικών νανοσύνθετων υλικών που βασίζονται σε πολυ (τερεφθαλικό βουτυλένιο) και CNT/μαύρο άνθρακα (CB) [76] έχουν δείξει βέλτιστη συμπεριφορά για περιεκτικότητα 6% κατά βάρος και αναλογία CNT/CB ίση με 2:1. Επιπλέον, μια θετική αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ανιχνεύθηκε στο νανοσύνθετο ακρυλονιτρίλιο βουταδιένιο στυρένιο/GNP με την ενσωμάτωση CNT<sub>s</sub> [77]. Από την άλλη πλευρά, οι νανοϊνες άνθρακα (CNF<sub>s</sub>) παρουσιάζουν μεγάλες δυνατότητες σε εφαρμογές, όπως η επιστήμη των υλικών, η βιοϊατρική, η μηχανική ιστών, η κατάλυση, η ενέργεια, η περιβαλλοντική επιστήμη και η αναλυτική επιστήμη, λόγω των μοναδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους [78]. Συνήθως, τα CNF<sub>s</sub> με επίπεδες μεσοπορώδεις και πορώδεις επιφάνειες μπορούν να συντεθούν με τεχνικές εναπόθεσης χημικών ατμών και ηλεκτροϊνοποίησης με επακόλουθη χημική επεξεργασία. Οι επιφάνειες των CNF<sub>s</sub> μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν, διευρύνοντας με αυτόν τον τρόπο τις εφαρμογές των υβριδικών νανοϋλικών που βασίζονται σε CNF<sub>s</sub> σε πολλαπλά πεδία. Στην αναφορά [78], έχει διερευνηθεί η προετοιμασία νανοϋλικών με βάση το CNF για εφαρμογές αισθητήρων. Στο [79], προσφάτως σχεδιασμένες υβριδικές νανοδομές παρήχθησαν με ανάπτυξη μακρών νανοϊνών άνθρακα (CNF) σε φύλλα μονοξειδίου και πολλαπλών στρωμάτων οξειδίου του γραφενίου (GO), παρουσία καταλύτη με εναπόθεση χημικών ατμών. Τα νανοσύνθετα με βάση αυτά τα υβριδικά πρόσθετα και τη μήτρα πολυαμιδίου 6.6 (PA6.6) παρασκευάστηκαν με διαδικασία ανάμειξης τήγματος. Διαπιστώθηκε ότι ο αριθμός των στρωμάτων γραφενίου επηρέασε την κρυσταλλική συμπεριφορά και την ποιότητα

διασποράς. Η αντοχή κάμψης και ο συντελεστής κάμψης του PA6.6/νανοσύνθετων βελτιώθηκαν έως και 14.7% και 14% με την ενσωμάτωση 0.5 wt% CNF που αναπτύχθηκε σε πολυστρωματικό GO, αντίστοιχα, ενώ υπήρξε σημαντική απώλεια στις ιδιότητες κάμψης του νανοσύνθετου υλικού με μονοστρωματικό GO. Επίσης, το νανοσύνθετο πολυστρωματικό υβριδικό υλικό GO/PA6.6 σε περιεκτικότητα 0.5 wt% παρουσίασε αύξηση του συντελεστή εφελκυσμού 24%. Ως εκ τούτου, το πολυστρωματικό GO με CNF αύξησε τον βαθμό κρυσταλλικότητας στα νανοσύνθετα, σχηματίζοντας παρεμβαλλόμενη δομή και έδρασε ως παράγοντας πυρήνωσης που οδηγεί σε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Τα υβριδικά νανοσύνθετα υλικά μπορούν επίσης να παραχθούν με βάση τα ανόργανα νανοσωματίδια, όπως το SiO<sub>2</sub> σε συνδυασμό με CNT<sub>s</sub> ή CNF<sub>s</sub>. Η προσθήκη τόσο των πολυστρωματικών CNT<sub>s</sub> (MWCNT<sub>s</sub>) όσο και των νανοσωματιδίων πυριτίου [80] οδήγησε σε ουσιαστική βελτίωση της αντοχής στη θραύση ενός νανοσύνθετου υλικού εποξειδικής ρητίνης που σκληρύνθηκε με ανυδρίτη. Για παράδειγμα, η αντοχή στη θραύση αυξήθηκε περίπου κατά 50% για το υβριδικό νανοσύνθετο που περιέχει 0.18 wt% MWCNT<sub>s</sub> και 6 wt% νανοσωματίδια πυριτίου. Επίσης, στην αναφορά [81] ερευνήθηκαν υβριδικά εποξειδικά σύνθετα υλικά με δύο τύπους νανοεγκλεισμάτων νανοϊνών άνθρακα (CNF<sub>s</sub>) και σωματιδίων SiO<sub>2</sub>. Έχουν μετρηθεί οι μηχανικές ιδιότητες απόσβεσης, καθώς και ο συντελεστής θερμικής διαστολής και έχει εξεταστεί η επίδραση της συγκέντρωσης του νανοεγκλεισματος. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη 3 wt% σωματιδίων SiO<sub>2</sub> μαζί με 3 wt% CNF<sub>s</sub> μπορεί να βελτιώσει τους παράγοντες απώλειας απόσβεσης έως και 15.6% σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ ταυτόχρονα βελτιώθηκε η θερμική σταθερότητα, ακολουθούμενη από 15 % μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής. Ως ένα άλλο παράδειγμα, στην αναφορά [82] τα MWCNT<sub>s</sub> συνδυάστηκαν με νανοάργιλους για την παραγωγή νανοσύνθετων πολυμερών ξύλου. Η βελτιωμένη διεπιφανειακή πρόσφυση έχει επαληθευτεί με μια αποτελεσματική μεταφορά φορτίου από την πολυμερή μήτρα στους CNT<sub>s</sub>. Επιπλέον, έχει ανιχνευθεί ενίσχυση των δυναμικών συντελεστών και απόσβεσης, ενώ οι ιδιότητες εφελκυσμού, κάμψης και σκληρότητας βελτιώθηκαν επίσης σημαντικά. Σύμφωνα με την αναφορά [70] έχει πραγματοποιηθεί περιορισμένη εργασία για τη διερεύνηση των συνεργιστικών επιπτώσεων της ενίσχυσης MWCNT<sub>s</sub> και GNP<sub>s</sub> σε εποξειδική μήτρα. Δεδομένων των εξαιρετικών ιδιοτήτων αυτών των νανοεγκλεισμάτων, είναι απαραίτητο να μελετηθεί το δυναμικό της εποξειδικής ενίσχυσης με MWCNT<sub>s</sub> και GNP<sub>s</sub>. Συναφώς, βρέθηκε στο άρθρο [83], ότι με την προσθήκη υβριδικών νανοσωματιδίων παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη βελτίωση στη διάρκεια κόπωσης της εποξειδικής ρητίνης σε σύγκριση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την προσθήκη 0.25 wt% γραφενίου ή 0.25 wt% CNF στη ρητίνη. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν πολύ μεγαλύτερη βελτίωση της διάρκειας κόπωσης στην κάμψη με τη χρήση 0.5 wt% υβριδικών νανοσωματιδίων, σε σύγκριση με αυτήν που επιτυγχάνεται με τη χρήση μόνο γραφενίου ή CNF. Επιπροσθέτως, σε πρόσφατες εργασίες [84], το γραφένιο χρησιμοποιήθηκε σε σύνθετα υλικά που περιέχουν διαφορετικά νανοεγκλείσματα, και ο συνδυασμός των νανοεγκλεισμάτων έδειξε αποτέλεσμα συνέργειας σε ό,τι αφορά τις μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Στο [85], συνδυάζοντας μαζί δύο τύπους νανοεγκλεισμάτων, όπως νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων και φυλλιδίων γραφενίου, ανιχνεύθηκε η ανάπτυξη ενός συνυποστηρικτικού δικτύου. Επομένως, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η χρήση CNT<sub>s</sub> με διαφορετικά νανοσωματίδια [86-88] και γενικώς η μείξη νανοεγκλεισμάτων με στόχο τη διερεύνηση της συνέργειάς τους και της βελτιστοποίησης των ιδιοτήτων τους είναι φλέγον ζήτημα έρευνας στην επιστημονική κοινότητα.

## Κεφάλαιο 2

### Πειραματικές Τεχνικές

#### 2.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλυθούν οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των δοκιμών που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, πρόκειται για τις εξής τεχνικές :

- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)
- Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)
- Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS/BDS)
- Διαφορική Θερμοδομετρία Σάρωσης (DSC)
- Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)
- Πειράματα Εφελκυσμού - Μηχανικές μετρήσεις
- Πειράματα Ερπυσμού - Επανάταξης

Μέσω αυτών των πειραματικών τεχνικών, μπορεί να εξαχθεί πληροφορία σημαντική για τις θερμομηχανικές, ηλεκτρικές και ρεολογικές ιδιότητες των υλικών, καθώς και της μικροδομής τους .

#### 2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

##### 2.2.1 Εισαγωγή

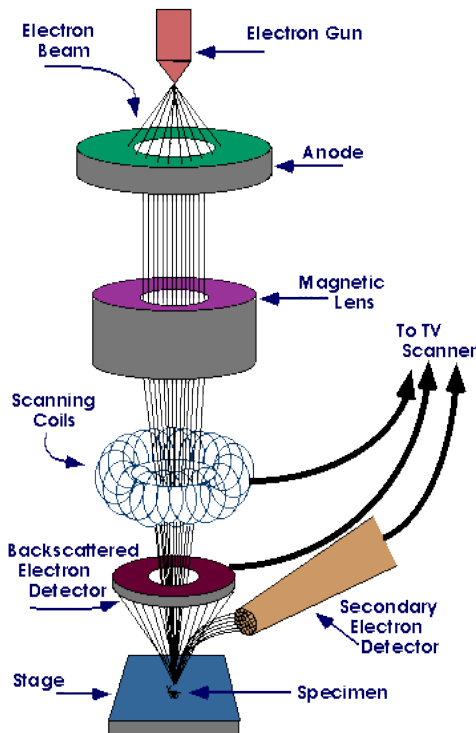
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), είναι ένα από τα όργανα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, που χρησιμεύει στην ανάλυση της σύστασης της μικροδομής ενός δείγματος, καθώς και στον εντοπισμό ανομοιογενειών στην επιφάνειά του, που μπορεί να προκαλέσει ευνόητα προβλήματα σε διάφορες εφαρμογές. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων, όπως βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. [89]. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, καθώς και η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος, το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας για πολλούς τομείς.

##### 2.2.2 Λειτουργία

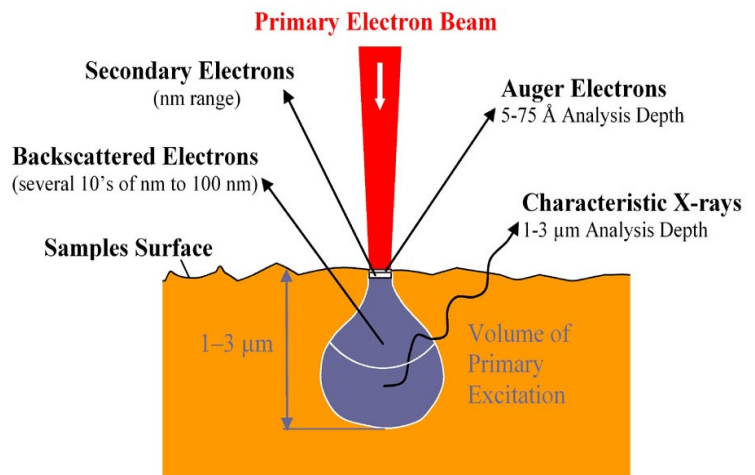
Αποτελείται από εκτοξευτή ηλεκτρονίων (electron gun), που δημιουργεί μια δέσμη ηλεκτρονίων. Η δέσμη αυτή διέρχεται μέσα από μαγνητικούς φακούς (magnetic lens) και φακούς εστίασης (focusing lens), με σκοπό την εστίαση της δέσμης, με στόχο να φτάσει εστιασμένη στο δοκίμιο που θέλουμε να σαρώσουμε. Η χρήση δέσμης ηλεκτρονίων, συμβάλλει στην καλύτερη σάρωση της ύλης, καθώς το μικρό μήκος κύματος της δέσμης ηλεκτρονίων συνεπάγεται μεγάλη γωνιακή ταχύτητα  $\omega$  και άμεσα μεγάλη ενέργεια  $E$ , που απαιτείται για να διεισδύσει η δέσμη μέσα στην ύλη και έτσι να σαρώσει πληροφορία της μικροδομής. Κατά τη χρήση του SEM, το μέσο που διέρχεται η δέσμη, πρέπει να ναι σε συνθήκες κενού, για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η δέσμη των ηλεκτρονίων, έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να μην συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Από την αλληλεπίδραση της δέσμης με την ύλη, προκύπτουν πληρο-



φορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων, που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων, εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (back-scattered) ηλεκτρόνια, καθώς και ακτίνες Χ (X rays). Όταν λοιπόν τα ηλεκτρόνια της δέσμης φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος, διεισδύουν σε βάθος, που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια «συγκρούονται» ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση, χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους. Εκείνα που σκεδάζονται κατά 180 μοίρες, ονομάζονται οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Μέσω της ανίχνευσης αυτών των ηλεκτρονίων, μπορούμε να πάρουμε πληροφορία για τη σύσταση του δοκιμίου, καθώς το ποσοστό οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του δείγματος. Επιπροσθέτως, όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου, μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος. Γι' αυτό το λόγο, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. Η ανίχνευσή τους, γίνεται μέσω ενός «συλλέκτη» που βρίσκεται μπροστά στον ανιχνευτή. Τέλος, όταν ένα ηλεκτρόνιο σκεδάζεται μη ελαστικά σε αλληλεπίδραση με τον πυρήνα ενός ατόμου, επιβραδύνεται και μέρος (έως και το σύνολο) της ενέργειάς του αποδίδεται σαν ακτίνες Χ, οι ενέργειες των οποίων μπορούν να μετρηθούν ακριβέστατα και να βοηθήσουν στη ταυτοποίηση του υλικού του δοκιμίου. Τα ηλεκτρόνια Auger παράγονται, όταν οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες Χ εκδιώκουν ηλεκτρόνια από άλλη στιβάδα, κατά την έξοδό τους από το δείγμα. [89,90]



**Εικόνα 2.1**  
Μικροανάλυση διάταξης SEM



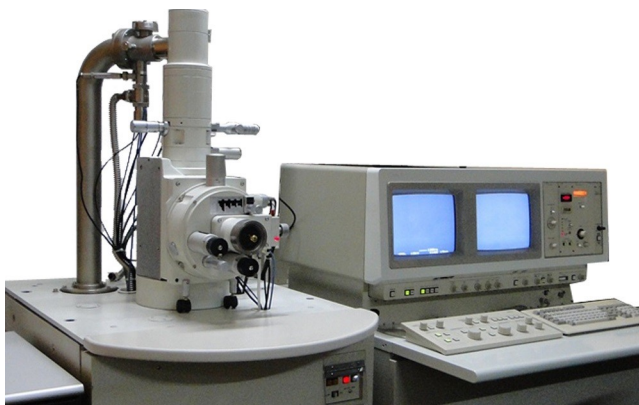
**Εικόνα 2.2**  
Πειραματική διάταξη SEM

### 2.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία για πολυμερή

Τα πολυμερή είναι από τη φύση τους κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και έτσι η δέσμη ηλεκτρονίων δεν διεισδύει σε μεγάλο βάθος στην επιφάνεια του δοκιμίου, καθώς τα ηλεκτρόνια βρίσκουν «εμπόδια» στην διαδρομή τους και έτσι δημιουργείται ένα τοπικό πεδίο στην επιφάνεια του υλικού, αλλοιώνοντας το ανιχνευόμενο σήμα. Καθίσταται επομένως απαραίτητο, για την λύση αυτού του προβλήματος, να δημιουργηθεί μια αγώγιμη στρώση πάνω στο δείγμα που μελετάται [89]. Επιπροσθέτως, τα πολυμερή, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην ακτινοβολία ηλεκτρονίων, καθώς οι ανελαστικές σκεδάσεις των ηλεκτρονίων με την οργανική ύλη, προκαλούν ιονισμό και σπάσιμο χημικών δεσμών. Γι' αυτό το λόγο, πρέπει η ακτινοβολία να είναι χαμηλής ενέργειας.

### 2.2.4 Πειραματική Διάταξη

Στα πειράματα SEM της παρούσας διατριβής δεν χρησιμοποιήθηκε αγώγιμη στρώση χρυσού. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μικροσκόπιο FEI - NOVA NanoSEM S230, Jeol 6.300 και Jeol 7610F (Εικόνα 2.3, 2.4, 2.5).



**Εικόνα 2.3,2.4,2.5**  
 Μικροσκόπιο NOVA NanoSEM S230 (πάνω αριστερά)  
 Μικροσκόπιο Jeol 6300 (κάτω) [g]  
 Μικροσκόπιο Jeol 7610F (πάνω δεξιά) [h]

## 2.3 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

### 2.3.1 Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία μέθοδος μη-ελαστικής σκέδασης φωτός, η οποία στηρίζεται στο οπτικό φαινόμενο Raman, που οφείλεται στον Ινδό φυσικό Raman, ο οποίος το ανακάλυψε το 1928. Κατά το φαινόμενο Raman, όταν κάποιο υλικό σύστημα (αέριο, υγρό, στερεό, άμορφο ή κρυσταλλικό) ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία (συνήθως, από την περιοχή του ορατού φάσματος), τότε η διάχυτη ακτινοβολία σκεδάζεται ανελαστικά (σε διευθύνσεις διαφορετικές από τη διεύθυνση πρόσπτωσης, διέλευσης ή ανάκλασης) [91]. Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται για την αναγνώριση των μορίων, τον προσδιορισμό των τρόπων δόνησής τους και τη μελέτη ενδομοριακών δεσμών. Στα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά χρησιμοποιείται με στόχο την μελέτη της ποιότητας των νανοεγκλεισμάτων, τον προσδιορισμό αλληλεπιδράσεων, καθώς και για έλεγχο της διασποράς.

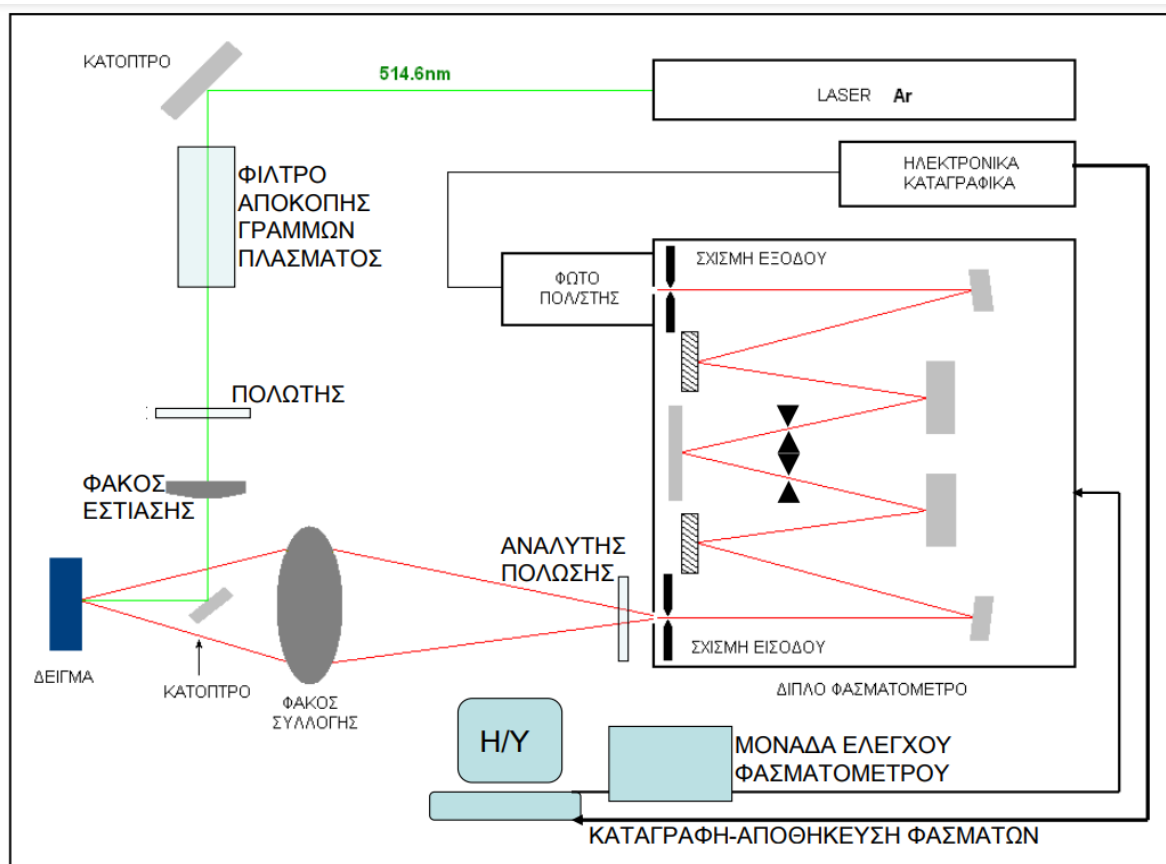
### 2.3.2 Λειτουργία

Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στην ανελαστική σκέδαση φωτονίων, γνωστή ως σκέδαση Raman. Χρησιμοποιείται μια πηγή μονοχρωματικού φωτός, συνήθως από λέιζερ στο ορατό φάσμα, κοντά στο υπέρυθρο ή κοντά στην υπεριώδη ακτινοβολία, αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ακτίνες Χ. Το φως του λέιζερ αλληλεπιδρά με μοριακές δονήσεις, φωνόνια ή άλλες διεγέρσεις στο σύστημα, με αποτέλεσμα η ενέργεια των σκεδαζόμενων φωτονίων να μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες ή μικρότερες συχνότητες σε σχέση με την ακτινοβολία διέγερσης (Stokes και Anti-Stokes). Η μετατόπιση της ενέργειας δίνει πληροφορίες για τους τρόπους δόνησης στο σύστημα. Η υπέρυθη φασματοσκοπία συνήθως αποδίδει παρόμοιες αλλά συμπληρωματικές πληροφορίες. Η ένταση του φαινομένου Raman συσχετίζεται με την πολωσιμότητα των ηλεκτρονίων σε ένα μόριο. Είναι μια μορφή ανελαστικής σκέδασης φωτός, όπου ένα φωτόνιο διεγείρει το δείγμα. Αυτή η διέγερση θέτει το μόριο σε μια εικονική ενεργειακή κατάσταση για ένα σύντομο χρονικό διάστημα πριν από την εκπομπή του σκεδαζόμενου φωτονίου. Η ανελαστική σκέδαση σημαίνει ότι η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου είναι είτε μικρότερης είτε μεγαλύτερης ενέργειας από το προσπίπτον φωτόνιο. Μετά το συμβάν σκέδασης, το δείγμα βρίσκεται σε διαφορετική κατάσταση περιστροφής ή δόνησης. Για να παραμείνει σταθερή η συνολική ενέργεια του συστήματος μετά τη μετακίνηση του μορίου σε μια νέα περιστροφική-δονητική-ηλεκτρονική κατάσταση, το σκεδαζόμενο φωτόνιο μετατοπίζεται σε διαφορετική ενέργεια και επομένως διαφορετική συχνότητα. Αυτή η διαφορά ενέργειας είναι ίση με εκείνη μεταξύ της αρχικής και της τελικής κατάστασης του μορίου. Εάν η τελική κατάσταση είναι υψηλότερη σε ενέργεια από την αρχική κατάσταση, το σκεδαζόμενο φωτόνιο θα μετατοπιστεί σε χαμηλότερη συχνότητα (χαμηλότερη ενέργεια) έτσι ώστε η συνολική ενέργεια να παραμείνει ίδια. Αυτή η μετατόπιση της συχνότητας ονομάζεται μετατόπιση Stokes, ή “downshift”. Εάν η τελική κατάσταση είναι χαμηλότερη σε ενέργεια, το σκεδαζόμενο φωτόνιο θα μετατοπιστεί σε υψηλότερη συχνότητα, η οποία ονομάζεται μετατόπιση αντί-Stokes, ή “upshift”. Επομένως, το φαινόμενο Raman βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του νέφους ηλεκτρονίων ενός δείγματος και του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου του μονοχρωματικού φωτός, το οποίο μπορεί να δημιουργήσει μια επαγόμενη διπολική ροπή εντός του μορίου με βάση την πόλωσή του. Για να εμφανίσει ένα μόριο φαινόμενο Raman, πρέπει να υπάρ-

χει μια αλλαγή στην ηλεκτρονική πολωσιμότητά του, λόγω ταλάντωσής του. Η ένταση της σκέδασης Raman είναι ανάλογη με αυτήν την αλλαγή πολωσιμότητας. Επομένως, το φάσμα Raman εξαρτάται από τις περιστροφικές-δονητικές-ηλεκτρονικές καταστάσεις του μορίου.

### 2.3.3 Πειραματική Διάταξη

Τα απαραίτητα στοιχεία σε ένα πείραμα σκέδασης Raman, είναι μία μονοχρωματική πηγή φωτός για την διέγερση του δείγματος, και ένα μέσο ανάλυσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη και να προσδιορισθούν τα στοιχεία (συχνότητα, ένταση, εύρος) των ζωνών σκέδασης. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 2.6) παρουσιάζεται η τυπική πειραματική διάταξη της φασματοσκοπίας Raman.



Εικόνα 2.6

Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman [91]

Η επιλογή του μήκους κύματος γίνεται με κριτήριο την μέγιστη απόδοση στο φάσμα σκέδασης. Επίσης, με την αλλαγή του μήκους κύματος, είναι δυνατόν να επιβεβαιωθεί αν μία ζώνη εκπομπής είναι ζώνη σκέδασης Raman ή όχι (π.χ. φωταύγεια), δεδομένου ότι οι ζώνες Raman διατηρούν τη σχετική τους απόσταση από την συχνότητα διέγερσης. Στις περιπτώσεις μελέτης Raman υπό συντονισμό, η αλλαγή του μήκους κύματος διέγερσης είναι επιβεβλημένη και γίνεται με όσο το δυνατόν πιο μικρά βήματα. Η δέσμη του laser διέρχεται πρώτα από ένα μικρό μονοχρωμάτο-

ρα, ο οποίος αποκόπτει την ασύμφωνη ακτινοβολία πλάσματος που εκπέμπεται από τα ιονισμένα άτομα της λυχνίας του laser. Στη συνέχεια περνά από ένα στοιχείο καθορισμού της πόλωσης του. Το επόμενο οπτικό στοιχείο είναι ένα φακός εστίασης ο οποίος παραλαμβάνει τη δέσμη του laser και την εστιάζει στο εστιακό του επίπεδο. Η επιλογή της εστιακής απόστασης του φακού εστίασης γίνεται με κριτήριο την πυκνότητα ισχύος του laser στο δοκίμιο, αλλά και με κριτήριο την χωρική διακριτική ικανότητα στην περιοχή σκέδασης. Η συγκλίνουσα δέσμη κατευθύνεται στο δοκίμιο, με τη βοήθεια ενός μικρού καθρέπτη, η θέση του οποίου, σε σχέση με το δοκίμιο και με την κατεύθυνση ανίχνευσης, καθορίζει τη γεωμετρία σκέδασης. Το δοκίμιο μπορεί να βρίσκεται σε συνθήκες περιβάλλοντος, μπορεί όμως να βρίσκεται και σε θάλαμο μεταβλητής θερμοκρασίας ή πίεσης, μπορεί επίσης να είναι στηριγμένο σε σύστημα μικρομεταφορέων ή και σε γωνιόμετρο για τον ακριβέστερο προσδιορισμό της θέσης του και του προσανατολισμού του. Το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται με ένα φακό και οδηγείται στη «σχισμή εισόδου» του φασματομέτρου που, στην περίπτωση μας, είναι ένας διπλός μονοχρωμάτορας (SPEX 1403). Στις διατάξεις micro-Raman, ο αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου, που εστιάζει τη δέσμη του laser, αποτελεί ταυτόχρονα και το φακό συλλογής. Σε αυτή την περίπτωση η διαχείριση της δέσμης του laser και της σκεδαζόμενης δέσμης επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων διαχωριστών δέσμης (beam splitters). Πριν από τη σχισμή εισόδου του φασματομέτρου παρεμβάλλεται ένας δεύτερος πολωτής που λειτουργεί ως «αναλυτής πόλωσης». Με τη συνδυασμένη χρήση του «πολωτή» και του «αναλυτή πόλωσης», σε συνδυασμό και με τη συγκεκριμένη γεωμετρία σκέδασης, καθίσταται δυνατή η εφαρμογή κανόνων επιλογής, όπως έχουν περιγραφεί ανωτέρω. Το φασματόμετρο αναλύει τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία με τη βοήθεια δύο ολογραφικών φραγμάτων, τεσσάρων σχισμών και πέντε καθρεπτών. Η ανάλυση του φωτός γίνεται με περίθλαση από ανάκλαση, ενώ το φασματόμετρο αποτελείται από δύο πανομοιότυπες βαθμίδες εν σειρά, οι οποίες είναι διατεταγμένες συμμετρικά ως προς το μεσοπαράλληλο επίπεδο συμμετρίας του φασματομέτρου, που ονομάζεται «διπλό φασματόμετρο» γι' αυτό το λόγο. Αυτή η εσωτερική διάταξη του φασματομέτρου έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση της διακριτικής του ικανότητας, αλλά και της αποκοπής ανεπιθύμητου φωτός, το οποίο ενδέχεται να εισέρχεται από την σχισμή εισόδου υπό γωνία ως προς τον οπτικό άξονα του συστήματος. Το αναλυόμενο φως ανιχνεύεται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή που βρίσκεται μετά τη σχισμή εξόδου του φασματομέτρου. Ο φωτοπολλαπλασιαστής βρίσκεται στο εσωτερικό ενός συστήματος ψύξης, ώστε να λειτουργεί σε θερμοκρασία  $-10^{\circ}\text{C}$ , με αποτέλεσμα να έχει χαμηλό ρεύμα σκότους. Το ηλεκτρικό σήμα του φωτοπολλαπλασιαστή (το οποίο έχει τη μορφή αρνητικών παλμών, λόγω του αρνητικού φορτίου των φωτοηλεκτρονίων), οδηγείται σε μία συστοιχία ηλεκτρονικών μονάδων. Στην πρώτη μονάδα το σήμα ενισχύεται. Στη δεύτερη μονάδα, το ενισχυμένο αρνητικό σήμα μορφοποιείται σε τετραγωνικό παλμό, αφού πρώτα απορριφθούν παρασιτικοί παλμοί μικρού πλάτους. Ο ρυθμός των τετραγωνικών παλμών, ανά μονάδα χρόνου, μπορεί να μετρηθεί με την επόμενη μονάδα. Παράλληλα, οι λογικοί παλμοί οδηγούνται σε μία μονάδα καταμέτρησης, που βρίσκεται σε έναν υπολογιστή, με τη βοήθεια του οποίου καθορίζεται ο χρόνος καταμέτρησης, ενώ παράλληλα ελέγχεται και η κίνηση του φασματομέτρου. Η καταγραφή των φασμάτων γίνεται γραμμικά ως προς την συχνότητα (και όχι ως προς το μήκος κύματος) της ακτινοβολίας. Τα φασματόμετρα είναι βαθμονομημένα, ως προς τη συχνότητα, σε μονάδες κυματαριθμών που ορίζονται ως  $\omega [\text{cm}^{-1}] = 1/\lambda [\text{cm}]$ . Ανάλογα με το αν τα μετρούμενα φάσματα αναμένεται να έχουν ευρείες ή λεπτές ζώνες σκέδασης και από το αν αναμένεται να έχουν ισχυρή ή ασθενή ένταση, επιλέγονται οι παράμετροι σάρωσης-καταμέτρησης και το άνοιγμα των σχισμών του φασματομέτρου, ώστε να επιτυγχάνεται ικανοποιητικός λόγος σήματος/θορύβου και επιθυμητή διακριτική ικανότητα [91].

## 2.4 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS/BDS)

### 2.4.1 Εισαγωγή

Με τις τεχνικές της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS/BDS), μπορούμε να μελετήσουμε τις διηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού και συγκεκριμένα να προσδιοριστεί το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των υλικών, μέσω της μελέτης της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς. Στα πολυμερή νανοσύνθετα υλικά, η πειραματική τεχνική αυτή είναι πολύ χρήσιμη για τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, καθώς πολλά υλικά χρησιμοποιούνται ως αισθητήρες παραμόρφωσης και είναι απαραίτητη η διερεύνηση ύπαρξης ηλεκτρικής αγωγιμότητας και ο προσδιορισμός του ορίου διαφυγής (percolation threshold).

### 2.4.2 Λειτουργία και Πειραματική Διάταξη

Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon^*(\omega)$  δίνεται από τη σχέση :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - \epsilon''(\omega)i \quad (1) ,$$

όπου το πραγματικό μέρος  $\epsilon'$  αποτελεί ένα μέτρο της ηλεκτρικής ενέργειας που αποθηκεύεται στο υλικό και το φανταστικό  $\epsilon''$  ένα μέτρο της ενέργειας που μετατρέπεται σε θερμότητα. Με την εύρεση της διηλεκτρικής σταθεράς μπορούμε να συνδέσουμε το ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται στο δοκίμιο με την απόκριση του υλικού [92]. Αρχικά, τα δοκίμια τοποθετούνται μέσα σε κυψελίδα μέτρησης (της Novocontrol BDS-1200) (Εικόνα 2.7), ανάμεσα στις ορειχάλκινες πλάκες πυκνωτή, εφαρμόζεται εναλλασσόμενη τάση στον πυκνωτή-δείγμα και καταγράφεται η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά ως συνάρτηση της συχνότητας, στην περιοχή  $10^{-1} - 10^6$  Hz, χρησιμοποιώντας αναλυτή Novocontrol Alpha σε επιλεγμένες θερμοκρασίες. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma^*$  υπολογίζεται από τη μετρούμενη διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon^*$  μέσω της σχέσης :

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega) \quad (2) ,$$

όπου  $\omega=2\pi f$  η γωνιακή συχνότητα και  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά στο κενό.



Εικόνα 2.7- Πειραματική Διάταξη DRS Novocontrol (αριστερά) και κυψελίδα τοποθέτησης δοκίμιο (δεξιά) [93]

## 2.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

### 2.5.1 Εισαγωγή

Μια πειραματική τεχνική, που χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών είναι η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC-Differential Scanning Calorimetry). Εν γένει, με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης, μπορεί να μελετηθεί η συμπεριφορά των υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Επίσης, μπορεί να μελετηθεί μια μεταβολή ενός μεγέθους ή ιδιότητας με την θερμοκρασία. Τέτοια μεγέθη-ιδιότητες, μπορεί να είναι χαρακτηριστικές ενθαλπίες, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ), τήξης ( $T_m$ ), κρυστάλλωσης ( $T_c$ ), ο συντελεστής θερμικής διαστολής κλπ.[94]. Η πειραματική τεχνική αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή και είναι σχετικά απλή ως προς την πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται, καθώς και της ανάλυσης που παρέχει.

### 2.5.2 Πειραματική Μέθοδος - Διάταξη

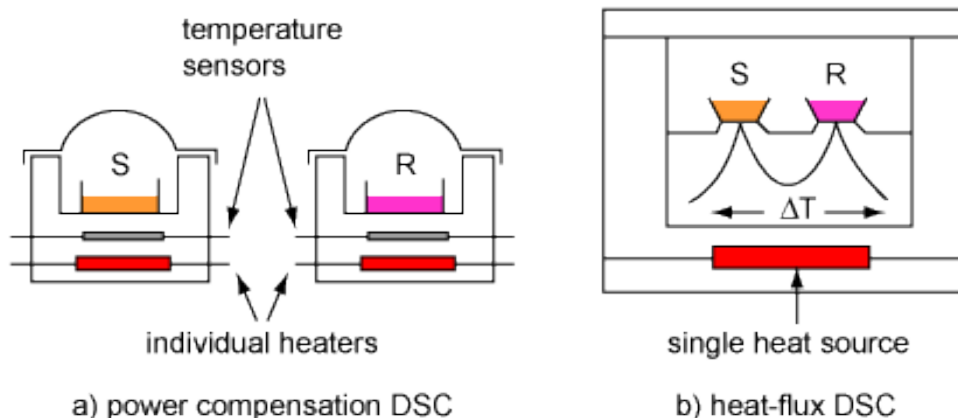
Οι δύο πιο διαδεδομένοι τύποι συσκευών DSC είναι οι εξής :

#### 1) DSC ροής θερμότητας (heat flux)

Σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου. Το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και το άλλο είναι κενό (καψίδιο αναφοράς). Στο περιβάλλον των υποδοχέων, δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής (υπολογιστής) αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Το υγρό άζωτο επίσης, χρησιμοποιείται κυρίως, για την επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών, για να γίνει η έναρξη του πειράματος – θερμογράφημα. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς, μετράται με μεγάλη ακρίβεια μέσω υπερευαίσθητων θερμοζυγών [94,95]. Η ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ του δείγματος και του αισθητήρα, γίνεται μόνο από το κάτω μέρος του καψιδίου, έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι θερμικές απώλειες από τα πλάγια. Η θερμική αγωγιμότητα των καψιδίων και το είδος του αδρανούς αερίου στο εσωτερικό της συσκευής, επηρεάζει την ανταλλαγή θερμότητας, γι' αυτό χρειάζεται όσο το δυνατόν περισσότερο, να υπάρχει καλή θερμική μόνωση των καψιδίων, ντιούαρ, καλωδίων κτλ. σε ένα τέτοιο πείραμα.

#### 2) DSC αντιστάθμισης ισχύος (power compensation)

Η συσκευή DSC περιλαμβάνει δύο ανεξάρτητους μικρούς φούρνους. Ο πρώτος είναι του δείγματος του πολυμερούς και ο δεύτερος του υλικού αναφοράς. Κάτω από την πλάκα του κάθε φούρνου που τοποθετούνται τα δείγματα, υπάρχουν θερμομέτρα που μετρούν κάθε στιγμή την θερμοκρασία κάθε υλικού. Η διαφορά θερμοκρασίας που αναπτύσσεται μεταξύ δείγματος και δοκιμίου αναφοράς, αντισταθμίζεται ρυθμίζοντας κατάλληλα τη διαφορά ισχύος θέρμανσης ανάμεσα στα δύο δοκίμια. Όταν συμβαίνει μια θερμοδυναμική μετάβαση στο πολυμερές-δείγμα, οι θερμοαντήρες του κάθε φούρνου, τείνουν να ελαχιστοποιήσουν τη διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στο δείγμα και το υλικό αναφοράς. Για μεγάλη ακρίβεια στα πειραματικά αποτελέσματα, απαιτούνται εξαρτήματα, καλά θερμικά μονωμένα, ώστε να μην έχουμε απώλειες .



**Εικόνα 2.8**

*Συσκευές DSC α) Power Compensation β) Heat Flux*

Τα πειράματα DSC έγιναν στον τομέα Μηχανικής του ΕΜΠ, με χρήση της μηχανής Setaram 141 DSC, τύπου αντιστάθμισης ισχύος (power compensation). Η συσκευή απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 2.9).



**Εικόνα 2.9**

*Συσκευή DSC Setaram 141 (power compensation) [ο]*

### 2.5.3 Μετρούμενα Μεγέθη

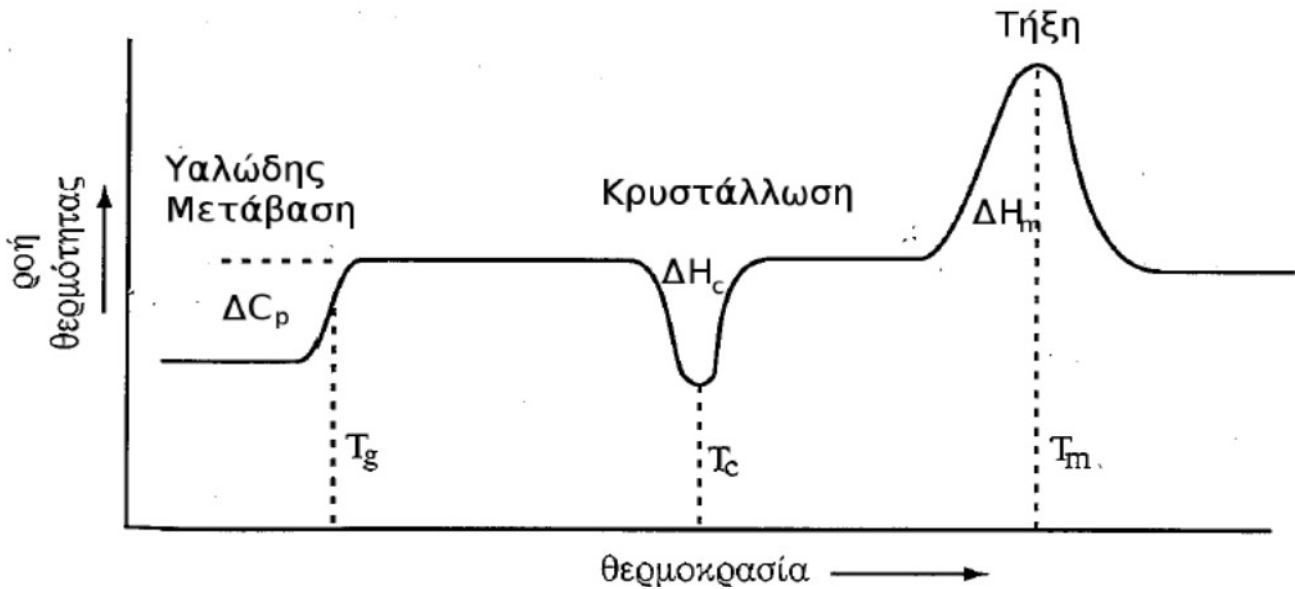
Μέσω του πειράματος αυτού, μπορούμε να μελετήσουμε πολλά μεγέθη, ιδιότητες και θερμικές μεταπτώσεις τα οποία βοηθούν στην μελέτη του δείγματος. Από το θερμογράφημα που προκύπτει (άξονας ψ→ ροή θερμότητας - ισχύς και άξονας x→ θερμοκρασία) συνοπτικά μπορούμε να βρούμε :

1. Γαλώδης μετάβαση και προσδιορισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ )
2. Σημείο τήξης (melting point)
3. Υπολογισμός λανθάνουσας θερμότητας (latent heat)



4. Υπολογισμός σημαντικών ενθαλπιών (κρυστάλλωσης, τήξης)
5. Θερμοκρασία κρυστάλλωσης
6. Κρυσταλλικότητα
7. Κινητική χημικών αντιδράσεων
8. Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας  $c_p$  και μεταβολής  $\Delta c_p$  κ.α.

Ένα τυπικό θερμογράφημα για ένα ημικρυσταλλικό υλικό είναι το εξής :

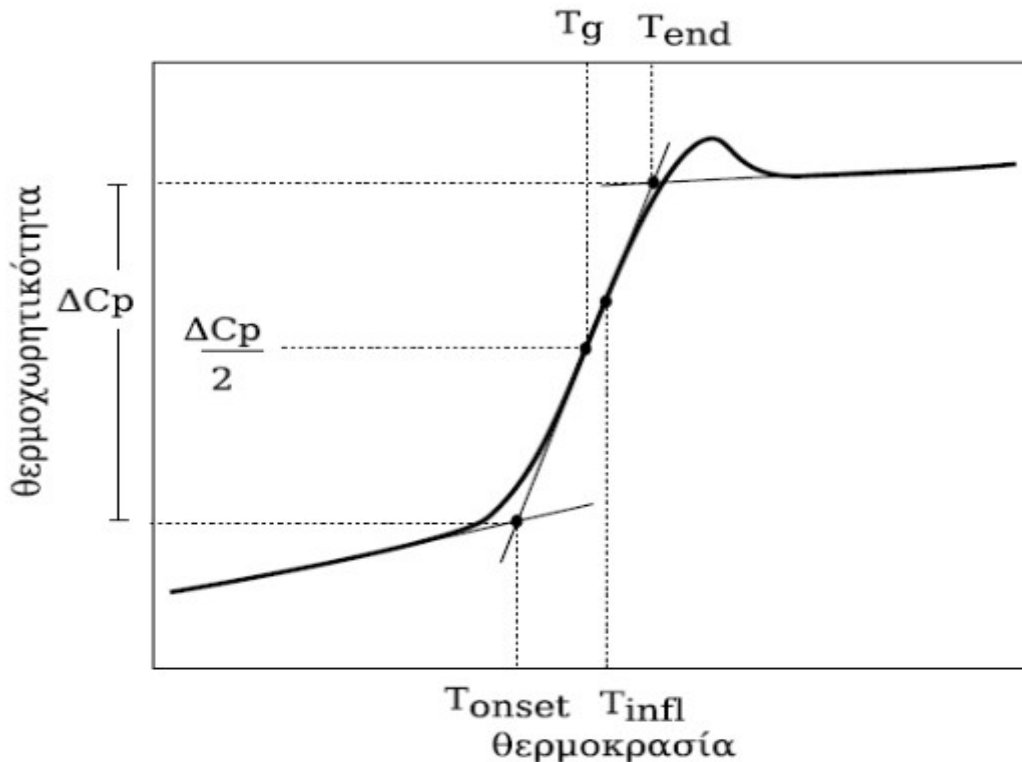


Εικόνα 2.10 - Τυπικό γράφημα DSC (ροή θερμότητας – θερμοκρασίας) για ημικρυσταλλικό υλικό [94]

Αναλύοντας το θερμογράφημα (Εικόνα 2.10) από δεξιά προς τα αριστερά, παρατηρούμε μια κορυφή προς τα άνω, που αντιστοιχεί στην ενδόθερμη διαδικασία της τήξης. Σε μια ενδόθερμη διαδικασία, απαιτείται αύξηση της ροής θερμότητας στο δείγμα, ώστε να διατηρηθεί σε θερμοκρασία ίση με το δοκίμιο αναφοράς. Για αυτό το λόγο, παρατηρούμε αυτή την κορυφή, το μέγιστο της οποίας, έχει τετμημένη την θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ). Σε περίπτωση που το θερμογράφημα είχε και άλλες τέτοιες ενδόθερμες κορυφές (αύξηση ροής θερμότητας), θα αντιστοιχούσαν σε θερμοδυναμικές μετάπτωσης πρώτης και δεύτερης τάξης. Πιο αριστερά στο θερμογράφημα, παρατηρούμε μια απότομη πτώση της ροής θερμότητας, σχηματίζοντας μια κορυφή από την αντίθετη πλευρά αυτή την φορά. Αυτή η διαδικασία είναι εξώθερμη, καθώς απαιτείται μείωση της ροής θερμότητας στο δείγμα, για να διατηρηθεί σε θερμοκρασία ίση με το δοκίμιο αναφοράς και αντιστοιχεί στην διαδικασία κρυστάλλωσης του υλικού. Η τετμημένη του ελαχίστου της κορυφής, αντιστοιχεί στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ). Αν γίνει κανονικοποίηση του άξονα γ, ώστε να αντιστοιχεί στη ροή θερμότητας ανά γραμμάριο υλικού ως προς τον ρυθμό θέρμανσης, υπολογίζοντας το εμβαδόν των κορυφών τήξης και κρυστάλλωσης, μπορούμε να βρούμε τις αντίστοιχες ενθαλπίες τήξης ( $\Delta H_m$ ) και κρυστάλλωσης ( $\Delta H_c$ ). Μέσω της ανάλυσης αυτής, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας  $x_c$ , ο οποίος αντιστοιχεί στον λόγο ενθαλπίας τήξης του δείγματος ως προς την ενθαλπία τήξης του καθαρού κρυσταλλικού υλικού. Δηλαδή :

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{\text{κρυσταλλικού}}} \quad (3)$$

Πιο αριστερά στο θερμογράφημα, παρατηρείται ένα «σκαλοπάτι» - απότομη αλλαγή στη ροή θερμότητας, χωρίς να εμφανίζεται κάποια κορυφή, όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις. Η μετάβαση αυτή αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση (glass transition) και οφείλεται στην ασυνέχεια της ειδικής θερμότητας  $c_p$  του υλικού σε ένα εύρος θερμοκρασιών της περιοχής. Με εστίαση στην περιοχή αυτή και μετατροπή του άξονα  $y$  σε άξονα θερμοχωρητικότητας, είναι δυνατός ο υπολογισμός της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας ( $\Delta C_p$ ) και της τιμής της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης  $T_g$  με την μέθοδο που παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.11. [94-97]



**Εικόνα 2.11**  
Μέθοδος υπολογισμού  $\Delta C_p$  και  $T_g$

### Μέθοδος υπολογισμού $\Delta C_p$ και $T_g$

Βρίσκοντας τις εφαπτομένες στα άκρα της περιοχής υαλώδους μετάβασης, καθώς και στην περιοχή που συντελείται η απότομη μείωση της ροής θερμότητας, υπολογίζουμε τις θερμοκρασίες  $T_{on}$  και  $T_{off}$  (ενδεικτικές θερμοκρασίες έναρξης και λήξης μετάπτωσης) από τα σημεία τομής των εφαπτομένων. Οι τεταγμένες των σημείων τομής, αντιστοιχούν σε 2 τιμές  $C_p(T_{on})$  και  $C_p(T_{off})$ , η διαφορά των οποίων δίνει την μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας  $\Delta C_p$ . Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην τιμή  $C_p(T_{on}) + \Delta C_p / 2$  είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ .

Σε περίπτωση που το δείγμα είναι άμορφο, τότε στο θερμογράφημα θα υπήρχε μόνο το «σκαλοπάτι» ροής θερμότητας, που αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση και δεν θα υπήρχαν κορυφές τήξης-κρυστάλλωσης. Αν το δείγμα ήταν καθαρά κρυσταλλικό (θεωρητικά πάντα, καθώς δεν υπάρχει 100% κρυσταλλικό υλικό), τότε στο θερμογράφημα δεν θα εμφανιζόταν υαλώδης μετάβαση. Επομένως, η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) είναι μια πειραματική τεχνική πολύ χρήσι-

μη, για την μελέτη ιδιοτήτων ενός υλικού, που σχετίζονται με θερμικές μεταπτώσεις, χημική κινητικότητα και εν γένει τη συμπεριφορά του υλικού στην μεταβολή της θερμοκρασίας υπό σταθερό και αργό ρυθμό. Επιπροσθέτως, η μελέτη μιας ιδιότητας ή ενός χαρακτηριστικού ενός υλικού, μπορεί να έχει προεκτάσεις πολύ ενδιαφέρουσες. Για παράδειγμα, μπορεί να αναδειχθεί η χρησιμότητα της DSC στην μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων, αφού η κρυσταλλικότητα ενός υλικού συνδέεται άμεσα με τις μηχανικές ιδιότητές του, καθώς και για την μελέτη οπτικών ιδιοτήτων του υλικού, καθώς ένα κρυσταλλικό υλικό σκεδάζει με ευκολία το φως [96,97].

## 2.6 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)

Μια από τις ευρύτερα διαδεδομένες πειραματικές τεχνικές προσδιορισμού δυναμικών μηχανικών ιδιοτήτων, είναι η δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA). Μέσω αυτής της τεχνικής, μπορούν να εξαχθούν σημαντικές πληροφορίες, για τον προσδιορισμό μηχανικών ιδιοτήτων και τη μελέτη της δομής των υλικών, καθώς υπάρχει αλληλοσυσχέτιση των μηχανικών ιδιοτήτων με τον χρόνο ή την θερμοκρασία [98].

### 2.6.1 Εισαγωγή

Με την τεχνική της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης, μελετάμε την τάση και την παραμόρφωση ενός υλικού, στο οποίο εφαρμόζεται μια περιοδικά μεταβαλλόμενη μηχανική φόρτιση, συναρτήσει της θερμοκρασίας και γι' αυτό ονομάζεται πολλές φορές και «δυναμική θερμομηχανική ανάλυση (DTMA)». Επομένως, η δυναμική μηχανική συμπεριφορά ενός υλικού περιλαμβάνει τη μελέτη της παραμόρφωσης του υλικού υπό την επίδραση ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενης με το χρόνο τάσης ή το αντίστροφο.

Αν επιβληθεί λοιπόν στο υλικό μια παραμόρφωση :  $\epsilon(t) = \epsilon_o \sin(\omega t)$  (4)

η τάση στο υλικό θα είναι :  $\sigma(t) = \sigma_o \sin(\omega t + \delta)$  (5) , όπου

- $\epsilon_o$  : μέγιστη παραμόρφωση
- $\sigma_o$  : μέγιστη τάση
- $\omega$  : γωνιακή ταχύτητα παραμόρφωσης
- $\delta$  : διαφορά φάσης

Η (5) αναλύεται σε δύο συνιστώσες, η μία σε φάση με την παραμόρφωση, ενώ η άλλη με διαφορά φάσης “ $\pi/2$ ” με την παραμόρφωση.

Επομένως :  $\Rightarrow \sigma(t) = \sigma_o(\cos\delta) \sin(\omega t) + \sigma_o(\sin\delta) \cos(\omega t)$  (6)

Θέτοντας  $E' = \frac{\sigma_o}{\epsilon_o} \cos\delta$  (7) ,  $E'' = \frac{\sigma_o}{\epsilon_o} \sin\delta$  (8)  $\Rightarrow \sigma(t) = \epsilon_o E' \sin(\omega t) + \epsilon_o E'' \cos(\omega t)$  (9)

Γενικότερα, η συμπεριφορά ενός υλικού μπορεί να οριστεί μέσω ενός μιγαδικού μέτρου, που ονομάζεται δυναμικό μέτρο ελαστικότητας και περιγράφει την χρονικά εξαρτώμενη ελαστική ή ιξωδοελαστική συμπεριφορά των υλικών.

Είναι:  $E^* = E' + iE''$  (10) , όπου

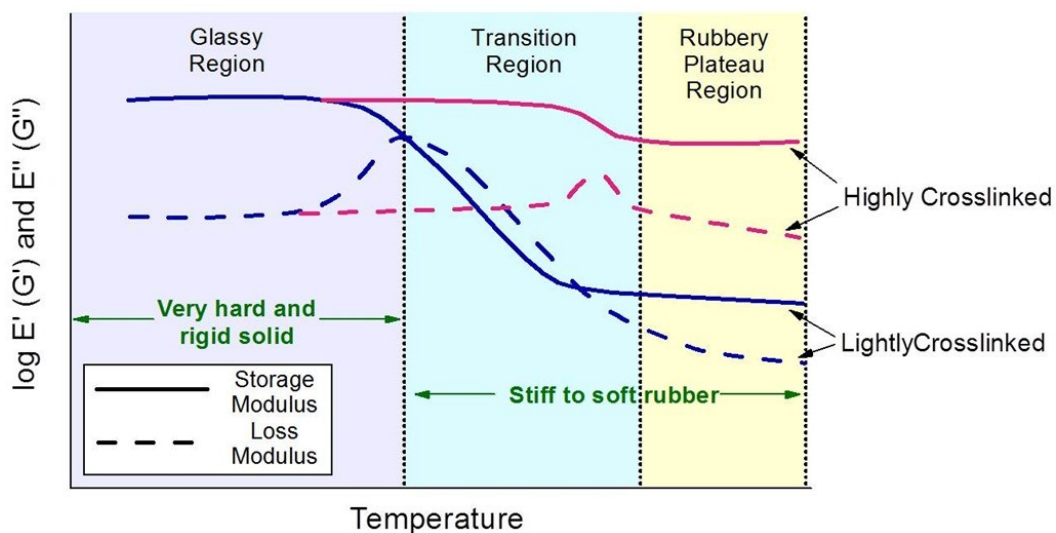
$E'$  : το μέτρο αποθήκευσης ενέργειας (storage modulus)

$E''$  : το μέτρο απωλειών ενέργειας (loss modulus)

Το μέτρο αποθήκευσης (storage modulus), καθορίζει την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό ως ελαστική ενέργεια, λόγω της μεταβαλλόμενης παραμόρφωσης. Μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρο της δυναμικής ακαμψίας του υλικού. Το μέτρο απώλειας ενέργειας (loss modulus), δηλώνει την απώλεια μηχανικής ενέργειας σε θερμική. Μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρο της δυνατότητας απόσβεσης κραδασμών του υλικού. Πολλές φορές στην δυναμική μηχανική ανάλυση γίνεται χρήση της εφαπτομένης της διαφοράς φάσης  $\delta$  που ονομάζεται και εφαπτομένη απωλειών (tangent loss) [98].

$$\Delta\eta\lambda\alpha\delta\acute{\eta} \rightarrow \tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad (11)$$

Ένα τυπικό διάγραμμα DMA για δύο θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι το εξής :



Εικόνα 2.12

DMA γράφημα για δύο τυχαία θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. [i]

Μπορούμε να διαχωρίσουμε το γράφημα σε 3 κύριες περιοχές (Εικόνα 2.12). Ξεκινώντας από χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρούμε ότι το μέτρο αποθήκευσης μειώνεται, καθώς τα μόρια κερδίζουν ελεύθερο όγκο, που έχει ως αποτέλεσμα, μεγαλύτερη κινητικότητα των μορίων.

Περιοχή 1

Η περιοχή ονομάζεται «υαλώδης» (glassy region), κατά την οποία το υλικό είναι πολύ σκληρό και άκαμπτο στερεό. Σε αυτήν την περιοχή, συντελείται τέντωμα και δίπλωμα των δεσμών. Γίνονται κινήσεις τοπικής κλίμακας. Υπάρχει μικρή μείωση του μέτρου αποθήκευσης, που έγκειται στην αύξηση της θερμοκρασίας και στην μεγαλύτερη κινητικότητα των μορίων.

**Περιοχή 2**

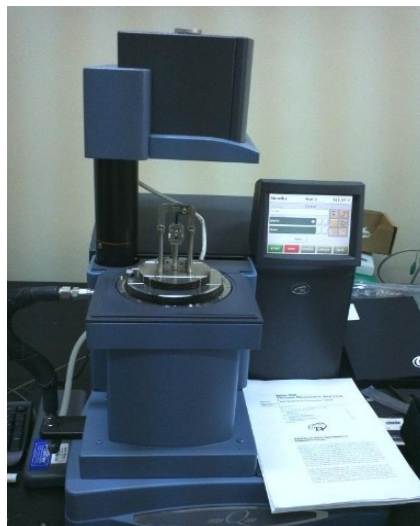
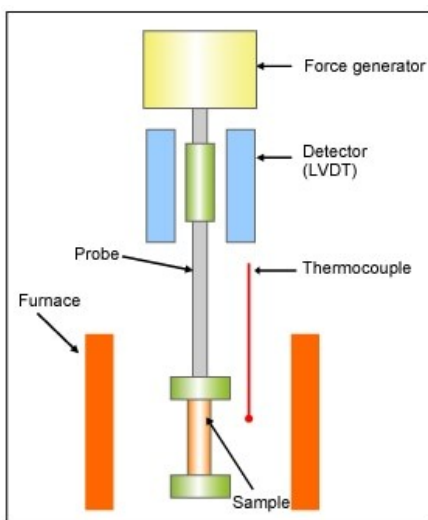
Η περιοχή ονομάζεται «περιοχή μετάβασης» (transition region), κατά την οποία η τιμή του μέτρου αποθήκευσης  $E'$  μειώνεται και πολλές φορές μπορεί να μειωθεί κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Το υλικό σε αυτή την περιοχή περνά από την υαλώδη στην κομμώδη φάση, καθώς μεταβάλλεται δραστικά η κινητικότητα της κύριας πολυμερικής αλυσίδας.

**Περιοχή 3**

Η περιοχή αυτή ονομάζεται «ελαστική με εμφάνιση πλατό» (rubbery plateau region), κατά την οποία συντελείται συντονισμένη κίνηση του άμορφου μέρους της πολυμερικής αλυσίδας. Το μέτρο αποθήκευσης μειώνεται με πιο αργό ρυθμό και φαίνεται να σταθεροποιείται. (εμφάνιση “πλατό”). Θερμαίνοντας περαιτέρω το δείγμα, θα βλέπαμε απότομη μείωση του μέτρου αποθήκευσης  $E'$  και θα σηματοδοτούσε την τήξη του που δεν παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.12, αλλά περιγράφεται με σαφήνεια [98].

**2.6.2 Πειραματική Διάταξη**

Τα πειράματα DMA πραγματοποιήθηκαν με χρήση του μηχανήματος DMA-Q800 TA στον Τομέα Μηχανικής του Ε.Μ.Π. Η εξάσκηση της περιοδικά μεταβαλλόμενης μηχανικής φόρτισης, γίνεται μέσω μεταλλικής ράβδου, η οποία δέχεται κίνηση από μοτέρ ηλεκτρικής ενέργειας. Ένας αισθητήρας (LVDT) παρεμβάλλεται μεταξύ του μοτέρ και της ράβδου, ώστε να ανιχνεύονται η συχνότητα, το πλάτος δόνησης και η θερμοκρασία. Ο αισθητήρας αυτός δέχεται ανάδραση από το μοτέρ, ώστε να διατηρούνται το αρχικό πλάτος και η προεπιλεγμένη συχνότητα σταθερά. Η επιπλέον δύναμη, που χρειάζεται για να συμβεί αυτό, παρέχει πληροφορία για τον υπολογισμό του μέτρου απωλειών.



**Εικόνα 2.13** – Κύρια σημεία πειραματικής διάταξης DMA (πάνω αριστερα) [j]

**Εικόνα 2.14** – DMA Q800 TA Instruments

**Εικόνα 2.15** – Ντιούαρ διοχέτευσης υγρού αζώτου για ψύξη του υλικού σε χαμηλές θερμοκρασίες

### 2.6.3 Μετρούμενα μεγέθη

Από τα γραφήματα που προκύπτουν μέσω της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA), δηλαδή τα γραφήματα του μέτρου αποθήκευσης (storage modulus), του μέτρου απωλειών (loss modulus), και της εφαπτομένης απωλειών (loss tangent) λαμβάνεται πληροφορία για :

1. Αλλαγές φάσης του υλικού

Το υλικό βρίσκεται σε χαμηλές θερμοκρασίες σε υαλώδη φάση. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, μεταβαίνει σε κομμωδή φάση και γίνεται πιο μαλακό. Στην υαλώδη περιοχή, μπορεί να υπάρξουν και άλλες μεταβάσεις.

2. Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ )

Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης του μέτρου απωλειών, είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ . Δηλαδή, το μέτρο απωλειών εμφανίζει μέγιστο στην περιοχή υαλώδους μετάπτωσης-μετάβασης του υλικού. Η κορυφή του μέτρου απωλειών έχει φυσική σημασία που συνδέεται με τη μοριακή κίνηση. Καθώς το υλικό πλησιάζει στην κορύφωση του μέτρου απωλειών, η ενέργεια που διαχέεται αυξάνεται, καθώς μεγάλα τμήματα του πολυμερούς μπορούν να κινούνται συνεργατικά. Ωστόσο, ταυτόχρονα το υλικό είναι γενικά πιο εύκολο να παραμορφωθεί. Τα δύο αυτά φαινόμενα της αύξησης της ιξώδους συμπεριφοράς σε συνδυασμό με την μεγαλύτερη ευκολία παραμόρφωσης οδηγούν στην παρατηρούμενη κορυφή. Η κορυφή της εφαπτόμενης απωλειών είναι το σημείο, όπου το υλικό έχει την πιο ιξώδη συμπεριφορά στην παραμόρφωση.

3. Θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ )

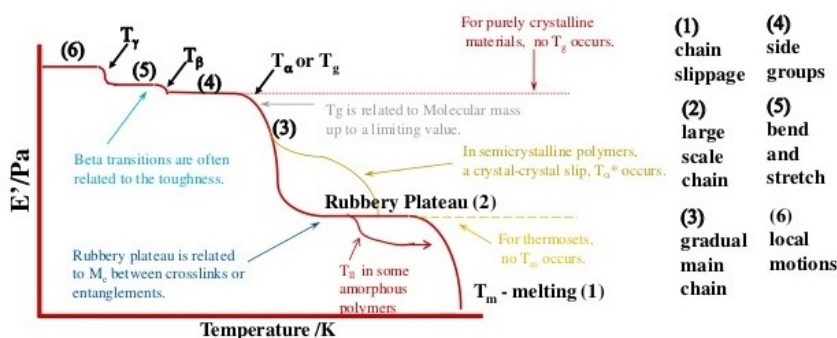
Σε ένα γράφημα DMA, μπορεί να γίνει αντιληπτό το σημείο τήξης ενός υλικού, εάν παρατηρηθεί δραστική μείωση - σχεδόν μηδενισμός του μέτρου αποθήκευσης  $E'$ .

4. Μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας

Στην θερμοκρασιακή περιοχή της υαλώδους μετάβασης, το μέτρο αποθήκευσης του υλικού μειώνεται απότομα, με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με το μέτρο απωλειών που μεγιστοποιείται.

5. Χαρακτηρισμός μηχανικών ιδιοτήτων

Εν γένει, από τα γραφήματα DMA μπορούμε να κάνουμε συγκρίσεις μεταξύ υλικών ως προς την ακαμψία, ιξωδοελαστικότητα, μέτρο κραδασμών, αντοχής, ελαστικότητας και μπορούμε να δούμε πιο υλικό έχει λιγότερες απώλειες κατά την καταπόνηση. (Η μηχανική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμική) κ.α. [98,99]

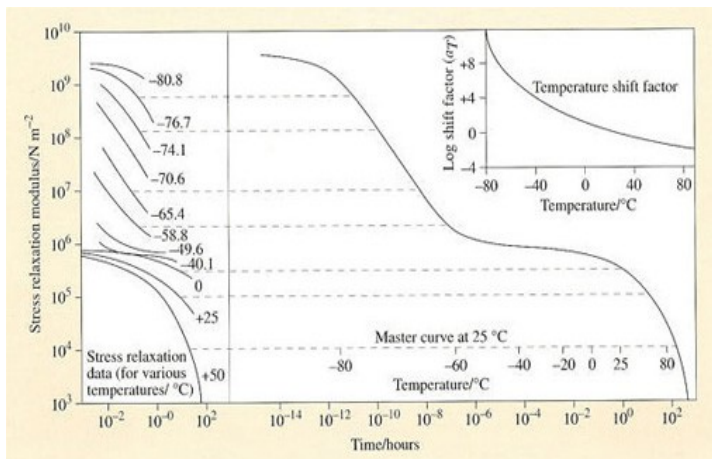


**Εικόνα 2.16**  
Γράφημα DMA μέτρου αποθήκευσης  $E'$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$ .

### 2.6.4 Αρχή ισοδυναμίας χρόνου θερμοκρασίας (Time Temperature Superposition)

Τα πολυμερή είναι ιξωδοελαστικά υλικά, καθώς γενικά η απόκρισή τους σε μια ασκούμενη μηχανική δύναμη είναι ταυτόχρονα ελαστική και ιξώδης παραμόρφωση. Συμπεριφέρονται δηλαδή, σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό ως ελαστικά στερεά ή ιξώδη υγρά. Τα ελαστικά στερεά, έχουν καθορισμένο σχήμα και παραμορφώνονται υπό την επίδραση εξωτερικών μηχανικών δυνάμεων, ακαριαία και αντιστρεπτά, ενώ τα ιξώδη υγρά, δεν έχουν καθορισμένο σχήμα και παραμορφώνονται με μη αντιστρεπτό τρόπο. Η μελέτη των καταστάσεων αυτών, καθώς και της ενδιάμεσης αυτών κατάστασης είναι πολύ σημαντική για την μελέτη ενός πολυμερούς. Ο Leaderman [100] υπέδειξε ότι στα ιξωδοελαστικά υλικά, ο χρόνος και η θερμοκρασία είναι ισοδύναμα στο βαθμό που πειραματικά δεδομένα χαλάρωσης τάσης σε μια θερμοκρασία, μπορούν να συμπέσουν με δεδομένα σε άλλη θερμοκρασία με απλή μετατόπιση των καμπυλών. Οι Tobolsky [101] και Ferry [102] επεξεργάστηκαν λεπτομερείς διαδικασίες για τη μεταφορά πειραματικών δεδομένων χαλάρωσης τάσης μιας σειράς θερμοκρασιών σε μια μοναδική καμπύλη, που καλύπτει μια ευρεία περιοχή χρόνου και σε μια θερμοκρασία αναφοράς. Η διαδικασία αυτή, συνίσταται στη μετατόπιση των καμπυλών χαλάρωσης τάσης διαφόρων θερμοκρασιών κατά μήκος του άξονα x (χρόνος, συχνότητα κλπ.), μέχρις ότου να σχηματισθεί μια μοναδική συνεχής καμπύλη, που ονομάζεται κύρια ή μητρική καμπύλη (master curve). Η οριζόντια μετατόπιση αυτή εκφράζεται μέσω του συντελεστή μετατόπισης ( $\log a_T$ ) που συνδέεται άμεσα με τη ρεολογία των πολυμερών. Εν γένει, η ανάλυση της μηχανικής συμπεριφοράς των πολυμερών σε μεγάλη κλίμακα χρόνου, είναι απαραίτητη για την μελέτη τους [94,103]. Η μακροπρόθεσμη αυτή μηχανική συμπεριφορά, μπορεί να μελετηθεί με δύο ισοδύναμους τρόπους :

1. Διεξαγωγή πειραμάτων για μεγάλο χρονικό διάστημα (T=σταθερό)  
 Η μελέτη της μηχανικής απόκρισης του υλικού σε σταθερή θερμοκρασία για μεγάλες χρονικές περιόδους, σε πολύ μεγάλο εύρος συχνοτήτων, καθιστούν τα πειράματα χρονοβόρα και η δυσκολία διεξαγωγής αυτών των πειραμάτων είναι εμφανής.
2. Διεξαγωγή πειραμάτων με χρήση (TTS) (f=σταθερό)  
 Κατά την διεξαγωγή του πειράματος, η συχνότητα ταλάντωσης είναι σταθερή και καταγράφεται η παραμόρφωση του υλικού, ενώ μεταβάλλεται η θερμοκρασία. Με αυτόν τον τρόπο, αυξάνοντας την θερμοκρασία (T) του πειράματος ή την επιβαλλόμενη τάση, είναι εφικτή η μελέτη μηχανισμών μοριακής κινητικότητας και εν γένει μηχανικής απόκρισης του υλικού .



**Εικόνα 2.17**  
 Ενδεικτική Μητρική Καμπύλη συναρτήσει του χρόνου για διάφορες θερμοκρασίες με  $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ . [κ]

(Οι υπόλοιπες ισόθερμες καμπύλες μετατοπίστηκαν οριζόντια έως ότου γίνει η υπέρθεσή τους σε μια συνεχή καμπύλη → master curve.)

### 2.6.4.1 Δυναμική Ευθραυστότητα (Fragility)

Λόγω της πολύπλοκης συμπεριφοράς των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών, η διακύμανση των ιδιοτήτων τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών είναι ένα ζήτημα που χρήζει διερεύνησης. Για παράδειγμα, ένα υψηλό μέτρο αποθήκευσης στην υαλώδη περιοχή υποδεικνύει υψηλότερη θερμοκρασία μετάπτωσης και πιθανότατα αυτό συνδέεται με ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μήτρας και νανοεγκλεισμάτων. Επιπλέον, η απότομη μείωση του μέτρου αποθήκευσης με τη θερμοκρασία, οφείλεται στην υψηλή μοριακή κινητικότητα. Η αλλαγή των ιδιοτήτων κατά την υαλώδη μετάπτωση μπορεί να συσχετιστεί με τη λεγόμενη δυναμική ευθραυστότητα [104,105]. Σε αυτό το πλαίσιο, μια πιο σταθερή μείωση του συντελεστή αποθήκευσης σχετίζεται με ένα δυναμικά ισχυρό υλικό, όπου οι τοπικές διαμοριακές κινήσεις είναι πιο διακριτές στο δεδομένη θερμοκρασία εύρος [106]. Αυτό είναι ένα σημαντικό ζήτημα, λόγω της συσχέτισής του με την αξιοποίηση των νανοσύνθετων υλικών, ως δομικών μερών σε διαφορετικά εύρη θερμοκρασίας. Επομένως, η έννοια της δυναμικής ευθραυστότητας (dynamic fragility -  $m$ ) είναι ιδιαίτερως σημαντική για τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά και εκφράζει την ταχύτητα με την οποία μεταβάλλονται οι δυναμικές ιδιότητες καθώς προσεγγίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης [104]. Στην διατριβή αυτή θα γίνει μέτρηση της δυναμικής ευθραυστότητας, με χρήση γραφημάτων Angell, του μοντέλου WLF και Arrhenius σε θερμοκρασίες πάνω και κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Η δυναμική ευθραυστότητα ορίζεται μέσω της σχέσης :

$$m = \lim_{T \rightarrow T_g} \frac{d(\log a_T)}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)} \quad (12)$$

Ο πρώτος τρόπος υπολογισμού της δυναμικής ευθραυστότητας είναι με χρήση γραφημάτων Angell, που βασίζεται στον ορισμό της. Τα διαγράμματα Angell, είναι γραφήματα με κατακόρυφο άξονα το  $\log a_T$  και οριζόντιο άξονα το λόγο  $T_g/T$  για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της  $T_g$ . Με αυτή την απεικόνιση είναι εύκολος ο υπολογισμός της κλίσης όταν ο λόγος  $T_g/T$  προσεγγίζει τη μονάδα, δηλαδή η θερμοκρασία  $T \rightarrow T_g$  [107]. Ο δεύτερος τρόπος υπολογισμού της δυναμικής ευθραυστότητας είναι με χρήση του μοντέλου William-Landel-Ferry (WLF). Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, ο λογάριθμος του συντελεστή μετατόπισης  $\log a_T$  εκφράζεται μέσω της σχέσης [104] :

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad (13) ,$$

όπου  $C_1$  και  $C_2$  οι παράμετροι του μοντέλου WLF και  $T_{ref}$  η θερμοκρασία αναφοράς.

Σύμφωνα με τις σχέσεις (12), (13) η δυναμική ευθραυστότητα  $m$  δίνεται μέσω της σχέσης :

$$m = \frac{T_g C_1}{C_2} \quad (14)$$

Εν γένει, η χρήση του μοντέλου αυτού γίνεται για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της υαλώδους μετάβασης. Στη συγκεκριμένη αναφορά θα γίνει υλοποίησή του και στις θερμοκρασίες κάτω της  $T_g$ . Ο τρίτος τρόπος υπολογισμού της δυναμικής ευθραυστότητας είναι με χρήση του μοντέλου Ar-



rhenius. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, ο λογάριθμος του συντελεστή μετατόπισης  $\log a_T$  εκφράζεται μέσω της σχέσης :

$$\log a_T = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_g} \right) \quad (15) ,$$

όπου  $E_a$  και  $R$  η ενέργεια ενεργοποίησης και η σταθερά των αερίων [108,109].

Με την προσαρμογή αυτού του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης για όλα τα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά. Με αυτό τον τρόπο από τις σχέσεις (12), (15) η δυναμική ευθραυστότητα μπορεί να εκφραστεί μέσω της σχέσης :

$$m = \frac{E_a}{\ln 10 R T_g} \quad (16)$$

### 2.6.4.2 Ρεολογικές Ιδιότητες

Η ελαστική ή ιξώδης φύση ενός υλικού μπορεί να μελετηθεί από το μέτρο αποθήκευσης ( $E'$ ) και το μέτρο απωλειών ( $E''$ ) αντίστοιχα. Το  $E'$  είναι ένα μέτρο της ικανότητας ενός υλικού να αποθηκεύσει ενέργεια παραμόρφωσης και αντιστοιχεί σε απόκριση ελαστικού στερεού, ενώ το  $E''$  εξαρτάται από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις και τη μοριακή κινητικότητα του τήγματος και άρα σχετίζεται με την ιξώδη φύση του υλικού [110]. Στα πολυμερικά συστήματα αναμένεται αύξηση και των δύο μέτρων με την αύξηση της συχνότητας. Σε πολλά συστήματα το  $E'$  αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων, ιδιαίτερα στις χαμηλές συχνότητες. Στις χαμηλές συχνότητες και σε μεγάλες περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων μπορεί να παρατηρηθεί περιοχή πλατό. Αυτό είναι ένδειξη για σχηματισμό δικτύου των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα [111-114]. Σε υψηλότερες συχνότητες οι χρόνοι χαλάρωσης είναι πολύ μικροί και οι μοριακές κινήσεις είναι πολύ γρήγορες. Αυτός είναι ο λόγος που στα νανοσύνθετα υλικά με διαφορετικές περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων, στις υψηλές συχνότητες τα γραφήματα επικαλύπτονται. Άρα, ο χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων υλικών σε χαμηλές συχνότητες είναι καλύτερος από αυτόν στις υψηλές συχνότητες. Τα πολυμερή σε πλήρη χαλάρωση επιδεικνύουν συμπεριφορά ροής τήγματος και ακολουθούν τις παρακάτω σχέσεις σύμφωνα με γενικευμένο μοντέλο Maxwell [102] :

$$E' = E_e + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (17) \quad , \quad E'' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (18)$$

Για χαμηλές συχνότητες (μεγάλοι χρόνοι χαλάρωσης) προκύπτει ότι :

$$E' = \omega^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H \tau^2 d \ln \tau \sim \eta^2 \omega^2 \Rightarrow E' \sim \omega^2 \quad (19) \quad \text{και} \quad E'' = \omega \int_{-\infty}^{+\infty} H \tau d \ln \tau \sim \eta \omega \Rightarrow E'' \sim \omega \quad (20)$$

$$\log E' \sim \log \omega^2 = \log (2 \pi f)^2 = \log (2 \pi) + \log f^2 = \log (2 \pi) + 2 \log f \sim 2 \log f \quad (21)$$

$$\log E'' \sim \log \omega = \log (2 \pi f) = \log (2 \pi) + \log f = \log (2 \pi) + \log f \sim \log f \quad (22) ,$$

όπου  $H$  το φάσμα χρόνων χαλάρωσης,  $E_e$  σταθερά,  $\tau$  οι χρόνοι χαλάρωσης και  $\eta$  το ιξώδες. Επομένως, η κλίση των δυναμικών μέτρων  $E'$  και  $E''$  αναμένεται να είναι 2 και 1 αντίστοιχα για πολυμερή σε πλήρη χαλάρωση. Σε πολλά νανοσύνθετα υλικά παρατηρείται σημαντική μείωση της κλίσης στα δυναμικά μέτρα  $E'$  και  $E''$  και αυτό αποδίδεται στις διεργασίες σχηματισμού δομής δικτύου στην κατάσταση τήγματος [111].

Η ακαμψία ενός υλικού μπορεί να εξηγηθεί από τη μικροδομή του ως προς τις δυνάμεις που υπάρχουν μεταξύ των μακρομορίων ή σωματιδίων. Για την θραύση της μικροδομής απαιτείται μια δύναμη μεγαλύτερη από αυτή που την συγκρατεί. Όταν η εφαρμοζόμενη δύναμη είναι μικρότερη από τις διαμοριακές δυνάμεις, τότε το  $E'$  παρουσιάζεται μεγαλύτερο από το  $E''$ . Σε αυτή την περίπτωση το υλικό έχει την ικανότητα να αποθηκεύσει ενέργεια και να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση, πριν την άσκηση της εφαρμοζόμενης δύναμης. Άρα το υλικό συμπεριφέρεται ως ελαστικό στερεό [113], όχι όμως ιδανικό, καθώς κάποιο μέρος μηχανικής ενέργειας έχει διαχυθεί. Όταν όμως η εφαρμοζόμενη δύναμη είναι μεγαλύτερη από τις διαμοριακές δυνάμεις, η μικροδομή καταρρέει, η μηχανική ενέργεια που προσδίδεται στο υλικό διαχέεται και το υλικό αρχίζει να ρέει. Άρα το υλικό συμπεριφέρεται ως ιξώδης ροή. Σε αυτή την περίπτωση το  $E''$  είναι μεγαλύτερο από το  $E'$ . Στα σημεία τομής των μητρικών καμπυλών  $E'$  και  $E''$ , δηλαδή τα σημεία όπου  $E'=E''$ , η συμπεριφορά του υλικού είναι ιξωδοελαστική [114]. Επομένως, είναι σημαντικός ο προσδιορισμός των θέσεων των δυναμικών μέτρων στις μητρικές καμπύλες για τον έλεγχο της ρεολογικής συμπεριφοράς των υλικών σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων.

## 2.7 Μηχανικές μετρήσεις – Πειράματα εφελκυσμού

### 2.7.1 Εισαγωγή

Τα πειράματα εφελκυσμού, είναι απαραίτητα για την μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς ενός υλικού, καθώς εξάγεται πληροφορία σχετικά με :

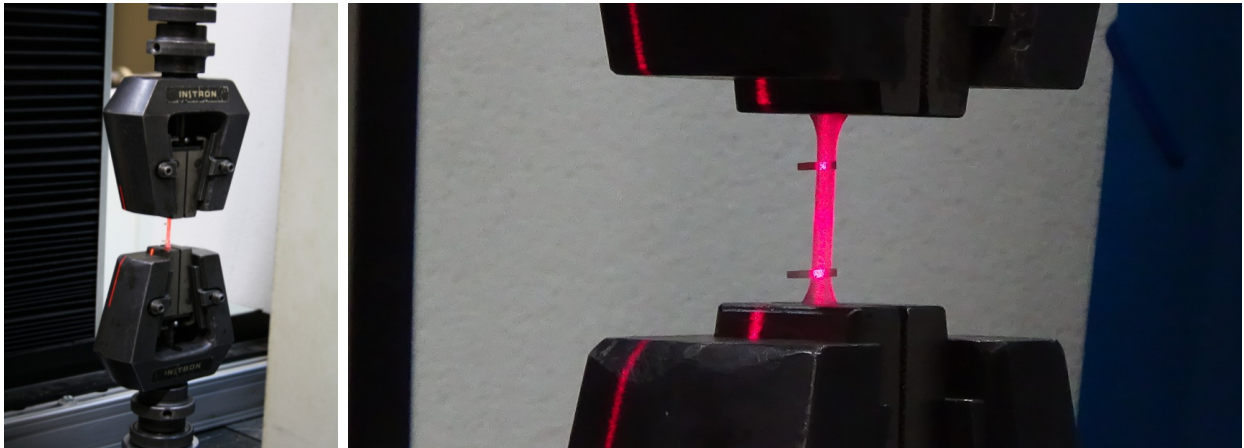
1. Μέτρο ελαστικότητας Young E
2. Μηχανικά χαρακτηριστικά [πχ. εμφάνιση λαιμού (necking), ψυχρή έλαση για διάφορες περιοχές παραμόρφωσης κτλ.]
3. Τάση διαρροής, θραύσης κτλ.
4. Επιμήκυνση στο σημείο διαρροής, θραύσης κτλ.
5. Πραγματικές και συμβατικές εικόνες γραφημάτων τάσης – παραμόρφωσης

### 2.7.2 Πειραματική Διάταξη

Οι μετρήσεις έγιναν στον τομέα Μηχανικής του Ε.Μ.Π., στην μηχανή Instron 1121. Η μηχανή αυτή έχει την δυνατότητα επιβολής φορτίου, είτε εφελκυστικού, είτε θλιπτικού έως 10 kN, με ταυτόχρονη μέτρηση της επιμήκυνσης του δοκιμίου. Για την μέτρηση της σχετικής παραμόρφωσης, χρησιμοποιήθηκε το οπτικό μηκυσιόμετρο Fielder Optoelektronik K-100. Μια δέσμη laser σαρώνει το μήκος του δοκιμίου, ανακλάται και επιστρέφει στο σύστημα. Το σήμα αναλύεται και τα πειραματικά δεδομένα στέλνονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου συντελείται συγχρονισμός των μετρήσεων τάσης-παραμόρφωσης.



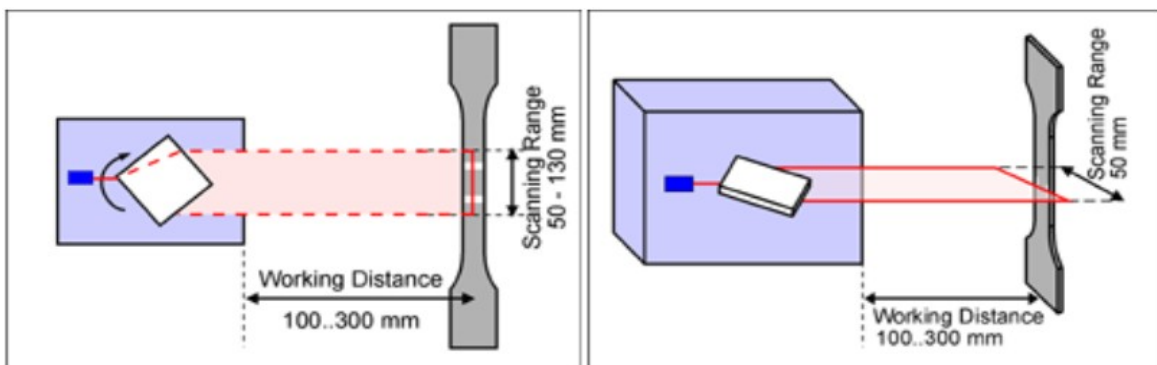
Εικόνα 2.18 - Πειραματική διάταξη Instron 1121 και Fielder Optoelektronik K-100



Εικόνα 2.19 – Αρπάγες μηχανής Instron 1121 (αριστερά)

Εικόνα 2.20 – Εστίαση στο δοκίμιο (δεξιά)

Η κάτω αρπάγη κατά την διάρκεια του εφελκυσμού είναι σταθερή, ενώ η άνω αρπάγη εφελκύει το δοκίμιο (Εικόνα 2.19). Για την ακριβή μέτρηση της παραμόρφωσης μέσω του laser του οπτικού μηκυσιόμετρου, γίνεται χρήση αυτοκόλλητων λευκών, ώστε το μηκυσιόμετρο να μετρά με ακρίβεια την παραμόρφωση που συντελείται στο δοκίμιο κατά τον εφελκυσμό. Συγκεκριμένα, το οπτικό μηκυσιόμετρο Fielder Optoelektronik K-100, μπορεί να ανιχνεύσει τη διαμήκη σχετική μετατόπιση, σε μια περιοχή σάρωσης μήκους 100mm με ανάλυση 0.25μm και συχνότητα σάρωσης 50 ή 100 Hz (Εικόνα 2.21).



Εικόνα 2.21 - Λειτουργία Μηκυσιόμετρου

Technical Data	K-100
Working Distance	100-300 mm
<b>Longitudinal Strain</b>	
Scan Range on Specimen	100 mm
Resolution (micron)	0.25 μm
Accuracy (DIN EN 10002-4)	Class 0.5;1
Scanning Rate	50; 100 Hz
Duration of each Scan at Specimen	5.0 ms
Scanning Speed at Specimen	20 m/s
<b>Lateral Strain</b>	
Scan Range on Specimen	50 mm
Resolution (micron)	0.1 μm
Accuracy (DIN EN 10002-4)	Class 0.5
Scanning Rate	50; 100 Hz
Duration of each Scan at Specimen	5.0 ms
Scanning Speed at Specimen	10 m/s

Εικόνα 2.22

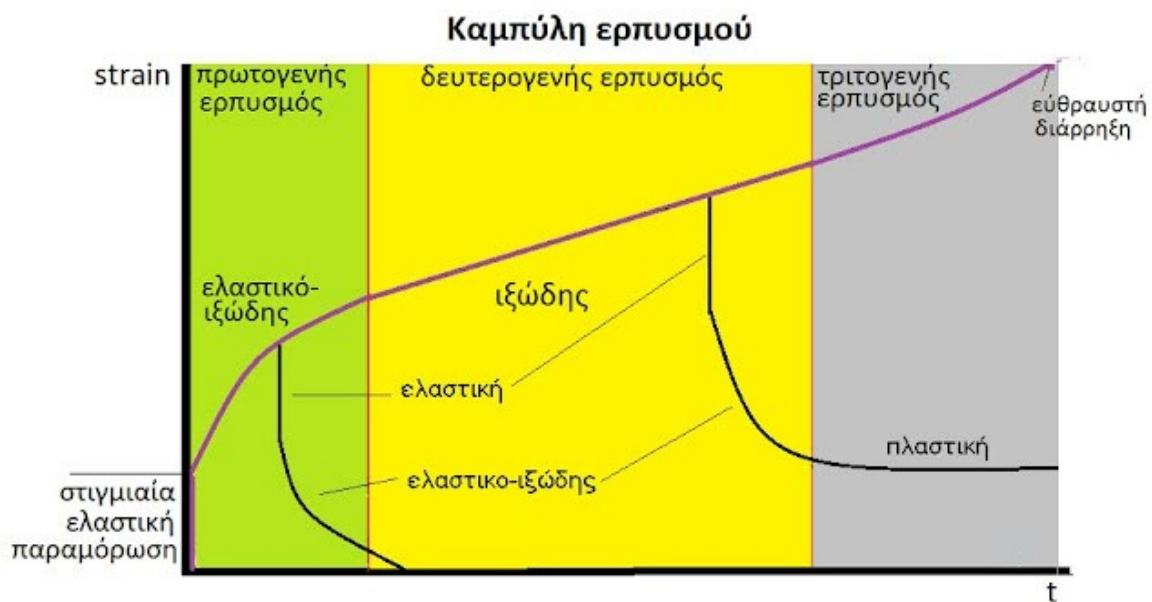
Τεχνικά χαρακτηριστικά Μηκυσιόμετρου Fielder Optoelektronik K-100

Η οπτικά επίπεδη επιφάνεια που προσπίπτει το laser μπορεί να περιστραφεί ανάλογα με το είδος της μετρούμενης μετατόπισης (Longitudinal–Lateral strain)

## 2.8 Πειράματα ερπυσμού

### 2.8.1 Εισαγωγή

Τα πειράματα ερπυσμού, είναι απαραίτητα για την μελέτη της μηχανικής και ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς ενός υλικού και υπάρχει άμεση εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Κατά τον ερπυσμό ασκείται σε ένα δοκίμιο μια σταθερή τάση και μελετάται η μεταβολή της παραμόρφωσης με τον χρόνο. Ένα υλικό που παρουσιάζει μεγάλο ερπυσμό δεν είναι κατάλληλο για εφαρμογές οι οποίες απαιτούν σταθερότητα. Επομένως, είναι απαραίτητα τα πειράματα αυτά για τον σχεδιασμό υλικών με μεγάλη αντίσταση στον ερπυσμό. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 2.23) διακρίνεται μια τυπική καμπύλη ερπυσμού. Αρχικά παρατηρείται μια ακαριαία ελαστική παραμόρφωση, με τη στιγμιαία δράση του φορτίου. Η δεύτερη περιοχή ονομάζεται περιοχή πρωτογενούς ερπυσμού. Στην περιοχή αυτή συντελείται μείωση του ρυθμού παραμόρφωσης. Η τρίτη περιοχή ονομάζεται περιοχή δευτερογενούς ερπυσμού, όπου ο ρυθμός του ερπυσμού παραμένει σχεδόν σταθερός και η σχέση παραμόρφωσης-χρόνου είναι σχεδόν γραμμική. Η τέταρτη περιοχή ονομάζεται περιοχή τριτογενούς ερπυσμού, όπου ο ρυθμός του ερπυσμού αυξάνεται μέχρις ότου προκύψει αστοχία του υλικού. Αν το φορτίο αφαιρεθεί, τότε η ελαστική παραμόρφωση ανακτάται, ενώ η παραμένουσα παραμόρφωση δεν μπορεί να ανακτηθεί.



Εικόνα 2.23

Τυπική καμπύλη ερπυσμού [1]

### 2.8.2 Πειραματική Διάταξη

Για τα πειράματα ερπυσμού χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα Q800 DMA της εταιρείας TA-Instruments που παρουσιάστηκε στην ενότητα §2.6.2. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στις αρπάγες του μηχανήματος που φαίνεται στην Εικόνα 2.14 και ασκήθηκε καμπτικό φορτίο. Περισσότερες πληροφορίες αναφέρονται στο Κεφάλαιο 6.

## Κεφάλαιο 3

### Πολυμερικά Νανοσύνθετα που μελετήθηκαν

#### 3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν οι σειρές των υλικών που δημιουργήθηκαν για μελέτη, με στόχο την πραγμάτωση των στόχων της διατριβής αυτής. Οι πολυμερικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν θερμοπλαστικές μήτρες γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) και πολυγαλακτικού οξέος (PLA) και τα νανοεγκλείσματα ήταν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT<sub>s</sub>), νανοϊνες άνθρακα (CNF<sub>s</sub>) και οξείδιο του γραφενίου (GO).

#### 3.2 zLLDPE/CNT

Το LLDPE που χρησιμοποιήθηκε ως πολυμερική μήτρα έχει ως συμμοномерές το βουτένιο και είναι γνωστό με την ονομασία "SABIC LLDPE 118WJ". Ο δείκτης ροής τήγματος (Melt Flow Rate) είναι ίσος με 1 για φορτίο 2.16 kg, σε θερμοκρασία 190 °C, σύμφωνα με την ISO 1133. Η πυκνότητα είναι 0.918 g/cm<sup>3</sup>. Στα νανοσύνθετα δοκίμια zLLDPE/CNT, χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT<sub>s</sub> – multi-wall carbon nanotubes). Παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμού (CVD) από την εταιρεία Tinesnano Chengdu Organic Chemicals Co. στην Κίνα. Η διάμετρος τους ήταν 10-20 nm και το μήκος τους ~10μm . Πιο αναλυτικά :

#### Χαρακτηριστικά CNT<sub>s</sub> που χρησιμοποιήθηκαν

Τύπος Νανοσωλήνων Άνθρακα	MWCNT <sub>s</sub>
Περιεχόμενο CNT <sub>s</sub>	>95%
Εξωτερική Διάμετρος	10-20 nm
Μήκος	5-15 μm
Εμβαδόν Ειδικής Επιφάνειας	> 120 m <sup>2</sup> /g
Χρώμα	Black
Μέθοδος σύνθεσης	CVD

Μελετήθηκαν επτά ποσοστιαίες περιεκτικότητες MWCNT<sub>s</sub> 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 % κατά βάρος, καθώς και η πολυμερική μήτρα χωρίς νανοεγκλείσματα. Η προετοιμασία των νανουσυνθέτων υλικών έγινε με τη διαδικασία ανάμειξης τήγματος, με τη χρήση αναμεικτήρα τύπου Brabender σε θερμοκρασία 170°C με ταχύτητα περιστροφής 40rpm. Κατόπιν τα δείγματα συμπιέστηκαν σε θερμοπρέσσα στους 130°C και αφέθηκαν να ισορροπήσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για περίπου οκτώ ώρες.

Τα νανοσύνθετα υλικά που μελετήθηκαν κωδικοποιούνται ανάλογα με τις περιεκτικότητες σε CNT<sub>s</sub> που περιέχουν, με τις παρακάτω ονομασίες :

**zLLDPE → Γραμμικό Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας με καταλύτες Ziegler Natta**

Υλικό	Ονομασία	Κατ' όγκον περιεκτικότητα σε CNT <sub>s</sub> (%)
zLLDPE unfilled	zLLDPE	0
+2% wt CNT <sub>s</sub>	zLLDPE/02CNT	1.31
+4% wt CNT <sub>s</sub>	zLLDPE/04CNT	2.62
+6% wt CNT <sub>s</sub>	zLLDPE/06CNT	3.93
+8% wt CNT <sub>s</sub>	zLLDPE/08CNT	5.25
+10% wt CNT <sub>s</sub>	zLLDPE/10CNT	6.55
+15% wt CNT <sub>s</sub>	zLLDPE/15CNT	9.80
+20% wt CNT <sub>s</sub>	zLLDPE/20CNT	13.1

**Πίνακας 3.1**

*Ονοματολογία και περιεκτικότητες για τα zLLDPE/CNT*

**3.3 mLLDPE/CNT**

Το LLDPE που χρησιμοποιήθηκε ως πολυμερική μήτρα βασίζεται σε συμμονομερές οκτενίου και παρασκευάστηκε με καταλύτη μεταλλοκενίου. Ο δείκτης ροής τήγματος (Melt Flow Rate – MFR) είναι ίσος με 1 για φορτίο 2.16 kg, σε θερμοκρασία 190 °C, σύμφωνα με την ASTM-D1238-65T. Η πυκνότητα είναι ίση με 0.902 g/cm<sup>3</sup>. Τα mLLDPE τα προμηθεύτηκαμε από την εταιρεία Flexorack SA. Στα νανοσύνθετα δοκίμια mLLDPE/CNT χρησιμοποιήθηκαν επίσης νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT<sub>s</sub> – multi-wall carbon nanotubes). Παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμού (CVD) από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Η διάμετρος τους ήταν 5-10 nm και το μήκος τους ~3-6 μm. Πιο αναλυτικά :

Χαρακτηριστικά CNT<sub>s</sub> που χρησιμοποιήθηκαν

Τύπος Νανοσωλήνων Άνθρακα	MWCNT <sub>s</sub>
Περιεχόμενο CNT <sub>s</sub>	>95%
Εξωτερική Διάμετρος	10 ± 1 nm
Μήκος	3-6 μm
Εμβαδόν Ειδικής Επιφάνειας	> 120 m <sup>2</sup> /g
Χρώμα	Black
Μέθοδος σύνθεσης	CVD

Μελετήθηκαν πέντε ποσοστιαίες περιεκτικότητες MWCNT<sub>s</sub> 2, 4, 6, 8, 10% κατά βάρος, καθώς και η πολυμερική μήτρα χωρίς νανοεγκλείσματα. Η μείξη των νανοεγκλεισμάτων με τη μήτρα έγινε με μείκτη Brabender με ταχύτητα περιστροφής 40rpm και σε θερμοκρασία 150°C . Κατόπιν τα δείγματα συμπίεστηκαν και μορφοποιήθηκαν σε θερμοπρέσα στους 130°C.

Τα νανοσύνθετα υλικά που μελετήθηκαν κωδικοποιούνται ανάλογα με τις περιεκτικότητες σε CNT<sub>s</sub> που περιέχουν, με τις παρακάτω ονομασίες :

**mLLDPE → Γραμμικό Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας με καταλύτη μεταλλοκένιο**

Υλικό	Ονομασία	Κατ' όγκον περιεκτικότητα σε CNT <sub>s</sub> (%)
mLLDPE unfilled	mLLDPE	0
+2% wt CNTs	mLLDPE/02CNT	0.859
+4% wt CNTs	mLLDPE/04CNT	1.718
+6% wt CNTs	mLLDPE/06CNT	2.577
+8% wt CNTs	mLLDPE/08CNT	3.436
+10% wt CNTs	mLLDPE/10CNT	4.259

**Πίνακας 3.2**

*Ονοματολογία και περιεκτικότητες για τα mLLDPE/CNT*

**3.4 mLLDPE/GO και PLA/GO**

Το LLDPE που χρησιμοποιήθηκε ως πολυμερική μήτρα βασίζεται σε συμμονομερές οκτενίου και παρασκευάστηκε με καταλύτη μεταλλοκενίου. Ο δείκτης ροής τήγματος (Melt Flow Rate – MFR) είναι ίσος με 1 για φορτίο 2.16 kg, σε θερμοκρασία 190°C, σύμφωνα με την ASTM-D1238-65T. Η πυκνότητα είναι ίση με 0.902 g/cm<sup>3</sup>. Τα mLLDPE τα προμηθεύτηκαμε από την εταιρεία Flexorack SA. Το PLA, το προμηθευτήκαμε από την εταιρεία NatureWorks LLC. Ο τύπος που επιλέχθηκε είναι ο 2002D με περιεχόμενο D 4.25%, υπολειμματικό πολυμερές 0.3% και πυκνότητα 1.24 g/cm<sup>3</sup>. Αρχικά, ήταν σε μορφή σφαιριδίων, ξηράνθηκε για τουλάχιστον 8 ώρες στους 45°C σε κλίβανο αποξήρασης. Το οξειδίο του γραφενίου (GO) το προμηθευτήκαμε από την εταιρεία United Nanotech Innovations PVT.LTD. Είχε λειτουργικές ομάδες -OH και ο αριθμός των επίπεδων φυλλιδίων ήταν 3-6 κατά μέσο όρο. Το μέσο πάχος ήταν 2-3 nm και το μέσο μήκος και πλάτος περίπου 5 μm. Η ανάμειξη των πολυμερικών μητρών με τα νανοεγκλείσματα έγινε σε αναμεικτήρα τύπου Brabender, με θερμοκρασία 160 °C για το PLA και 150 °C για το mLLDPE με ταχύτητα περιστροφής 40rpm. Τέλος τα υλικά μορφοποιήθηκαν με τη βοήθεια θερμοπρέσας στους 170 °C και 130 °C αντίστοιχα. Μελετήθηκε μία περιεκτικότητα GO<sub>s</sub> (1% κατά βάρος) με στόχο την συγκριτική μελέτη των πολυμερικών μητρών στον μηχανισμό ενίσχυσης που παρουσιάζει το οξειδίο του γραφενίου ως νανοέγκλεισμα.

Τα νανοσύνθετα υλικά που μελετήθηκαν κωδικοποιούνται ανάλογα με τις περιεκτικότητες σε GO<sub>s</sub> που περιέχουν, με τις παρακάτω ονομασίες :



Υλικό	Ονομασία
mLLDPE +1% wt GO <sub>s</sub>	mLLDPE mLLDPE/GO/1%
PLA +1% wt GO <sub>s</sub>	PLA PLA/GO/1%

**Πίνακας 3.3**

*Ονοματολογία και περιεκτικότητες για τα mLLDPE/GO και PLA/GO*

### 3.5 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά

Το LLDPE που χρησιμοποιήθηκε ως πολυμερική μήτρα βασίζεται σε συμμονομερές οκτενίου και παρασκευάστηκε με καταλύτη μεταλλοκενίου. Ο δείκτης ροής τήγματος (Melt Flow Rate – MFR) είναι ίσος με 1 για φορτίο 2.16 kg, σε θερμοκρασία 190°C, σύμφωνα με την ASTM-D1238-65T. Η πυκνότητα είναι ίση με 0.902 g/cm<sup>3</sup>. Τα mLLDPE τα προμηθεύτηκαμε από την εταιρεία Flexorack SA. Τα νανοεγκλείσματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οξειδίο του γραφενίου (GO), νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT<sub>s</sub>) και νανοϊνες άνθρακα (CNF) σε μία περιεκτικότητα (1.31% κατά βάρος) με στόχο την συγκριτική μελέτη των εγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα mLLDPE. Επίσης, δημιουργήθηκαν δύο σειρές υβριδικών νανοσύνθετων υλικών με μείξη νανοεγκλεισμάτων GO/CNF και GO/CNT σε αναλογία 1:1. Οι περιεκτικότητες που δημιουργήθηκαν ήταν 1.31, 3.84, 6.25% κατά βάρος. Το οξειδίο του γραφενίου (GO) το προμηθευτήκαμε από την εταιρεία United Nanotech Innovations PVT.LTD. Είχε λειτουργικές ομάδες -OH και ο αριθμός των επίπεδων φυλλιδίων ήταν 3-6 κατά μέσο όρο. Το μέσο πάχος ήταν 2-3 nm και το μέσο μήκος και πλάτος περίπου 5 μm. Οι νανοσωλήνες άνθρακα ήταν τύπου MWCNT, από την εταιρεία Aldrich με μέση εξωτερική διάμετρο 10 nm, εσωτερική διάμετρο 4.5 nm και 3-6 μm μήκος. Τέλος προμηθευτήκαμε τις νανοϊνες άνθρακα από την εταιρεία Aldrich και έχουν μήκος 20-200μm και μέση διάμετρο 100nm. Η ανάμειξη των πολυμερικών μητρών με τα νανοεγκλείσματα έγινε σε αναμεικτήρα τύπου Brabender, με θερμοκρασία 150 °C για το mLLDPE με ταχύτητα περιστροφής 40rpm. Τέλος τα υλικά μορφοποιήθηκαν με τη βοήθεια θερμοπρέσσας στους 130 °C.

Τα δοκίμια που μελετήθηκαν κωδικοποιούνται ανάλογα με τις περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων που περιέχουν, με τις παρακάτω ονομασίες :

Υλικό	Ονομασία	Κατ' όγκον περιεκτ. (%)
mLLDPE unfilled	mLLDPE	0
+1.31% wt GO/CNT <sub>s</sub>	mLLDPE/GO/CNT/1.31%	0.54
+3.84% wt GO/CNT <sub>s</sub>	mLLDPE/GO/CNT/3.84%	1.61
+6.25% wt GO/CNT <sub>s</sub>	mLLDPE/GO/CNT/6.25%	2.66
+1.31% wt GO/CNF <sub>s</sub>	mLLDPE/GO/CNF/1.31%	5.66
+3.84% wt GO/CNF <sub>s</sub>	mLLDPE/GO/CNF/3.84%	1.68
+6.25% wt GO/CNF <sub>s</sub>	mLLDPE/GO/CNF/6.25%	2.78
+1.31% wt GO <sub>s</sub>	mLLDPE/GO/1.31%	0.52
+1.31% wt CNT <sub>s</sub>	mLLDPE/CNT/1.31%	0.57
+1.31% wt CNF <sub>s</sub>	mLLDPE/CNF/1.31%	0.63

**Πίνακας 3.4 - Ονοματολογία και περιεκτικότητες για τα mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά**

### 3.6 PLA υβριδικά

Το PLA που χρησιμοποιήθηκε ως πολυμερική μήτρα είναι γνωστό με την ονομασία “Ingeo™ Biopolymer 2003D” και παράχθηκε από την εταιρεία NatureWorks LLC. Το προμηθευτήκαμε από την εταιρεία M. Procos S.A . Ο επιλεγμένος τύπος ήταν 2003D με πυκνότητα 1.24 g/cm<sup>3</sup> και δείκτη MFR ίσο με 6g/10min σε θερμοκρασία 210°C για φορτίο 2.16 kg, σύμφωνα με το ASTM-D1238-65T. Το PLA ήταν αρχικά σε μορφή σφαιριδίων. Ξηράνθηκε για τουλάχιστον 2 ώρες στους 45°C, με τη βοήθεια ειδικού κλιβάνου αποξήρανσης. Δημιουργήθηκαν δύο σειρές υβριδικών νανοσύνθετων υλικών με μείξη νανοεγκλεισμάτων GO/CNF και GO/CNT σε αναλογία 1:1. Οι περιεκτικότητες που δημιουργήθηκαν ήταν 3.84, 6.25, 8% κατά βάρος. Το οξείδιο του γραφενίου (GO) το προμηθευτήκαμε από την εταιρεία United Nanotech Innovations PVT.LTD. Είχε λειτουργικές ομάδες -OH και ο αριθμός των επίπεδων φυλλιδίων ήταν 3-6 κατά μέσο όρο. Το μέσο πάχος ήταν 2-3 nm και το μέσο μήκος και πλάτος περίπου 5 μm. Οι νανοσωλήνες άνθρακα ήταν τύπου MWCNT, από την εταιρεία Aldrich με μέση εξωτερική διάμετρο 10 nm, εσωτερική διάμετρο 4.5 nm και 3-6 μm μήκος. Τέλος προμηθευτήκαμε τις νανοϊνες άνθρακα από την εταιρεία Aldrich και έχουν μήκος 20-200μm και μέση διάμετρο 100nm. Η ανάμειξη των πολυμερικών μητρών με τα νανοεγκλείσματα έγινε σε αναμεικτήρα τύπου Brabender, με θερμοκρασία 160 °C με ταχύτητα περιστροφής 40rpm. Τέλος τα υλικά μορφοποιήθηκαν με τη βοήθεια θερμοπρέσσας στους 170 °C.

Τα δοκίμια που μελετήθηκαν κωδικοποιούνται ανάλογα με τις περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων που περιέχουν, με τις παρακάτω ονομασίες :

Υλικό	Ονομασία	Κατ' όγκον περιεκτικότητα (%)
PLA unfilled	PLA	0
+3.84% wt GO/CNT <sub>s</sub>	PLA/GO/CNT/3.84%	2.20
+6.25% wt GO/CNT <sub>s</sub>	PLA/GO/CNT/6.25%	3.62
+8% wt GO/CNT <sub>s</sub>	PLA/GO/CNT/8%	4.67
+3.84% wt GO/CNF <sub>s</sub>	PLA/GO/CNF/3.84%	2.30
+6.25% wt GO/CNF <sub>s</sub>	PLA/GO/CNF/6.25%	3.79
+8% wt GO/CNF <sub>s</sub>	PLA/GO/CNF/8%	4.88

**Πίνακας 3.5**

*Ονοματολογία και περιεκτικότητες για τα PLA υβριδικά υλικά*

## Κεφάλαιο 4

### Πειραματικές Μετρήσεις και Αποτελέσματα

#### 4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν, μετά από τις πειραματικές διαδικασίες, που περιγράφηκαν στο 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο. Συγκεκριμένα, θα παρουσιαστούν τα πειράματα SEM, Raman, DRS/BDS, DSC, DMA και πειράματα εφελκυσμού.

#### 4.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

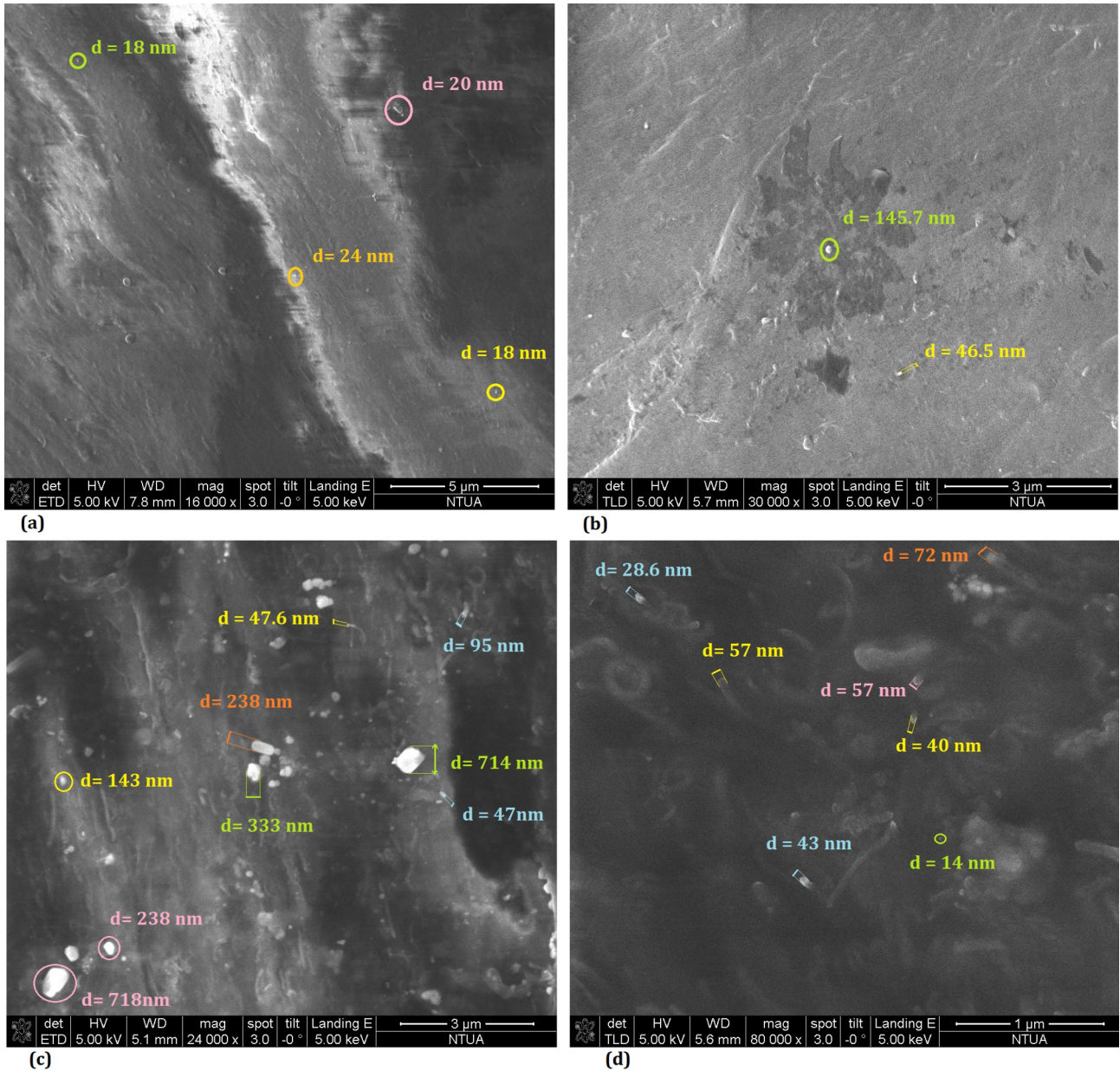
##### 4.2.1 Εισαγωγή

Η μελέτη της μικροδομής ενός υλικού και ιδιαίτερα ενός νανοσύνθετου υλικού είναι απαραίτητη για την μελέτη του υλικού, καθώς και για την ερμηνεία πολλών πειραματικών αποτελεσμάτων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δίνει την δυνατότητα μελέτης της μορφολογίας των νανοσύνθετων υλικών, μελετώντας τη διασπορά των νανοεγκλεισμάτων στην μικροδομή, την ύπαρξη συσσωματωμάτων και τον έλεγχο ποιότητας της πρόσφυσης των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα. Όλες αυτές οι πληροφορίες είναι απαραίτητες για τον χαρακτηρισμό ενός νανοσύνθετου υλικού και την ερμηνεία ποικίλων πειραματικών αποτελεσμάτων.

##### 4.2.2 zLLDPE/CNT

Το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για τα δοκίμια zLLDPE/CNT ήταν το Jeol 6.300, εφοδιασμένο με σύστημα διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive System - EDS). Το μικροσκόπιο απεικονίζεται στην Εικόνα 2.4. Όλα τα δείγματα επικαλύφθηκαν με μαύρο άνθρακα (carbon black) για να αποφευχθεί η φόρτιση κάτω από την δέσμη των ηλεκτρονίων.

Στην Εικόνα 4.1a-d παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM των επιφανειών θραύσης των νανοσύνθετων zLLDPE/CNT, που αντιστοιχεί σε περιεκτικότητες 6, 8, 15, 20 wt% αντίστοιχα. Η εικόνα 4.1a του zLLDPE/06CNT παρουσιάζει μια σπάνια και ανομοιόμορφη κατανομή των CNT<sub>s</sub>, ενώ τα νανοσωματίδια έχουν μέση διάμετρο d μεταξύ 18 και 25 nm. Στην εικόνα 4.1b για το zLLDPE/08CNT, παρατηρούνται συσσωματώματα με μεταβαλλόμενα μεγέθη από 45 nm έως 145 nm, ενώ στην εικόνα 4.1c για zLLDPE/15CNT, παρατηρείται μια ευρύτερη κατανομή μεγέθους συσσωματωμάτων, που κυμαίνονται από 35 nm έως 718 nm. Τέλος, στην εικόνα 4.1d για το zLLDPE/20CNT παρατηρούνται CNT<sub>s</sub> με μέση διάμετρο 30 nm, τυχαία διεσπαρμένοι στην πολυμερική μήτρα, ενώ διακρίνονται και διάφορα συσσωματώματα. Η διασπορά των CNT<sub>s</sub> έως και την περιεκτικότητα 8wt% δεν κρίνεται ικανοποιητική, ενώ για μεγαλύτερες περιεκτικότητες παρατηρείται καλύτερη διασπορά. Η ύπαρξη CNT<sub>s</sub> που εξέχουν από την πολυμερική μήτρα (pulled out CNT<sub>s</sub>) αποτελεί ένδειξη της ποιότητας πρόσφυσης μεταξύ του zLLDPE και των CNT<sub>s</sub>. Συγκεκριμένα παρατηρούνται CNT<sub>s</sub>, όπου το μήκος των οποίων απεικονίζεται να εξέχει από την πολυμερική μήτρα, είναι αρκετά μικρό (συμβολίζεται με "/") συγκριτικά με το αξονικό μήκος των CNT<sub>s</sub>. Αυτό δηλώνει την καλή ποιότητα πρόσφυσης μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των CNT<sub>s</sub>.

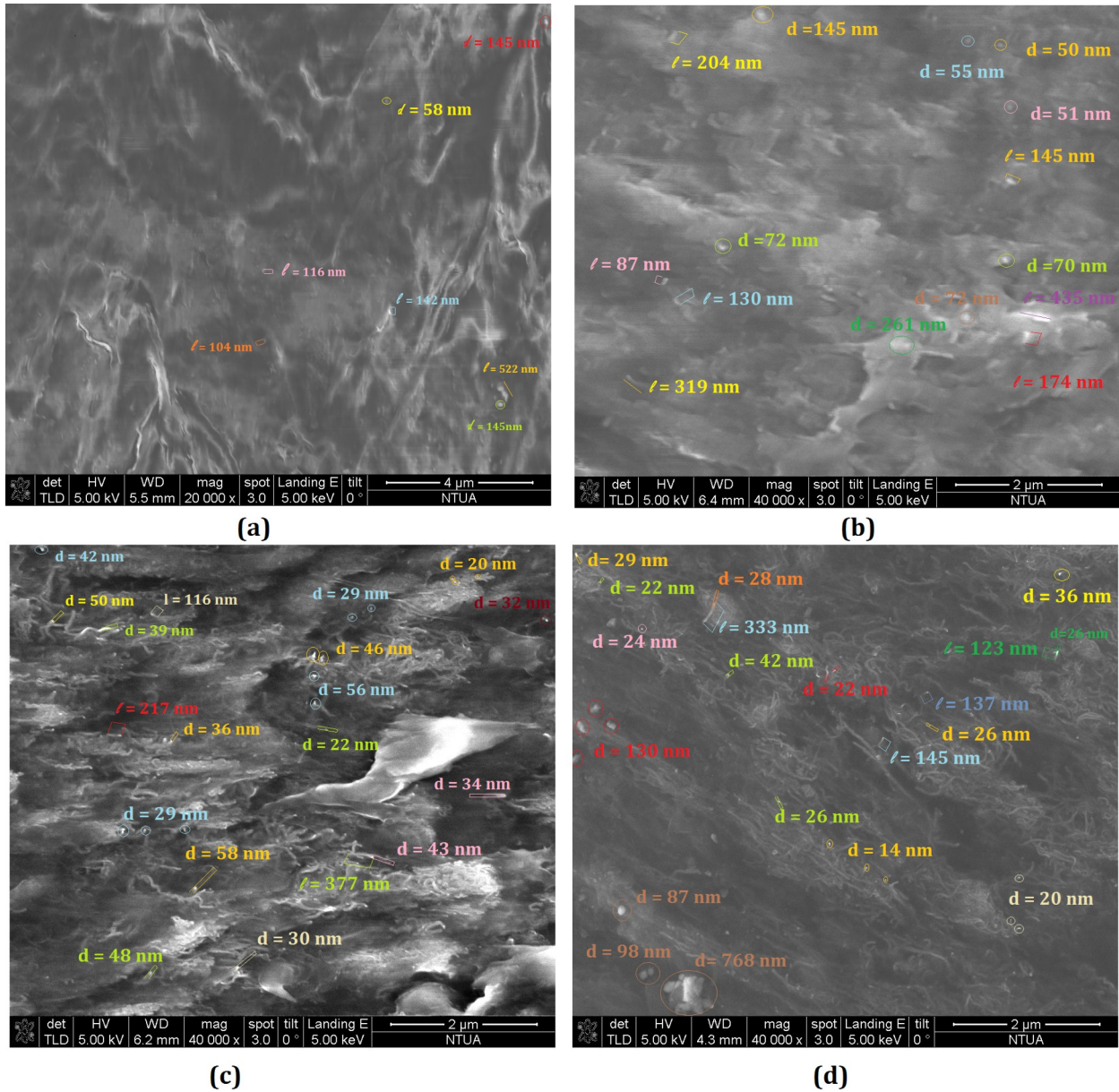


**Εικόνα 4.1**

Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των a) zLLDPE/06CNT, b) zLLDPE/08CNT, c) zLLDPE/15CNT, d) zLLDPE/20CNT

### 4.2.3 mLLDPE/CNT

Το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για τα δοκίμια mLLDPE/CNT ήταν το FEI - NOVA NanoSEM S230, εφοδιασμένο με σύστημα διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive System - EDS). Το μικροσκόπιο απεικονίζεται στην Εικόνα 2.3. Όλα τα δείγματα επικαλύφθηκαν με μαύρο άνθρακα (carbon black) για να αποφευχθεί η φόρτιση κάτω από την δέσμη των ηλεκτρονίων.



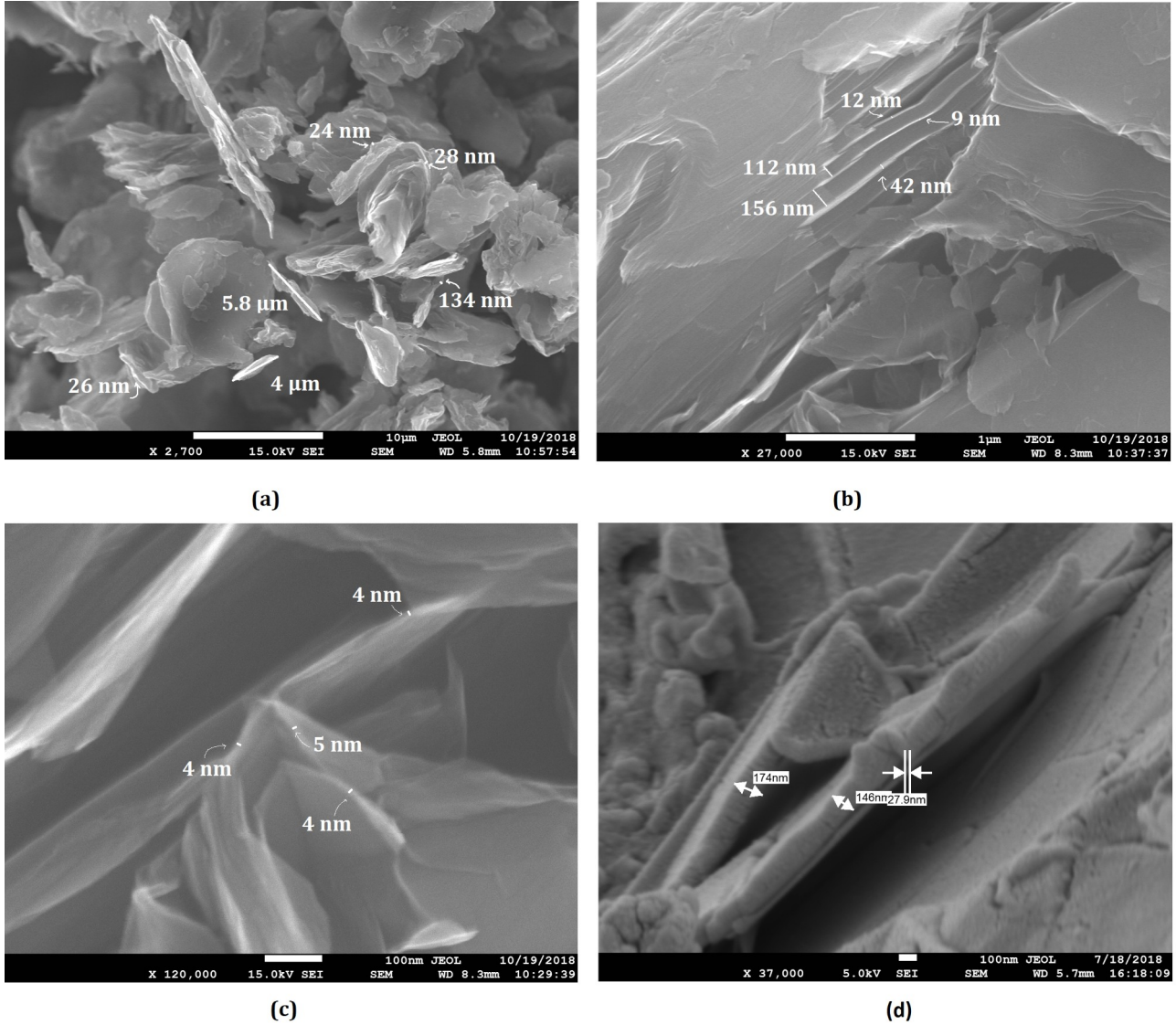
Εικόνα 4.2

Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των a) mLLDPE/02CNT, b) mLLDPE/04CNT, c) mLLDPE/06CNT, d) mLLDPE/08CNT

Στην παραπάνω εικόνα (Εικόνα 4.2) απεικονίζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM των επιφανειών θραύσης του συστήματος mLLDPE/CNT. Οι Εικόνες 4.2a-d αντιστοιχούν στα υλικά mLLDPE/02CNT, mLLDPE/04CNT, mLLDPE/06CNT και mLLDPE/08CNT αντιστοίχως. Στην Εικόνα 4.2a παρατηρείται ότι οι CNTs έχουν μέση διάμετρο μεταξύ 12-28 nm και μεγαλύτερο πάχος από το κατασκευαστικό, που αποτελεί ένδειξη ύπαρξης συσσωματωμάτων. Για το mLLDPE/04CNT (Εικόνα 4.2b), η μέση διάμετρος των CNTs είναι περίπου 50 nm, υποδηλώνοντας επίσης τον σχηματισμό συσσωματωμάτων. Στα δείγματα mLLDPE/06CNT και mLLDPE/08CNT (Εικόνα 4.2c και 4.2d) παρουσιάζεται ομοιόμορφη διασπορά των CNTs, που έχουν μέση διάμετρο 12 nm, ίση με το ονομαστική εξωτερική διάμετρο των CNTs. Επιπλέον, τα μήκη των CNTs, όπως μπορούν να μετρηθούν στις επιφάνειες θραύσης, είναι της τάξης των 100-200 nm, οι τιμές των οποίων είναι πολύ χαμηλότερες από το κατασκευαστικό μήκος των CNTs. Αυτό είναι ένδειξη της καλής πρόσφυσης των CNTs στην πολυμερική μήτρα mLLDPE. Τέλος, τα φαινόμενα της κυρτότητας - καμπυλότητας των CNTs είναι εμφανή στις εικόνες και η διασπορά τους κρίνεται ικανοποιητική.

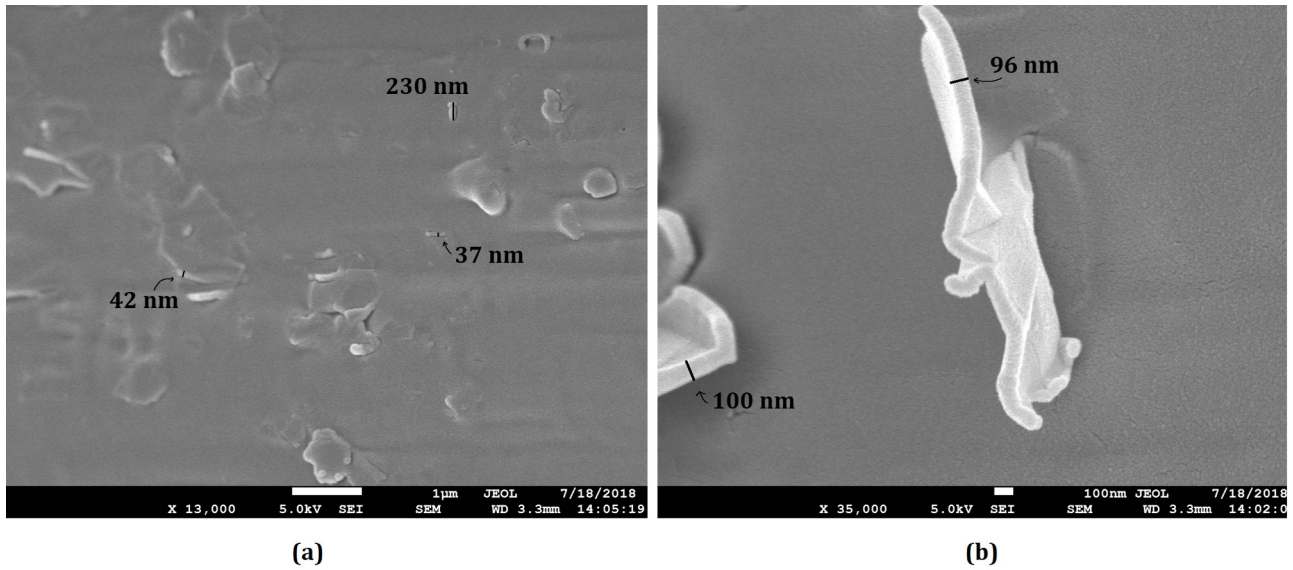
### 4.2.4 mLLDPE/GO και PLA/GO

Το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για τα δοκίμια mLLDPE/GO και PLA/GO ήταν το Schottky-Emission-Field JEOL 7610F (FE-SEM) υψηλής ανάλυσης. Το μικροσκόπιο απεικονίζεται στην Εικόνα 2.5. Όλα τα δείγματα επικαλύφτηκαν με κράμα Pd/Au για 120s.



**Εικόνα 4.3**  
Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των υλικών (εστίαση στη μορφολογία του GO)

Στην Εικόνα 4.3a απεικονίζεται η γενική μορφολογία των GO. Παρατηρούνται μεγάλα μη αποφλοιωμένα σωματίδια με μήκος που κυμαίνεται από 4 έως 19μm. Επίσης παρατηρούνται φυλλίδια GO με μέσο πάχος περίπου 134nm και άνω. Στην Εικόνα 4.3b απεικονίζονται τα επίπεδα των GO σε υψηλότερη μεγέθυνση, έχοντας μέσο πάχος επιπέδου γύρω στα 9 nm, ενώ στην Εικόνα 4.3c τα φυλλίδια GO έχουν μέσο πάχος 4nm, πολύ κοντά στις ονομαστικές τιμές που δίνεται από τον παραγωγό. Στη εικόνα 4.3d απεικονίζονται τα φυλλίδια γραφενίου στο mLLDPE/GO/1% να είναι διπλωμένα, έχοντας καλή πρόσφυση στην πολυμερική μήτρα, ενώ παρατηρούνται στρώματα με μέσο πάχος τα 27nm.



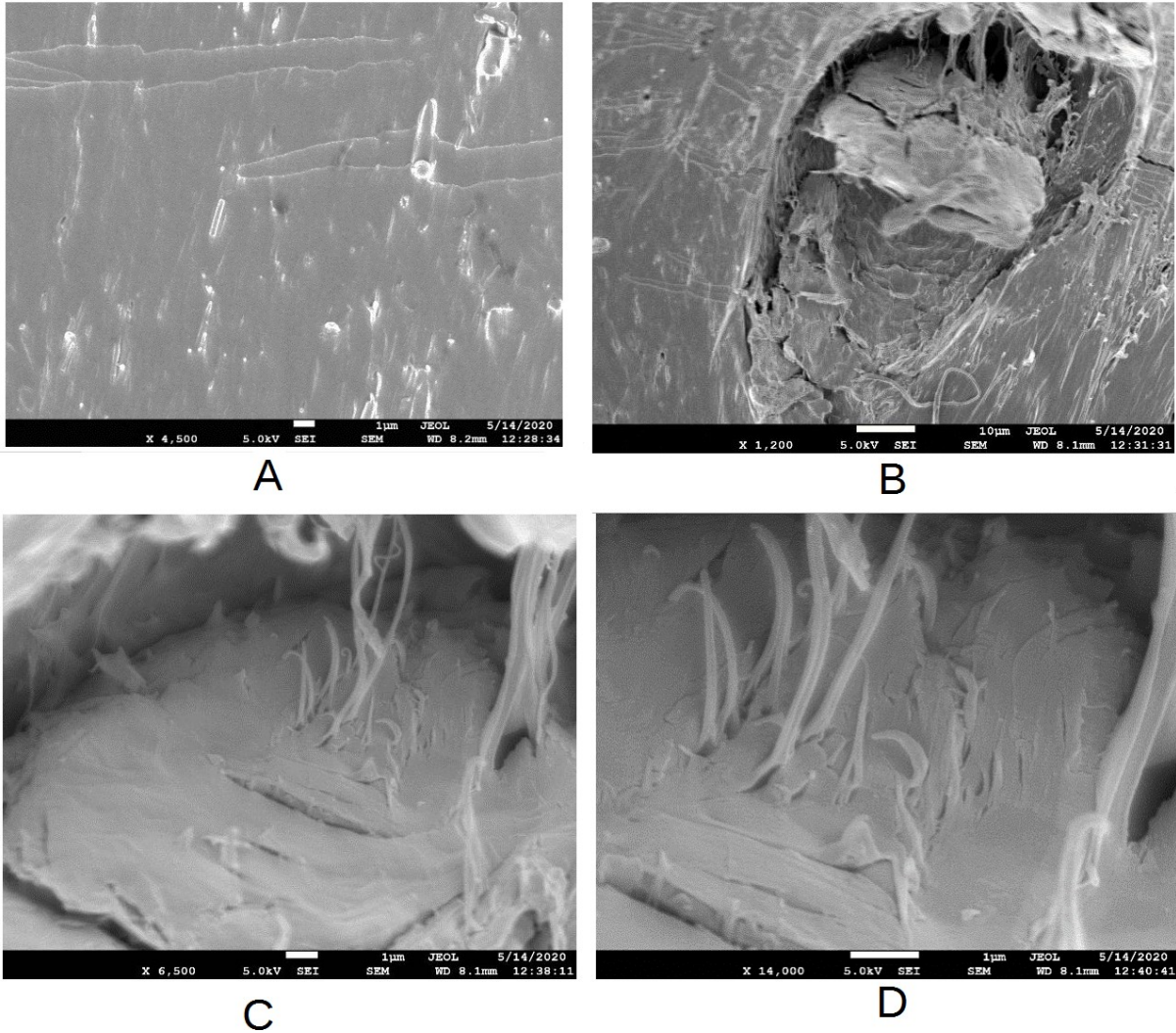
**Εικόνα 4.4**

Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης του PLA/GO/1%

Στην Εικόνα 4.4a παρατηρείται καλή και ομοιόμορφη διασπορά των νανοεγκλεισμάτων με μέσο μήκος από 200nm και άνω. Μια καλή διασπορά στη μικροδομή είναι ισχυρή ένδειξη για βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των νανოსύνθετων υλικών. Στην εικόνα 4.4b απεικονίζεται νανοσωματίδιο GO με μέσο πάχος 100nm. Η διασπορά των GO στις πολυμερικές μήτρες κρίνεται ικανοποιητική.

#### 4.2.5 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά

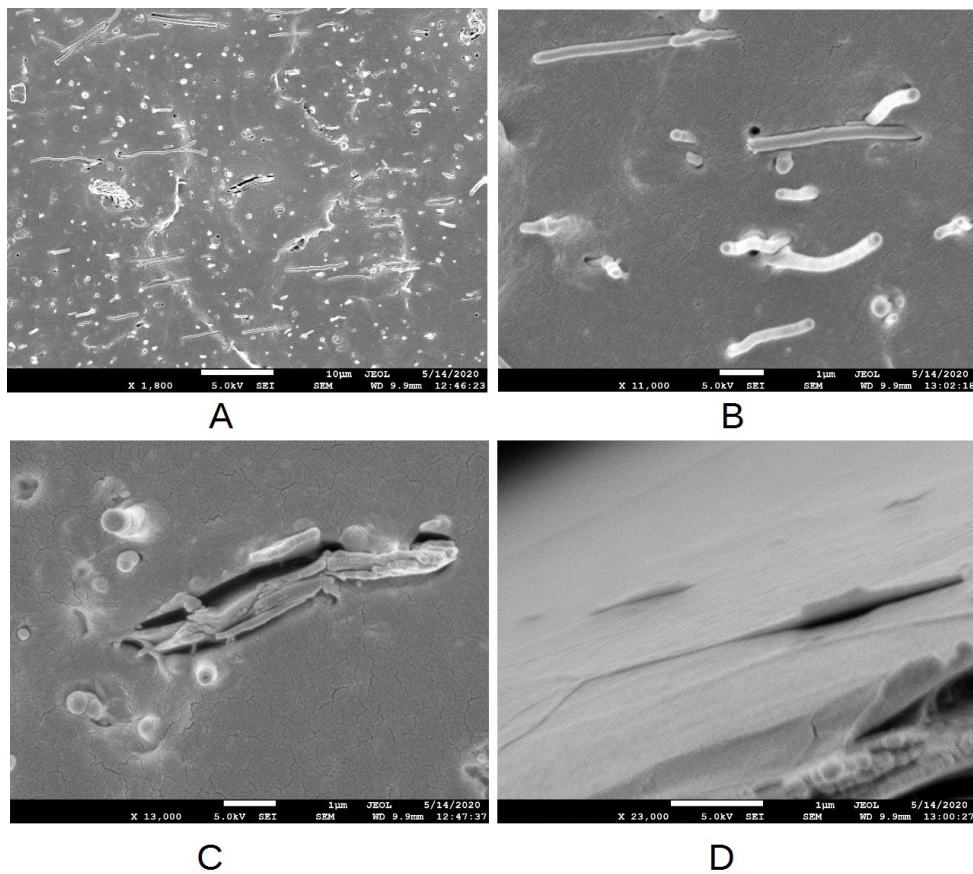
Το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για τα δοκίμια αυτά ήταν το Schottky-Emission-Field JEOL 7610F (FE-SEM) υψηλής ανάλυσης. Το μικροσκόπιο απεικονίζεται στην Εικόνα 2.5. Στην Εικόνα 4.5a παρατηρούνται οι επιφάνειες θραύσης του mLLDPE/GO/CNF/1.31%, οι οποίες παρουσιάζουν περιορισμένη ολκιμότητα. Στις Εικόνες 4.5b-d τα φυλλίδια GO παρατηρούνται έντονα αποφλοιωμένα (exfoliation effect) και νανοϊνίδια πολυμερικής μήτρας έχουν προσκολληθεί στα εξωτερικά επίπεδα των GO. Τα νανοεγκλείσματα παρατηρούνται να είναι αραιά διασκορπισμένα στην πολυμερική μήτρα. Τα mLLDPE/GO/CNF/3.84%, έχουν καλή διασπορά των CNF<sub>s</sub> (Εικόνα 4.6a,b), οι οποίες έχουν διάμετρο περίπου 200-300 nm και τα φυλλίδια GO παρουσιάζουν αποφλοΐωση (Εικόνα 4.6c,d). Στην περίπτωση του mLLDPE/GO/CNF/6.25% η εικόνα μεταβάλλεται και μεγάλα φυλλίδια GO κυριαρχούν στις επιφάνειες θραύσης και είναι προσκολλημένα στην πολυμερική μήτρα (Εικόνα 4.7b,c), ενώ παρατηρείται καλή διασπορά των CNF<sub>s</sub> (Εικόνα 4.7a,c,d). Τα mLLDPE/GO/CNT/1.31% παρουσιάζουν ρωγμές στις επιφάνειες θραύσης (Εικόνα 4.8a) με μερικώς αποφλοιωμένα φυλλίδια GO, με μέσο πάχος 150nm να εντοπίζονται μέσα σε αυτές τις ρωγμές (Εικόνα 4.8c). Οι CNT<sub>s</sub> παρουσιάζονται να έχουν ομοιόμορφη και καλή διασπορά στη μικροδομή (Εικόνα 4.8d). Στα mLLDPE/GO/CNT/3.84% (Εικόνα 4.9a) η διασπορά των CNT<sub>s</sub> είναι καλή, αλλά ταυτόχρονα παρατηρούνται συσσωματώματα (Εικόνα 4.9b). Τα GO παρουσιάζουν καλή πρόσφυση με την πολυμερική μήτρα και έχουν την τάση να αποφλοιώνονται κατά την μηχανική καταπόνηση (Εικόνα 4.9c,d).



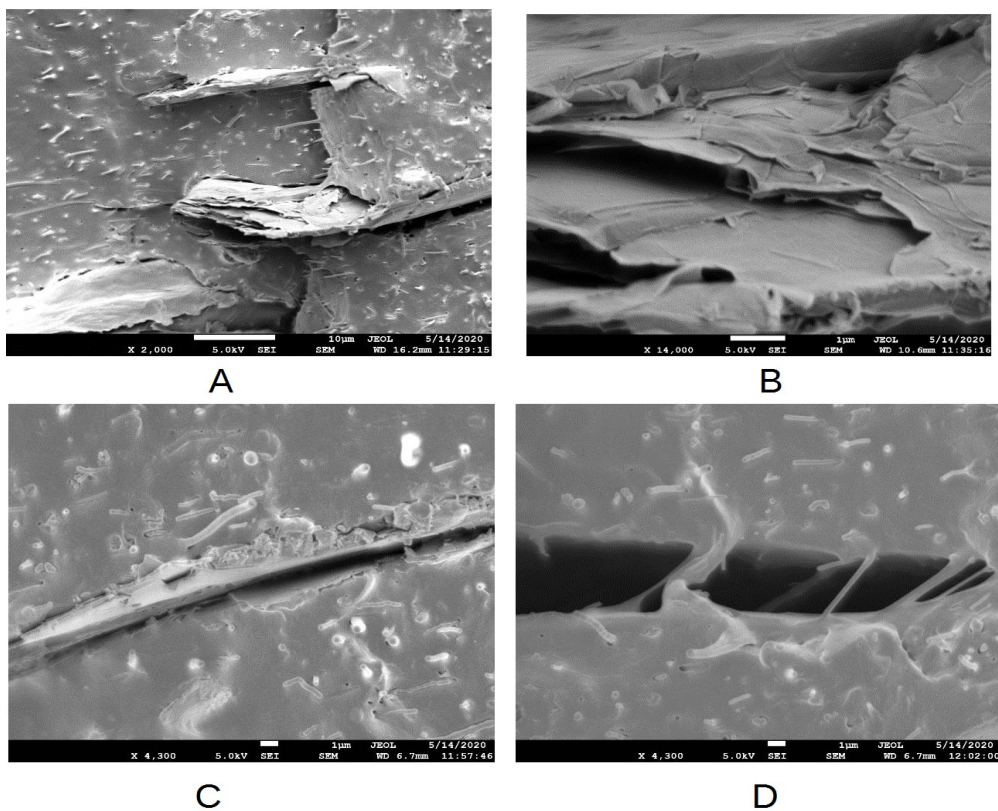
**Εικόνα 4.5**  
Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των mLLDPE/GO/CNF/1.31%

Τα mLLDPE/GO/CNF/1.31% παρουσιάζουν μια επιφάνεια ανομοιομορφή, με μεγάλα φυλλίδια GO να κυριαρχούν στην μικροδομή (Εικόνα 4.10a). Η διασπορά των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα έχει βελτιωθεί με την αύξηση της περιεκτικότητας όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.10b. Επίσης, παρατηρείται αποφλοιώση των GO που είναι ένδειξη καλής πρόσφυσης στην πολυμερική μήτρα (Εικόνα 4.10c) και παρατηρούνται συσσωματώματα από CNT<sub>s</sub> (Εικόνα 4.10d) με διαστάσεις πολύ μεγαλύτερες από τις κατασκευαστικές των CNT<sub>s</sub>. Όσον αφορά τα νανοςύνθετα υλικά με εγκλείσματα ίδιου τύπου, παρατηρείται πολύ καλή διασπορά για το mLLDPE/CNF/1.31% των CNF<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα, ενώ το mLLDPE/CNF/1.31% παρουσιάζει συσσωματώματα (Εικόνα 4.11c,d). Επιπλέον, μεγάλα φυλλίδια GO κυριαρχούν στις επιφάνειες θραύσης για το mLLDPE/GO/1.31%, έχοντας καλή πρόσφυση με την πολυμερική μήτρα, ενισχύοντας την ικανότητά τους να αποφλοιώνονται κάτω από μηχανική καταπόνηση. Στα υβριδικά συστήματα, έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία του GO συντελεί στην καλύτερη διασπορά των CNT<sub>s</sub> [71]. Αυτός ο ισχυρισμός, αν και δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί με σιγουριά από τις εικόνες SEM που παρουσιάστηκαν, κρίνεται βάσιμος και συνιστά στη συνέργεια των εγκλεισμάτων αυτών.

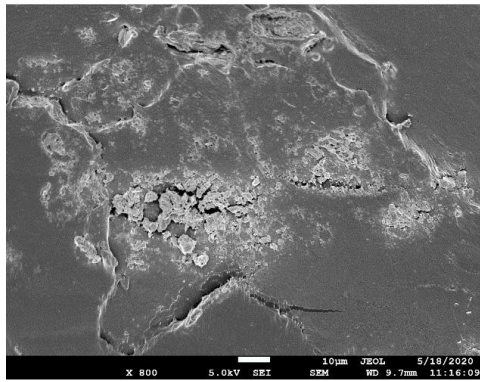




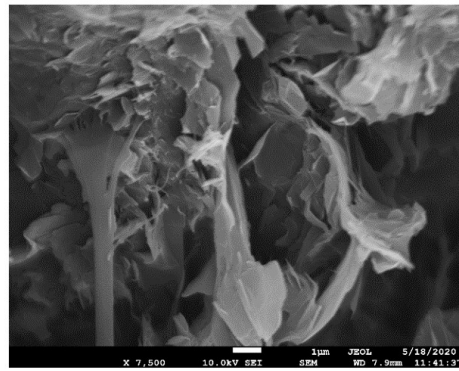
**Εικόνα 4.6 - Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των mLLDPE/GO/CNF/3.84%**



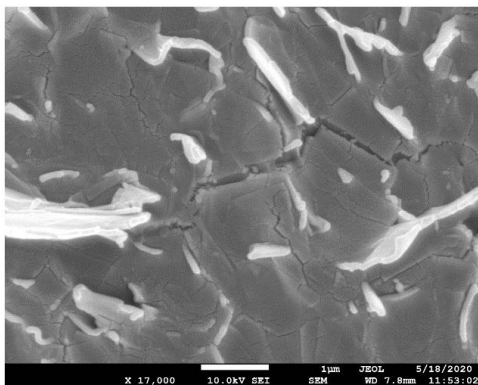
**Εικόνα 4.7 - Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των mLLDPE/GO/CNF/6.25%**



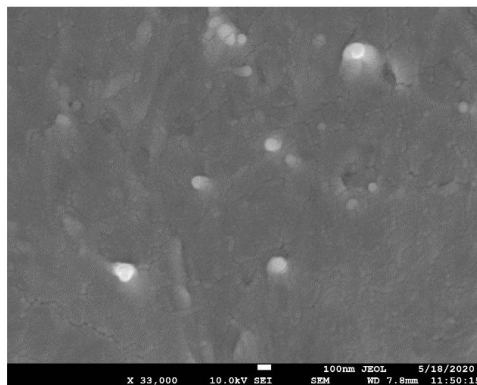
A



B

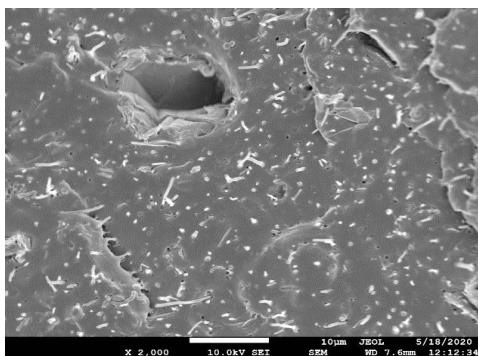


C

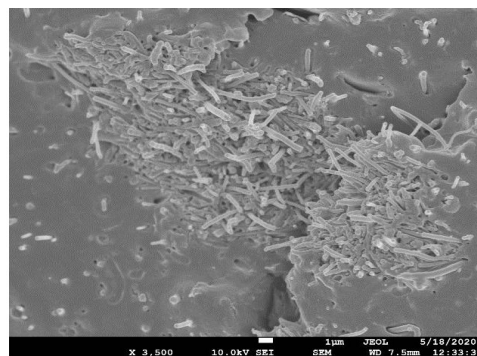


D

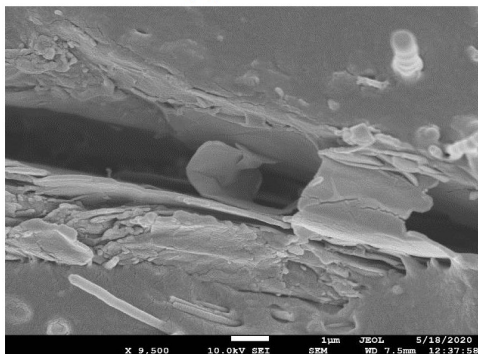
**Εικόνα 4.8 - Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των mLLDPE/GO/CNT/1.31%**



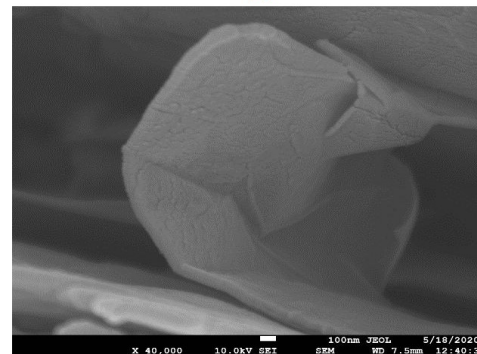
A



B

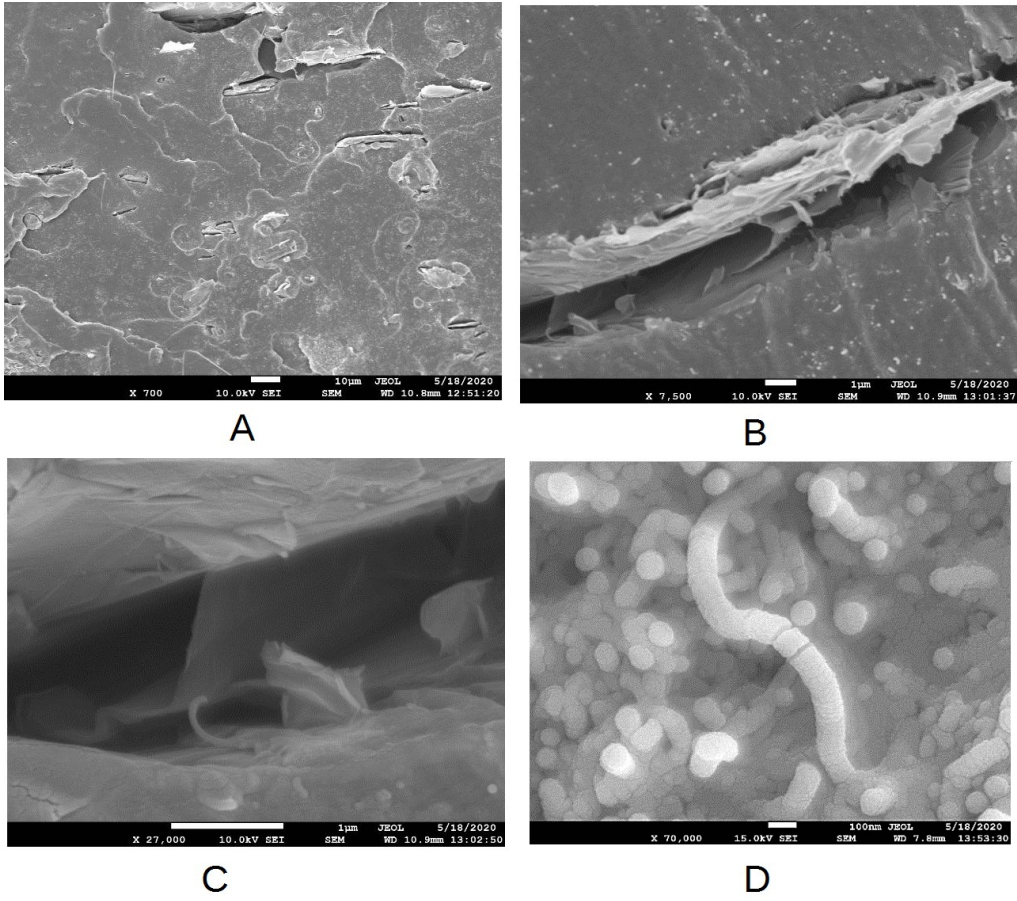


C

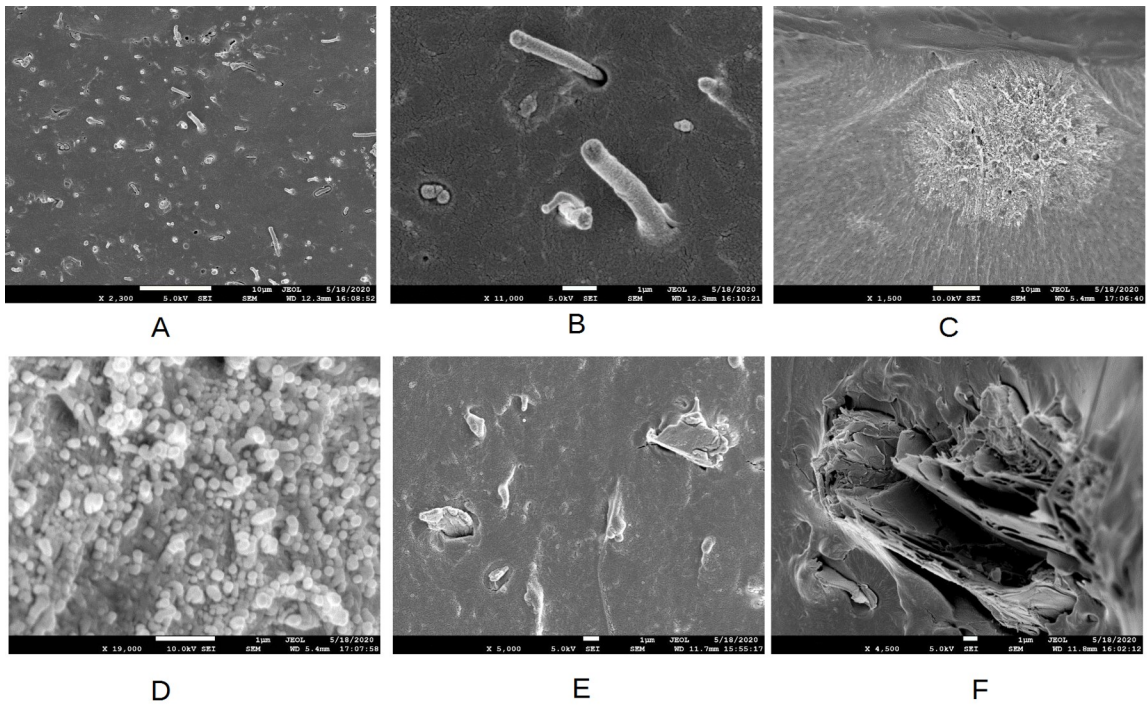


D

**Εικόνα 4.9 - Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των mLLDPE/GO/CNT/3.84%**



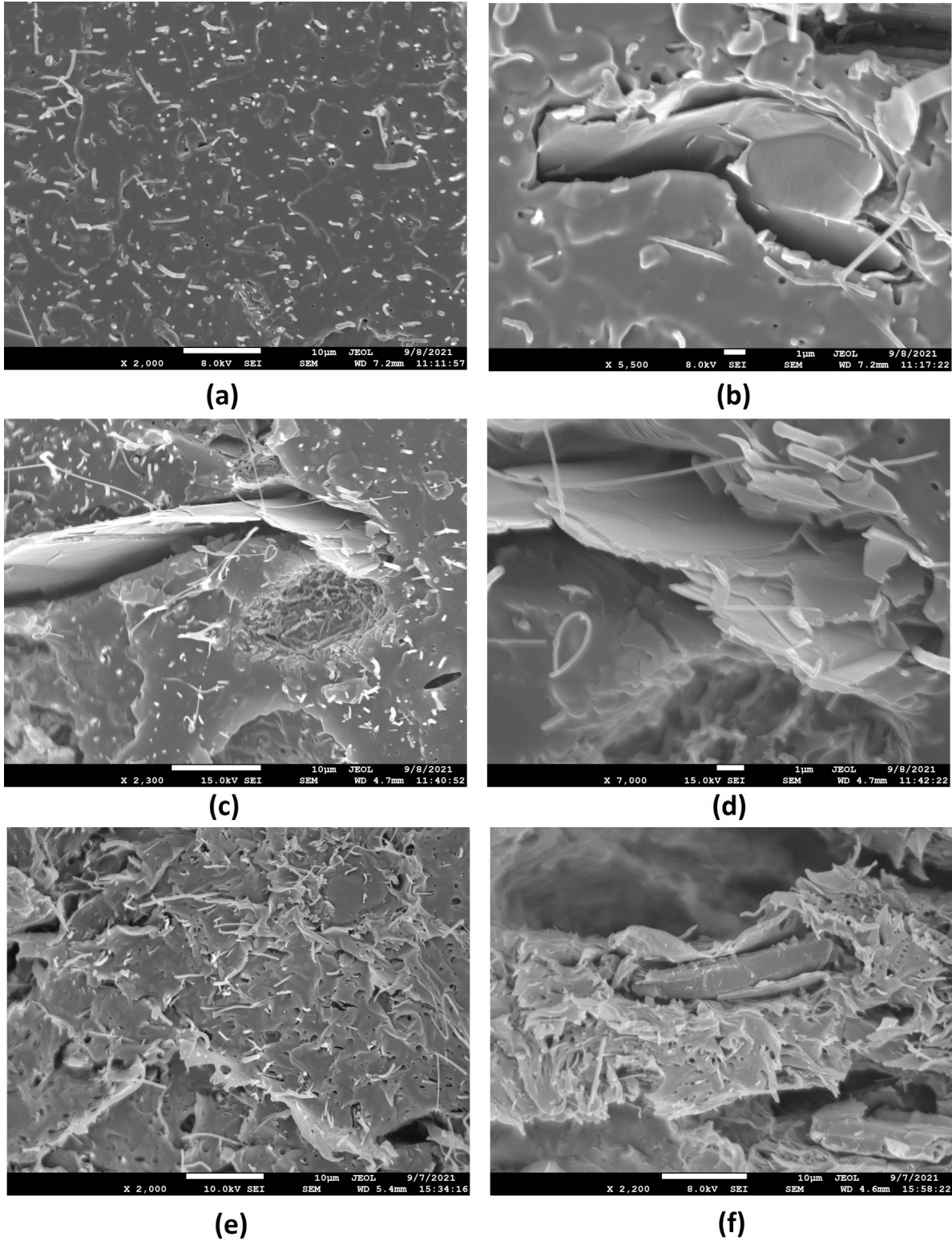
**Εικόνα 4.10** - Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των *mLLDPE/GO/CNT/6.25%*



**Εικόνα 4.11** - Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των *mLLDPE/CNF/1.31%* (A,B) , *mLLDPE/CNT/1.31%* (C,D) , *mLLDPE/GO/1.31%* (E,F)

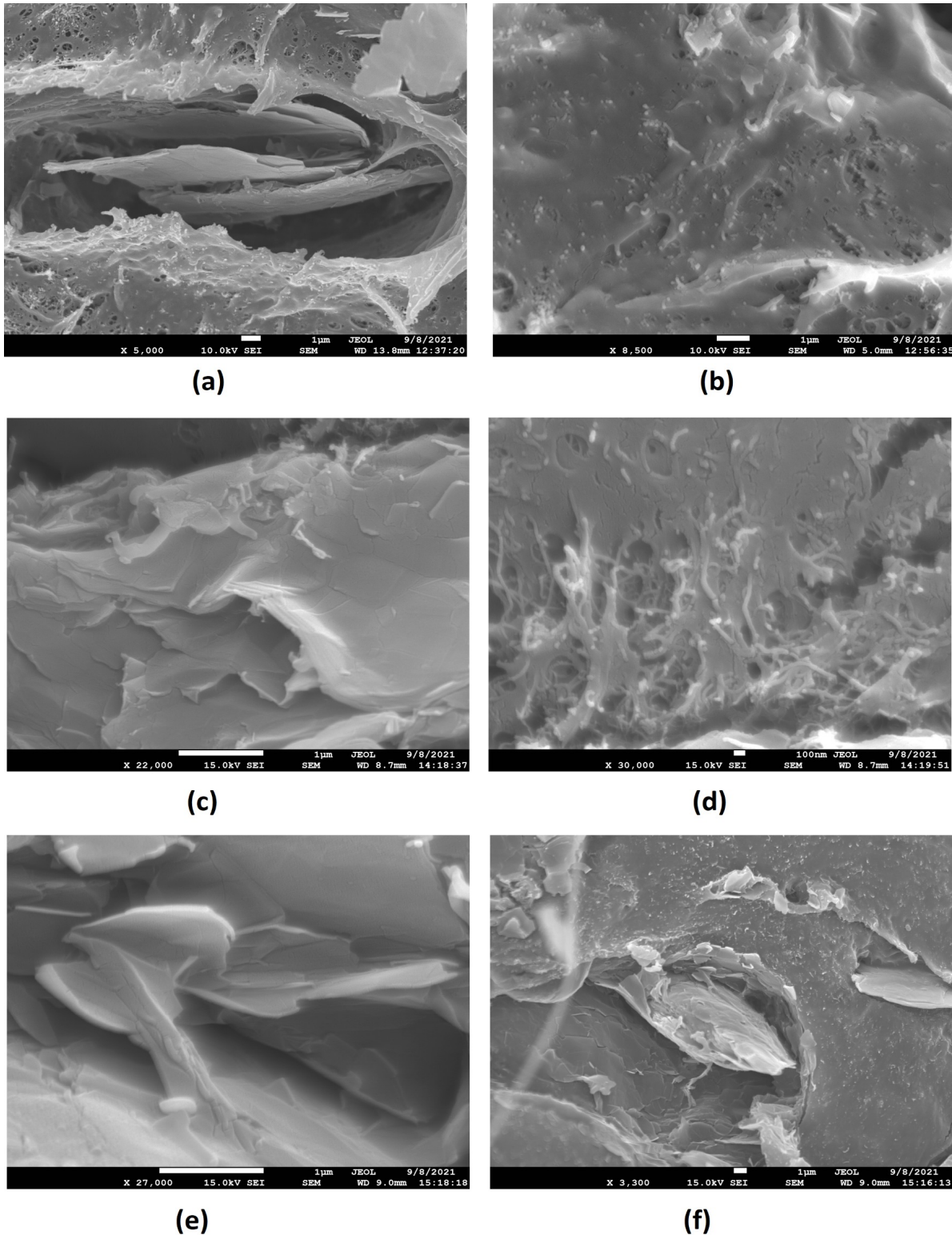
### 4.2.5 PLA υβριδικά

Το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για τα δοκίμια PLA/GO/CNF, PLA/GO/CNT, ήταν το Schottky-Emission-Field JEOL 7610F (FE-SEM) υψηλής ανάλυσης. Το μικροσκόπιο απεικονίζεται στην Εικόνα 2.5.



**Εικόνα 4.12** - Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των PLA/GO/CNF/3.84% (a,b), PLA/GO/CNF/6.25% (c,d), PLA/GO/CNF/8% (e,f)

Οι εικόνες SEM των επιφανειών θραύσης των υβριδικών PLA/GO/CNF και PLA/GO/CNT παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.12 και 4.13 αντίστοιχα.



**Εικόνα 4.13**

Εικόνες SEM επιφανειών θραύσης των PLA/GO/CNT/3.84% (a,b), PLA/GO/CNT/6.25% (c,d), PLA/GO/CNT/8% (e,f)

Τα νανοεγκλείσματα στα PLA/GO/CNF/3.84% έχουν καλή διασπορά στην πολυμερική μήτρα (Εικόνα 4.12a,b). Επίσης, τα φυλλίδια GO παρουσιάζουν μερική αποφλοιώση στην πολυμερική μή-

τρα. Οι ίδιες παρατηρήσεις ισχύουν και για τα PLA/GO/CNF/6.25% (Εικόνα 4.12c,d). Τόσο για τα PLA/GO/CNF/3.84% όσο και για τα PLA/GO/CNF/6.25%, παρατηρείται ότι οι επιφάνειες θραύσης είναι σχετικά ψαθυρές. Αντίθετα, στην περίπτωση των PLA/GO/CNF/8% οι επιφάνειες θραύσης έχουν όλκιμη εμφάνιση και κυριαρχούνται από πολυμερικά ινίδια. Οι CNF<sub>s</sub> εξέχουν από την πολυμερική μήτρα και εμφανίζεται μεγάλος βαθμός πορώδους (Εικόνα 4.12e). Τα φυλλίδια GO εμφανίζονται ξανά να είναι μερικώς αποφλοιωμένα (Εικόνα 4.12f), ενώ πολλά από αυτά καλύπτονται από την πολυμερική μήτρα. Σχετικά με τα PLA/GO/CNT παρατηρείται το εντυπωσιακό φαινόμενο της σπηλαιώσης γύρω από τα φυλλίδια GO, τα οποία τείνουν να αποφλοιώνονται περισσότερο κάτω από αυτές τις συνθήκες, παρουσιάζοντας κοινή εικόνα για όλες τις τρεις περιεκτικότητες που εξετάστηκαν (Εικόνα 4.13a-f). Οι CNT<sub>s</sub> είναι ομοιόμορφα διασκορπισμένοι στην μικροδομή για όλες τις περιεκτικότητες και σχηματίζουν μικροδίκτυα στην πολυμερική μήτρα. Η ποιότητα διασποράς-πρόσφυσης των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα κρίνεται ικανοποιητική.

#### **4.2.6 Συμπεράσματα**

Συμπερασματικά, η διασπορά των νανοεγκλεισμάτων στην μικροδομή για τα περισσότερα νανοσύνθετα υλικά είναι καλή και η κατανομή είναι ομοιόμορφη. Εξαίρεση αποτελούν τα zLLDPE/CNT μέχρι και περιεκτικότητα 8wt%, όπου η διασπορά τους δεν κρίνεται ικανοποιητική. Η καλή διασπορά των νανοεγκλεισμάτων σε ένα νανοσύνθετο υλικό είναι καθοριστικός παράγοντας για τη βελτιστοποίηση χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των υλικών. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT<sub>s</sub>) έχουν την τάση να δημιουργούν συσσωματώματα και ταυτόχρονα λόγω των μικρών διαστάσεών τους σε σχέση με τις νανοϊνες άνθρακα (CNF<sub>s</sub>), υπάρχουν ενδείξεις σχηματισμού δικτύου στην πολυμερική μήτρα. Η ύπαρξη συσσωματωμάτων στην μικροδομή είναι αναπόφευκτη και μπορεί εν μέρει να αποφευχθεί σε μικρές μόνο περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων. Τα φυλλίδια GO παρατηρούνται αποφλοιωμένα σε πολλές εικόνες και με μέσα πάχη που διαφέρουν, ενώ γύρω από τα φυλλίδια παρατηρείται σπηλαιώση. Τέλος, η πρόσφυση των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική για όλα τα υλικά.

## 4.3 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

### 4.3.1 Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια πειραματική διαδικασία ανελαστικής σκέδασης φωτονίων, η οποία δίνει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις μοριακές δονήσεις και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών. Είναι μια διαδικασία που δίνει πληροφορίες για την ποιότητα των εγκλεισμάτων σε ένα νανοσύνθετο υλικό, την ύπαρξη ατελειών στην κρυσταλλική δομή, τη μελέτη της διασποράς στην μικροδομή κτλ. Η φασματοσκοπία micro-Raman συνδυάζει τον μη καταστρεπτικό χαρακτήρα, την υψηλή ευαισθησία και φασματοσκοπική ανάλυση της φασματοσκοπίας Raman, με υψηλή ανάλυση στο μικροσκόπιο και άρα καθίσταται ως μια τεχνική πολύ σημαντική για τον χαρακτηρισμό της μικροσκοπικής δομής νανοσύνθετων υλικών και πιο συγκεκριμένα για τον χαρακτηρισμό υλικών με δομές άνθρακα [115-117].

Στους κρυστάλλους, η ένταση των ζωνών Raman των φωτονίων εξαρτάται από τη διεύθυνση του άξονα του κρυστάλλου που σχετίζεται με την πόλωση του προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου φωτός. Επομένως, η φασματοσκοπία Raman μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του προσανατολισμού του κρυστάλλου, καθώς και στον προσανατολισμό των CNT<sub>s</sub> σε πολυμερικές μήτρες ή μέσα σε συστοιχίες από CNT<sub>s</sub> [115]. Ακόμα, η φασματοσκοπία Raman για νανοσύνθετα υλικά με CNT<sub>s</sub>, έχει χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της διασποράς των νανοεγκλεισμάτων, καθώς και των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-νανοεγκλεισμάτων, μέσω μετατοπίσεων των κέντρων των ζωνών ή αλλαγών πλάτους στις κορυφές.

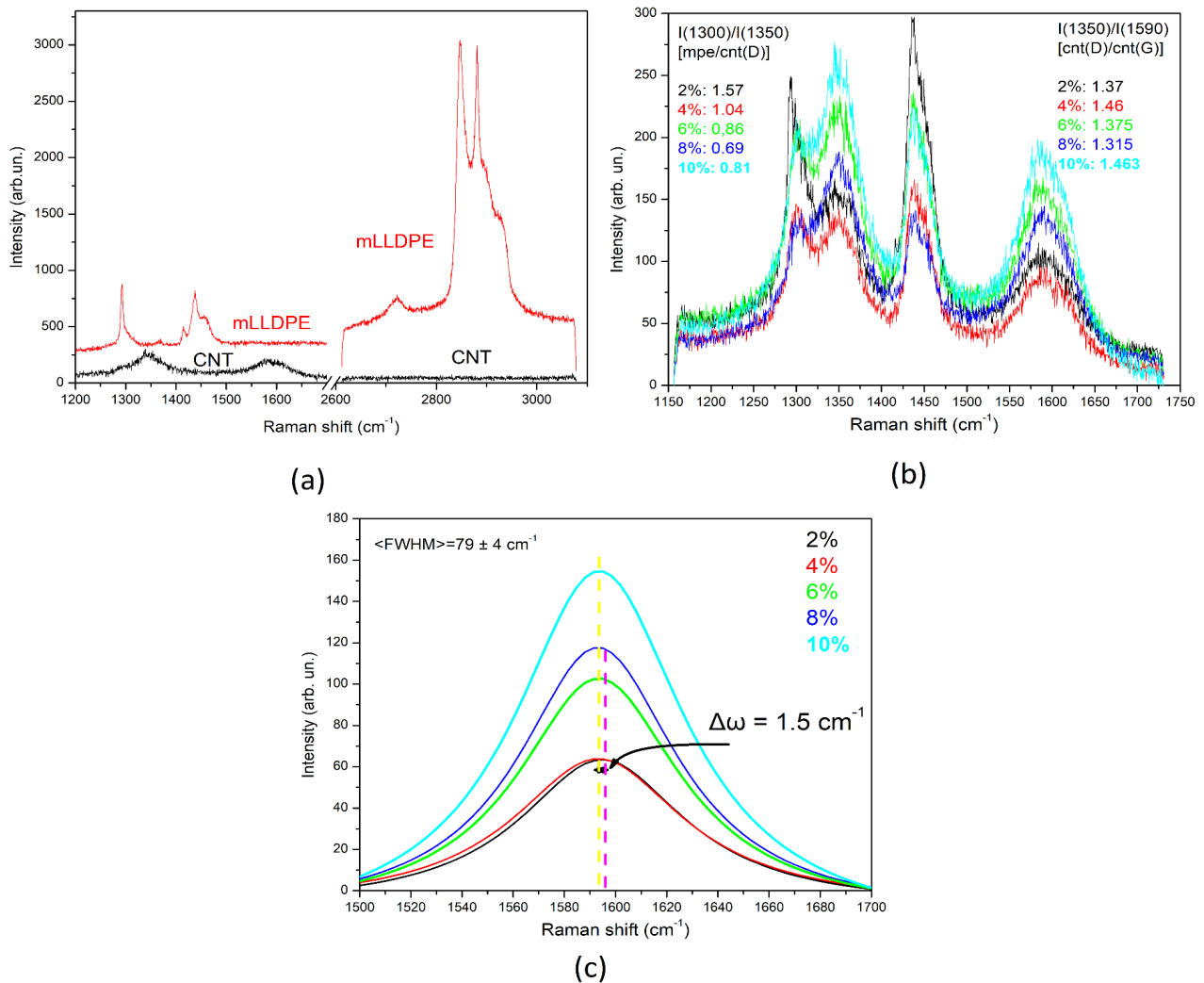
Τα γραφίτικα υλικά όπως είναι γνωστό παρουσιάζουν υψηλή γραφίτική ζώνη (G-band) γύρω στα 1570-1595 cm<sup>-1</sup>. Αυτή η ζώνη δημιουργείται από τις δονήσεις των ατόμων άνθρακα (breathing sp<sup>2</sup>) στους αρωματικούς δαχτυλίους και έχει διπλά εκφυλισμένη E<sub>2g</sub> κατάσταση συμμετρίας φωτονίων. Επίσης, στα φάσματα των γραφίτικών υλικών παρατηρείται και μια ακόμα κορυφή μικρότερης έντασης γύρω στα 1340-1375 cm<sup>-1</sup>. Αυτή η ζώνη ονομάζεται ζώνη ατελειών (D<sub>1</sub> band) και αντιστοιχεί σε K-point φωνόνια της A<sub>1g</sub> συμμετρίας και δημιουργείται από τις δονήσεις των ατόμων άνθρακα με ανοιχτούς δεσμούς (dangling bonds) και sp<sup>3</sup> υβριδισμό. Σε υψηλότερες συχνότητες εμφανίζεται η D<sub>2</sub> ζώνη, γύρω στα 1610-1620 cm<sup>-1</sup> [118,119]. Η σχετική ένταση των κορυφών D<sub>1</sub>/G δίνει σημαντική πληροφορία για την πυκνότητα των ατελειών στην κρυσταλλική δομή, καθώς και την γραφίτική ποιότητα των υλικών [115].

### 4.3.2 mLLDPE/CNT

Για τον χαρακτηρισμό της πολυμερικής μήτρας, καθώς και των νανοσύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο micro-Raman (JYΤ64000) με μήκος κύματος 514.5 nm και ισχύ μικρότερη του 1mW, ώστε να απαλειφθούν θερμικά φαινόμενα.

Τα φάσματα της πολυμερικής μήτρας mLLDPE, καθώς και των MWCNT<sub>s</sub> παρουσιάζονται στο Γράφημα 1a. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT<sub>s</sub>) παρουσιάζουν δύο χαρακτηριστικές κορυφές. Την γραφίτική ζώνη (G-band) γύρω στα 1590 cm<sup>-1</sup> και την ζώνη απωλειών (D-band) γύρω στα 1350 cm<sup>-1</sup>. Για τους νανοσωλήνες άνθρακα δεν παρατηρήθηκαν άλλες κορυφές εκτός αυτών, ακόμα και στην περιοχή των 2700 cm<sup>-1</sup>. Αντίθετα η πολυμερική μήτρα mLLDPE εμφανίζει κορυφές σε όλα τα εύρη συχνοτήτων. Επομένως, για τα νανοσύνθετα υλικά mLLDPE/CNT κορυφές εμφανίζονται στην περιοχή 1200 – 1700 cm<sup>-1</sup>. Τα αντιπροσωπευτικά φάσματα των νανοσύνθετων υλικών παρουσιάζονται στο Γράφημα 1b. Ο λόγος εντάσεων των κορυφών D/G ποικίλλει γύρω από την τιμή 1.4,

η οποία είναι ίδια με αυτή που αντιστοιχεί στους MWCNT<sub>s</sub>. Επίσης, ο λόγος των εντάσεων των κορυφών της πολυμερικής μήτρας (1300 cm<sup>-1</sup>) και της D ζώνης (1350 cm<sup>-1</sup>) για τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζει εξάρτηση από την περιεκτικότητα και μεταβάλλεται από 1.6 (για την περιεκτικότητα 2 wt%) σε μια ελάχιστη τιμή των 0.7 για μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Αυτή η μείωση είναι ένδειξη καλής διασποράς των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα. Όσον αφορά τις κορυφές, δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική μετατόπιση των κορυφών με αύξηση της περιεκτικότητας των CNT<sub>s</sub>. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής της γραφτικής ζώνης (G band) με γκαουσιανή καμπύλη, παρουσιάζονται στο Γράφημα 1c. Οι καμπύλες αυτές δίνουν μέσο εύρος (FWHM) γύρω στα 79 ± 4 cm<sup>-1</sup> και παρατηρείται μια μετατόπιση 1 cm<sup>-1</sup> προς την ίδια κατεύθυνση (red-shift) μεταξύ των χαμηλών περιεκτικωτήτων (2, 4 wt%) και των υψηλότερων (8, 10 wt%). Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάστηκε και στο άρθρο [120] για νανοσύνθετα υλικά iPP/CNT, όπου μια μετατόπιση της τάξης των 3-4 cm<sup>-1</sup> παρατηρήθηκε για το ίδιο εύρος περιεκτικωτήτων. Οι μετατοπίσεις αυτές είναι ένδειξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερικής μήτρας και νανοεγκλεισμάτων.



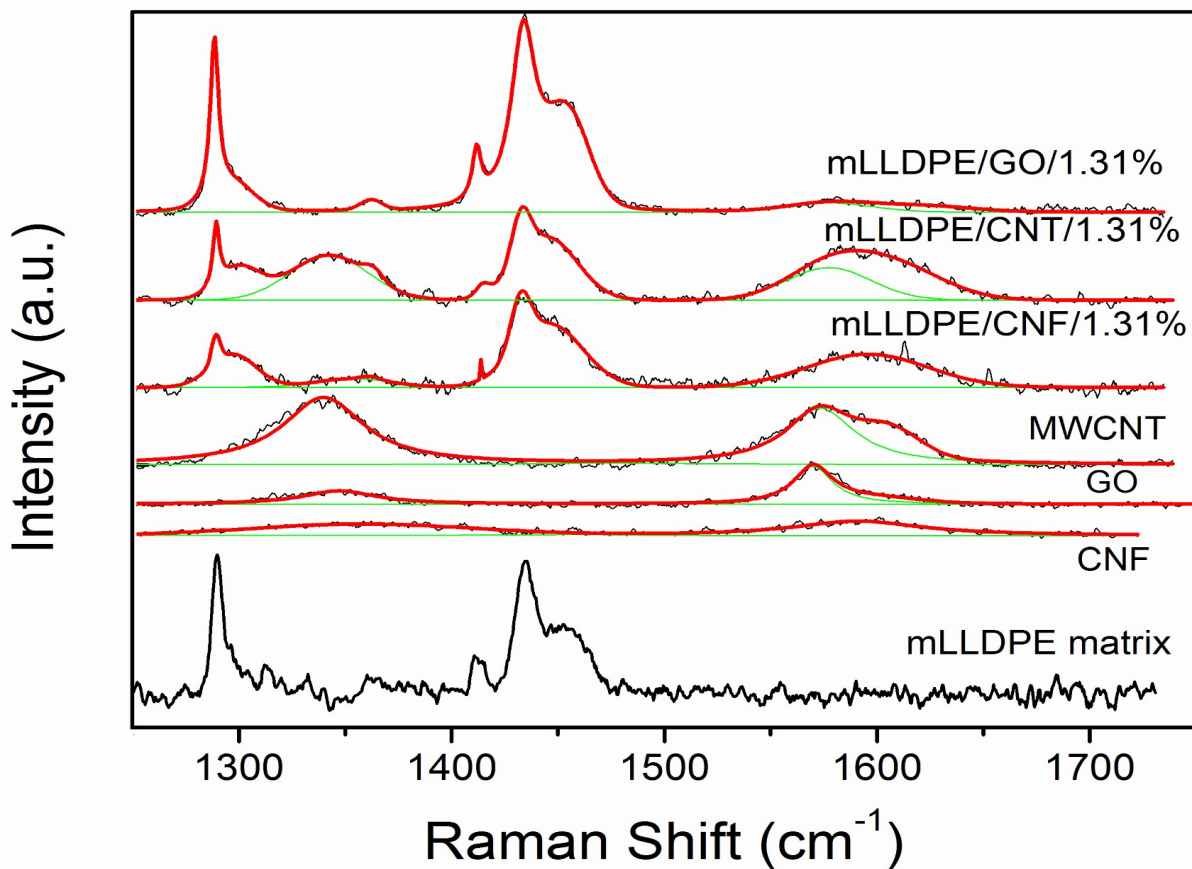
**Γράφημα 1**

(a) Φάσματα Raman για mLLDPE και CNT<sub>s</sub>, (b) Φάσματα Raman για mLLDPE/CNT, (c) Προσαρμογή της G ζώνης για τα mLLDPE/CNT



### 4.3.3 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά

Αρχικά, το φάσμα Raman της πολυμερικής μήτρας mLLDPE είναι παρόμοιο με αυτό που παρουσιάζεται στο άρθρο [121] και αποτελείται από ζώνες που σχετίζονται με δονήσεις αιώρησης (rocking), συστροφής (twisting), σείσης (wagging) και κάμψης (bending) του μεθυλενίου CH<sub>2</sub>. Τα φάσματα των καθαρών γραφιτικών υλικών που χρησιμοποιούνται ως νανοεγκλείσματα (GO, CNF<sub>s</sub>, MWCNT<sub>s</sub>), καθώς και των νανοςύνθετων υλικών με ίδιο τύπο εγκλείσματος παρουσιάζονται στο Γράφημα 2. Τα γραφιτικά υλικά όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, παρουσιάζουν τις κύριες κορυφές D<sub>1</sub>, G και D<sub>2</sub> στις προβλεπόμενες συχνότητες. Η κορυφή D<sub>2</sub> είναι ασθενής για το φάσμα των CNF<sub>s</sub> και θεωρείται αμελητέα. Σύμφωνα με το άρθρο [122], όλα τα νανοεγκλείσματα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως επιπέδου 1 υλικά, όπου καλύπτει το εύρος μεταξύ γραφιτικών και νανοκρυσταλλικών γραφιτικών υλικών.



**Γράφημα 2**

Φάσματα πολυμερικής μήτρας mLLDPE, νανοεγκλεισμάτων και νανοςύνθετων υλικών (monofillers) (μάυρη γραμμή → πειραματικά δεδομένα, κόκκινη γραμμή → προσαρμογή, πράσινη γραμμή → προσαρμογή κορυφών D<sub>1</sub>,G

Προκειμένου να εξαχθούν ποιοτικά αποτελέσματα, έγινε προσαρμογή με συναρτήσεις Voigt στα πειραματικά φάσματα Raman και οι αντίστοιχες ζώνες G και D<sub>1</sub> εμφανίζονται στο Γράφημα 2. Τα αποτελέσματα Raman για τις αντίστοιχες ζώνες G και D καταγράφονται στον Πίνακα 4.1, όπου για λόγους συνέπειας το εύρος της κορυφής D<sub>2</sub> καθορίστηκε να είναι 45cm<sup>-1</sup> για όλα τα φάσματα

που καταγράφηκαν. Η G ζώνη μετατοπίζεται από τα 1570 cm<sup>-1</sup> για τα GO στα 1573 cm<sup>-1</sup> για τα MWCNT<sub>s</sub> και 1591 cm<sup>-1</sup> για τις CNF<sub>s</sub>, ενώ η D<sub>1</sub> ζώνη είναι στα 1347, 1340 και 1358 cm<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τα CNF<sub>s</sub> οι ζώνες D<sub>1</sub> και G παρατηρούνται σε υψηλές συχνότητες και αυτό μπορεί να είναι ένδειξη για έντονη νόθευση ή τάση στο υλικό. Επιπλέον, στον Πίνακα 4.1 καταγράφονται οι λόγοι ολοκληρωμένων εντάσεων των ζωνών (A<sub>D1</sub>/A<sub>G</sub>) και οι λόγοι έντασης ύψους των κορυφών (H<sub>D1</sub>/H<sub>G</sub>). Αυτοί οι λόγοι χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της ποιότητας των νανοεγκλεισμάτων με βάση τον άνθρακα. Μεγάλες τιμές των λόγων αυτών συνδέονται με ύπαρξη υψηλής πυκνότητας ατελειών στην κρυσταλλική δομή των εγκλεισμάτων [123]. Ο λόγος A<sub>D1</sub>/A<sub>G</sub> είναι υψηλότερος για τους MWCNT<sub>s</sub> (γύρω στο 1.38), ενώ για τις CNF<sub>s</sub> και τα GO είναι 0.87 και 0.66 αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι MWCNT<sub>s</sub> έχουν υψηλότερο βαθμό ατελειών σε σχέση με τα υπόλοιπα νανοεγκλείσματα και ακολουθούνται από τις CNF<sub>s</sub> και τα GO. Τα κέντρα των ζωνών Raman που προσδιορίστηκαν είναι σε πλήρη συμφωνία με τη μελέτη [119].

Για τα νανوسύνθετα υλικά με ίδιο τύπο νανοεγκλεισματος (monofillers), τα κέντρα των ζωνών D<sub>1</sub> και G μετατοπίζονται από τις θέσεις που είχαν στα φάσματα των σκέτων νανοεγκλεισμάτων, υποδεικνύοντας την ύπαρξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερικής μήτρας-νανοεγκλεισμάτων. Πιο συγκεκριμένα, το κέντρο της G ζώνης μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες κατά 4-8 cm<sup>-1</sup>. Για την D<sub>1</sub> ζώνη παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση σε υψηλότερες και χαμηλότερες συχνότητες για τα mLLDPE/CNT/1.31% και mLLDPE/CNF/1.31% αντίστοιχα, ενώ για το mLLDPE/GO/1.31% η D<sub>1</sub> ζώνη δεν έχει υψηλή ένταση και θεωρήθηκε αμελητέα. Οι λόγοι των ολοκληρωμένων εντάσεων των ζωνών A<sub>D1</sub>/A<sub>G</sub> μειώνονται με την παρουσία της πολυμερικής μήτρας. Αυτό υποδεικνύει ότι τα νανوسύνθετα υλικά (monofillers) έχουν λιγότερες ατέλειες στην κρυσταλλική δομή τους συγκριτικά με τα σκέτα νανοεγκλείσματα, υποδηλώνοντας ότι ο ενοφθαλμισμός του mLLDPE με τα νανοεγκλείσματα οδηγεί σε μερική επούλωση της κρυσταλλικής δομής των νανοεγκλεισμάτων. Το mLLDPE/CNT/1.31% έχει το υψηλότερο βαθμό ατελειών, ακολουθούμενο από το mLLDPE/CNF/1.31%, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα φάσματα των σκέτων νανοεγκλεισμάτων.

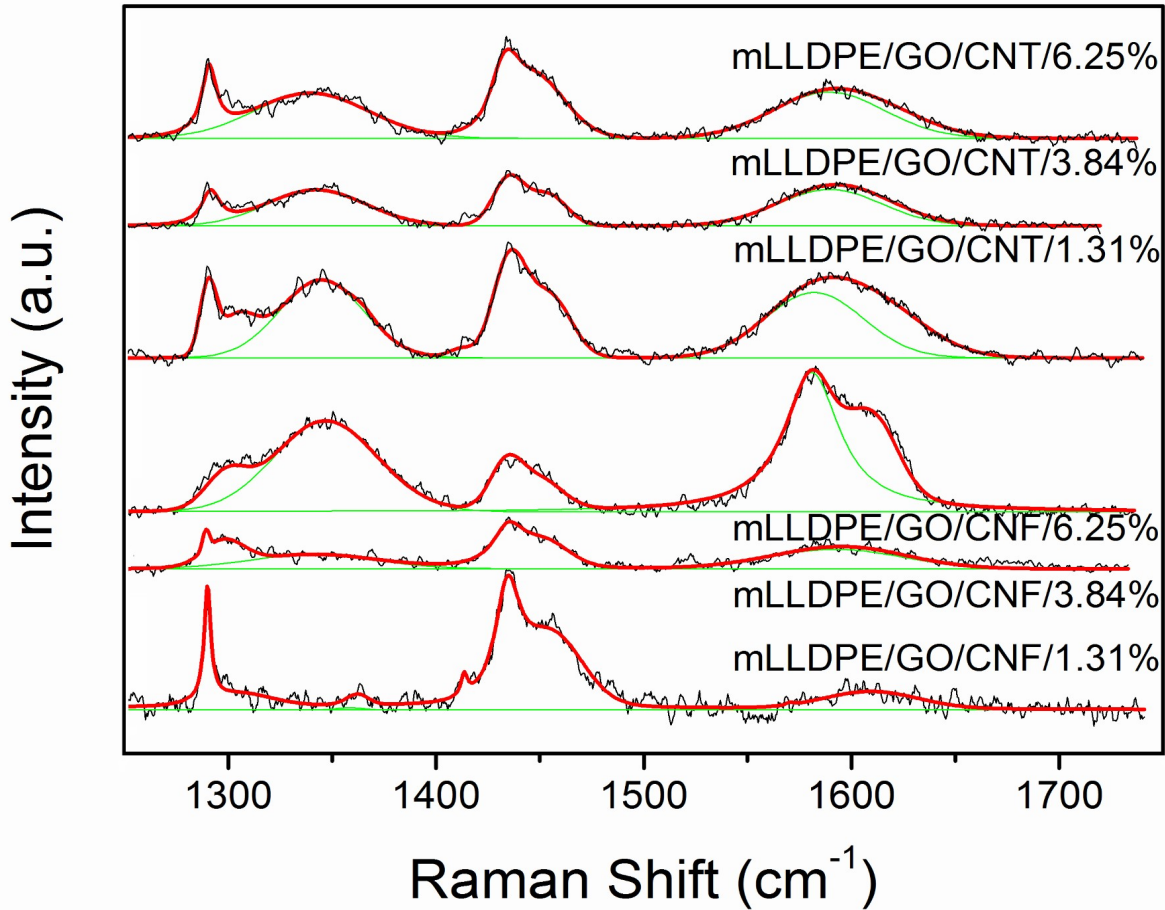
Υλικό	Κέντρο κορυφής D <sub>1</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Κέντρο κορυφής G (cm <sup>-1</sup> )	Λόγος Ολοκλ. Εντάσεων A <sub>D1</sub> / A <sub>G</sub>	Λόγος Εντάσεων Ύψους H <sub>D1</sub> / H <sub>G</sub>
MWCNT	1339.9 ± 1.1	1573.4 ± 0.8	1.38 ± 0.04	1.19
CNF	1357.7 ± 2.0	1591.2 ± 1.4	0.87 ± 0.12	0.78
GO	1347.3 ± 1.9	1570.1 ± 2.5	0.66 ± 0.08	0.35
mLLDPE/CNT/1.31%	1342.5 ± 0.8	1577.5 ± 3.7	1.28 ± 0.32	1.39
mLLDPE/CNF/1.31%	1353.8 ± 3.9	1595.6 ± 1.0	0.16 ± 0.04	0.26
mLLDPE/GO/1.31%	-	1578.1 ± 4.6	-	-

**Πίνακας 4.1**

Αποτελέσματα προσαρμογής φασμάτων της πολυμερικής μήτρας mLLDPE, νανοεγκλεισμάτων και νανوسύνθετων υλικών (monofillers)

Τα φάσματα των υβριδικών υλικών mLLDPE/GO/CNF και mLLDPE/GO/CNT παρουσιάζονται στο Γράφημα 3 και τα αποτελέσματα μετά την προσαρμογή καταγράφονται στον Πίνακα 4.2. Τα κέντρα των κορυφών D<sub>1</sub>, G των υβριδικών υλικών μετατοπίζονται συγκριτικά με αυτά των σκέτων νανοεγκλεισμάτων, υποδεικνύοντας την ύπαρξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερικής μήτρας-νανοεγκλεισμάτων και νανοεγκλεισμάτων με νανοεγκλείσματα. Για τα GO/CNF, η D<sub>1</sub> ζώνη δεν μπορεί να παρατηρηθεί για την χαμηλότερη περιεκτικότητα, ενώ σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες αυξάνεται και λαμβάνει μια μέγιστη συχνότητα κοντά στην αντίστοιχη των GO νανοε-

γκλεισμάτων. Η G ζώνη του mLLDPE/GO/CNF/3.84% παρατηρείται πιο κοντά σε αυτή των σκέτων CNFs, αλλά για μεγαλύτερες περιεκτικότητες η G ζώνη μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες, περίπου στη μέση αντίστοιχη τιμή των νανοεγκλεισμάτων που απαρτίζουν το υβριδικό σύστημα. Παρόμοια συμπεριφορά έχουν και οι λόγοι των εντάσεων  $A_{D1}/A_G$ ,  $H_{D1}/H_G$ .



**Γράφημα 3**

Φάσματα υβριδικών mLLDPE/GO/CNF και mLLDPE/GO/CNT

(μάυρη γραμμή → πειραματικά δεδομένα, κόκκινη γραμμή → προσαρμογή, πράσινη γραμμή → προσαρμογή κορυφών D<sub>1</sub>,G

Για τα mLLDPE/GO/CNT, το κέντρο της D<sub>1</sub> ζώνης υπολογίζεται μεταξύ των συχνοτήτων της D<sub>1</sub> ζώνης των γραφιτικών υλικών αναφοράς. Με την αύξηση της περιεκτικότητας παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση της D<sub>1</sub> ζώνης προς τα αριστερά, προσεγγίζοντας την αντίστοιχη κορυφή του φάσματος των CNFs. Από την άλλη πλευρά, η G ζώνη μετατοπίζεται προς τα δεξιά με την αύξηση της περιεκτικότητας στα 1590 cm<sup>-1</sup>, πολύ υψηλότερα από τις τιμές που υπολογίζονται στα φάσματα των νανοεγκλεισμάτων που αποτελούν τα υβριδικά υλικά. Και τα δύο αυτά χαρακτηριστικά έχουν μελετηθεί και παρατηρούνται σε νανοσύνθετα υλικά PE/SWCNT [124]. Η μετατόπιση της G ζώνης προς τα δεξιά μπορεί να αποδοθεί είτε στην παρουσία απομονωμένων διπλών δεσμών, που σχηματίζονται από εκτεταμένη οξείδωση κατά τη διάρκεια της σταθεροποίησης του νανοσύνθετου πολυμερικού υλικού [125] ή λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων από τα λειτουργικά νανοεγκλείσματα στη μήτρα πολυαιθυλενίου [126]. Μια μικρή μετατόπιση της G ζώνης προς τα δεξιά παρατηρήθηκε και για το mLLDPE/CNT/1.31%, αλλά για τα υβριδικά GO/CNT υλικά η μετατόπιση

είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τη μέση συχνότητα (μεταξύ GO και CNT<sub>s</sub>) των 1572 cm<sup>-1</sup>, φτάνοντας σε ένα μεγαλύτερο πλατό των 1590 cm<sup>-1</sup>, αυξάνοντας την περιεκτικότητα των νανοεγκλεισμάτων. Αυτή είναι η ισχυρότερη φασματοσκοπική αλλαγή που παρατηρήθηκε μεταξύ των υλικών που παρατηρήθηκαν και υποδεικνύει ότι η συνέργεια των νανοεγκλεισμάτων υπερβαίνει τη μέση δράση τους ξεχωριστά. Παρόλα αυτά ο μηχανισμός αυτός δεν είναι πλήρως ξεκάθαρος.

Οι λόγοι των εντάσεων A<sub>D1</sub>/A<sub>G</sub> και H<sub>D1</sub>/H<sub>G</sub> παραμένουν σε αρκετά υψηλές τιμές, κυρίως λόγω της ύπαρξης των CNT<sub>s</sub> στην μικροδομή. Αυτό καταδεικνύει τον σημαντικό ρόλο των CNT<sub>s</sub>, οι οποίοι έχουν μικρές διαστάσεις και πολύ μεγάλο λόγο επιφάνειας/όγκου. Επομένως, μπορούν να διασπείρονται καλά στη μικροδομή και να παρέχουν τις απαραίτητες θέσεις πυρήνωσης για το πολυαιθυλένιο. Επιπλέον, τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η κρυστάλλωση των εγκλεισμάτων επηρεάζεται κυρίως από τον τύπο του υβριδικού συστήματος και όχι τόσο από την περιεκτικότητα των νανοεγκλεισμάτων. Επομένως, οι ιδιότητες του συστήματος mLLDPE/GO/CNT προέρχονται κυρίως από την πολυπλοκότητα των νανοεγκλεισμάτων, και λιγότερο από την αύξηση της περιεκτικότητάς τους.

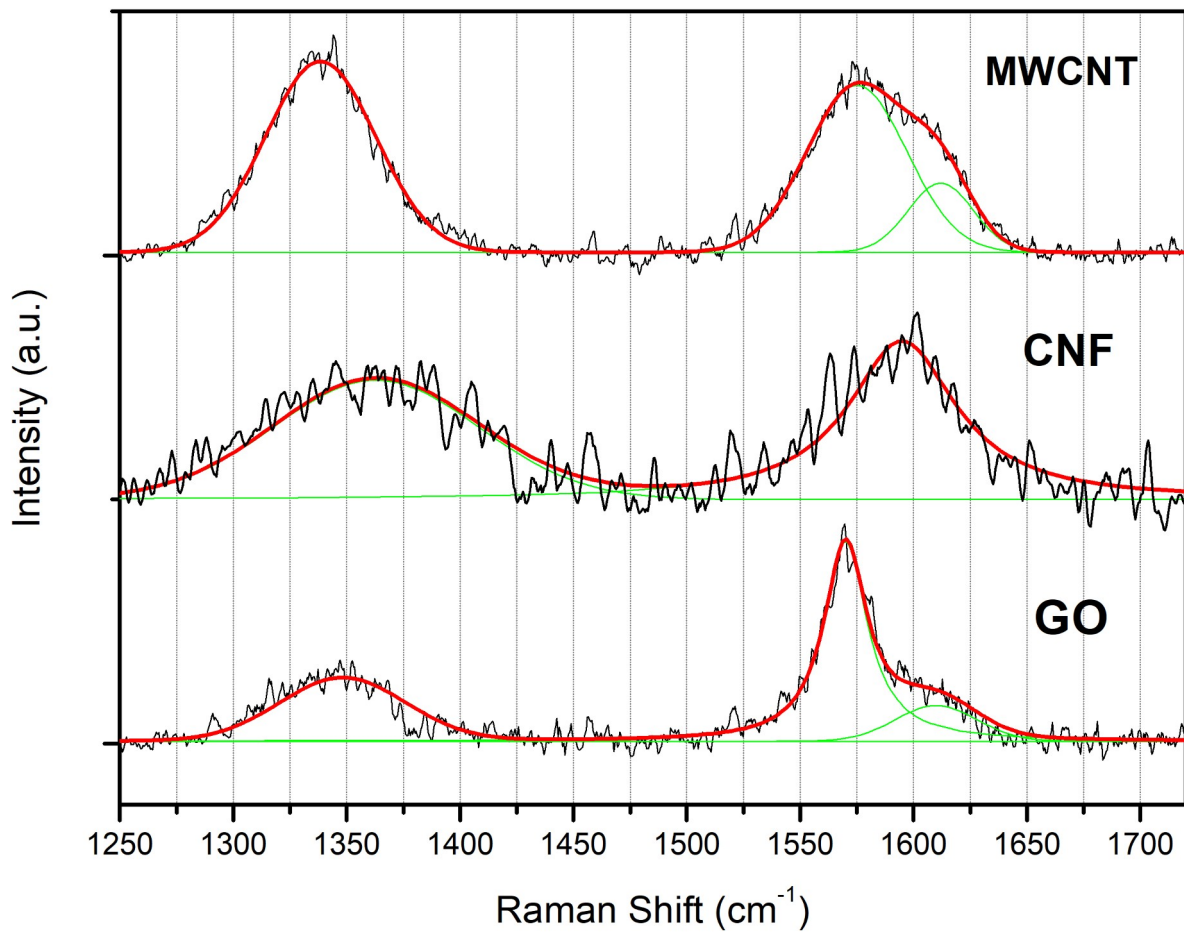
Υλικό	Κέντρο κορυφής D <sub>1</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Κέντρο κορυφής G (cm <sup>-1</sup> )	Λόγος Ολοκλ. Εντάσεων A <sub>D1</sub> / A <sub>G</sub>	Λόγος Εντάσεων Ύψους H <sub>D1</sub> / H <sub>G</sub>
mLLDPE/GO/CNF/1.31%	-	-	-	-
mLLDPE/GO/CNF/3.84%	1340.8 ± 4.5	1592.2 ± 1.6	0.69 ± 0.06	0.73
mLLDPE/GO/CNF/6.25%	1346.9 ± 0.6	1581.0 ± 0.5	0.79 ± 0.03	0.64
mLLDPE/GO/CNT/1.31%	1344.9 ± 0.8	1582.1 ± 3.9	1.02 ± 0.19	1.19
mLLDPE/GO/CNT/3.84%	1342.6 ± 0.6	1589.6 ± 5.4	0.92 ± 0.15	0.98
mLLDPE/GO/CNT/6.25%	1339.9 ± 0.9	1589.2 ± 8.5	1.00 ± 0.17	0.97

**Πίνακας 4.2**

*Αποτελέσματα προσαρμογής φασμάτων των υβριδικών mLLDPE/GO/CNF και mLLDPE/GO/CNT*

#### 4.3.4 PLA υβριδικά

Το φάσμα Raman της πολυμερικής μήτρας PLA είναι παρόμοιο με αυτό που παρουσιάζεται στο άρθρο [127] και αποτελείται από κάποιες ζώνες στα ~1453 cm<sup>-1</sup> (αντιστοιχεί στο CH<sub>3</sub>), ~1360 και 1384 cm<sup>-1</sup> (αντιστοιχεί σε παραμορφώσεις των CH και ασύμμετρες ζώνες), καθώς και μια ασθενή, αλλά μικρού πλάτους κορυφή στα ~1525 cm<sup>-1</sup>. Τα φάσματα των καθαρών γραφιτικών υλικών (GO, CNF<sub>s</sub>, MWCNT<sub>s</sub>) παρουσιάζονται στο Γράφημα 4. Τα γραφιτικά υλικά, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, παρουσιάζουν τις κύριες κορυφές D<sub>1</sub>, G και D<sub>2</sub> στις προβλεπόμενες συχνότητες. Προκειμένου να εξαχθούν ποιοτικά αποτελέσματα, έγινε προσαρμογή με συναρτήσεις Voigt στα πειραματικά φάσματα Raman και οι αντίστοιχες ζώνες G και D<sub>1</sub> εμφανίζονται στο Γράφημα 4. Τα αποτελέσματα Raman για τις αντίστοιχες ζώνες G και D<sub>1</sub> καταγράφονται στον Πίνακα 4.3. Το κέντρο της G ζώνης καταγράφεται στα 1570, 1575 και 1595 cm<sup>-1</sup> για τα GO, CNF<sub>s</sub> και MWCNT<sub>s</sub>, ενώ για την ζώνη D<sub>1</sub> καταγράφεται στα 1348, 1339 και 1363 cm<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Σχετικά με τα CNF<sub>s</sub> και οι δύο ζώνες παρατηρούνται σε υψηλότερες συχνότητες, σε σχέση με τα άλλα γραφιτικά υλικά. Αυτό αποδίδεται είτε σε έντονη νόθευση ή ύπαρξη τάσης στο υλικό.



**Γράφημα 4**

Φάσματα καθαρών νανοεγκλεισμάτων

(μάυρη γραμμή → πειραματικά δεδομένα, κόκκινη γραμμή → προσαρμογή, πράσινη γραμμή → προσαρμογή κορυφών D<sub>1</sub>G

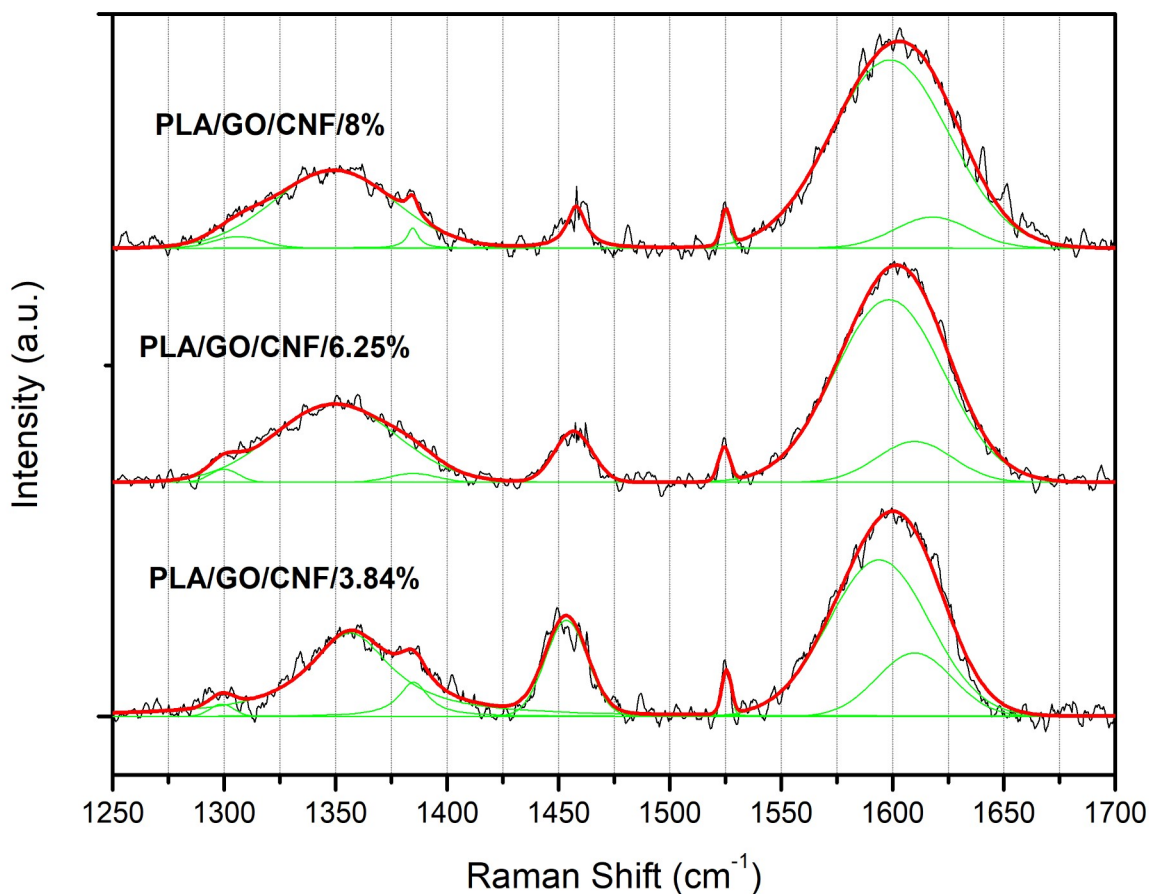
Υλικό	Κέντρο κορυφής D <sub>1</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Κέντρο κορυφής G (cm <sup>-1</sup> )	Λόγος Ολοκλ. Εντάσεων A <sub>D1</sub> / A <sub>G</sub>	Λόγος Εντάσεων Ύψους H <sub>D1</sub> / H <sub>G</sub>
MWCNT	1338.5 ± 0.6	1575 ± 0.8	1.26 ± 0.01	1.14 ± 0.02
CNF	1363.0 ± 0.6	1595 ± 1.0	1.04 ± 0.03	0.75 ± 0.04
GO	1348.2 ± 0.5	1570 ± 0.5	0.59 ± 0.01	0.32 ± 0.01

**Πίνακας 4.3**

Αποτελέσματα προσαρμογής φασμάτων των καθαρών γραφιτικών υλικών

Επιπλέον, στον Πίνακα 4.3 καταγράφονται οι λόγοι των ολοκληρωμένων εντάσεων των ζωνών (A<sub>D1</sub>/A<sub>G</sub>) και οι λόγοι έντασης ύψους των κορυφών (H<sub>D1</sub>/H<sub>G</sub>). Αυτοί οι λόγοι χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της ποιότητας των νανοεγκλεισμάτων με βάση τον άνθρακα. Μεγάλες τιμές των λόγων αυτών συνδέονται με ύπαρξη υψηλής πυκνότητας ατελειών στην κρυσταλλική δομή των εγκλεισμάτων [123]. Ο λόγος A<sub>D1</sub>/A<sub>G</sub> είναι υψηλότερος για τους MWCNT<sub>s</sub> (γύρω στο 1.26), ενώ για τις CNF<sub>s</sub> και τα GO είναι 1.04 και 0.59 αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι MWCNT<sub>s</sub> έχουν υψηλότερο βαθμό ατελειών σε σχέση με τα υπόλοιπα νανοεγκλείσματα και ακο-

λουθούνται από τις CNF<sub>s</sub> και τα GO. Αυτά τα ευρήματα είναι σε συμφωνία με την σειρά υλικών που μελετήθηκε προηγουμένως. Τα φάσματα των υβριδικών GO/CNF και GO/CNT παρουσιάζονται στα Γραφήματα 5 και 6. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον Πίνακα 4.4.

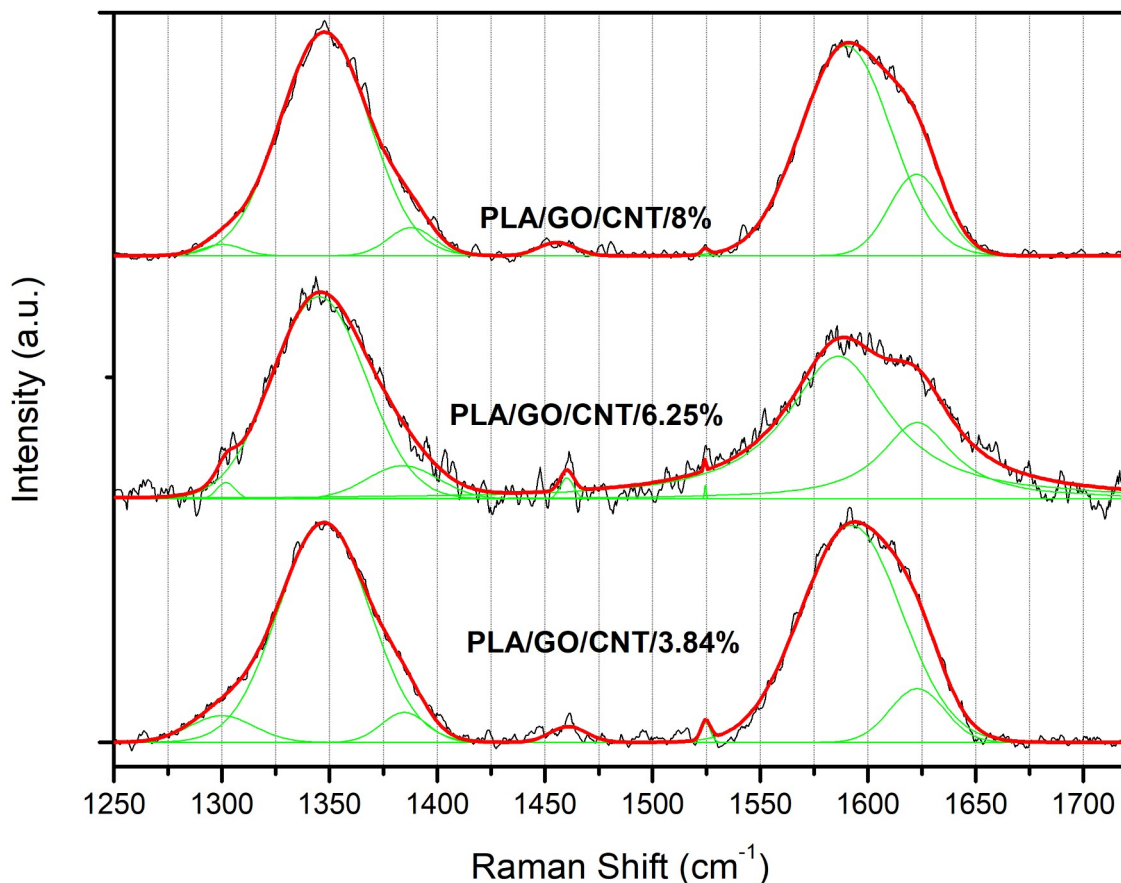


**Γράφημα 5**

Φάσματα υβριδικών PLA/GO/CNF

(μάυρη γραμμή → πειραματικά δεδομένα, κόκκινη γραμμή → προσαρμογή, πράσινη γραμμή → προσαρμογή κορυφών D<sub>1</sub>, G

Τα κέντρα των ζωνών D<sub>1</sub> και G των υβριδικών υλικών μετατοπίζονται σε σχέση με τα κέντρα των καθαρών νανοεγκλεισμάτων, λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερικής μήτρας-νανοεγκλεισμάτων και νανοεγκλεισμάτων μεταξύ τους. Για τα GO/CNF υβριδικά υλικά, η D<sub>1</sub> κορυφή βρίσκεται μεταξύ των συχνοτήτων των D<sub>1</sub> ζωνών των καθαρών γραφιτικών υλικών που αποτελείται και πιο κοντά στην αντίστοιχη ζώνη που παρουσιάζει το φάσμα του GO. Επίσης, παρατηρείται μια μετατόπιση προς τα αριστερά της D<sub>1</sub> κορυφής με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα, πλησιάζοντας την συχνότητα που εμφανίζει η κορυφή D<sub>1</sub> για τα GO. Η G ζώνη του PLA/GO/CNF/3.84% είναι πιο κοντά σε αυτή που παρουσιάζει το φάσμα των καθαρών CNF<sub>s</sub> και μετατοπίζεται προς τα δεξιά κατά ~5 cm<sup>-1</sup> σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Η μετατόπιση της G ζώνης προς τα δεξιά μπορεί να αποδοθεί είτε στην παρουσία απομονωμένων διπλών δεσμών, που σχηματίζονται από εκτεταμένη οξείδωση κατά τη διάρκεια της σταθεροποίησης του νανοσύνθετου πολυμερικού υλικού [125] ή λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων από τα λειτουργικά νανοεγκλείσματα στη μήτρα PLA [126].



**Γράφημα 6**

Φάσματα υβριδικών PLA/GO/CNT

(μάυρη γραμμή → πειραματικά δεδομένα , κόκκινη γραμμή → προσαρμογή , πράσινη γραμμή → προσαρμογή κορυφών D<sub>1</sub>,G

Υλικό	Κέντρο κορυφής D <sub>1</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Κέντρο κορυφής G (cm <sup>-1</sup> )	Λόγος Ολοκλ. Εντάσεων A <sub>D1</sub> / A <sub>G</sub>	Λόγος Εντάσεων Ύψους H <sub>D1</sub> / H <sub>G</sub>
PLA/GO/CNT/3.84%	1347.5 ± 0.1	1592.2 ± 0.2	0.91 ± 0.01	1.01 ± 0.01
PLA/GO/CNT/6.25%	1345.1 ± 0.2	1586.2 ± 0.8	0.84 ± 0.04	1.42 ± 0.12
PLA/GO/CNT/8%	1347.7 ± 0.2	1589.7 ± 0.2	1.05 ± 0.01	1.07 ± 0.02
PLA/GO/CNF/3.84%	1356.6 ± 0.5	1594.0 ± 0.4	0.66 ± 0.02	0.53 ± 0.04
PLA/GO/CNF/6.25%	1349.6 ± 0.5	1598.5 ± 0.6	0.48 ± 0.01	0.43 ± 0.01
PLA/GO/CNF/8%	1349.2 ± 0.4	1598.9 ± 0.4	0.42 ± 0.02	0.41 ± 0.02

**Πίνακας 4.4**

Αποτελέσματα προσαρμογής φασμάτων των υβριδικών υλικών PLA

Ο λόγος A<sub>D1</sub>/A<sub>G</sub> μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων και αυτό είναι ένδειξη ενισχυμένων μηχανικών ιδιοτήτων για τα GO/CNF υβριδικά υλικά [121,125,128]. Για τα GO/CNT υβριδικά υλικά, το κέντρο της D<sub>1</sub> ζώνης είναι πιο κοντά στην αντίστοιχη τιμή του φάσματος των GO. Παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση προς τα αριστερά (~2.4 cm<sup>-1</sup>) της D<sub>1</sub> ζώνης με την αύξηση της περιεκτικότητας έως 6.25 wt% και έπειτα μετατοπίζεται προς τα δεξιά σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Από την άλλη πλευρά, η G ζώνη παρατηρείται μεταξύ των 1586 και 1592

$\text{cm}^{-1}$ , πολύ υψηλότερα από τις αντίστοιχες τιμές που παρατηρούνται στα φάσματα των γραφιτικών υλικών που αποτελούνται τα υβριδικά υλικά. Αυτά τα χαρακτηριστικά έχουν παρατηρηθεί και σε νανοσύνθετα υλικά με SWCNT<sub>s</sub> ως νανοεγκλείσματα [125].

Ο λόγος  $A_{D1}/A_G$  μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων, αλλά για το PLA/GO/CNT/8% οι ατέλειες στην κρυσταλλική δομή αυξάνονται και το καθιστούν το σύστημα με τον μεγαλύτερο βαθμό ατελειών. Ο λόγος  $A_{D1}/A_G$  λαμβάνει υψηλές τιμές, λόγω των υψηλών αντίστοιχων τιμών που φέρουν οι CNT<sub>s</sub>. Αυτό καταδεικνύει τον σημαντικό ρόλο των CNT<sub>s</sub>, οι οποίοι έχουν τις μικρότερες διαστάσεις, τον μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας/όγκου σχετικά με τα άλλα νανοεγκλείσματα και άρα μπορούν να διασπείρονται καλά στη μικροδομή και να παρέχουν τις απαραίτητες θέσεις πυρήνωσης για το PLA. Επιπλέον, τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η κρυστάλλωση των εγκλεισμάτων επηρεάζεται κυρίως από τον τύπο του υβριδικού συστήματος και όχι τόσο από την περιεκτικότητα των νανοεγκλεισμάτων. Αυτό επαληθεύει ότι οι ιδιότητες του συστήματος PLA/GO/CNT προέρχεται κυρίως από την πολυπλοκότητα των νανοεγκλεισμάτων, παρά από την αύξηση της περιεκτικότητάς τους.

#### 4.3.4 Συμπεράσματα

Σε όλες τις σειρές νανοσύνθετων υλικών που μελετήθηκαν εντοπίστηκαν οι αντίστοιχες κορυφές D<sub>1</sub>, G που συνδέονται με τα γραφιτικά νανοεγκλείσματα. Παρατηρήθηκαν μετατοπίσεις των κέντρων των κορυφών που είναι ισχυρή ένδειξη ύπαρξης αλληλεπιδράσεων μήτρας-εγκλεισμάτων και νανοεγκλεισμάτων μεταξύ τους. Η μεγαλύτερη μετατόπιση της γραφιτικής ζώνης σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές των εγκλεισμάτων που αποτελείται εκδηλώνεται στο υβριδικό σύστημα GO/CNT. Η ισχυρή αυτή μετατόπιση παρατηρείται και για τις δύο πολυμερικές μήτρες των υβριδικών συστημάτων και αποδίδεται σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ GO-CNT και της πολυμερικής μήτρας με τα νανοεγκλείσματα και αποτελεί ένδειξη συνέργειας των νανοεγκλεισμάτων αυτών σε σχέση με το υβριδικό σύστημα των GO/CNF. Παρόλα αυτά, ο μηχανισμός αυτός δεν είναι ξεκάθαρος. Οι MWCNT<sub>s</sub> φέρουν σε όλες τις περιπτώσεις υψηλές τιμές στον λόγο εντάσεων των κορυφών D<sub>1</sub>/G υποδεικνύοντας πως έχουν τον μεγαλύτερο βαθμό ατελειών συγκριτικά με τα υπόλοιπα νανοεγκλείσματα. Με την παρουσία πολυμερικής μήτρας ο λόγος αυτός μειώνεται, υποδηλώνοντας ότι ο ενοφθαλμισμός της πολυμερικής μήτρας με τα νανοεγκλείσματα οδηγεί σε μερική επούλωση της κρυσταλλικής δομής των νανοεγκλεισμάτων. Συγκρίνοντας τις πολυμερικές μήτρες των δύο υβριδικών συστημάτων στις ίδιες περιεκτικότητες, παρατηρείται ότι τα συστήματα PLA/GO/CNT και PLA/GO/CNF έχουν μικρότερο βαθμό ατελειών στην μεγαλύτερη κοινή περιεκτικότητα των 6.25 wt%. Τέλος, τα αποτελέσματα Raman για τα υβριδικά συστήματα έδειξαν ότι οι ιδιότητες των υβριδικών συστημάτων εξαρτώνται κυρίως από τον τύπο και την πολυπλοκότητα των νανοεγκλεισμάτων και λιγότερο από την αύξηση της περιεκτικότητάς τους.



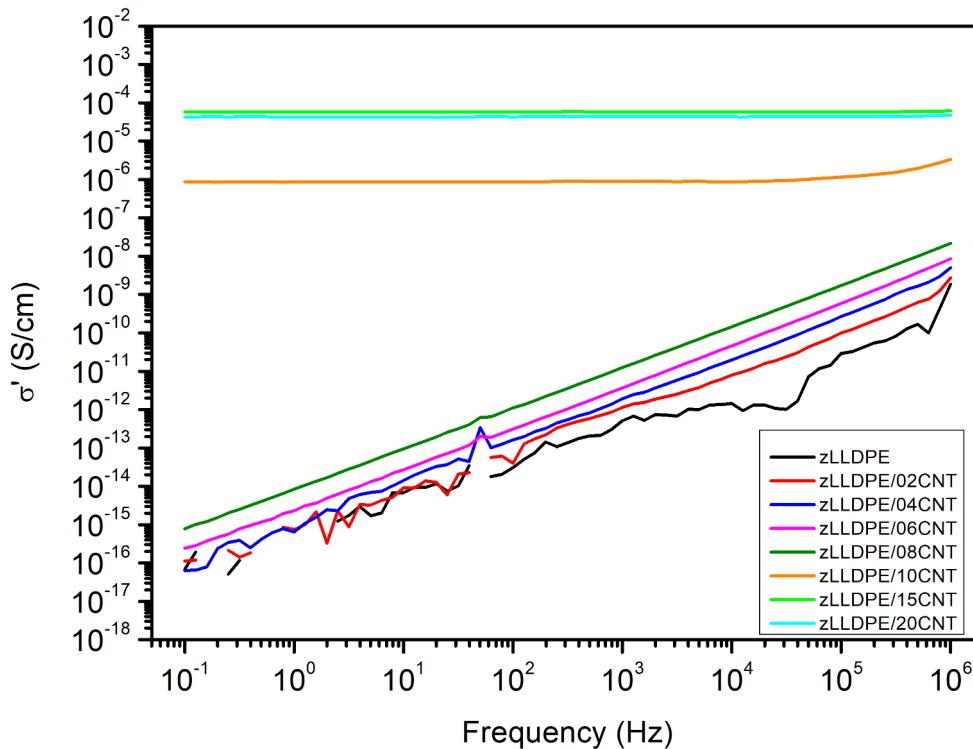
## 4.4 Πειράματα Μέτρησης Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας (DRS/BDS)

### 4.4.1 Εισαγωγή

Τα πειράματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS/BDS) είναι πολύ σημαντικά για τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών. Μέσω αυτών των πειραμάτων, γίνεται μέτρηση του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, μέσω της μελέτης της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς. Στα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά, η πειραματική τεχνική αυτή είναι πολύ χρήσιμη, γιατί πολλά υλικά χρησιμοποιούνται ως αισθητήρες παραμόρφωσης και είναι απαραίτητη η διερεύνηση ύπαρξης ηλεκτρικής αγωγιμότητας για μια περιεκτικότητα νανοεγκλείσματος και άνω (percolation threshold). Με χρήση αυτών των πειραματικών τεχνικών είναι εφικτός ο προσδιορισμός του ορίου διαφυγής ( $\rho_c$ ) με προσαρμογή στα πειραματικά αποτελέσματα. Η περιεκτικότητα προσδιορίζεται από τον γνωστό νόμο της θεωρίας διαφυγής:  $\sigma' = A(\rho - \rho_c)^t$ , όπου  $A$  είναι παράμετρος,  $\rho$  είναι το κλάσμα όγκου των νανοεγκλεισμάτων και  $t$  είναι ο κρίσιμος εκθέτης που σχετίζεται με τη διαστατικότητα του σχηματιζόμενου δικτύου διαφυγής [129].

### 4.4.2 zLLDPE/CNT

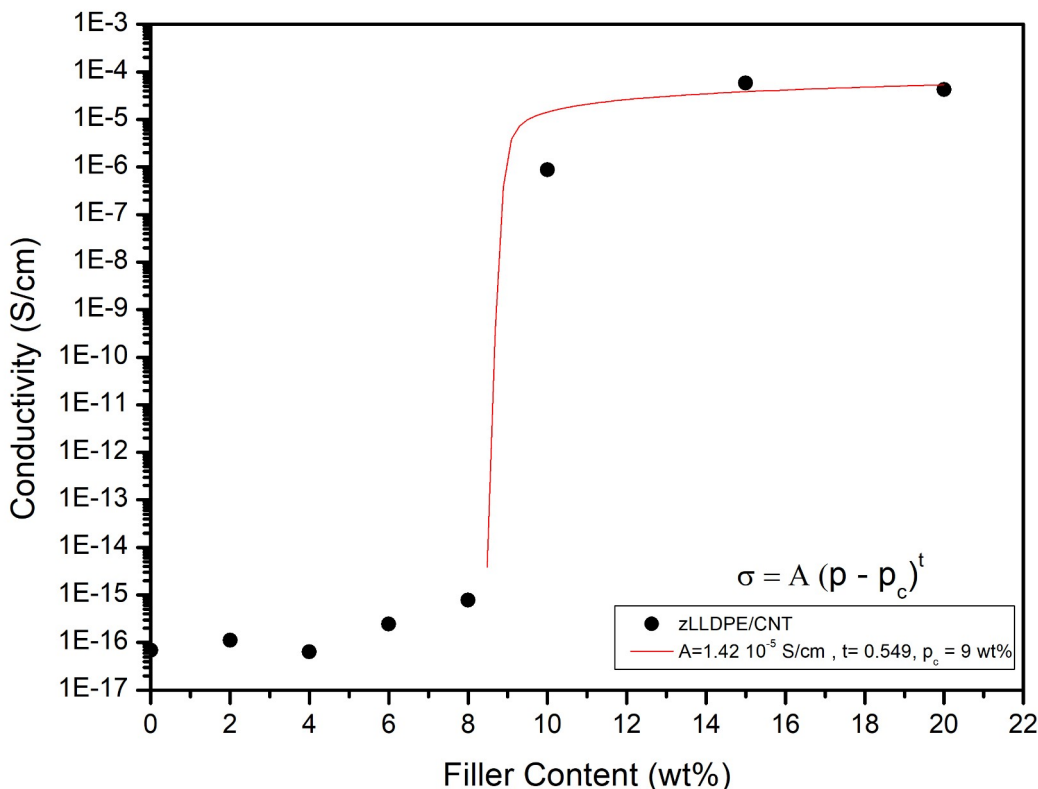
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα και ο προσδιορισμός του ορίου διαφυγής μελετήθηκαν με χρήση του Alpha αναλυτή (Novocontrol) στο εύρος συχνοτήτων  $10^{-1} - 10^6$  Hz σε θερμοκρασία δωματίου. Στο Γράφημα 7 παρουσιάζεται το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ( $\sigma'$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τις διάφορες περιεκτικότητες των CNTs στην μικροδομή και εντοπίζονται δύο διαφορετικές συμπεριφορές.



Γράφημα 7

Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει συχνότητας για τα zLLDPE/CNT

Αρχικά, παρατηρείται η τυπική συμπεριφορά των μονωτικών υλικών, όπου η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι εξαρτώμενη από την συχνότητα μέχρι και την περιεκτικότητα 8wt%. Από αυτή την περιεκτικότητα και άνω δεν παρατηρείται εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με την συχνότητα και εμφανίζεται πλατό ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η εμφάνιση πλατό είναι ένδειξη σχηματισμού αγώγιμου δικτύου στην πολυμερική μήτρα. Οι CNT<sub>s</sub>, λόγω της ιδιαίτερης μορφολογίας τους διευκολύνουν πολύ αυτόν τον μηχανισμό σε σχέση με άλλα νανοεγκλείσματα μεγαλύτερων διαστάσεων όπως οι CNF<sub>s</sub>. Στο Γράφημα 8 παρουσιάζεται το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας των CNT<sub>s</sub> σε μια συχνότητα 10<sup>-1</sup> Hz. Προσαρμόζοντας τη σχέση της θεωρίας διαφυγής, υπολογίστηκε το όριο διαφυγής  $p_c = 9$  wt% και οι παράμετροι A και t είναι  $1.42 \cdot 10^{-5}$  S/cm και 0.549 αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα πειράματα SEM, όπου σε χαμηλές περιεκτικότητες παρατηρήθηκε ότι η διασπορά των CNT<sub>s</sub> δεν είναι ικανοποιητική, ενώ σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες βελτιώνεται σημαντικά και σχηματίζεται δίκτυο από CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα και αυξάνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το όριο διαφυγής για το σύστημα zLLDPE/CNT έχει υψηλότερη τιμή από τιμές αντίστοιχες που μελετήθηκαν σε άλλα επιστημονικά άρθρα [130,131], όπου βρέθηκαν να είναι 3 και 5 wt% αντίστοιχα.

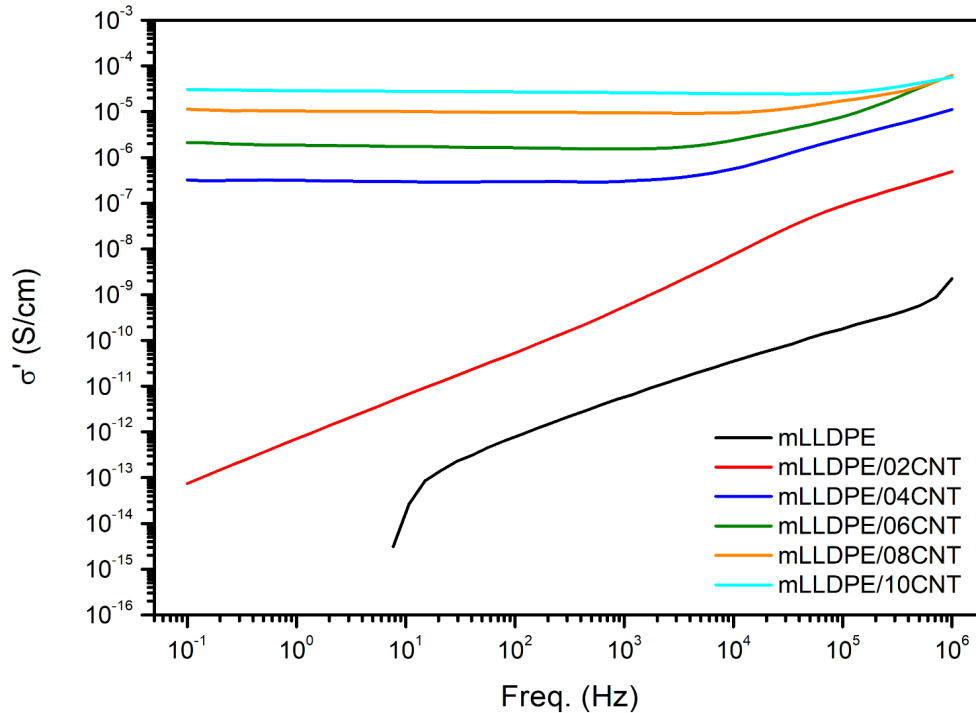


**Γράφημα 8**  
 Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας wt% σε CNT<sub>s</sub>

### 4.4.3 mLLDPE/CNT

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα και ο προσδιορισμός του ορίου διαφυγής μελετήθηκαν με χρήση του Alpha αναλυτή (Novocontrol) στο εύρος συχνοτήτων 10<sup>-1</sup> – 10<sup>6</sup> Hz σε θερμοκρασία δωματίου. Στο

Γράφημα 9 παρουσιάζεται το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ( $\sigma'$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τις διάφορες περιεκτικότητες των CNT<sub>s</sub> στην μικροδομή και εντοπίζονται δύο διαφορετικές συμπεριφορές. Αρχικά, παρατηρείται η τυπική συμπεριφορά των μονωτικών υλικών, όπου η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι εξαρτώμενη από την συχνότητα μέχρι και την περιεκτικότητα 2 wt%. Από αυτή την περιεκτικότητα και άνω εμφανίζεται πλατό ηλεκτρικής αγωγιμότητας και η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη της συχνότητας. Η εμφάνιση πλατό είναι ένδειξη σχηματισμού αγώγιμου δικτύου από CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα.



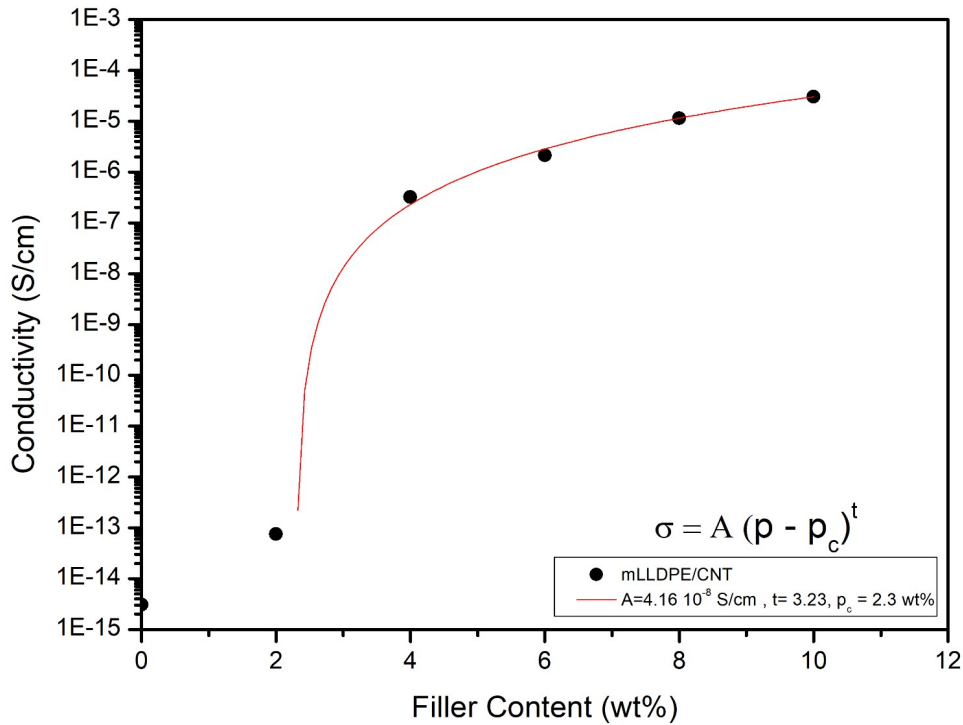
**Γράφημα 9**

*Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει συχνότητας για τα mLLDPE/CNT*

Στο Γράφημα 10 παρουσιάζεται το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας των CNT<sub>s</sub> σε μια συχνότητα 10<sup>-1</sup> Hz. Προσαρμόζοντας τη σχέση της θεωρίας διαφυγής, υπολογίστηκε το όριο διαφυγής  $\rho_c = 2.3 \text{ wt}\%$  και οι παράμετροι A και  $\tau$  είναι  $4.16 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$  και 3.23 αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα πειράματα SEM και το χαμηλό όριο διαφυγής είναι ένδειξη καλής διασποράς των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα. Η τιμή της  $\rho_c$  είναι κοντά στις αντίστοιχες τιμές σε επιστημονικά άρθρα για παρόμοια συστήματα υλικών [131,132] και βρέθηκε στα 3 και 5 wt% αντίστοιχα.

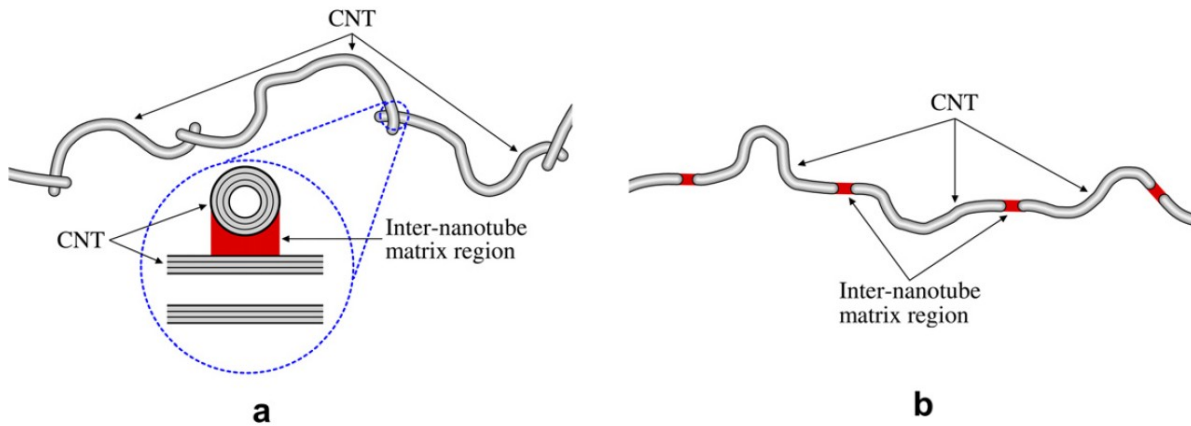
Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του συστήματος mLLDPE/CNT μοντελοποιήθηκαν μέσω της χρήσης του αναλυτικού μοντέλου που παρουσιάστηκε στο άρθρο [132]. Με το αναλυτικό μοντέλο αυτό είναι εφικτή η πρόβλεψη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας νανοσύνθετων υλικών με νανοεγκλείσματα CNT<sub>s</sub>. Η νανοδομή των νανοσύνθετων υλικών, το ηλεκτρικό φαινόμενο σήραγγας μεταξύ των CNT<sub>s</sub>, καθώς και η γεωμετρία των CNT<sub>s</sub> ενσωματώνονται σε αυτό το μοντέλο. Γενικότερα, η ηλεκτρική αντίσταση ενός πολυμερικού νανοσύνθετου υλικού με νανοεγκλείσματα CNT<sub>s</sub> προέρχεται και από την ηλεκτρική αντίσταση των νανοσωλήνων, αλλά και από την αντίσταση επαφής σε μια διασταύρωση των CNT<sub>s</sub>. Η αντίσταση επαφής προκύπτει μέσω του φαινομένου σήραγγας σε μια μικρή περιοχή της πολυμερικής μήτρας, μέσα στο κενό στα σημεία επαφής των CNT<sub>s</sub>. Υπάρχουν δύο τύποι αγώγιμων δικτύων, που σχετίζονται με την επικαλυπτόμενη επαφή μεταξύ δύο CNT<sub>s</sub> (τύπος 1) (Ει-

κόνια 4.14a) και επαφής στο ίδιο επίπεδο μεταξύ δύο γειτονικών CNTs, αρκετά κοντά ώστε να ισχύει το ηλεκτρικό φαινόμενο σήραγγας (τύπος 2) (Εικόνα 4.14b).



**Γράφημα 10**

Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας wt% σε CNTs



**Εικόνα 4.14**

Δίκτυα από CNTs, με a) σχηματισμό επικαλυπτόμενης επαφής, b) σχηματισμό επαφής στο ίδιο επίπεδο [132]

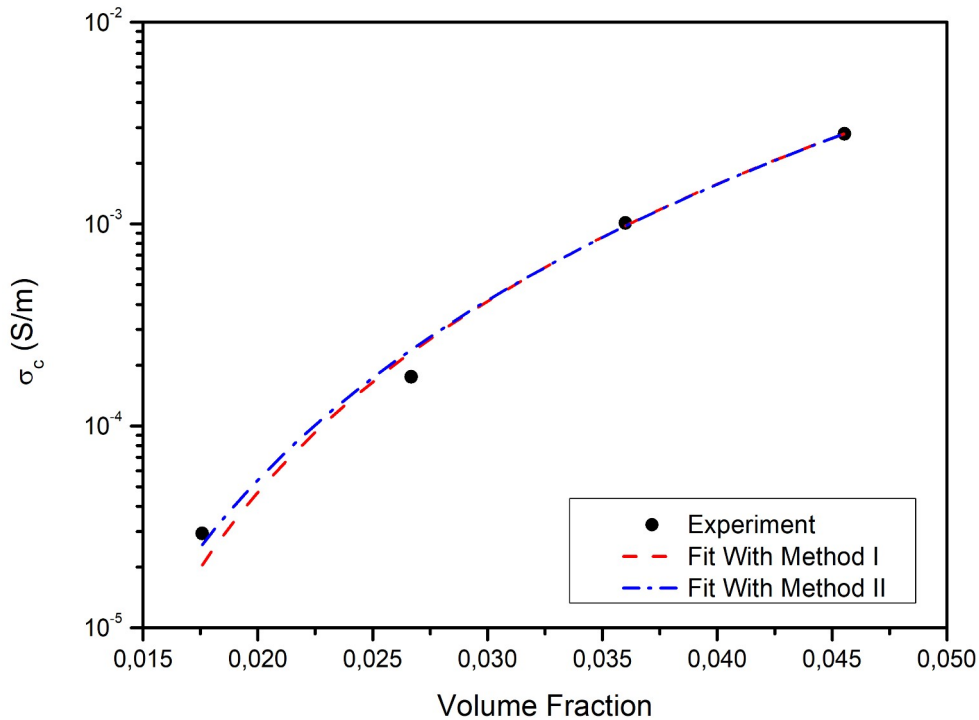
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός τέτοιου συστήματος, με τους δύο μηχανισμούς που περιγράφηκαν δίνεται από τις σχέσεις [132] :

$$\frac{\sigma_i^c}{\sigma^M} = 1 + \frac{\xi v_f}{3 \lambda^2 \sigma^M} \left[ \frac{4l^N}{\sigma^M + \frac{h^2 t_i^M \exp\left(\frac{4\pi t_i^I \sqrt{2m\phi}}{h}\right)}{e^2 \sqrt{2m\phi}}} \right] \quad (23) \quad i=I, II,$$

όπου  $\sigma_i^c$  είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νανοσύνθετου υλικού,  $\sigma_i^M$  η ηλεκτρική αγωγιμότητα της πολυμερικής μήτρας,  $v_f$  το κλάσμα όγκου των CNTs,  $l^N$  το μέσο μήκος των CNTs,  $h$  η σταθερά του Planck,  $m$  η μάζα του ηλεκτρονίου,  $\phi$  το ύψος του φράγματος δυναμικού και  $t_i^l$  εκφράζει το πάχος της περιοχής μεταξύ των CNTs και της πολυμερικής μήτρας. Γίνεται υπόθεση ότι αυτό το πάχος δίνεται από τη σχέση :

$$t_i^l = t_{II}^l = \alpha v_f^b \quad (24) ,$$

όπου  $\alpha$  και  $b$  είναι σταθερές. Οι CNTs έχουν την τάση να μην είναι πλήρως ευθύγραμμα προσανατολισμένοι, αλλά να έχουν κυρτότητα.



**Γράφημα 11**

Προσαρμογή αναλυτικού μοντέλου Takeda στα πειραματικά δεδομένα για τα mLLDPE/CNT

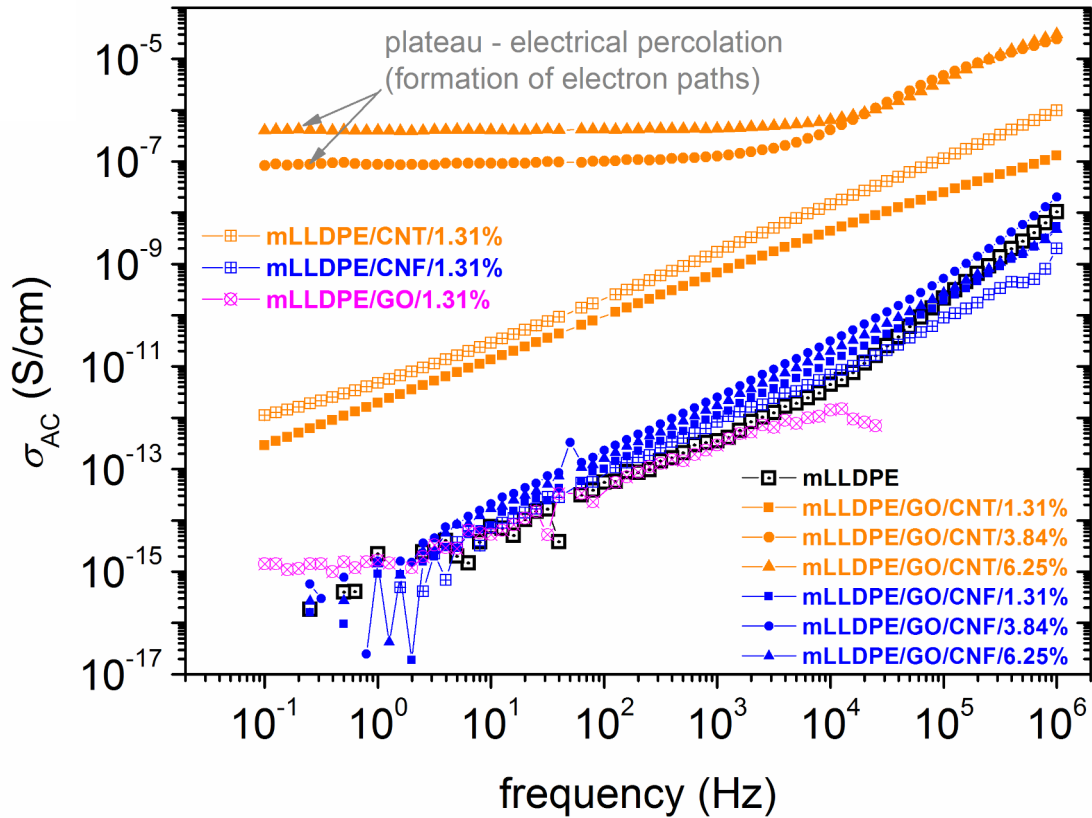
Γι'αυτό το λόγο εισάγεται η παράμετρος  $\lambda$  στην εξίσωση (23), όπου εκφράζει τον λόγο  $l^N/l^E$ , όπου  $l^E$  είναι το μήκος που καθορίζεται από την ελάχιστη απόσταση μεταξύ των δύο ακραίων σημείων ενός κυρτού CNT. Επιπροσθέτως, η παράμετρος  $\xi$  δίνεται από τη σχέση :

$$\xi = \frac{(v_f)^{(1/3)} - (p_c)^{(1/3)}}{1 - (p_c)^{(1/3)}} \quad (25) ,$$

όπου η  $p_c$  είναι το όριο διαφυγής. Λαμβάνοντας υπόψιν τις εξισώσεις (23-25) σε συνδυασμό με τα πειραματικά δεδομένα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για μια συχνότητα των 10Hz και θεωρώντας το μέσο μήκος των CNTs ίσο με 4.5μm (τη μέση τιμή που δίνεται από τον παραγωγό) εκτιμήθηκε η παράμετρος  $\lambda$ . Η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζεται στο Γράφημα 11 και δεν προκύπτουν ουσιαστικές διαφορές μεταξύ των δύο τύπων επαφής των CNTs. Αυτό καθιστά τους δύο προτεινόμενους μηχανισμούς αποτελεσματικούς για την μοντελοποίηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η παράμετρος  $\lambda$  εκτιμήθηκε πως είναι ίση με 3 και άρα το  $l^E$  είναι ίσο με 1.5μm .

### 4.4.4 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα και ο προσδιορισμός του ορίου διαφυγής μελετήθηκαν μέσω της πειραματικής διαδικασίας BDS [133] με παρόμοιο τρόπο όπως και στα mLLDPE/CNT, χρησιμοποιώντας την Novocontrol BDS-1200. Η εξάρτηση της συχνότητας με το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρουσιάζεται στο Γράφημα 12 για όλες τις περιεκτικότητες και τύπους νανοεγκλεισμάτων.

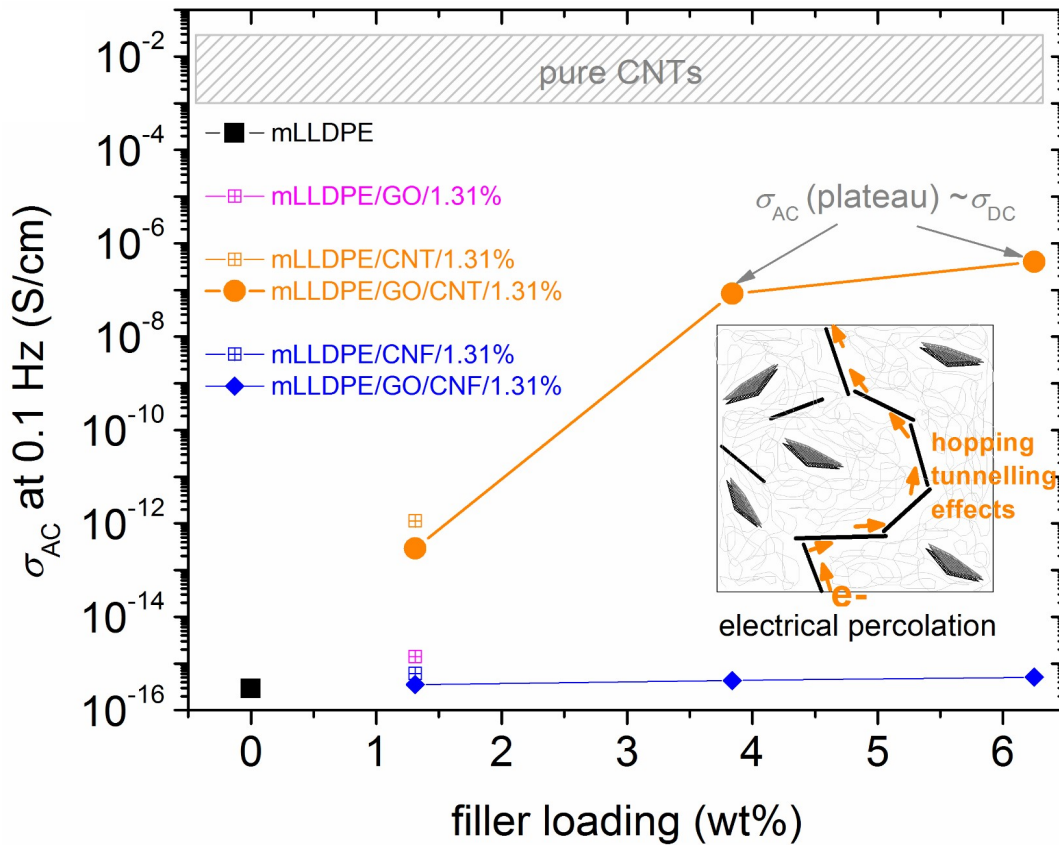


**Γράφημα 12**

Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει συχνότητας για τα μη-υβριδικά και υβριδικά mLLDPE

Για τα υλικά που δεν περιέχουν CNTs παρατηρείται η AC αγωγιμότητα να αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της συχνότητας. Αυτή η συμπεριφορά είναι τυπική για μονωτικού τύπου υλικά. Ακόμα και σε μεγάλες περιεκτικότητες, όπως πχ για το σύστημα mLLDPE/GO/CNF/6.25% η συμπεριφορά είναι παρόμοια με ένα τυπικό μονωτικό υλικό. Από την άλλη πλευρά, τα υλικά που περιέχουν CNTs παρατηρείται να εμφανίζουν το λεγόμενο DC πλατό, δηλαδή το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι ανεξάρτητο της συχνότητας για περιεκτικότητες πάνω από μια κρίσιμη τιμή (όριο διαφυγής). Το DC πλατό αρχίζει να εμφανίζεται για το σύστημα των μη-υβριδικών mLLDPE/CNT/1.31% ( $\sigma \sim 10^{-12}$  S/cm για  $f = 10^{-1}$  Hz) και αναμένεται σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες να είναι εμφανές. Στο γράφημα το DC πλατό εμφανίζεται για τα mLLDPE/GO/CNT/3.84% και mLLDPE/GO/CNT/6.25% ( $\sigma \sim 10^{-7}$  S/cm και  $\sigma \sim 10^{-6}$  S/cm για  $f = 10^{-1}$  Hz). Από τα παραπάνω αποτελέσματα, προκύπτει ότι υφίστανται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των GO και CNTs, που οδηγούν στον σχηματισμό αγώγιμων δικτύων μέσα στην πολυμερική μήτρα. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάστηκαν στην αναφορά [134], όπου μια μικρή ποσότητα από CNTs στο σύστημα PDMS/CNTs/GNP<sub>s</sub> οδήγησε σε σημαντική μείωση του ορίου διαφυγής. Επίσης, παρατηρήθηκαν φαινόμε-

να συνέργειας ως προς την ενίσχυση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε εποξικά σύνθετα υλικά, με την προσθήκη τριών νανοεγκλεισμάτων, συμπεριλαμβανομένων GNP<sub>s</sub>, CB<sub>s</sub> και CNT<sub>s</sub>. Το συνεργειακό φαινόμενο αυτό δεν αποδίδεται μόνο στην καλή διασπορά των νανοεγκλεισμάτων στην μικροδομή, αλλά και στην μοναδική γεωμετρική δομή των νανοεγκλεισμάτων, καθώς και στις πιθανές διασυνδέσεις των κενών μεταξύ των GO<sub>s</sub>-CB<sub>s</sub>-CNT<sub>s</sub>. Από τα αποτελέσματα της παρούσας σειράς υλικών εξάγεται ότι διευκολύνεται ο σχηματισμός αγωγίμου εσωτερικού δικτύου μέσα στην πολυμερική μήτρα mLLDPE, όταν ο τύπος μείγματος των νανοεγκλεισμάτων είναι GO/CNT. Σχετικά με τα υβριδικά υλικά GO/CNF, δεν παρατηρήθηκε παρόμοιο συνεργειακό φαινόμενο. Αυτό προκύπτει από τη διαφορετική γεωμετρία των CNT<sub>s</sub> και CNF<sub>s</sub>. Η εισαγωγή των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα μπορεί να γεφυρώσει τις αποστάσεις μεταξύ των GO και να σχηματίσει ένα δίκτυο στην πολυμερική μήτρα, το οποίο οδηγεί στην αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και βελτιστοποίησης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών. Οι αποστάσεις των διασυνδέσεων στην μικροδομή για τα GO/CNF υβριδικά υλικά είναι μεγαλύτερες από αυτές των GO/CNT<sub>s</sub>, λόγω των μεγαλύτερων διαστάσεων που έχουν σε σχέση με τα CNT<sub>s</sub>. Αυτό εμποδίζει τον σχηματισμό αγωγίμου δικτύου στην μικροδομή.



**Γράφημα 13**

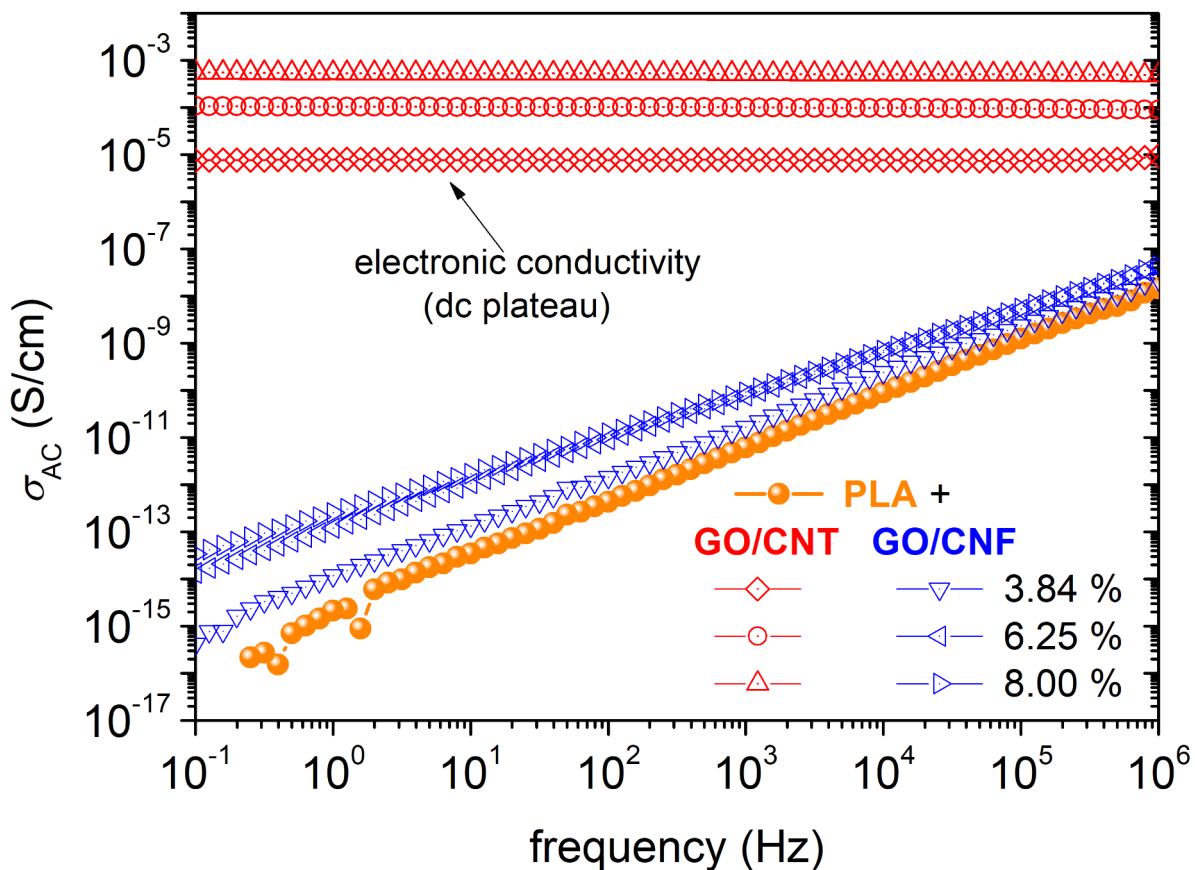
Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσεως της περιεκτικότητας (wt %) για τα μη-υβριδικά και υβριδικά mLLDPE για συχνότητα  $f=0.1$  Hz

Στο Γράφημα 13 παρουσιάζεται το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσεως της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων (wt %) σε μια συχνότητα  $f=10^{-1}$  Hz. Παρατηρείται ότι για τα υβριδικά υλικά που δεν περιέχουν CNT<sub>s</sub> το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας δεν αυξάνεται. Αντίθετα, τα υλικά που περιέχουν CNT<sub>s</sub> στην μικροδομή τους φαίνεται να παρουσιάζουν αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Σε περιεκτικότητα 1.31 wt% η ηλεκτρική αγωγι-

μότητα αυξάνεται 4 τάξεις μεγέθους, ενώ σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες 3.84wt% και 6wt% αυξάνεται κατά 9 και ~10 τάξεις μεγέθους αντίστοιχα.

#### 4.4.5 PLA υβριδικά

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα και ο προσδιορισμός του ορίου διαφυγής μελετήθηκαν με τον ίδιο τρόπο, όπως τα mLLDPE υβριδικά υλικά. Η εξάρτηση της συχνότητας με το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρουσιάζεται στο Γράφημα 14 για όλες τις περιεκτικότητες και τύπους νανοεγκλεισμάτων.

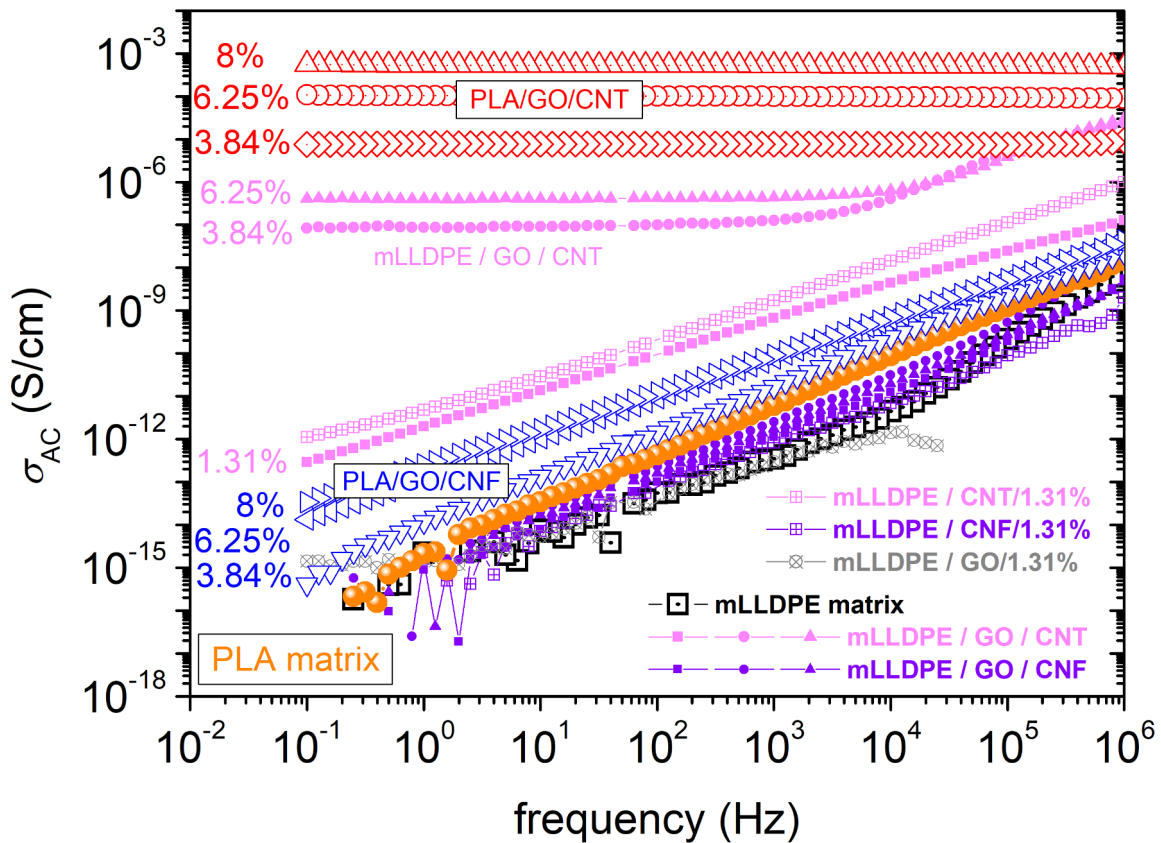


**Γράφημα 14**

Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει συχνότητας για τα PLA υβριδικά υλικά

Για τα υλικά που δεν περιέχουν CNT, παρατηρείται η AC αγωγιμότητα να αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της συχνότητας. Αυτή η συμπεριφορά είναι τυπική για μονωτικού τύπου υλικά. Ακόμα και σε μεγάλες περιεκτικότητες, όπως πχ για το σύστημα PLA/GO/CNF/6.25% ή PLA/GO/CNF/8% η συμπεριφορά είναι παρόμοια με ένα τυπικό μονωτικό υλικό. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στο σύστημα GO/CNF αυξάνεται λίγο από  $\sim 10^{-16}$  S/cm στα  $\sim 10^{-13}$  S/cm. Οι τιμές αυτές είναι χαμηλές και υποδηλώνουν ιοντική αγωγή διαμέσου της πολυμερικής μήτρας, αντί για αγωγή ηλεκτρονίων διαμέσου των νανοεγκλεισμάτων. Από την άλλη πλευρά, τα υβριδικά υλικά που περιέχουν CNT, παρατηρείται να εμφανίζουν το λεγόμενο DC πλατό, δηλαδή το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρουσιάζεται ανεξάρτητο της συχνότητας.



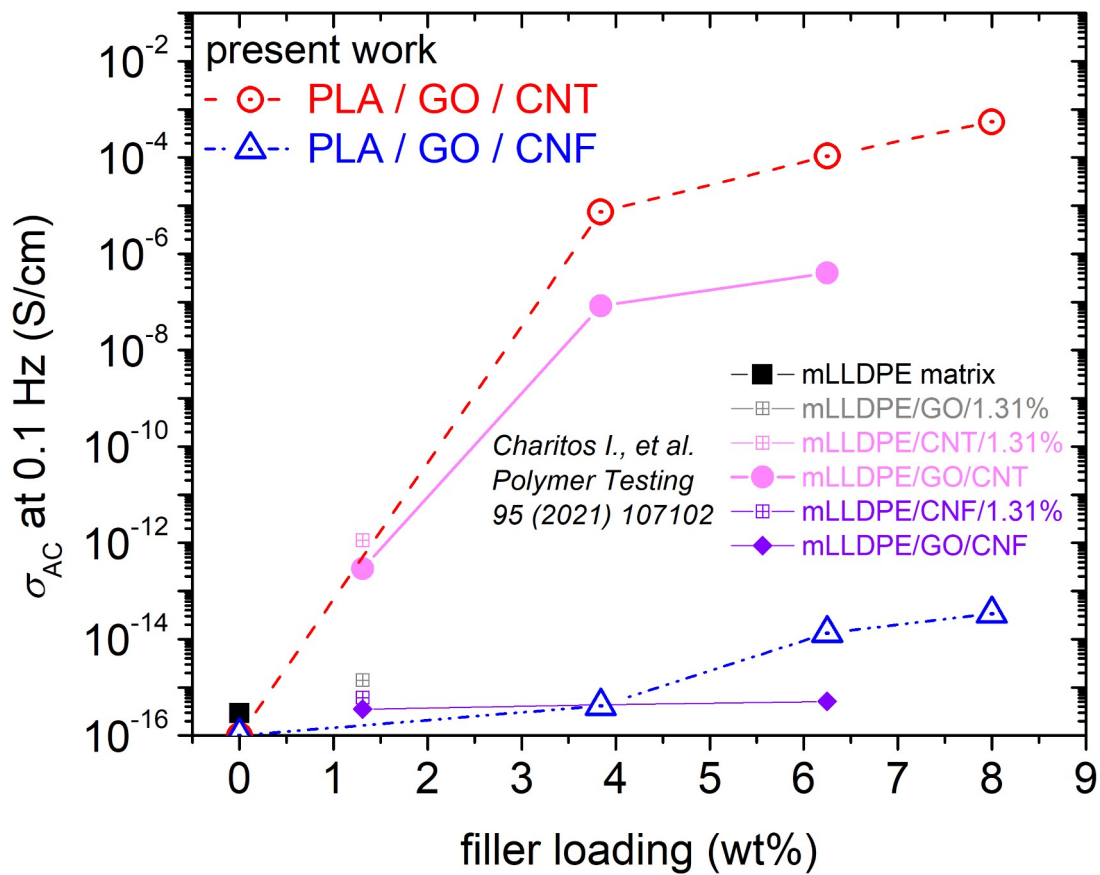


**Γράφημα 15**

Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσει συχνότητας για τα υβριδικά mLLDPE και PLA, καθώς και για τα mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος (monofillers)

Το DC πλατό αρχίζει να εμφανίζεται για το σύστημα mLLDPE/CNT/1.31% ( $\sigma \sim 10^{-12}$  S/cm για  $f=10^{-1}$  Hz) και αναμένεται σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες να εμφανιζόταν πιο έντονα. Στο γράφημα το DC πλατό εμφανίζεται για όλες τις περιεκτικότητες του μείγματος GO/CNT, με την ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma_{AC}$  να είναι ίση με  $\sim 10^{-5}$ ,  $\sim 10^{-4}$  και  $\sim 10^{-3}$  S/cm για τα PLA/GO/CNT/3.84%, PLA/GO/CNT/6.25% και PLA/GO/CNT/8% αντίστοιχα. Η ύπαρξη DC πλατό στα υβριδικά υλικά PLA/GO/CNT υποδεικνύει την ύπαρξη αγωγικού δικτύου που σχηματίζεται από τα νανοεγκλείσματα GO-CNT και είναι ο λόγος που η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται και βελτιστοποιούνται οι ηλεκτρικές ιδιότητες του συστήματος. Ανάλογη συμπεριφορά εντοπίστηκε και σε άλλο επιστημονικό άρθρο [134], όπου μια μικρή ποσότητα από CNT<sub>s</sub> στο σύστημα PDMS/CNT/GNP οδήγησε σε σημαντική μείωση του ορίου διαφυγής. Από την άλλη πλευρά, τα υβριδικά υλικά με GO/CNF δεν παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Αυτό αποδίδεται στην ξεχωριστή και διαφορετική γεωμετρία των CNT<sub>s</sub> σε σχέση με τα CNF<sub>s</sub>. Οι διαστάσεις των GO<sub>s</sub> και CNT<sub>s</sub> είναι παρόμοιες και διευκολύνουν τον σχηματισμό ομαλών διασυνδέσεων, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα αγωγικό δίκτυο που οδηγεί στην αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Με την προσθήκη των CNF<sub>s</sub>, τα οποία έχουν σαφώς μεγαλύτερο μήκος από τα CNT<sub>s</sub>, οι διασυνδέσεις που σχηματίζονται αφήνουν περισσότερα κενά στην μικροδομή και αυτό οδηγεί σε χαμηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Στην επιστημονική μελέτη [127], συστήματα με έναν τύπο εγκλείσματος και πολυμερική μήτρα PLA παρου-

σιάζουν αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, ειδικά για περιεκτικότητες 3wt% (όριο διαφυγής) και άνω. Στην ίδια ερευνητική εργασία τα υβριδικά συστήματα PLA/1.5wt% GNP/4.5wt% MWCNT και PLA/3wt% GNP/3wt% MWCNT παρουσιάζουν φαινόμενα συνέργειας ως προς την ηλεκτρική αγωγιμότητα, προσδίδοντας μεγαλύτερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σχέση με την μέγιστη περιεκτικότητα (6wt%) των συστημάτων με έναν τύπο εγκλείσματος. Το συνεργειακό φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στην ύπαρξη αποτελεσματικού δικτύου από MWCNTs, στην πολυμερική μήτρα, λόγω της παρουσίας των GNP<sub>s</sub> που διευκολύνει την καλύτερη διασπορά των εγκλεισμάτων στην μικροδομή. Έχουν εκπονηθεί επιστημονικές μελέτες πάνω στην ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα σε υβριδικά υλικά που στηρίζουν ότι η συνέργεια μεταξύ των εγκλεισμάτων προκύπτει λόγω της παρουσίας των ευέλικτων MWCNT<sub>s</sub>, που γεφυρώνουν τα επίπεδα των GNP<sub>s</sub> και βοηθούν στην ανάπτυξη και σχηματισμό 3D δικτύου [135].



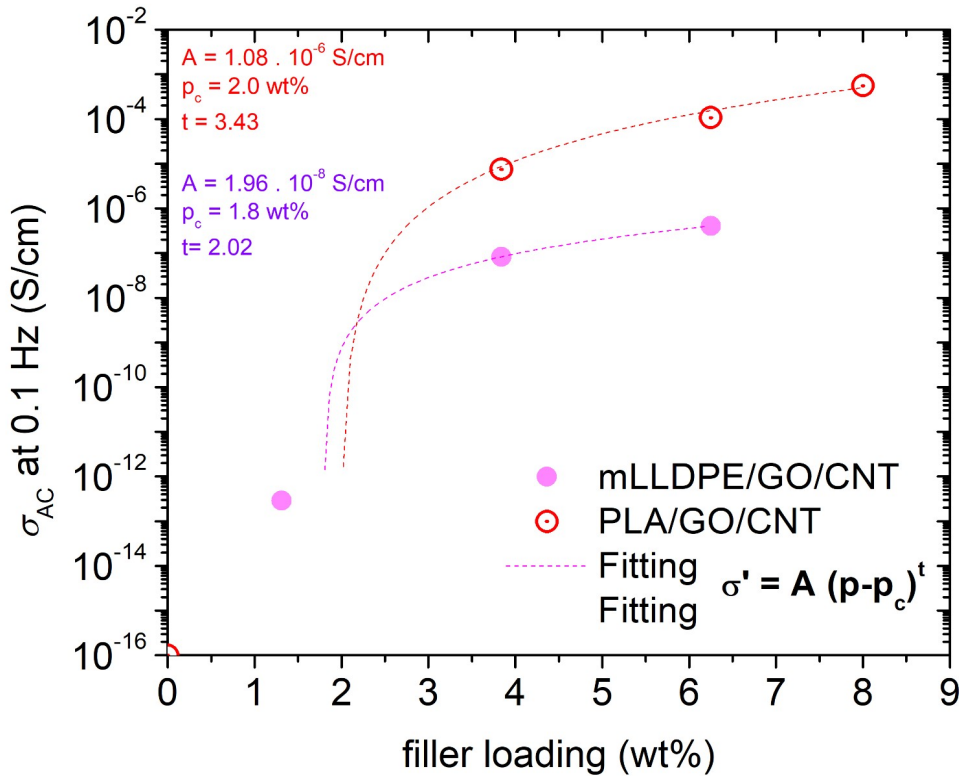
**Γράφημα 16**

Πραγματικό μέρος ηλ. αγωγιμότητας συναρτήσεως της περιεκτικότητας για τα mLLDPE, PLA υβριδικά υλικά και mLLDPE υλικά με ίδιο τύπο εγκλείσματος (monofillers)

Επομένως, ο συνδυασμός MWCNT<sub>s</sub> και GNP<sub>s</sub> στα νανοσύνθετα υλικά οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για τα υβριδικά υλικά mLLDPE/GO/CNF και mLLDPE/GO/CNT που μελετήθηκαν σε αυτή την διατριβή. Τα συγκριτικά αποτελέσματα προκύπτουν κοιτώντας στο Γράφημα 15 το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσεως της συχνότητας και για τις δύο σειρές που μελετήθηκαν, καθώς και συναρτήσεως της περιεκτικότητας wt% για μια συχνότητα f=0.1 Hz στο Γράφημα 16. Παρατηρείται ότι η σειρά με των υβριδικών mLLDPE παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα ασθενέστερη σε σχέση με

τα υβριδικά PLA για τις ίδιες περιεκτικότητες. Επομένως, αφού και στα δύο συστήματα η διασπορά των νανοεγκλεισμάτων θεωρήθηκε μέσα από τα πειράματα SEM πολύ καλή, η πολυμερική μήτρα PLA φαίνεται να οδηγεί σε υψηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σχέση με αυτή του mLLDPE.

Ο υπολογισμός του ορίου διαφυγής μπορεί να εκτιμηθεί αν γίνει προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα των υβριδικών υλικών GO/CNT. Παρατηρείται από το Γράφημα 17, ότι η προσαρμογή είναι ικανοποιητική και υπολογίζεται το όριο διαφυγής στα 2 wt% και 1.8 wt% και  $t=3.43$  και 2.02 για το σύστημα PLA/GO/CNT και mLLDPE/GO/CNT αντίστοιχα. Η εκτίμηση του ορίου διαφυγής είναι προσεγγιστική και θα ήταν πιο ακριβής αν είχαμε πειραματικά δεδομένα σε περιεκτικότητες μεταξύ του 1.5 – 3 wt%.



Γράφημα 17

Προσαρμογή μοντέλου θεωρίας διαφυγής στα πειραματικά δεδομένα

Σύστημα	Όριο διαφυγής (wt %)
zLLDPE/CNT	9.0
mLLDPE/CNT	2.3
mLLDPE/GO/CNT	1.8
PLA/GO/CNT	2.0

Πίνακας 4.5 - Πίνακας καταγραφής ορίου διαφυγής wt% για τα συστήματα που μελετήθηκαν

Σύμφωνα με τα επιστημονικά άρθρα [136-139], ο κρίσιμος εκθέτης  $t$  για νανοεγκλείσματα με μεγάλο λόγο διαστάσεων, όπως οι CNT, κυμαίνεται σε τιμές κοντά στο 2. Επομένως, τα αποτελέσματα της προσαρμογής των υβριδικών συστημάτων κρίνονται ικανοποιητικά. Στον Πίνακα 4.5 καταγράφονται τα όρια διαφυγής που υπολογίστηκαν για όλα τα συστήματα που παρουσίασαν

DC πλατό. Παρατηρείται ότι το σύστημα zLLDPE/CNT έχει υψηλότερο όριο διαφυγής σε σχέση με το mLLDPE/CNT και αυτό αποδίδεται στην καλύτερη διασπορά που παρατηρείται στην πολυμερική μήτρα mLLDPE. Επομένως για το σύστημα zLLDPE/CNT απαιτείται μεγάλη περιεκτικότητα CNT<sub>s</sub> για τον σχηματισμό αγώγιμων δρόμων στην μικροδομή. Στα υβριδικά υλικά το όριο διαφυγής εκτιμάται κοντά στο 2wt %. Συγκρίνοντας το σύστημα mLLDPE/CNT και το mLLDPE/GO/CNT παρατηρείται ότι το όριο διαφυγής για το υβριδικό σύστημα είναι λίγο μικρότερο. Αυτό είναι μια ένδειξη ότι η παρουσία GO στην μικροδομή συμβάλλει στην καλύτερη διασπορά των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα και αποτελεί ένδειξη συνέργειας των GO<sub>s</sub>-CNT<sub>s</sub>.

#### 4.4.6 Συμπεράσματα

Γενικά, τα νανοεγκλείσματα που χρησιμοποιήθηκαν (GO, CNT<sub>s</sub>, CNF<sub>s</sub>) είναι αντιπροσωπευτικές αγώγιμες δομές άνθρακα με υψηλούς λόγους διαστάσεων, που τα καθιστούν ικανά να σχηματίζουν αγώγιμα εσωτερικά δίκτυα στην πολυμερική μήτρα. Για αυτό τον λόγο, τα νανοεγκλείσματα αυτά χρησιμοποιούνται κατά κόρον έτσι ώστε να βελτιστοποιήσουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών. Παρόλα αυτά, λόγω της πολυστρωματικής δομής των GO, όπως και λόγω των χαρακτηριστικών κυρτότητας των CNT<sub>s</sub> και CNF<sub>s</sub>, υπάρχει μια εγγενής τάση των νανοεγκλεισμάτων αυτών να σχηματίζουν συσσωματώματα. Άρα υπάρχουν περιορισμοί στις πιθανές εφαρμογές τους ως ηλεκτρικά αγώγιμα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά. Γι' αυτό το λόγο παίζει σημαντικό ρόλο η διασπορά στην μικροδομή, η περιεκτικότητα καθώς και ο τύπος των νανοεγκλεισμάτων.

Σε όλες τις σειρές υλικών που μελετήθηκαν, τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά που είχαν CNT<sub>s</sub> ως νανοεγκλείσματα εμφανίζουν αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας και άρα παρουσιάζουν βελτιωμένες ηλεκτρικές ιδιότητες. Συγκρίνοντας τα συστήματα των zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT, η ηλεκτρική αγωγιμότητα για το σύστημα mLLDPE/CNT είναι μεγαλύτερη και η πολυμερική μήτρα αυτή διευκολύνει περισσότερο τον σχηματισμό αγώγιμου δικτύου από CNT<sub>s</sub>, που προκύπτει από την εμφάνιση DC πλατό στα αντίστοιχα γραφήματα. Αυτό είναι σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα που προέκυψαν σχετικά με το όριο διαφυγής, όπου για το σύστημα zLLDPE/CNT υπολογίστηκε στο 9wt%, ενώ για το σύστημα mLLDPE/CNT στο 2.3wt%.

Σχετικά με τα υβριδικά υλικά, ο τύπος νανοεγκλεισμάτων GO/CNF δεν εμφανίζει ιδιαίτερη αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και δεν σχηματίζονται αγώγιμα δίκτυα ικανά να οδηγήσουν σε σημαντική αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Αντιθέτως, για τον τύπο νανοεγκλεισμάτων GO/CNT η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται αισθητά και αυτό αποδίδεται στον σχηματισμό αποτελεσματικών αγώγιμων δικτύων. Αυτή η διαφορετική απόκριση αποδίδεται στην γεωμετρία των CNT<sub>s</sub> σε σχέση με τα CNF<sub>s</sub>, καθώς οι μικρότερες διαστάσεις των CNT<sub>s</sub> διευκολύνουν τον σχηματισμό αγώγιμου δικτύου και τα κενά μεταξύ των GO γεφυρώνονται. Σχετικά με την πολυμερική μήτρα, η σειρά των υβριδικών υλικών με βάση το mLLDPE παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα ασθενέστερη σε σχέση με τα υβριδικά PLA για τις ίδιες περιεκτικότητες. Επομένως, η πολυμερική μήτρα PLA οδηγεί σε υψηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σχέση με αυτή του mLLDPE. Το όριο διαφυγής για το υβριδικό mLLDPE/GO/CNT είναι μικρότερο από το σύστημα mLLDPE/CNT και αυτό αποδίδεται στην συμβολή των GO στην διασπορά των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα.

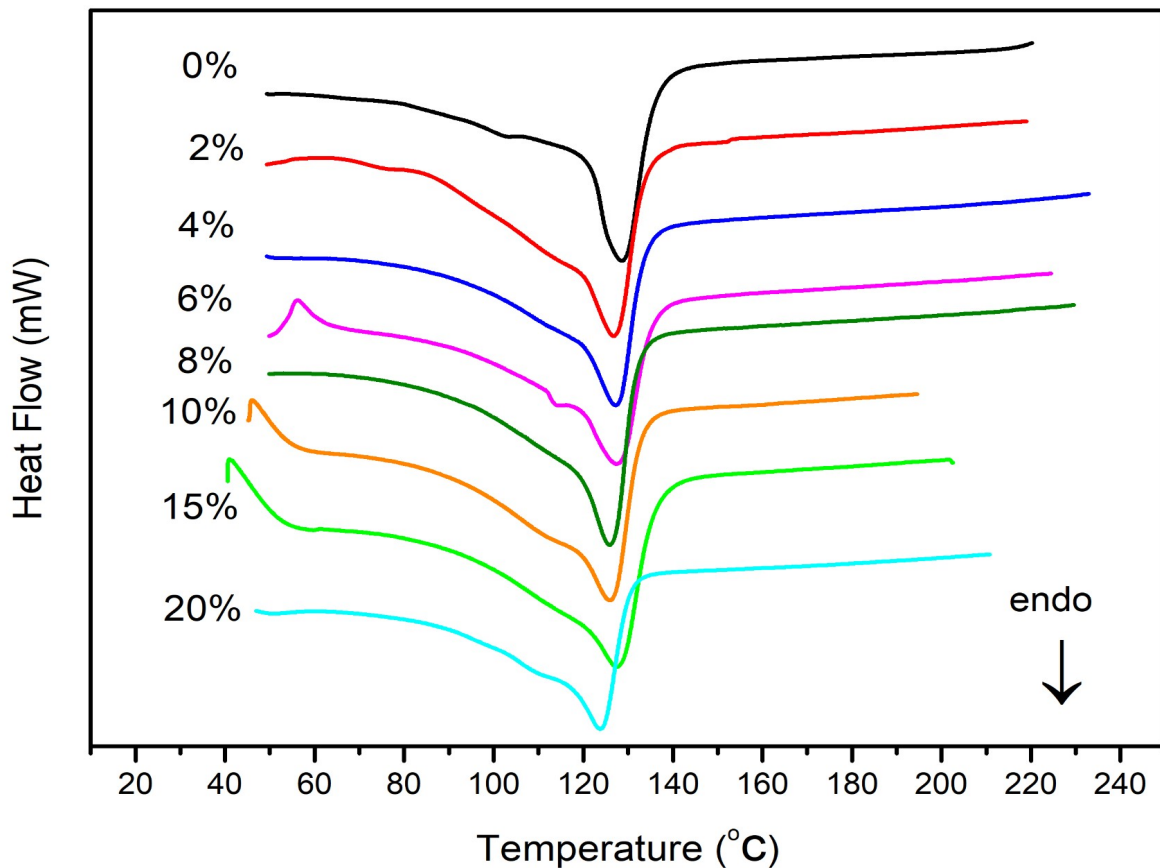
## 4.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

### 4.5.1 Εισαγωγή

Τα πειράματα DSC έγιναν με στόχο τη μελέτη των θερμικών μεταπτώσεων, χαρακτηριστικών θερμοκρασιών, καθώς και τη μελέτη της κρυσταλλικότητας των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών. Εξάγοντας αυτά τα χαρακτηριστικά, είναι εφικτή μια ανάλυση της συνεισφοράς των νανοεγκλεισμάτων στο σύστημα των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών σχετικά με τη θερμική απόκριση των υλικών. Φυσικά, κρίσιμος παράγοντας για τις θερμικές ιδιότητες, καθώς και για τις περισσότερες ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών είναι η διασπορά, η πολυπλοκότητα και ο τύπος των νανοεγκλεισμάτων, καθώς και ο τύπος της πολυμερικής μήτρας.

### 4.5.2 zLLDPE/CNT

Τα πειράματα έγιναν με χρήση της μηχανής Setaram DSC-141, συνδεδεμένη με σύστημα υγρού αζώτου. Όλα τα υλικά της σειράς αυτής ψύχθηκαν στους  $-100^{\circ}\text{C}$  και μετά από ένα ισόθερμο διάλειμμα 5 λεπτών τα δείγματα θερμάνθηκαν με ρυθμό θέρμανσης  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  στους  $200^{\circ}\text{C}$  και καταγράφηκε το θερμογράφημα. Από το θερμογράφημα καταγράφηκαν οι θερμοκρασίες τήξης ( $T_m$ ) των νανοσύνθετων υλικών και μέσω των διαγραμμάτων θερμοχωρητικότητας προσδιορίστηκε το βήμα θερμοχωρητικότητας ( $\Delta C_p$ ) και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ). Τα αποτελέσματα DSC παρουσιάζονται στο Γράφημα 18 και καταγράφονται στον Πίνακα 4.6.



Γράφημα 18

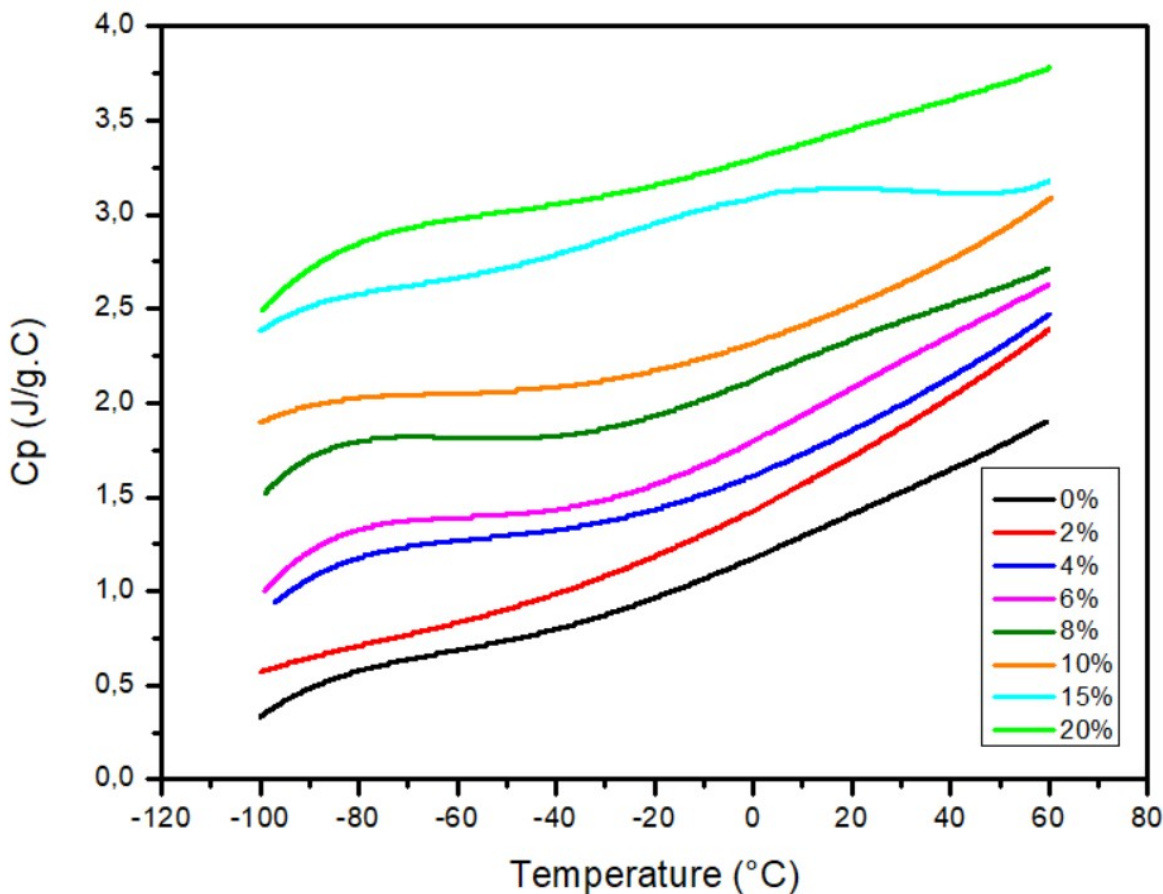
DSC θερμογράφημα στην περιοχή τήξης για το σύστημα zLLDPE/CNT

Η  $T_g$  υπολογίστηκε με χρήση των διαγραμμάτων θερμοχωρητικότητας  $C_p$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας που παρουσιάζεται στο Γράφημα 19, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στην παράγραφο §2.5.3. Η τιμή της υπολογίστηκε κοντά στους  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  με αποκλίσεις για τα zLLDPE/CNT μέχρι και την περιεκτικότητα 8wt%. Σε υψηλότερες περιεκτικότητες η  $T_g$  αυξάνεται σημαντικά. Αυτό το αποτέλεσμα αποτελεί ένδειξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των CNTs, λόγω της καλύτερης διασποράς των CNTs σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες που περιορίζουν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων οδηγώντας στην αύξηση της  $T_g$ .

Υλικό	Θερμοκρ. Υαλώδους Μετάβασης $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	Βήμα Θερμοχωρητικότητας $\Delta C_p$ (cal/g $^\circ\text{C}$ )	Θερμοκρασία Τήξης $T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	Ενθαλπία Τήξης $\Delta H_m$ (J/g)	Βαθμός Κρυσταλ. $X_c$ (%)
zLLDPE	-29	1.23	126.0	71.87	26.0
zLLDPE/02CNT	-27	1.24	127.0	83.77	30.3
zLLDPE/04CNT	-19	1.38	127.0	89.27	32.3
zLLDPE/06CNT	-24	1.66	125.0	80.28	29.1
zLLDPE/08CNT	-34	1.42	126.0	85.45	31.0
zLLDPE/10CNT	-5	1.35	125.5	79.00	28.6
zLLDPE/15CNT	-8	1.38	127.6	81.82	29.6
zLLDPE/20CNT	-3	1.30	124.0	82.26	29.8

**Πίνακας 4.6**

Πίνακας αποτελεσμάτων DSC για τα zLLDPE/CNT



**Γράφημα 19**

DSC γράφημα θερμοχωρητικότητας για το σύστημα zLLDPE/CNT (shifted curves)

Γενικότερα, η επίδραση των CNT<sub>s</sub> στην T<sub>g</sub> των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών παραμένει ανοιχτό ζήτημα στην επιστημονική κοινότητα [140]. Η T<sub>g</sub> μπορεί να αυξάνεται, να μειώνεται ή να μένει σταθερή με την προσθήκη των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα. Όταν η T<sub>g</sub> στα νανοσύνθετα υλικά είναι μεγαλύτερη από αυτή της πολυμερικής μήτρας, οι αλληλεπιδράσεις των CNT<sub>s</sub> με την πολυμερική μήτρα είναι ισχυρότερες και αυτό είναι και μια ένδειξη καλής διασποράς των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα [141].

Το βήμα θερμοχωρητικότητας ( $\Delta C_p$ ) αυξάνεται κατά την υαλώδη μετάπτωση. Η αύξηση αυτή συνδέεται άμεσα με την δομή του πολυμερούς και τις διαφορετικές τιμές της θερμικής ενέργειας μεταξύ της υαλώδους κατάστασης και της κατάστασης τήγματος, που απαιτούνται για να υπάρχει σταθερός ρυθμός θέρμανσης του δείγματος. Το βήμα θερμοχωρητικότητας ( $\Delta C_p$ ) αποδίδεται κυρίως στην αλλαγή των διαμορφώσεων ισορροπίας, την αύξηση του ελεύθερου όγκου όταν  $T=T_g$ , καθώς και στη μεταβολή των δονητικών συχνοτήτων που προκύπτουν από τη συμπίεστικότητα και τη μεταβολή της θερμικής διαστολής στην περιοχή της T<sub>g</sub> [142]. Λόγω της θερμικής ενέργειας, η μοριακή κινητικότητα αυξάνεται και όταν τα πλάτη των στοιχειωδών δονήσεων φτάνουν μια μέγιστη τιμή, που αποτελεί ένα αποτέλεσμα συντονισμού, η C<sub>p</sub> λαμβάνει μια μέγιστη τιμή, καθώς προσεγγίζεται η θερμοκρασία T<sub>g</sub>. Μετά την περιοχή μετάβασης, το φαινόμενο συντονισμού εξαφανίζεται και η C<sub>p</sub> λαμβάνει μια σταθερή τιμή [143]. Η αύξηση του  $\Delta C_p$  στην παρούσα σειρά των zLLDPE/CNT, αποκαλύπτει τη συμμετοχή όλο και περισσότερων πολυμερικών αλυσίδων στην υαλώδη μετάπτωση και αυτό είναι ένδειξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερικής μήτρας zLLDPE και CNT<sub>s</sub>.

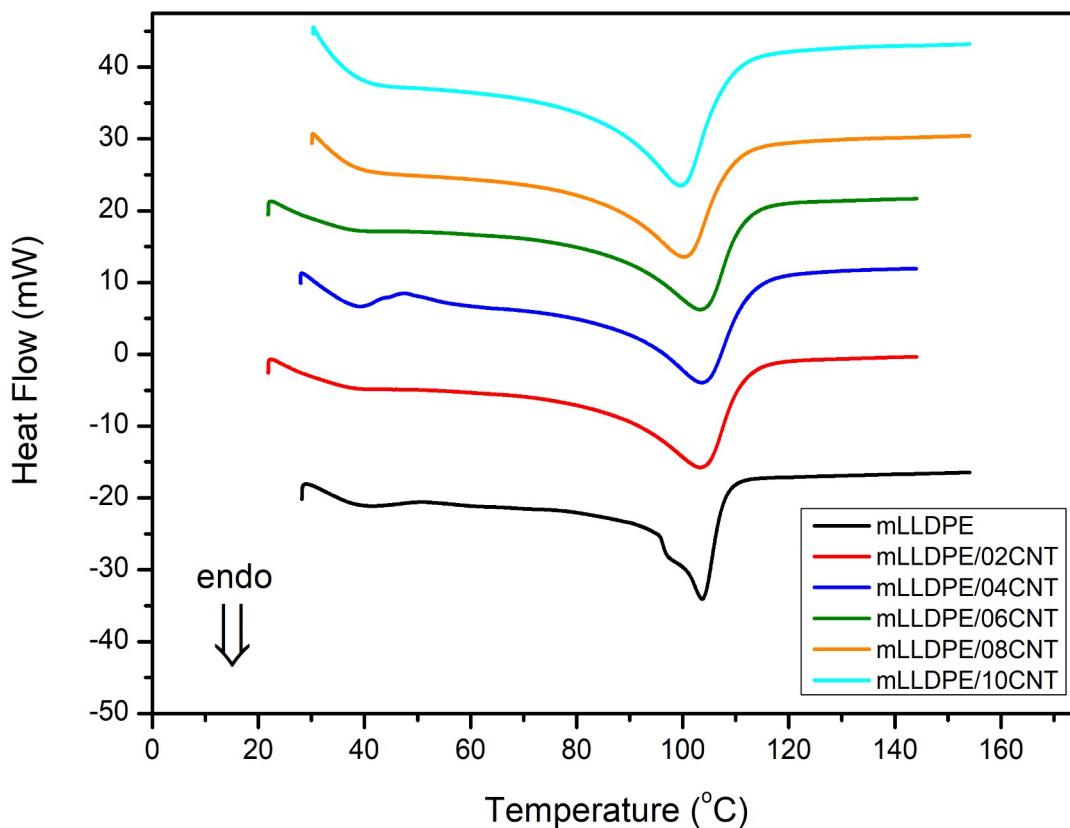
Η θερμοκρασία τήξης T<sub>m</sub> υπολογίστηκε για την πολυμερική μήτρα zLLDPE στους 126°C. Στα νανοσύνθετα υλικά δεν παρατηρήθηκε κάποια ιδιαίτερη μεταβολή στην τιμή της, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα των CNT<sub>s</sub>. Παρατηρήθηκε ότι η διαφορά μεταξύ των θερμοκρασιών T<sub>monset</sub> και T<sub>moffset</sub>, που αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες κατά την αρχή και το τέλος της ενδόθερμης διαδικασίας τήξης, αυξάνεται. Αυτή η διεύρυνση της περιοχής τήξης υποδηλώνει μια ευρεία κατανομή μεγέθους των κρυστάλλων.

Επιπροσθέτως, η ενθαλπία τήξης και άρα και η κρυσταλλικότητα αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των CNT<sub>s</sub> (19% μέγιστη αύξηση για το zLLDPE/04CNT). Αυτό είναι ισχυρή ένδειξη ότι οι CNT<sub>s</sub> δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης της πολυμερικής μήτρας zLLDPE. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας X<sub>c</sub> υπολογίζεται από τη σχέση :  $\Delta H_m / (\Delta H_p F_p)$ , όπου  $\Delta H_m$  η ενθαλπία τήξης,  $\Delta H_p$  η ενθαλπία τήξης του τέλεια κρυσταλλικού πολυαιθυλενίου με τιμή 276 J/g [144] και F<sub>p</sub> η κατά βάρος περιεκτικότητα των CNT<sub>s</sub>. Οι CNT<sub>s</sub> έχουν μελετηθεί ως προς την δράση τους ως πυρήνες κρυστάλλωσης και σε πολυμερική μήτρα HDPE [25] και η αυξημένη κρυσταλλικότητα μπορεί να συσχετιστεί με την βελτίωση της μεταφοράς τάσης [145]. Επιπλέον, στο άρθρο [146] αναφέρεται ότι η παρουσία υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας έχει άμεση σχέση με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών.

### 4.5.3 mLLDPE/CNT

Τα πειράματα έγιναν ακολουθώντας την ίδια διαδικασία θέρμανσης όπως στο σύστημα zLLDPE/CNT. Μετά τη θέρμανση έγιναν πειράματα μη ισόθερμης κρυστάλλωσης θερμαίνοντας τα δείγματα με ρυθμό 20°C/min στους 140°C, με διάλειμμα 5 λεπτών και έπειτα ψύχθηκαν στους -100°C. Η διαδικασία κρυστάλλωσης καταγράφηκε. Τα θερμογραφήματα DSC παρουσιάζονται στα Γραφήματα 20, 22 και εστιάζουν στην ενδόθερμη κορυφή τήξης και στην εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης αντίστοιχα. Επίσης, στο Γράφημα 21 παρουσιάζεται το DSC γράφημα της θερμοχωρη-

τικότητας  $C_p$  συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα καταγράφονται στον Πίνακα 4.7.



Γράφημα 20

DSC θερμογράφημα για την περιοχή τήξης για το σύστημα mLLDPE/CNT

Υλικό	Θερμοκρ. Υαλώδους Μετάβασης $T_g$ (°C)	Βήμα Θερμοχωρητ. $\Delta C_p$ (cal/g°C)	Θερμοκρ. Τήξης $T_m$ (°C)	Θερμοκρ. Κρυστάλ. $T_c$ (°C)	Ενθαλπία Τήξης $\Delta H_m$ (J/g)	Βαθμός Κρυστ. $X_c$ (%)	Ενθαλπία Τήξης $\Delta H_m$ (J/g) μη ισοθ. κρυστ.
mLLDPE	-26.6	1.52	103.0	63.9	51.5	18.7	70.2
mLLDPE/02CNT	-27.8	1.57	103.5	74.7	52.63	19.0	71.0
mLLDPE/04CNT	-30.9	1.61	103.8	73.5	56.38	20.4	61.2
mLLDPE/06CNT	-29.8	1.63	105.7	73.2	51.20	18.6	75.2
mLLDPE/08CNT	-32.9	1.42	100.4	72.0	55.45	20.0	82.2
mLLDPE/10CNT	-30.4	1.60	100.0	72.2	55.61	20.1	79.5

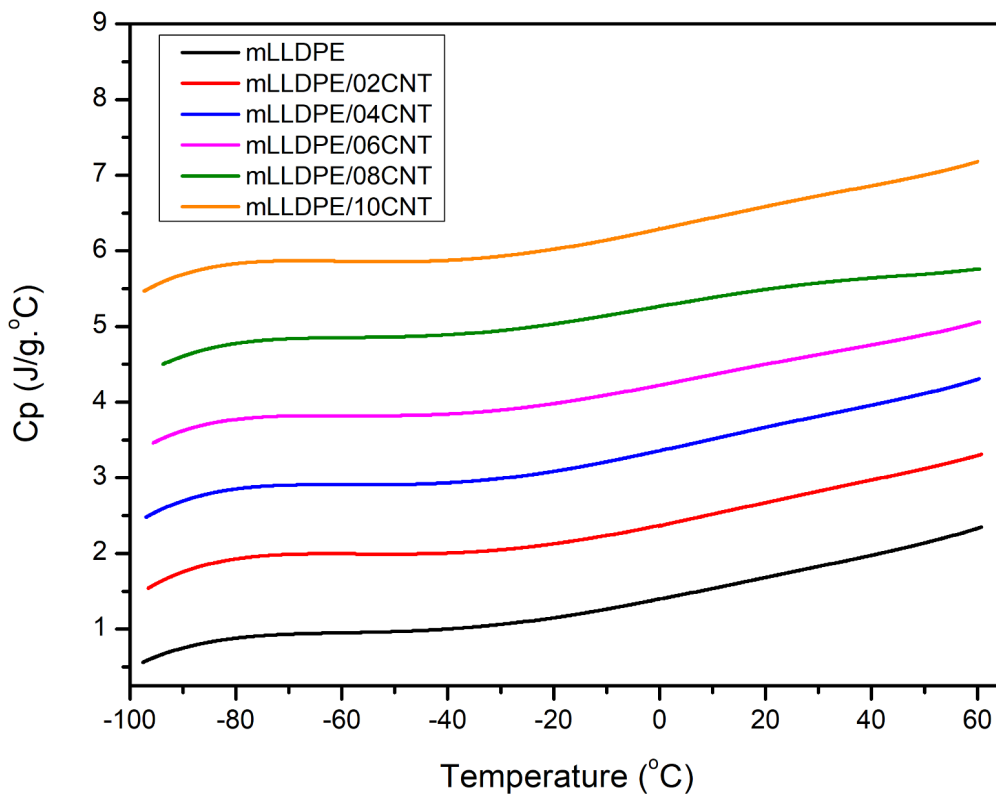
Πίνακας 4.7

Πίνακας αποτελεσμάτων DSC για τα mLLDPE/CNT

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) υπολογίζεται με χρήση των διαγραμμάτων θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, κοντά στους  $-30^\circ\text{C}$  για τα mLLDPE/CNT και παρουσιάζει μικρή μείωση με την αύξηση της περιεκτικότητας των CNTs. Η  $T_g$  μπορεί να αυξάνεται, να μειώνεται ή να μένει σταθερή με την προσθήκη των CNTs στην πολυμερική μήτρα. Μια αύξηση



στην  $T_g$  είναι ένδειξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των CNT<sub>s</sub> [147-150], καλής διασποράς, καθώς και ένδειξη περιορισμού κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων. Στο άρθρο [151] αναφέρεται ότι μια πιθανή αύξηση της  $T_g$  αποδίδεται σε ελκτικές αλληλεπιδράσεις των νανοεγκλεισμάτων, ενώ αντίθετα οι απωστικές αλληλεπιδράσεις οδηγούν σε μείωση της  $T_g$  [152]. Η επίδραση των CNT<sub>s</sub> στην  $T_g$  των πολυμερικών νανοςύνθετων υλικών παραμένει ανοιχτό ζήτημα στην επιστημονική κοινότητα [140] και μια πιθανή μεταβολή της  $T_g$  σχετίζεται και με άλλες σημαντικές παραμέτρους όπως η λειτουργικότητα των CNT<sub>s</sub> και η ποιότητα διασποράς τους, που σχετίζεται με την διεπιφάνεια μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των CNT<sub>s</sub>. Από τα πειράματα SEM, παρατηρήθηκε ομοιόμορφη διασπορά των CNT<sub>s</sub>, επομένως μια αύξηση της  $T_g$  θα ήταν αναμενόμενη, παρόλο που η ύπαρξη συσσωματωμάτων μειώνει την περιοχή διεπιφάνειας μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των CNT<sub>s</sub> και οδηγεί σε μείωση της  $T_g$ . Αυτές οι δύο παρατηρήσεις είναι αντιφατικές και ως αποτέλεσμα αυτού παρατηρείται στα αποτελέσματα μια μικρή μείωση της  $T_g$  κατά 2-3°C. Αυτή η μικρή μεταβολή στην  $T_g$  δεν αποτελεί ένδειξη για αλληλεπιδράσεις μη επιθυμητού χαρακτήρα μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των CNT<sub>s</sub>. Συγκριτικά με τη σειρά zLLDPE/CNT υπάρχουν διαφορές ως προς την  $T_g$ . Αυτές οι διαφορές αποδίδονται στον διαφορετικό τύπο των CNT<sub>s</sub>, καθώς και στις διαφορές των πολυμερικών μητρών. Το βήμα θερμοχωρητικότητας  $\Delta C_p$  παρατηρείται να αυξάνεται με την παρουσία CNT<sub>s</sub> (με εξαίρεση του mLLDPE/08CNT). Η αύξηση αυτή υποδεικνύει τη συμμετοχή όλο και περισσότερων πολυμερικών αλυσίδων στην υαλώδη μετάβαση και αυτό είναι ένδειξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ της πολυμερικής μήτρας mLLDPE και των CNT<sub>s</sub> [142,143]. Το ίδιο αποτέλεσμα παρατηρείται και για το σύστημα των zLLDPE/CNT .

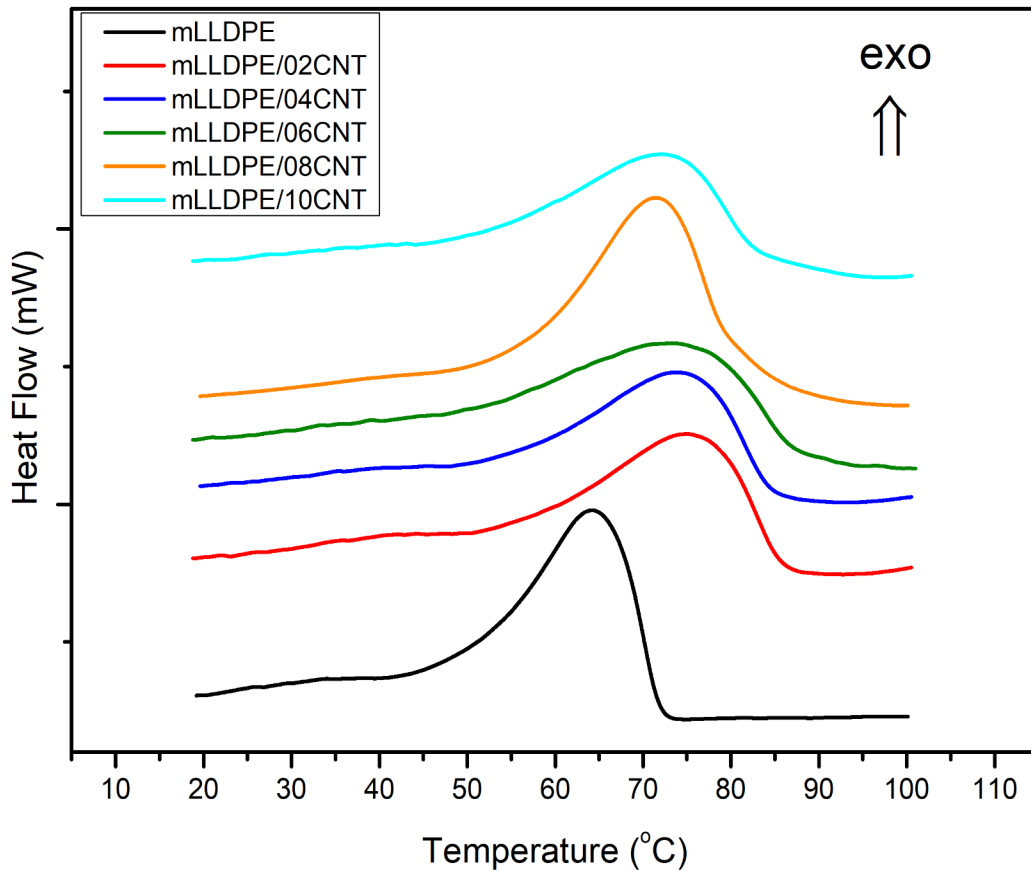


Γράφημα 21

DSC γράφημα θερμοχωρητικότητας για το σύστημα mLLDPE/CNT (shifted curves)

Η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  για την καθαρή πολυμερική μήτρα υπολογίστηκε στους 103°C και δεν παρατηρείται ιδιαίτερη μεταβολή της με την αύξηση της περιεκτικότητας των CNT<sub>s</sub>. Πιο αναλυτικά

φαίνεται η  $T_m$  να αυξάνεται κατά  $2.7^{\circ}\text{C}$  για το mLLDPE/06CNT, ενώ για υψηλότερες περιεκτικότητες μειώνεται κατά  $3^{\circ}\text{C}$ . Η μείωση της  $T_m$  σε υψηλότερες περιεκτικότητες συνδέεται με την ύπαρξη πιο ατελών κρυσταλλικών περιοχών σε σχέση με αυτών της πολυμερικής μήτρας [153].



**Γράφημα 22**

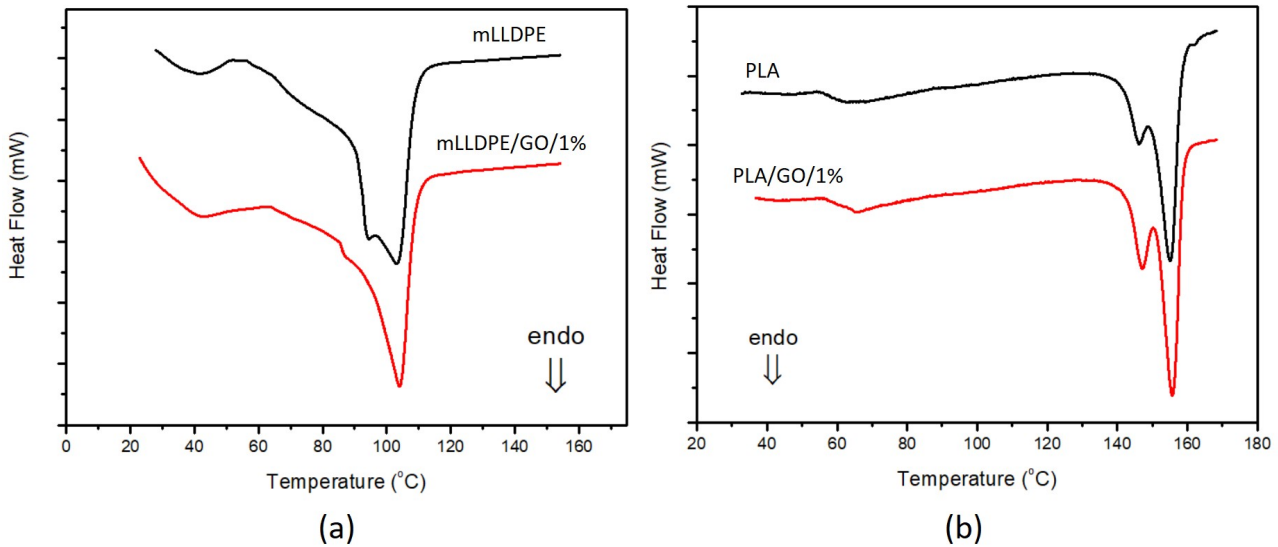
DSC γράφημα κρυστάλλωσης για το σύστημα mLLDPE/CNT (shifted curves)

Η ενθαλπία τήξης και άρα και η κρυσταλλικότητα του καθαρού πολυμερούς αυξάνεται με την παρουσία των CNT<sub>s</sub> (μέγιστη αύξηση 9% για το mLLDPE/04CNT). Παρόλα αυτά, λόγω της υψηλής ποσότητας συμμονομερούς της μήτρας, ένας μεγάλος αριθμός βραχέων κλάδων κατανέμεται ομοιογενώς κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων του mLLDPE και εμποδίζει την περαιτέρω κρυστάλλωση των γραμμικών περιοχών. Επομένως, δεν παρατηρείται ουσιαστική αύξηση της κρυσταλλικότητας με την παρουσία των CNT<sub>s</sub> σε μεγάλες περιεκτικότητες. Σχετικά με την ισόθερμη κρυστάλλωση, η ενθαλπία τήξης αυξήθηκε κατά 40% κατά μέσο όρο για όλη τη σειρά mLLDPE/CNT. Αυτό το αποτέλεσμα αντικατοπτρίζει την ομοιογενή μορφολογία της πολυμερικής μήτρας, αλλά και των CNT<sub>s</sub>.

Για να μελετηθεί η επίδραση των CNT<sub>s</sub> κατά τη διαδικασία κρυστάλλωσης μετρήθηκε η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.7, η  $T_c$  αυξάνεται για όλα τα νανοσύνθετα υλικά σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, με μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται στις περιεκτικότητες 2,4 και 6 wt%. Η αύξηση αυτή υποδεικνύει ότι τα νανοεγκλείσματα δρουν ως ετερογενείς πυρήνες κρυστάλλωσης και διευκολύνουν την ανάπτυξη κρυσταλλικών περιοχών.

#### 4.5.4 mLLDPE/GO και PLA/GO

Η πειραματική διαδικασία για τα mLLDPE/GO ήταν ίδια με αυτή που ακολουθήθηκε και στα υπόλοιπα συστήματα LLDPE, ενώ τα PLA/GO θερμάνθηκαν από θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 170°C με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Στη συνέχεια έγιναν πειράματα μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, με τις ίδιες συνθήκες που περιγράφονται στο σύστημα mLLDPE/CNT. Η διαδικασία κρυστάλλωσης καταγράφηκε και τα αποτελέσματα DSC παρουσιάζονται στο Γράφημα 23 και 24 για την θέρμανση και την κρυστάλλωση των συστημάτων αντίστοιχα.



**Γράφημα 23**

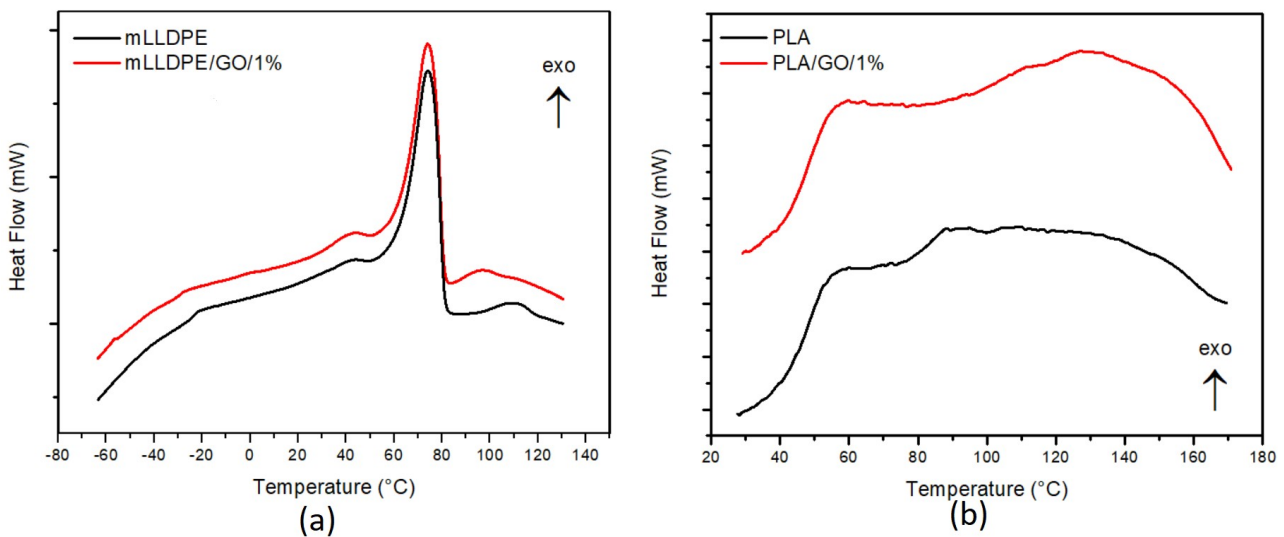
DSC θερμογράφημα για το σύστημα a) mLLDPE/GO , b) PLA/GO

Η θερμοκρασία  $T_g$  αυξάνεται με την παρουσία του GO και για τις δύο πολυμερικές μήτρες. Αυτή η αύξηση του  $T_g$  είναι ένδειξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των GO [141]. Βέβαια η μεταβολή της  $T_g$  συνδέεται και με άλλες παραμέτρους όπως η λειτουργικότητα και η ποιότητα της διασποράς των GO στην πολυμερική μήτρα, που σχετίζεται άμεσα με την περιοχή διεπιφάνειας μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των GO. Στα πειράματα SEM, παρατηρήθηκε καλή διασπορά στην μικροδομή, αλλά και ύπαρξη συσσωματωμάτων. Στην περίπτωση μιας καλής διασποράς αναμένεται μια αύξηση στην  $T_g$ , ενώ η ύπαρξη συσσωματωμάτων μειώνει την περιοχή διεπιφάνειας μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των GO και οδηγεί σε μείωση της  $T_g$ . Αυτά τα δύο φαινόμενα είναι αλληλοσυγκρουόμενα και ως εκ τούτου λαμβάνουμε πειραματικά μια μικρή αύξηση 2-3°C για την  $T_g$ . Το βήμα θερμοχωρητικότητας ( $\Delta C_p$ ) κατά την υαλώδη μετάπτωση μειώνεται με την παρουσία GO για τα νανοςύνθετα υλικά, ενώ η θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) δεν μεταβάλλεται με την παρουσία του GO. Για το mLLDPE παρατηρούνται δύο ενδόθερμες κορυφές τήξης. Επίσης, η ενθαλπία τήξης  $\Delta H_m$  και άρα και η κρυσταλλικότητα δεν επηρεάζεται από την παρουσία των GO για το PLA, ενώ για το mLLDPE παρουσιάζει μια αύξηση περίπου 5.8%. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας υπολογίστηκε μέσω της σχέσης  $\Delta H_m / (\Delta H_p F_p)$ , όπου  $\Delta H_m$  η ενθαλπία τήξης,  $\Delta H_p$  η ενθαλπία τήξης του τέλει κρυσταλλικού mLLDPE με τιμή 276 J/g [144] και 93.1 J/g [154] για το τέλει κρυσταλλικό PLA αντίστοιχα, ενώ  $F_p$  η κατά βάρος περιεκτικότητα των GO.

Υλικό	Θερμοκρ. Υαλώδους Μετάβασης $T_g$ (°C)	Βήμα Θερμοχωρητ. $\Delta C_p$ (cal/g°C)	Θερμοκρ. Τήξης $T_m$ (°C)	Θερμοκρ. Κρυστ. $T_c$ (°C)	Ενθαλπία Τήξης $\Delta H_m$ (J/g)	Βαθμός Κρυστ. $X_c$ (%)
mLLDPE	-33.6	1.77	104	73.9	65.10	23.58
mLLDPE/GO/1%	-30.4	1.74	104	73.3	68.90	24.96
PLA	63.0	0.28	155	89.0	23.34	25.07
PLA/GO/1%	66.0	0.26	156	127.0	23.87	25.64

**Πίνακας 4.8**

Πίνακας αποτελεσμάτων DSC για τα mLLDPE/GO και PLA/GO



**Γράφημα 24**

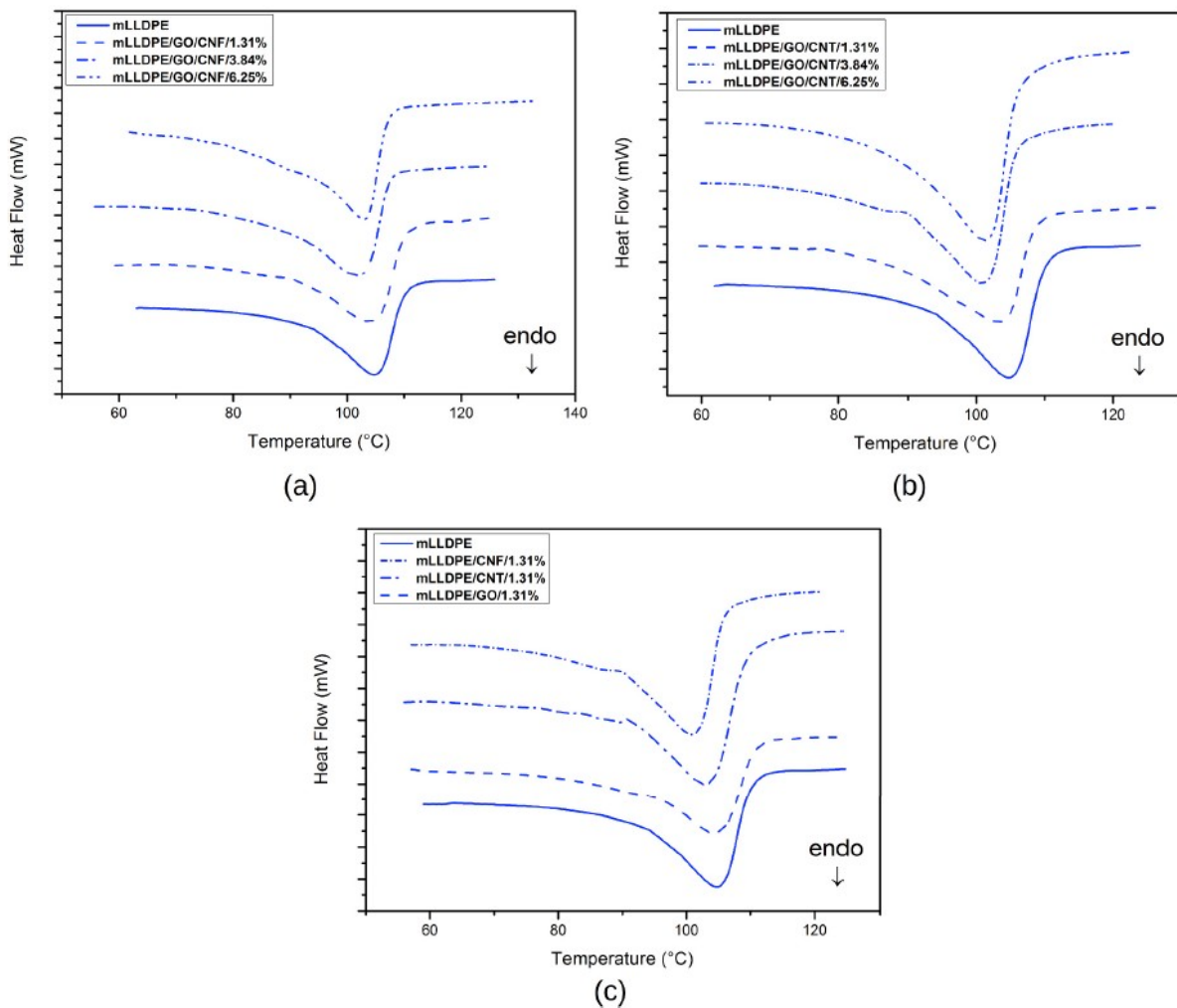
DSC θερμογράφημα κρυστάλλωσης για το σύστημα a) mLLDPE/GO , b) PLA/GO

Στο PLA παρατηρούνται ευρείες κορυφές κρυστάλλωσης. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$  αυξάνεται για το PLA από 89°C στους 127°C, ενώ για το mLLDPE δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική μεταβολή. Η υψηλότερη  $T_c$  του PLA/GO/1% υποδεικνύει ότι όταν το υλικό ψύχεται από τη μορφή τήγματος, η κρυστάλλωσή του αρχίζει νωρίτερα απ’ ότι στην πολυμερική μήτρα [155]. Αυτό είναι ισχυρή ένδειξη ότι τα GO λειτουργούν ως πυρήνες κρυστάλλωσης, διευκολύνοντας την ανάπτυξη κρυσταλλικών περιοχών.

#### 4.5.5 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά

Η διαδικασία θέρμανσης και μη ισόθερμης κρυστάλλωσης για αυτή τη σειρά των υλικών έγινε με ίδιο τρόπο όπως και στις υπόλοιπες σειρές με πολυμερική μήτρα LLDPE. Τα θερμογραφήματα στην περιοχή τήξης για τα νανοσύνθετα υλικά mLLDPE παρουσιάζονται στο Γράφημα 25 και καταγράφονται στον Πίνακα 4.9.

Η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα από την παρουσία των νανοεγκλεισμάτων και υπολογίζεται περίπου στους 103°C. Μια μικρή μείωση σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες (ιδίως για τα υβριδικά GO/CNT) που παρατηρείται, αποδίδεται στην ύπαρξη ατελών κρυσταλλικών περιοχών στα νανοςύνθετα υλικά. Σε όλες τις περιπτώσεις, η θερμοκρασία τήξης και άρα και η κρυσταλλικότητα αυξάνεται με την παρουσία των νανοεγκλεισμάτων. Αυτό το φαινόμενο υποδεικνύει ότι τα νανοεγκλείσματα δρουν ως φορείς κρυστάλλωσης και διευκολύνουν την ανάπτυξη κρυσταλλικών περιοχών στην μικροδομή. Η μεγαλύτερη αύξηση στην κρυσταλλικότητα παρατηρείται για το υβριδικό σύστημα GO/CNF με τιμές από 9.3% μέχρι και 20% για τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα. Η αύξηση στην κρυσταλλικότητα είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν που παρατηρείται στο υβριδικό σύστημα GO/CNT για τις ίδιες περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων. Σχετικά με τα συστήματα με ίδιο τύπο εγκλεισμάτων παρατηρείται ότι η κρυσταλλικότητα είναι μεγαλύτερη για το mLLDPE/GO/1.31%, άρα τα GO αυξάνουν την κρυσταλλικότητα περισσότερο σε σχέση με τα άλλα εγκλείσματα.



**Γράφημα 25**

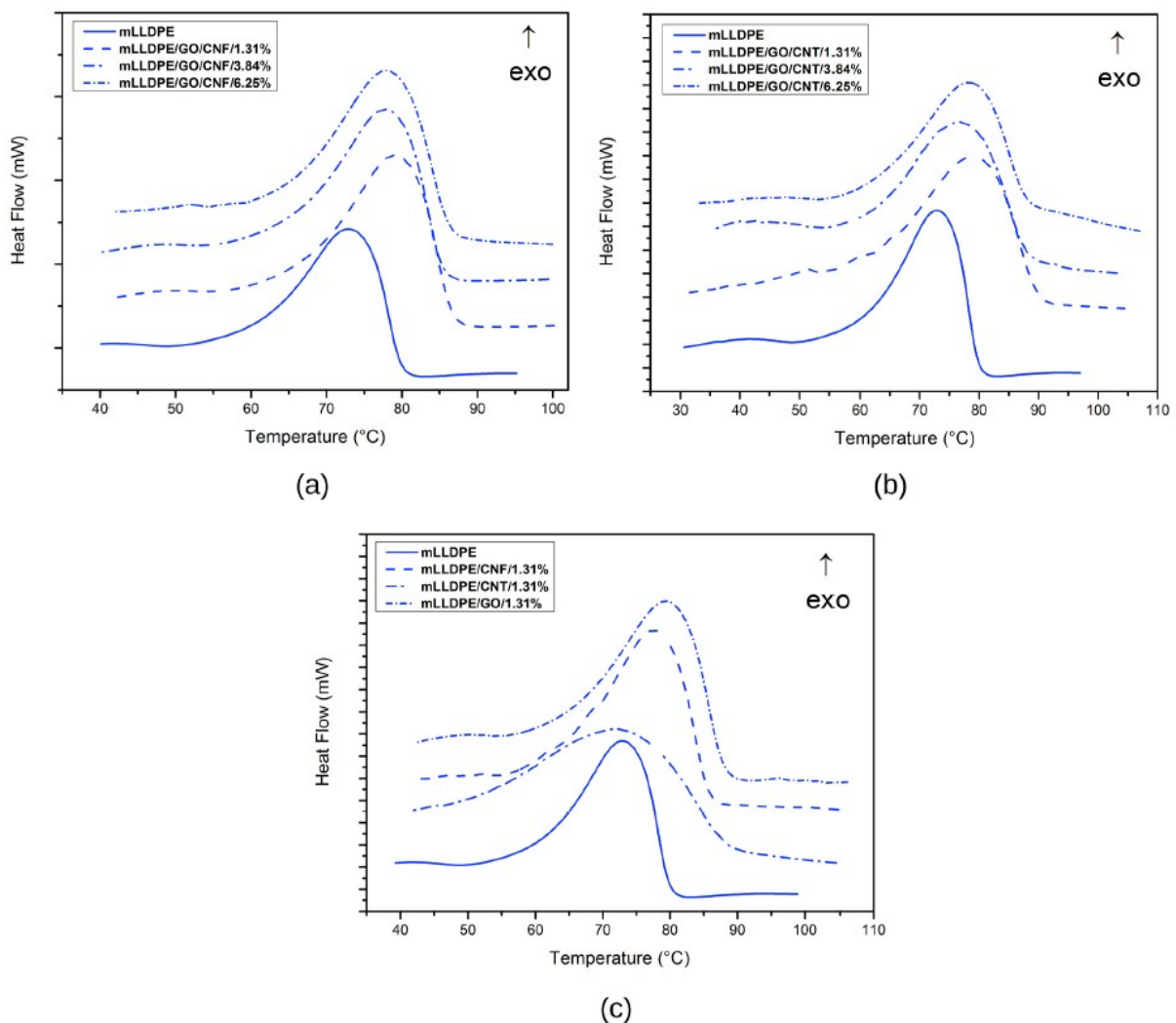
DSC θερμογράφημα στην περιοχή τήξης για το σύστημα *a)* υβριδικά GO/CNF, *b)* υβριδικά GO/CNT, *c)* μη-υβριδικά (monofillers)

Τα θερμογραφήματα κρυστάλλωσης για τα νανοςύνθετα υλικά παρουσιάζονται στο Γράφημα 26 και καταγράφονται Πίνακα 4.9.

Υλικό	Θερμ. Τήξης $T_m$ (°C)	Ενθαλπία Τήξης $\Delta H_m$ (J/g)	Βαθμός Κρυστ. $X_c$ (%)	Αύξηση Κρυσταλ. (%)	Θερμ. Κρυστ. $T_c$ (°C)	Ενθαλπία Κρυστ. $\Delta H_c$ (J/g)	Ενθαλπία Τήξης $\Delta H_m$ (J/g) (μη ισοθ. κρυστ.)
mLLDPE	105	68.0	24.6	-	73.0	-120	93.8
mLLDPE/GO/CNF/1.31%	104	74.2	26.9	9.3	79.0	-75	93.0
mLLDPE/GO/CNF/3.84%	102	75.5	27.3	11.0	77.7	-80	85.2
mLLDPE/GO/CNF/6.25%	103	82.0	29.7	20.7	78.0	-89	98.5
mLLDPE/GO/CNT/1.31%	103	68.0	24.6	-	79.0	-120	95.4
mLLDPE/GO/CNT/3.84%	101	71.8	26.0	5.7	76.7	-67	88.0
mLLDPE/GO/CNT/6.25%	101	70.7	25.6	4.1	78.3	-65	91.7
mLLDPE/GO/1.31%	104	74.0	26.8	8.9	79.6	-77.5	98.4
mLLDPE/CNF/1.31%	101	72.6	26.3	6.9	77.7	-90.5	108
mLLDPE/CNT/1.31%	103	68.5	24.8	1.0	72.2	-106.7	83.4

**Πίνακας 4.9**

Πίνακας αποτελεσμάτων DSC για τα υβριδικά και μη-υβριδικά mLLDPE



**Γράφημα 26**

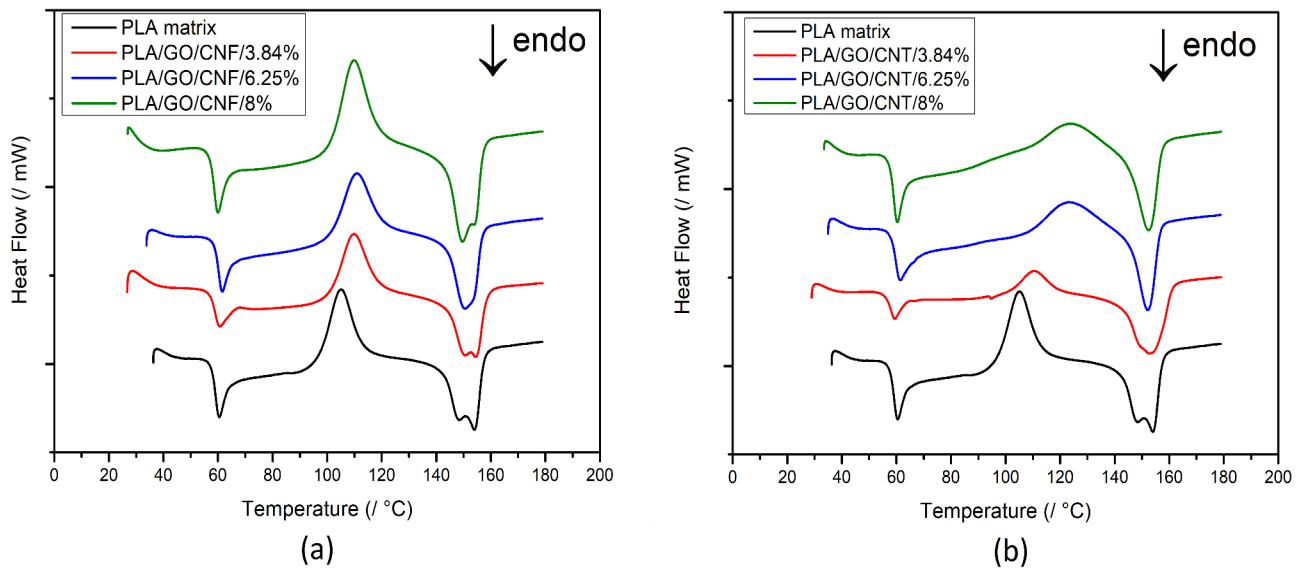
DSC θερμογράφημα κρυστάλλωσης για το σύστημα *a*) υβριδικά GO/CNF, *b*) υβριδικά GO/CNT, *c*) μη-υβριδικά (monofillers)

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) αυξάνεται σε όλα τα νανοσύνθετα υλικά, υβριδικά και μη. Η μόνη εξαίρεση είναι για το σύστημα mLLDPE/CNT/1.31%. Η αύξηση της  $T_c$  υποδεικνύει ότι όταν το υλικό ψύχεται από τη μορφή τήγματος, η κρυστάλλωσή του αρχίζει νωρίτερα απ' ό,τι στην πολυμερική μήτρα [155]. Αυτό είναι ισχυρή ένδειξη ύπαρξης ετερογενών πυρήνων κρυστάλλωσης στην μικροδομή και άρα τα νανοεγκλείσματα διευκολύνουν τον σχηματισμό κρυσταλλικών περιοχών.

Συγκρίνοντας τα υλικά με ίδια περιεκτικότητα (1.31wt %) παρατηρείται ότι η  $T_m$  παραμένει ίδια για τα περισσότερα υλικά, ενώ μειώνεται λίγο για το mLLDPE/CNF. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας παρουσιάζεται υψηλότερος για τα υβριδικά σύστημα GO/CNF, αλλά είναι μικρές οι διαφορές σε σχέση με τα mLLDPE/GO και mLLDPE/CNF. Επίσης, το mLLDPE/CNT όπως και το mLLDPE/GO/CNT παρουσιάζει χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας για αυτή την περιεκτικότητα, ενώ η  $T_c$  αυξάνεται σημαντικά για όλα τα υλικά που περιέχουν GO.

### 4.5.6 PLA υβριδικά

Η διαδικασία των πειραμάτων DSC ήταν παρόμοια με το σύστημα PLA/GO. Προκειμένου να μελετηθεί η περιοχή τήξης των ημικρυσταλλικών νανοσύνθετων υλικών, υλοποιήθηκε θέρμανση από θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 180°C με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Στη συνέχεια, υλοποιήθηκαν πειράματα μη ισόθερμης κρυστάλλωσης θερμαίνοντας στους 170°C με ρυθμό θέρμανσης 20°C/min, με διάλειμμα σε ισόθερμη κατάσταση για 10 λεπτά και στη συνέχεια ψύχθηκαν στους 0°C. Τα θερμογράφημα DSC παρουσιάζονται στα Γραφήματα 27, 28. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την θέρμανση, αλλά και την ψύξη καταγράφονται στον Πίνακα 4.10 και 4.11 αντίστοιχα.



**Γράφημα 27**

DSC θερμογράφημα θέρμανσης για το σύστημα υβριδικών PLA α) GO/CNF, β) GO/CNT

Οι τιμές της  $T_g$  για την καθαρή μήτρα, αλλά και για τα νανοσύνθετα υλικά παραμένει αμετάβλητη, ίση με 60°C, παρά την αύξηση της περιεκτικότητας. Επίσης, τα υλικά της σειράς αυτής παρουσίασαν συμπεριφορά ψυχρής κρυστάλλωσης. Όταν το υλικό υφίσταται ψυχρή κρυστάλλωση, ένας αριθμός πολυμερικών αλυσίδων αποκτά αρκετή ενέργεια λόγω της θέρμανσης και αρχίζει να συμμετέχει στον σχηματισμό κρυσταλλικών φυλλιδίων, σχηματίζοντας ατελείς κρυσταλλι-

κές δομές, οι οποίες τήκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι κορυφές ψυχρής κρυστάλλωσης παρατηρούνται να είναι πιο απότομες για το σύστημα των GO/CNF συγκριτικά με το σύστημα των GO/CNT. Επίσης, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης ( $T_{cc}$ ) αυξάνεται με την παρουσία των νανοεγκλεισμάτων. Συγκεκριμένα παρατηρείται αύξηση περίπου 5°C για το υβριδικό σύστημα GO/CNF για όλες τις περιεκτικότητες, ενώ για το σύστημα GO/CNT η αύξηση είναι ακόμα μεγαλύτερη και φτάνει τους 19 °C για τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες.

Υλικό	Θερμοκρ. Υαλώδους Μετάβασης $T_g$ (°C)	Θερμοκρ. Τήξης $T_m$ (°C)	Θερμ. Ψυχρής Κρυστ. $T_{cc}$ (°C)	Ενθαλπία Ψυχρής Κρυστ. $\Delta H_{cc}$ (J/g)	Ενθαλπία Τήξης $\Delta H_m$ (J/g)	Διαφορά Ενθαλπίας $\Delta H$ (J/g)	Βαθμός Κρυστ. $X_c$ (%)	Αύξηση Κρυσταλ. (%)
PLA	60	154	105	-24	28.1	4.1	4.4	-
PLA/GO/CNT/3.84%	59	152	110	-13	29.8	16.8	18	310
PLA/GO/CNT/6.25%	61	152	123	-10.7	22.4	11.7	12.6	186
PLA/GO/CNT/8%	60	152	124	-11.6	20.8	9.2	10	127
PLA/GO/CNF/3.84%	60	153	109	-21	23.8	2.8	3	-
PLA/GO/CNF/6.25%	60	150	110	-25.5	29.4	3.9	4.2	-
PLA/GO/CNF/8%	60	150	110	-22	31.1	9.1	9.8	122

**Πίνακας 4.10**

*Πίνακας αποτελεσμάτων DSC για τα PLA υβριδικά*

Η αύξηση της  $T_{cc}$  υποδηλώνει ότι η ενσωμάτωση των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα οδηγεί στην παρεμπόδιση την κινητική κρυστάλλωσης κατά την θέρμανση. Επομένως, η παρουσία νανοεγκλεισμάτων στην μικροδομή οδηγεί στον περιορισμό της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων.

Στην μελέτη του Piekarska [156] η  $T_{cc}$  των PLA νανοςύνθετων υλικών που βασίζονται σε ανθρακικό ασβέστιο (NNC), μικροΐνες κυτταρίνης (CF) και μοντμοριλλονίτη (MMT) μειώνεται, ενώ η ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης ( $\Delta H_{cc}$ ) αυξάνεται, αποκαλύπτοντας ότι η παρουσία νανοεγκλεισμάτων ενισχύει την ψυχρή κρυστάλλωση της πολυμερικής μήτρας. Επίσης, στη μελέτη του Pluta [157], μια αύξηση στην  $T_{cc}$  αναφέρθηκε για το σύστημα PLA/MMT, λόγω της βελτίωσης του φαινομένου αποφλοΐωσης, οδηγώντας στην μείωση της ικανότητας πυρήνωσης των νανοεγκλεισμάτων. Η παρουσία διεσπαρμένων μικρών σωματιδίων στην μικροδομή οδηγεί σε μεγάλο αριθμό σωματιδίων που εμποδίζουν την κρυστάλλωση και καθυστερούν την κρυσταλλική ανάπτυξη. Γι'αυτό το λόγο βρέθηκε ότι η  $T_{cc}$  αυξάνεται. Γενικότερα, ο αυξημένος αριθμός διεσπαρμένων σωματιδίων στην μικροδομή μπορεί να εμποδίζει την ανάπτυξη πολυμερικών κρυστάλλων, αυξάνοντας έτσι την  $T_{cc}$ . Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με την ομοιόμορφη διασπορά των νανοεγκλεισμάτων στην μικροδομή που εμποδίζουν την κινητική της κρυστάλλωσης.

Η ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης ( $\Delta H_{cc}$ ) των νανοςύνθετων υλικών είναι εν γένει μικρότερη (κατά απόλυτη τιμή) από την αντίστοιχη τιμή που έχει η πολυμερική μήτρα, με εξαίρεση το PLA/GO/CNF/6.25%. Επίσης, η ενθαλπία τήξης  $\Delta H_m$  μειώνεται για το σύστημα GO/CNT, ενώ αντίθετα αυξάνεται για το GO/CNF με την αύξηση της περιεκτικότητας. Η διαφορά  $\Delta H = \Delta H_m - \Delta H_{cc}$  εκφράζει την ενθαλπία τήξης των κρυσταλλικών περιοχών που υπήρχαν πριν την θέρμανση. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας  $X_c$  υπολογίζεται με χρήση της σχέσης :  $(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) / \Delta H_p$ , όπου  $\Delta H_p = 93.1 \text{ J/g}$  [154] η ενθαλπία τήξης για το τέλεια κρυσταλλικό PLA. Η διαφορά στις τιμές της ενθαλπίας τήξης και ψυχρής κρυστάλλωσης στα περισσότερα υλικά είναι μικρή, υποδεικνύοντας ότι το PLA ήταν πρακτικά άμορφο πριν τη θέρμανση. Επιπλέον, τα νανοςύνθετα υλικά εμφανίζουν υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας σε σχέση με την πολυμερική μήτρα. Συγκεκριμένα, τα υβριδικά PLA/GO/CNT και το PLA/GO/CNF/8% εμφανίζουν αξιοσημείωτη αύξηση στην κρυσταλλικότητά τους, με μεγα-



λύτερη αύξηση να παρατηρείται για το σύστημα GO/CNT σε περιεκτικότητα 3.84 wt% (310% αύξηση). Για μεγαλύτερες περιεκτικότητες η αύξηση της κρυσταλλικότητας μειώνεται. Η αύξηση της κρυσταλλικότητας αποκαλύπτει τον ρόλο των νανοεγκλεισμάτων που δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης και διευκολύνουν την ανάπτυξη κρυσταλλικών περιοχών.

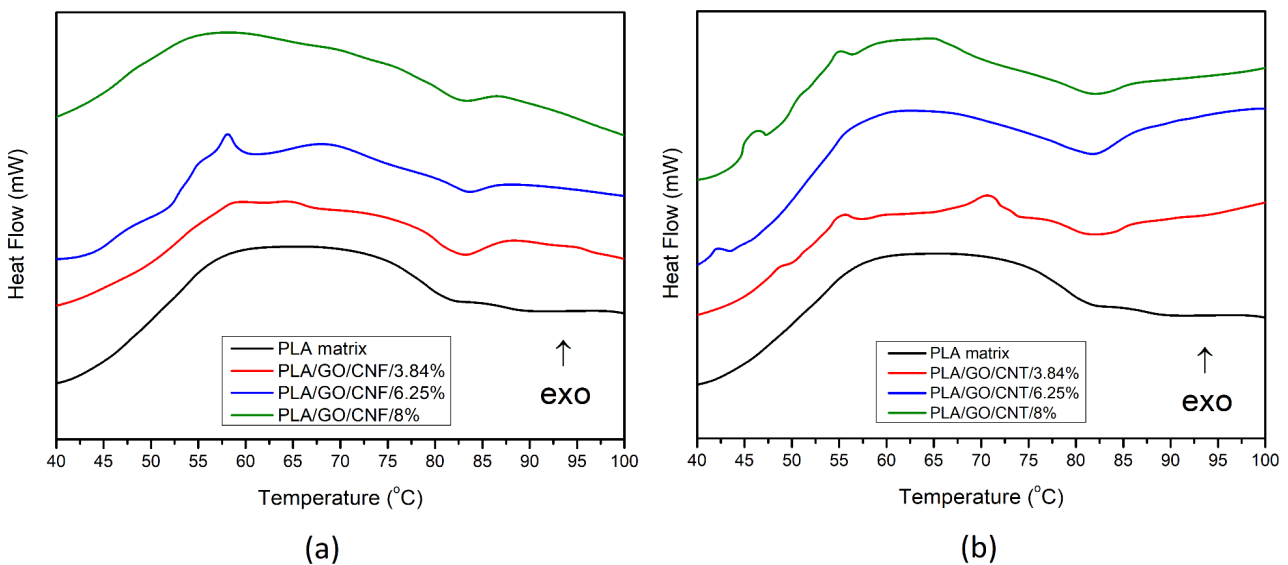
Τα θερμογραφήματα κρυστάλλωσης παρουσιάζονται στο Γράφημα 28 και καταγράφονται στον Πίνακα 4.11. Για την πολυμερική μήτρα η κύρια εξώθερμη κορυφή παρατηρήθηκε αρκετά ευρεία, με την θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) να υπολογίζεται στην περιοχή των 60 - 65°C. Στα νανοσύνθετα υλικά η  $T_c$  δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα με την παρουσία νανοεγκλεισμάτων και παρατηρούνται ευρείες περιοχές κρυστάλλωσης. Επίσης, σε ορισμένα συστήματα, όπως τα GO/CNF σε περιεκτικότητα 6.25 wt% και για το GO/CNT σε περιεκτικότητα 3.84 και 8 wt%, εμφανίζονται δύο διακριτές κορυφές.

Υλικό	Θερμοκρασία Κρυστάλλωσης $T_c$ (°C)
PLA	64
PLA/GO/CNT/3.84%	55, 70
PLA/GO/CNT/6.25%	61
PLA/GO/CNT/8%	55, 65
PLA/GO/CNF/3.84%	58
PLA/GO/CNF/6.25%	58, 68
PLA/GO/CNF/8%	57

**Πίνακας 4.11**

Πίνακας αποτελεσμάτων κρυστάλλωσης DSC για τα PLA υβριδικά

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [158], η παρουσία των δύο διακριτών κορυφών μπορεί να συνδεθεί με δύο είδη κρυστάλλωσης και με το φαινόμενο εμφάνισης επιπέδου διακρυσταλλικότητας. Επομένως, η κρυστάλλωση συμβαίνει αφενός στο υλικό της μήτρας και αφετέρου αναπτύσσεται κρυσταλλική στρώση στην ενδιάμεση φάση μεταξύ της μήτρας και των νανοεγκλεισμάτων λόγω της εκλεκτικής τοποθέτησης των μοριακών αλυσίδων. Συνήθως η κορυφή που αντιστοιχεί σε αυτή τη στρώση εμφανίζεται 10-30°C πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης της πολυμερικής μήτρας.



**Γράφημα 28**

DSC θερμογράφημα κρυστάλλωσης για το σύστημα υβριδικών PLA a) GO/CNF, b) GO/CNT

Συγκριτικά με την προηγούμενη σειρά υβριδικών υλικών, ενώ η κρυσταλλικότητα για τα υβριδικά υλικά με μήτρα mLLDPE είναι υψηλότερη, η αύξηση της κρυσταλλικότητας με την προσθήκη νανοεγκλεισμάτων είναι πολύ υψηλότερη για τα υβριδικά υλικά με μήτρα PLA. Επομένως, γίνεται αντιληπτή η σημασία του τύπου της πολυμερικής μήτρας στις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών. Επίσης, το μείγμα νανοεγκλεισμάτων GO/CNF οδήγησε σε σημαντική αύξηση της κρυσταλλικότητας στην πολυμερική μήτρα mLLDPE, συγκριτικά με το μείγμα GO/CNT, ενώ για την πολυμερική μήτρα PLA τα αποτελέσματα είναι αντίθετα. Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά των δύο τύπων μείγματος GO/CNF και GO/CNT χρήζει περαιτέρω διερεύνησης και πιθανότατα αποδίδεται στον διαφορετικό τύπο πολυμερικής μήτρας. Η θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από την παρουσία των νανοεγκλεισμάτων. Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί μια μικρή μείωση της  $T_m$ , ιδιαίτερα για τα υβριδικά υλικά PLA/GO/CNF (κατά 4°C σε μεγάλες περιεκτικότητες). Μια μείωση της  $T_m$  συνδέεται με την ύπαρξη πιο ατελών κρυσταλλικών περιοχών σε σχέση τις κρυσταλλικές περιοχές της καθαρής πολυμερικής μήτρας. Επιπλέον, παρατηρείται στο θερμογράφημα της μήτρας, αλλά και των PLA/GO/CNF δύο κορυφές τήξης. Η εμφάνιση της διπλής κορυφής τήξης είναι επακόλουθο της αναδιοργάνωσης της κρυσταλλικής φάσης κατά την θέρμανση και σχετίζεται με την διαδικασία ψυχρής κρυστάλλωσης.

#### 4.5.7 Συμπεράσματα

Τα πειράματα DSC έδειξαν ότι η παρουσία νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα οδηγούν σε αύξηση της κρυσταλλικότητας των υλικών. Επομένως, τα νανοεγκλείσματα δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης και διευκολύνουν την κρυστάλλωση του πολυμερούς. Η παρουσία GO στην πολυμερική μήτρα mLLDPE φάνηκε να οδηγεί με σε μεγαλύτερες τιμές κρυσταλλικότητας σε σχέση με τα CNF<sub>s</sub> και CNT<sub>s</sub>. Συγκρίνοντας τις δύο σειρές υβριδικών υλικών προκύπτει ότι μεγαλύτερες τιμές κρυσταλλικότητας έχουν τα υβριδικά mLLDPE, ενώ στα υβριδικά PLA παρατηρείται πολύ μεγάλη αύξηση της κρυσταλλικότητας με την παρουσία νανοεγκλεισμάτων. Το μείγμα GO/CNF στα υβριδικά υλικά οδηγεί σε υψηλότερες τιμές κρυσταλλικότητας στην πολυμερική μήτρα mLLDPE, ενώ αντιθέτως το μείγμα GO/CNT προσδίδει υψηλότερες τιμές κρυσταλλικότητας για μήτρα PLA. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) στα περισσότερα υλικά μένει αμετάβλητη με την παρουσία νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα με εξαίρεση το σύστημα zLLDPE/CNT που παρατηρείται σημαντική αύξησή της. Μια αύξηση στην  $T_g$  είναι ένδειξη για ύπαρξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων των νανοεγκλεισμάτων με την πολυμερική μήτρα. Η θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) παραμένει αμετάβλητη στα περισσότερα υλικά με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων. Σε ορισμένες σειρές σε υψηλές περιεκτικότητες παρατηρείται μια μικρή μείωσή της. Αυτή η μείωση είναι ένδειξη σχηματισμού πιο ατελών κρυσταλλικών περιοχών σε σχέση με αυτών της πολυμερικής μήτρας. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) εν γένει αυξάνεται. Αυτό σημαίνει ότι η διαδικασία κρυστάλλωσης γίνεται πιο γρήγορα, καθώς ψύχεται το υλικό, καθώς και ότι τα νανοεγκλείσματα δρουν ως ετερογενείς πυρήνες κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Στα PLA υβριδικά υλικά, για κάποιες περιεκτικότητες, εντοπίστηκαν δύο διακριτές κορυφές κρυστάλλωσης, που σχετίζονται με το φαινόμενο εμφάνισης επιπέδου διακρυσταλλικότητας. Επίσης, για τα PLA υβριδικά υλικά συντελείται το φαινόμενο της ψυχρής κρυστάλλωσης και παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία  $T_c$  αυξάνεται. Η αύξηση αυτή συνδέεται με τη μικροδομή των υλικών και κυρίως την διασπορά των νανοεγκλεισμάτων. Η παρουσία διεσπαρμένων μικρών κομματιών των νανοεγκλεισμάτων μέσω και του φαινομένου αποφλοίωσης, οδηγεί σε σημαντικά μεγάλο αριθμό σωματιδίων που εμποδίζουν την κρυστάλλωση και μειώνουν την ανάπτυξη κρυστάλλων. Άρα, η αύξηση της περιοχής διεπιφάνειας, λόγω της παρουσίας πολλών μικρών εγκλεισμάτων-σωματιδίων, οδηγεί σε περιορισμό των πολυμερικών αλυσίδων και χρειάζεται μεγαλύτερη θερμοκρασία για να ολοκληρωθεί η διαδικασία ψυχρής κρυστάλλωσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι παράμετροι όπως η διασπορά των νανοεγκλεισμάτων, ο τύπος της πολυμερικής μήτρας, καθώς και η γεωμετρία των νανοεγκλεισμάτων είναι καθοριστικές για τα αποτελέσματα DSC.

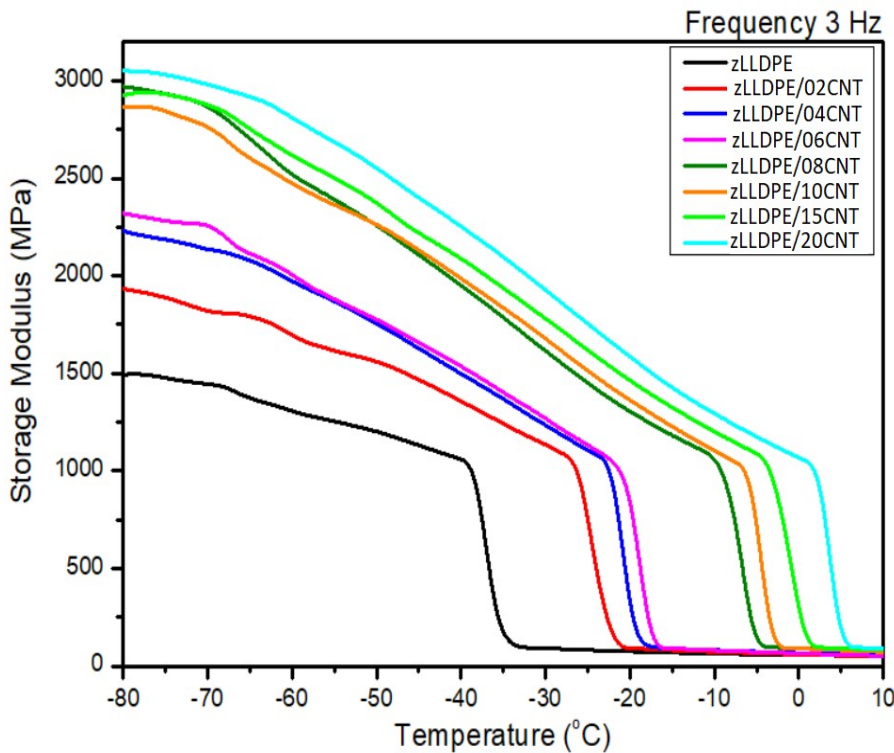
## 4.6 Πειράματα Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA)

### 4.6.1 Εισαγωγή

Τα πειράματα Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης για τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά είναι απαραίτητα προκειμένου να μελετηθεί η δυναμική μηχανική απόκριση των νανοσύνθετων υλικών σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, καθώς και η ρεολογία τους. Με χρήση της Αρχής Ισοδυναμίας Χρόνου Θερμοκρασίας (TTS), είναι εφικτή η μελέτη των ιδιοτήτων αυτών σε μεγάλα εύρη χρόνου και αυτό καθιστά τα πειράματα DMA πολύ σημαντικά για τις πολυάριθμες εφαρμογές των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών.

### 4.6.2 zLLDPE/CNT

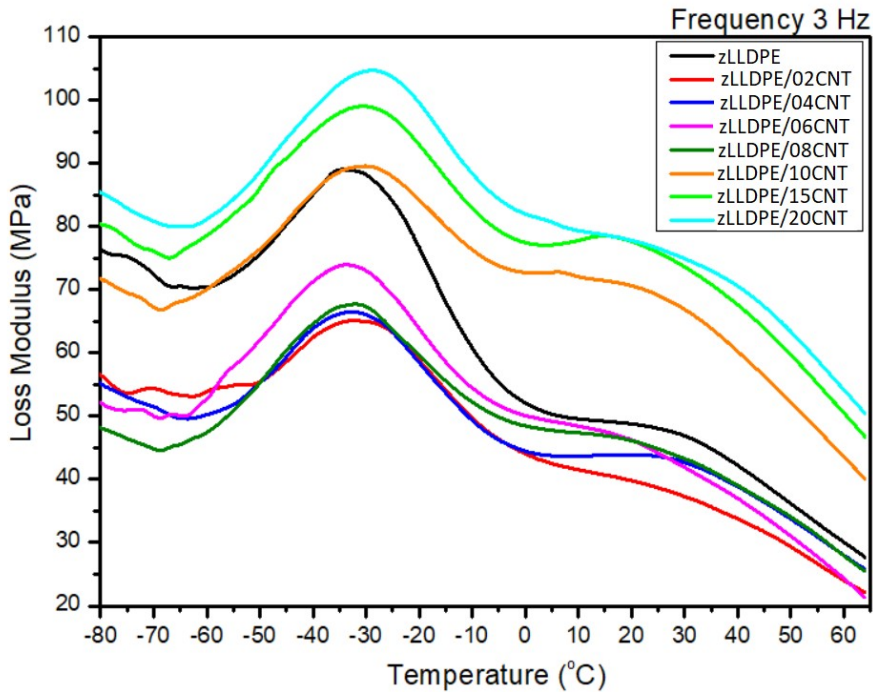
Τα πειράματα DMA έγιναν στον Τομέα Μηχανικής με το όργανο μέτρησης Q-800 TA. Οι μέσες διαστάσεις των δοκιμίων ήταν 12.90mm πλάτος και 15mm μήκος και ο τρόπος παραμόρφωσης που εφαρμόστηκε ήταν κάμψη με έναν πρόβολο (single cantilevel). Τα δοκίμια θερμάνθηκαν από -80°C στους 70°C με ρυθμό θέρμανσης 3°C/min. Οι χαμηλές θερμοκρασίες επιτεύχθηκαν με χρήση υγρού αζώτου. Η συμπεριφορά των υλικών μελετήθηκε με την παρατήρηση μεταβολών στην δύναμη και γωνία φάσης, κρατώντας το πλάτος της ταλάντωσης σταθερό. Οι συχνότητες που μελετήθηκαν ήταν 1, 3, 5 και 10 Hz. Με χρήση των πειραμάτων αυτών εξήχθησαν τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών. Το μέτρο αποθήκευσης, το μέτρο απωλειών και η εφαπτομένη απωλειών για την ενδεικτική συχνότητα των 3Hz παρουσιάζονται στα Γραφήματα 29, 30 και 31 αντίστοιχα. Τα γραφήματα για μεγαλύτερες συχνότητες είναι παρόμοια, με τη διαφορά ότι τα δυναμικά μέτρα λαμβάνουν μεγαλύτερες τιμές.



Γράφημα 29

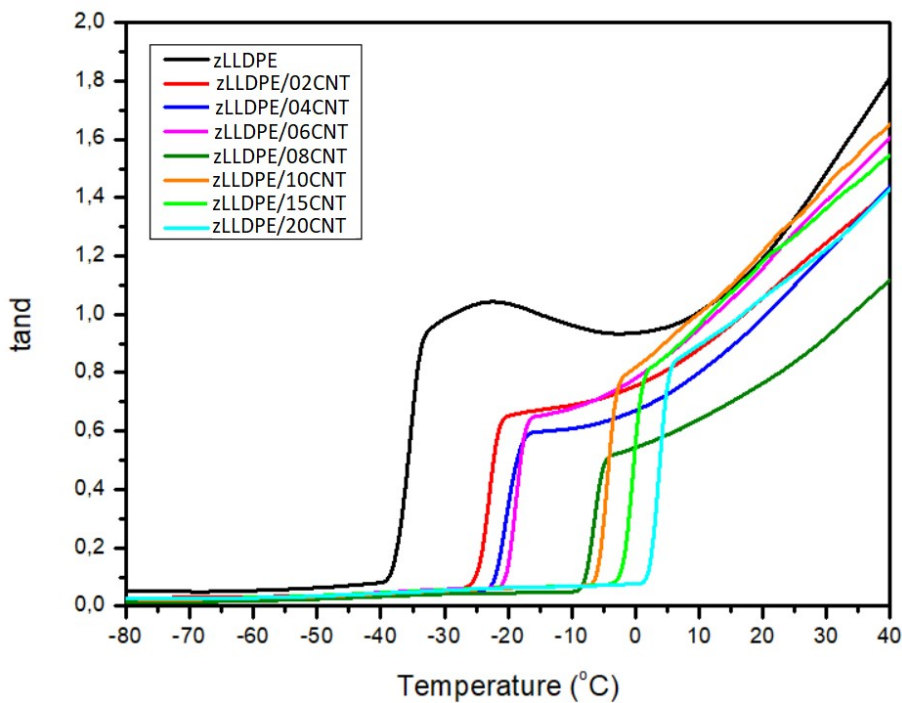
Μέτρο αποθήκευσης συναρτήσει θερμοκρασίας σε 3Hz για το σύστημα zLLDPE/CNT

Παρατηρείται ότι η παρουσία των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα οδηγεί στην μηχανική ενίσχυση των υλικών η οποία είναι μεγαλύτερη στην υαλώδη περιοχή. Επομένως, η αύξηση της περιεκτικότητας των CNT<sub>s</sub> οδηγεί σε βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών. Η απότομη μείωση που παρατηρείται μετά την υαλώδη περιοχή έχει ίδια κλίση, αλλά συντελείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες με την αύξηση της περιεκτικότητας.



**Γράφημα 30**

Μέτρο απωλειών συναρτήσει θερμοκρασίας σε 3Hz για το σύστημα zLLDPE/CNT



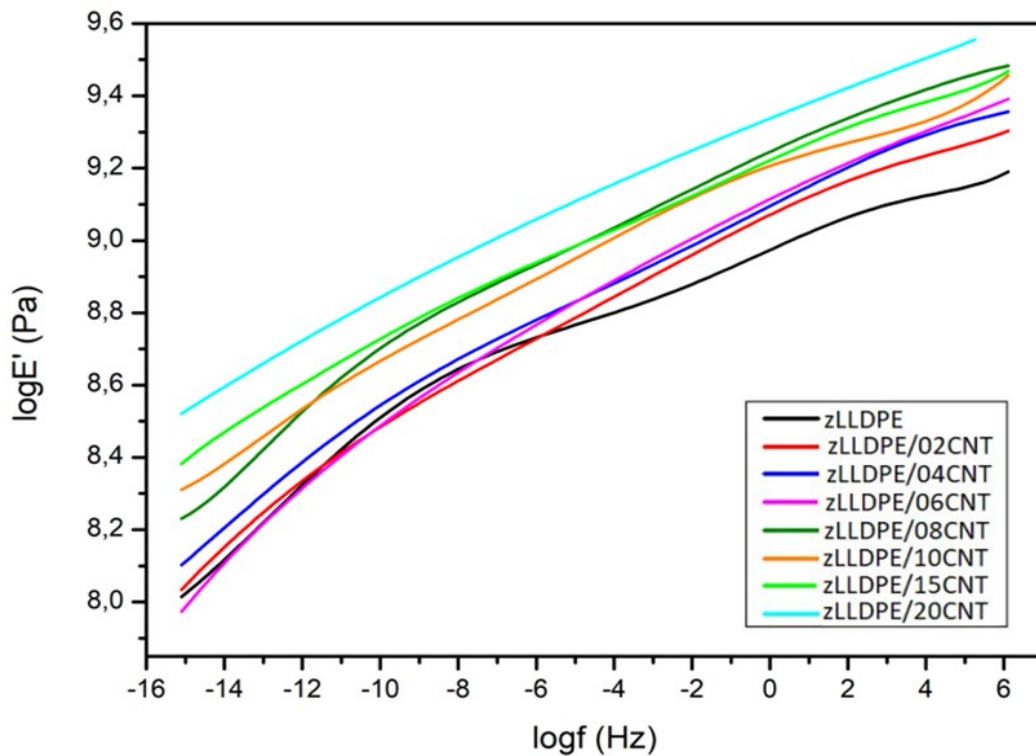
**Γράφημα 31**

Εφαπτομένη απωλειών συναρτήσει θερμοκρασίας σε 3Hz για το σύστημα zLLDPE/CNT

Από το γράφημα του μέτρου απωλειών (Γράφημα 30), είναι εμφανής η κύρια μετάβαση και η  $T_g$  υπολογίζεται κοντά στους  $-34^{\circ}\text{C}$ , χωρίς ιδιαίτερες μετατοπίσεις σε μικρές περιεκτικότητες. Σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες υπάρχει μετατόπιση προς τα δεξιά κατά  $6^{\circ}\text{C}$  σε σχέση με την πολυμερική μήτρα. Με χρήση του γραφήματος εφαπτομένης απωλειών (Γράφημα 31) συναρτήσει της θερμοκρασίας, η  $T_g$  παρατηρείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και λαμβάνει υψηλότερες τιμές με την αύξηση της περιεκτικότητας. Η αύξηση αυτή είναι ένδειξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων της πολυμερικής μήτρας με τους CNTs. Η  $T_g$  που υπολογίζεται μέσω του γραφήματος της εφαπτομένης απωλειών σηματοδοτεί το τέλος της διαδικασίας μετάπτωσης.

#### 4.6.2.1 Μητρικές Καμπύλες

Με χρήση της Αρχής Ισοδυναμίας Χρόνου-Θερμοκρασίας (TTS) δημιουργήθηκαν οι μητρικές καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης και απωλειών για όλα τα νανοσύνθετα υλικά σε μια θερμοκρασία αναφοράς  $T=-30^{\circ}\text{C}$  κοντά στην περιοχή υαλώδους μετάπτωσης των υλικών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Γραφήματα 32 και 33 αντίστοιχα.



**Γράφημα 32**

Μητρική καμπύλη μέτρου αποθήκευσης για το σύστημα zLLDPE/CNT

Η μετατόπιση του μέτρου αποθήκευσης είναι μια ευαίσθητη μέθοδος ποιοτικού ελέγχου της θερμορολογικής συμπεριφοράς ενός υλικού. Όταν επιτυγχάνεται επικάλυψη μεταξύ των ισόθερμων καμπυλών, μπορεί να θεωρηθεί ότι το σύστημα ως θερμορολογικά απλό [102,159]. Μια άλλη ένδειξη ότι η διαδικασία TTS είναι έγκυρη, είναι το γεγονός ότι η μητρική καμπύλη του μέτρου απωλειών κατασκευάστηκε με τον ίδιο συντελεστή μετατόπισης που χρησιμοποιήθηκε για τα μέτρα αποθήκευσης [102]. Σχετικά με το μέτρο αποθήκευσης  $E'$ , παρατηρείται η συστηματική μηχανική ενίσχυση των νανοσύνθετων υλικών με την αύξηση της περιεκτικότητας των CNTs,

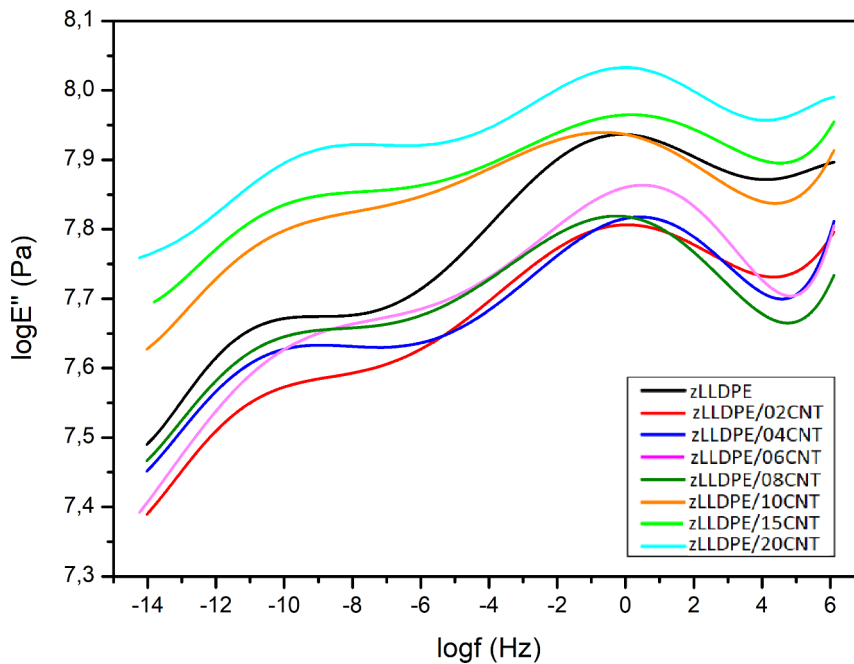
και μεγαλύτερη ενίσχυση παρατηρείται στις περιοχές χαμηλών συχνοτήτων. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στην δομική ακαμψία που προσδίδουν στο σύστημα οι CNT<sub>s</sub>. Σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες παρατηρείται μείωση της κλίσης στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, κάτι που συνιστά ένδειξη για σχηματισμό δικτύου μήτρας-CNT<sub>s</sub>. Πιο αναλυτικά αποτελέσματα για την μείωση κλίσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.12, όπου παρατηρείται ραγδαία μείωση της κλίσης για περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 8wt%.

Υλικό	Κλίση E'	Αύξηση (%)	Κλίση E''	Αύξηση (%)
zLLDPE	0.093 ± 0.001	-	0.057 ± 0.002	-
zLLDPE/02CNT	0.110 ± 0.001	18.3	0.059 ± 0.001	3.5
zLLDPE/04CNT	0.093 ± 0.001	-	0.054 ± 0.001	-5.3
zLLDPE/06CNT	0.127 ± 0.001	36.6	0.064 ± 0.001	12.3
zLLDPE/08CNT	0.065 ± 0.001	-30.1	0.055 ± 0.001	-3.5
zLLDPE/10CNT	0.060 ± 0.001	-35.5	0.045 ± 0.001	-21.1
zLLDPE/15CNT	0.080 ± 0.001	-14.0	0.036 ± 0.002	-36.8
zLLDPE/20CNT	0.068 ± 0.001	-26.9	0.020 ± 0.001	-64.9

**Πίνακας 4.12**

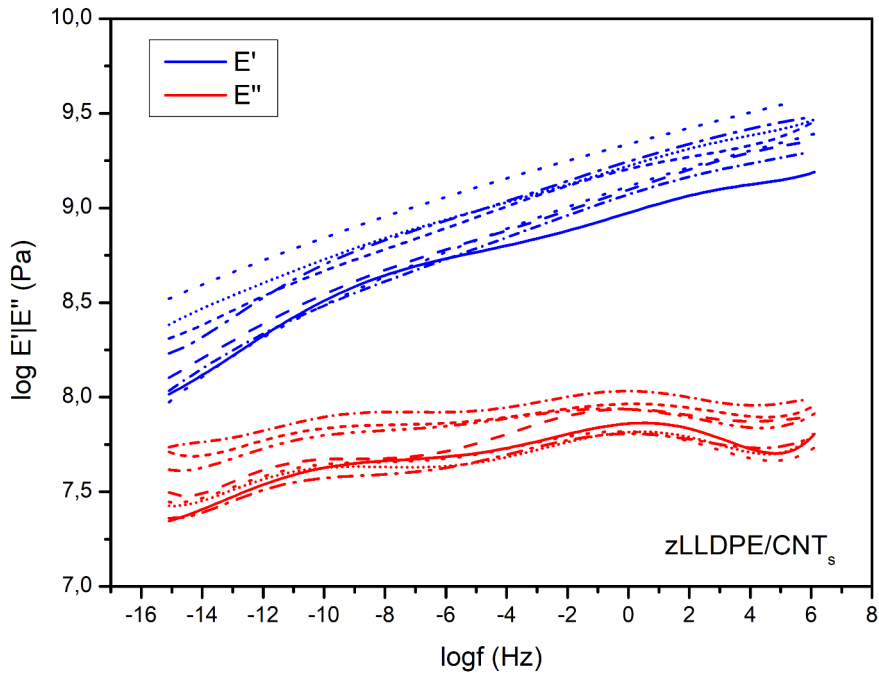
Μεταβολές κλίσης του E' και E'' για το σύστημα zLLDPE/CNT

Σχετικά με το μέτρο απωλειών E'', παρατηρείται μια μείωση με την αύξηση της περιεκτικότητας των CNT<sub>s</sub> σε χαμηλές περιεκτικότητες, ενώ σε υψηλότερες περιεκτικότητες (των 10,15,20 wt%) αυξάνεται. Στο Γράφημα 34 είναι εμφανής η κύρια μετάβαση για logf ≈ 0 για την πολυμερική μήτρα, ενώ μετατοπίζεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των CNT<sub>s</sub> σε υψηλότερες συχνότητες. Αυτή η αύξηση είναι ένδειξη αλληλεπιδράσεων μήτρας-CNT<sub>s</sub>. Οι υψηλότερες συχνότητες σχετίζονται με χαμηλούς χρόνους χαλάρωσης για τα νανοσύνθετα υλικά σε σχέση με την πολυμερική μήτρα, αποκαλύπτοντας έτσι κάποιου είδους φυσικής αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερικής μήτρας και CNT<sub>s</sub>. Επιπλέον, παρατηρείται ένας δευτερεύων μηχανισμός για logf ≈ -10 για όλα τα νανοσύνθετα υλικά και αποδίδεται στις δονήσεις μέσα στους κρυστάλλους, που επηρεάζονται από την ποσότητα συμμονομερούς (βουτένιο) [160].



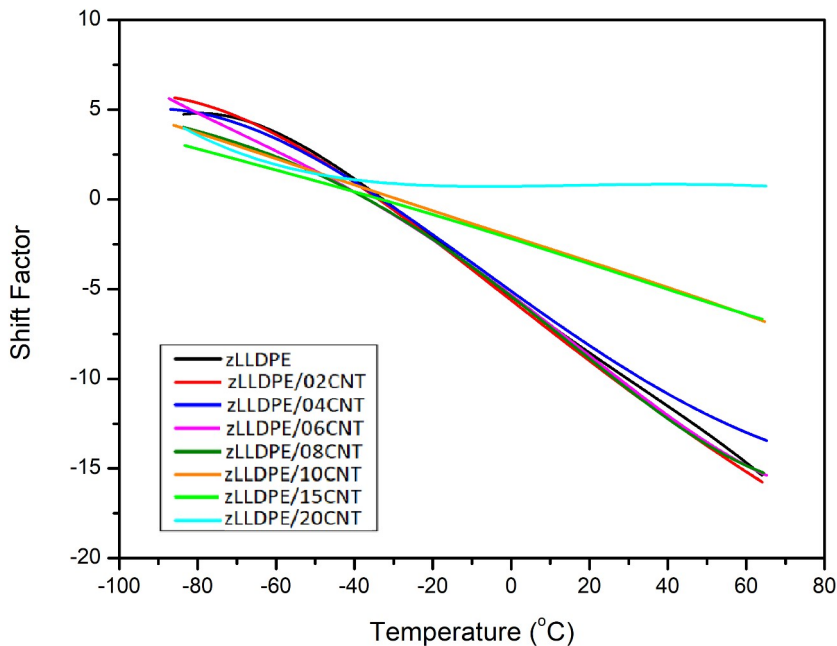
**Γράφημα 33**

Μητρική καμπύλη μέτρου απωλειών για το σύστημα zLLDPE/CNT



**Γράφημα 34**  
*Σχετικές θέσεις δυναμικών μέτρων E' και E'' για zLLDPE/CNT*

Συγκρίνοντας τα δυναμικά μέτρα (Γράφημα 34), παρατηρούμε ότι το μέτρο απωλειών είναι πάντα μικρότερο του μέτρου αποθήκευσης και δεν τέμνονται, υποδεικνύοντας ότι τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν συμπεριφορά ελαστικού στερεού [113]. Στο Γράφημα 35 απεικονίζονται οι συντελεστές μετατόπισης συναρτήσεως της θερμοκρασίας για όλα τα νανοσύνθετα υλικά. Παρατηρείται ότι μέχρι την περιεκτικότητα 8 wt% οι συντελεστές μετατόπισης σχεδόν ταυτίζονται σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος της γραφικής παράστασης. Σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες όμως μειώνεται η κλίση των συντελεστών μετατόπισης.



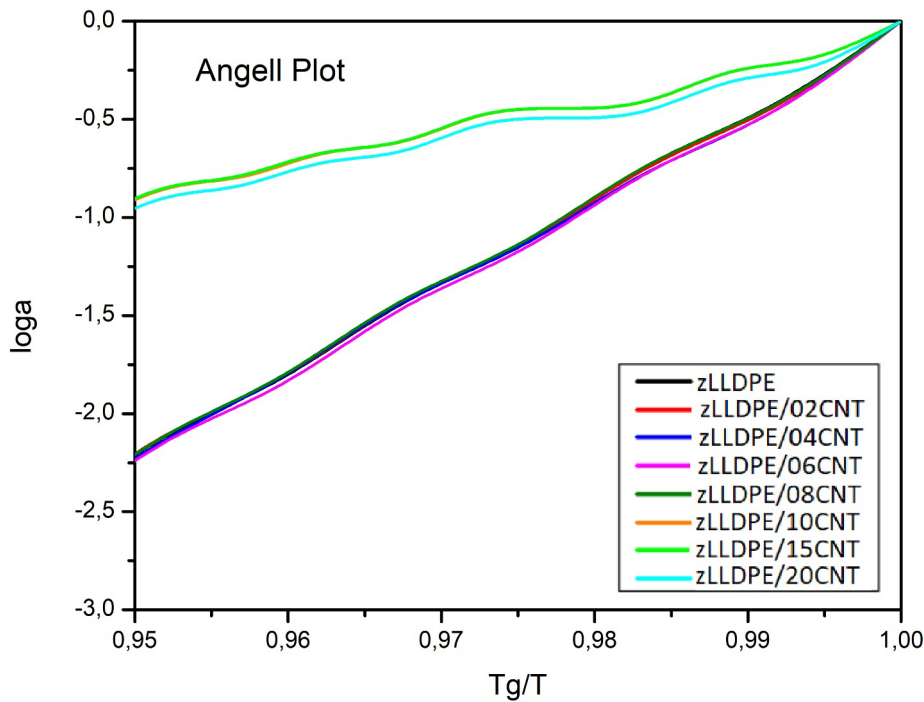
**Γράφημα 35** - Συντελεστές Μετατόπισης για το σύστημα zLLDPE/CNT



### 4.6.2.2 Δυναμική Ευθραυστότητα (Fragility)

Με χρήση των συντελεστών μετατόπισης για τα νανοσύνθετα zLLDPE/CNT είναι εφικτός ο προσδιορισμός της δυναμικής ευθραυστότητας (fragility – m) με χρήση των 3 τρόπων που περιγράφηκαν στην παράγραφο §2.6.4.1. Στο Γράφημα 36 παρουσιάζεται το διάγραμμα Angell, δηλαδή ένα γράφημα με κατακόρυφο άξονα τον συντελεστή μετατόπισης και οριζόντιο άξονα τον λόγο  $T_g/T$  για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της  $T_g$ . Με αυτή την απεικόνιση είναι εύκολος ο υπολογισμός της κλίσης όταν ο λόγος  $T_g/T$  προσεγγίζει τη μονάδα, δηλαδή η θερμοκρασία  $T \rightarrow T_g$  [107].

Τα νανοσύνθετα υλικά σε περιεκτικότητες 0-8wt% παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά και έχουν παρόμοια τιμή στην δυναμική ευθραυστότητα. Σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες όμως παρατηρείται μια μείωση της κλίσης και η τιμή της δυναμικής ευθραυστότητας μειώνεται δραστικά. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην υψηλή περιεκτικότητα νανοσωλήνων άνθρακα στην μικροδομή των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών. Με χρήση του μοντέλου WLF και Arrhenius για θερμοκρασίες πάνω και κάτω της  $T_g$  έγινε καλή προσαρμογή και υπολογίστηκε η δυναμική ευθραυστότητα. Οι παράμετροι  $C_1$  και  $C_2$  επειδή δεν είναι μοναδικές, θεωρήθηκε ότι η  $C_1$  βρίσκεται μεταξύ των τιμών 10-50, ενώ η  $C_2$  μεταξύ των τιμών 100-400 K. Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται οι τιμές του m και οι παράμετροι για θερμοκρασίες κάτω και άνω της  $T_g$ .



**Γράφημα 36**  
Διάγραμμα Angell για το σύστημα zLLDPE/CNT

Παρατηρείται ότι οι διάφοροι τρόποι υπολογισμού της m, οδηγούν σε πολύ κοντινές τιμές. Τα νανοσύνθετα υλικά σε περιεκτικότητες 0-8 wt% έχουν παρόμοια τιμή στην δυναμική ευθραυστότητα. Σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες όμως παρατηρείται μείωση της δυναμικής ευθραυστότητας, καθώς και της ενέργειας ενεργοποίησης. Οι τιμές του m για την περιοχή κάτω της  $T_g$  είναι μικρότερες από αυτές της περιοχής πάνω από την  $T_g$ .

$T > T_g$						
Υλικό	C1	C2(K)	$m_{wlf}$	Ea(kJ/mol)	$m_{arrhenius}$	$m_{Angell}$
zLLDPE	50.0	239.8	50.3	232.9	50.4	55.1
zLLDPE/02CNT	50.0	229.6	52.4	239.6	52.0	57.7
zLLDPE/04CNT	50.0	259.8	46.6	219.5	47.3	60.0
zLLDPE/06CNT	50.0	231.3	52.2	239.9	51.9	60.8
zLLDPE/08CNT	50.0	230.9	52.2	239.3	51.9	56.6
zLLDPE/10CNT	33.0	400.0	20.0	101.3	21.9	38.6
zLLDPE/15CNT	32.5	400.0	19.6	99.0	21.5	38.4
zLLDPE/20CNT	32.4	400.0	19.6	99.0	21.5	38.3

**Πίνακας 4.13**

Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για το σύστημα zLLDPE/CNT ( $T > T_g$ )

$T < T_g$					
Υλικό	C1	C2(K)	$m_{wlf}$	Ea(kJ/mol)	$m_{arrhenius}$
zLLDPE	47.0	400.0	28.4	123.3	26.7
zLLDPE/02CNT	44.8	400.0	26.9	114.7	24.9
zLLDPE/04CNT	36.9	400.0	22.3	95.1	20.5
zLLDPE/06CNT	15.9	207.1	18.5	89.0	19.3
zLLDPE/08CNT	29.0	400.0	17.5	74.6	16.1
zLLDPE/10CNT	29.9	400.0	18.1	77.0	16.6
zLLDPE/15CNT	23.4	400.0	14.0	59.2	12.9
zLLDPE/20CNT	30.2	400.0	18.3	77.7	16.8

**Πίνακας 4.14**

Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για το σύστημα zLLDPE/CNT ( $T < T_g$ )

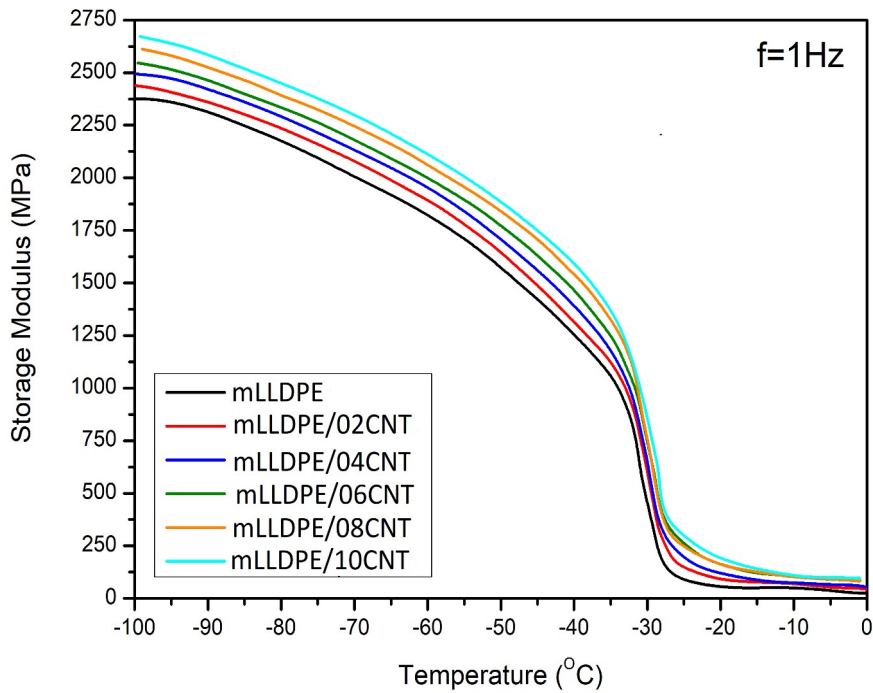
Συμπερασματικά, η δυναμική ευθραυστότητα ( $m$ ) παρουσιάζει μια μείωση για υψηλές περιεκτικότητες CNT<sub>s</sub>, καθιστώντας αυτά τα νανοσύνθετα υλικά πιο «δυναμικά ισχυρά» (strong) σε σχέση με τα νανοσύνθετα υλικά σε μικρότερες περιεκτικότητες. Επομένως, η ταχύτητα με την οποία μεταβάλλονται οι δυναμικές ιδιότητες καθώς προσεγγίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι μικρότερη και αυτό αποδίδεται στην υψηλή περιεκτικότητα των CNT<sub>s</sub>.

### 4.6.3 mLLDPE/CNT

Τα πειράματα DMA έγιναν ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με το σύστημα zLLDPE/CNT. Τα δοκίμια θερμάνθηκαν από -100°C στους 70°C με ρυθμό θέρμανσης 3°C/min και οι συχνότητες που μελετήθηκαν ήταν 1,5,10 και 20 Hz. Το μέτρο αποθήκευσης, το μέτρο απωλειών και η εφαπτομένη απωλειών για την ενδεικτική συχνότητα των 1Hz παρουσιάζονται στα Γραφήματα 37, 38 και 39 αντίστοιχα.

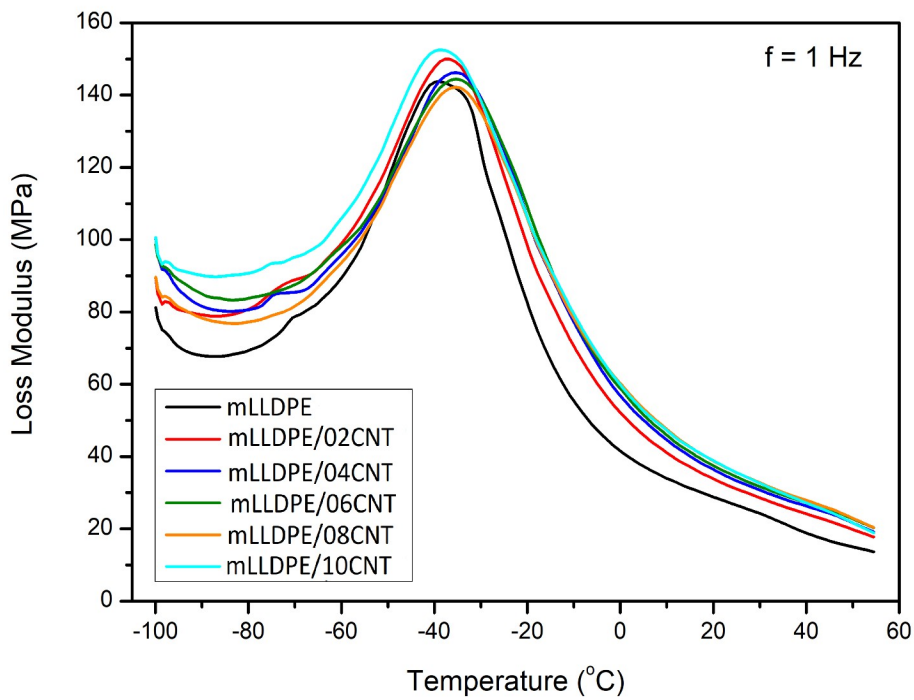
Παρατηρείται ότι η παρουσία των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα οδηγεί στην μηχανική ενίσχυση των υλικών η οποία είναι μεγαλύτερη στην υαλώδη περιοχή. Επομένως, η αύξηση της περιε-

κτικότητας των CNTs, οδηγεί σε βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών. Η απότομη μείωση που παρατηρείται μετά την υαλώδη περιοχή έχει ίδια κλίση.



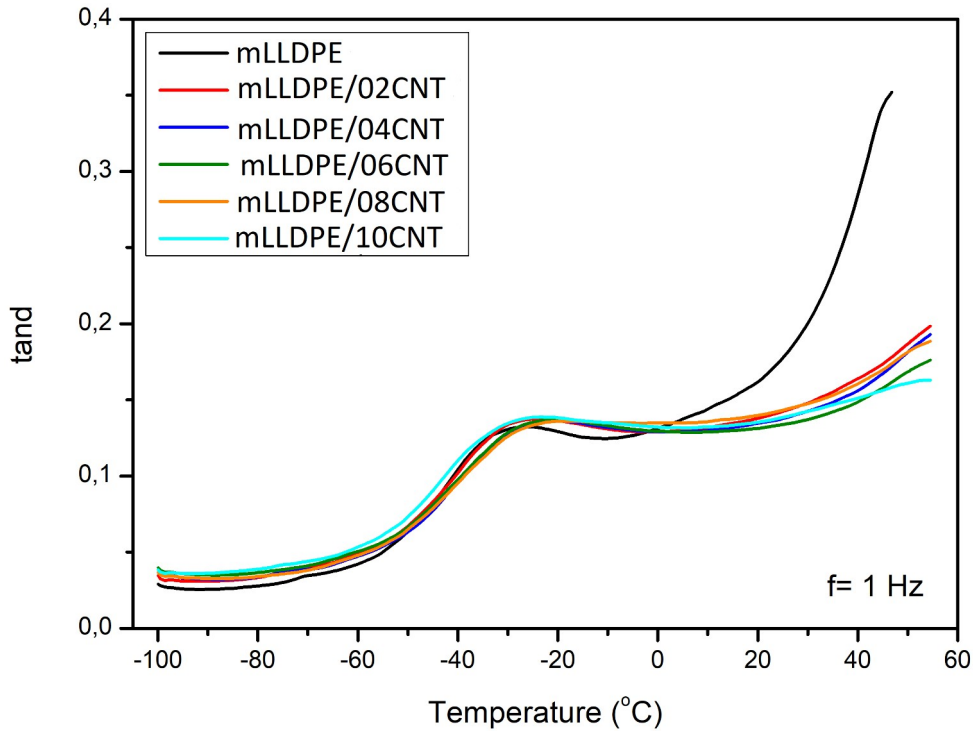
**Γράφημα 37**

Μέτρο αποθήκευσης συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 1Hz για το σύστημα mLLDPE/CNT



**Γράφημα 38**

Μέτρο απωλειών συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 1Hz για το σύστημα mLLDPE/CNT



**Γράφημα 39**

Εφαπτομένη απωλειών συναρτήσεως θερμοκρασίας σε 1Hz για το σύστημα mLLDPE/CNT<sub>s</sub>

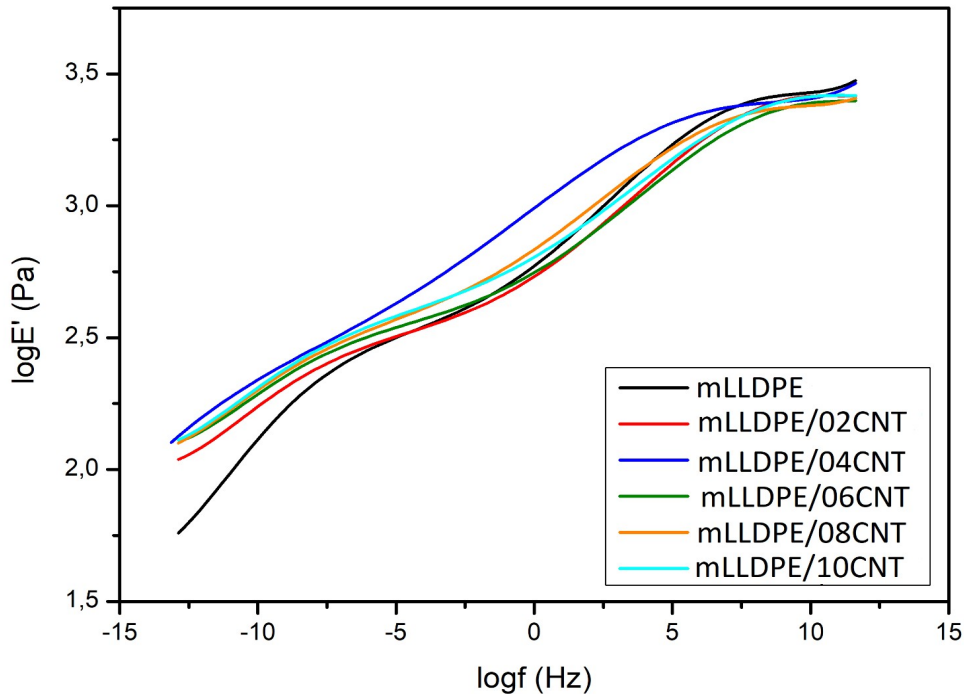
Από το γράφημα του μέτρου απωλειών είναι εμφανής η κύρια μετάβαση και υπολογίζεται η  $T_g$  κοντά στους  $-37^\circ\text{C}$  για την πολυμερική μήτρα. Σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες υπάρχει μετατόπιση προς τα δεξιά κατά  $3^\circ\text{C}$  σε σχέση με την πολυμερική μήτρα. Αν προσδιορισθεί με χρήση του γραφήματος εφαπτομένης απωλειών (Γράφημα 39), η  $T_g$  αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας. Η αύξηση αυτή είναι ένδειξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων της πολυμερικής μήτρας με τους CNT<sub>s</sub>.

#### 4.6.3.1 Μητρικές Καμπύλες

Με χρήση της Αρχής Ισοδυναμίας Χρόνου-Θερμοκρασίας (TTS) δημιουργήθηκαν οι μητρικές καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης και απωλειών για όλα τα νανοσύνθετα υλικά σε μια θερμοκρασία αναφοράς  $T=-33^\circ\text{C}$  κοντά στην περιοχή υαλώδους μετάπτωσης των υλικών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Γραφήματα 40 και 41 αντίστοιχα.

Σχετικά με το μέτρο αποθήκευσης  $E'$ , παρατηρείται η μηχανική ενίσχυση των νανοσύνθετων υλικών με την παρουσία των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα. Σε υψηλές συχνότητες το μέτρο αποθήκευσης των νανοσύνθετων υλικών δεν παρουσιάζει ουσιαστικές διαφορές. Ιδιαίτερα ενισχυμένο παρατηρείται το mLLDPE/04CNT και η μηχανική ενίσχυση αυτή αποδίδεται σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις της πολυμερικής μήτρας και των CNT<sub>s</sub>. Σε χαμηλές συχνότητες το μέτρο αποθήκευσης των νανοσύνθετων υλικών είναι υψηλότερο αυτό της πολυμερικής μήτρας με μικρές διαφορές για τις διαφορετικές περιεκτικότητες. Η μηχανική ενίσχυση των νανοσύνθετων υλικών αποδίδεται

στην δομική ακαμψία που προσδίδουν στο σύστημα οι CNTs. Σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες παρατηρείται μείωση της κλίσης στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, κάτι που συνιστά ένδειξη για σχηματισμό δικτύου πολυμερικής μήτρας-CNTs. Πιο αναλυτικά αποτελέσματα για την μείωση κλίσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.15, όπου παρατηρείται μείωση της κλίσης για τα νανοσύνθετα υλικά.



**Γράφημα 40**

Μητρική καμπύλη μέτρου αποθήκευσης για το σύστημα mLLDPE/CNT

Υλικό	E' Κλίση	Αύξηση (%)	E'' Κλίση	Αύξηση (%)
mLLDPE	0.112 ± 0.002	-	0.053 ± 0.004	-
mLLDPE/02CNT	0.054 ± 0.001	-51.8	0.038 ± 0.003	-28.3
mLLDPE/04CNT	0.089 ± 0.001	-20.5	0.043 ± 0.003	-18.9
mLLDPE/06CNT	0.051 ± 0.001	-54.5	0.037 ± 0.002	-30.2
mLLDPE/08CNT	0.057 ± 0.001	-49.1	0.018 ± 0.001	-66.0
mLLDPE/10CNT	0.054 ± 0.002	-51.8	0.017 ± 0.002	-67.9

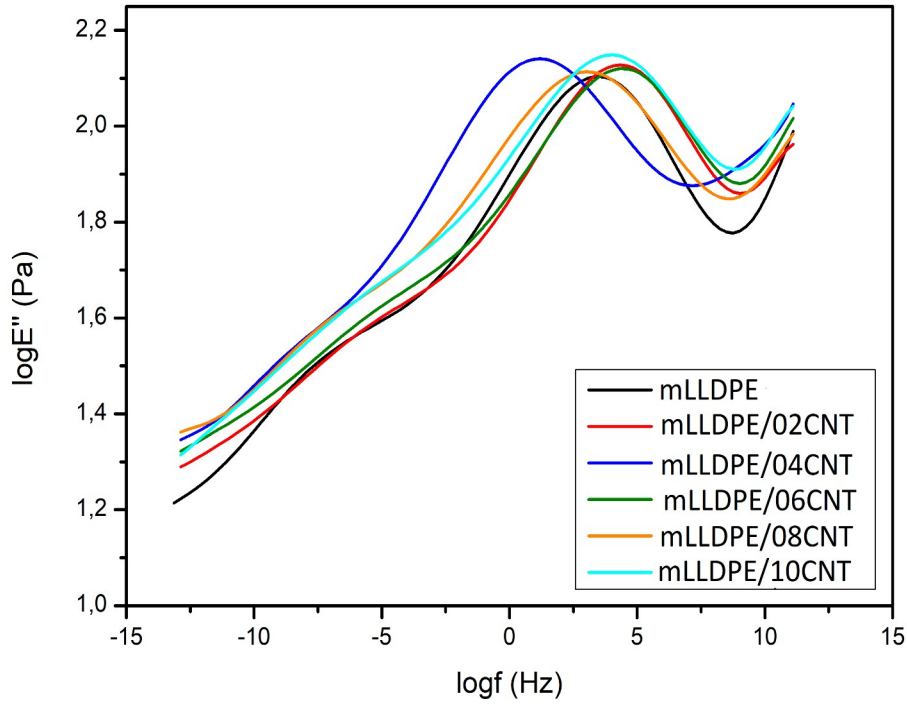
**Πίνακας 4.15**

Μεταβολές κλίσης του E' και E'' για το σύστημα mLLDPE/CNT

Εκτός από την μείωση κλίσης των δυναμικών μέτρων, η απόσταση του μέτρου αποθήκευσης για τις υψηλές-χαμηλές συχνότητες μειώνεται για τα νανοσύνθετα υλικά, παρουσιάζοντας συμπεριφορά ελαστικού στερεού υλικού.

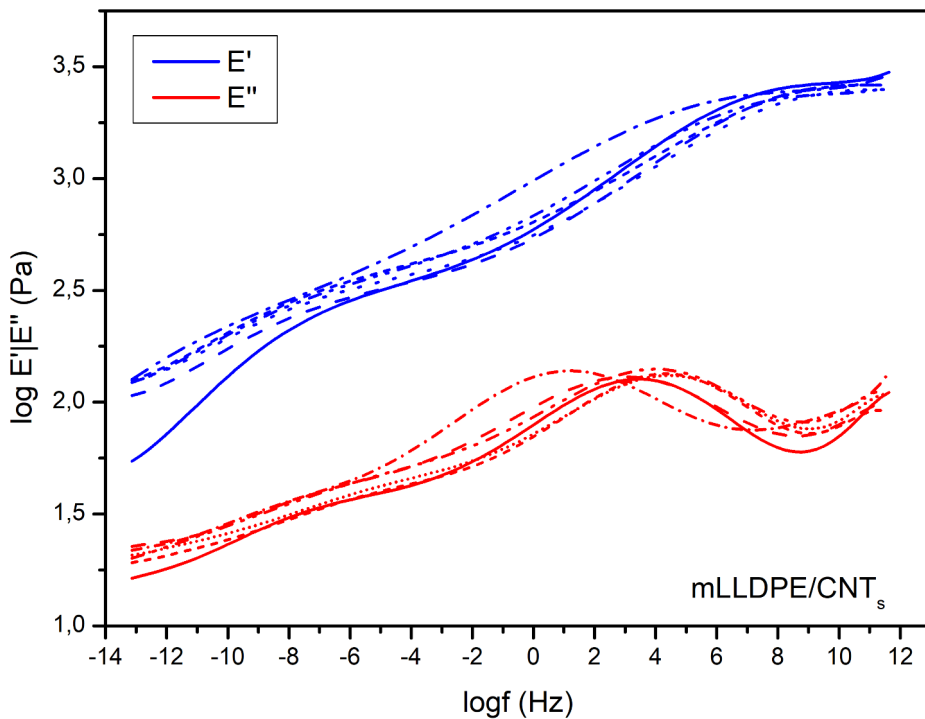
Στο Γράφημα 41 είναι εμφανής η κύρια μετάβαση για  $\log f \approx 4$  για την πολυμερική μήτρα και τα νανοσύνθετα υλικά, με εξαίρεση το mLLDPE/04CNT που η κύρια μετάβαση μετατοπίζεται κοντά στο  $\log f \approx 0$ . Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να αποδοθεί στις κινήσεις μονάδων πολυμερικών αλυσίδων στην περιοχή διεπιφάνειας και παραμένει αμετάβλητος με την αύξηση της περιεκτικότητας

των CNT<sub>s</sub>. Επιπλέον, παρατηρείται ένας δευτερεύων μηχανισμός για  $\log f \approx -8$  για όλα τα νανοσύνθετα υλικά και αποδίδεται στις δονήσεις μέσα στους κρυστάλλους, που επηρεάζονται από την ποσότητα συμμονομερούς (οκτένιο) [160].



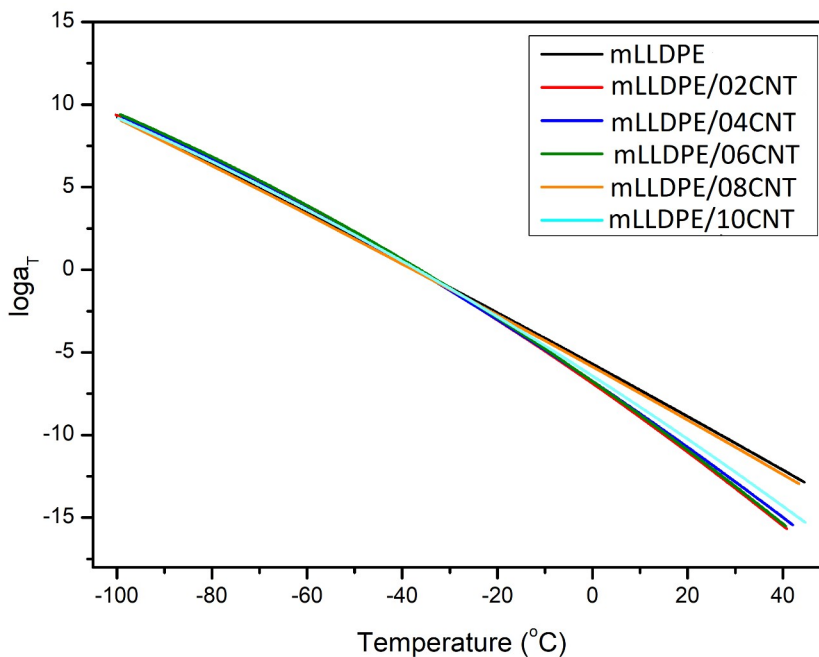
**Γράφημα 41**

Μητρική καμπύλη μέτρου απωλειών για το σύστημα mLLDPE/CNT



**Γράφημα 42**

Σχετικές θέσεις δυναμικών μέτρων E' και E'' για mLLDPE/CNT

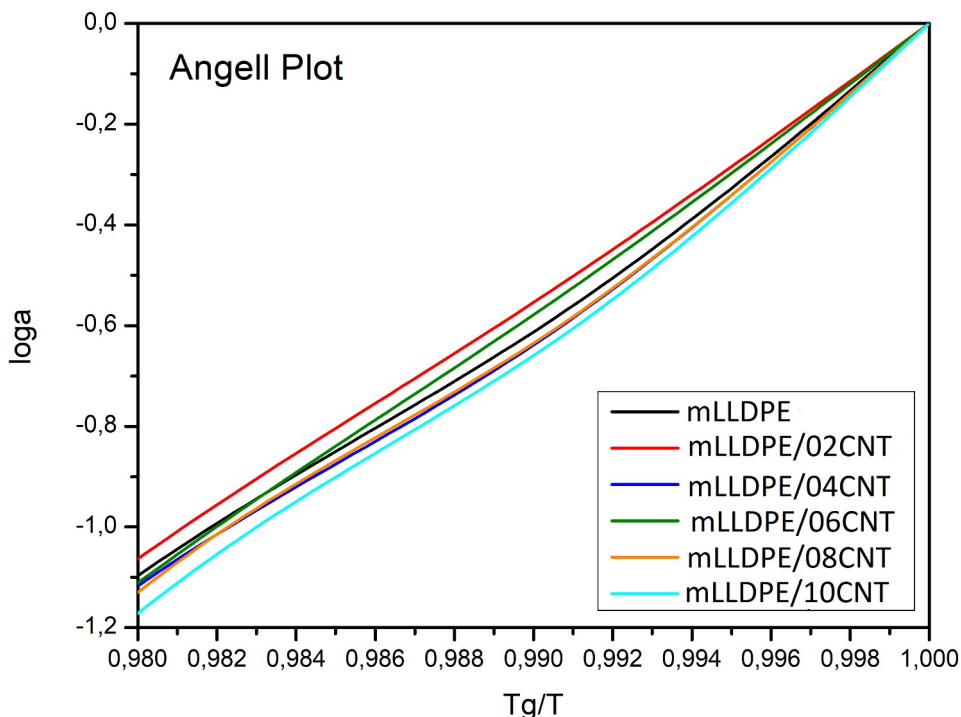


**Γράφημα 43**  
 Συντελεστές Μετατόπισης για το σύστημα mLLDPE/CNT

Οι τιμές του μέτρου απωλειών για τα νανοσύνθετα υλικά είναι υψηλότερες από αυτές της πολυμερικής μήτρας και αυτό είναι ένδειξη ότι περισσότερες πολυμερικές αλυσίδες συμμετέχουν στη μοριακή κίνηση σχετική με αυτόν τον μηχανισμό. Παρατηρώντας τις σχετικές θέσεις των δυναμικών μέτρων  $E'$  και  $E''$  (Γράφημα 42) παρατηρούμε ότι το μέτρο αποθήκευσης είναι πάντα μεγαλύτερο του  $E''$  και δεν τέμνονται, αναδεικνύοντας την συμπεριφορά των νανοσύνθετων υλικών ως ελαστικά στερεά και την ύπαρξη δικτύου μήτρας νανοεγκλεισμάτων [113]. Στο Γράφημα 43 απεικονίζονται οι συντελεστές μετατόπισης συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα νανοσύνθετα υλικά. Παρατηρείται ότι οι συντελεστές μετατόπισης σχεδόν ταυτίζονται σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος της γραφικής παράστασης.

#### 4.6.3.2 Δυναμική Ευθραυστότητα (Fragility)

Με χρήση των συντελεστών μετατόπισης για τα νανοσύνθετα mLLDPE/CNT είναι εφικτός ο προσδιορισμός της δυναμικής ευθραυστότητας (fragility –  $m$ ) με χρήση των 3 τρόπων που περιγράφηκαν στην παράγραφο §2.6.4.1. Στο Γράφημα 44 παρουσιάζεται το διάγραμμα Angell. Από το γράφημα αυτό μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά και έχουν παρόμοια τιμή στην δυναμική ευθραυστότητα. Δεν παρατηρείται κάποια ξεκάθαρη τάση της  $m$  με την αύξηση της περιεκτικότητας. Η μεγαλύτερη τιμή του  $m$  λαμβάνεται για το υλικό mLLDPE/10CNT. Με χρήση του μοντέλου WLF και Arrhenius για θερμοκρασίες πάνω και κάτω της  $T_g$  έγινε καλή προσαρμογή και υπολογίστηκε η δυναμική ευθραυστότητα.



**Γράφημα 44**  
Διάγραμμα Angell για το σύστημα mLLDPE/CNT

**T > T<sub>g</sub>**

Υλικό	C1	C2(K)	m <sub>wlf</sub>	Ea(kJ/mol)	m <sub>arrhenius</sub>	m <sub>Angell</sub>
mLLDPE	50.0	245.8	48.6	223.8	48.9	66.7
mLLDPE/02CNT	50.0	184.9	64.8	282.4	61.6	57.3
mLLDPE/04CNT	50.0	190.6	62.9	276.0	60.2	69.5
mLLDPE/06CNT	50.0	184.4	65.2	284.8	61.9	59.9
mLLDPE/08CNT	50.0	283.6	50.1	229.3	50.1	69.5
mLLDPE/10CNT	50.0	193.9	62.1	273.7	59.4	73.0

**Πίνακας 4.16**  
Δυναμική ευθραυστότητα m για το σύστημα mLLDPE/CNT (T > T<sub>g</sub>)

**T < T<sub>g</sub>**

Υλικό	C1	C2(K)	m <sub>wlf</sub>	Ea(kJ/mol)	m <sub>arrhenius</sub>
mLLDPE	48.2	400.0	28.8	117.9	25.8
mLLDPE/02CNT	49.2	400.0	29.5	121.0	26.4
mLLDPE/04CNT	48.5	400.0	29.0	118.7	25.9
mLLDPE/06CNT	49.2	400.0	29.6	121.8	26.5
mLLDPE/08CNT	47.1	400.0	28.2	115.1	25.2
mLLDPE/10CNT	46.8	400.0	28.2	116.1	25.2

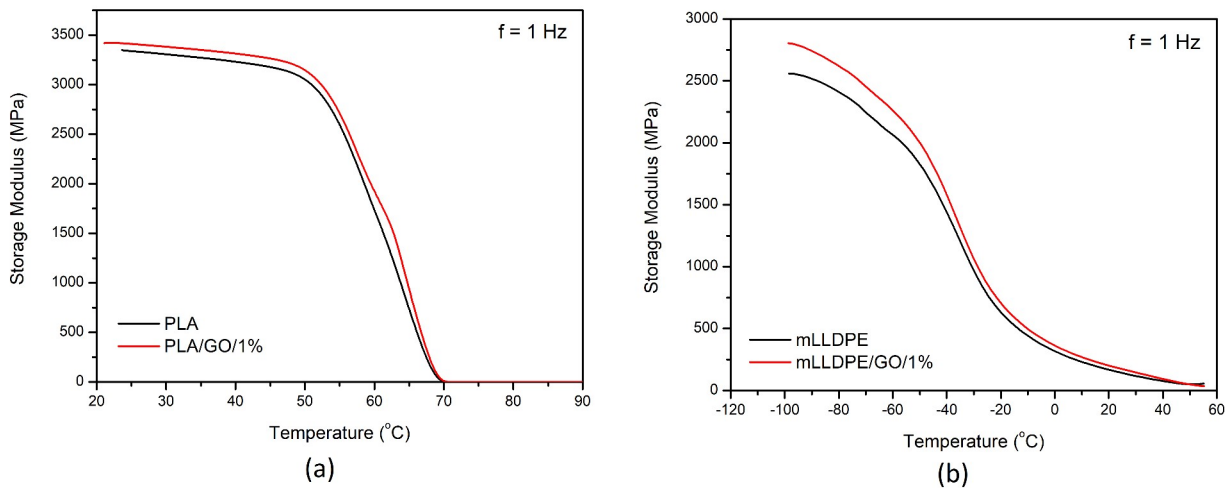
**Πίνακας 4.17**  
Δυναμική ευθραυστότητα m για το σύστημα mLLDPE/CNT (T < T<sub>g</sub>)

Παρατηρείται ότι οι διάφοροι τρόποι υπολογισμού της m, οδηγούν σε πολύ κοντινές τιμές. Επίσης, οι τιμές της m για την περιοχή κάτω της T<sub>g</sub> είναι μικρότερες από αυτές της περιοχής πάνω από την T<sub>g</sub>. Από αυτά τα αποτελέσματα δεν προκύπτει ξεκάθαρη τάση της δυναμική ευθραυστότητα των νανοςύνθετων υλικών συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους.



### 4.6.4 mLLDPE/GO και PLA/GO

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τα πειράματα DMA ήταν ίδια με τη σειρά mLLDPE/CNT. Η μόνη διαφορά αφορά τα δοκίμια PLA, τα οποία θερμάνθηκαν από θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 140°C με ρυθμό θέρμανσης 3°C/min. Με χρήση των πειραμάτων αυτών εξήχθησαν τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών. Το μέτρο αποθήκευσης, το μέτρο απωλειών και η εφαπτομένη απωλειών για την ενδεικτική συχνότητα των 1Hz παρουσιάζονται στα Γραφήματα 45, 46 και 47 αντίστοιχα.

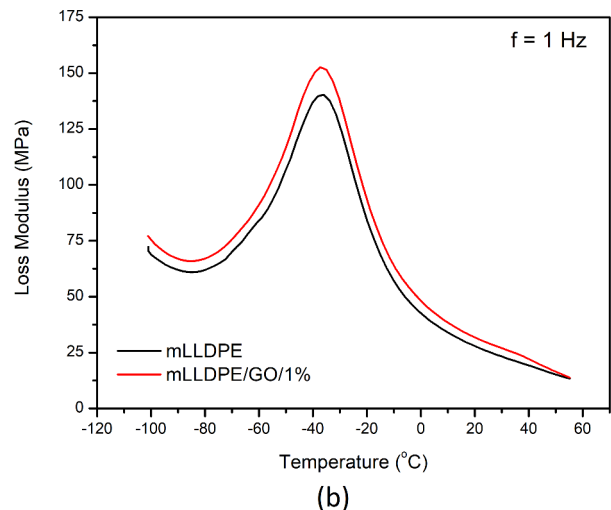
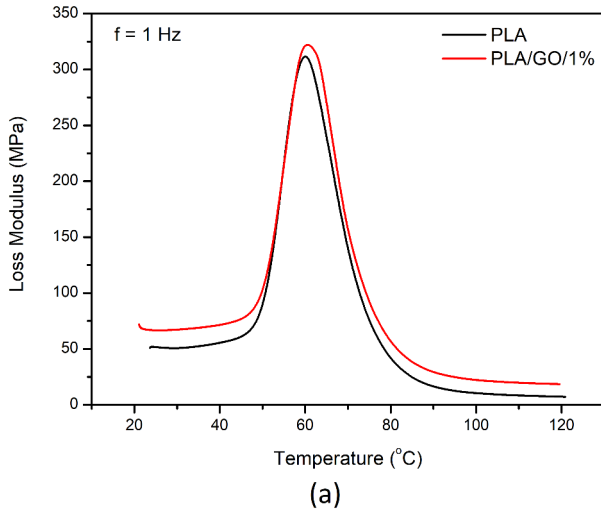


**Γράφημα 45**

Μέτρο αποθήκευσης συναρτήσει θερμοκρασίας σε 1Hz για τα συστήματα a) PLA/GO , b) mLLDPE/GO

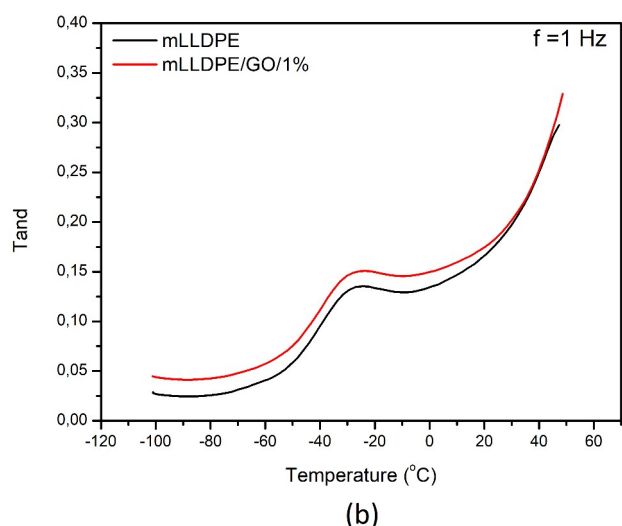
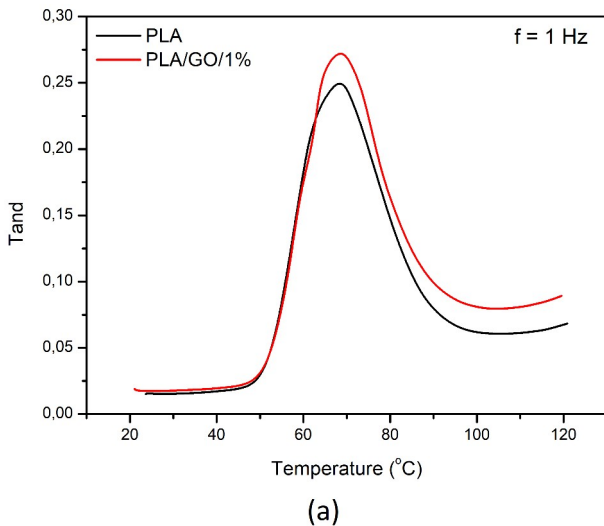
Παρατηρείται ότι η παρουσία των GO<sub>s</sub> στις πολυμερικές μήτρες οδηγεί στην μηχανική ενίσχυση των υλικών η οποία είναι μεγαλύτερη στην υαλώδη περιοχή. Η απότομη μείωση που παρατηρείται μετά την υαλώδη περιοχή έχει ίδια κλίση. Συγκρίνοντας τις δύο πολυμερικές μήτρες παρατηρείται ότι η μηχανική ενίσχυση είναι ισχυρότερη για τη μήτρα mLLDPE. Επίσης, η μείωση του μέτρου αποθήκευσης με αύξηση της θερμοκρασίας είναι περισσότερο απότομη για την πολυμερική μήτρα PLA.

Από το γράφημα του μέτρου απωλειών (Γράφημα 46) είναι εμφανής η κύρια μετάβαση και υπολογίζεται κοντά στους -36°C για την πολυμερική μήτρα mLLDPE, ενώ για το PLA στους 60°C. Αν προσδιορισθεί η κύρια μετάβαση με χρήση του γραφήματος εφαπτομένης απωλειών (Γράφημα 49) συναρτήσει της θερμοκρασίας, οι τιμές της ισούνται με -29°C και 68°C αντίστοιχα. Η κύρια μετάβαση δεν παρουσιάζει κάποια μεταβολή με την παρουσία των GO. Η μετάβαση που παρατηρείται στα γραφήματα του μέτρου απωλειών αποτελεί την αρχή της διαδικασίας μετάπτωσης, ενώ η μετάβαση από την εφαπτομένη απωλειών σηματοδοτεί την ολοκλήρωση της διαδικασίας μετάπτωσης. Γι' αυτό τον λόγο, η θερμοκρασία T<sub>g</sub> είναι αυξημένη σε σχέση με την θερμοκρασία που υπολογίζεται από το μέτρο απωλειών.



**Γράφημα 46**

Μέτρο απωλειών συναρτήσει θερμοκρασίας σε 1Hz για τα συστήματα a) PLA/GO , b) mLLDPE/GO

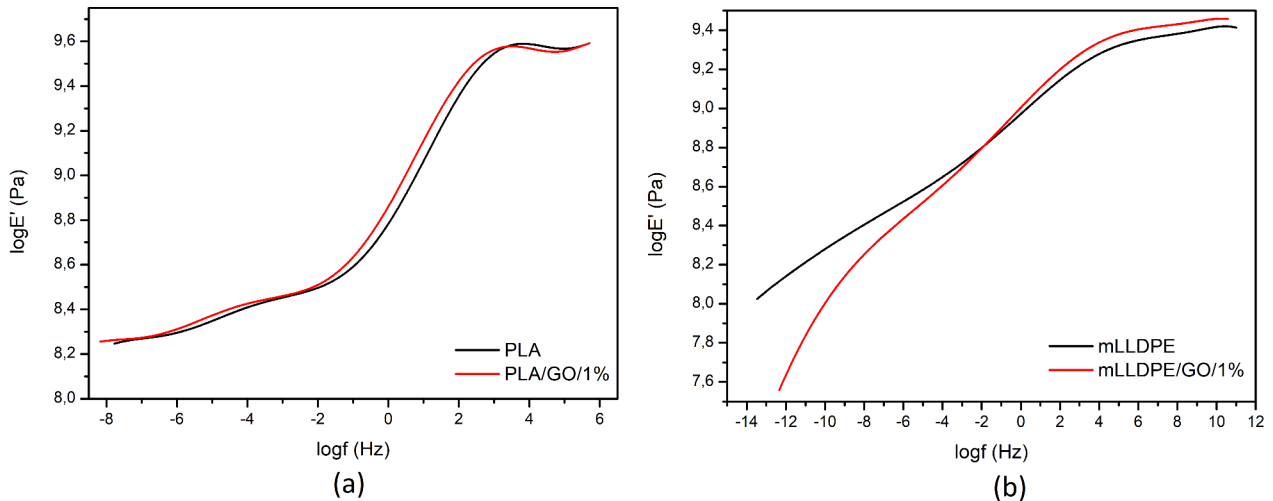


**Γράφημα 47**

Εφαπτομένη απωλειών συναρτήσει θερμοκρασίας σε 1Hz για τα συστήματα a) PLA/GO , b) mLLDPE/GO

#### 4.6.4.1 Μητρικές Καμπύλες

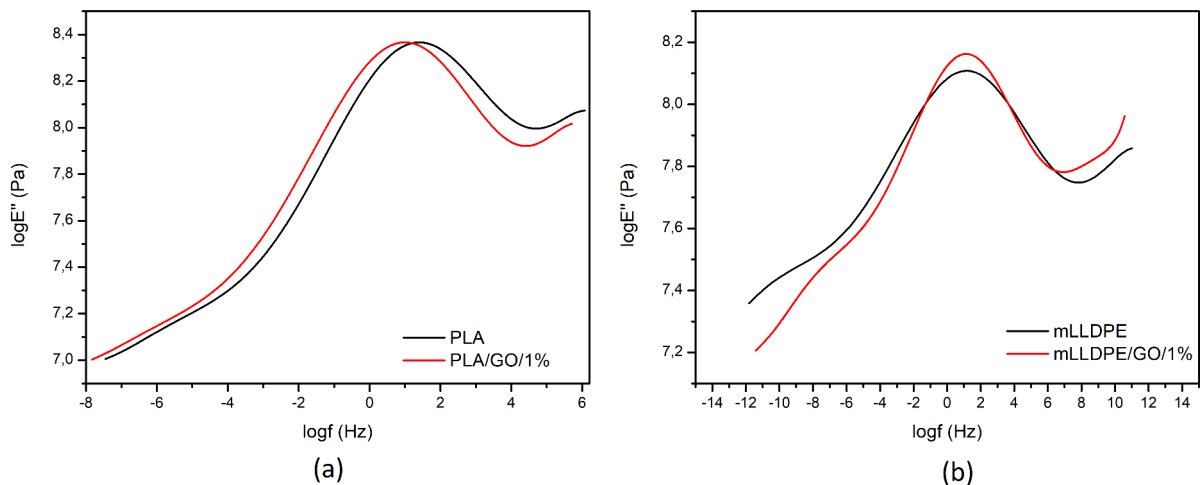
Με χρήση της Αρχής Ισοδυναμίας Χρόνου-Θερμοκρασίας (TTS) δημιουργήθηκαν οι μητρικές καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης και απωλειών για όλα τα νανοςύνθετα υλικά σε μια θερμοκρασία αναφοράς  $T = -30^{\circ}\text{C}$  και  $T = 60^{\circ}\text{C}$  κοντά στην περιοχή υαλώδους μετάπτωσης των υλικών για τα mLLDPE και PLA αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Γραφήματα 48 και 49 αντίστοιχα.



**Γράφημα 48**

Μητρική καμπύλη μέτρου αποθήκευσης για τα συστήματα a) PLA/GO , b) mLLDPE/GO

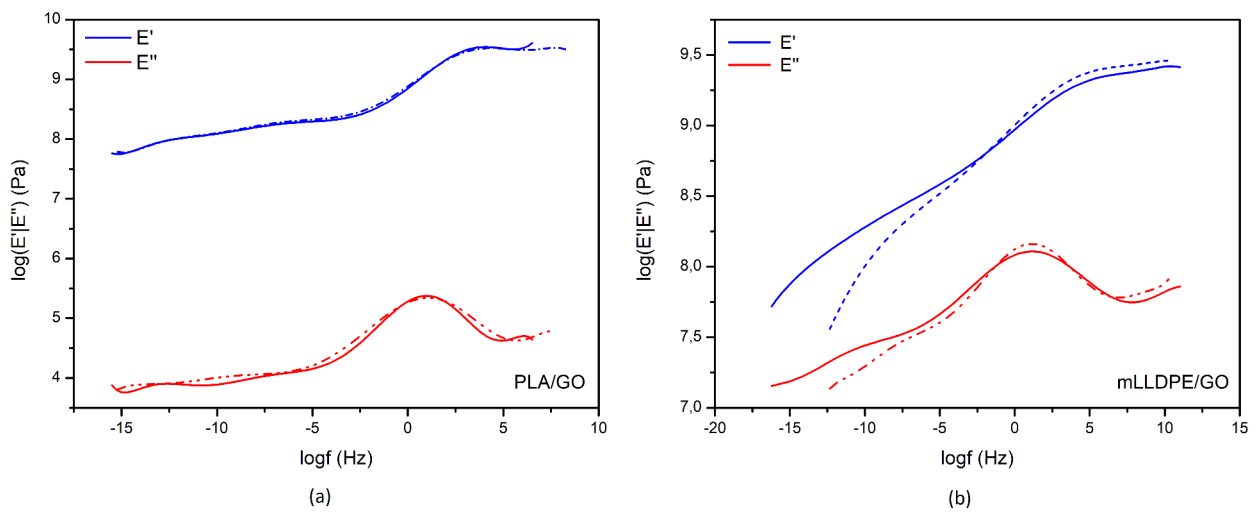
Στο Γράφημα 48, παρατηρείται το μέτρο αποθήκευσης για το PLA/GO/1% να είναι λίγο υψηλότερο από αυτό της πολυμερικής μήτρας PLA. Επίσης, τα υλικά παρουσιάζουν πλατό στις χαμηλές συχνότητες, με το νανοσύνθετο υλικό να έχει μικρότερη κλίση σε σχέση με την πολυμερική μήτρα. Το μέτρο αποθήκευσης του mLLDPE/GO/1% είναι υψηλότερο στις υψηλές συχνότητες, ενώ στις χαμηλές συχνότητες λαμβάνει μικρότερες τιμές από αυτές της μήτρας mLLDPE. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με την σύνθετη μορφολογία του υλικού και την ύπαρξη περιοχών με διαφορετικό τύπο συνδέσεων πολυμερικών μακρομορίων-GO. Πιο συγκεκριμένα, τα πολυμερικά μακρομόρια μπορεί να προσκολληθούν στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων GO ή να συμμετάσχουν στον σχηματισμό εμπλοκών με την παρουσία GO. Εξαιτίας αυτού του φαινομένου, οι μοριακές αλυσίδες και τα νανοεγκλείσματα μπορεί να υποβληθούν στην ίδια τάση ή στην ίδια παραμόρφωση, κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου τάσης.



**Γράφημα 49**

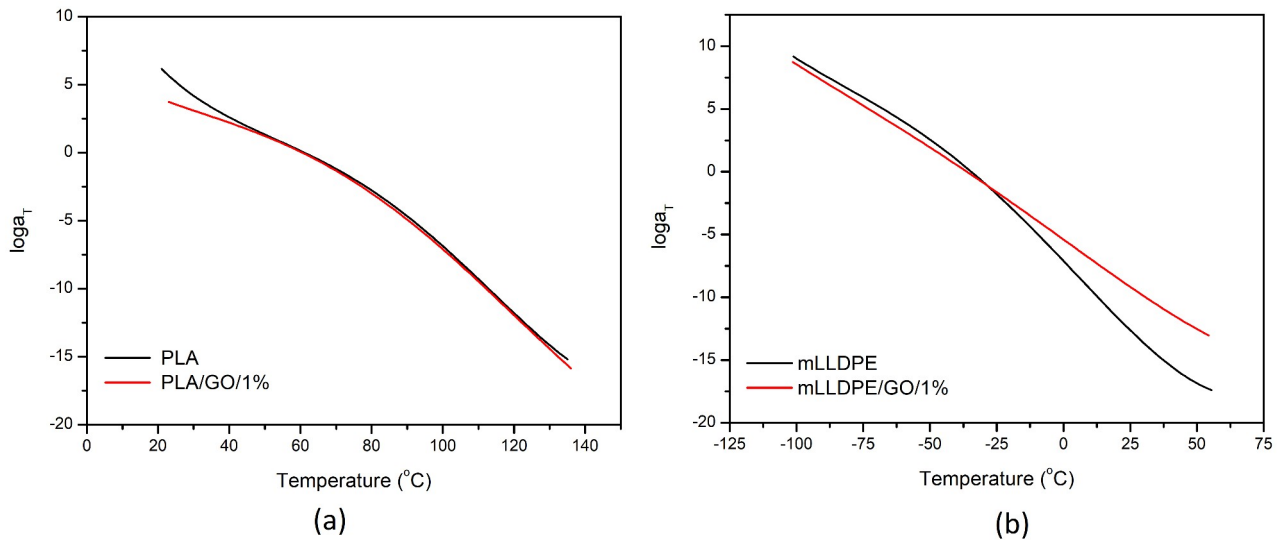
Μητρική καμπύλη μέτρου απωλειών για τα συστήματα a) PLA/GO , b) mLLDPE/GO

Επομένως, στο πεδίο υψηλής συχνότητας, όπου η πιο ελαστική συνεισφορά αναδεικνύεται, η ακαμψία των GO επικρατεί στις περιοχές ίσης παραμόρφωσης και οδηγεί στη μηχανική ενίσχυση. Στις χαμηλές συχνότητες, όπου υπάρχει αρκετός χρόνος για να ανταποκριθεί η μοριακή δομή, στις περιοχές ίσης τάσης, η πολυμερική δομή έχει ισχυρότερη συμβολή, με αποτέλεσμα το μειωμένο μέτρο αποθήκευσης. Η αντιστάθμιση αυτών των δύο μηχανισμών επηρεάζει τη μακροσκοπική ανταπόκριση του υλικού. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται επίσης και στο μέτρο απωλειών στις μητρικές καμπύλες. Το μέτρο απωλειών (Γράφημα 49) για το PLA/GO/1% είναι ελαφρώς υψηλότερο στις χαμηλές συχνότητες και εμφανίζει την κύρια μετάβαση ελαφρώς μετατοπισμένη σε σχέση με την πολυμερική μήτρα. Συγκεκριμένα για την πολυμερική μήτρα PLA, η κύρια μετάβαση εμφανίζεται για  $\log f \approx 1.4$  και μετατοπίζεται προς τα αριστερά με την παρουσία GO ( $\log f \approx 0.9$ ). Αντίστοιχα για το mLLDPE, η κύρια μετάβαση παρατηρείται για  $\log f \approx 1.1$  και δεν υπάρχει μετατόπιση με την παρουσία GO. Το ενισχυτικό φαινόμενο εκφράζεται από τις υψηλότερες τιμές του μέτρου απωλειών σε αυτή την περιοχή.



**Γράφημα 50**

Σχετικές θέσεις δυναμικών μέτρων  $E'$ ,  $E''$  για τα συστήματα α) PLA/GO , β) mLLDPE/GO



**Γράφημα 51**

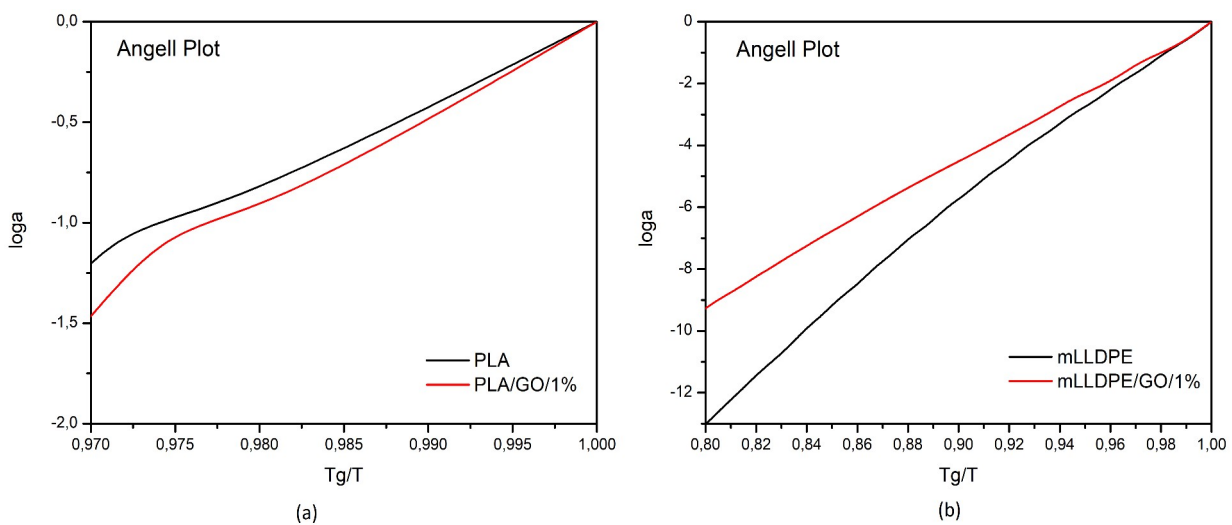
Συντελεστές μετατόπισης για τα συστήματα α) PLA/GO , β) mLLDPE/GO

Στο Γράφημα 50, παρατηρείται ότι το  $E'$  είναι υψηλότερα από το  $E''$  σε όλο το εύρος συχνοτήτων και για τα δύο συστήματα. Αυτό είναι ένδειξη ότι τα υλικά συμπεριφέρονται ως ελαστικά στερεά σε όλο το εύρος των συχνοτήτων.

Οι συντελεστές μετατόπισης που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των μητρικών καμπύλων παρουσιάζονται στο Γράφημα 51. Για την σειρά PLA παρατηρείται σχεδόν ταύτιση των καμπυλών, ενώ για τα mLLDPE, ο συντελεστής μετατόπισης του νανοσύνθετου υλικού παρουσιάζει υψηλότερες τιμές μετά την  $T_g$ . Γενικώς, η ανεξαρτησία του συντελεστή μετατόπισης από τα νανοεγκλείσματα υποδηλώνει ότι οι διαδικασίες χαλάρωσης που λαμβάνουν μέρος στα νανοσύνθετα υλικά προέρχονται από την αναλλοίωτη πολυμερική μήτρα.

#### 4.6.4.2 Δυναμική Ευθραυστότητα (Fragility)

Με χρήση των συντελεστών μετατόπισης είναι εφικτός ο προσδιορισμός της δυναμικής ευθραυστότητας (fragility –  $m$ ) με χρήση των 3 τρόπων που περιγράφηκαν στην παράγραφο §2.6.4.1. Στο Γράφημα 52 παρουσιάζεται το διάγραμμα Angell. Από το γράφημα αυτό μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά και έχουν παρόμοια τιμή στην δυναμική ευθραυστότητα. Το PLA/GO/1% παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή στην  $m$  σε σχέση με την πολυμερική μήτρα PLA, ενώ για το mLLDPE/GO/1% η  $m$  μειώνεται λίγο.



**Γράφημα 52**  
Διάγραμμα Angell για τα συστήματα a) PLA/GO , b) mLLDPE/GO

Με χρήση του μοντέλου WLF και Arrhenius για θερμοκρασίες πάνω και κάτω της  $T_g$  έγινε καλή προσαρμογή και υπολογίστηκε η δυναμική ευθραυστότητα. Στους παρακάτω πίνακες (4.18,19) φαίνονται οι τιμές του  $m$  και οι παράμετροι για θερμοκρασίες κάτω και άνω της  $T_g$ . Παρατηρείται ότι οι διάφοροι τρόποι υπολογισμού της  $m$ , οδηγούν σε πολύ κοντινές τιμές, ιδιαίτερα με χρήση του WLF, Arrhenius. Τα νανοσύνθετα υλικά έχουν παρόμοια τιμή στην δυναμική ευθραυστότητα. Οι τιμές του  $m$  για την περιοχή κάτω της  $T_g$  είναι μικρότερες από αυτές της περιοχής πάνω από την  $T_g$ . Από τα αποτελέσματα αυτά δεν μπορεί να προκύψει ξεκάθαρη τάση της δυναμικής ευθραυστότητας με την περιεκτικότητα του GO για τα νανοσύνθετα υλικά.

$T > T_g$						
Υλικό	C1	C2(K)	$m_{wif}$	Ea(kJ/mol)	$m_{arrhenius}$	$m_{angell}$
mLLDPE	50.0	174.4	68.9	296.7	64.5	62.6
mLLDPE/GO	26.9	120.4	53.5	202.8	44.2	59.7
PLA	50.0	200.0	83.7	494.0	77.2	42.8
PLA/GO/1%	50.0	210.3	79.7	479.4	74.7	48.9

**Πίνακας 4.18**

Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για τα συστήματα a) PLA/GO , b) mLLDPE/GO ( $T > T_g$ )

$T < T_g$					
Υλικό	C1	C2(K)	$m_{wif}$	Ea(kJ/mol)	$m_{arrhenius}$
mLLDPE	49.6	400	29.8	124.5	27.1
mLLDPE/GO	44.1	400	26.4	108.3	23.6
PLA	37.4	400	31.2	196.6	30.7
PLA/GO/1%	11.7	120.2	32.8	263.4	41.1

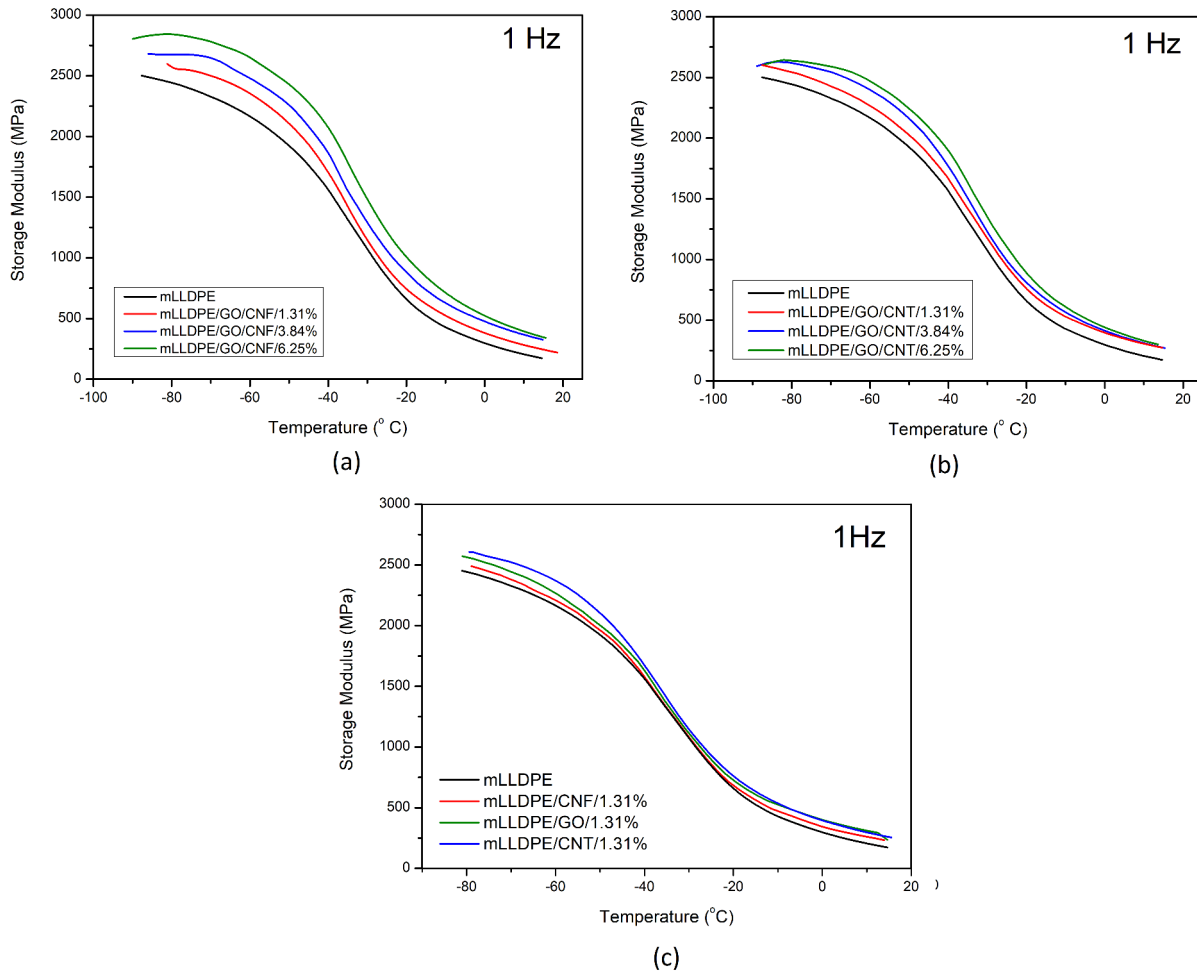
**Πίνακας 4.19**

Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για τα συστήματα a) PLA/GO , b) mLLDPE/GO ( $T < T_g$ )

#### 4.6.5 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά

Τα πειράματα DMA έγιναν με ακριβώς την ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε για τα συστήματα με πολυμερική μήτρα mLLDPE. Το μέτρο αποθήκευσης, το μέτρο απωλειών και η εφαπτομένη απωλειών για την ενδεικτική συχνότητα των 1Hz παρουσιάζονται στα Γραφήματα 53, 54 και 55 αντίστοιχα. Τα γραφήματα για μεγαλύτερες συχνότητες είναι παρόμοια, με τη διαφορά ότι τα δυναμικά μέτρα λαμβάνουν μεγαλύτερες τιμές.

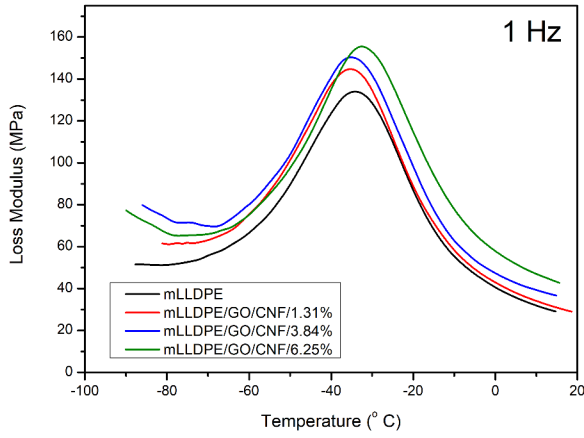
Το μέτρο αποθήκευσης για τα υβριδικά υλικά αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων. Μεγαλύτερη αύξηση προκύπτει στην υαλώδη περιοχή και για τα GO/CNF υβριδικά υλικά. Η αύξηση αυτή δηλώνει την μηχανική ενίσχυση των νανοςύνθετων υλικών με την παρουσία των νανοεγκλεισμάτων. Η μείωση του μέτρου αποθήκευσης που παρατηρείται μετά την υαλώδη περιοχή έχει ίδια κλίση για όλα τα νανοςύνθετα υλικά. Μηχανική ενίσχυση παρατηρείται και για τα νανοςύνθετα υλικά με ίδιο τύπο εγκλείσματος. Συγκεκριμένα, το μέτρο αποθήκευσης του mLLDPE/CNT/1.31% είναι μεγαλύτερο από τα άλλα νανοςύνθετα υλικά με εγκλείσματα CNF<sub>s</sub> και GO<sub>s</sub>. Στον Πίνακα 4.20 καταγράφονται ενδεικτικές τιμές του μέτρου αποθήκευσης σε μια θερμοκρασία -70°C (υαλώδης περιοχή). Συγκρίνοντας τα συστήματα σε περιεκτικότητα 1.31wt %, παρατηρείται ότι το mLLDPE/CNT/1.31% παρουσιάζει μεγαλύτερη μηχανική ενίσχυση από το υβριδικό mLLDPE/GO/CNT/1.31%, ενώ το mLLDPE/GO/CNF/1.31% παρουσιάζει μεγαλύτερη μηχανική ενίσχυση από τα mLLDPE/GO/1.31% και mLLDPE/CNF/1.31%. Αυτό είναι μια ένδειξη συνέργειας μεταξύ των εγκλεισμάτων GO και CNF ως προς την δυναμική μηχανική απόκριση των υλικών. Αυτό το συμπέρασμα έρχεται σε συμφωνία με τα πειράματα DSC, όπου τα υβριδικά υλικά GO/CNF παρουσίασαν αυξημένη κρυσταλλικότητα.



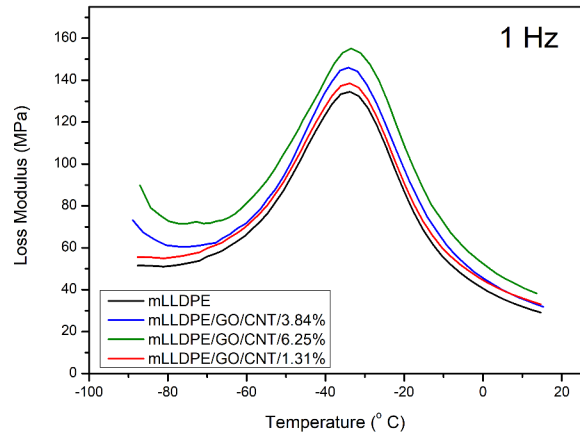
**Γράφημα 53**

Μέτρο αποθήκευσης για τα συστήματα a) mLLDPE/GO/CNF, b) mLLDPE/GO/CNF, c) mLLDPE monofillers σε 1Hz

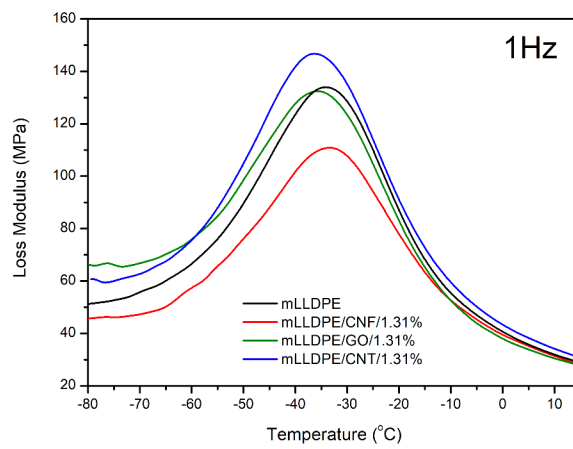
Από το γράφημα του μέτρου απωλειών (Γράφημα 54) είναι εμφανής η κύρια μετάβαση και υπολογίζεται κοντά στους  $-33^{\circ}\text{C}$  για την πολυμερική μήτρα. Σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες για τα υβριδικά GO/CNF υπάρχει μια αύξησή της κατά  $2^{\circ}\text{C}$ , ενώ για τα υβριδικά GO/CNT δεν παρουσιάζεται κάποια μεταβολή. Σχετικά με τα νανοςύνθετα υλικά με τα ίδιο τύπο εγκλείσματος η κύρια μετάβαση υπολογίζεται κοντά στους  $-33^{\circ}\text{C}$  για τα mLLDPE/GO/1.31% και mLLDPE/CNT/1.31%, ενώ υπάρχει μετατόπιση προς τα δεξιά κατά  $2^{\circ}\text{C}$  για το mLLDPE/CNF/1.31%. Αν προσδιορισθεί με χρήση του γραφήματος εφαπτομένης απωλειών (Γράφημα 55) συναρτήσει της θερμοκρασίας, η κύρια μετάβαση υπολογίζεται στους  $-25^{\circ}\text{C}$  και οι μεταβολές είναι μικρές για τα νανοςύνθετα υλικά. Η θερμοκρασία αυτή σηματοδοτεί την ολοκλήρωση της διαδικασίας μετάβασης και για αυτό το λόγο συνήθως είναι αυξημένη σε σχέση με την θερμοκρασία που υπολογίζεται από το μέτρο απωλειών. Ως γενικότερο συμπέρασμα, προκύπτει ότι η  $T_g$  δεν παρουσιάζει ουσιαστική μεταβολή με την παρουσία των νανοεγκλεισμάτων. Αυτό το συμπέρασμα είναι σε συμφωνία με τα πειράματα DSC.



(a)



(b)



(c)

**Γράφημα 54**

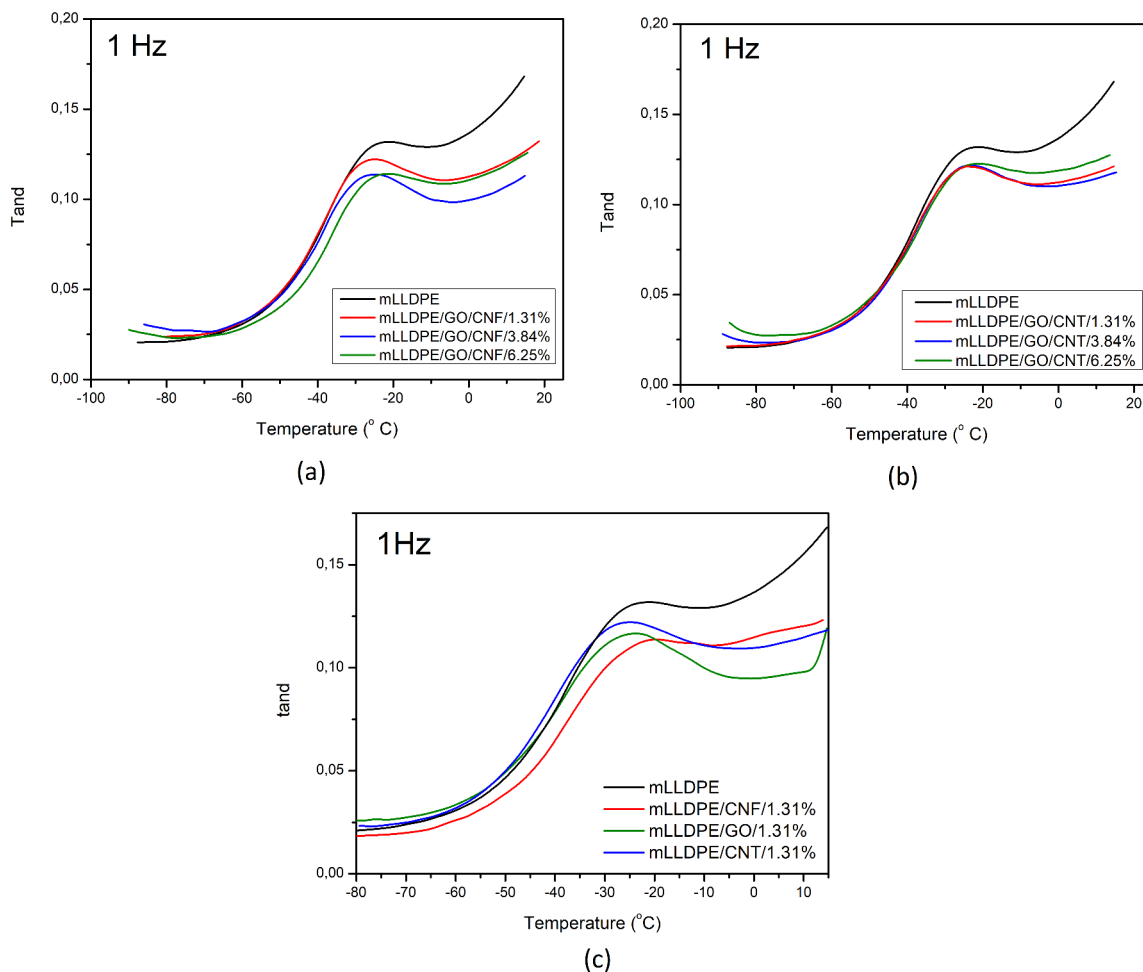
Μέτρο απωλειών για τα συστήματα a) mLLDPE/GO/CNF, b) mLLDPE/GO/CNF, c) mLLDPE monofillers σε 1Hz

Υλικό	Μέτρο αποθήκευσης E' (MPa) στους -70°C	Αύξηση E' (%)
mLLDPE	2326	-
mLLDPE/GO/CNF/1.31%	2500	7.5
mLLDPE/GO/CNF/3.84%	2621	12.7
mLLDPE/GO/CNF/6.25%	2791	20.0
mLLDPE/GO/CNT/1.31%	2426	4.3
mLLDPE/GO/CNT/3.84%	2543	9.3
mLLDPE/GO/CNT/6.25%	2596	11.6
mLLDPE/GO/1.31%	2447	5.2
mLLDPE/CNF/1.31%	2387	2.6
mLLDPE/CNT/1.31%	2528	8.7

**Πίνακας 4.20**

Μέτρο αποθήκευσης σε θερμοκρασία -70°C





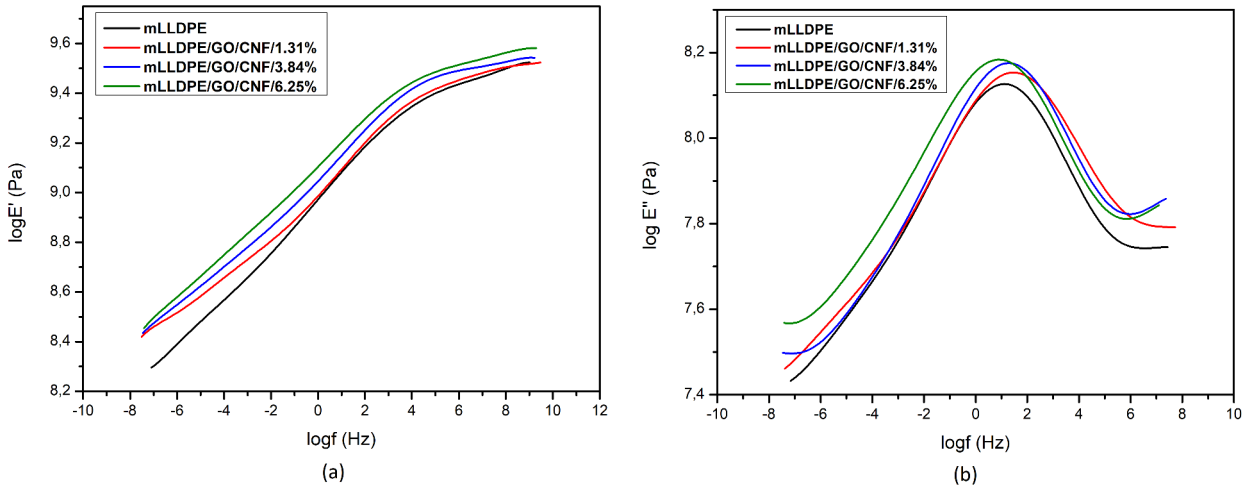
**Γράφημα 55**

Εφαπτομένη απωλειών για τα συστήματα a) mLLDPE/GO/CNF , b) mLLDPE/GO/CNF , c) mLLDPE monofillers σε 1Hz

#### 4.6.5.1 Μητρικές Καμπύλες

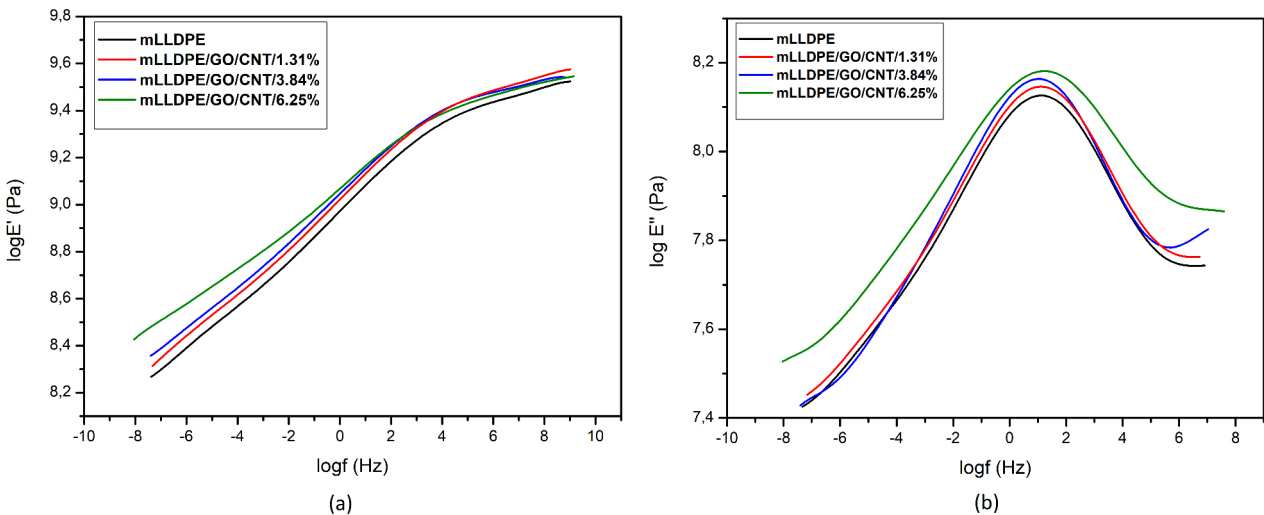
Με χρήση της Αρχής Ισοδυναμίας Χρόνου-Θερμοκρασίας (TTS) δημιουργήθηκαν οι μητρικές καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης και απωλειών για όλα τα νανοσύνθετα υλικά σε μια θερμοκρασία αναφοράς  $T=-33^{\circ}\text{C}$  κοντά στην περιοχή υαλώδους μετάπτωσης των υλικών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Γραφήματα 56,57 και 58.

Σε όλες τις περιπτώσεις, το μέτρο αποθήκευσης των νανοσύνθετων υλικών είναι υψηλότερο της πολυμερικής μήτρας και παρουσιάζει αυξημένες τιμές με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων. Πιο συγκεκριμένα, τα υβριδικά υλικά GO/CNF παρουσιάζουν έντονη μηχανική ενίσχυση σε όλες τις συχνότητες, ενώ για τα υβριδικά υλικά GO/CNT στις υψηλές συχνότητες παρατηρείται επικάλυψη των καμπυλών.



**Γράφημα 56**

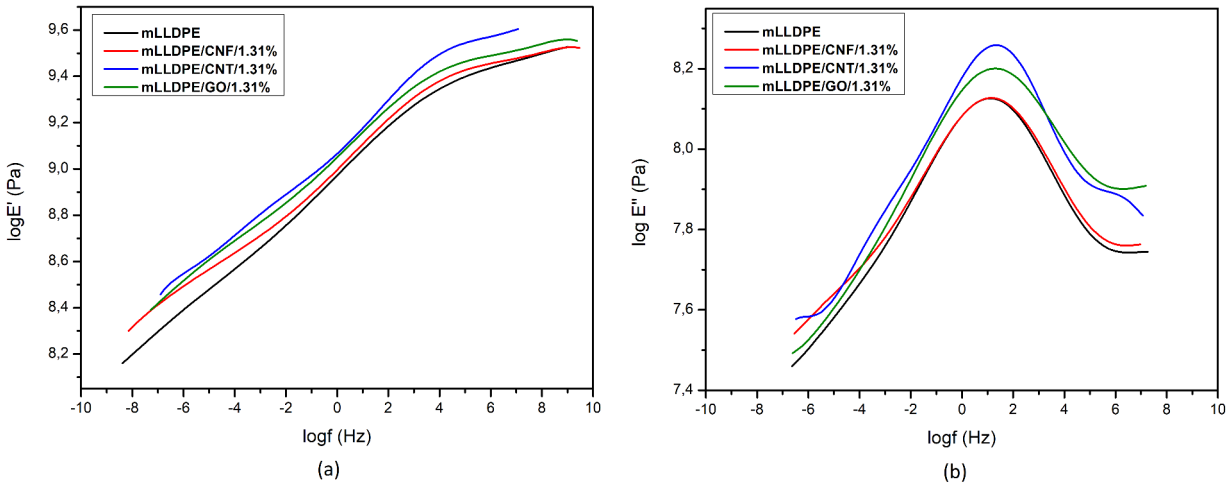
Μητρικές καμπύλες α) μέτρο αποθήκευσης, β) μέτρο απωλειών για το σύστημα mLLDPE/GO/CNF



**Γράφημα 57**

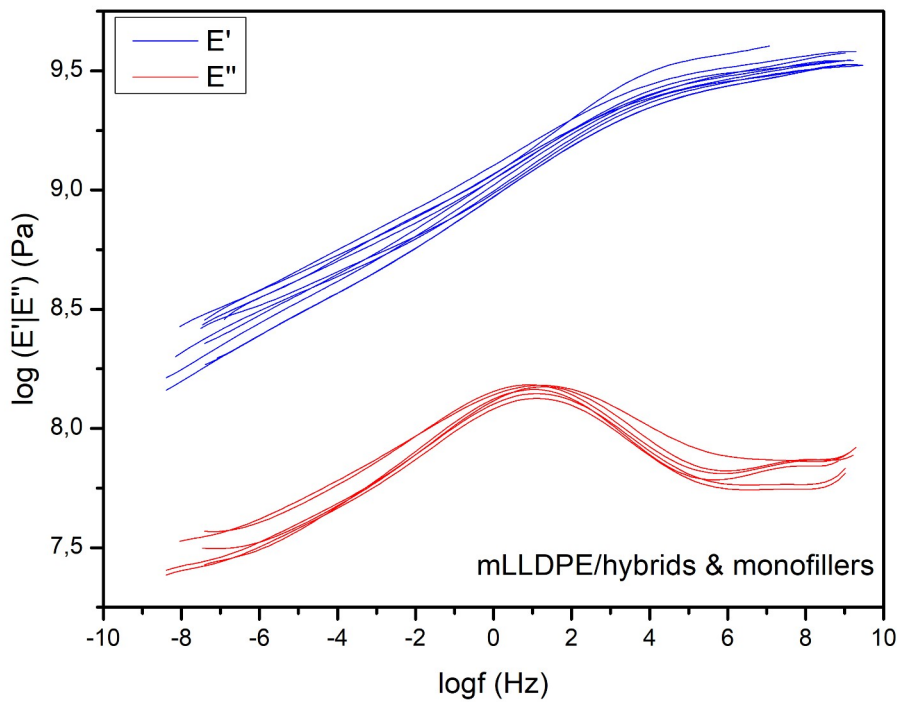
Μητρικές καμπύλες α) μέτρο αποθήκευσης, β) μέτρο απωλειών για το σύστημα mLLDPE/GO/CNT

Στα υβριδικά υλικά GO/CNT παρατηρείται αισθητή αύξηση του μέτρου αποθήκευσης στις χαμηλές συχνότητες σε σχέση με την πολυμερική μήτρα. Επίσης, στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται μείωση της κλίσης στις καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης, ιδιαίτερα για το mLLDPE/GO/CNT/6.25% και mLLDPE/GO/CNF/1.31% που είναι ένδειξη σχηματισμού δικτύου μήτρας-νανοεγκλεισμάτων. Οι τιμές των κλίσεων στις χαμηλές συχνότητες για τα δυναμικά μέτρα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.21. Το μέτρο αποθήκευσης των νανοςύνθετων υλικών με ίδιο τύπο εγκλεισματος παρουσιάζεται (Γράφημα 58) υψηλότερο από αυτό της πολυμερικής μήτρας, δηλώνοντας τη μηχανική ενίσχυση των υλικών αυτών. Μεγαλύτερη ενίσχυση παρουσιάζεται στο mLLDPE/CNT/1.31%. Σχετικά με τις μητρικές καμπύλες για το μέτρο απωλειών, παρατηρείται αύξηση του μέτρου απωλειών με την παρουσία νανοεγκλεισμάτων, που υποδηλώνει την μηχανική ενίσχυση των υλικών. Επίσης, παρατηρείται η κύρια μετάβαση, χωρίς ουσιαστικές μεταβολές με την αύξηση της περιεκτικότητας για τα υβριδικά υλικά.



**Γράφημα 58**

Μητρικές καμπύλες α) μέτρο αποθήκευσης, β) μέτρο απωλειών για το σύστημα mLLDPE monofillers



**Γράφημα 59**

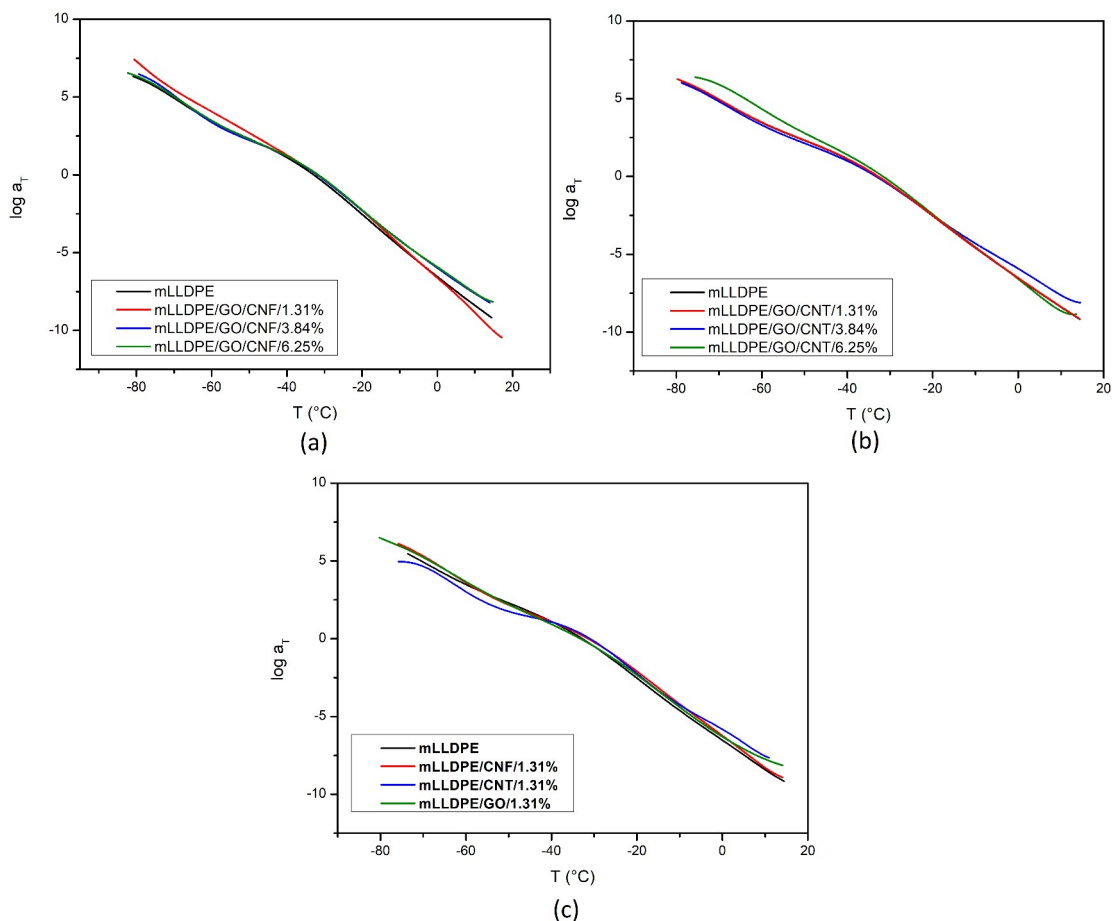
Σχετικές θέσεις δυναμικών μέτρων  $E'$  και  $E''$  για mLLDPE hybrids και monofillers

Παρατηρώντας τις σχετικές θέσεις των δυναμικών μέτρων  $E'$  και  $E''$  (Γράφημα 59) παρατηρείται ότι το μέτρο αποθήκευσης είναι πάντα μεγαλύτερο του  $E''$  και δεν τέμνονται, αναδεικνύοντας την απόκριση των νανοσύνθετων υλικών ως ελαστικά στερεά και την ύπαρξη δικτύου μήτρας νανοεγκλεισμάτων [147]. Οι συντελεστές μετατόπισης (Γράφημα 60) παρουσιάζονται να έχουν παρόμοιες τιμές και σχεδόν ταυτίζονται, ανεξάρτητα της περιεκτικότητας. Αυτό είναι ένδειξη παρόμοιας απόκρισης κατά την υαλώδη μετάπτωση για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν.

Υλικό	E' Κλίση	Αύξηση (%)	E'' Κλίση	Αύξηση (%)
mLLDPE	0.093 ± 0.001	-	0.035 ± 0.001	-
mLLDPE/GO/CNF/1.31%	0.060 ± 0.002	-35.5	0.028 ± 0.001	-20.0
mLLDPE/GO/CNF/3.84%	0.075 ± 0.001	-19.4	0.025 ± 0.001	-28.6
mLLDPE/GO/CNF/6.25%	0.085 ± 0.001	-8.6	0.028 ± 0.003	-20.0
mLLDPE/GO/CNT/1.31%	0.093 ± 0.001	-	0.045 ± 0.002	28.6
mLLDPE/GO/CNT/3.84%	0.084 ± 0.001	-9.7	0.038 ± 0.001	8.6
mLLDPE/GO/CNT/6.25%	0.074 ± 0.001	-20.4	0.030 ± 0.001	-14.3
mLLDPE/GO/1.31%	0.095 ± 0.001	2.2	0.067 ± 0.002	91.4
mLLDPE/CNF/1.31%	0.094 ± 0.001	1.1	0.065 ± 0.001	85.7
mLLDPE/CNT/1.31%	0.083 ± 0.001	-10.8	0.051 ± 0.001	45.7

**Πίνακας 4.21**

Πίνακας κλίσεων των δυναμικών μέτρων για το σύστημα mLLDPE hybrids και monofillers

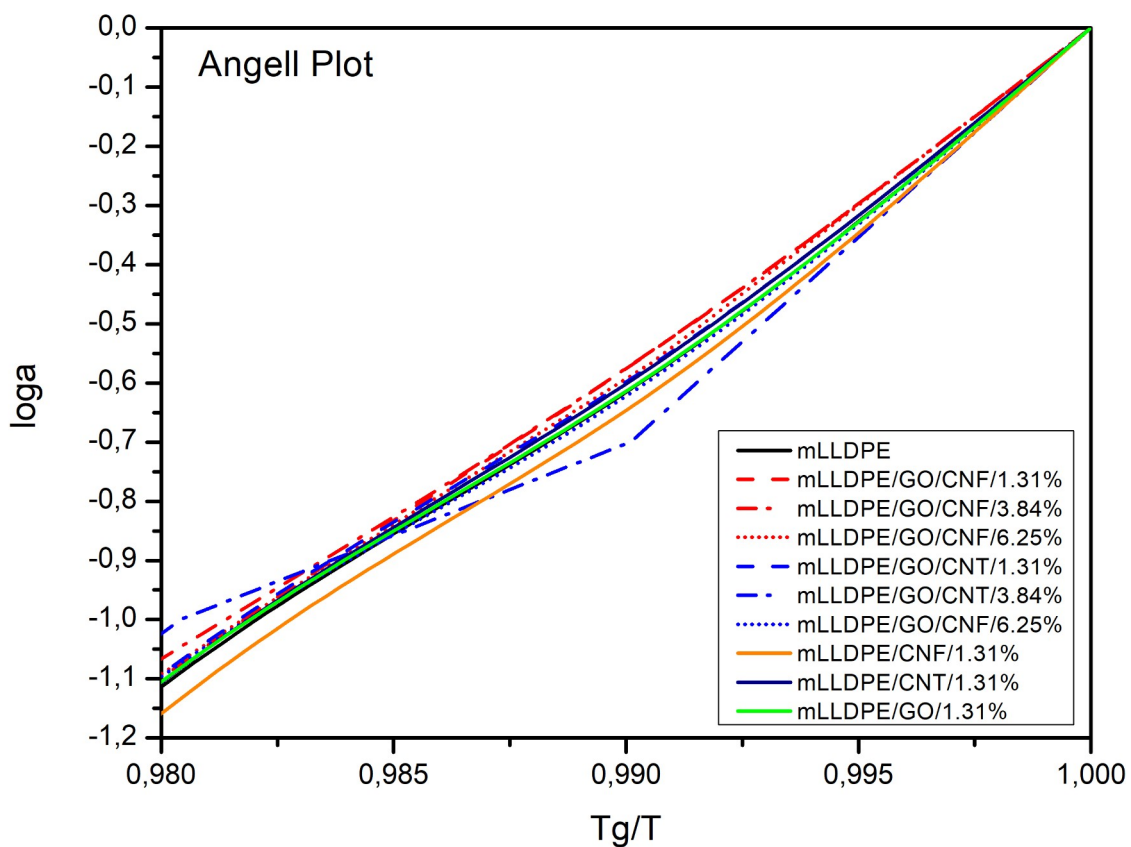


**Γράφημα 60**

Συντελεστές μετατόπισης για το σύστημα a) mLLDPE/GO/CNF , b) mLLDPE/GO/CNF , c) mLLDPE monofillers

### 4.6.5.2 Δυναμική Ευθραυστότητα (fragility)

Με χρήση των συντελεστών μετατόπισης για τα νανοσύνθετα υλικά είναι εφικτός ο προσδιορισμός της δυναμικής ευθραυστότητας (fragility –  $m$ ) με χρήση των 3 τρόπων που περιγράφηκαν στην παράγραφο §2.6.4.1. Στο Γράφημα 61 παρουσιάζεται το διάγραμμα Angell. Από το γράφημα αυτό μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά και έχουν παρόμοια τιμή στην δυναμική ευθραυστότητα. Δεν παρατηρείται κάποια ξεκάθαρη τάση με την αύξηση της περιεκτικότητας. Τα υβριδικά υλικά με τύπο εγκλείσματος GO/CNF φαίνεται να έχουν μικρότερη τιμή του  $m$  κατά μέσο όρο σε σχέση με αυτά τα υλικά με τύπο εγκλείσματος GO/CNT. Με χρήση του μοντέλου WLF και Arrhenius για θερμοκρασίες πάνω και κάτω της  $T_g$  έγινε καλή προσαρμογή και υπολογίστηκε η δυναμική ευθραυστότητα. Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται οι τιμές του  $m$  και οι παράμετροι για θερμοκρασίες κάτω και άνω της  $T_g$ .



**Γράφημα 61**  
Διάγραμμα Angell για τη σειρά mLLDPE υβριδικά και monofillers

Παρατηρείται ότι οι διάφοροι τρόποι υπολογισμού της  $m$ , οδηγούν σε πολύ κοντινές τιμές, ιδιαίτερα με χρήση του WLF, Arrhenius. Επομένως, τα νανοσύνθετα υλικά έχουν παρόμοια τιμή στην δυναμική ευθραυστότητα και δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα σχετικά με τη σχέση δυναμικής ευθραυστότητας και περιεκτικότητας νανοεγκλεισμάτων για αυτή τη σειρά υλικών.

Υλικό	T > T <sub>g</sub>					
	C1	C2(K)	m <sub>wif</sub>	Ea(kJ/mol)	m <sub>arrhenius</sub>	m <sub>angell</sub>
mLLDPE	50.0	210.3	57.4	260.5	56.4	66.6
mLLDPE/GO/CNF/1.31%	50.0	195.1	62.1	280.1	60.4	60.0
mLLDPE/GO/CNF/3.84%	50.0	230.6	52.4	241.3	52.1	59.8
mLLDPE/GO/CNF/6.25%	47.5	217.9	52.7	241.0	52.0	59.9
mLLDPE/GO/CNT/1.31%	50.0	211.1	57.2	259.7	56.2	66.6
mLLDPE/GO/CNT/3.84%	50.0	241.7	49.7	229.0	49.8	70.7
mLLDPE/GO/CNT/6.25%	50.0	202.1	60.0	271.9	58.6	67.4
mLLDPE/GO/1.31%	37.4	158.0	57.3	249.2	53.8	66.7
mLLDPE/CNF/1.31%	50.0	208.3	58.3	266.6	57.3	70.5
mLLDPE/CNT/1.31%	37.1	160.1	56.2	246.8	53.1	64.2

**Πίνακας 4.22**

Δυναμική ευθραυστότητα m για τη σειρά mLLDPE hybrids και monofillers (T > T<sub>g</sub>)

Material	T < T <sub>g</sub>				
	C1	C2(K)	m <sub>wif</sub>	Ea(kJ/mol)	m <sub>arrhenius</sub>
mLLDPE	45.6	400.0	27.5	116.9	25.3
mLLDPE/GO/CNF/1.31%	50.0	390.8	31.0	133.8	28.8
mLLDPE/GO/CNF/3.84%	45.0	389.5	27.9	119.6	25.8
mLLDPE/GO/CNF/6.25%	44.7	400.0	27.1	114.7	24.7
mLLDPE/GO/CNT/1.31%	45.8	400.0	27.6	117.4	25.4
mLLDPE/GO/CNT/3.84%	44.9	400.0	27.0	113.8	24.7
mLLDPE/GO/CNT/6.25%	50.0	396.1	30.6	131.4	28.3
mLLDPE/GO/1.31%	44.3	379.5	28.3	121.6	26.2
mLLDPE/CNF/1.31%	22.9	218.9	25.4	121.3	26.1
mLLDPE/CNT/1.31%	38.6	400.0	23.4	101.0	21.7

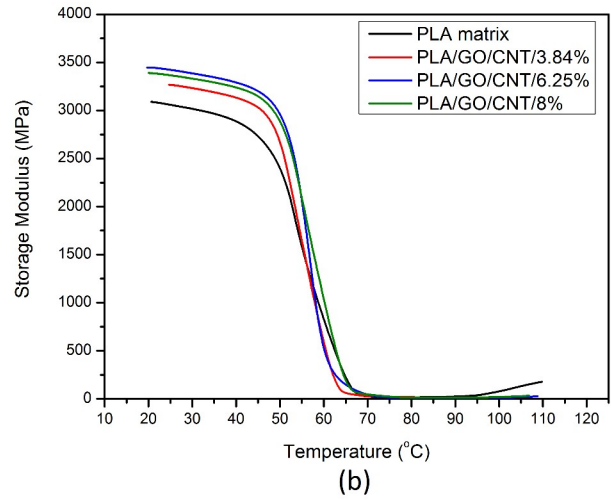
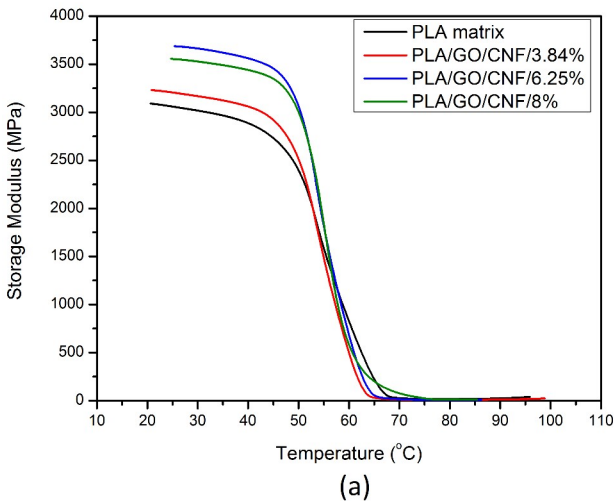
**Πίνακας 4.23**

Δυναμική ευθραυστότητα m για τη σειρά mLLDPE hybrids και monofillers (T < T<sub>g</sub>)

#### 4.6.6 PLA υβριδικά

Τα πειράματα DMA υλοποιήθηκαν ακολουθώντας ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε και στις προηγούμενες σειρές υλικών, με μόνη διαφορά ότι δοκίμια PLA θερμάνθηκαν από 30°C στους 120°C με ρυθμό θέρμανσης 3°C/min. Το μέτρο αποθήκευσης, το μέτρο απωλειών και η εφαιπτομένη απωλειών για την ενδεικτική συχνότητα των 1Hz παρουσιάζονται στα Γραφήματα 62, 63 και 64 αντίστοιχα.

Το μέτρο αποθήκευσης παρατηρείται για όλα τα νανοσύνθετα υλικά είναι υψηλότερο από αυτό της πολυμερικής μήτρας. Τα υβριδικά νανοσύνθετα υλικά ενισχύονται με την προσθήκη νανοεγκλεισμάτων. Μεγαλύτερη ενίσχυση προκύπτει στα υβριδικά υλικά GO/CNF και αυτή υφίσταται στην υαλώδη περιοχή. Στον Πίνακα 4.24 παρουσιάζονται ενδεικτικές τιμές του μέτρου αποθήκευσης για θερμοκρασία 30°C (υαλώδης περιοχή).



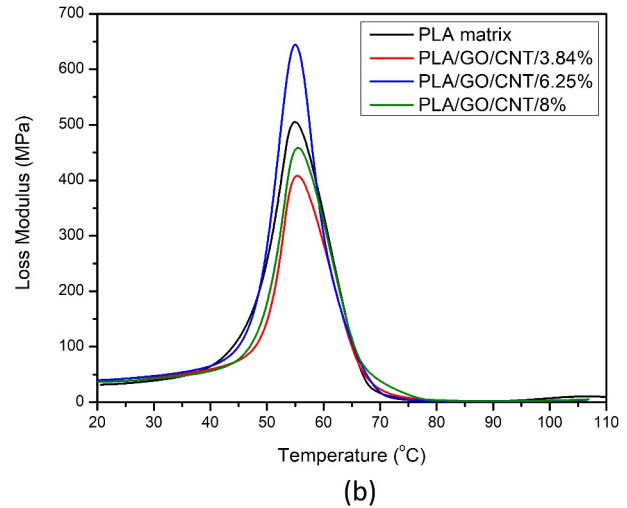
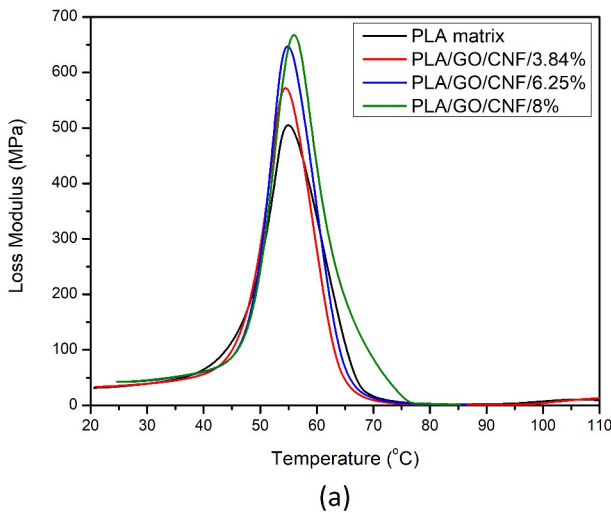
**Γράφημα 62**

Μέτρο αποθήκευσης συναρτήσει θερμοκρασίας σε 1Hz για το σύστημα PLA hybrids a) GO/CNF<sub>s</sub>, b) GO/CNT<sub>s</sub>

Υλικό	Μέτρο αποθήκευσης E' (MPa) στους 30°C	Αύξηση E' (%)
PLA	3020	-
PLA/GO/CNF/3.84%	3171	5.0
PLA/GO/CNF/6.25%	3661	21.2
PLA/GO/CNF/8%	3529	16.9
PLA/GO/CNT/3.84%	3231	7.0
PLA/GO/CNT/6.25%	3389	12.2
PLA/GO/CNT/8%	3328	10.2

**Πίνακας 4.24**

Μέτρο αποθήκευσης σε θερμοκρασία 30°C

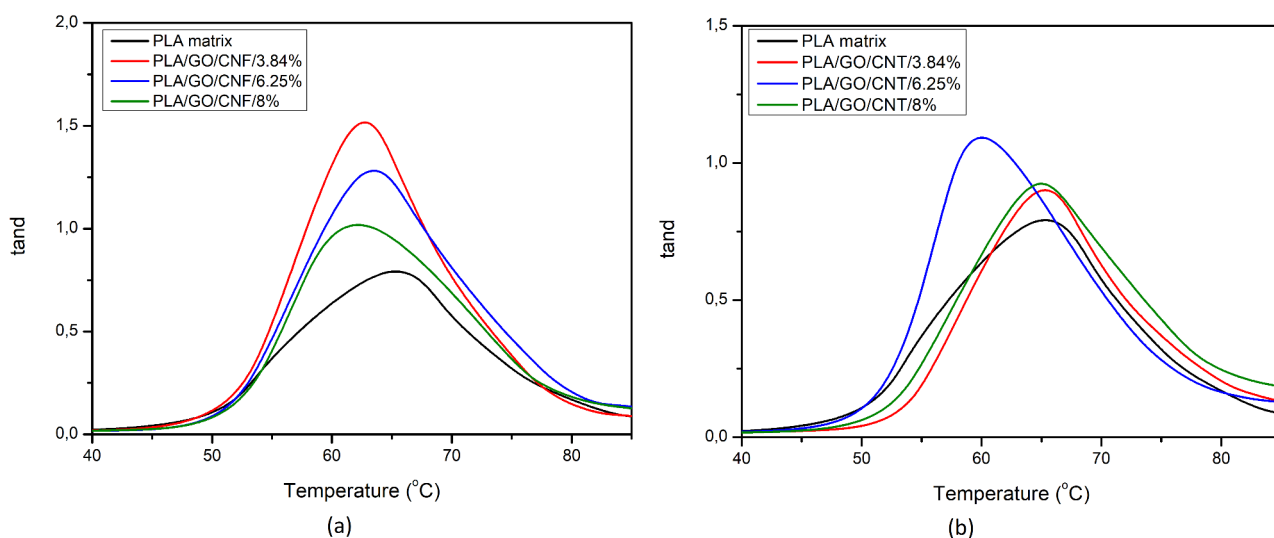


**Γράφημα 63**

Μέτρο απωλειών συναρτήσει θερμοκρασίας σε 1Hz για το σύστημα PLA hybrids a) GO/CNF<sub>s</sub>, b) GO/CNT<sub>s</sub>

Παρατηρείται ότι τα υλικά σε περιεκτικότητες 6.25wt% παρουσιάζουν μεγαλύτερη μηχανική ενίσχυση από αυτά σε περιεκτικότητες 8wt%. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην ύπαρξη πολλών συσσωματωμάτων που υπάρχουν στην μικροδομή σε τόσο υψηλές περιεκτικότητες που περιορί-

ζουν την περαιτέρω μηχανική ενίσχυση των υλικών. Στο Γράφημα 63, παρουσιάζεται το μέτρο απωλειών των υβριδικών υλικών PLA. Η θερμοκρασία κύριας μετάβασης υπολογίζεται στους 55°C και δεν παρουσιάζει ουσιαστικές μεταβολές με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων και για τις δύο κατηγορίες. Αν γίνει προσδιορισμός της κύριας μετάβασης από την εφαπτομένη απωλειών, που παρουσιάζεται στο Γράφημα 66, παρατηρούνται αποκλίσεις και μετατοπίσεις των κορυφών. Συγκεκριμένα, για την πολυμερική μήτρα η κύρια μετάβαση υπολογίζεται στους 65°C και υπάρχουν μετατοπίσεις προς τα αριστερά για τα υβριδικά υλικά GO/CNF έως και 5°C, ενώ για τα υβριδικά υλικά GO/CNT παρατηρείται ισχυρή μετατόπιση προς τα αριστερά για το PLA/GO/CNT/6.25% κατά 8°C. Ο προσδιορισμός της  $T_g$  μέσω του γραφήματος της εφαπτόμενης απωλειών, σηματοδοτεί το τέλος της διαδικασίας μετάπτωσης. Ως γενικότερο συμπέρασμα προκύπτει ότι η  $T_g$  δεν παρουσιάζει ουσιαστική μεταβολή με την παρουσία των νανοεγκλεισμάτων. Αυτά το συμπέρασμα είναι σε συμφωνία με τα πειράματα DSC.



**Γράφημα 64**

*Εφαπτομένη απωλειών συναρτήσει θερμοκρασίας σε 1Hz για το σύστημα PLA hybrids a) GO/CNF<sub>s</sub>, b) GO/CNT<sub>s</sub>*

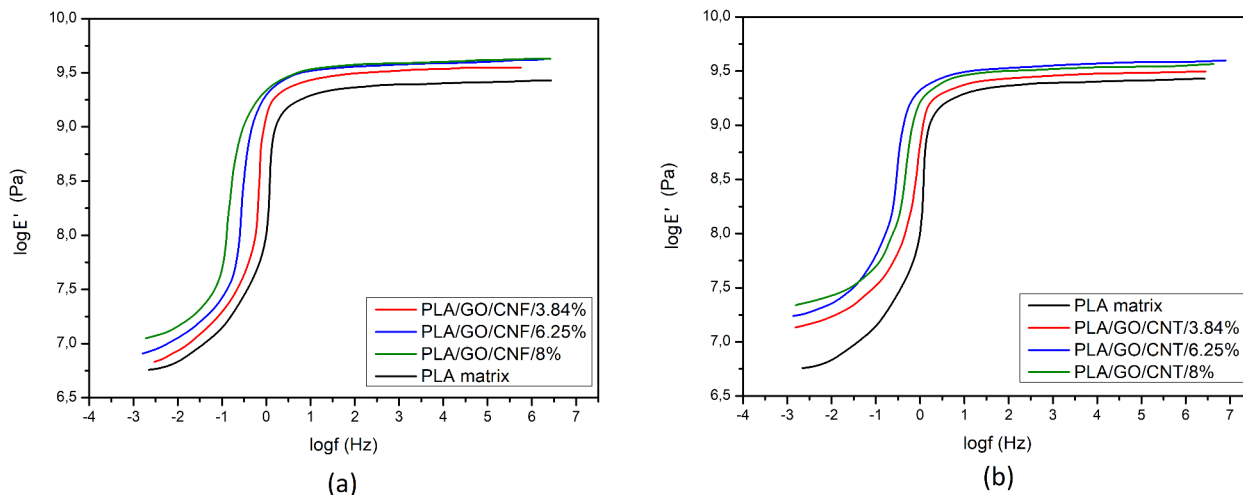
#### 4.6.6.1 Μητρικές Καμπύλες

Με χρήση της Αρχής Ισοδυναμίας Χρόνου-Θερμοκρασίας (TTS) δημιουργήθηκαν οι μητρικές καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης και απωλειών για όλα τα νανοσύνθετα υλικά σε μια θερμοκρασία αναφοράς  $T=54^{\circ}\text{C}$  κοντά στην περιοχή υαλώδους μετάπτωσης των υλικών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Γραφήματα 65 και 66.

Σε όλες τις περιπτώσεις, το μέτρο αποθήκευσης των νανοσύνθετων υλικών είναι υψηλότερο της πολυμερικής μήτρας και παρουσιάζει αυξημένες τιμές με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων. Πιο συγκεκριμένα, τα υβριδικά υλικά GO/CNF παρουσιάζουν έντονη μηχανική ενίσχυση σε όλες τις συχνότητες. Στις υψηλές συχνότητες, παρατηρείται επικάλυψη των καμπυλών σε μεγάλες περιεκτικότητες, ενώ σε χαμηλές συχνότητες η μηχανική ενίσχυση μεταξύ των διάφορων νανοσύνθετων υλικών είναι περισσότερο διακριτή με βάση την περιεκτικότητα των νανοεγκλεισμάτων. Τα υβριδικά υλικά GO/CNT παρουσιάζουν μηχανική ενίσχυση σε όλες τις συχνότητες. Στις υψηλές συχνότητες παρατηρείται επικάλυψη των καμπυλών για μεγάλες περιεκτικότητες, ενώ σε χαμηλές συχνότητες η μηχανική ενίσχυση είναι μεγαλύτερη και πιο διακριτή. Πα-



ρατηρείται ότι το PLA/GO/CNT/6.25%, που βρίσκεται σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων υψηλότερα της καμπύλης του PLA/GO/CNT/8%, να λαμβάνει χαμηλότερες τιμές από το PLA/GO/CNT/8% στις χαμηλές συχνότητες. Επίσης, στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται μείωση της κλίσης του μέτρου αποθήκευσης η οποία καταγράφεται στον Πίνακα 4.25.



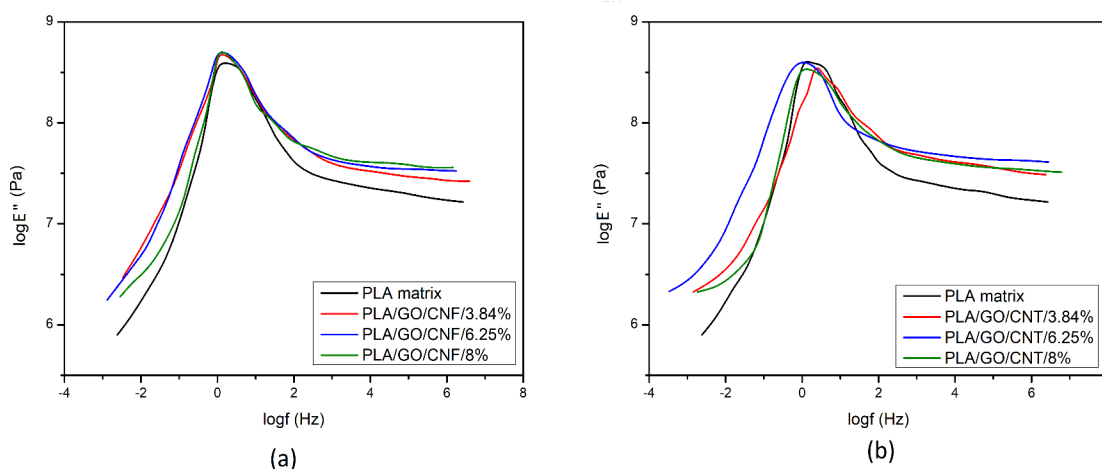
**Γράφημα 65**

Μητρική καμπύλη μέτρου αποθήκευσης για τα συστήματα a) PLA/GO/CNF , b) PLA/GO/CNT

Υλικό	E' Κλίση	Αύξηση (%)	E'' Κλίση	Αύξηση (%)
PLA	0.146 ± 0.003	-	0.489 ± 0.002	-
PLA/GO/CNF/3.84%	0.127 ± 0.004	-13.0	0.598 ± 0.001	22.3
PLA/GO/CNF/6.25%	0.114 ± 0.003	-21.9	0.493 ± 0.002	0.8
PLA/GO/CNF/8%	0.105 ± 0.003	-28.1	0.422 ± 0.001	-13.7
PLA/GO/CNT/3.84%	0.098 ± 0.003	-32.9	0.247 ± 0.003	-49.5
PLA/GO/CNT/6.25%	0.096 ± 0.002	-34.2	0.205 ± 0.002	-58.1
PLA/GO/CNT/8%	0.091 ± 0.003	-37.7	0.092 ± 0.001	-81.2

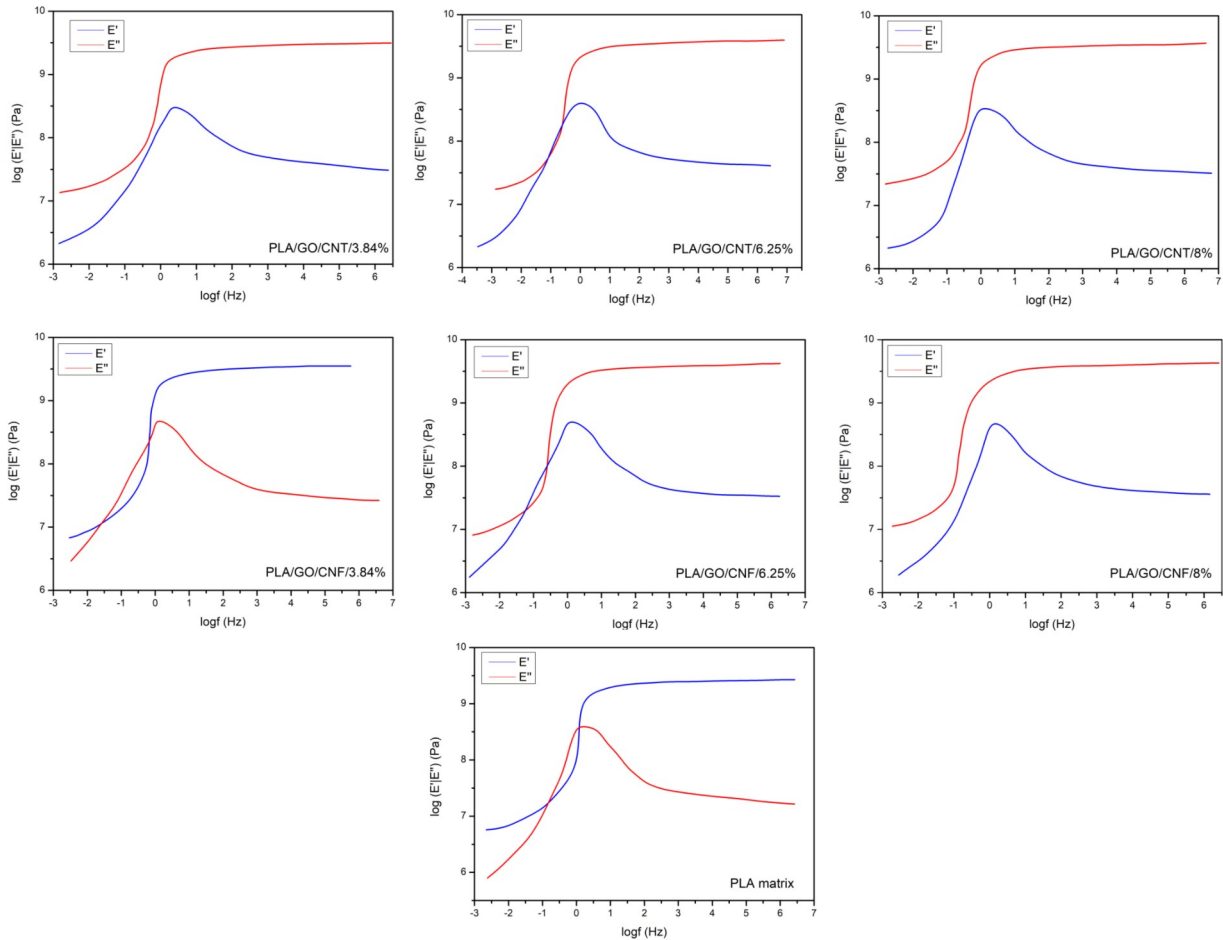
**Πίνακας 4.25**

Πίνακας κλίσεων των δυναμικών μέτρων για το σύστημα PLA hybrids



**Γράφημα 66**

Μητρική καμπύλη μέτρου απωλειών για τα συστήματα a) PLA/GO/CNF , b) PLA/GO/CNT



**Γράφημα 67**

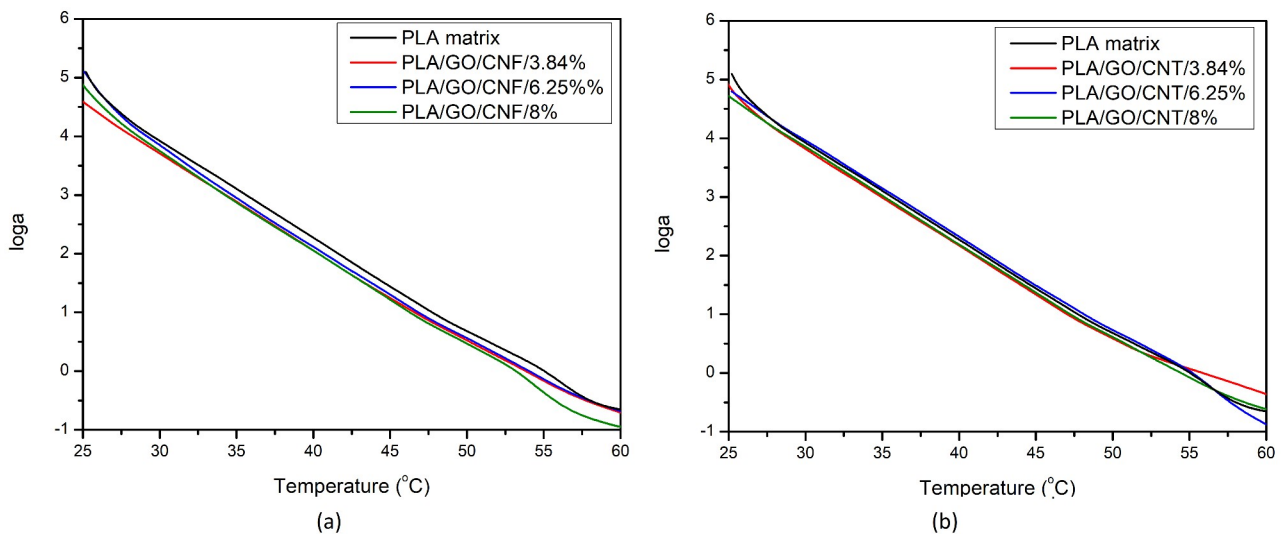
Σχετικές θέσεις δυναμικών μέτρων  $E'$  και  $E''$  για τα PLA υβριδικά υλικά

Μείωση κλίσης παρατηρείται για όλα τα νανοσύνθετα υλικά και αυτό το φαινόμενο εντείνεται για μεγάλες περιεκτικότητες. Συγκριτικά με τους δύο τύπους υβριδικών υλικών, παρατηρείται ότι τα PLA/GO/CNT έχουν τη μεγαλύτερη μείωση κλίσης στο μέτρο αποθήκευσης και απωλειών. Η μείωση κλίσης σχετίζεται με τον σχηματισμό δικτύου στην πολυμερική δομή από τα νανοεγκλείσματα. Φαίνεται ότι ο τύπος νανοεγκλεισμάτων GO-CNT διευκολύνει τον σχηματισμό δικτύου μήτρας-νανοεγκλεισμάτων, λόγω και των μικρότερων διαστάσεων που φέρουν οι CNTs. Αυτό το εύρημα είναι σε συμφωνία με τα πειράματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας, όπου εντοπίστηκε αγώγιμο δίκτυο σε υψηλές περιεκτικότητες για τα υβριδικά υλικά GO/CNT. Επίσης, στις χαμηλές συχνότητες η μείωση της απόστασης μεταξύ των ακραίων περιοχών (υψηλών και χαμηλών συχνοτήτων) μειώνεται. Αυτό το φαινόμενο σχετίζεται με την ιδιότητα των ελαστικών νανοεγκλεισμάτων να προσδίδουν στα νανοσύνθετα υλικά απόκριση ελαστικού στερεού [111-113].

Σχετικά με το μέτρο απωλειών (Γράφημα 66), είναι εμφανής η κύρια μετάβαση, η οποία παρουσιάζει μέγιστο για την πολυμερική μήτρα για  $\log f \approx 0.4$  και δεν παρατηρούνται ουσιαστικές μεταβολές στα νανοσύνθετα υλικά.

Εστιάζοντας στις σχετικές θέσεις των δυναμικών μέτρων (Γράφημα 67), παρατηρείται ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων το  $E'$  είναι μεγαλύτερο του  $E''$  για όλες τις συχνότητες, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό δικτύου στην μικροδομή και τα νανοσύνθετα υλικά έχουν απόκριση ελαστικού στερεού. Για την πολυμερική μήτρα PLA και για το PLA/GO/CNF/3.84%

υπάρχουν περιοχές που το  $E''$  είναι μεγαλύτερο του  $E'$  και άρα η ιξώδης κατάσταση υπερισχύει. Οι συντελεστές μετατόπισης (Γράφημα 68) ταυτίζονται για όλα τα νανοσύνθετα υλικά. Αυτό είναι ένδειξη ότι τα νανοσύνθετα υλικά έχουν παρόμοια απόκριση κατά την υαλώδη μετάπτωση.

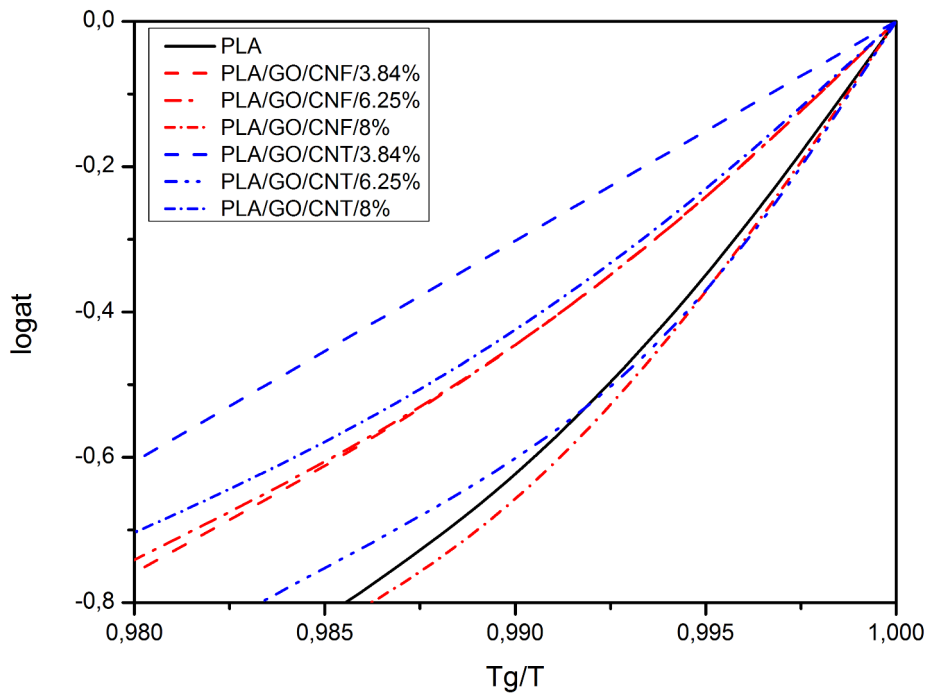


**Γράφημα 68**

Συντελεστές μετατόπισης για τα συστήματα a) PLA/GO/CNF, b) PLA/GO/CNT

#### 4.6.6.2 Δυναμική Ευθραυστότητα (fragility)

Με χρήση των συντελεστών μετατόπισης για τα νανοσύνθετα υλικά είναι εφικτός ο προσδιορισμός της δυναμικής ευθραυστότητας (fragility –  $m$ ) με χρήση των 3 τρόπων που περιγράφηκαν στην παράγραφο §2.6.4.1. Στο Γράφημα 69 παρουσιάζεται το διάγραμμα Angell. Από το γράφημα αυτό μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν διαφορές ως προς την δυναμική ευθραυστότητα. Δεν παρατηρείται κάποια ξεκάθαρη τάση με την αύξηση της περιεκτικότητας, παρόλα αυτά κατά μέσο όρο φαίνεται ότι τα υλικά με τύπο εγκλείσματος GO/CNT έχουν χαμηλότερες τιμές  $m$ . Με χρήση του μοντέλου WLF και Arrhenius για θερμοκρασίες πάνω και κάτω της  $T_g$  έγινε καλή προσαρμογή και υπολογίστηκε η δυναμική ευθραυστότητα. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές του  $m$  και οι παράμετροι για θερμοκρασίες κάτω και άνω της  $T_g$ . Παρατηρείται ότι οι διάφοροι τρόποι υπολογισμού της  $m$ , οδηγούν σε πολύ κοντινές τιμές για τα μοντέλα WLF και Arrhenius. Οι τιμές της  $m$  για την περιοχή κάτω της  $T_g$  είναι μικρότερες από αυτές της περιοχής πάνω από την  $T_g$  και δεν παρατηρείται κάποια ξεκάθαρη τάση με την αύξηση της περιεκτικότητας.



**Γράφημα 69**  
Διάγραμμα Angell για το σύστημα PLA hybrids

Υλικό	$T > T_g$					
	C1	C2(K)	$m_{wlf}$	Ea(kJ/mol)	$m_{arrhenius}$	$m_{Angell}$
PLA	50.0	382.8	42.9	271.7	43.2	72.4
PLA/GO/CNF/3.84%	49.9	400.0	40.8	258.0	41.2	49.5
PLA/GO/CNF/6.25%	49.6	400.0	40.6	256.9	41.0	49.5
PLA/GO/CNF/8%	11.3	100.0	36.9	199.7	31.9	77.8
PLA/GO/CNT/3.84%	47.0	400.0	38.7	246.3	39.1	30.2
PLA/GO/CNT/6.25%	12.6	100.0	41.4	220.6	35.2	81.4
PLA/GO/CNT/8%	10.9	100.0	35.8	187.2	29.8	47.1

**Πίνακας 4.26**  
Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για τη σειρά PLA hybrids ( $T > T_g$ )

Υλικό	$T < T_g$				
	C1	C2(K)	$m_{wlf}$	Ea(kJ/mol)	$m_{arrhenius}$
PLA	19.4	148.3	42.9	299.5	47.6
PLA/GO/CNF/3.84%	29.1	211.3	45.0	296.2	47.3
PLA/GO/CNF/6.25%	16.0	122.9	42.7	307.4	49.1
PLA/GO/CNF/8%	18.8	139.2	44.1	308.6	49.4
PLA/GO/CNT/3.84%	12.0	107.1	36.9	282.1	44.8
PLA/GO/CNT/6.25%	33.6	229.0	48.0	311.8	49.8
PLA/GO/CNT/8%	34.6	244.9	46.3	299.7	47.8

**Πίνακας 4.27**  
Δυναμική ευθραυστότητα  $m$  για τη σειρά PLA hybrids ( $T < T_g$ )

#### 4.6.7 Συμπεράσματα

Από τα πειράματα Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης παρατηρήθηκε αύξηση του μέτρου αποθήκευσης με την παρουσία νανοεγκλεισμάτων σε όλες τις σειρές που μελετήθηκαν, ιδιαίτερα στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η αύξηση αυτή υποδηλώνει ότι τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζονται με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Αυτό αποδίδεται στην δομική ακαμψία που προσδίδουν στο σύστημα τα νανοεγκλείσματα. Αν γίνει σύγκριση μεταξύ των δύο σειρών zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT, παρατηρείται ότι το μέτρο αποθήκευσης είναι μεγαλύτερο για την πολυμερική μήτρα mLLDPE, εκτός από την περιεκτικότητα 10wt% όπου υπερσχύει το zLLDPE/10CNT. Σχετικά με τα υβριδικά υλικά, τα GO/CNF παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές στο μέτρο αποθήκευσης σε σχέση με τα GO/CNT και αυτό συνδέεται και με τις υψηλές τιμές κρυσταλλικότητας που φέρουν τα υβριδικά GO/CNF.

Επιπλέον, παρατηρήθηκαν οι κύριες μεταβάσεις από τα γραφήματα του μέτρου απωλειών, καθώς και από την εφαπτομένη απωλειών. Η μετάβαση που παρατηρείται στα γραφήματα του μέτρου απωλειών σχετίζεται με τη μοριακή κίνηση και αποτελεί την αρχή της διαδικασίας μετάπτωσης, ενώ η μετάβαση από την εφαπτομένη απωλειών σηματοδοτεί την ολοκλήρωση της διαδικασίας μετάβασης και για αυτό το λόγο συνήθως είναι αυξημένη σε σχέση με την θερμοκρασία που υπολογίζεται από το μέτρο απωλειών. Για όλες τις σειρές υλικών, οι συντελεστές μετάπτωσης που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των μητρικών καμπυλών λαμβάνουν παρόμοιες τιμές και σχεδόν ταυτίζονται.

Από τις μητρικές καμπύλες που κατασκευάστηκαν, παρατηρείται ότι το μέτρο αποθήκευσης αυξάνεται εντόνως στις χαμηλές συχνότητες για τα περισσότερα υλικά, ενώ σε μεγάλες συχνότητες οι διαφορές είναι μικρότερες. Η αύξηση του μέτρου αποθήκευσης συνδέεται με την μηχανική ενίσχυση των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών. Στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται μείωση της κλίσης σε υψηλές περιεκτικότητες. Σχετικά με τα υβριδικά υλικά, παρατηρείται μείωση κλίσης κυρίως για τα GO/CNT υλικά. Αυτό το φαινόμενο συνδέεται με τον σχηματισμό δικτύου μήτρας-νανοεγκλεισμάτων και ενισχύεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των CNT, σε σχέση με τα CNF. Επομένως, τα νανοεγκλείσματα σε υψηλές περιεκτικότητες προσδίδουν στο υλικό συμπεριφορά ελαστικού στερεού. Από το μέτρο απωλειών μελετήθηκε ο κύριος μηχανισμός που σχετίζεται με τη μοριακή κινητική, καθώς και ένας δευτερεύων μηχανισμός για τα zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT που σχετίζεται με τις δονήσεις των πολυμερικών αλυσίδων στους κρυστάλλους. Τέλος, προσδιορίστηκε η δυναμική ευθραυστότητα των νανοσύνθετων υλικών με τρεις τρόπους και δεν παρατηρήθηκαν σαφείς τάσεις αύξησης ή μείωσης για τις σειρές των υλικών.

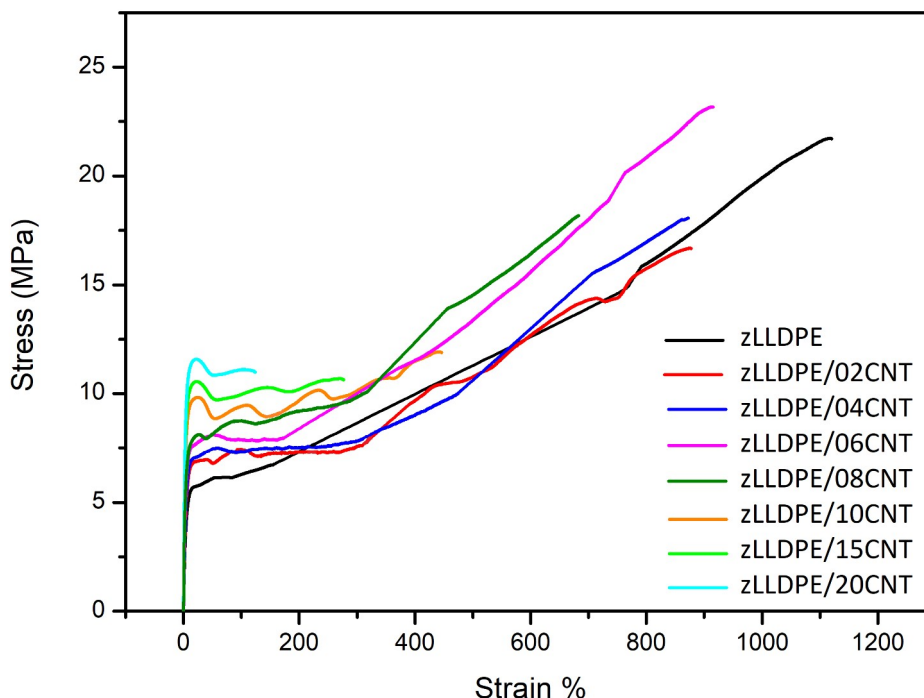
## 4.7 Πειράματα Εφελκυσμού

### 4.7.1 Εισαγωγή

Τα πειράματα εφελκυσμού είναι πολύ σημαντικά για τη μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς των νανοσύνθετων υλικών και τον προσδιορισμό σημαντικών μεγεθών των υλικών, όπως το μέτρο ελαστικότητας Young, η τάση διαρροής και τάση θραύσης, η παραμόρφωση διαρροής και θραύσης κλπ. Τα μεγέθη αυτά είναι πολύ σημαντικά για την επιλογή των κατάλληλων πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών σε στοχευμένες εφαρμογές.

### 4.7.2 zLLDPE/CNT

Τα πειράματα εφελκυσμού υλοποιήθηκαν στο Τομέα Μηχανικής του Ε.Μ.Π. με χρήση της μηχανής Instron 1121, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα δοκίμια κόπηκαν σε σχήμα “dogbone”, με ενεργό μήκος 20mm και ασκήθηκε εφελκυστική δύναμη με τη χρήση των αρπαγών της Instron 1121. Η ταχύτητα εφελκυσμού ήταν 1mm/min, που αντιστοιχεί σε ρυθμό παραμόρφωσης  $8.33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Η διαμήκης καταπόνηση μετρήθηκε στις αρχικές παραμορφώσεις με χρήση οπτικού μηκυσιομέτρου με λέιζερ, που παρουσιάζεται στο άρθρο [161]. Με αυτόν τον τρόπο λαμβάνονται τα δεδομένα συμβατικής τάσης και παραμόρφωσης με μεγάλη ακρίβεια. Η καμπύλη συμβατικής τάσης-παραμόρφωσης μέχρι και την θραύση των δοκιμίων, αλλά και με εστίαση στην ελαστική περιοχή παρουσιάζεται στο Γράφημα 70 και 71 αντίστοιχα και τα αποτελέσματα καταγράφονται στον Πίνακα 4.28. Τα σφάλματα των πειραματικών αποτελεσμάτων εκτιμώνται στο 5%.



**Γράφημα 70**

Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα zLLDPE/CNT

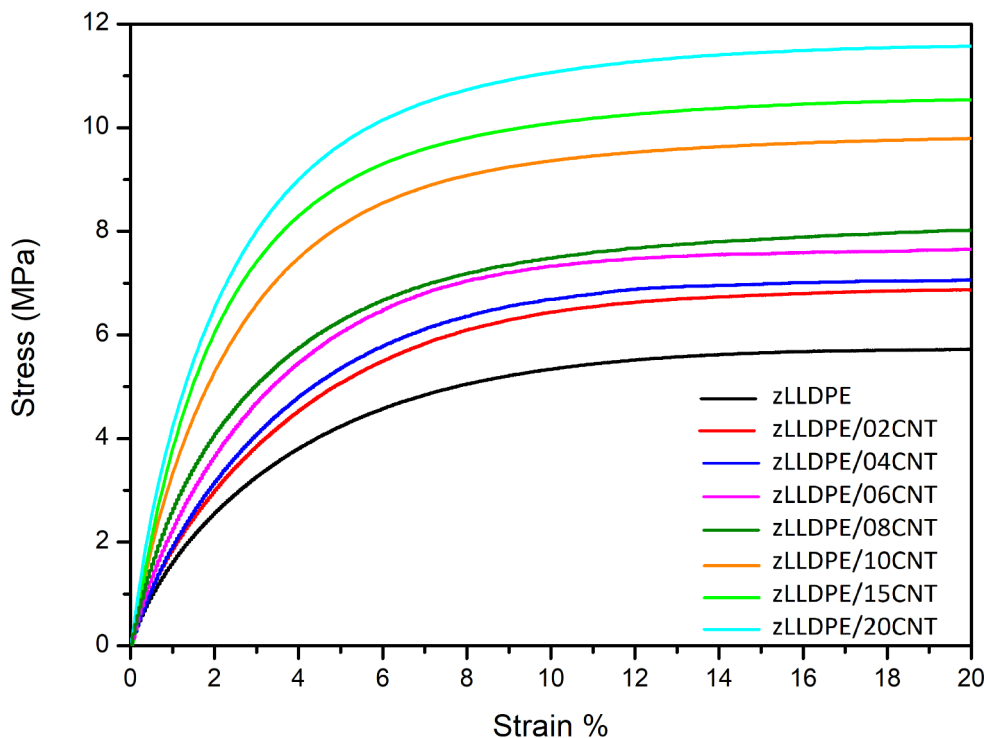
Όλα τα υλικά σε μικρές παραμορφώσεις παρουσιάζουν ελαστική συμπεριφορά, η οποία ακο-

λουθείται από την διαρροή και στη συνέχεια ψυχρή έλαση, λαμβάνοντας υψηλές τιμές παραμόρφωσης πριν την θραύση. Το μέτρο ελαστικότητας παρατηρείται ότι αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε CNTs. Επομένως, η παρουσία των CNTs ενισχύει μηχανικά τα νανοσύνθετα και για την μεγαλύτερη περιεκτικότητα που μελετήθηκε (20wt%) παρατηρείται αύξηση του μέτρου ελαστικότητας 118% σε σχέση με την τιμή της πολυμερικής μήτρας.

Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας E (MPa)	Αύξηση E (%)	Τάση Διαρροής (MPa)	Τάση Θραύσης (MPa)	Παραμόρφωση Διαρροής (%)	Παραμόρφωση Θραύσης (%)
zLLDPE	335	-	5.6	22.7	12	1125
zLLDPE/02CNT	430	28.3	6.8	16.7	8.4	874
zLLDPE/04CNT	472	40.9	7.0	18.1	10.3	871
zLLDPE/06CNT	477	42.4	7.5	23.2	10.0	915
zLLDPE/08CNT	500	49.2	8.0	18.2	12.0	682
zLLDPE/10CNT	600	79.1	9.7	11.9	7.7	445
zLLDPE/15CNT	548	63.6	10.5	10.7	11.5	275
zLLDPE/20CNT	730	118.0	11.2	10.9	8.9	125

**Πίνακας 4.28**

Αποτελέσματα πειραμάτων εφελκυσμού για τη σειρά zLLDPE/CNT



**Γράφημα 71**

Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα zLLDPE/CNT (εστίαση στην ελαστική περιοχή)

Στο άρθρο [23], παρόμοια υλικά LLDPE/MWCNTs, που δημιουργήθηκαν με ανάμειξη τήγματος, παρουσίασαν αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας, ενώ η εφελκυστική δύναμή τους μειώθηκε σε σχέση με την καθαρή πολυμερική μήτρα LLDPE. Υψηλότερη μηχανική ενίσχυση παρουσίασαν οι περιεκτικότητες 3 και 10%wt. Επίσης, στις εργασίες [162,163], μελετήθηκε το ενισχυτικό φαινόμενο των CNTs στην πολυμερική μήτρα HDPE. Σημαντικό ρόλο στην μηχανική ενίσχυση των νανοσύνθε-

των υλικών παίζει η ποιότητα διασποράς και πως αυτή επηρεάζεται από την περιεκτικότητα των νανοεγκλεισμάτων, αφού σε μεγάλες περιεκτικότητες εμφανίζονται συνήθως έντονες συσσωματώσεις νανοεγκλεισμάτων. Επιπλέον, ο βαθμός της μηχανικής ενίσχυσης εξαρτάται και από την διαδικασία προετοιμασίας των υλικών. Στην αναφορά [145], επιτεύχθηκε αύξηση κατά 89% του μέτρου ελαστικότητας για υλικά LLDPE/MWCNT<sub>s</sub>, όταν η περιεκτικότητα είναι 10wt%. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην καλή διασπορά των CNT<sub>s</sub> και πρόσφυση μεταξύ της πολυμερικής μήτρας LLDPE και των CNT<sub>s</sub>. Στην παρούσα διατριβή, από τα πειράματα SEM, παρατηρήθηκε πως η διασπορά και η πρόσφυση των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα ήταν καλή. Η τάση διαρροής αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των CNT<sub>s</sub>, και φτάνει μια αύξηση 100% για το zLLDPE/20CNT. Η αύξηση αυτή είναι μια ένδειξη μηχανικής ενίσχυσης των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών με την παρουσία των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα. Η ολκιμότητα των νανοσύνθετων υλικών, που εκφράζεται από την παραμόρφωση θραύσης, παρατηρείται να διατηρεί υψηλές τιμές για περιεκτικότητες έως και 8wt% σε CNT<sub>s</sub>. Σε υψηλότερες περιεκτικότητες, η παραμόρφωση θραύσης μειώνεται δραστικά, λόγω του περιορισμού της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων από τα δύσκαμπτα νανοεγκλείσματα, καθώς και λόγω της ύπαρξης συσσωματωμάτων στην μικροδομή.

### 4.7.3 mLLDPE/CNT

Η πειραματική διαδικασία και η επεξεργασία των δοκιμών για αυτή τη σειρά υλικών ήταν ακριβώς ίδια με την προηγούμενη σειρά υλικών που παρουσιάστηκαν. Η καμπύλη συμβατικής τάσης-παραμόρφωσης μέχρι και την θραύση των δοκιμών, αλλά και με εστίαση στην ελαστική περιοχή παρουσιάζεται στο Γράφημα 72 και 73 αντίστοιχα και τα αποτελέσματα καταγράφονται στον Πίνακα 4.29. Τα σφάλματα των πειραματικών αποτελεσμάτων εκτιμώνται στο 5%.

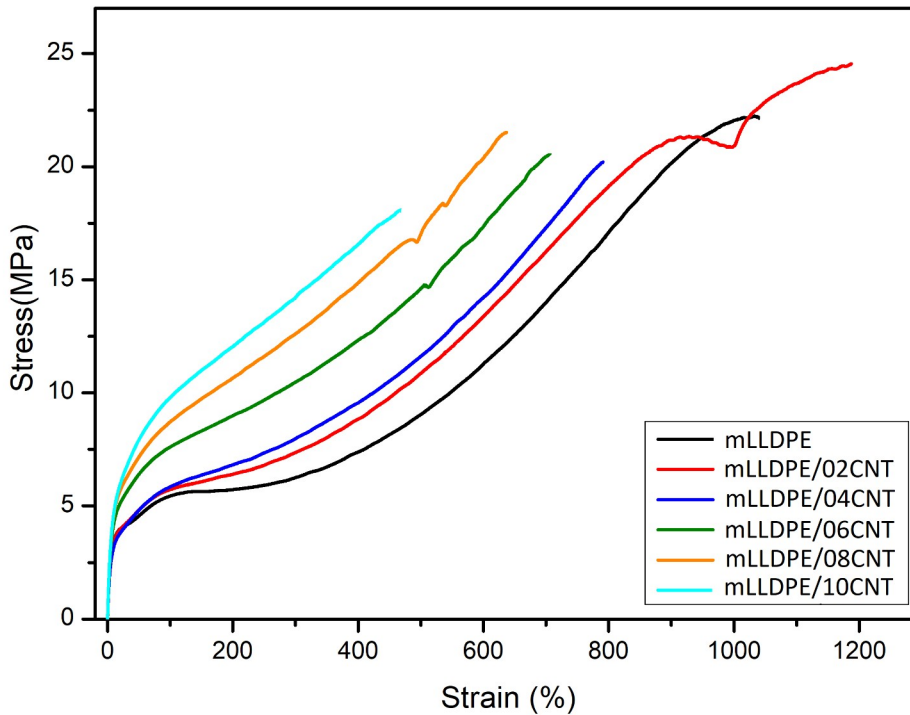
Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας E (MPa)	Αύξηση E (%)	Τάση Διαρροής (MPa)	Παραμόρφωση Διαρροής (%)	Τάση Θραύσης (MPa)	Παραμόρφωση Θραύσης (%)
mLLDPE	205	-	3.86/5.3	16.0	21.7	1036
mLLDPE/02CNT	261	27.3	3.77/5.5	14.7	24.5	1187
mLLDPE/04CNT	302	47.3	3.23/5.8	10.1	20.1	788
mLLDPE/06CNT	350	70.7	5.13/7.5	20.1	20.5	708
mLLDPE/08CNT	363	77.1	5.41/7.8	16.3	21.5	635
mLLDPE/10CNT	410	100	6.0/8.5	20.5	18.1	468

**Πίνακας 4.29**  
Αποτελέσματα πειραμάτων εφελκυσμού για τη σειρά mLLDPE/CNT

Παρατηρείται ότι για μικρές παραμορφώσεις, η απόκριση των υλικών είναι γραμμική. Έπειτα, συντελείται διαρροή, λαίμωση και ψυχρή έλαση έως την θραύση. Η διαρροή στα πολυμερή συνήθως εκδηλώνεται από ένα μοναδικό σημείο διαρροής. Σε αυτή τη σειρά υλικών εντοπίζονται δύο σημεία διαρροής. Γενικότερα, έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία τέτοιες περιπτώσεις για πολυαιθυλένια υπό κατάσταση εφελκυσμού [164]. Η πρώτη διαρροή συντελείται για χαμηλές παραμορφώσεις και σηματοδοτεί την εκκίνηση της «προσωρινής» πλαστικής παραμόρφωσης, ενώ με την δεύτερη διαρροή σε μεγαλύτερες παραμορφώσεις σηματοδοτείται η εκκίνηση των μόνιμων πλαστικών παραμορφώσεων, που σχετίζονται με την εμφάνιση λαιμού κατά τον εφελκυσμό. Το φαινόμενο της διπλής διαρροής αποδίδεται σε δύο μηχανισμούς. Ο πρώτος αφορά την ολίσθηση των κρυσταλλικών περιοχών και ο δεύτερος σχετίζεται με τη διάτμηση μέσα στις κρυσταλλικές

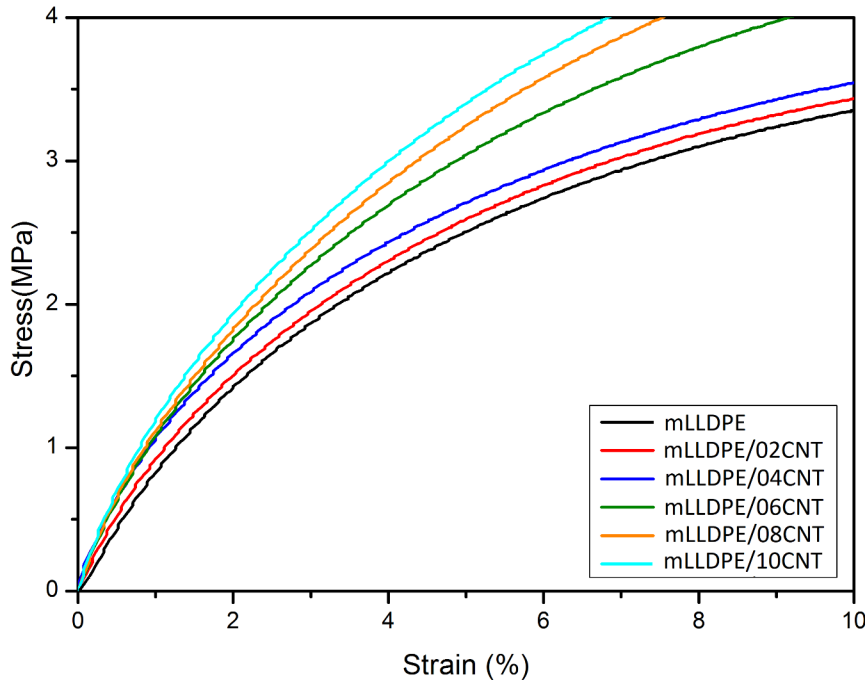


περιοχές κατά τον εφελκυσμό. Η σχέση μεταξύ της διαρροής και της μορφολογίας του πολυμερούς είναι πολύπλοκη και επηρεάζεται έντονα από την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς, καθώς και το μέγεθος και την κατανομή των κρυσταλλιτών [165].



**Γράφημα 72**

Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα mLLDPE/CNT



**Γράφημα 73**

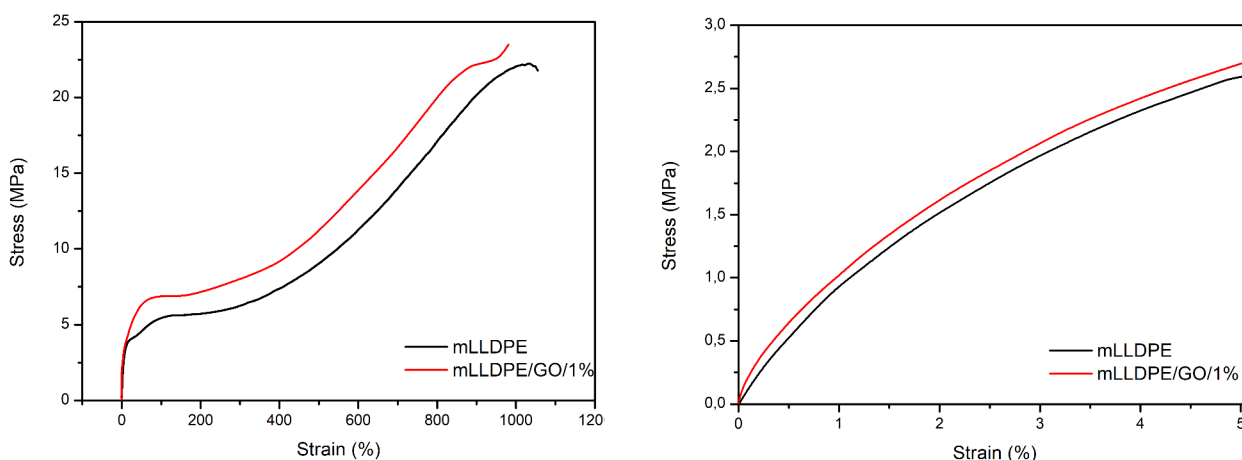
Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα mLLDPE/CNT (εστίαση στην ελαστική περιοχή)

Το μέτρο ελαστικότητας Young αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε CNTs. Για το

mLLDPE/10CNT παρατηρείται 100% αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας υποδηλώνει την καλή ποιότητα πρόσφυσης και την ομοιογενή διασπορά των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα. Επομένως, το νανοσύνθετο υλικό γίνεται πιο δύσκαμπτο με την αύξηση της περιεκτικότητας σε CNT<sub>s</sub>. Επίσης, σημαντικός παράγοντας στην αύξηση του μέτρου ελαστικότητας για το mLLDPE/CNT είναι και το μεταλλοκένιο, ως καταλύτης του πολυμερούς. Η τάση διαρροής έχει αυξητική τάση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε CNT<sub>s</sub> και φτάνει σε αύξηση 55% για το mLLDPE/10CNT. Τέλος, η ολκιμότητα του νανοσύνθετου υλικού, η οποία εκφράζεται μέσω της παραμόρφωσης θραύσης, διατηρεί υψηλές τιμές κοντά σε αυτές της πολυμερικής μήτρας. Για μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε CNT<sub>s</sub>, η παραμόρφωση θραύσης μειώνεται σημαντικά, λόγω του περιορισμού της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων από τα δύσκαμπτα νανοεγκλείσματα, καθώς και λόγω της ύπαρξης συσσωματωμάτων στην μικροδομή.

#### 4.7.4 mLLDPE/GO και PLA/GO

Η πειραματική διαδικασία και επεξεργασία των δοκιμών είναι όμοια με τις σειρές που μελετήθηκαν προηγουμένως, με τη διαφορά ότι η ταχύτητα εφελκυσμού ήταν 0.5mm/min, που αντιστοιχεί σε ρυθμό παραμόρφωσης  $4.17 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Η καμπύλη συμβατικής τάσης-παραμόρφωσης μέχρι και την θραύση των δοκιμών, αλλά και με εστίαση στην ελαστική περιοχή παρουσιάζεται στο Γράφημα 74 και 75 αντίστοιχα και τα αποτελέσματα καταγράφονται στον Πίνακα 4.30. Τα σφάλματα των πειραματικών αποτελεσμάτων εκτιμώνται στο 5%.

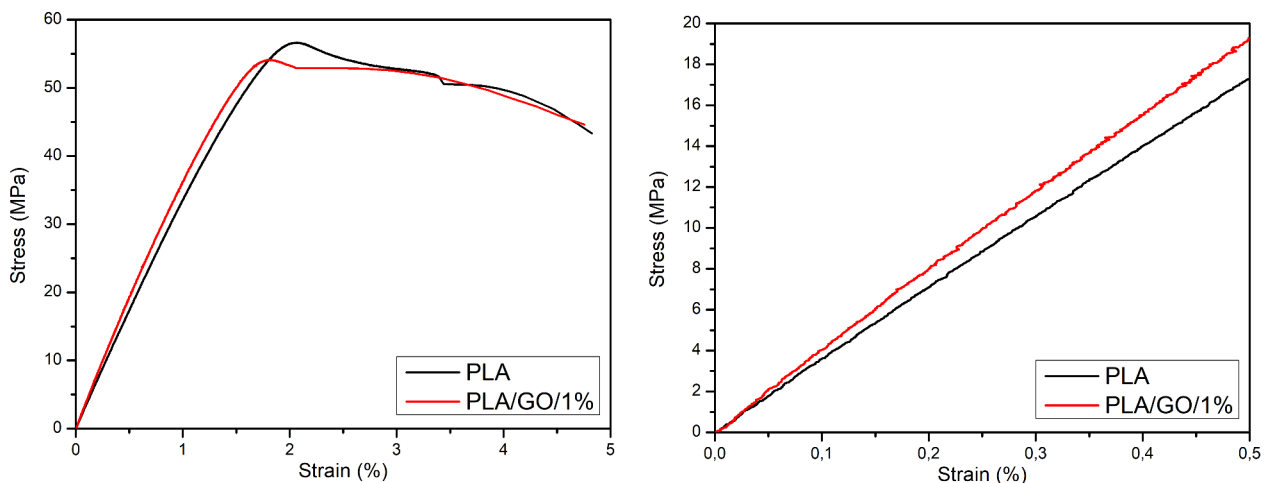


**Γράφημα 74**

Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα mLLDPE/GO  
α) μέχρι τη θραύση, β) εστίαση στην ελαστική περιοχή

Παρατηρείται ότι για μικρές παραμορφώσεις, η απόκριση των υλικών είναι γραμμική. Έπειτα, συντελείται διαρροή και λαίμωση έλαση έως και την θραύση των υλικών. Σχετικά με τα PLA παρατηρείται αύξηση του μέτρου ελαστικότητας (25.5%) με την παρουσία των GO<sub>s</sub>, ενώ η τάση διαρροής μειώνεται λίγο. Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στην ανομοιογένεια της παραμόρφωσης που υφίσταται το νανοσύνθετο υλικό. Επιπλέον, η παραμόρφωση θραύσης παραμένει σχεδόν αμετάβλητη με την παρουσία των GO<sub>s</sub>. Σχετικά με το mLLDPE, το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται με την παρουσία GO (25%). Επίσης, αυξάνεται και η τάση διαρροής του νανοσύνθετου υλικού και αυτό αποτελεί ένδειξη μηχανικής ενίσχυσής του. Επιπλέον, παρατηρείται το φαινόμενο διπλής διαρροής για την πολυμερική μήτρα mLLDPE, που σχετίζεται με μηχανισμούς ολίσθησης των κρυ-

σταλλικών περιοχών και διάτμησης μέσα στις κρυσταλλικές περιοχές κατά τον εφελκυσμό.



**Γράφημα 75**

Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα PLA/GO  
α) μέχρι τη θραύση , β) εστίαση στην ελαστική περιοχή

Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας E (MPa)	Αύξηση E (%)	Τάση Διαρροής (MPa)	Τάση Θραύσης (MPa)	Παραμόρφωση Θραύσης (%)
mLLDPE	205	-	3.9   5.3	22.7	1036
mLLDPE/GO/1%	257	25.3	7.0	22.9	980
PLA	3473	-	56.6	43.3	4.82
PLA/GO/1%	4358	25.5	54.1	44.6	4.75

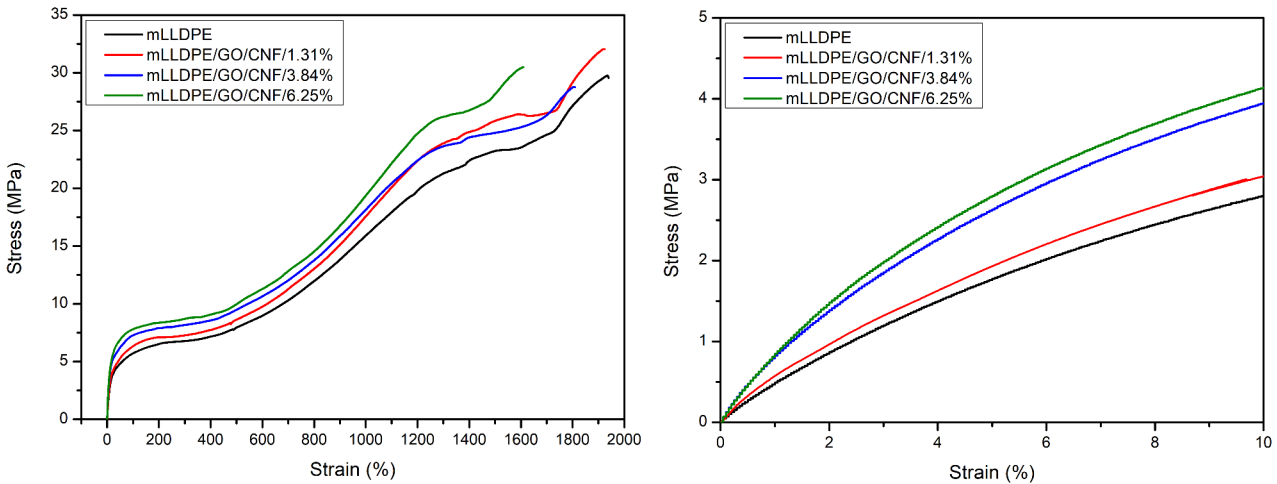
**Πίνακας 4.30**

Αποτελέσματα πειραμάτων εφελκυσμού για τη σειρά mLLDPE/GO και PLA/GO

Γενικότερα, έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία τέτοιες περιπτώσεις για πολυαιθυλένια υπό κατάτασης εφελκυσμού [164]. Το φαινόμενο της διπλής διαρροής αποδίδεται σε δύο μηχανισμούς. Ο πρώτος αφορά την ολίσθηση των κρυσταλλικών περιοχών και ο δεύτερος σχετίζεται με τη διάτμηση μέσα στις κρυσταλλικές περιοχές κατά τον εφελκυσμό. Η τάση παραμόρφωσης παραμένει σχεδόν αμετάβλητη και τα δύο συστήματα υλικών, ενώ η παραμόρφωση θραύσης μειώνεται με την παρουσία GO<sub>s</sub>. Η μείωση αυτή αποδίδεται στον περιορισμό της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων από τα δύσκαμπτα νανοεγκλείσματα, καθώς και λόγω της ύπαρξης συσσωματωμάτων στην μικροδομή. Γενικώς, τα συσσωματώματα που υπάρχουν στην μικροδομή δρουν ως σημεία συγκέντρωσης τάσης και μειώνουν την εφελκυστική δύναμη των υλικών. Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων είναι εφικτός ακόμα και σε μικρές περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων, λόγω των δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των νανοφυλλιδίων, τα οποία οδηγούνται σε ολίσθηση, λόγω της εφαρμοζόμενης εφελκυστικής δύναμης [155]. Επιπλέον, μπορεί να γίνει ο ισχυρισμός ότι τα GO<sub>s</sub> υπερτερούν των CNT<sub>s</sub> ως προς το ενισχυτικό φαινόμενο που παρατηρείται. Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με την συγκεκριμένη εργασία, γιατί παρατηρήθηκε ότι στο νανοσύνθετο mLLDPE/GO/1% συντελείται αύξηση του μετρου ελαστικότητας κατά 25%, ενώ στο αντίστοιχο υλικό mLLDPE/02CNT (διπλάσιας περιεκτικότητας) η αύξηση ήταν 27%.

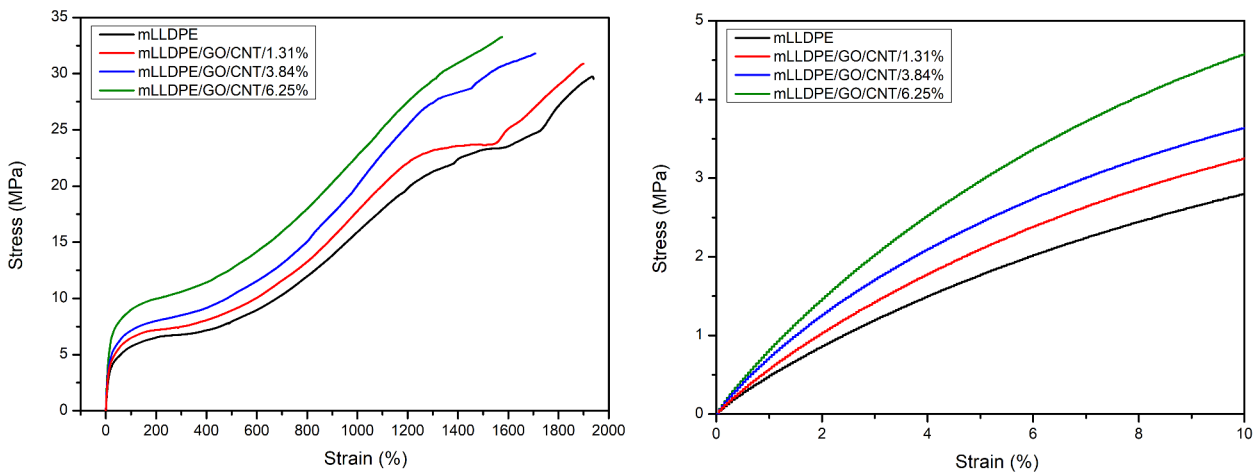
### 4.7.5 mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος και υβριδικά

Η πειραματική διαδικασία και επεξεργασία έγινε με τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται στις προηγούμενες σειρές των zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT. Η καμπύλη συμβατικής τάσης-παραμόρφωσης μέχρι και την θραύση των δοκιμίων, αλλά και με εστίαση στην ελαστική περιοχή παρουσιάζεται στο Γράφημα 76,77 και 78 αντίστοιχα και τα αποτελέσματα καταγράφονται στον Πίνακα 4.31. Τα πειραματικά σφάλματα εκτιμώνται στο 5%.



**Γράφημα 76**

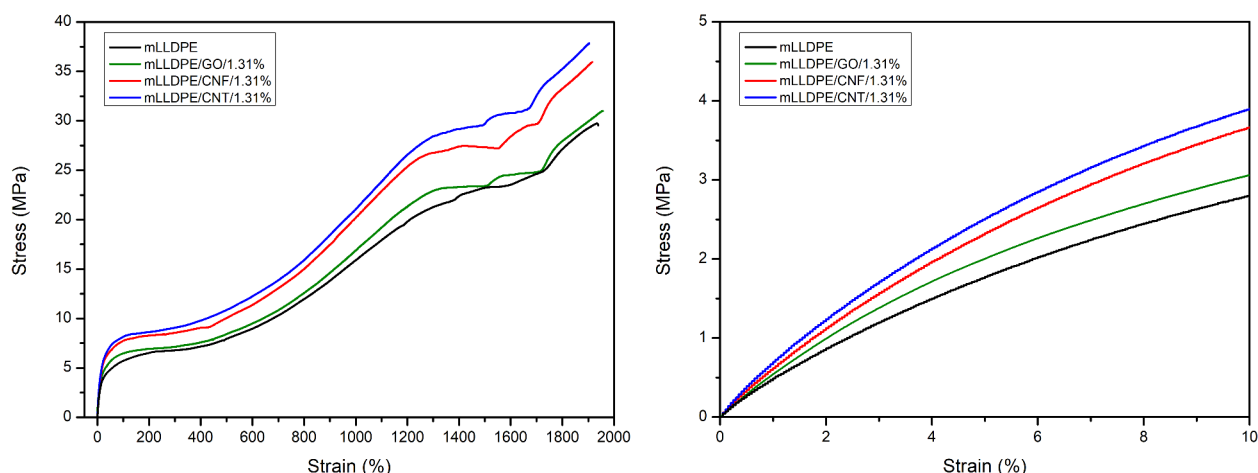
Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα mLLDPE/GO/CNF  
α) μέχρι τη θραύση , β) εστίαση στην ελαστική περιοχή



**Γράφημα 77**

Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα mLLDPE/GO/CNT  
α) μέχρι τη θραύση , β) εστίαση στην ελαστική περιοχή

Παρατηρείται ότι για μικρές παραμορφώσεις, η απόκριση των υλικών είναι γραμμική. Έπειτα, συντελείται διαρροή, λαίμωση και ψυχρή έλαση έως την θραύση. Η διαρροή στα πολυμερή συνήθως εκδηλώνεται από ένα μοναδικό σημείο διαρροής. Σε αυτή τη σειρά υλικών, όπως και στις προηγούμενες σειρές με πολυμερική μήτρα mLLDPE, εντοπίζονται δύο σημεία διαρροής.



**Γράφημα 78**

Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος  
 α) μέχρι τη θραύση, β) εστίαση στην ελαστική περιοχή

Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)	Αύξηση E (%)	Τάση Διαρροής (MPa)	Παραμόρφωση Διαρροής (%)	Τάση Θραύσης (MPa)	Παραμόρφωση Θραύσης (%)
mLLDPE	92	-	4.0 / 5.4	23.1	29.5	1939
mLLDPE/GO/CNF/1.31%	142	54.3	4.6 / 6.0	30.1	32.0	1924
mLLDPE/GO/CNF/3.84%	184	100.0	5.6 / 6.5	32.0	28.7	1809
mLLDPE/GO/CNF/6.25%	204	121.7	6.9 / 7.2	49.5	30.5	1610
mLLDPE/GO/CNT/1.31%	118	28.3	4.8 / 6.2	30.2	30.9	1900
mLLDPE/GO/CNT/3.84%	154	60.8	5.4 / 6.7	30.3	31.8	1707
mLLDPE/GO/CNT/6.25%	180	95.6	7.2 / 8.4	32.1	33.3	1576
mLLDPE/GO/1.31%	104	13.0	4.4 / 6.1	30.1	31.0	1957
mLLDPE/CNF/1.31%	147	59.8	6.0 / 7.3	30.2	36.0	1915
mLLDPE/CNT/1.31%	154	67.4	6.8 / 7.7	39.5	37.9	1903

**Πίνακας 4.31**

Αποτελέσματα πειραμάτων εφελκυσμού για τη σειρά mLLDPE nanofillers και υβριδικά

Το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται για όλα τα νανοσύνθετα υλικά, με αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων. Μεγαλύτερη αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας παρατηρείται για τα υβριδικά υλικά GO/CNF σε σχέση με τα GO/CNT. Ο βαθμός μηχανικής ενίσχυσης που παρατηρείται σε αυτή την σειρά είναι υψηλότερος από αυτόν που παρατηρήθηκε στις σειρές zLLDPE/CNT, mLLDPE/CNT και mLLDPE/GO/1% σε αντίστοιχες περιεκτικότητες. Πιο συγκεκριμένα, τα GO/CNF για μια περιεκτικότητα 1.31wt% παρουσιάζουν αύξηση του μέτρου ελαστικότητας κατά 54.3%, ενώ για παρόμοια περιεκτικότητα σε CNT, και GO, υπήρξε αύξηση 27.3% και 25.3% αντίστοιχα. Για την επίτευξη αύξησης 40% του μέτρου ελαστικότητας είναι απαραίτητη μια περιεκτικότητα GO/CNT 4wt%, ενώ για τα μη υβριδικά υλικά η αντίστοιχη απαιτούμενη περιεκτικότητα είναι 2 φορές μεγαλύτερη [166]. Επίσης, παρατηρείται σχετικά με τα νανοσύνθετα υλικά με ίδιο τύπο εγκλείσματος, ότι το σύστημα με τους CNT, δίνει υψηλότερες τιμές στο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τα αντίστοιχα νανοσύνθετα υλικά με CNF, και GO.

Σχετικά με την τάση διαρροής, παρατηρείται αύξηση σε όλες τις περιεκτικότητες για όλα τα να-

νοσύνθετα υλικά με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων. Συγκρίνοντας τα υβριδικά υλικά, μεγαλύτερες τιμές λαμβάνει για τα υβριδικά υλικά GO/CNT. Όσον αφορά τα μη υβριδικά υλικά, μεγαλύτερη τάση διαρροής παρατηρείται στο νανοσύνθετο υλικό με CNT<sub>s</sub>.

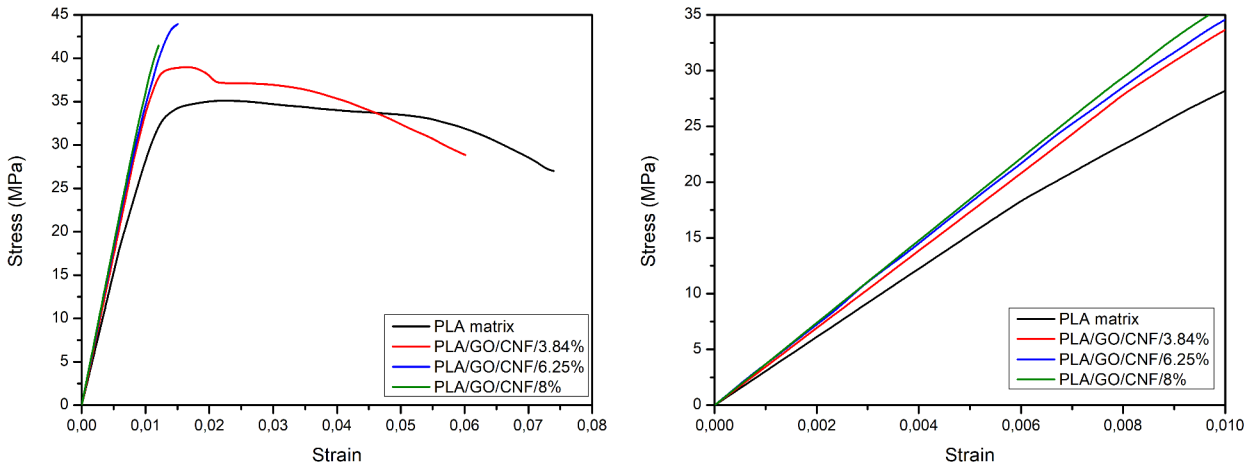
Η τάση θραύσης δεν παρουσιάζει ουσιαστική μεταβολή στα νανοσύνθετα υλικά, παρά μόνο μια μικρή αύξηση για τα υβριδικά υλικά GO/CNT. Σχετικά με τα μη υβριδικά υλικά, η υψηλότερη τάση θραύσης προκύπτει και πάλι για το νανοσύνθετο υλικό με CNT<sub>s</sub>, ακολουθούμενο από το νανοσύνθετο υλικό με CNF<sub>s</sub> και έπειτα το αντίστοιχο νανοσύνθετο υλικό με GO<sub>s</sub>.

Η παραμόρφωση θραύσης διατηρεί τις υψηλές τιμές της έως και την περιεκτικότητα 3.84wt% και έπειτα μειώνεται, λόγω του περιορισμού της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων από τα δύσκαμπτα νανοεγκλείσματα, καθώς και λόγω της ύπαρξης περισσότερων συσσωματωμάτων στην μικροδομή σε μεγάλες περιεκτικότητες. Πάντως, η ολκιμότητα των νανοσύνθετων υλικών διατηρείται παρά την προσθήκη των νανοεγκλεισμάτων. Τα νανοεγκλείσματα που χρησιμοποιήθηκαν μπορούν να ενισχύσουν σημαντικά τα πολυμερή και να τους προσδώσουν πολύ βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες.

Η ενίσχυση των ελαστικών ιδιοτήτων σχετίζεται έντονα από πολλές παραμέτρους, όπως η καλή ποιότητα διασποράς των νανοεγκλεισμάτων, η κατάλληλη πρόσφυσή τους στην πολυμερική μήτρα και η ισχυρή περιοχή διεπιφάνειας μεταξύ των νανοεγκλεισμάτων και της πολυμερικής μήτρας. Συγκεκριμένα, αναφέρεται στο άρθρο [86], ότι στην περίπτωση νανοσύνθετων υλικών με GNP/PP, η προσθήκη γραφενίου σε περιεκτικότητα 20wt% δεν έχει καμία επίδραση στην εφελκυστική δύναμη των GNP/PP νανοσύνθετων υλικών, καθώς και στα GNP:CNT/PP υβριδικά νανοσύνθετα. Αυτή η παρατήρηση σχετίζεται άμεσα με την έλλειψη κατάλληλης πρόσφυσης των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτής της σειράς των υλικών, ο συνδυασμός των GO και CNF νανοεγκλεισμάτων, οδηγεί σε καλύτερη ποιότητα διασποράς των νανοεγκλεισμάτων, καθώς και στη βελτιωμένη πρόσφυσή τους στην πολυμερική μήτρα. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για τα GO/CNT υβριδικά υλικά, όπου παρουσιάζουν παρόμοια μηχανική ενίσχυση. Η σύνδεση μεταξύ των χρησιμοποιούμενων νανοεγκλεισμάτων και της πολυμερικής μήτρας mLLDPE αναμένεται να είναι διαφορετική, λόγω των διαφορετικών εξωτερικών επιφανειών των νανοεγκλεισμάτων [86] και αυτό το φαινόμενο επιβεβαιώνεται από τις διαφορετικές τιμές των ελαστικών ιδιοτήτων για τα νανοσύνθετα υλικά με ίδιο τύπο εγκλείσματος. Επομένως, οι CNT<sub>s</sub> αναμένεται να έχουν βελτιωμένη διεπιφανειακή πρόσφυση στην πολυμερική μήτρα σε σχέση με τα υπόλοιπα εγκλείσματα. Επιπλέον, από τα πειράματα DSC παρατηρήθηκε ότι τα υβριδικά υλικά GO/CNF φέρουν υψηλές τιμές στην κρυσταλλικότητά τους, γεγονός που συνδέεται με τις βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητές τους. Βιβλιογραφικά, υπάρχουν περιορισμένες δημοσιεύσεις σχετικά με την μηχανική ενίσχυση νανοσύνθετων υλικών LLDPE με καρβονικά νανοεγκλείσματα [20,22,23,87,88], και ακόμη λιγότερες όταν η πολυμερική μήτρα είναι mLLDPE [115]. Σχετικά με τα υβριδικά υλικά mLLDPE που παρουσιάστηκαν δεν υπάρχουν συγκριτικές μελέτες μέχρι σήμερα στην βιβλιογραφία.

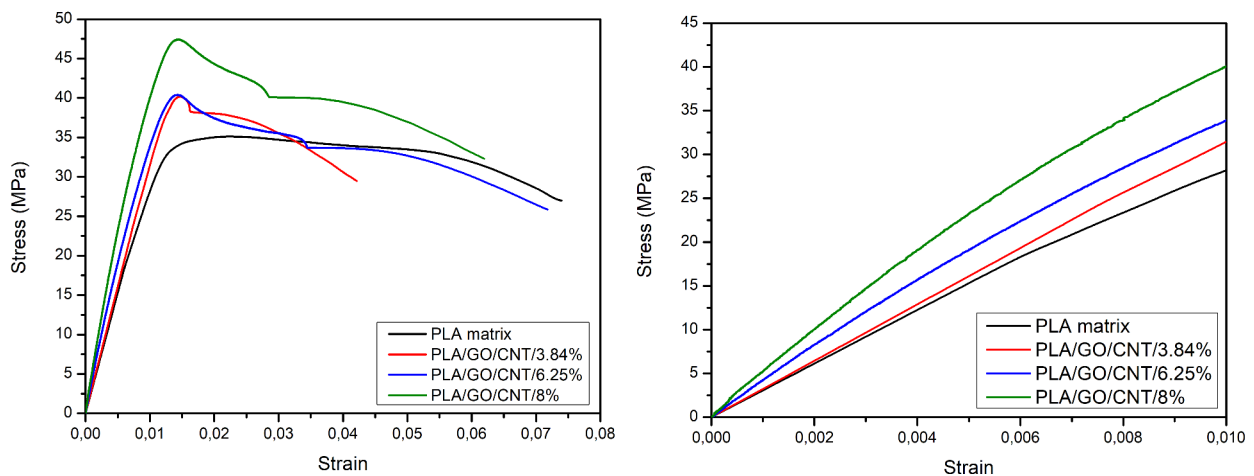
### 4.7.6 PLA υβριδικά

Τα πειράματα εφελκυσμού έγιναν με ακριβώς ίδιο τρόπο όπως και στις προηγούμενες σειρές, με ταχύτητα εφελκυσμού 0.5mm/min, που αντιστοιχεί σε ρυθμό παραμόρφωσης  $4.17 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Η καμπύλη συμβατικής τάσης-παραμόρφωσης μέχρι και την θραύση των δοκιμών, αλλά και με εστίαση στην ελαστική περιοχή παρουσιάζεται στο Γράφημα 79 και 80 αντίστοιχα και τα αποτελέσματα καταγράφονται στον Πίνακα 4.32. Τα πειραματικά σφάλματα εκτιμώνται στο 5%.



**Γράφημα 79**

Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα PLA/GO/CNF  
α) μέχρι τη θραύση , β) εστίαση στην ελαστική περιοχή



**Γράφημα 80**

Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το σύστημα PLA/GO/CNT  
α) μέχρι τη θραύση , β) εστίαση στην ελαστική περιοχή

Παρατηρείται ότι για μικρές παραμορφώσεις, η απόκριση των υλικών είναι γραμμική. Στη συνέχεια τα υλικά διαρρέουν και οι καμπύλες παρουσιάζουν αλλαγή στην κλίση τους μέχρι και την θραύση τους. Στα υβριδικά υλικά PLA/GO/CNT, το ενισχυτικό φαινόμενο είναι εμφανές από τα γραφήματα. Τα PLA/GO/CNF παρουσιάζουν συμπεριφορά ψαθυρών υλικών, με εξαίρεση το PLA/GO/CNF/3.84% που εμφανίζεται να έχει μεγαλύτερη τιμή παραμόρφωσης θραύσης, κοντά σε αυτή της πολυμερικής μήτρας.

Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)	Αύξηση E (%)	Τάση Διαρροής (MPa)	Παραμόρφωση διαρροής (%)	Τάση Θραύσης (MPa)	Παραμόρφωση Θραύσης (%)
PLA	3064	-	34.4	1.52	27.0	7.39
PLA/GO/CNF/3.84%	3460	12.9	38.5	1.28	28.9	6.01
PLA/GO/CNF/6.25%	3796	23.9	-	-	43.9	1.51
PLA/GO/CNF/8%	4000	30.5	-	-	41.4	0.01
PLA/GO/CNT/3.84%	3218	5.0	40.2	1.48	29.5	4.21
PLA/GO/CNT/6.25%	4265	39.2	40.4	1.43	25.9	7.18
PLA/GO/CNT/8%	5652	84.5	47.4	1.43	32.3	6.19

**Πίνακας 4.32**

*Αποτελέσματα πειραμάτων εφελκυσμού για τη σειρά PLA υβριδικών υλικών*

Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά μεταξύ των υβριδικών υλικών που μελετήθηκαν αποδίδεται στον διαφορετικό τύπο και γεωμετρία των νανοεγκλεισμάτων. Τα CNF<sub>s</sub> έχουν μεγαλύτερες διαστάσεις σε σχέση με τα CNT<sub>s</sub> και περιορίζουν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων κατά τον εφελκυσμό, δημιουργώντας εσωτερικές ρωγμές και οδηγούν στην ψαθυρή συμπεριφορά που παρατηρείται. Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.32, το μέτρο ελαστικότητας, καθώς και η τάση διαρροής αυξάνονται σημαντικά με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων. Μεγαλύτερη αύξηση παρουσιάζεται στα υβριδικά GO/CNT υλικά. Συγκρίνοντας την αύξηση των υβριδικών PLA, με την προηγούμενη σειρά των υβριδικών mLLDPE, παρατηρούμε ότι για τον ίδιο τύπο νανοεγκλεισμάτων και για την ίδια περιεκτικότητα, η μηχανική ενίσχυση είναι πολύ μεγαλύτερη για τα mLLDPE υβριδικά υλικά. Στην παρούσα σειρά υλικών, τα PLA/GO/CNT παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενίσχυση από τα PLA/GO/CNF, ενώ στην προηγούμενη σειρά των υβριδικών υλικών τα αποτελέσματα ήταν αντίθετα. Από αυτό το γεγονός, φαίνεται πόσο σημαντικός και καθοριστικός παράγοντας είναι ο τύπος της πολυμερικής μήτρας.

Σχετικά με την τάση διαρροής, σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση για τα GO/CNT υβριδικά υλικά. Η εφελκυστική αντοχή των υβριδικών υλικών γενικώς αυξάνεται, παρουσιάζοντας τη μεγαλύτερη τιμή της για τα PLA/GO/CNT, ενώ για τα PLA/GO/CNF παρουσιάζονται υψηλές τιμές εφελκυστικής αντοχής σε μεγάλες περιεκτικότητες. Η αύξηση της εφελκυστικής αντοχής σχετίζεται με την ικανοποιητική πρόσφυση των εγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα, οδηγώντας σε αποτελεσματική μεταφορά τάσης σε όλη την διεπιφάνεια [156]. Στη δημοσίευση [156], αναφέρεται ότι μια ισχυρή διεπιφάνεια γύρω από τους CNT<sub>s</sub> μπορεί να αυξήσει ουσιαστικά την εφελκυστική αντοχή των νανოსύνθετων υλικών. Γενικώς, η ενίσχυση της εφελκυστικής αντοχής μπορεί να είναι αποτέλεσμα της καλής διασποράς και πρόσφυσης των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα. Αυτές οι παραμέτροι σχετίζονται άμεσα με την περιεκτικότητα των νανοεγκλεισμάτων, καθώς και με τον ρόλο των GO<sub>s</sub> στη διασπορά των CNT<sub>s</sub> και CNF<sub>s</sub>.

Ως γενικό συμπέρασμα από αυτή την μελέτη, προκύπτει ότι η βελτιωμένη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση των GO<sub>s</sub> με τα CNT<sub>s</sub> (ή CNF<sub>s</sub>) και την πολυμερική μήτρα προκαλεί τη μεταφορά τάσης από την πολυμερική μήτρα στα νανοεγκλείσματα, οδηγώντας σε μηχανική ενίσχυση και αυξημένη εφελκυστική αντοχή.



## 4.8 Συμπεράσματα

Η παρουσία νανοεγκλεισμάτων σε όλες τις σειρές υλικών που μελετήθηκαν οδήγησαν σε σημαντική αύξηση του μέτρου ελαστικότητας Young, καθώς και της τάσης διαρροής. Επομένως, τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζονται να έχουν έντονη μηχανική ενίσχυση. Η παραμόρφωση θραύσης λαμβάνει υψηλές τιμές για τις πολυμερικές μήτρες LLDPE, αλλά μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα, λόγω του περιορισμού της κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων, της συσσωμάτωσης των νανοεγκλεισμάτων και της δημιουργίας ρωγμών στην μικροδομή.

Συγκρίνοντας τις ίδιες περιεκτικότητες για τις σειρές zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT, παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση του μέτρου ελαστικότητας για την πολυμερική μήτρα mLLDPE. Η πολυμερική μήτρα mLLDPE παρουσιάζει διπλό σημείο διαρροής και αυτό οφείλεται στην ολίσθηση των κρυσταλλικών περιοχών κατά τον εφελκυσμό, ενώ ο δεύτερος σχετίζεται με τη διάτμηση μέσα στις κρυσταλλικές περιοχές.

Σχετικά με τα υβριδικά υλικά, τα PLA/GO/CNT παρουσιάζουν μεγαλύτερη μηχανική ενίσχυση από τα PLA/GO/CNF, ενώ στην σειρά των υβριδικών υλικών mLLDPE τα αποτελέσματα ήταν αντίθετα. Αν γίνει σύγκριση μεταξύ των δύο σειρών των υβριδικών υλικών, παρατηρείται ότι τα υλικά με μήτρα mLLDPE παρουσιάζουν μεγαλύτερη αύξηση του μέτρου ελαστικότητας σε σχέση με τη μήτρα PLA. Από αυτό το γεγονός, φαίνεται πόσο σημαντικός είναι ο τύπος της πολυμερικής μήτρας. Εστιάζοντας στα υλικά mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος σε περιεκτικότητα 1.31wt%, παρατηρείται ότι οι CNT<sub>s</sub> οδηγούν στη μεγαλύτερη αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και ακολουθεί το σύστημα με τους CNF<sub>s</sub> και τέλος τα GO<sub>s</sub>, ενώ τα υβριδικά υλικά GO/CNF και GO/CNT έχουν μικρότερες τιμές από τα αντίστοιχα mLLDPE/CNF και mLLDPE/CNT.

Σχετικά με την τάση διαρροής, σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση για τα GO/CNT υβριδικά υλικά. Η εφελκυστική αντοχή των νανοσύνθετων υλικών γενικώς αυξάνεται και είναι αποτέλεσμα της καλής διασποράς και πρόσφυσης των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα. Τέλος, η δημιουργία των υβριδικών υλικών οδηγεί στην βελτιωμένη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση των GO<sub>s</sub> με τα CNT<sub>s</sub> (ή CNF<sub>s</sub>) και την πολυμερική μήτρα που προκαλεί τη μεταφορά τάσης από την πολυμερική μήτρα στα νανοεγκλείσματα, οδηγώντας σε μηχανική ενίσχυση και αυξημένη εφελκυστική αντοχή.

## Κεφάλαιο 5

### Μοντελοποίηση

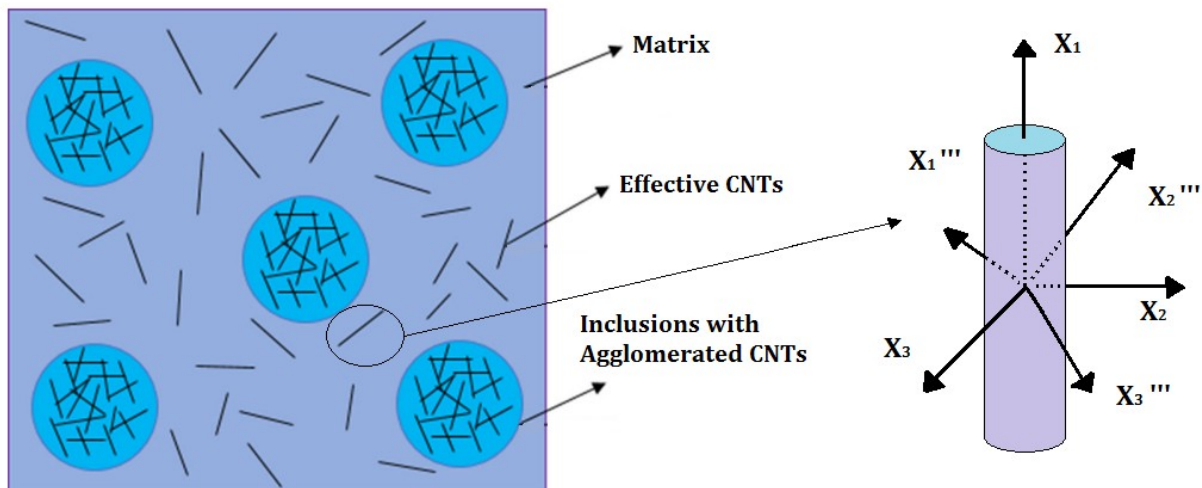
#### 5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει προσέγγιση του πειραματικού μέτρου ελαστικότητας με κατάλληλη μοντελοποίηση που βασίζεται στο αναλυτικό μοντέλο Mori-Tanaka, Benveniste και στα μικρομηχανικά μοντέλα Tsai-Pagano και Cox-Krenchel. Στη συνέχεια θα γίνουν προσομοιώσεις πεπερασμένων στοιχείων με τη μέθοδο της ομογενοποίησης. Η χρήση των αναλυτικών μοντέλων ή της μεθόδου πεπερασμένων στοιχείων χρησιμοποιείται ευρύτατα στον τομέα των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών και είναι ένα σημαντικό εργαλείο για την πρόβλεψη χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών, με στόχο τον κατάλληλο σχεδιασμό τους, αλλά και την μελέτη της απόκρισής τους σε ειδικές συνθήκες που δεν μπορούν να ελεγχθούν στο εργαστήριο.

#### 5.2 Αναλυτικό Μοντέλο Εγκλεισμάτων

##### 5.2.1 Θεωρία

Στην επιστημονική κοινότητα έχουν εκπονηθεί πολλές θεωρητικές μελέτες που εστιάζουν στην πρόβλεψη του μέτρου ελαστικότητας πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών [19,167-173]. Αυτό το ημιεμπειρικό αναλυτικό μοντέλο μπορεί να προβλέψει το μέτρο ελαστικότητας, θεωρώντας 2 διαφορετικές φάσεις στην μικροδομή του υλικού [173]. Η πρώτη φάση είναι η πολυμερική μήτρα με τους τυχαία διεσπαρμένους νανოსωλήνες άνθρακα, η οποία καλείται «πλασματική μήτρα» -“fictitious matrix”. Η δεύτερη φάση εμπεριέχει σφαιρικές ή ελλειπτικές περιοχές που περιέχουν συσσωματώματα από CNTs ή CNFs μέσα στην πολυμερική μήτρα. Αυτή η φάση ονομάζεται φάση «εγκλεισμάτων» -“inclusion phase”. Οι δύο αυτές φάσεις απεικονίζονται παρακάτω (Εικόνα 5.1).



**Εικόνα 5.1** – Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου εγκλεισμάτων με συσσωματώματα από CNTs με τυχαία διασπορά στην πολυμερική μήτρα. β) Προσανατολισμός του ενεργού CNT σε σύστημα αναφοράς  $x_1x_2x_3$  και στραμμένο σύστημα  $x_1''',x_2''',x_3'''$ .

Υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας της «πλασματικής μήτρας»  $E_m^f$

Το μέτρο ελαστικότητας της πλασματικής μήτρας (matrix + CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>) υπολογίστηκε μέσω του αναλυτικού μοντέλου Mori-Tanaka και Benveniste [168,170] που παρουσίασε ο Odegard στο [167]. Το μητρώο ακαμψίας  $C$  της πλασματικής μήτρας δίνεται από τη σχέση :

$$C = C_m + v_f \langle (C_f - C_m) A^f \rangle \langle v_m I + v_f \langle A^f \rangle \rangle^{-1} \quad (26)$$

$$A_f = [I + S(C_m)^{-1}(C_f - C_m)]^{-1} \quad (27) ,$$

όπου :

$C_m$  : μητρώο ακαμψίας της πολυμερικής μήτρας.

$C_f$  : μητρώο ακαμψίας των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>.

$I$  : μοναδιαίος πίνακας.

$v_f$  : κλάσμα όγκου των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>.

$A_f$  : μητρώο συγκέντρωσης μηχανικών παραμορφώσεων για τους CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>.

$S$  : ο τανυστής Eshelby [174,175].

Ο τανυστής Eshelby για ελλειψοειδή εγκλείσματα έχει την εξής μορφή :

$$S = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & 0 & 0 & 0 \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{55} \end{bmatrix} \quad (28) ,$$

όπου :

$$s_{11} = \frac{1}{2(1-\nu)} \left( 1 - 2\nu + \frac{3t^2 - 1}{t^2 - 1} - \left( 1 - 2\nu + \frac{3t^2}{t^2 - 1} \right) g \right) \quad (29)$$

$$s_{22} = s_{33} = \frac{3}{8(1-\nu)} \frac{t^2}{t^2 - 1} + \frac{g}{4(1-\nu)} \left( 1 - 2\nu - \frac{9}{4(t^2 - 1)} \right) \quad (30)$$

$$s_{12} = s_{21} = \frac{1}{4(1-\nu)} \frac{t^2}{2(t^2 - 1)} - (1 - 2\nu) - \frac{3}{4(t^2 - 1)} g \quad (31)$$

$$s_{13} = s_{23} = \frac{-1}{2(1-\nu)} \frac{t^2}{t^2 - 1} + \frac{g}{4(1-\nu)} \left( \frac{3t^2}{t^2 - 1} - (1 - 2\nu) \right) \quad (32)$$

$$s_{31} = s_{32} = \frac{-1}{2(1-\nu)} \left( 1 - 2\nu + \frac{1}{t^2 - 1} \right) + \frac{g}{2(1-\nu)} \left( 1 - 2\nu + \frac{3}{2(t^2 - 1)} \right) \quad (33)$$

$$s_{44} = \frac{1}{4(1-\nu)} \frac{t^2}{2(t^2-1)} + \left( 1 - 2\nu - \frac{3}{4(t^2-1)} \right) g \quad (34)$$

$$s_{55} = \frac{1}{4(1-\nu)} \left( 1 - 2\nu - \frac{t^2+1}{t^2-1} - \frac{g}{2} \left( 1 - 2\nu - \frac{3t^2+3}{t^2-1} \right) \right) \quad (35)$$

με:

$$g = t \left( t(t^2-1)^5 - \text{ArcCosh}[t] \right) / (t^2-1)^{1.5} \quad (36)$$

$\nu$  : λόγος Poisson των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>

$t$  : λόγος διαστάσεων των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>

Τα σύμβολα <> εκφράζουν τις μέσες τιμές όλων των δυνατών προσανατολισμών των CNT<sub>s</sub> /CNF<sub>s</sub>.

Άρα :

$$\bar{\mathbf{A}}_{ijkl}^f = c_{ip} c_{jq} c_{kr} c_{ls} \mathbf{A}_{pqrs}^f \quad (37)$$

με τα  $c_{ij}$  να είναι τα συνημίτονα κατεύθυνσης του μετασχηματισμού.

Πιο συγκεκριμένα :

$$\begin{aligned} c_{11} &= \cos\phi \cos\psi - \sin\phi \cos\gamma \sin\psi \\ c_{12} &= \sin\phi \cos\psi + \cos\phi \cos\gamma \sin\psi \\ c_{13} &= \sin\psi \sin\gamma \\ c_{21} &= -\cos\phi \sin\psi - \sin\phi \cos\gamma \cos\psi \\ c_{22} &= -\sin\phi \sin\psi + \cos\phi \cos\gamma \cos\psi \\ c_{23} &= \sin\gamma \cos\psi \\ c_{31} &= \sin\phi \sin\gamma \\ c_{32} &= -\cos\phi \sin\gamma \\ c_{33} &= \cos\gamma \end{aligned} \quad (38)$$

με  $\gamma, \phi, \psi$  να είναι οι γωνίες στροφής για τον μετασχηματισμό από τις τοπικές (local) συντεταγμένες του ενεργού (effective) CNT ( $x_1, x_2, x_3$ ) στο στραμμένο σύστημα με συντεταγμένες ( $x_1''', x_2''', x_3'''$ ). (Εικόνα 5.1). Άρα ο μέσος ταυυστής προσανατολισμού  $\mathbf{A}^f$  δίνεται από την παρακάτω σχέση :

$$\langle \mathbf{A}^f \rangle = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi/2} \bar{\mathbf{A}}^f(\phi, \gamma, \psi) \lambda(\phi, \psi) \sin(\gamma) d\phi d\gamma d\psi}{\int_{-\pi}^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi/2} \lambda(\phi, \psi) \sin(\gamma) d\phi d\gamma d\psi} \quad (39),$$

όπου  $\lambda(\phi, \psi)$  είναι η συνάρτηση κατανομής προσανατολισμού (orientation distribution function) :

$$\lambda(\phi, \psi) = \exp[-s_1\phi^2] \exp[-s_2\psi^2] \quad (40)$$

Οι παράμετροι  $s_1, s_2$  καθορίζουν τον προσανατολισμό των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>. Η πλασματική μήτρα αντιμετωπίζεται ως ισότροπο υλικό, λόγω της τυχαίας κατανομής και διασποράς των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>. Άρα οι παράγοντες  $s_1, s_2$  είναι ίσοι με μηδέν. Συνεπώς η συνάρτηση  $\lambda(\phi, \psi) = 1$ . Οι CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub> αντιμετωπίζονται ως εγκάρσιως ισότροπα υλικά, που περιγράφονται από πέντε ανεξάρτητες ελαστικές σταθερές οι οποίες είναι : Το μέτρο ελαστικότητας στην διαμήκη συνιστώσα ( $E_1$ ), το εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας ( $E_2 = E_3$ ), το μέτρο διάτμησης ( $G_{12}$ ) και οι λόγοι Poisson ( $\nu_{12} = \nu_{13}$  και  $\nu_{23}$ ). Με χρήση αυτού του φορμαλισμού υπολογίζεται το μητρώο ακαμψίας  $\mathbf{C}$  και άρα εμμέσως και το μέτρο ελαστικότητας  $E_m^f$  της πλασματικής μήτρας του νανοσύνθετου υλικού.

Υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας των Εγκλεισμάτων “Inclusions”  $E_{inc}$

Το μέτρο ελαστικότητας των εγκλεισμάτων υπολογίζεται μέσω του μικρομηχανικού μοντέλου του Tsai-Pagano [176,177]. Θεωρείται ως βασική υπόθεση ότι υπάρχει καλή πρόσφυση της πολυμερικής μήτρας και του νανοεγκλείσματος, καλή ποιότητα διασποράς και τυχαίος προσανατολισμός των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>. Το μέτρο ελαστικότητας των Inclusions  $E_{inc}$  δίνεται από την σχέση :

$$E_{inc} = \frac{3}{8} E_{inc}^L + \frac{5}{8} E_{inc}^T \quad (41),$$

όπου  $E_{inc}^L$  και  $E_{inc}^T$  είναι το μέτρο ελαστικότητας των inclusions στη διαμήκη και εγκάρσια συνιστώσα αντίστοιχα. Οι τιμές τους δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις :

$$E_{inc}^L = E_f \lambda \nu_f + E_m (\xi - \lambda \nu_f) \quad (42)$$

$$E_{inc}^T = \frac{E_m E_f}{E_m \lambda \nu_f + E_f (\xi - \lambda \nu_f)} \quad (43)$$

$$\lambda = \frac{\nu_f^{inc}}{\nu_f} \quad (44) \quad \text{και} \quad \xi = \nu_i \quad (45)$$

$\nu_f^{inc}$  : κλάσμα όγκου των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub> μέσα στα εγκλείσματα

$\nu_i$  : κλάσμα όγκου των εγκλεισμάτων ,

όπου  $\xi$  είναι το κλάσμα όγκου των εγκλεισμάτων μέσα στην μικροδομή του νανοσύνθετου υλικού και  $\lambda$  είναι ο λόγος του κλάσματος όγκου των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub> μέσα στο έγκλεισμα προς το ολικό κλάσμα όγκου  $\nu_f$  των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>. Οι όροι  $E_{inc}^L$  και  $E_{inc}^T$  εκφράζουν τον νόμο των φάσεων (rule of mixtures) για την “isostrain” και “isostress” συνθήκη αντίστοιχα.

Για να ισχύει το μοντέλο, θα πρέπει :

$$\nu_f^{inc} < \xi \quad (46) \quad \text{και} \quad \lambda < \frac{\xi}{\nu_f} \quad (47)$$

Οι παράμετροι  $\xi$  και  $\lambda$  παίρνουν τιμές μεταξύ 0 και 1.

Οριακές Συνθήκες

- $\xi = 1 \rightarrow$  Ομοιόμορφη διασπορά των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα.

- $\lambda=1 \rightarrow \text{CNT}_s / \text{CNF}_s$  είναι συγκεντρωμένοι στα εγκλείσματα (Inclusions).
- $\xi=\lambda \rightarrow \text{CNT}_s / \text{CNF}_s$  είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένοι στην μήτρα και στα εγκλείσματα [173].

Υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας του νανοσύνθετου υλικού  $E_c$

Το μέτρο ελαστικότητας του νανοσύνθετου υλικού  $E_c$  θα υπολογιστεί μέσω του ημιεμπειρικού μοντέλου Cox – Krenchel ή modified ROM [178] που εκφράζεται από την παρακάτω σχέση :

$$E_c = h_0 h_L E_{inc} \xi + E_m^f (1 - \xi) + c \quad (48) ,$$

όπου  $E_m^f$  το μέτρο ελαστικότητας της πλασματικής μήτρας,  $h_0$  η παράμετρος προσανατολισμού των  $\text{CNT}_s / \text{CNF}_s$  που είναι ίση με 0.2 για την περίπτωση τυχαίου προσανατολισμού των εγκλεισμάτων (inclusions) μέσα στην πλασματική μήτρα. Η παράμετρος  $h_L$  δίνεται από τις σχέσεις :

$$h_L = 1 - \frac{\tanh(a \cdot t)}{a \cdot t} \quad (49) \quad , \quad a = \sqrt{\left( \frac{-3 E_m^f}{2 E_{inc} \ln(\xi)} \right)} \quad (50) ,$$

όπου  $t$  είναι ο ενεργός λόγος διαστάσεων των εγκλεισμάτων που ισούται με 1 για σφαιρικά εγκλείσματα και  $t > 1$  για ελλειπτικά εγκλείσματα.  $c$  είναι μια σταθερά κανονικοποίησης η οποία ικανοποιεί την οριακή συνθήκη :  $E_c = E_m$  , όταν  $v_f = 0$  .

Συνοπτικά λοιπόν, έχουμε :

**A) Φάση Εγκλεισμάτων** (πολυμερική μήτρα + συσσωματώματα από  $\text{CNT}_s / \text{CNF}_s$ )

Μοντελοποιείται με χρήση του μοντέλου Tsai-Pagano :

$$E_{inc} = \frac{3}{8} E_{inc}^L + \frac{5}{8} E_{inc}^T \quad , \quad E_{inc}^L = E_f \lambda v_f + E_m (\xi - \lambda v_f) \quad , \quad E_{inc}^T = \frac{E_m E_f}{E_m \lambda v_f + E_f (\xi - \lambda v_f)}$$

**B) Φάση «Πλασματικής μήτρας»** (Πολυμερική μήτρα + τυχαία διεσπαρμένα  $\text{CNT}_s / \text{CNF}_s$ )

Μοντελοποιείται με χρήση του μοντέλου που παρουσίασε συγκεντρωτικά ο Odegard [167].

$$C = C_m + v_f \left\langle (C_f - C_m) A^f \right\rangle \left( v_m I + v_f \left\langle A^f \right\rangle \right)^{-1} \quad , \quad A_f = \left[ I + S(C_m)^{-1} (C_f - C_m) \right]^{-1}$$

**Γ) Φάση Νανοσύνθετου Υλικού** («Πλασματική μήτρα» + Εγκλείσματα)

Μοντελοποιείται με χρήση του mROM μοντέλου.

$$E_c = h_0 h_L E_{inc} \xi + E_m^f (1 - \xi) \quad , \quad h_L = 1 - \frac{\tanh(a \cdot t)}{a \cdot t} \quad , \quad a = \sqrt{\left( \frac{-3 E_m^f}{2 E_{inc} \ln(\xi)} \right)}$$

### 5.2.2 Αποτελέσματα

#### Εφαρμογή στις σειρές zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT

Για την επίτευξη καλής προσέγγισης στα πειραματικά αποτελέσματα, οι ελαστικές σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν για την μήτρα και τους CNT<sub>s</sub> είναι οι εξής :

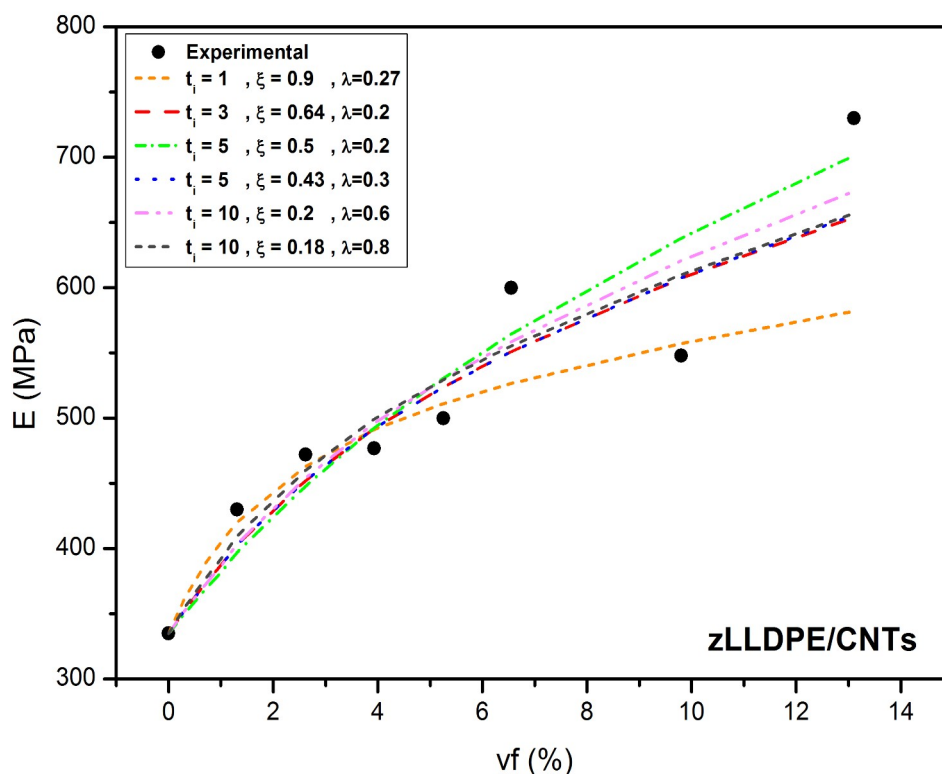
Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας E (MPa)	Λόγος Poisson
zLLDPE	335	0.42
mLLDPE	205	0.42

**Πίνακας 5.1** – Ελαστικές Σταθερές πολυμερικής μήτρας (μοντελοποιήθηκε ως ισότροπο υλικό)

E <sub>1</sub> (GPa)	E <sub>2</sub> =E <sub>3</sub> (GPa)	G <sub>12</sub> = G <sub>13</sub> (GPa)	ν <sub>12</sub> = ν <sub>13</sub>	ν <sub>23</sub>	Λόγος Διαστάσεων
910	304	194	0.2	0.3	450

**Πίνακας 5.2** – Ελαστικές Σταθερές CNT<sub>s</sub> (μοντελοποιήθηκαν ως εγκάρσιως ισότροπα υλικά)

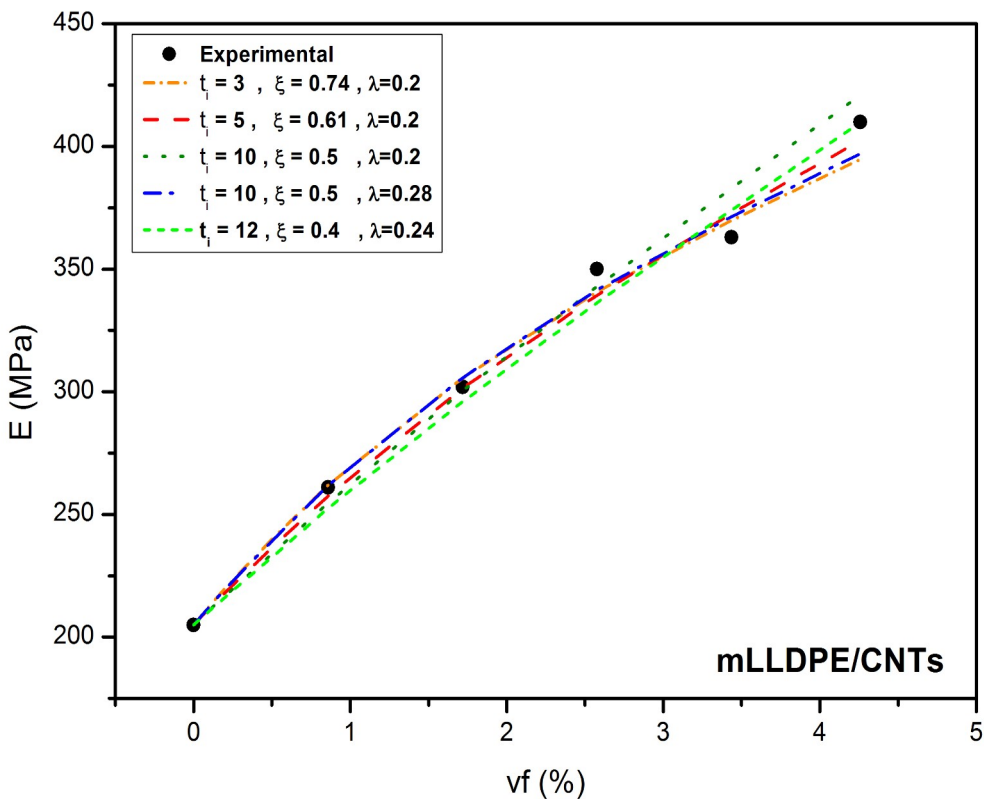
Οι τιμές των παραμέτρων και οι κατάλληλοι συνδυασμοί που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο για την άρτια προσέγγιση του μέτρου ελαστικότητας των zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT βρίσκονται στον Πίνακα 5.3 και παρουσιάζονται στα Γραφήματα 81 και 82 αντίστοιχα.



**Γράφημα 81** – Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα zLLDPE/CNT<sub>s</sub>. Στην λεζάντα αναγράφονται διαφορετικοί συνδυασμοί των παραμέτρων που δίνουν επιθυμητά αποτελέσματα. Καλύτερη προσέγγιση για t<sub>i</sub>=5, ξ = 0.5, λ= 0.2

Τα αποτελέσματα προσαρμογής και για τις δύο σειρές υλικών είναι ικανοποιητικά και καταδεικνύουν το αναπόφευκτο φαινόμενο της συσσωμάτωσης των CNT<sub>s</sub>, το οποίο επαληθεύτηκε και από τα πειράματα SEM. Για την προσέγγιση των πειραματικών τιμών του μέτρου ελαστικότητας θεωρή-

Θηκε ότι οι παράμετροι λαμβάνουν την ίδια τιμή για όλες τις περιεκτικότητες. Επομένως, αυτές οι παράμετροι αποτελούν αντιπροσωπευτικές τιμές για το σύστημα των νανοσύνθετων υλικών που εξετάζεται.



**Γράφημα 82** – Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα mLLDPE/CNT . Στην λεζάντα αναγράφονται διαφορετικοί συνδυασμοί των παραμέτρων που δίνουν επιθυμητά αποτελέσματα. Καλύτερη προσέγγιση για  $t_i=5, \xi = 0.61, \lambda = 0.2$

Υλικό	t	ξ	λ
zLLDPE/CNT	1	0.9	0.27
	3	0.64	0.2
	5	0.5	0.2
	5	0.43	0.3
	10	0.2	0.6
mLLDPE/CNT	10	0.18	0.8
	3	0.74	0.2
	5	0.61	0.2
	10	0.5	0.2
	10	0.5	0.28
	12	0.4	0.24

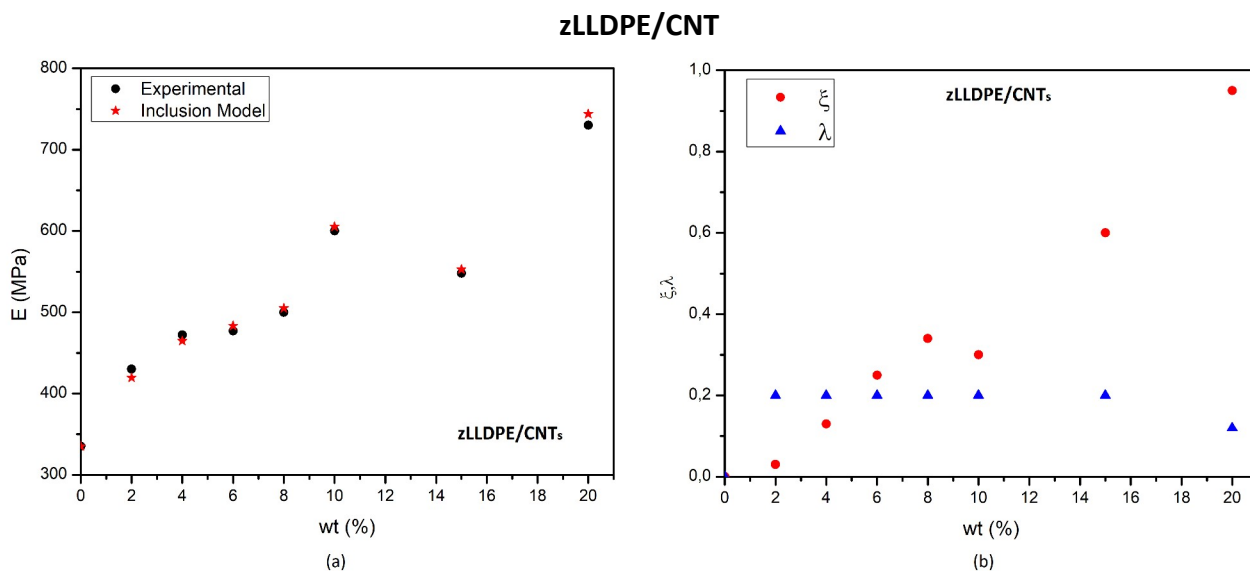
**Πίνακας 5.3** – Παράμετροι καλής προσέγγισης μέτρου ελαστικότητας

Η προσέγγιση του μέτρου ελαστικότητας είναι καλύτερη για το σύστημα των νανοσύνθετων υλικών zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT όταν οι παράμετροι του μοντέλου είναι  $t=5, \xi=0.5, \lambda=0.2$  και  $t=5, \xi=0.61, \lambda=0.2$  αντίστοιχα. Η παράμετρος  $\xi$  και στα δύο συστήματα είναι υπολογίσιμο μέγεθος και σχετίζεται άμεσα με τη συσσωμάτωση των νανοεγκλεισμάτων. Αν δεν ληφθεί υπόψιν η παράμετρος αυτή, η προσέγγιση έχει μεγάλη απόκλιση. Επομένως, η πληροφορία της συσσωμάτωσης που εμπεριέχει το μοντέλο αυτό προσεγγίζει ρεαλιστικά τη σύνθετη μικροδομή των νανοσύνθετων υλικών και οδηγεί σε καλές εκτιμήσεις του μέτρου ελαστικότητας Young.



### Υπόθεση Σφαιρικών Εγκλεισμάτων και μεταβολής παραμέτρων ανά υλικό

Υποθέτοντας ότι τα εγκλείσματα που παρατηρούνται είναι σφαιρικά (λόγος διαστάσεων=1), τα αποτελέσματα της προσέγγισης μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά, αν θεωρηθεί ακόμη ότι οι παράμετροι μεταβάλλονται με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων. Αυτή η υπόθεση είναι ρεαλιστική, καθώς σε μεγάλες περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων τα συσσωματώματα αναμένονται να είναι περισσότερα. Άρα με κατάλληλη προσαρμογή στα πειραματικά αποτελέσματα γίνεται η εξαγωγή των παραμέτρων για κάθε νανοςύνθετο υλικό που μελετήθηκε.

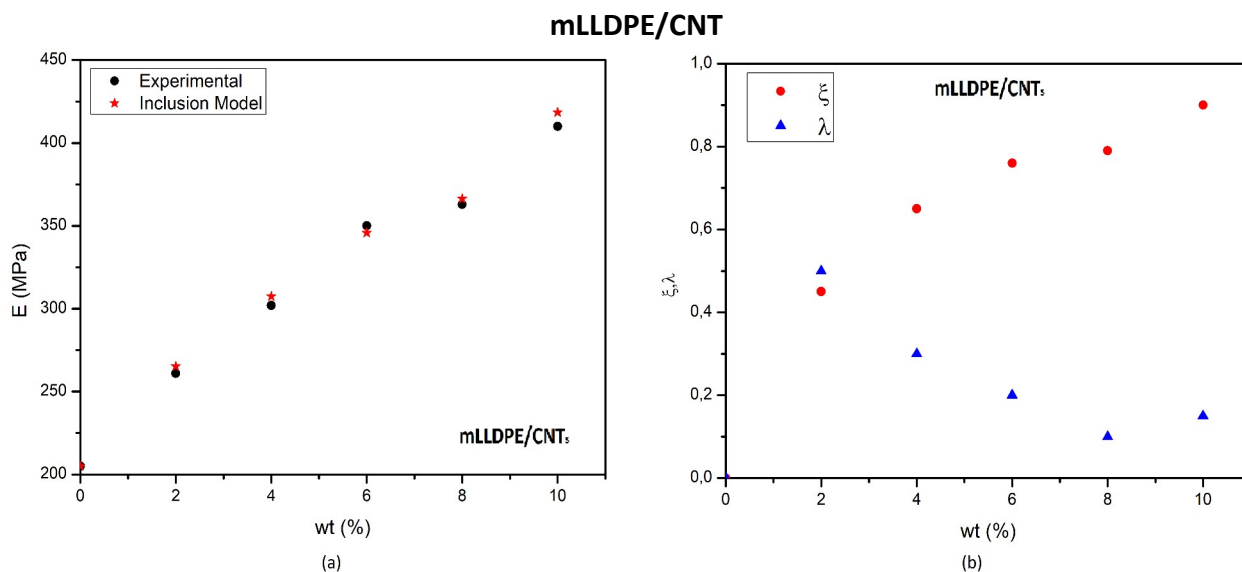


Γράφημα 83 – α) Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα zLLDPE/CNT ,b) παράμετροι μοντέλου

Υλικό	ξ	λ
zLLDPE	0	0
zLLDPE/02CNT	0.03	0.20
zLLDPE/04CNT	0.13	0.20
zLLDPE/06CNT	0.25	0.20
zLLDPE/08CNT	0.34	0.20
zLLDPE/10CNT	0.30	0.20
zLLDPE/15CNT	0.60	0.20
zLLDPE/20CNT	0.95	0.12

Πίνακας 5.4 – Παράμετροι μοντέλου εγκλεισμάτων για σφαιρικά εγκλείσματα (zLLDPE/CNT)

Για το σύστημα zLLDPE/CNT, η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, όπως φαίνεται στο Γράφημα 83a, είναι πολύ καλή. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε υλικό καταγράφονται στον Πίνακα 5.4 και παρουσιάζονται στο Γράφημα 83b. Παρατηρείται ότι η παράμετρος ξ, που εκφράζει την περιεκτικότητα των εγκλεισμάτων (σφαιρικών περιοχών) στην πολυμερική μήτρα, αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας, ενώ η παράμετρος λ λαμβάνει μια τιμή σχεδόν σταθερή για όλες τις περιεκτικότητες. Η αύξηση του ξ με την αύξηση της περιεκτικότητας είναι ένδειξη ομοιόμορφης διασποράς των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα, καθώς προσεγγίζεται η οριακή συνθήκη ξ=1. Αυτό το συμπέρασμα έρχεται σε συμφωνία με τις εικόνες SEM του συστήματος αυτού. Η συνθήκη ομοιόμορφης διασποράς των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα, αλλά και στις σφαιρικές περιοχές (ξ=λ) επιτυγχάνεται για το σύστημα zLLDPE/06CNT, δηλαδή για μια περιεκτικότητα 6%wt CNT<sub>s</sub>.



**Γράφημα 84** – α) Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα mLLDPE/CNT, β) παράμετροι μοντέλου

Υλικό	$\xi$	$\lambda$
mLLDPE	0	0
mLLDPE/02CNT	0.45	0.50
mLLDPE/04CNT	0.65	0.30
mLLDPE/06CNT	0.76	0.20
mLLDPE/08CNT	0.79	0.10
mLLDPE/10CNT	0.90	0.15

**Πίνακας 5.5** – Παράμετροι μοντέλου εγκλεισμάτων για σφαιρικά εγκλείσματα (mLLDPE/CNT)

Για το σύστημα mLLDPE/CNT, η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, όπως φαίνεται στο Γράφημα 84α είναι πολύ καλή. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε υλικό καταγράφονται στον Πίνακα 5.5 και παρουσιάζονται στο Γράφημα 84β. Παρατηρείται ότι η παράμετρος  $\xi$ , που εκφράζει την περιεκτικότητα των εγκλεισμάτων (σφαιρικών περιοχών) στην πολυμερική μήτρα, αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας, ενώ η παράμετρος  $\lambda$  μειώνεται. Η αύξηση του  $\xi$  με την αύξηση της περιεκτικότητας είναι ένδειξη ομοιόμορφης διασποράς των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα, καθώς προσεγγίζεται η οριακή συνθήκη  $\xi=1$ . Αυτό το συμπέρασμα έρχεται σε συμφωνία με τις εικόνες SEM του συστήματος αυτού. Η παράμετρος  $\lambda$  που εκφράζει το ποσοστό των CNT<sub>s</sub> που βρίσκεται μέσα στις σφαιρικές περιοχές μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας, εκφράζοντας την έντονη παρουσία των CNT<sub>s</sub> εκτός των σφαιρικών περιοχών σε υψηλές περιεκτικότητες. Η συνθήκη ομοιόμορφης διασποράς των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα, αλλά και στις σφαιρικές περιοχές ( $\xi=\lambda$ ) επιτυγχάνεται για το σύστημα mLLDPE/02CNT, δηλαδή για μια περιεκτικότητα 2wt% CNT<sub>s</sub>.

### Εφαρμογή στις σειρές υβριδικών υλικών

Οι ελαστικές σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν για τις φάσεις των υβριδικών νανοσύνθετων υλικών, δηλαδή πολυμερικές μήτρες, GO<sub>s</sub>, CNT<sub>s</sub> και CNF<sub>s</sub> και καταγράφονται στους Πίνακες 5.6, 5.2, 5.7 αντίστοιχα.

Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας E (MPa)	Λόγος Poisson	Λόγος Διαστάσεων
mLLDPE	92	0.42	-
PLA	3064	0.30	-
GO	250000	0.17	2000

**Πίνακας 5.6**– Ελαστικές Σταθερές πολυμερικής μήτρας και GO<sub>s</sub> (μοντελοποιήθηκαν ως ισότροπα υλικά)

E <sub>1</sub> (GPa)	E <sub>2</sub> =E <sub>3</sub> (GPa)	G <sub>12</sub> = G <sub>13</sub> (GPa)	v <sub>12</sub> = v <sub>13</sub>	v <sub>23</sub>	Λόγος Διαστάσεων
230	8	27.3	0.256	0.3	900

**Πίνακας 5.7** – Ελαστικές Σταθερές CNF<sub>s</sub> (μοντελοποιήθηκαν ως εγκάρσιως ισότροπα υλικά)

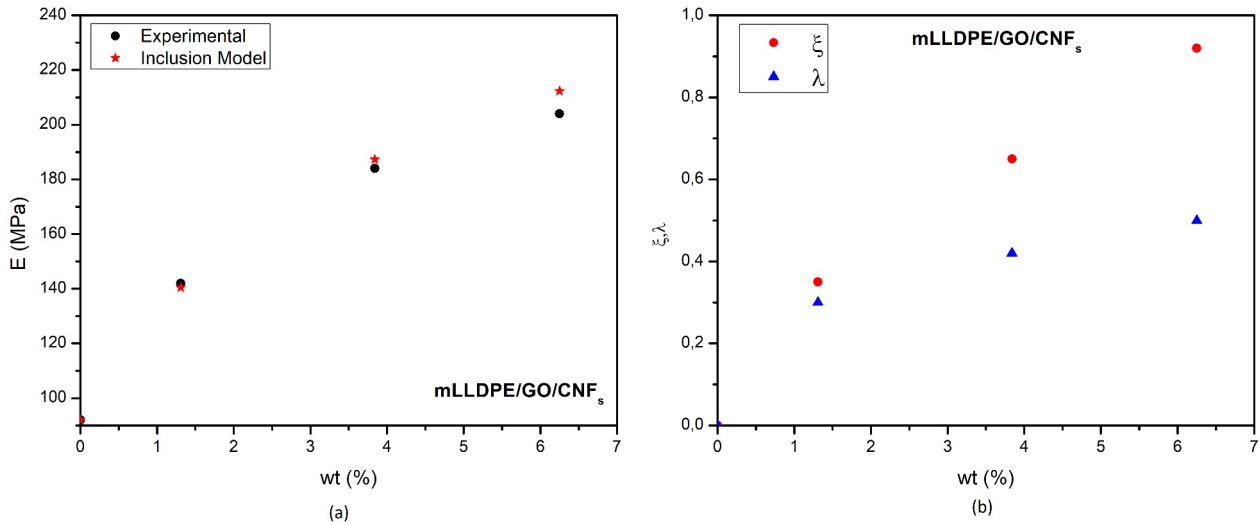
Στα υβριδικά υλικά, ο υπολογισμός της πλασματικής μήτρας (fictitious matrix) γίνεται σε δύο βήματα, με χρήση του μοντέλου που παρουσίασε συγκεντρωτικά ο Odegard [167]. Αρχικά, στο πρώτο στάδιο υπολογίζεται το μέτρο ελαστικότητας της φάσης της πολυμερικής μήτρας με τα κυλινδρικά νανοεγκλείσματα και στη συνέχεια υπολογίζεται το μέτρο ελαστικότητας της πλασματικής μήτρας με τα GO<sub>s</sub>. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζεται το μέτρο ελαστικότητας της νέας πλασματικής μήτρας του υβριδικού υλικού. Η φάση των εγκλεισμάτων (inclusions) αποτελείται και από τους δύο τύπους νανοεγκλεισμάτων και το μέτρο ελαστικότητας λαμβάνεται από τον μέσο όρο των αντίστοιχων μέτρων ελαστικότητας των νανοεγκλεισμάτων.

### mLLDPE/GO/CNF και mLLDPE/GO/CNT

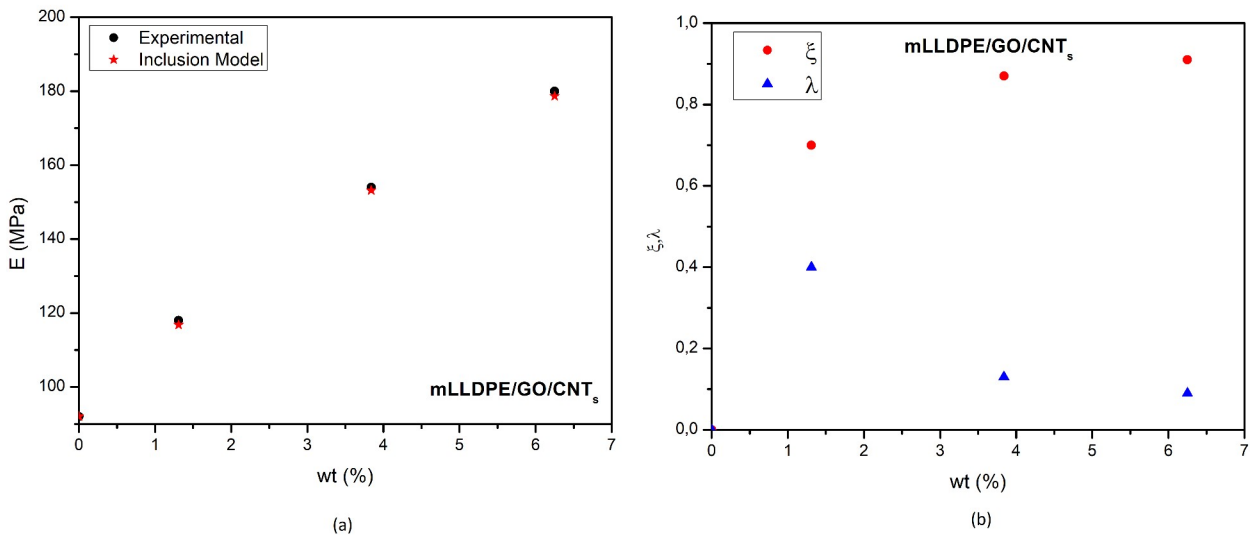
Για τα συστήματα αυτά, η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, όπως φαίνεται στα Γραφήματα 85a και 86a είναι πολύ καλή. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε υλικό καταγράφονται στον Πίνακα 5.8 και παρουσιάζονται στα Γραφήματα 85b και 86b. Παρατηρείται ότι η παράμετρος ξ, που εκφράζει την περιεκτικότητα των εγκλεισμάτων (σφαιρικών περιοχών) στην πολυμερική μήτρα, αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας και για τους δύο τύπους υβριδικών υλικών. Η αύξηση του ξ με την αύξηση της περιεκτικότητας είναι ένδειξη ομοιόμορφης διασποράς των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα, αφού προσεγγίζεται η οριακή συνθήκη ξ=1. Η παράμετρος λ αυξάνεται στο σύστημα GO/CNF με την αύξηση της περιεκτικότητας, υποδεικνύοντας την πιο πυκνή συσσωμάτωση μέσα στις σφαιρικές περιοχές, καθώς η περιεκτικότητα αυξάνεται. Η συνθήκη ομοιόμορφης διασποράς των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα, αλλά και στις σφαιρικές περιοχές (ξ=λ) επιτυγχάνεται για την περιεκτικότητα 1.31wt%. Η διαφορά που παρουσιάζεται στο σύστημα GO/CNT αφορά την παράμετρο λ, η οποία μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας, εκφράζοντας την έντονη παρουσία των νανοεγκλεισμάτων εκτός των σφαιρικών περιοχών σε υψηλές περιεκτικότητες.

Υλικό	ξ	λ
mLLDPE	0	0
mLLDPE/GO/CNF/1.31%	0.35	0.30
mLLDPE/GO/CNF/3.84%	0.65	0.42
mLLDPE/GO/CNF/6.25%	0.92	0.50
mLLDPE/GO/CNT/1.31%	0.70	0.40
mLLDPE/GO/CNT/3.84%	0.87	0.13
mLLDPE/GO/CNT/6.25%	0.91	0.09

**Πίνακας 5.8** – Παράμετροι μοντέλου εγκλεισμάτων για σφαιρικά εγκλείσματα (mLLDPE hybrids και monofillers)



**Γράφημα 85** – *α) Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα mLLDPE/GO/CNF ,b) παράμετροι μοντέλου*



**Γράφημα 86** – *α) Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα mLLDPE/GO/CNT ,b) παράμετροι μοντέλου*

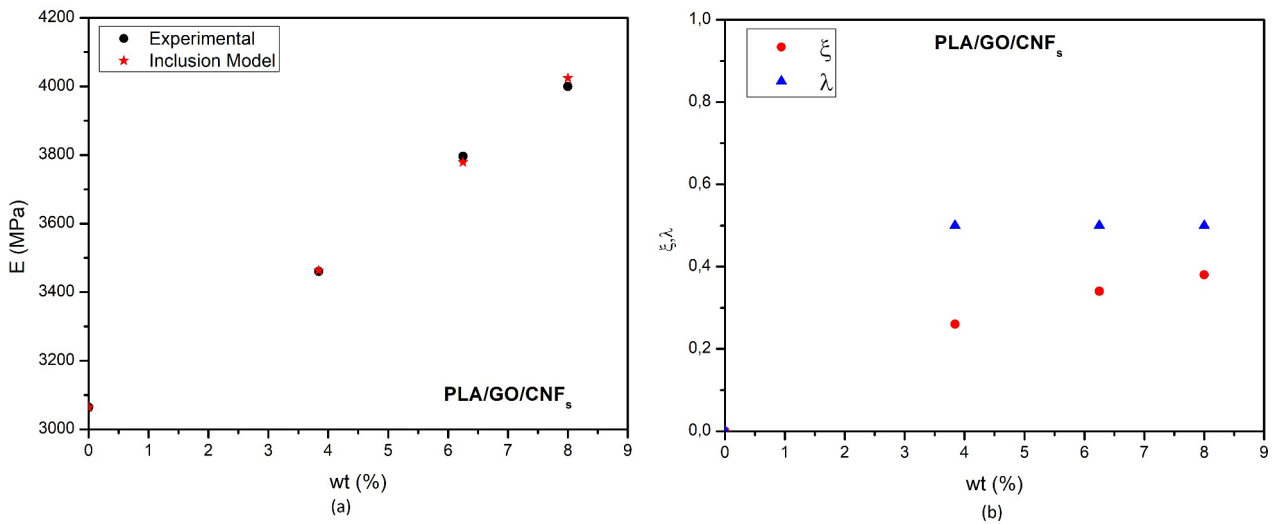
### PLA/GO/CNF και PLA/GO/CNT

Για τα συστήματα αυτά, η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, όπως φαίνεται στα Γραφήματα 87a και 88a είναι πολύ καλή. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε υλικό καταγράφονται στον Πίνακα 5.9 και παρουσιάζονται στα Γραφήματα 87b και 88b. Για το σύστημα GO/CNF παρατηρείται αύξηση της παραμέτρου  $\xi$  με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων, χωρίς όμως να λαμβάνει τιμές ιδιαίτερα υψηλές, ενώ για το σύστημα GO/CNT η παράμετρος αυτή μειώνεται σε υψηλές περιεκτικότητες. Επιπροσθέτως, η παράμετρος  $\lambda$  που εκφράζει την πυκνότητα των σφαιρικών περιοχών λαμβάνει μια σταθερή τιμή και για τους δύο τύπους υβριδικών υλικών. Η συνθήκη ομοιόμορφης διασποράς των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα, αλλά και στις σφαιρικές περιοχές ( $\xi=\lambda$ ), για το σύστημα GO/CNF, επιτυγχάνεται για την περιεκτικότητα 1.31wt%. Η διαφορετική τάση του συστήματος GO/CNT στην παράμετρο  $\xi$ , υφίσταται λόγω και της έντονης αύξησης του μέτρου ελαστικότητας στην σειρά αυτή σε μεγάλες περιεκτικότητες. Θεωρητικά, σε μεγάλες περιεκτικότητες, λόγω των έντονων συσσωματώσεων των νανοεγκλεισμάτων αναμένεται μια μείωση του μέτρου ελαστικότητας που αυτό συνδέεται με

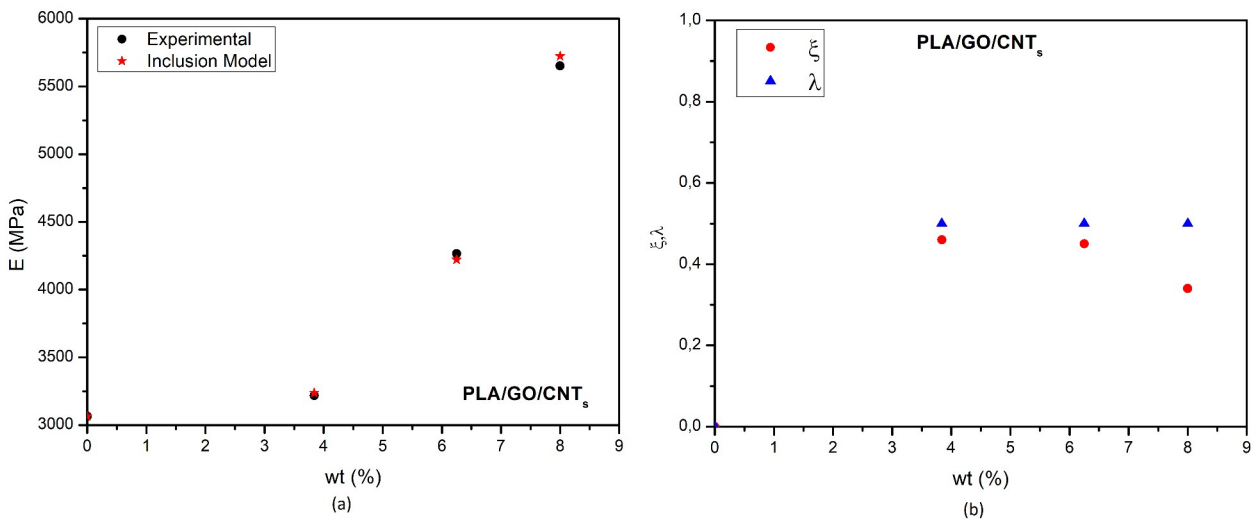
υψηλές τιμές στην παράμετρο  $\lambda$  και στην παράμετρο  $\xi$ . Για το συγκεκριμένο σύστημα, η μείωση της παραμέτρου  $\xi$ , έχοντας σταθερή τιμή στην παράμετρο  $\lambda$ , είναι ένδειξη λιγότερων συσσωματώσεων και πιο ομοιόμορφης διασποράς στην μικροδομή. Γι'αυτό τον λόγο το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται σε μεγάλες περιεκτικότητες για το σύστημα GO/CNT.

Υλικό	$\xi$	$\lambda$
PLA	0	0
PLA/GO/CNF/1.31%	0.26	0.5
PLA/GO/CNF/3.84%	0.34	0.5
PLA/GO/CNF/6.25%	0.38	0.5
PLA/GO/CNT/1.31%	0.46	0.5
PLA/GO/CNT/3.84%	0.45	0.5
PLA/GO/CNT/6.25%	0.34	0.5

**Πίνακας 5.9** – Παράμετροι μοντέλου εγκλεισμάτων για σφαιρικά εγκλείσματα (PLA υβριδικά)



**Γράφημα 87** – α) Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα PLA/GO/CNF, β) παράμετροι μοντέλου



**Γράφημα 88** – α) Προσαρμογή μοντέλου εγκλεισμάτων στα PLA/GO/CNT, β) παράμετροι μοντέλου

## 5.3 Προσομοιώσεις Πεπερασμένων Στοιχείων

### 5.3.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν προσομοιώσεις της μικροδομής των νανοσύνθετων υλικών, με χρήση μεθόδων πεπερασμένων στοιχείων και της ομογενοποίησης αντιπροσωπευτικών όγκων, με στόχο τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας των υλικών και της σύγκρισης του με τα πειραματικά δεδομένα. Η χρήση μεθόδων πεπερασμένων στοιχείων είναι πολύ χρήσιμη, καθώς μπορούν να γίνει πρόβλεψη της απόκρισης των υλικών σε διαφορετικές συνθήκες, λαμβάνοντας υπόψιν πολυάριθμες παραμέτρους.

### 5.3.2 Μέθοδοι Πεπερασμένων Στοιχείων

Η μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων είναι μια αριθμητική μέθοδος για τον υπολογισμό προσεγγιστικών λύσεων μερικών διαφορικών εξισώσεων. Επειδή η αναλυτική λύση των εξισώσεων με τις οποίες περιγράφονται διάφορα μηχανικά προβλήματα είναι δυνατή μόνο σε ειδικές περιπτώσεις, όπου οι καταπονήσεις και τα γεωμετρικά σχήματα είναι πάρα πολύ απλά, υπήρξε η ανάγκη να λυθούν και πιο σύνθετα προβλήματα και γι' αυτό το λόγο αναπτύχθηκαν διάφορες προσεγγιστικές μέθοδοι. Μία τέτοια μέθοδος είναι και η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων. Αυτή η μέθοδος είναι μεν προσεγγιστική, αλλά μπορεί να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα και έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα προβλήματα. Το μειονέκτημά της είναι οι αυξημένες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ, ιδίως όταν εφαρμόζεται σε σύνθετα μοντέλα. Αυτό όμως το μειονέκτημα ξεπεράστηκε τα τελευταία χρόνια, χάρη στη ραγδαία ανάπτυξη των υπολογιστών.

Για να εφαρμοστεί η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων απαιτούνται τα εξής στάδια :

1. Εισάγεται η γεωμετρία της κατασκευής και δημιουργείται το τρισδιάστατο μοντέλο.
2. Χωρίζεται το μοντέλο σε πεπερασμένα στοιχεία και αφού ετοιμαστεί το πλέγμα επιλέγεται το είδος της επίλυσης και εισάγονται τα επιπλέον δεδομένα που απαιτούνται.
3. Όταν ετοιμαστούν τα δεδομένα για επίλυση, εισάγονται σε ένα πρόγραμμα το οποίο θα κάνει την επίλυση του προβλήματος. Τέτοιου είδους προγράμματα λέγονται επιλυτές (solver programs), τα οποία χρησιμοποιούν αριθμητικές μεθόδους.
4. Όταν τελειώσει η επίλυση τα αποτελέσματα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα πρόγραμμα, που αποκαλείται «μετά-επεξεργαστής» (post processor), για να μπορέσει ο χρήστης να δει τα αποτελέσματα[179,180] .

Η μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων έχει αποδειχθεί ένα χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη και ανάλυση της μηχανικής απόκρισης πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών [181]. Στο άρθρο [182], μελετάται η επίδραση διάφορων γεωμετρικών και υλικών παραμέτρων κατά την κρούση, ενώ στο [183], γίνεται μελέτη της θερμομηχανικής συμπεριφοράς νανοσύνθετων υλικών epoxy/CNT σε εξαγωνικό αντιπροσωπευτικό όγκο και μελετάται η επίδραση του μήκους των CNTs.

### 5.3.3 Αντιπροσωπευτικοί Όγκοι (RVE) – Ομογενοποίηση

Στη θεωρία των νανοσύνθετων υλικών, το αντιπροσωπευτικό στοιχείο όγκου (RVE) είναι ο μικρότερος όγκος που μπορεί να γίνει μια μέτρηση, για να υπολογιστεί μία τιμή αντιπροσωπευτική του συνόλου. Στην περίπτωση που τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν περιοδικότητα στην γεωμετρία τους, μπορούμε να επιλέξουμε μία μονάδα η οποία επαναλαμβάνεται σε όλο το εύρος του υλικού. Η δική μας μονάδα περιλαμβάνει τις ελαστικές ιδιότητες που περιγράφουν το σύστημα. Για τον προσδιορισμό των υλικών σταθερών ενός ομογενοποιημένου, ετερογενούς υλικού είναι αναγκαίος πρώτα ο υπολογισμός των μέσων τάσεων και τροπών στο αντιπροσωπευτικό στοιχείο όγκου του υλικού, αφού αρχικά τεθούν οι κατάλληλες συνοριακές συνθήκες στο σύνορο του RVE. Τελικά, υπολογίζεται ο ενεργός πίνακας ακαμψίας των νανοσύνθετων υλικών. Η βασική ιδέα της μεθόδου είναι να απομονώσουμε μία «μονάδα» που θα είναι αντιπροσωπευτική της μικροδομής του νανοσύνθετου υλικού. Επιλέγοντας τις κατάλληλες συνοριακές συνθήκες, λύνονται οι κατάλληλες διαφορικές εξισώσεις και παράγονται τα αποτελέσματα των οποίων οι μέσοι όροι θα είναι αντιπροσωπευτικοί όλο το νανοσύνθετου υλικού. Με την εφαρμογή περιοδικών συνοριακών συνθηκών, υποδηλώνεται ότι κάθε αντιπροσωπευτικό στοιχείο όγκου (RVE) έχει τον ίδιο τρόπο παραμόρφωσης και δεν υπάρχει διαχωρισμός ή αλληλοεπικάλυψη μεταξύ γειτονικών μονάδων στο νανοσύνθετο υλικό. Αυτές οι περιοδικές συνθήκες δίνονται από την παρακάτω σχέση :

$$u_i = \bar{S}_{ij} x_j + v_i \quad (51)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, το  $\bar{S}_{ij}$  είναι η μέση τιμή των μετατοπίσεων, το  $v_i$  είναι το περιοδικό τμήμα των μετατοπίσεων στις συνοριακές επιφάνειες που είναι γενικά μία άγνωστη ποσότητα. Οι δείκτες  $i$  και  $j$  δηλώνουν το τρισδιάστατο σύστημα συντεταγμένων από το 1 μέχρι το 3. Οι μετατοπίσεις σε ένα ζεύγος αντίθετων συνοριακών επιφανειών για το αντιπροσωπευτικό στοιχείο όγκου (RVE) περιγράφονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$u_i^{Kr} = \bar{S}_{ij} x_j^{Kr} + v_i^{Kr} \quad (52) \quad , \quad u_i^{Kl} = \bar{S}_{ij} x_j^{Kl} + v_i^{Kl} \quad (53)$$

Όπου  $K_r$  εννοούμε κατά μήκος της θετικής διεύθυνσης  $x_j$  και όπου  $K_l$  κατά μήκος της αρνητικής διεύθυνσης  $x_j$  στις αντίστοιχες επιφάνειες  $Z+/Z-$ ,  $X+/X-$ ,  $Y+/Y-$ . Η τοπική διακύμανση  $v_i^{Kr}$  και  $v_i^{Kl}$  σχετικά με τη μέση μακροσκοπική τιμή είναι η ίδια σε δύο αντίθετες επιφάνειες, λόγω των περιοδικών συνθηκών των αντιπροσωπευτικών στοιχείων όγκων (RVE). Έτσι η διαφορά μεταξύ των δύο εξισώσεων περιγράφει την εφαρμοζόμενη μακροσκοπική συνθήκη μετατόπισης :

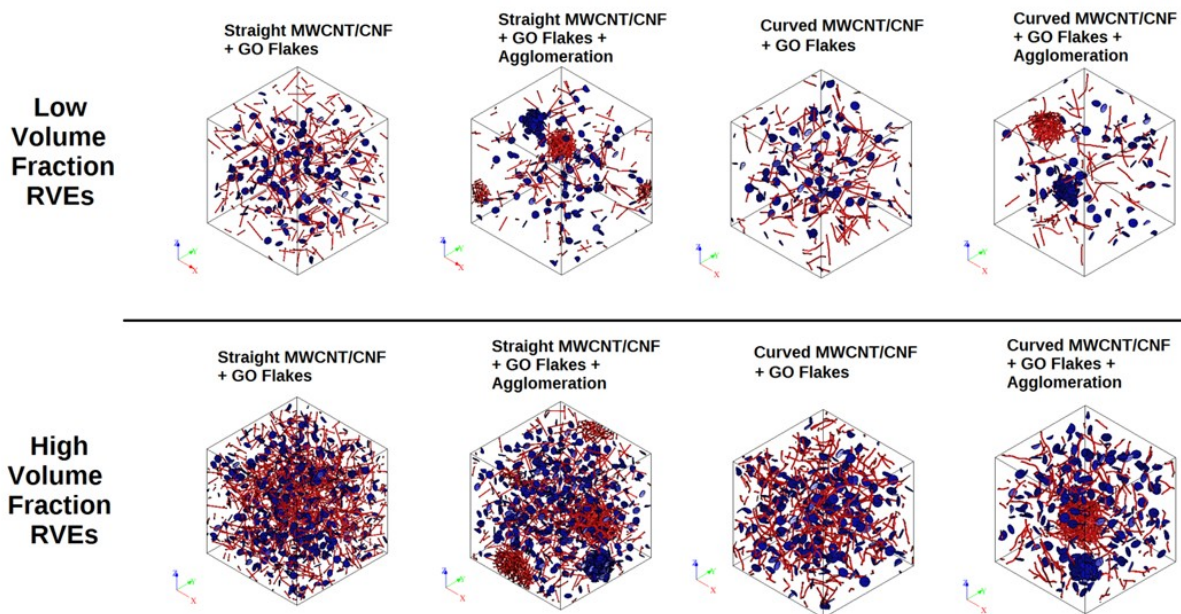
$$u_i^{Kr} - u_i^{Kl} = \bar{S}_{ij} (x_j^{Kr} - x_j^{Kl}) \quad (54)$$

Η μέση τιμή των μηχανικών τάσεων και παραμορφώσεων του νανοσύνθετου υλικού θα δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις :

$$\bar{T}_{ij} = \frac{1}{V} \sum_1^{n_e} T_{ij}^{(n)} V^{(n)} \quad (55) \quad , \quad \bar{S}_{ij} = \frac{1}{V} \sum_1^{n_e} S_{ij}^{(n)} V^{(n)} \quad (56)$$

Όπου  $n_e$  είναι ο αριθμός των πεπερασμένων στοιχείων στο πλέγμα της αντιπροσωπευτικής μονάδας (RVE),  $V^{(n)}$  είναι ο όγκος του αντιπροσωπευτικού στοιχείου όγκου (RVE) και  $\bar{T}_{ij}$  ,  $\bar{S}_{ij}$  είναι οι ταυιστές που υπολογίζονται μέχρι το  $n_e$  [184].

Στις προσομοιώσεις που υλοποιήθηκαν, δημιουργήθηκαν τέσσερις διαφορετικοί τρισδιάστατοι αντιπροσωπευτικοί όγκοι (RVE<sub>s</sub>) για κάθε περιεκτικότητα των νανοσύνθετων υλικών. Ο πρώτος RVE περιέχει ευθύγραμμους CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>. Ο δεύτερος RVE λαμβάνει επιπλέον υπόψιν το φαινόμενο της συσσωμάτωσης στην πολυμερική μήτρα. Ο τρίτος RVE περιέχει κυρτούς CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>, ενώ ο τέταρτος RVE περιέχει κυρτούς CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub> και επιπλέον λαμβάνει το φαινόμενο της συσσωμάτωσης στην πολυμερική μήτρα. Οι RVE<sub>s</sub> δημιουργήθηκαν με χρήση του προγράμματος Digimat-FE, το οποίο είναι ένα χρήσιμο πρόγραμμα της εταιρείας e-Xstream Engineering S.A.. Στο πρόγραμμα αυτό σχεδιάζεται λεπτομερώς η μικροδομή με διάφορες παραμέτρους. Μετά την δημιουργία του RVE και αφού γίνει καθορισμός των υλικών σταθερών, συνοριακών συνθηκών κλπ., τα δεδομένα εισάγονται στον Digimat FE επιλυτή και εξάγεται το μέτρο ελαστικότητας. Μια ενδεικτική εικόνα αντιπροσωπευτικών όγκων των υβριδικών υλικών που μελετήθηκαν παρουσιάζεται παρακάτω στην Εικόνα 5.2



Εικόνα 5.2 – Τέσσερις διαφορετικοί ,ενδεικτικοί RVE<sub>s</sub> που δημιουργήθηκαν για τα υβριδικά νανοσύνθετα υλικά

Οι πολυμερικές μήτρες και τα GO<sub>s</sub> μοντελοποιούνται ως ισότροπα υλικά (με δύο ανεξάρτητες ελαστικές σταθερές). Τα GO<sub>s</sub> γεωμετρικά παριστάνονται με τη μορφή πλακιδίων, ενώ οι CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub> λόγω της κυλινδρικής τους γεωμετρίας παριστάνονται ως κύλινδροι και μοντελοποιούνται ως εγκάρσιως ισότροπα υλικά (με 5 ανεξάρτητες ελαστικές σταθερές). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ελαστικές σταθερές των νανοεγκλεισμάτων είναι οι ονομαστικές τιμές [185,186,m]. Στα νανοσύνθετα υλικά, ένας τυπικός RVE αποτελείται από έναν ή περισσότερους τύπους ενισχυτικών νανοεγκλεισμάτων που περιβάλλονται από μήτρα και εφαρμόζοντας κατάλληλες οριακές συνθήκες σε αυτό, καλύπτεται η επίδρασή τους. Ο αριθμός των νανοεγκλεισμάτων πρέπει πάντα να είναι μεγάλος για τη σωστή δημιουργία του RVE, λόγω των διαφορετικών γεωμετρικών διαστάσεων σε σχέση με την πολυμερική μήτρα. Στους RVE<sub>s</sub>, η διασπορά των νανοεγκλεισμάτων, καθώς και η κατανομή τους εντός της μήτρας στα κατασκευασμένα δείγματα ήταν τυχαία, έτσι ώστε οι λύσεις αριθμητικής μοντελοποίησης να είναι πιο συνεπείς με τα πειραματικά αποτελέσματα. Με την εισαγωγή των παραμέτρων εισόδου, συμπεριλαμβανομένων των γεωμετρικών χαρακτηριστικών, του κλάσματος όγκου, του μέτρου ελαστικότητας κάθε φάσης, σχηματίζεται στο λογισμικό Digimat-FE ο RVE. Για τη δημιουργία RVE στο Digimat-FE επιλέχθηκε μια επαναληπτική διαδικα-



σία. Σύμφωνα με αυτή τη διαδικασία πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα βήματα: Δημιουργήθηκε ένα στοιχειώδες MWCNT/CNF. Το στοιχειώδες MWCNT/CNF είναι πάντα κεντραρισμένο στην αρχή, με τον κύριο άξονά του ευθυγραμμισμένο με τον άξονα Z. Στη συνέχεια, σύμφωνα με τον προσανατολισμό της φάσης του νανοεγκλείσματος εφαρμόστηκε μια περιστροφή. Μετά από αυτό, ορίστηκε μια μετατόπιση. Η μετατόπιση είναι τυχαία με ομοιόμορφη κατανομή εάν δεν έχουν καθοριστεί συσσωματώματα ή τυχαία με μη ομοιόμορφη κατανομή εάν ορίζεται συσσωμάτωση, όπου τα MWCNT/CNF είναι πιο πιθανό να τοποθετηθούν κοντά στο κέντρο της περιοχής συσσωμάτωσης. Στην περίπτωση των υβριδικών υλικών δημιουργείται φυλλίδιο GO με τον ίδιο τρόπο όπως το MWCNT/CNF. Εάν δεν έχει επιτευχθεί ακόμη το απαιτούμενο κλάσμα όγκου, ο αλγόριθμος ξεκινά τη διαδικασία ξανά από την αρχή μέχρι να επιτευχθεί το απαιτούμενο κλάσμα όγκου [187].

Οι κύριες παραδοχές που χρησιμοποιήθηκαν στην μοντελοποίηση ήταν :

1. Οι πολυμερικές μήτρες και τα GO<sub>s</sub> μοντελοποιήθηκαν ως ισότροπα υλικά, ενώ οι CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub> ως εγκαρσίως ισότροπα υλικά.
2. Οι παραμορφώσεις των RVE<sub>s</sub> παραμένουν στην ελαστική περιοχή (κατεύθυνση x) .
3. Δεν υπάρχουν τομές μεταξύ των νανοεγκλεισμάτων.
4. Η κατανομή των συσσωματωμάτων είναι τυχαία.
5. Τα συσσωματώματα θεωρούνται σφαιρικά (λόγος διαστάσεων = 1) και αποτελούν το 50% του κλάσματος όγκου των νανοεγκλεισμάτων ( $v_f$ ) στον RVE.
6. Εφαρμόστηκαν περιοδικές συνοριακές συνθήκες (ίδιος τρόπος παραμόρφωσης των RVE<sub>s</sub> και ομοιογένεια)

## Ελαστικές Σταθερές

Οι ελαστικές σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις σειρές των υλικών είναι οι ονομαστικές τιμές και καταγράφονται παρακάτω συγκεντρωτικά.

- Φάση Πολυμερικής Μήτρας → μοντελοποιήθηκε ως ισότροπο υλικό

Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας E(MPa)	Λόγος Poisson
zLLDPE	335	0.42
1 <sup>st</sup> mLLDPE	205	0.42
2 <sup>nd</sup> mLLDPE	92	0.42
PLA	3064	0.3

- Φάση Εγκλείσματος #1 (MWCNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>) → μοντελοποιήθηκαν ως εγκαρσίως ισότροπα υλικά

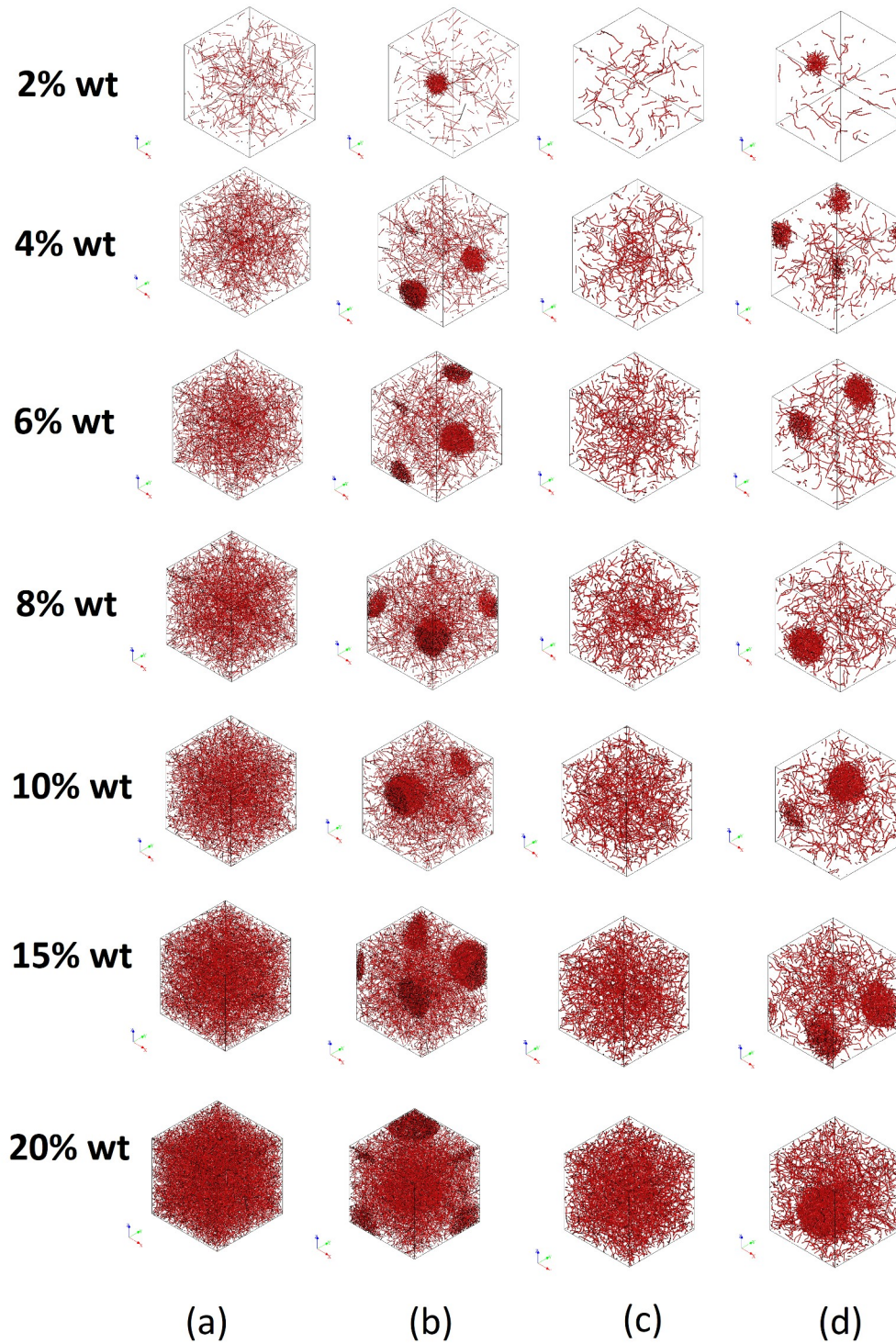
Υλικό	E <sub>L</sub> (GPa)	E <sub>T</sub> (GPa)	G <sub>L</sub> (GPa)	$\nu_L$	$\nu_T$	Λόγος Διαστάσεων
MWCNT	910	304	194	0.2	0.3	450
CNF	230	8	27.3	256	0.3	900

- Φάση Εγκλείσματος #2 (GO<sub>s</sub>) → μοντελοποιήθηκε ως ισότροπο υλικό

Λόγος Διαστάσεων = 2000	
E(GPa)	Λόγος Poisson
250	0.17

**Αποτελέσματα**

- **zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT**

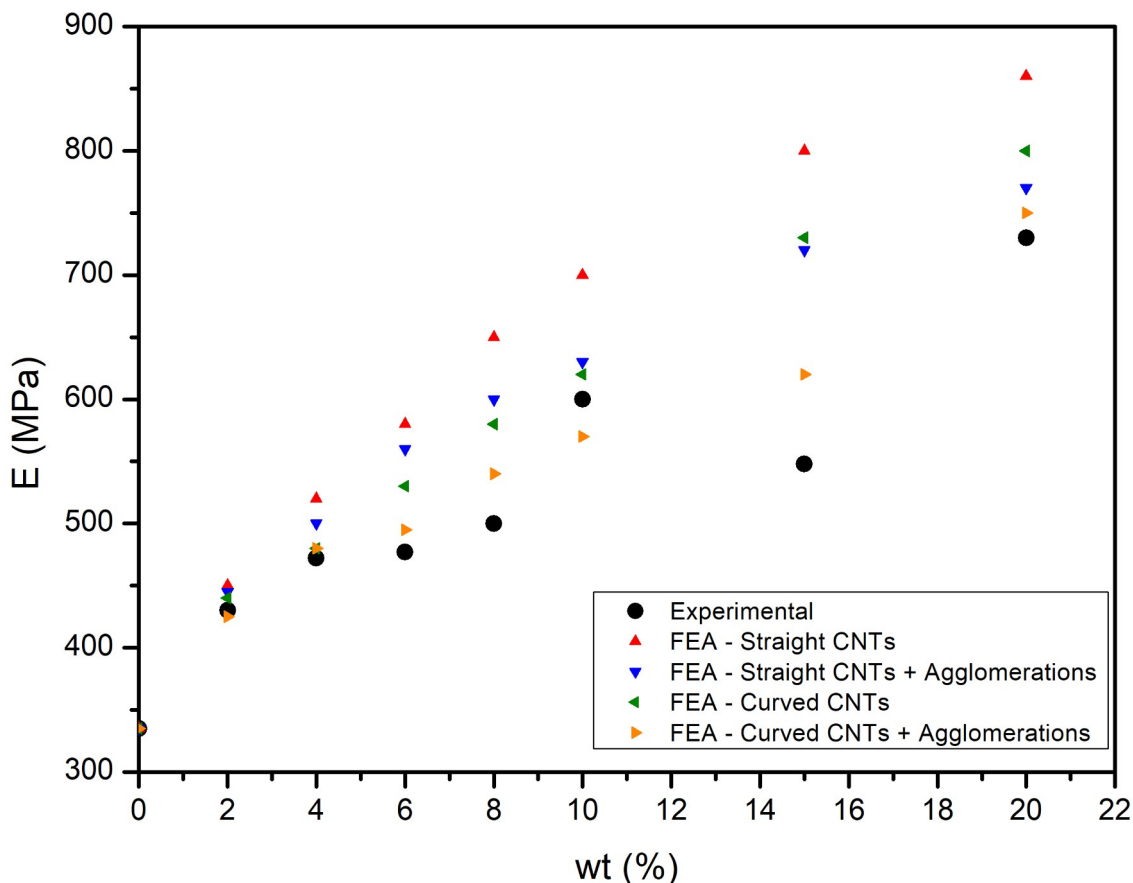


Εικόνα 5.3 – Τέσσερις διαφορετικοί RVEs, που δημιουργήθηκαν για όλες τις περιεκτικότητες για τις σειρές zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT

Οι RVE<sub>s</sub> που ομογενοποιήθηκαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.3. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται στο Γράφημα 89,91 και καταγράφονται στον Πίνακα 5.10 και 5.11, ενώ οι αποκλίσεις από τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Γράφημα 90 και 92.

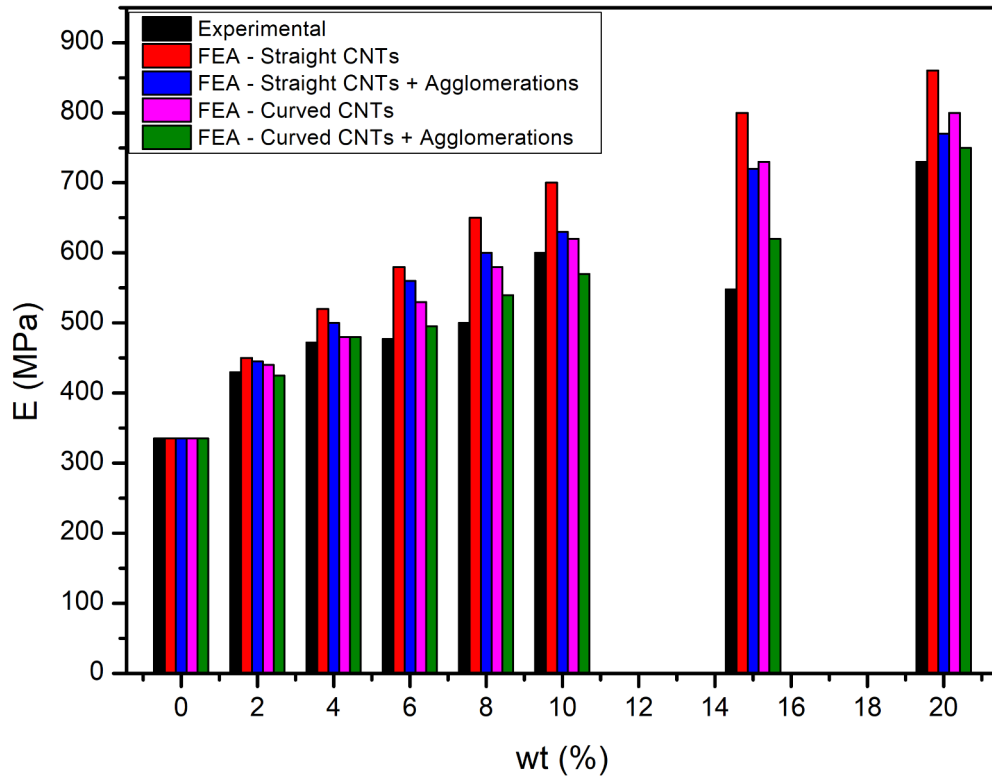
Περιεκτικότητα Κατά Βάρος (%)	Πειραματικό E (MPa)	E για RVE με ευθύγραμμους CNT <sub>s</sub> (MPa)	E για RVE με ευθύγραμμους CNT <sub>s</sub> + συσσωμάτωση (MPa)	E για RVE με κυρτούς CNT <sub>s</sub> (MPa)	E για RVE με κυρτούς CNT <sub>s</sub> + συσσωμάτωση (MPa)
0	335	335	335	335	335
2	430	450	445	440	425
4	472	520	500	480	480
6	477	580	560	530	495
8	500	650	600	580	540
10	600	700	630	620	570
15	458	800	720	730	620
20	730	860	770	800	750

Πίνακας 5.10 – Αποτελέσματα προσομοίωσης FEA για το zLLDPE/CNT

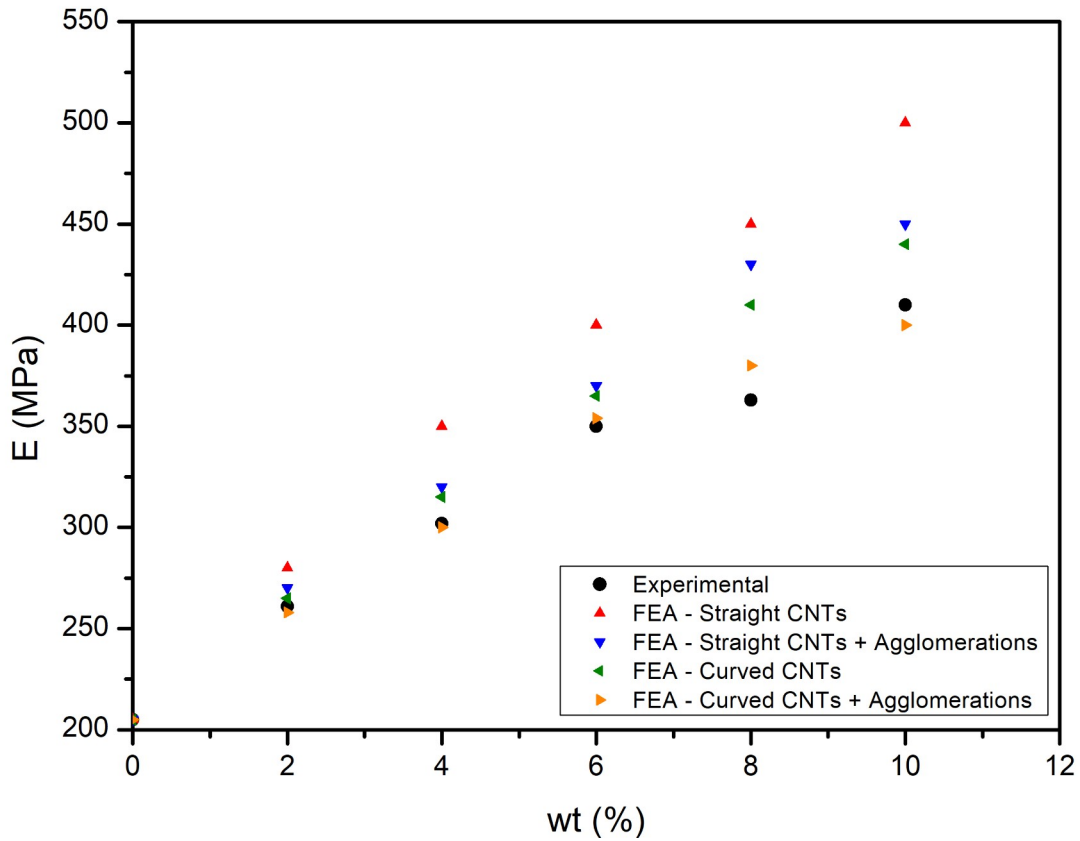


Γράφημα 89 – Προσέγγιση πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω FEA για το σύστημα zLLDPE/CNT

Παρατηρείται ότι ο σχεδιασμός των RVE<sub>s</sub> χωρίς την πληροφορία συσσωμάτωσης και κυρτότητας των CNT<sub>s</sub> οδηγεί σε σημαντικές αποκλίσεις, καθώς υπερεκτιμά το μέτρο ελαστικότητας Young. Η πληροφορία συσσωμάτωσης των CNT<sub>s</sub>, όπως και η κυρτότητά τους, μειώνει το σφάλμα απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται ιδιαίτερα στις μεγάλες περιεκτικότητες, όπου οι παράμετροι συσσωμάτωσης και κυρτότητας παίζουν σημαντικό ρόλο στην σωστή εκτίμηση του μέτρου ελαστικότητας.



Γράφημα 90 – Διάγραμμα αποκλίσεων FEA για το σύστημα zLLDPE/CNT

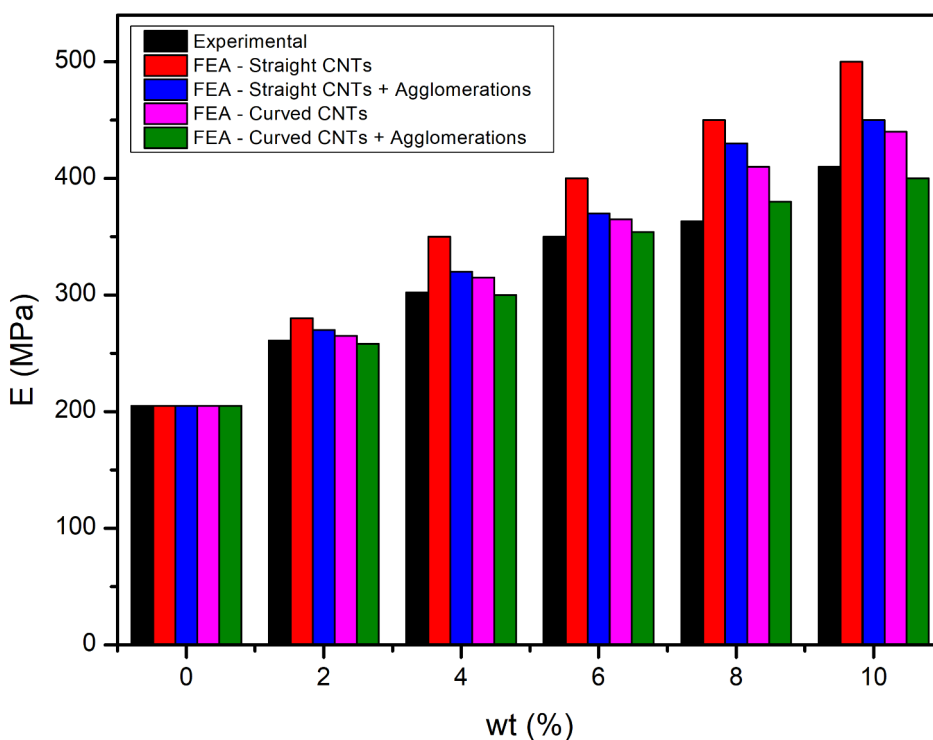


Γράφημα 91 – Προσέγγιση πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω FEA για το σύστημα mLLDPE/CNT

Περιεκτικότητα Κατά Βάρος (%)	Πειραματικό E (MPa)	E για RVE με ευθύγραμμους CNT <sub>s</sub> (MPa)	E για RVE με ευθύγραμμους CNT <sub>s</sub> + συσσωμάτωση (MPa)	E για RVE με κυρτούς CNT <sub>s</sub> (MPa)	E για RVE με κυρτούς CNT <sub>s</sub> + συσσωμάτωση (MPa)
0	205	205	205	205	205
2	261	280	270	265	258
4	302	350	320	315	300
6	350	400	370	365	354
8	363	450	430	410	380
10	410	500	450	440	400

Πίνακας 5.11 – Αποτελέσματα προσομοίωσης FEA για το mLLDPE/CNT

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για τη σειρά mLLDPE/CNT. Οι αποκλίσεις από τα πειραματικά αποτελέσματα ελαχιστοποιούνται όταν λαμβάνονται υπόψιν οι παράμετροι συσσωμάτωσης και κυρτότητας των CNT<sub>s</sub> στους αντιπροσωπευτικούς όγκους. Η προσέγγιση του πειραματικού μέτρου ελαστικότητας είναι ικανοποιητική για τον RVE που λαμβάνει υπόψιν αυτές τις παραμέτρους.

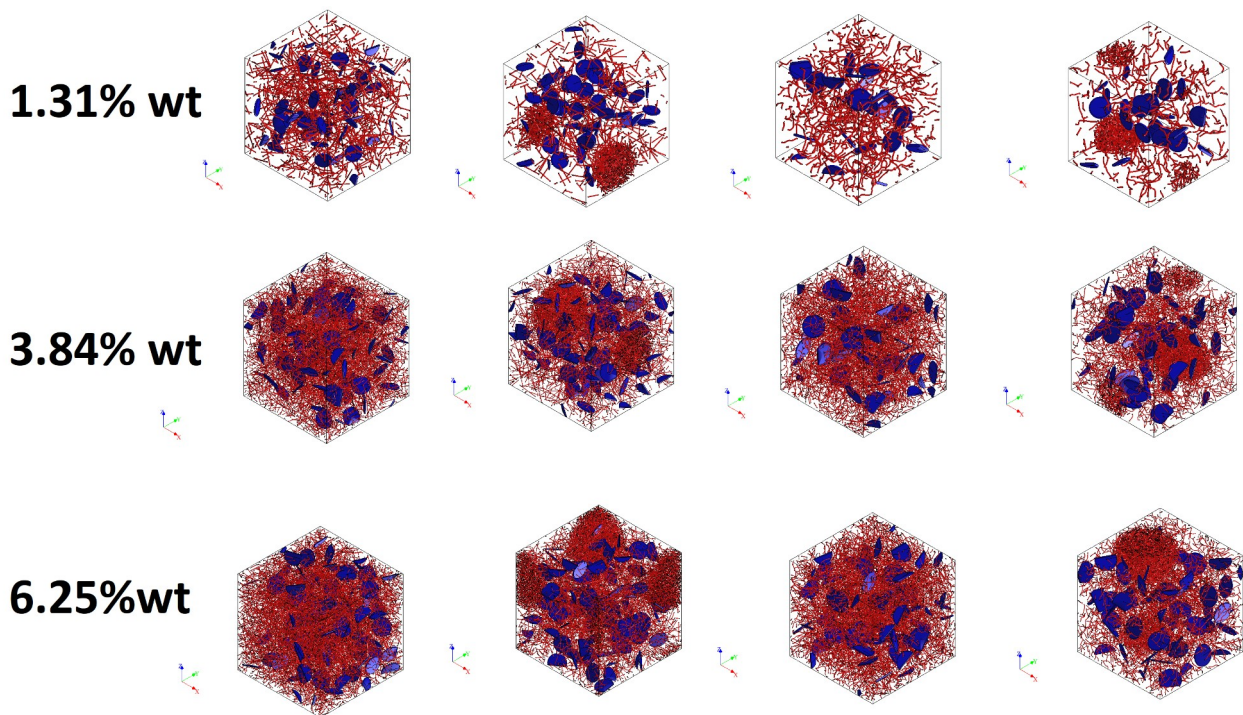


Γράφημα 92 – Διάγραμμα αποκλίσεων FEA για το σύστημα mLLDPE/CNT

Εστιάζοντας στο Γράφημα 90 και 92, παρατηρείται ότι σε μεγάλες περιεκτικότητες οι αποκλίσεις από το πειραματικό μέτρο ελαστικότητας αυξάνονται σε σχέση με τις μικρές περιεκτικότητες. Επομένως, για την εκτίμηση του μέτρου ελαστικότητας σε μικρές περιεκτικότητες θα μπορούσε να σχεδιαστεί RVE με ευθύγραμμους CNT<sub>s</sub>. Σε μεγαλύτερες όμως περιεκτικότητες είναι αναγκαία η χρήση αντιπροσωπευτικών όγκων που θα λαμβάνουν υπόψιν τις παραμέτρους συσσωμάτωσης και κυρτότητας των CNT<sub>s</sub>.

• **mLLDPE/GO/CNF και mLLDPE/GO/CNT**

Οι RVEs που ομογενοποιήθηκαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.4. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται στο Γράφημα 93,95 και καταγράφονται στον Πίνακα 5.12, ενώ οι αποκλίσεις από τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Γράφημα 94 και 96.



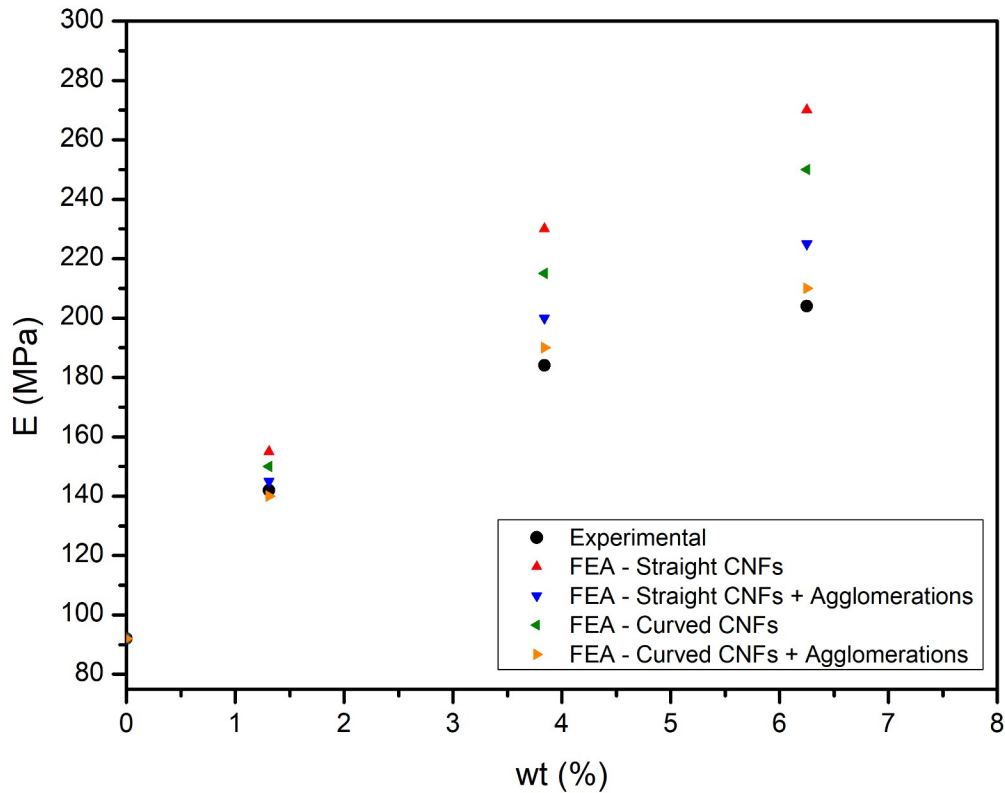
**Εικόνα 5.4** – Τέσσερις διαφορετικοί RVEs που δημιουργήθηκαν για όλες τις περιεκτικότητες για τη σειρά των υβριδικών υλικών mLLDPE (με κόκκινο τα κυλινδρικά νανοεγκλείσματα, με μπλε τα φυλλίδια γραφενίου)

Υλικό	Περιεκτικότητα Κατά Βάρος (%)	Πειραματικό E (MPa)	E για RVE με ευθύγραμμους CNTs (MPa)	E για RVE με ευθύγραμμους CNTs + συσσωμάτωση (MPa)	E για RVE με κυρτούς CNTs (MPa)	E για RVE με κυρτούς CNTs + συσσωμάτωση (MPa)
mLLDPE/GO/CNF	0	92	92	92	92	92
	1.31	142	155	145	150	140
	3.84	184	230	200	215	190
	6.25	204	270	225	250	210
mLLDPE/GO/CNT	0	92	92	92	92	92
	1.31	118	127	120	123	116
	3.84	154	185	162	173	150
	6.25	180	232	192	210	175

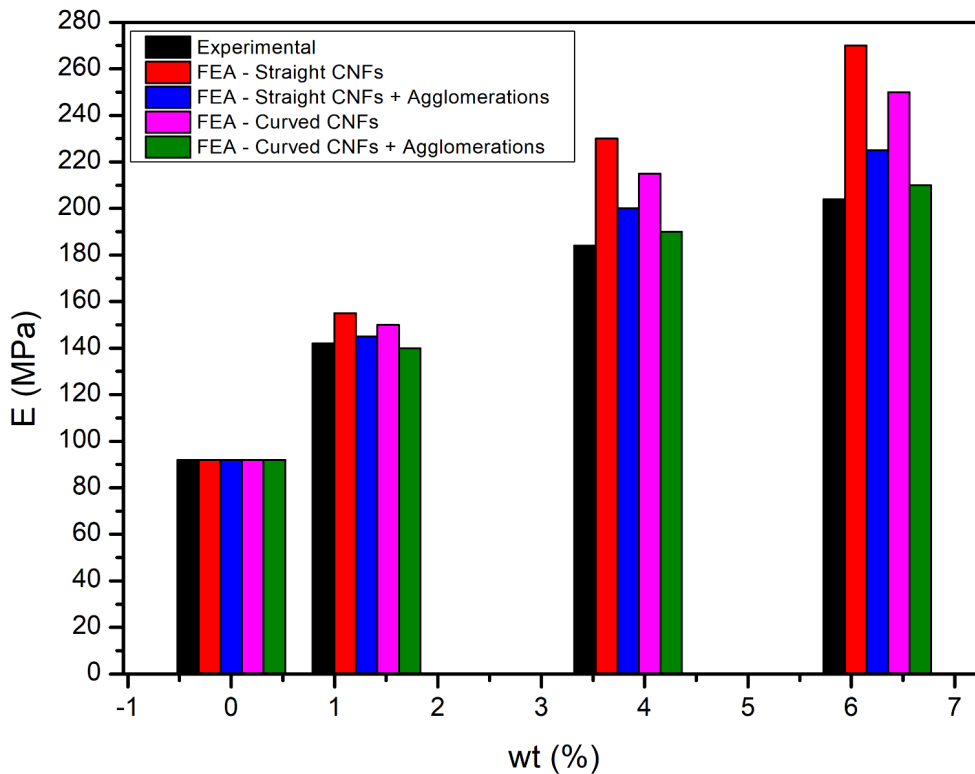
**Πίνακας 5.12** – Αποτελέσματα προσομοίωσης FEA για τα υβριδικά υλικά mLLDPE

Παρατηρείται ότι ο σχεδιασμός των RVEs χωρίς την πληροφορία συσσωμάτωσης και κυρτότητας των CNTs και CNFs οδηγεί σε σημαντικές αποκλίσεις, καθώς υπερεκτιμά το μέτρο ελαστικότητας Young. Το σφάλμα απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα μειώνεται με την παρουσία αυτών των παραμέτρων. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται ιδιαίτερα στις μεγάλες περιεκτικότητες, όπου οι παράμετροι συσσωμάτωσης και κυρτότητας παίζουν σημαντικό ρόλο στην σωστή εκτίμηση του

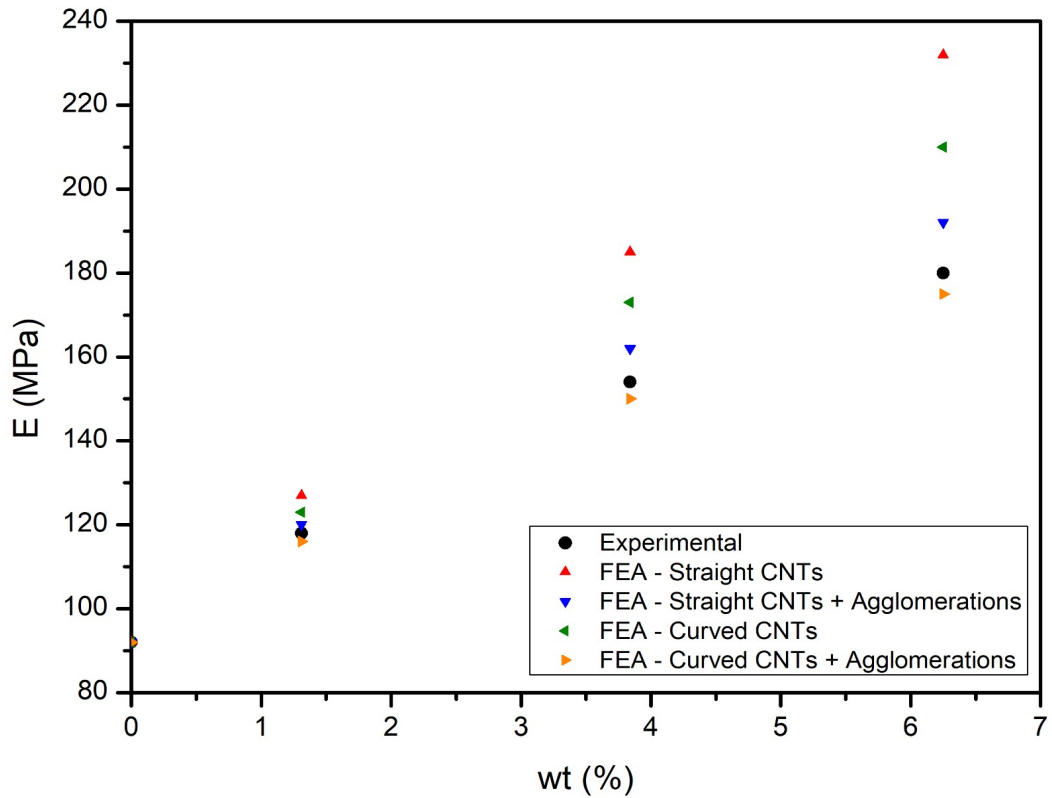
μέτρου ελαστικότητας. Η προσέγγιση του μέτρου ελαστικότητας είναι πολύ ικανοποιητική για τον 4<sup>ο</sup> RVE που περιέχει συσσωματώματα και κυρτά κυλινδρικά σωματίδια.



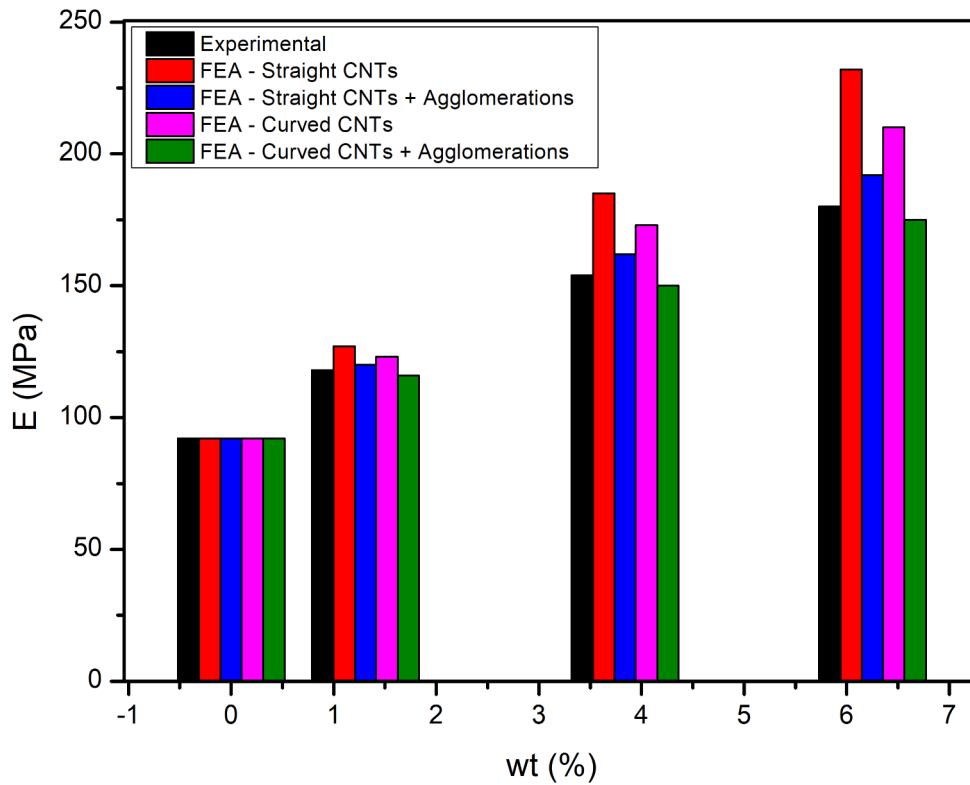
Γράφημα 93 – Προσέγγιση πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω FEA για το σύστημα mLLDPE/GO/CNF



Γράφημα 94 – Διάγραμμα αποκλίσεων FEA για το σύστημα mLLDPE/GO/CNF



Γράφημα 95 – Προσέγγιση πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω FEA για το σύστημα mLLDPE/GO/CNT

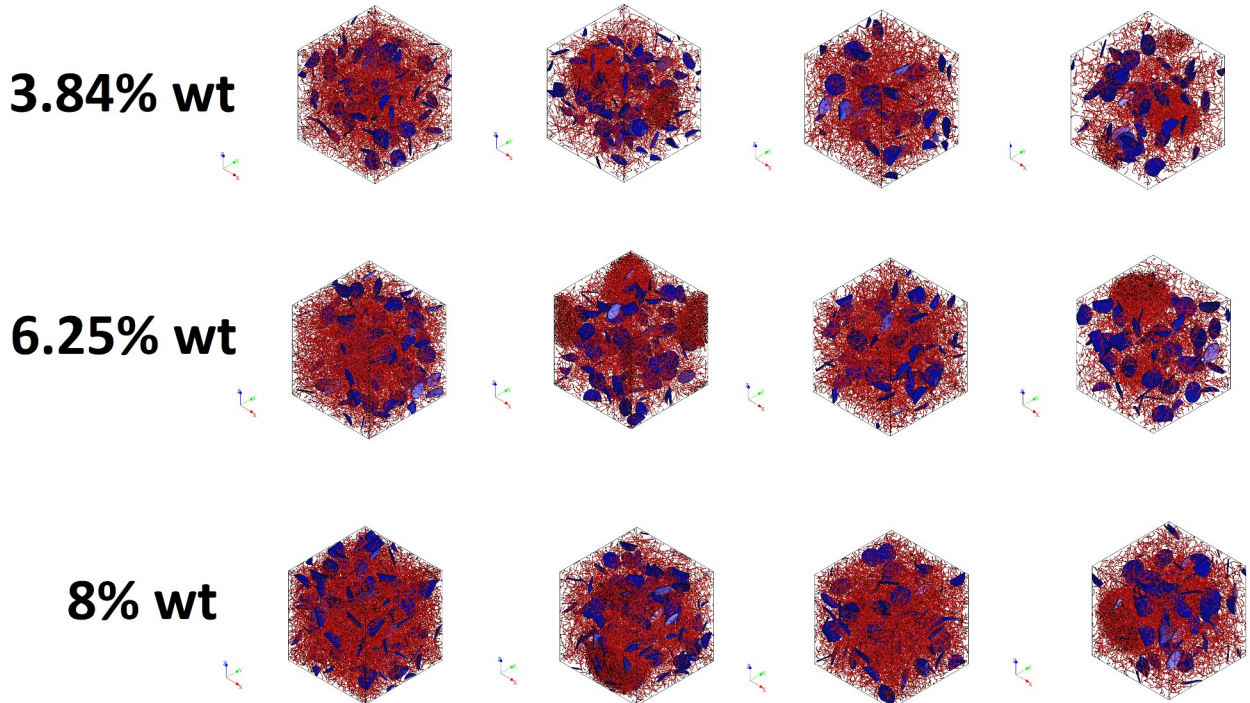


Γράφημα 96 – Διάγραμμα αποκλίσεων FEA για το σύστημα mLLDPE/GO/CNT



• **PLA/GO/CNF και PLA/GO/CNT**

Οι RVEs που ομογενοποιήθηκαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.5. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται στο Γράφημα 97,99 και καταγράφονται στον Πίνακα 5.13, ενώ οι αποκλίσεις από τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Γράφημα 98 και 100.

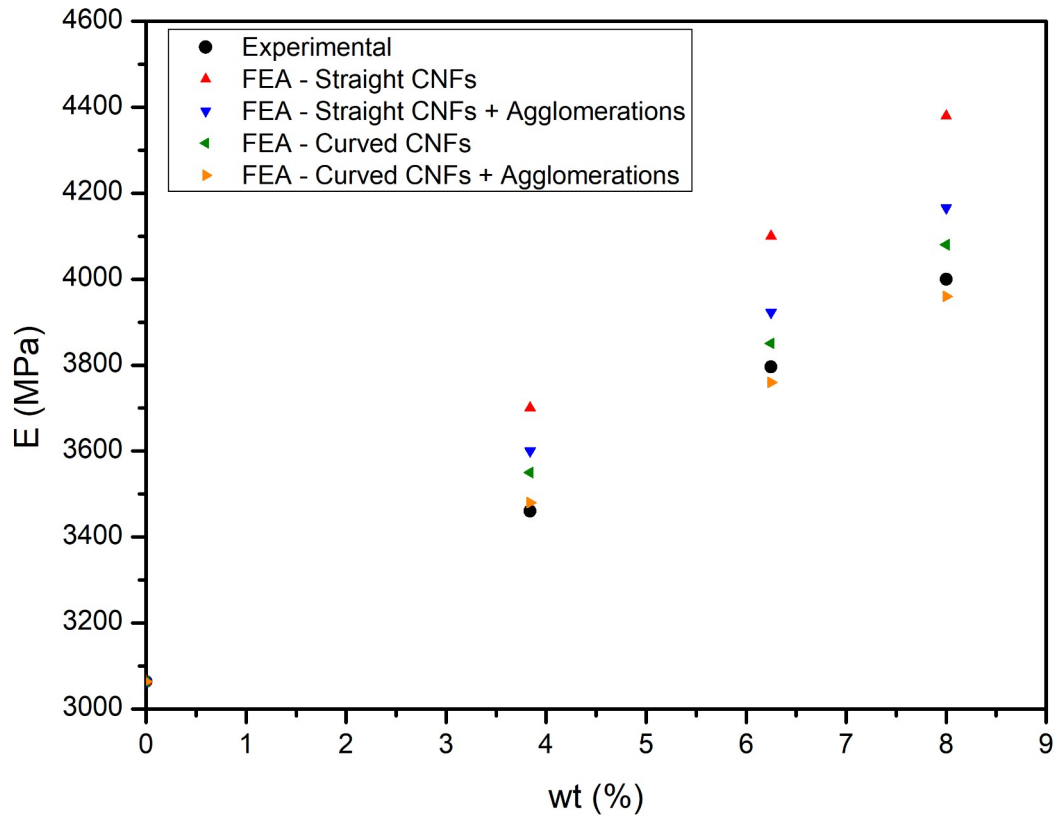


**Εικόνα 5.5** – Τέσσερις διαφορετικοί RVEs που δημιουργήθηκαν για όλες τις περιεκτικότητες για τη σειρά των υβριδικών υλικών PLA (με κόκκινο τα κυλινδρικά νανοεγκλείσματα, με μπλε τα φυλλίδια γραφενίου)

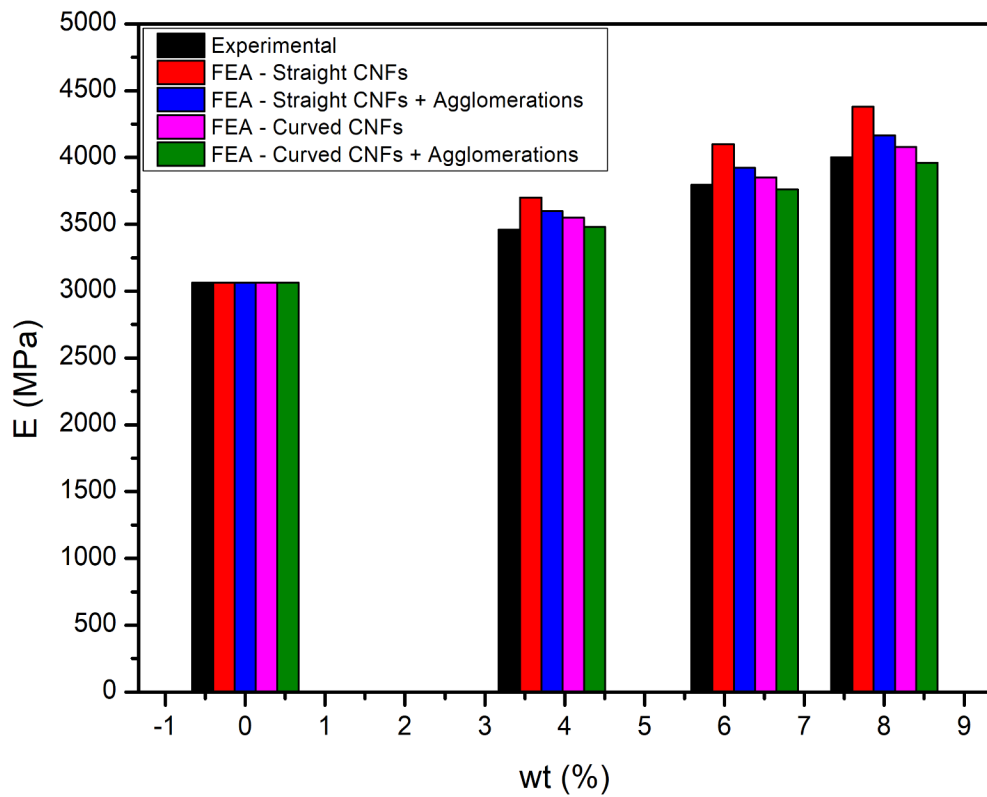
Υλικό	Περιεκτικότητα Κατά Βάρος (%)	Πειραματικό E (MPa)	E για RVE με ευθύγραμμους CNTs (MPa)	E για RVE με ευθύγραμμους CNTs + συσσωμάτωση (MPa)	E για RVE με κυρτούς CNTs (MPa)	E για RVE με κυρτούς CNTs + συσσωμάτωση (MPa)
PLA/GO/CNF	0	3064	3064	3064	3064	3064
	3.84	3460	3700	3600	3550	3480
	6.25	3796	4100	3923	3851	3760
	8	4000	4380	4166	4080	3960
PLA/GO/CNT	0	3064	3064	3064	3064	3064
	3.84	3218	3700	3500	3440	3300
	6.25	4265	4800	4600	4420	4180
	8	5652	6200	6000	5800	5500

**Πίνακας 5.13** – Αποτελέσματα προσομοίωσης FEA για τα υβριδικά υλικά PLA

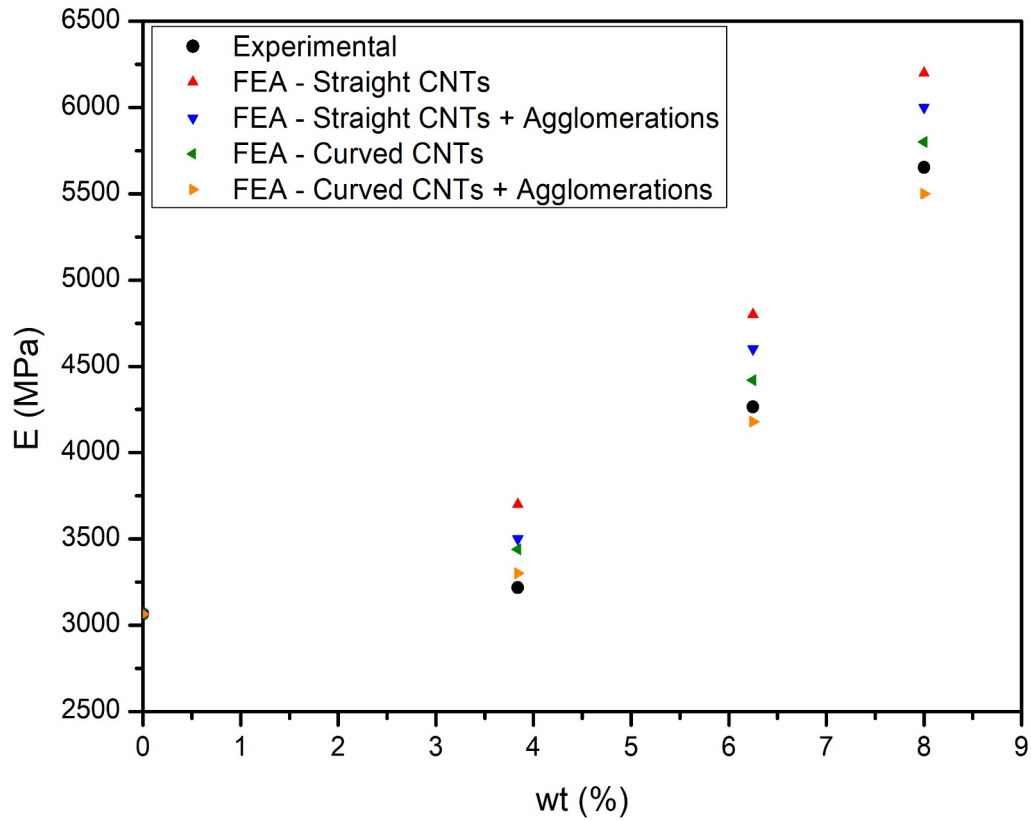
Ο σχεδιασμός των RVEs χωρίς την πληροφορία συσσωμάτωσης και κυρτότητας των CNTs και CNFs οδηγεί και εδώ σε σημαντικές αποκλίσεις, καθώς υπερεκτιμά το μέτρο ελαστικότητας Young. Το σφάλμα απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα μειώνεται με την χρήση αυτών των παραμέτρων. Στις μεγάλες περιεκτικότητες παρατηρούνται μεγαλύτερες αποκλίσεις και για αυτό το λόγο οι παράμετροι συσσωμάτωσης και κυρτότητας είναι καθοριστικές για την σωστή εκτίμηση του μέτρου ελαστικότητας. Η προσέγγιση του μέτρου ελαστικότητας είναι και σε αυτή την περίπτωση πολύ ικανοποιητική για τον 4<sup>ο</sup> RVE που περιέχει συσσωματώματα και κυρτά κυλινδρικά σωματίδια.



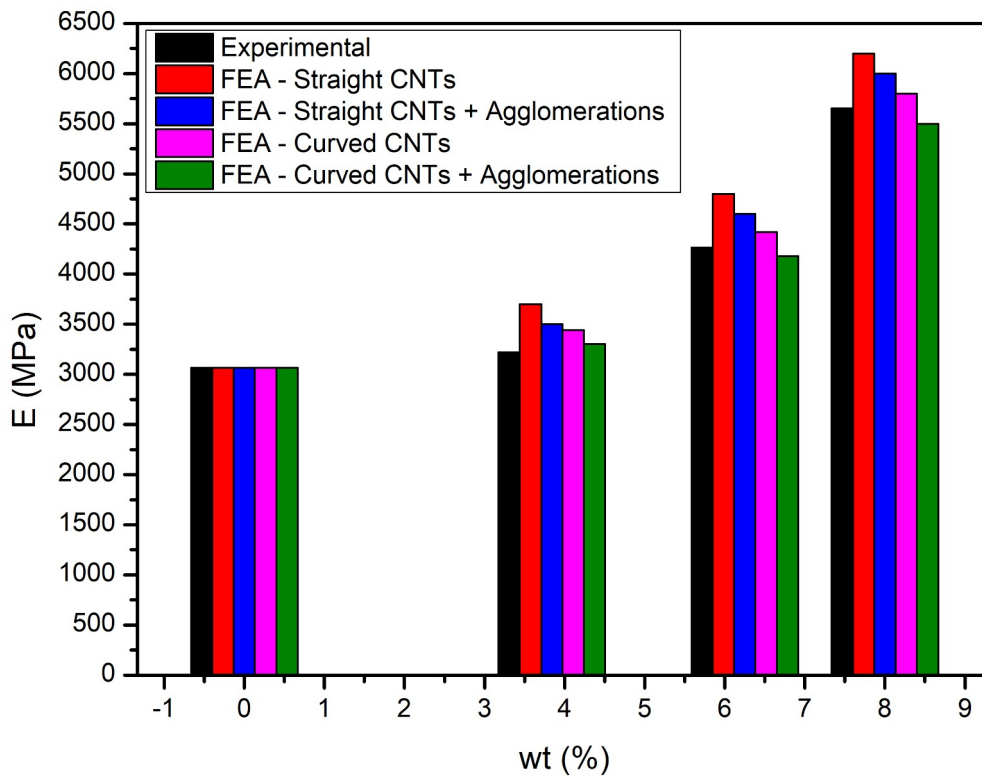
**Γράφημα 97** – Προσέγγιση πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω FEA για το σύστημα PLA/GO/CNF



**Γράφημα 98** – Διάγραμμα αποκλίσεων FEA για το σύστημα PLA/GO/CNF



**Γράφημα 99** – Προσέγγιση πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω FEA για το σύστημα PLA/GO/CNT



**Γράφημα 100** – Διάγραμμα αποκλίσεων FEA για το σύστημα PLA/GO/CNT

## **Συμπέρασμα**

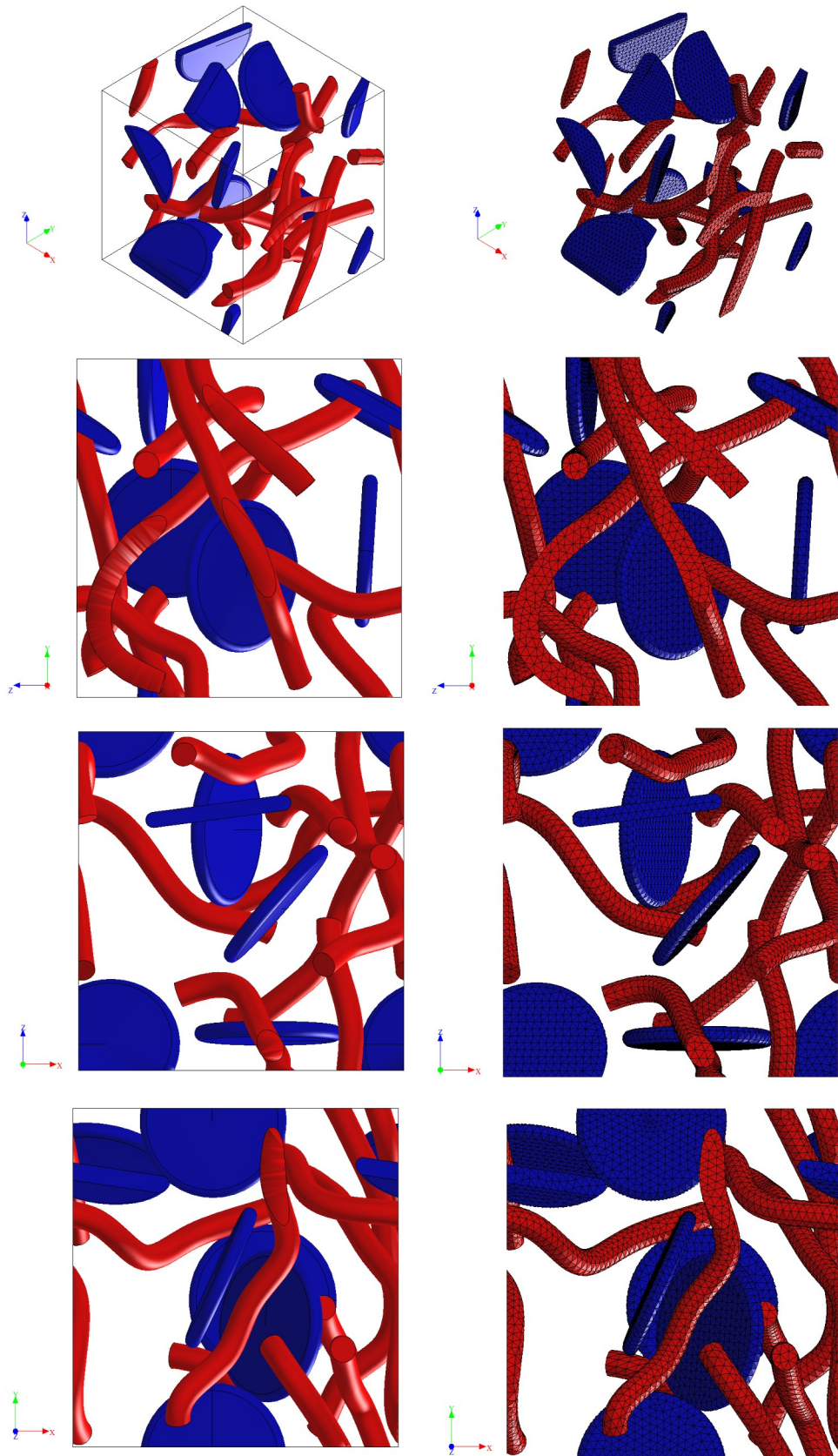
Σε όλες τις σειρές υλικών η προσέγγιση του πειραματικού μέτρου ελαστικότητας ήταν ικανοποιητική, όταν ο αντιπροσωπευτικός όγκος είχε παραμέτρους συσσωμάτωσης και κυρτότητας των κυλινδρικών νανοεγκλεισμάτων. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για τις μεγάλες περιεκτικότητες, όπου αυτές οι παράμετροι είναι καθοριστικές για την σωστή εκτίμηση των ελαστικών σταθερών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αυξάνοντας την περιεκτικότητα των νανοεγκλεισμάτων σε όλα τα RVE<sub>s</sub>, η απόκλιση αυξάνεται σε σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η ανοδική τάση στο ποσοστό σφάλματος μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η διασπορά των νανοσωματιδίων είναι πιο δύσκολη σε μεγάλες περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων. Τέλος παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συσσωμάτωσης οδηγεί σε σημαντική μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών.

### **5.3.4 Κατανομή Τάσης με χρήση FEA**

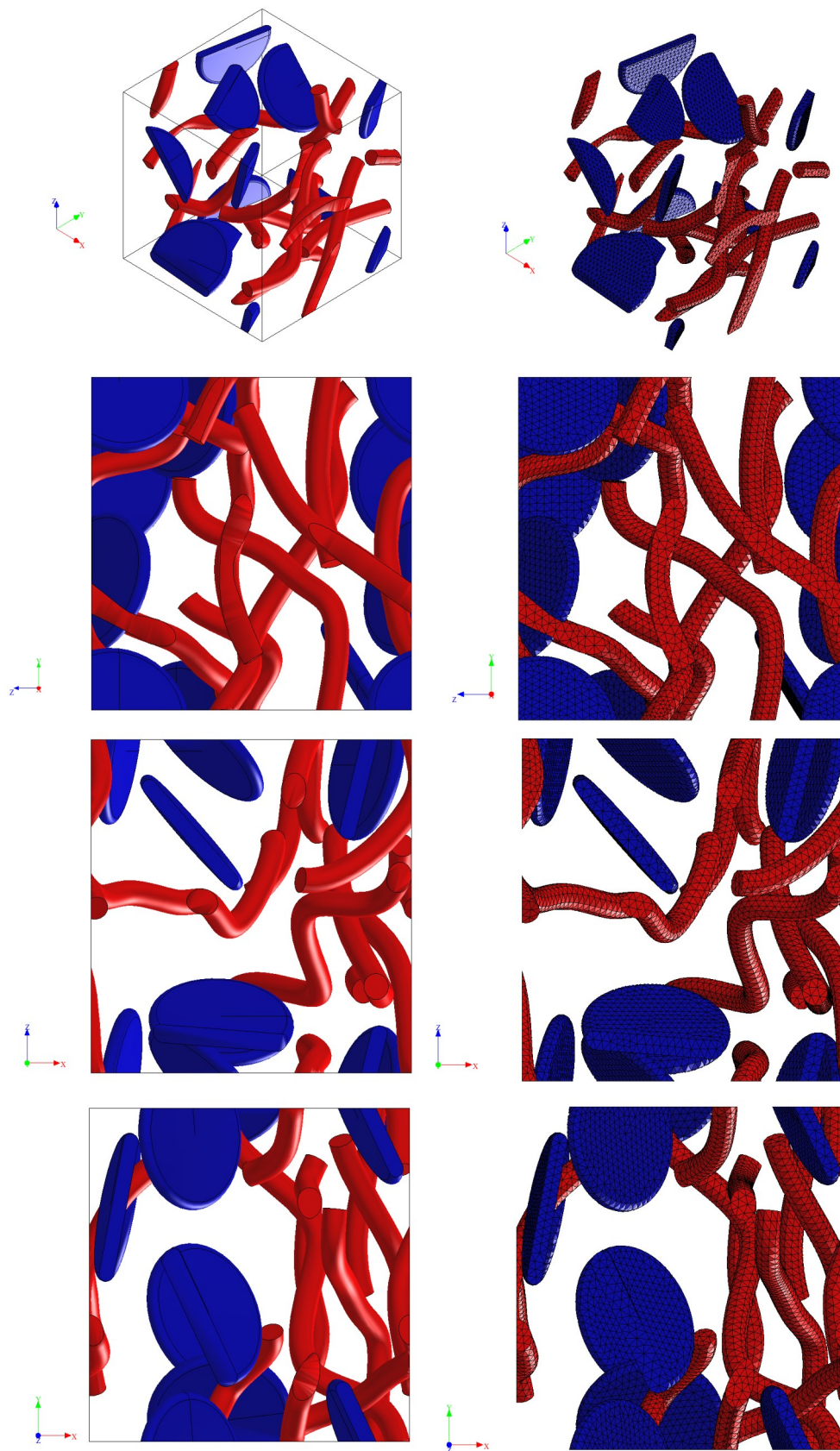
Σε αυτή την παράγραφο γίνεται διερεύνηση της κατανομής της τάσης στα νανοεγκλείσματα που βρίσκονται τυχαία διεσπαρμένα στην πολυμερική μήτρα. Στόχος είναι να γίνει χαρτογράφηση της ισοδύναμης τάσης Von Mises στον αντιπροσωπευτικό όγκο, για να προσδιορισθούν τα σημεία συγκέντρωσης τάσης σε μικρές παραμορφώσεις. Η τάση Von Mises, χρησιμοποιείται κατά κόρον στις προσομοιώσεις πεπερασμένων στοιχείων, με στόχο την εστίαση σημείων που θα διαρρεύσουν ή σπάσουν και χρησιμοποιείται κυρίως για όλκιμα υλικά. Το κριτήριο διαρροής von Mises δηλώνει ότι εάν η ισοδύναμη τάση ενός υλικού υπό καταπόνηση είναι ίση ή μεγαλύτερη από το όριο διαρροής του ίδιου υλικού σε απλό εφελκυσμό, τότε το υλικό θα διαρρεύσει [n]. Η μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων χρησιμοποιείται κατά κόρον σε επιστημονικά άρθρα για μελέτη της κατανομής τάσεων. Ενδεικτικά αναφέρεται το άρθρο [188], στο οποίο έγινε προσομοίωση σε σύστημα HDPE/SWCNT, όπου παρατηρήθηκε ότι η τάση για τις διάφορες περιπτώσεις που μελετήθηκαν συγκεντρώνεται στα νανοεγκλείσματα με αποτέλεσμα τη μηχανική ενίσχυση των νανοςύνθετων υλικών. Τα RVE<sub>s</sub> που δημιουργήθηκαν αφορούν τα υβριδικά υλικά. Αποτελούνται δηλαδή από δύο είδη εγκλεισμάτων. Τα κυλινδρικά νανοεγκλείσματα μοντελοποιήθηκαν ως εγκαρσίως ισότροπα υλικά και έχουν παραμέτρους συσσωμάτωσης και κυρτότητας, ενώ τα GO<sub>s</sub> και η πολυμερική μήτρα μοντελοποιήθηκαν ως ισότροπα υλικά. Οι ελαστικές σταθερές είναι ίδιες με αυτές που καταγράφηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Επιπλέον, ο σχεδιασμός των RVE<sub>s</sub> είναι τοπικός και εστιάζει σε μια περιοχή της μικροδομής με έντονη παρουσία νανοεγκλεισμάτων. Ο λόγος που σχεδιάζεται τοπικό RVE είναι για λόγους καλύτερης ευκρίνειας της κατανομής τάσης στα γραφήματα, καθώς και για λόγους υπολογιστικής ισχύος. Οι RVE<sub>s</sub> δημιουργήθηκαν με χρήση του προγράμματος Digimat-FE και η παραμόρφωσή τους (μονοαξονικός εφελκυσμός) παραμένει στην ελαστική περιοχή.

Στις Εικόνες 5.6,7,10,11 παρουσιάζεται ο τοπικός αντιπροσωπευτικός όγκος (RVE) για τα υβριδικά συστήματα mLLDPE/GO/CNF, mLLDPE/GO/CNT, PLA/GO/CNF και PLA/GO/CNT για τις κύριες διευθύνσεις. Στη δεξιά στήλη των Εικόνων 5.6,7,10,11 παρουσιάζεται το πλέγμα, το οποίο είναι μορφής διαμορφωτικής και κρίνεται ικανοποιητικό για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης. Επίσης, στις Εικόνες 5.8,9,12,13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, έπειτα από παραμόρφωση του RVE στην κατεύθυνση x, στην ελαστική περιοχή (μονοαξονικός εφελκυσμός). Τέλος στις Εικόνες 5.6,7,10,11a,b,c,d παρουσιάζονται τα αποτελέσματα FEA στις κατευθύνσεις x,y,z, ενώ στις 5.8,9,12,13e,f, παρουσιάζονται ενδεικτικές περιοχές στην μικροδομή (cut regions).

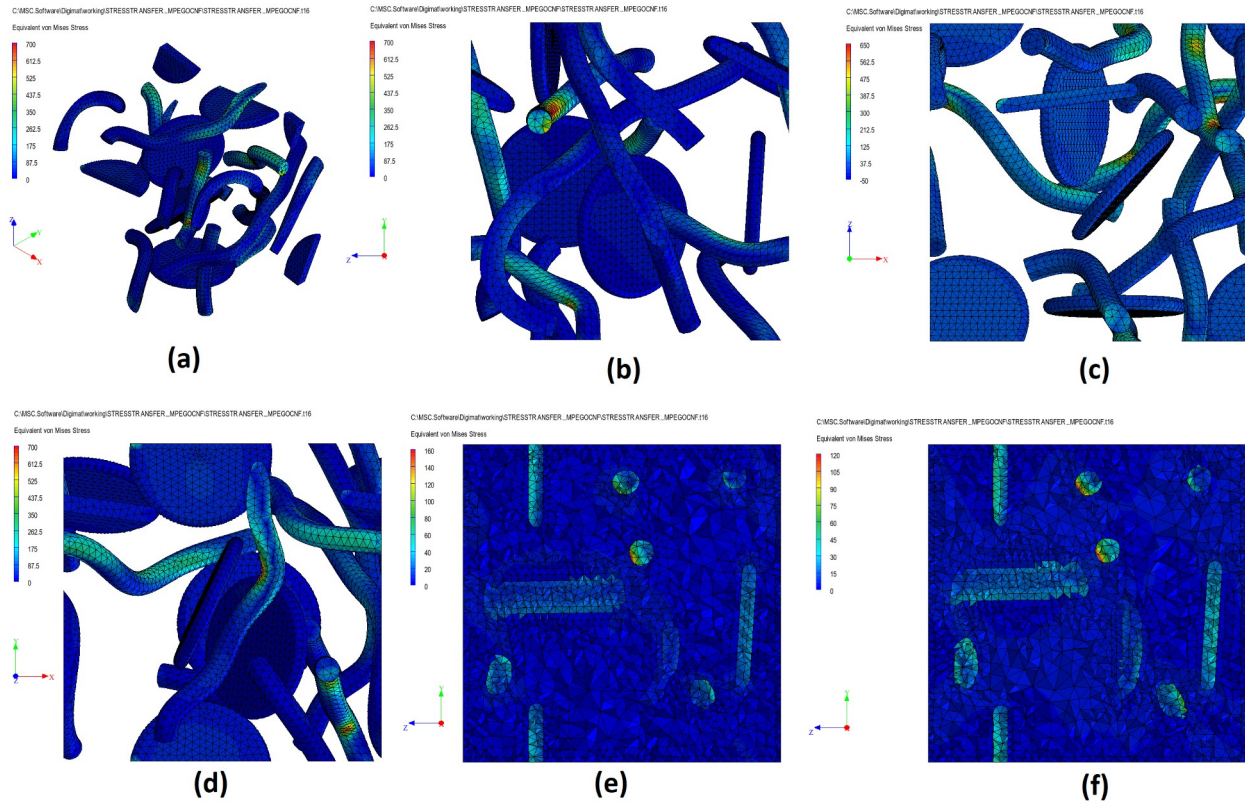
- mLLDPE/GO/CNF και mLLDPE/GO/CNT



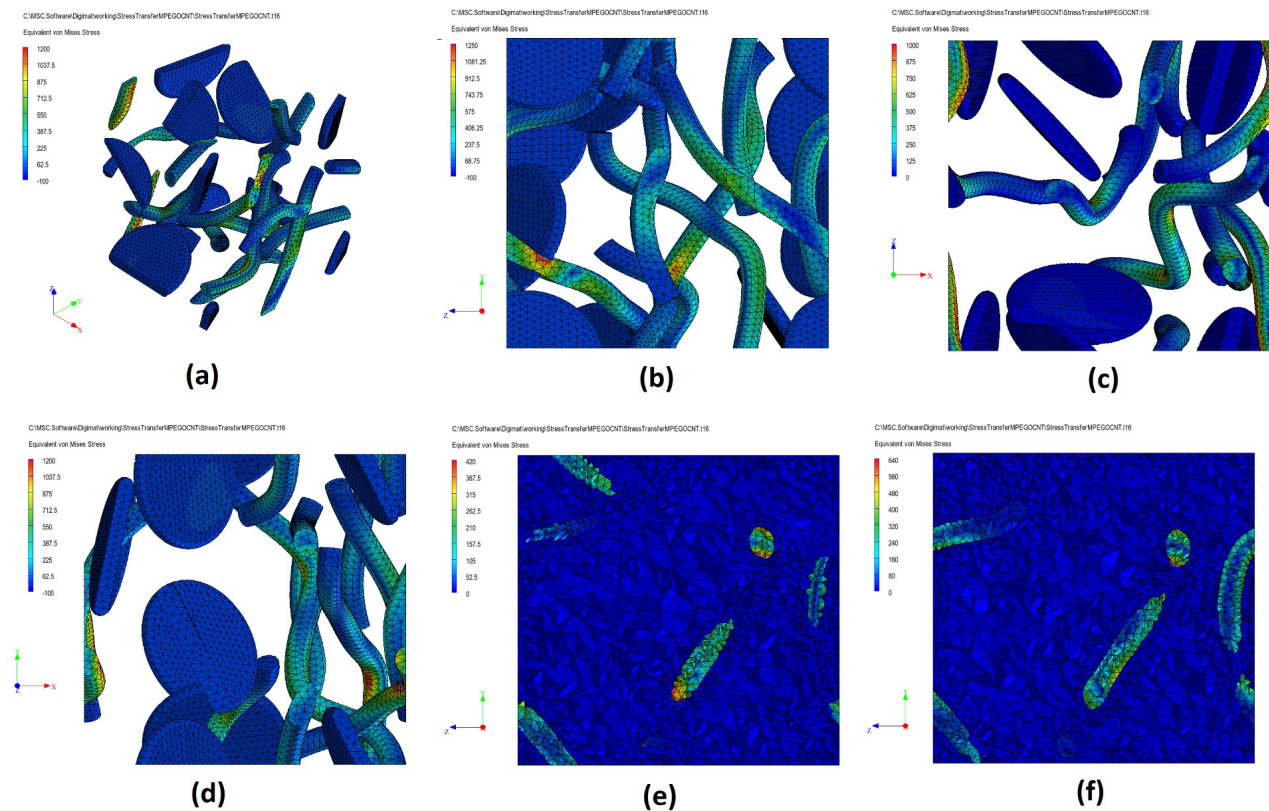
*Εικόνα 5.6 – Τοπικός RVE συστήματος mLLDPE/GO/CNF. Αριστερά οι όψεις του RVE στις κατευθύνσεις x,y,z. Δεξιά απεικονίζεται το πλέγμα των RVEs,*



**Εικόνα 5.7** – Τοπικός RVE συστήματος mLLDPE/GO/CNT. Αριστερά οι όψεις του RVE στις κατευθύνσεις x,y,z. Δεξιά απεικονίζεται το πλέγμα των RVE<sub>s</sub>.

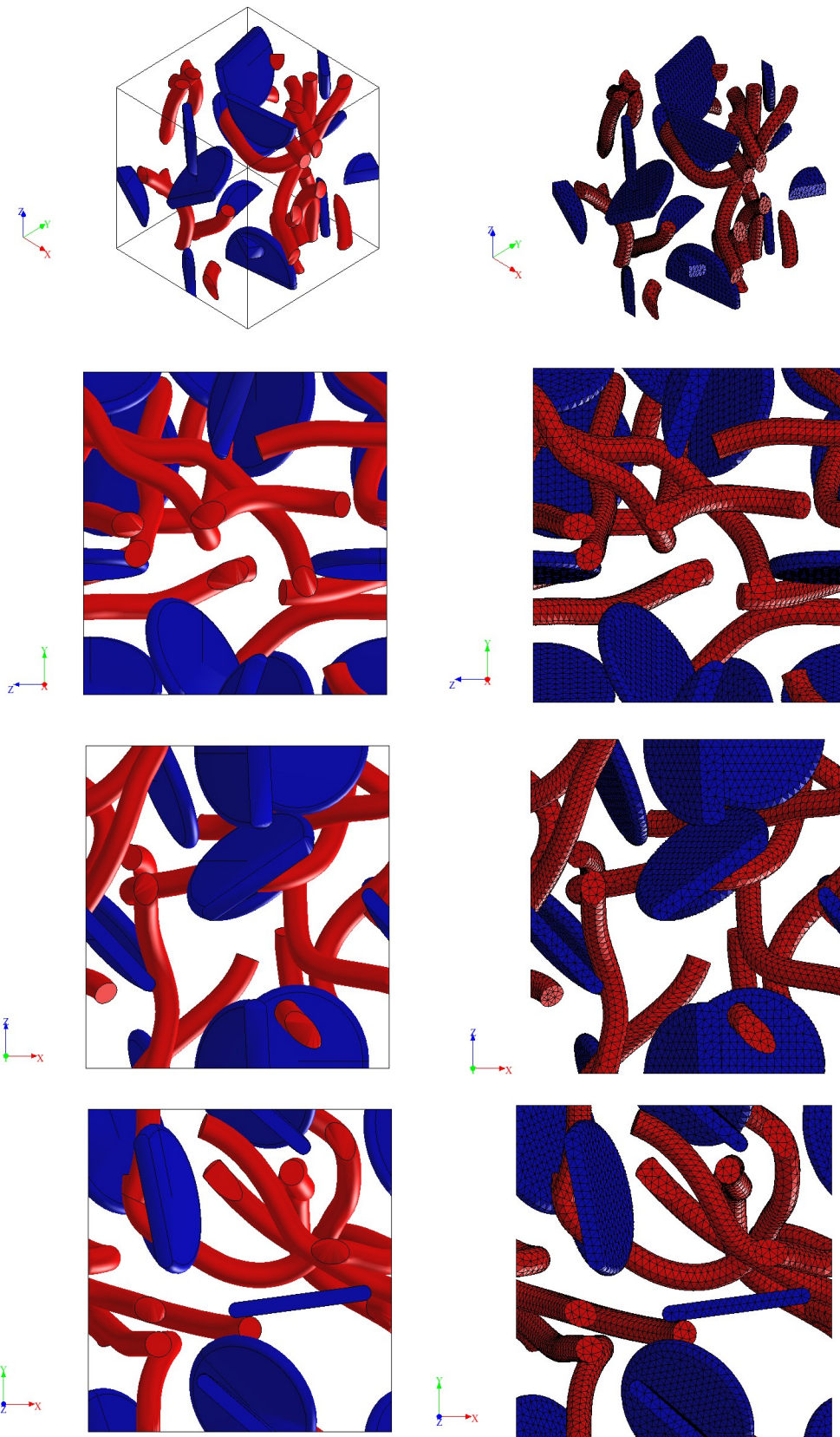


**Εικόνα 5.8** – Αποτελέσματα FEA για το σύστημα mLLDPE/GO/CNF. *a,b,c,d*) κατεύθυνση  $x,y,z$  & *e,f*) cut regions στην κατεύθυνση  $x$



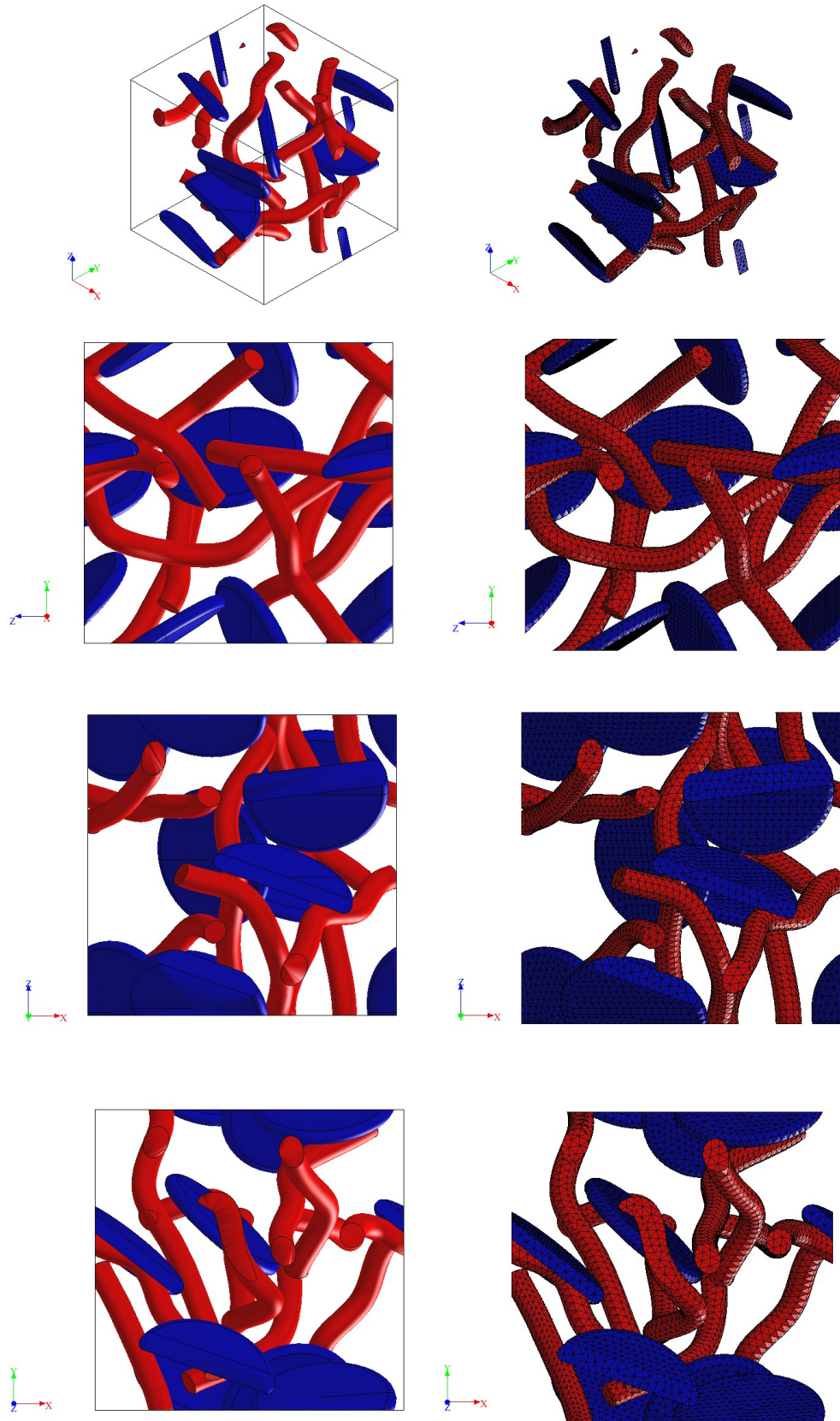
**Εικόνα 5.9** – Αποτελέσματα FEA για το σύστημα mLLDPE/GO/CNT. *a,b,c,d*) κατεύθυνση  $x,y,z$  & *e,f*) cut regions στην κατεύθυνση  $x$

- **PLA/GO/CNF και PLA/GO/CNT**

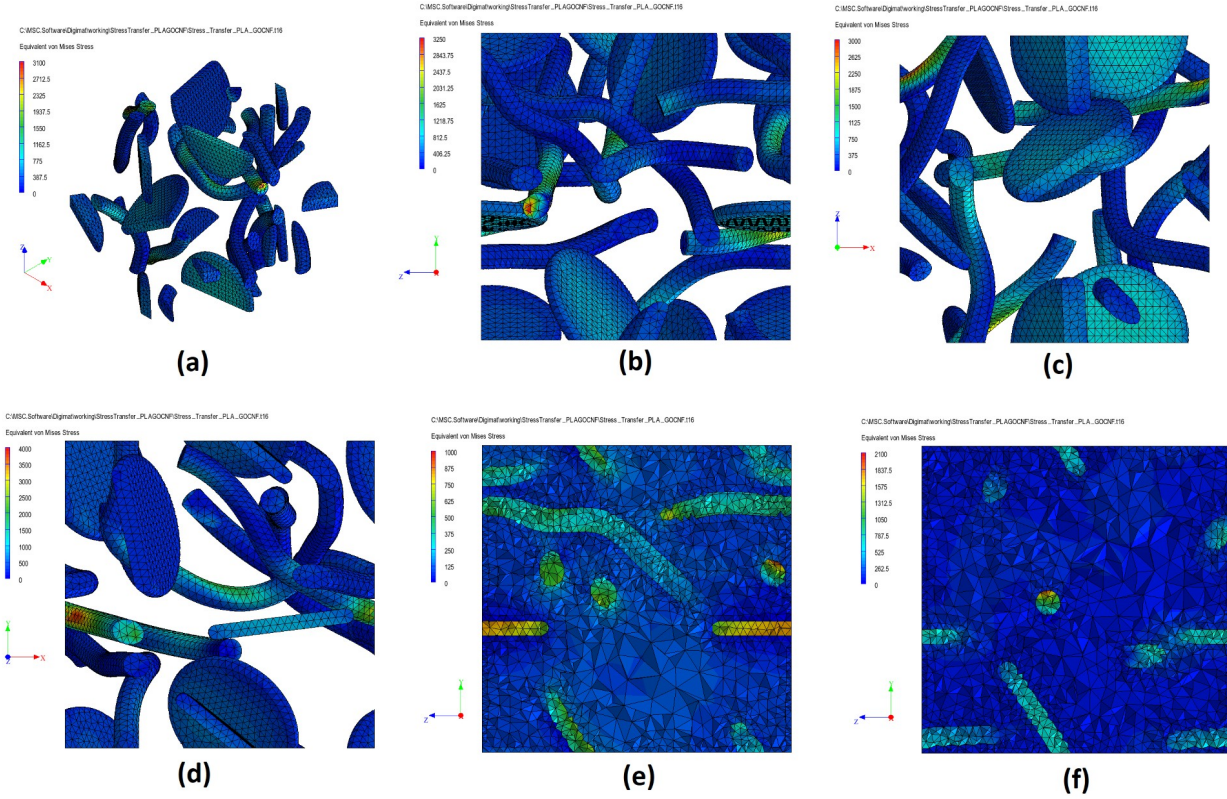


**Εικόνα 5.10** – Τοπικός RVE συστήματος PLA/GO/CNF. Αριστερά οι όψεις του RVE στις κατευθύνσεις  $x, y, z$ . Δεξιά απεικονίζεται το πλέγμα των RVEs.

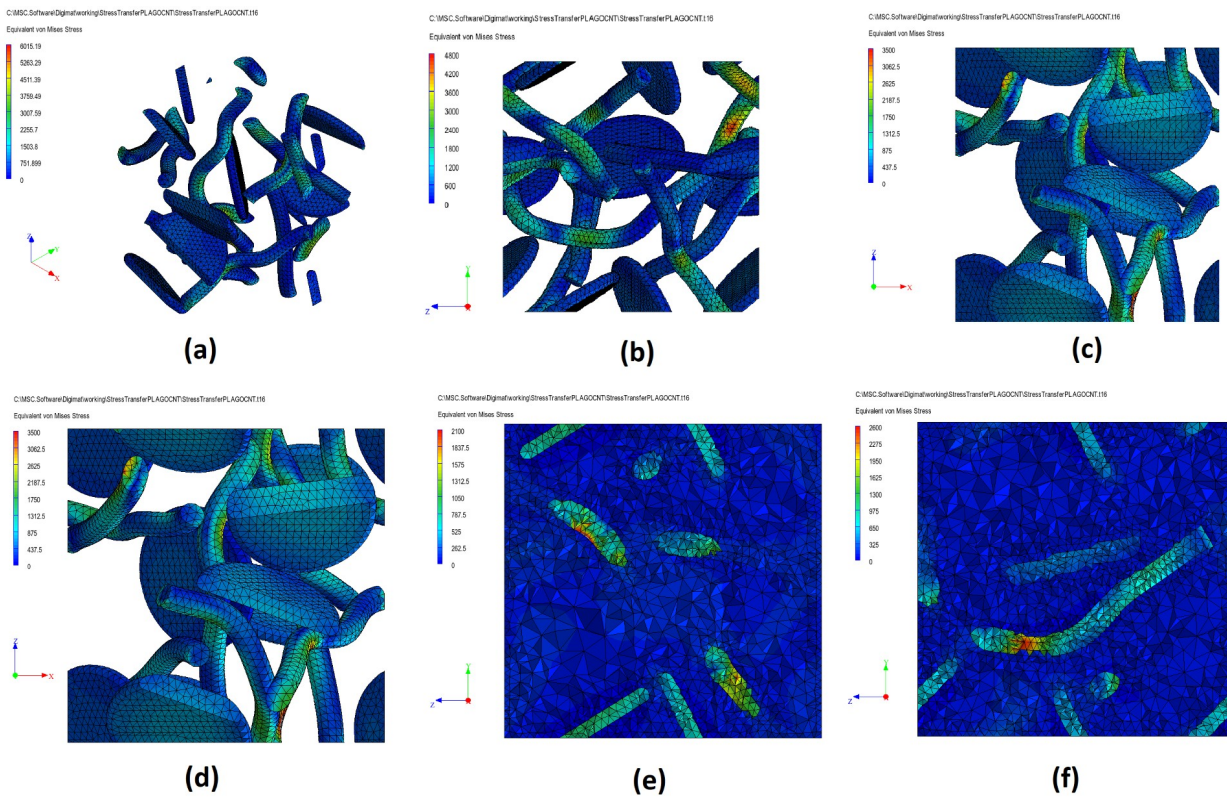




**Εικόνα 5.11** – Τοπικός RVE συστήματος PLA/GO/CNT. Αριστερά οι όψεις του RVE στις κατευθύνσεις x,y,z. Δεξιά απεικονίζεται το πλέγμα των RVE<sub>s</sub>.



**Εικόνα 5.12** – Αποτελέσματα FEA για το σύστημα PLA/GO/CNF. *a,b,c,d*) κατεύθυνση  $x,y,z$  & *e,f*) cut regions στην κατεύθυνση  $x$



**Εικόνα 5.13** – Αποτελέσματα FEA για το σύστημα PLA/GO/CNT. *a,b,c,d*) κατεύθυνση  $x,y,z$  & *e,f*) cut regions στην κατεύθυνση  $x$

## **Συμπέρασμα**

Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων FEA, παρατηρείται ότι η τάση συγκεντρώνεται στα νανοεγκλείσματα και ιδιαίτερα στα κυλινδρικά. Επομένως, η παράμετρος κυρτότητας έχει καθοριστικό ρόλο στην κατανομή της τάσης. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι τα σημεία καμπής των κυλινδρικών νανοεγκλεισμάτων λαμβάνουν τις μέγιστες τιμές τάσης. Συγκρίνοντας τα κυλινδρικά νανοεγκλείσματα σε όλες τις περιπτώσεις, είναι εμφανές ότι οι CNT<sub>s</sub> λαμβάνουν υψηλότερες τιμές τάσης σε σχέση με τα CNF<sub>s</sub>. Αυτή η μεταφορά τάσης στα άκαμπτα νανοεγκλείσματα είναι ένδειξη μηχανικής ενίσχυσης των νανοςύνθετων υλικών.

## Κεφάλαιο 6

### Ερπυσμός-Επανάταξη και Μοντελοποίηση

#### Εφαρμογή σε νανοσύνθετα υλικά με βάση το mLLDPE

#### 6.1 Εισαγωγή

Η χρήση πολυμερών και πολυμερικών σύνθετων και νανοσύνθετων υλικών, σε ποικίλες εφαρμογές ως δομικά υλικά απαιτεί τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα διαστάσεων και τη μακροπρόθεσμη αντοχή τους, ως συνέπεια της ιξωδοελαστικότητας/ιξωδοπλαστικότητας του πολυμερούς υλικού [39,189]. Ως εκ τούτου, ο ερπυσμός αντιπροσωπεύει ένα από τα κύρια προβλήματα που σχετίζονται με την επιλογή και τη χρήση τεχνικών υλικών τόσο για εφαρμογές περιβάλλοντος, όσο και για εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας. Όσον αφορά τα θερμοπλαστικά, η μακροπρόθεσμη σταθερότητα διαστάσεων και η κακή αντίσταση ερπυσμού επηρεάζουν τη διάρκεια ζωής και την ασφάλεια των εφαρμογών [190]. Εκτός από τη θερμοκρασία, το επίπεδο τάσης και ο χρόνος είναι επίσης κρίσιμοι παράγοντες για την απόκριση ερπυσμού πολυμερών και πολυμερών σύνθετων υλικών. Επιπλέον, στα πολυμερικά σύνθετα υλικά, η απόκριση ερπυσμού επηρεάζεται έντονα από την αλληλεπίδραση πολυμερούς μήτρας/σωματιδίου ή ίνας. Σε μια σειρά εργασιών [191-193], εκτεταμένες δοκιμές ερπυσμού έχουν εκτελεστεί και αναλυθεί με μικρομηχανική μοντελοποίηση, με βάση το ιξωδοελαστικό χαρακτηριστικό της πολυμερικής μήτρας και την επίδρασή της στον μηχανισμό αποκόλλησης σε πολυμερή, ενισχυμένα με ίνες. Τις τελευταίες δεκαετίες, η θερμομηχανική απόδοση της πολυμερικής δομής έχει βελτιωθεί με την ενσωμάτωση νανοεγκλεισμάτων. Οι κύριοι τύποι νανοεγκλεισμάτων περιλαμβάνουν διοξείδιο του πυριτίου (νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub>), άργιλοι ως νανοστρώσεις και αρκετούς τύπους ανθρακούχων νανοεγκλεισμάτων, όπως νανοσωληνικές άνθρακα (CNT<sub>s</sub>), νανοϊνες άνθρακα (CNF<sub>s</sub>) και νανοσωματίδια γραφενίου. Τα τελευταία έχουν προσελκύσει σημαντική προσοχή για μια ποικιλία εφαρμογών τα τελευταία χρόνια. Αυτό οφείλεται στις μοναδικές δομές και τις εξαιρετικές ιδιότητές τους, όπως χαμηλή πυκνότητα, υψηλός λόγος διαστάσεων [45], υψηλό μέτρο ελαστικότητας, αντοχή [46] και αξιοσημείωτη ηλεκτρική [47] και θερμική αγωγιμότητα [48]. Έχουν δημοσιευθεί πολλές ερευνητικές εργασίες σχετικά με την απόκριση σε ερπυσμό των νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών, που σχετίζονται με θερμοσκληρυνόμενες μήτρες [194-196] και με θερμοπλαστικά [190,197-200]. Στο [194], εντοπίστηκε μια σημαντική μείωση της παραμόρφωσης ερπυσμού ενός εποξειδικού υλικού με την προσθήκη CNT<sub>s</sub> σε χαμηλές περιεκτικότητες ίσες με 0.1-0.25 wt%, υποδηλώνοντας έτσι ότι οι CNT<sub>s</sub> μπορεί να διαδραματίσουν καθοριστικό ρόλο στη μακροπρόθεσμη σταθερότητα των πολυμερών νανοσύνθετων υλικών. Στο [195], μελετήθηκε πειραματικά η συμπεριφορά ερπυσμού και χαλάρωσης πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών με μήτρα εποξειδική (epoxy) και νανοεγκλείσματα νανοσωληνικές άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) σε διάφορα επίπεδα τάσης. Σε τάσεις ίσες με 0.3-0.75 της τελικής αντοχής, δεν ανιχνεύθηκε συστηματική διακύμανση της απόκρισης ερπυσμού. Το μη γραμμικό μοντέλο του Schapery χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση του ερπυσμού και της ανάκτησης των εποξειδικών/νανοσύνθετων υλικών. Στο [196], μελετήθηκε η αντίσταση στον ερπυσμό για νανοσύνθετα υλικά με βάση θερμοσκληρυνόμενους βινυλεστέρες με εγκλείσματα αποφολιωμένους γραφίτες. Η υψηλότερη αντίσταση στον ερπυσμό των νανοσύνθετων υλικών σε σύγκριση με την καθαρή μήτρα, αποδόθηκε στην παρεμποδισμένη ολίσθηση και τον επαναπροσανατολισμό των πολυμερών αλυσίδων, λόγω της παρουσίας των νανοεγκλεισμάτων. Η αντίστα-

ση στον ερπυσμό βρέθηκε επίσης να επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας. Επίσης, υλοποιήθηκε μοντελοποίηση για να εξεταστεί η επίδραση των νανοεγκλεισμάτων στην απόδοση του πολυμερούς και επιτεύχθηκε καλή προσέγγιση μεταξύ πειράματος και προσομοίωσης μοντέλου. Επίσης εξετάστηκε η αντίσταση στον ερπυσμό του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE), ενισχυμένου με νανοπηλούς (Cloisite 30B) σε διάφορες φορτίσεις και θερμοκρασίες [190]. Διαπιστώθηκε ότι τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν υψηλότερη αντίσταση στον ερπυσμό συγκριτικά με την καθαρή πολυμερική μήτρα LDPE, λόγω της παρεμπόδισης της ολίσθησης των πολυμερικών αλυσίδων και του προσανατολισμού τους από την παρουσία νανοεγκλεισμάτων. Ενώ το θέμα του ερπυσμού και της ανάκτησης στα πολυμερή δεν είναι νέο, η εξάρτησή του από τη θερμοκρασία στα νανοσύνθετα πολυμερών γραφήματος είναι καθοριστικός παράγοντας [201]. Σε τέτοια νανοσύνθετα υλικά, η περιοχή διεπαφής καθορίζει ολόκληρη τη συμπεριφορά ερπυσμού τους, ενώ η εγγενής τάση των νανοεγκλεισμάτων να σχηματίζουν συσσωματώματα οδηγεί σε πιο περίπλοκη απόδοση. Σε αυτό το πλαίσιο, στο [201], ο σχηματισμός συσσωματωμάτων αντιμετωπίστηκε με ένα σχήμα ομογενοποίησης σε δύο κλίμακες. Η βελτιωμένη αντίσταση στον ερπυσμό δύο τύπων νανοσύνθετων υλικών πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) με νανοεγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) έχει επαληθευτεί στο [199]. Η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT<sub>s</sub>) σε περιεκτικότητα 10wt% στην πολυμερική μήτρα είχε ως αποτέλεσμα 3 φορές μείωση της παραμόρφωσης ερπυσμού, ενώ η υπολειπόμενη παραμόρφωση ήταν 5 φορές μικρότερη. Όσον αφορά τη συμπεριφορά σε ερπυσμού των νανοσύνθετων υλικών γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LLDPE), αναφέρεται σπάνια στην βιβλιογραφία, ενώ δεν υπάρχει διαθέσιμη συστηματική πειραματική έρευνα.

## 6.2 Πειραματική Διαδικασία

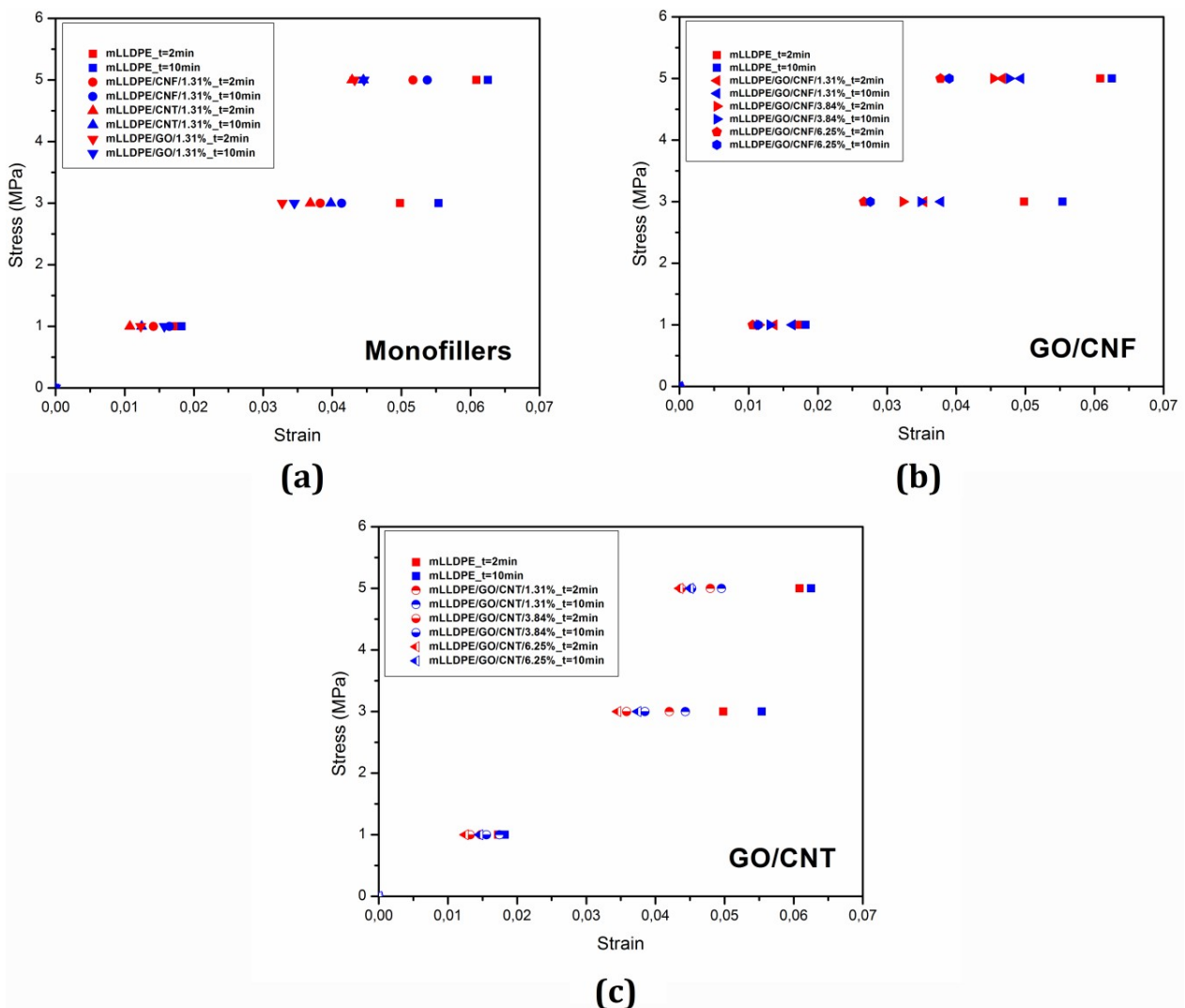
Το πολυμερικό υλικό που χρησιμοποιείται ως μήτρα είναι το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE), το οποίο βασίζεται σε συμμονομερές οκτανίου και παρασκευάζεται από καταλύτη μεταλλοκενίου και ορίζεται ως mLLDPE. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ερπυσμού με χρήση της TA Q800 σε λειτουργία καμπτικής παραμόρφωσης (single cantilevel), για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο ίση με 20 λεπτά, και στη συνέχεια υλοποιήθηκε ανάκτηση για 40 λεπτά, στους 30°C για διάφορες τάσεις, κάτω από την τάση διαρροής των υλικών.

## 6.3 Πειραματικά Αποτελέσματα

Τα πειραματικά αποτελέσματα εφελκυσμού των υπό διερεύνηση νανοσύνθετων υλικών παρουσιάστηκαν εκτενώς στο 4ο κεφάλαιο. Οι ελαστικές ιδιότητες των υλικών συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ερπυσμού για διάφορα επίπεδα τάσης (δεν παρουσιάζονται εδώ). Η έναρξη της μη γραμμικότητας προσδιορίστηκε από την κατασκευή των ισόχρονων καμπυλών για όλα τα νανοσύνθετα που εξετάστηκαν (Γράφημα 101).

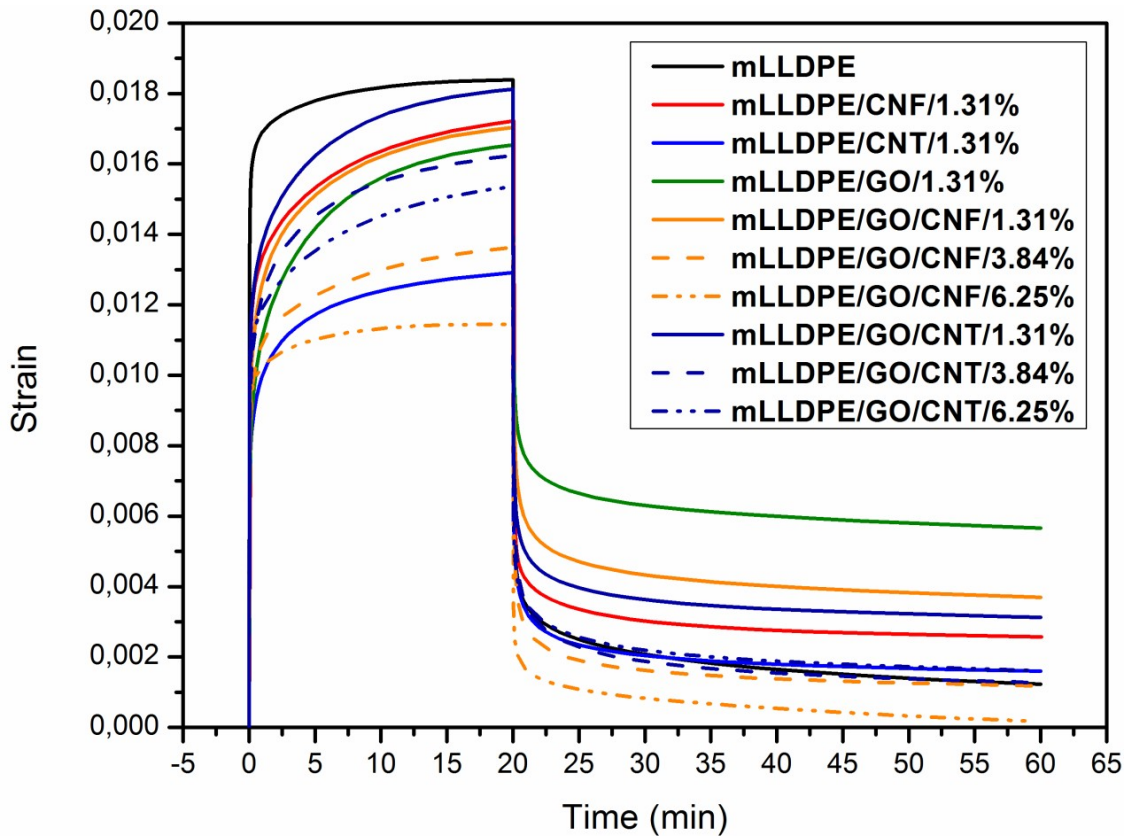
Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας E (MPa)	Αύξηση E (%)	Τάση Διαρροής (MPa)
mLLDPE	92	-	4.0
mLLDPE/GO/CNF/1.31%	142	54.3	4.6
mLLDPE/GO/CNF/3.84%	184	100.0	5.6
mLLDPE/GO/CNF/6.25%	204	121.7	6.9
mLLDPE/GO/CNT/1.31%	118	28.3	4.8
mLLDPE/GO/CNT/3.84%	154	60.8	5.4
mLLDPE/GO/CNT/6.25%	180	95.6	7.2
mLLDPE/GO/1.31%	104	13.0	4.4
mLLDPE/CNF/1.31%	147	59.8	6.0
mLLDPE/CNT/1.31%	154	67.4	6.8

**Πίνακας 6.1** - Αποτελέσματα Πειραμάτων Εφελκυσμού για τα mLLDPE νανοσύνθετα υλικά



**Γράφημα 101** - Ισόχρονες καμπύλες ερπυσμού για  $t=2 \text{ min}$  και  $t=10 \text{ min}$  για την πολυμερική μήτρα και τα νανοσύνθετα υλικά, α) mLLDPE/monofillers, β) mLLDPE/GO/CNF υβριδικά, γ) mLLDPE/GO/CNT υβριδικά νανοσύνθετα υλικά.

Οι ισόχρονες καμπύλες ερπυσμού σχεδιάστηκαν για χρόνο 2 λεπτών και 10 λεπτών. Η απόκλιση της ευθείας γραμμής, που υποδηλώνει τη γραμμική ιξωδοελαστικότητα, λαμβάνει χώρα σε τάση περίπου 1 MPa, περίπου ίση με το 0.25 της τάσης διαρροής. Επομένως, μέχρι 1 MPa η ιξωδοελαστική συμπεριφορά όλων των υλικών που εξετάζονται θεωρείται γραμμική. Τα πειραματικά αποτελέσματα του ερπυσμού-επανάταξης για τάση ίση με 1 MPa, για όλα τα mLLDPE/νανοσύνθετα υλικά απεικονίζονται στο Γράφημα 102.



**Γράφημα 102** - Καμπύλες παραμόρφωσης ερπυσμού και επανάταξης σε τάση 1 MPa για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν.

Σε όλες τις περιπτώσεις, τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν χαμηλότερη παραμόρφωση ερπυσμού από την καθαρή μήτρα. Στον Πίνακα 6.2 φαίνονται τα αποτελέσματα της μέγιστης (στα 20 λεπτά) και της παραμένουσας παραμόρφωσης ερπυσμού (στα 40 λεπτά). Από τα αποτελέσματα αυτά εξάγεται ότι η αντίσταση στον ερπυσμό αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων. Για τα νανοσύνθετα υλικά με εγκλείσματα ίδιου τύπου, η υψηλότερη αντίσταση στον ερπυσμό καταγράφεται για τα mLLDPE/CNT, ακολουθούμενη από mLLDPE/GO και mLLDPE/CNF νανοσύνθετα υλικά. Όσον αφορά τα υβριδικά νανοσύνθετα, σε όλες τις περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων που εξετάστηκαν, τα υλικά mLLDPE/GO/CNF παρουσιάζουν την υψηλότερη αντοχή σε ερπυσμό. Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στον ισχυρό δεσμό μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των νανοσωματιδίων, που περιορίζει την κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την παραμόρφωση ερπυσμού. Μεταξύ των νανοεγκλεισμάτων, το οξειδίο του γραφενίου (GO) και οι νανοϊνες άνθρακα (CNF<sub>s</sub>) φαίνεται να συνεργάζονται και να παρουσιάζουν τις καλύτερες δυνατότητες βελτίωσης της αντίστασης ερπυσμού, πιθανώς λόγω του σχηματισμού ενός άκαμπτου δικτύου μεταξύ νανοεγκλεισμάτων και μοριακών τμημάτων της πολυμερικής μήτρας.

Υλικό	Μέγιστη Παραμόρφωση Ερπυσμού (%)	Αντίσταση Ερπυσμού (%)	Παραμένουσα Παραμόρφωση (%)	Ιξωδοελαστικό Μοντέλο Παράμετροι Σ γ <sub>T</sub> (s <sup>-1</sup> )	
mLLDPE	1.84	-	0.12	12	0.9
mLLDPE/CNF/1.31%	1.72	6.52	0.26	8	1.5
mLLDPE/CNT/1.31%	1.29	29.89	0.16	10	1.0
mLLDPE/GO/1.31%	1.65	10.33	0.57	10.5	0.9
mLLDPE/GO/CNF/1.31%	1.70	7.61	0.37	8	1.2
mLLDPE/GO/CNF/3.84%	1.36	26.09	0.12	8	1.5
mLLDPE/GO/CNF/6.25%	1.14	38.04	0.02	8	2.0
mLLDPE/GO/CNT/1.31%	1.81	1.63	0.31	8	1.0
mLLDPE/GO/CNT/3.84%	1.62	11.96	0.13	8	1.5
mLLDPE/GO/CNT/6.25%	1.54	16.30	0.16	8	3.0

**Πίνακας 6.2** - Πειραματικά αποτελέσματα ερπυσμού και ιξωδοελαστικού μοντέλου.

Με αυτόν τον τρόπο, περιορίζεται η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και ενισχύεται η αντίσταση στον ερπυσμό. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σύμφωνο με το ποσοστό βελτίωσης της ελαστικής ακαμψίας, το οποίο είναι το υψηλότερο για τα νανοσύνθετα mLLDPE/GO/CNF, σύμφωνα με τον Πίνακα 6.1. Επίσης, αποκαλύπτεται ότι η ταυτόχρονη ενσωμάτωση οξειδίου του γραφενίου (GO) και νανοϊνών άνθρακα (CNF) στην πολυμερική μήτρα έχει ως αποτέλεσμα την πιο αποτελεσματική μεταφορά φορτίου.

### 6.4 Αναλυτικό μοντέλο ερπυσμού

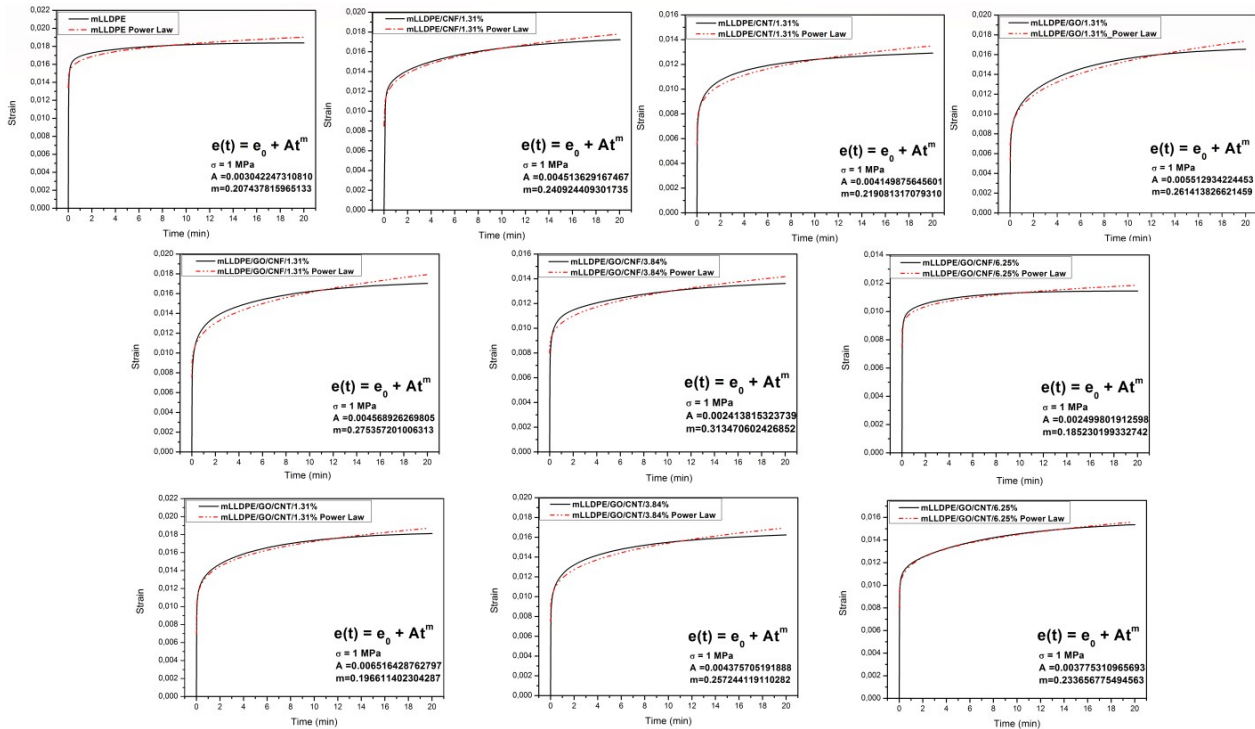
Ένα μοντέλο που εφαρμόζεται συχνά για τον πρωτογενή και δευτερογενή ερπυσμό αναπτύχθηκε από τους Bailey και Norton για να αναπαραστήσει τον ερπυσμό  $\epsilon_c$ . Ο νόμος ερπυσμού Norton-Bailey (creep power law) δίνεται από τη σχέση:

$$\epsilon_c = \epsilon_0 + A\sigma^n t^m \quad (57),$$

όπου  $\epsilon_0$  είναι η στιγμιαία ελαστική παραμόρφωση κατά τον ερπυσμό και οι παράμετροι A, n, m εξαρτώνται από το υλικό και την θερμοκρασία [202,203] και μπορούν να προσδιοριστούν με προσαρμογή της καμπύλης του μοντέλου στις πειραματικές καμπύλες ερπυσμού παραμόρφωσης – χρόνου για όλα τα υλικά. Οι παράμετροι του υλικού μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας τη διαδικασία προσαρμογής της καμπύλης, εφαρμόζοντας τη μέθοδο των μη γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων. Η μη γραμμική προσαρμογή καμπύλης καθιστά δυνατή τη σύγκλιση μιας συνάρτησης μοντέλου που εξαρτάται από μια ανεξάρτητη μεταβλητή και πολλές παραμέτρους προς ένα δεδομένο σύνολο δεδομένων. Αυτό το αντικείμενο ανάλυσης χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό των παραμέτρων του μοντέλου έτσι ώστε το επιλεγμένο μοντέλο να προσαρμόζεται στα δεδομένα με τον καλύτερο δυνατό τρόπο [204]. Για την υλοποίηση του μοντέλου οι τιμές του χρόνου είναι σε λεπτά (min) και η τάση  $\sigma=1\text{MPa}$ , ενώ τα n, m είναι σταθερές χωρίς μονάδες μέτρησης, ο συντελεστής σκλήρυνσης της παραμόρφωσης ερπυσμού A έχει μονάδες που



είναι συνεπείς με αυτές του χρόνου (t) και της τάσης (σ) [203-205]. Όλες οι παράμετροι του μοντέλου και οι προσεγγιστικές καμπύλες απεικονίζονται στο Γράφημα 103.



**Γράφημα 103** - Αναλυτικό μοντέλο ερπυσμού για όλα τα υλικά.

Συμπαγείς γραμμές → πείραμα, Διακεκομμένες γραμμές → προσαρμογή μοντέλου (με χρήση Matlab)

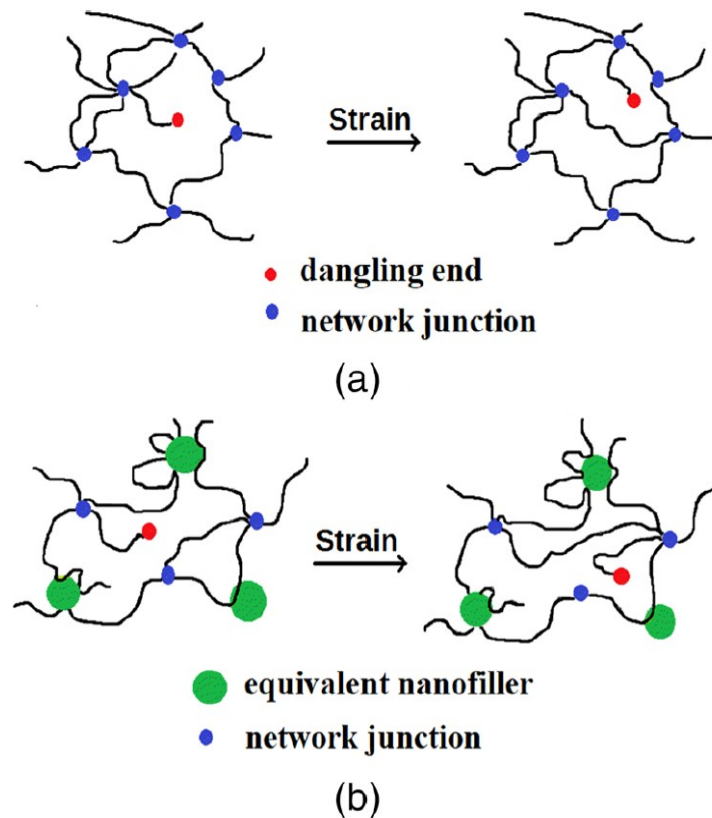
## 6.5 Ιξωδοελαστικό μοντέλο ερπυσμού

### A. Με την υπόθεση κατανομής Gauss για τα φράγματα δυναμικού, όπου ανήκουν μοριακά τμήματα τα οποία πραγματοποιούν μεταβάσεις υπό την επίδραση τασικού πεδίου

Λόγω του υψηλού ενδιαφέροντος για την απόκριση στον ερπυσμό των πολυμερών, έχει προταθεί με την πάροδο των ετών ένας αριθμός θεωρητικών εργασιών, εστιασμένων τόσο στη γραμμική ιξωδοελαστική, όσο και στη μη γραμμική ιξωδοελαστική/ιξωδοπλαστική συμπεριφορά. Μεταξύ αυτών, μια θερμοδυναμικά συνεπής θεωρία μη γραμμικών ιξωδοελαστικών και ιξωδοπλαστικών υλικών προτάθηκε από τον Schapery [206]. Αυτό το μοντέλο αντιμετωπίζει τη μη γραμμική ιξωδοπλαστική συμπεριφορά των υλικών ως μια συγκεκριμένη περίπτωση μη γραμμικής ιξωδοελαστικότητας που αντιστοιχεί σε μεγάλους χρόνους καθυστέρησης. Εντός του πλαισίου της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας, έχουν χρησιμοποιηθεί γνωστά ιξωδοελαστικά μοντέλα για την περιγραφή του ερπυσμού των πολυμερών και των πολυμερικών σύνθετων/νανοσύνθετων υλικών [39, 192, 193, 196, 207]. Στο άρθρο [48], ένα φυσικό μοντέλο που βασίζεται στο γνωστό γραμμικό ιξωδοελαστικό μοντέλο, εφαρμόστηκε για να μελετήσει την επίδραση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων στην απόκριση κατά τον ερπυσμό των νανοσύνθετων υλικών με βάση βινυλεστέρα και νανοεγκλείσματα γραφενίου. Στο ίδιο πλαίσιο, στο [208] μελετήθηκε η επίδραση της χαμηλής περιεκτικότητας σε γραφένιο στη συμπεριφορά ερπυσμού της εποξειδικής κόλλας. Διαπιστώθηκε ότι η απόκριση στον ερπυσμό της καθαρής εποξειδικής ουσίας υπερिशύει, σε σύγκριση με αυτή των εποξειδικών νανοσύνθετων υλικών. Ως εκ τούτου,

αναπτύχθηκε ένα μοντέλο ερπυσμού, εισάγοντας μια νέα συνάρτηση της περιεκτικότητας του γραφενίου κατά βάρος [209].

Στην παρούσα εργασία, εφαρμόστηκε ένα ιξωδοελαστικό μοντέλο που παρουσιάστηκε και αναλύθηκε σε ερευνητικές εργασίες [210,211], προκειμένου να περιγραφεί η συμπεριφορά ερπυσμού των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών. Αυτό το μοντέλο βασίζεται σε μια προηγούμενη εργασία του Drozdov [212], όπου η πολυμερική δομή θεωρείται ως ένα δίκτυο αλυσίδων, οι οποίες συγκροτούν εντοπισμένες μεσο-περιοχές (micro domains). Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, οι πολυμερικές αλυσίδες διακρίνονται σε μόνιμες και ενεργές. Οι ενεργές αλυσίδες συμμετέχουν σε μοριακές αναδιατάξεις κατά την επιβολή πεδίου τάσης (παραμόρφωσης), με την έννοια ότι προσκολλώνται ή αποσπώνται από ενεργούς δεσμούς (links). Αυτή η ιδέα προκύπτει από το μοντέλο των Tanaka και Edwards [213]. Μια σχηματική παρουσίαση αυτής της μοριακής αναδιάταξης, που προκαλείται από μακροσκοπική παραμόρφωση, απεικονίζεται στο Εικόνα 6.1. Τα μπλε σημεία αντιπροσωπεύουν τις φυσικές διασταυρώσεις του πολυμερικού δικτύου. Ένα πολυμερές νανοσύνθετο αποτελείται από τις πολυμερείς αλυσίδες και τα νανοεγκλείσματα (με ποικίλη γεωμετρία), είτε απομονωμένα (καλά διασκορπισμένα), είτε με τη μορφή συσσωματωμάτων. Ως εκ τούτου, μπορούμε να υποθέσουμε ότι το νανοσύνθετο πολυμερές είναι μια ομοιογενής δομή, όπου τα νανοεγκλείσματα (απομονωμένα ή συσσωματωμένα), που ορίζονται ως ισοδύναμα νανοεγκλείσματα, συμβάλλουν παρόμοια με τις μοριακές διασταυρώσεις και συμμετέχουν στις μοριακές αναδιατάξεις.



**Εικόνα 6.1** - Σχηματική απεικόνιση του μετασχηματισμού ενός πολυμερικού δικτύου κατά την επιβολή καταπόνησης. *a)* δίκτυο πολυμερών, *b)* δίκτυο νανοσύνθετων πολυμερών

Στην Εικόνα 6.1, οι πράσινοι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τα ισοδύναμα νανοεγκλείσματα. Με αυτόν τον τρόπο και ακολουθώντας μια διαδικασία κινητικής [213], ο αριθμός των ενεργών πολυμερι-

κών αλυσίδων εξελίσσεται με το χρόνο. Με βάση την κινητική θεώρηση, προκύπτει μια συνάρτηση της ενέργειας παραμόρφωσης που εξαρτάται από το χρόνο, και εξάγεται η καταστατική εξίσωση :

$$\sigma(t) = \mu \left[ \varepsilon(t) - \int_0^{\infty} \Gamma(u) p(u) du \int_0^t \exp(-\Gamma(u)(t-\tau)) \varepsilon(\tau) d\tau \right] \quad (58)$$

η οποία για τη διαδικασία ερπυσμού σε σταθερή τάση  $\sigma$  έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{\mu} + \int_0^t R(t-\tau) \varepsilon(\tau) d\tau \quad (59)$$

Όπου  $\varepsilon(t)$  είναι η παραμόρφωση,  $\mu$  είναι η ελαστική ακαμψία,  $R(t)$  η ιξωδοελαστική συνάρτηση που δίνεται από τη σχέση :

$$R(t) = \int_0^{\infty} f(u) \Gamma(u) \exp[-\Gamma(u)t] du \quad (60)$$

Όπου  $\Gamma(u)$ ,  $f(u)$  είναι οι υλικές συναρτήσεις (material functions), που εκφράζονται με τις ακόλουθες εξισώσεις :

$$\Gamma(u) = \gamma_T \exp(-u) \quad (61)$$

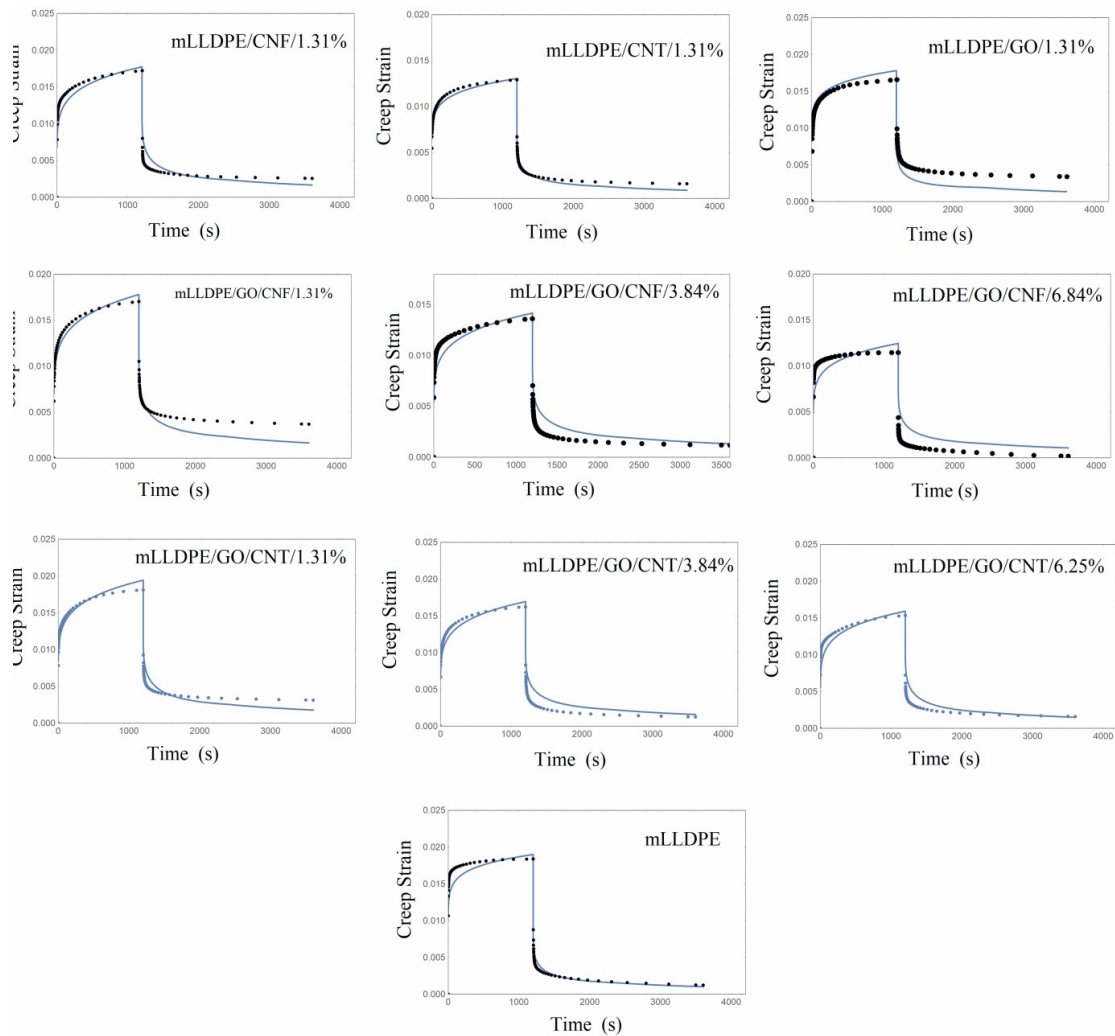
Αυτή είναι μια εξίσωση τύπου Eyring, η οποία κυριαρχεί στον ρυθμό διαχωρισμού των ενεργών αλυσίδων από τις διασταυρώσεις τους και  $\gamma_T$  είναι ο ρυθμός για την πραγματοποίηση μεταβάσεων. Όπως αναφέρεται στο [212], η φυσική έννοια του  $\Gamma(u)$  είναι το αντίστροφο του χρόνου καθυστέρησης. Το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεράσει ένα σύνολο ενεργών αλυσίδων ή μια μεσο-περιοχή για να συμβεί αυτή η αναδιάταξη χαρακτηρίζεται από μια ενέργεια ενεργοποίησης  $u$ . Λόγω της πολύπλοκης μορφολογίας της πολυμερικής δομής, μια λογική υπόθεση είναι ότι η ενέργεια ενεργοποίησης  $u$  ακολουθεί μια κατανομή Gauss [212], με μέση τιμή ίση με μηδέν και τυπική απόκλιση  $\Sigma$ , η οποία αντιμετωπίζεται ως ρυθμιζόμενη παράμετρος. Η συνάρτηση  $f(u)$  δίνεται από τη σχέση :

$$f(u) = f_0 \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{u}{\Sigma} \right)^2 \right] \quad (62)$$

Ο συντελεστής  $f_0$  μπορεί να υπολογιστεί από τη συνθήκη κανονικοποίησης :  $\int_0^{\infty} f(u) du = 1$  (63)

Η έννοια της κατανομής του φράγματος ενέργειας ενεργοποίησης στην παραμόρφωση εφαρμόστηκε επίσης στο [214], όπου ένα καταστατικό μοντέλο που αναπτύχθηκε θα μπορούσε να προσομοιώσει δοκιμές τάσης-παραμόρφωσης και δοκιμές ερπυσμού σε διάφορες τάσεις και θερμοκρασίες. Με βάση τις προαναφερθείσες εξισώσεις, πραγματοποιήθηκαν αριθμητικοί υπολογισμοί για την προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων της παραμόρφωσης ερπυσμού του Γραφήματος 104. Η παραμόρφωση ερπυσμού υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση (59). Οι υπολογισμοί έγιναν με χρήση του προγράμματος Mathematica, ακολουθώντας μικρά χρονικά βήματα μέχρι να επιτευχθεί υψηλή σύγκλιση, παρά τον υψηλό υπολογιστικό χρόνο που απαιτείται. Οι προσομοιωμένες καμπύλες επανάταξης ερπυσμού-παραμόρφωσης φαίνονται στο Γράφημα 102. Έχει επιτευχθεί μια αρκετά ικανοποιητική προσέγγιση μεταξύ του πειράματος και της προσομοίωσης του μοντέλου. Εκτός από το μέτρο του Young των υλικών  $\mu$ , το οποίο παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.2, οι παράμετροι του μοντέλου είναι οι  $\Sigma$  και  $\gamma_T$ . Ξεκινώντας από την πολυμερική μήτρα

mLLDPE, λήφθηκαν οι τιμές των παραμέτρων για την καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων. Στη συνέχεια, η παραμόρφωση ερπυσμού των νανοσύνθετων υλικών δεν θα μπορούσε να υπολογιστεί απλώς από τη διαφορετική τιμή της ελαστικής ακαμψίας  $\mu$ . Ως εκ τούτου, κάθε συγκεκριμένο νανοσύνθετο αντιμετωπίστηκε ως νέο υλικό. Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου φαίνονται στον Πίνακα 6.2. Από αυτές τις τιμές, παρατηρείται ότι η τυπική απόκλιση  $\Sigma$  της συνάρτησης κατανομής  $f(u)$  φαίνεται να επιτυγχάνει χαμηλότερες τιμές στα νανοσύνθετα υλικά από αυτή που αντιστοιχεί στην πολυμερική μήτρα. Αυτό μπορεί να είναι ένδειξη μιας πιο στενής κατανομής της ενέργειας ενεργοποίησης του ενεργειακού φράγματος. Επιπλέον, η παράμετρος  $\Sigma$  δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την περιεκτικότητα των νανοεγκλεισμάτων, ενώ έχει σταθερή τιμή για τα υβριδικά νανοσύνθετα υλικά. Τα υπό μελέτη mLLDPE νανοσύνθετα υλικά, χαρακτηρίζονται από μια μάλλον ομοιογενή κατανομή νανοεγκλεισμάτων, ενώ η συνεργιστική επίδραση των υβριδικών νανοσύνθετων υλικών με άνθρακα έχει εξεταστεί διεξοδικά. Η συνέργεια προέρχεται τόσο από την ποιότητα διασποράς των νανοεγκλεισμάτων, λόγω της διαφορετικής γεωμετρίας τους, όσο και από την αποτελεσματική μεταξύ τους σύνδεση.



**Γράφημα 104** - Ιξωδοελαστικό Μοντέλο και καμπύλες παραμόρφωσης ερπυσμού και επανάταξης σε τάση 1 MPa για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν | Σημεία → Πειραματικές Τιμές, Γραμμές → Προσομοίωση Ιξωδοελαστικού μοντέλου

Πιο συγκεκριμένα, το συνεργιστικό αποτέλεσμα σχετίζεται με τη σύνδεση των στενών και μεγάλων κενών μεταξύ των φύλλων οξειδίου του γραφενίου (GO) από νανοσωλήνες άνθρακα (CNT)

ή νανοϊνες άνθρακα (CNF). Αυτή η σύνδεση έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός δικτύου. Επιπλέον, η παράμετρος  $\gamma_T$  αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων, τόσο για τα υβριδικά νανοσύνθετα GO/CNF όσο και για τα GO/CNT υλικά. Αυτή η τάση προσεγγίζεται από τη γραμμική συνάρτηση:

$$\gamma_T = \gamma_0 + \gamma_1 v_f \quad (64) \quad ,$$

όπου  $v_f$  η κατά βάρος περιεκτικότητα των νανοεγκλεισμάτων. Οι ποσότητες  $\gamma_0$  και  $\gamma_1$  είναι ρυθμιζόμενες παράμετροι, ίσες με 0.92 και 16.8 για τα υβριδικά υλικά mLLDPE/GO/CNF και 0.66 και 32.9 για τα υβριδικά mLLDPE/GO/CNT. Αυτή η γραμμική τάση του  $\gamma_T$  μπορεί να είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την πρόβλεψη της απόκρισης στον ερπυσμό σε διαφορετικές περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων. Πρέπει να αναφερθεί ότι οι καμπύλες παραμόρφωσης ερπυσμού και επανάταξης προσομοιώθηκαν με το ίδιο σύνολο παραμέτρων. Σε λίγες περιπτώσεις, δεν ήταν δυνατό να προσομοιωθεί λεπτομερώς η παραμόρφωση κατά την επανάταξη των υλικών. Σε δύο τύπους υλικών, έχει ληφθεί περίπου 30% απόκλιση υποεκτίμησης των πειραματικών αποτελεσμάτων από το μοντέλο. Αυτή η απόκλιση θα μπορούσε να διορθωθεί χρησιμοποιώντας διαφορετικές τιμές παραμέτρων κατά την επανάταξη του ερπυσμού. Ωστόσο, είναι σημαντικό να υπογραμμιστεί ότι σε μια ποικιλία πολυμερικών υλικών, τα πειράματα παραμόρφωσης ερπυσμού και επανάταξης ήταν εφικτά και πετυχαίνουν καλή προσέγγιση, απαιτώντας μικρό αριθμό παραμέτρων.

**B. Με την υπόθεση ότι η κατανομή για τα φράγματα δυναμικού υπολογίζεται από το μέτρο απωλειών.**

**Περιγραφή μη-γραμμικής ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς πολυμερών και πολυμερικών νανοσυνθέτων υλικών όταν είναι γνωστό το μέτρο απωλειών.**

**Εφαρμογή σε νανοσύνθετα με βάση το PLA**

Αναφερόμενοι στην εξίσωση (61), ο ρυθμός αναδιατάξεων  $\gamma_T$  δίνεται και από την εξίσωση:

$$\gamma_T = \gamma_0 \exp\left[\frac{-\Delta H}{RT}\right] \quad (65) \quad ,$$

Όπου  $\Delta H$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης και ο όρος  $\exp[-u]$  καθορίζει την πιθανότητα για μια ενεργατική μοριακή αναδιάταξη. Με βάση αυτές τις υποθέσεις, προτείνεται μια τροποποίηση της περιγραφής, προκειμένου να περιγραφεί η μη-γραμμική ιξωδοελαστική συμπεριφορά και συγκεκριμένα η απόκριση σε ερπυσμό υπό διάφορα τασικά πεδία. Για το σκοπό αυτό, αξιοποιείται η ιδέα Eyring, σύμφωνα με την οποία η επίδραση της τάσης  $\sigma$  μεταβάλλει το ύψος του ενεργειακού φράγματος που πρέπει να υπερπηδηθεί και διευκολύνει έτσι τη μετάβαση των μοριακών τμημάτων προς μια κατεύθυνση. Έτσι η συχνότητα μετάβασης  $v$  δίνεται από τη σχέση :

$$v = v_0 \exp\left[-\left(\frac{\Delta H - V\sigma}{RT}\right)\right] \quad (66) \quad ,$$

όπου  $v_0$  η θεμελιώδης συχνότητα,  $T$  η θερμοκρασία,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων και  $V$  ο όγκος ενεργοποίησης, που αποτελεί παράμετρο και έχει ως φυσική σημασία τον όγκο που

καταλαμβάνουν τα συνεργαζόμενα μοριακά τμήματα για να πραγματοποιήσουν τη μετάβαση. Έχοντας υπόψιν τα παραπάνω η έκφραση  $\Gamma(u)$  γράφεται :

$$\Gamma(u) = \gamma_T \exp[-(u - A\sigma)] = \exp[\ln(\gamma_T) + A\sigma] \exp[-u] \quad (67),$$

όπου  $A=V/RT$ . Σύμφωνα με τα παραπάνω, η μορφή της συνάρτησης κατανομής έχει καθοριστικό ρόλο στην περιγραφή της ιξωδοελαστικότητας του υλικού. Είναι γνωστό ότι τα πολυμερικά υλικά χαρακτηρίζονται από μια κατανομή χρόνων καθυστέρησης και το φάσμα των χρόνων καθυστέρησης  $L(\tau)$  συνδέεται με το δυναμικό μέτρο απωλειών  $E''(\omega)$  σύμφωνα με τη σχέση :

$$L(\tau) = \frac{2}{\pi} [E''(\omega)] \Big|_{\frac{1}{\omega} = \tau} \quad (68),$$

όπου  $\omega$  είναι η συχνότητα.

Σύμφωνα με το άρθρο [215], αποδείχθηκε ότι η συνάρτηση  $p(u)$  δίνεται ως :

$$p(u) \simeq \frac{2}{\mu\pi} [E''(\ln\omega)] \quad (69)$$

Σύμφωνα με την ανωτέρω σχέση, η συνάρτηση  $p(u)$  μπορεί να υπολογισθεί από τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου απωλειών.

Στην παρούσα διατριβή, έχοντας γνωστή τη μητρική καμπύλη του μέτρου απωλειών ως προς τη συχνότητα, εφαρμόζοντας μια διαδικασία μετατροπής της σε συνάρτηση (interpolation), υπολογίστηκε η συνάρτηση κατανομής  $p(u)$ , με χρήση του προγράμματος Mathematica. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε μια διαδικασία κανονικοποίησης διαιρώντας με  $p_0$  το οποίο δίνεται από τη σχέση :

$$p_0 = \int_{u_{min}}^{u_{max}} p(u) du \quad (70),$$

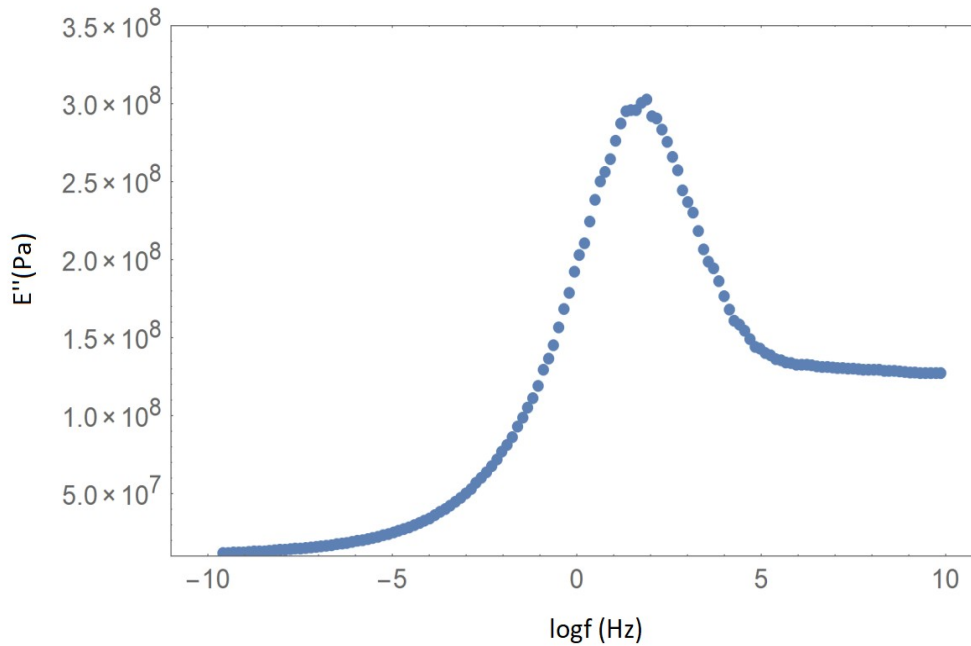
όπου  $u_{min}$ ,  $u_{max}$  το πάνω και κάτω όριο της συνάρτησης κατανομής, όπως αυτά προσδιορίζονται από τη διαδικασία παρεμβολής (interpolation). Τα όρια αυτά καθορίζουν την περιοχή χρόνων, οι οποίοι διατίθενται για την απόκριση των υλικών σε ερπυσμό και έχουν τη φυσική σημασία της απόστασης από ένα ενεργειακό επίπεδο αναφοράς. Με την έννοια αυτή μπορούν να αποκτούν και αρνητική τιμή. Στη συνέχεια, η παραμόρφωση λόγω ερπυσμού  $\varepsilon(t)$ , λόγω της επίδρασης μιας σταθερής τάσης  $\sigma_0$ , θα δίνεται από τη σχέση :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{\mu} + \int_{u_{min}}^{u_{max}} p(u) R(t, u) du \quad (71),$$

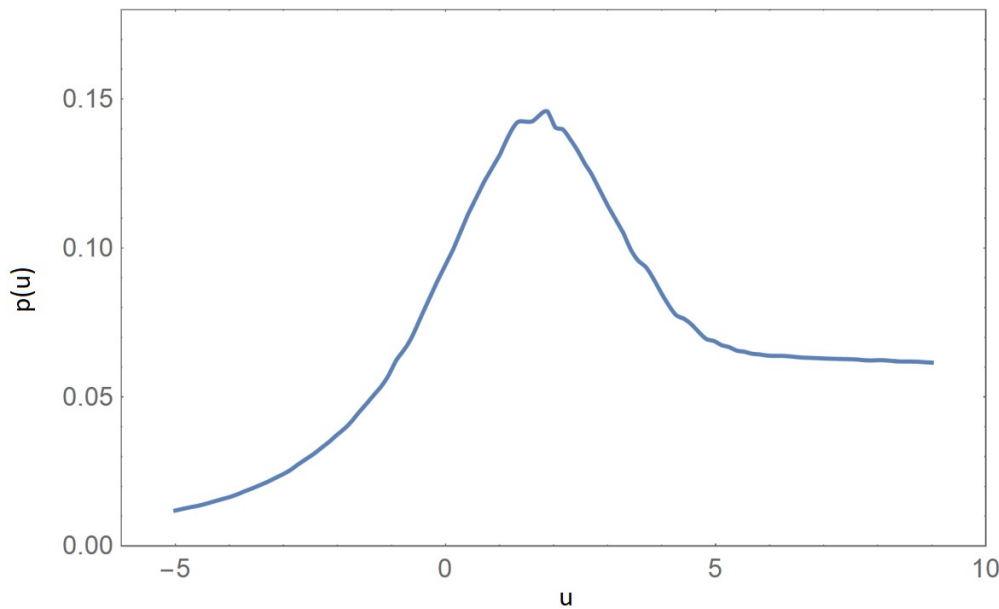
όπου  $R(t, u)$  δίνεται από τη σχέση :

$$R(t, u) = \int_0^t \Gamma(u) \exp[-\Gamma(u)(t - \tau)] \varepsilon(\tau) d\tau \quad (72)$$

Οι υπολογισμοί έγιναν αριθμητικά, στη βάση των ανωτέρω εξισώσεων, με τη βοήθεια του λογισμικού Mathematica. Από μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης κατασκευάστηκε η μητρική καμπύλη του μέτρου απωλειών, για ευρεία κλίμακα συχνοτήτων και παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα, μετά από μια διαδικασία εξομάλυνσης.

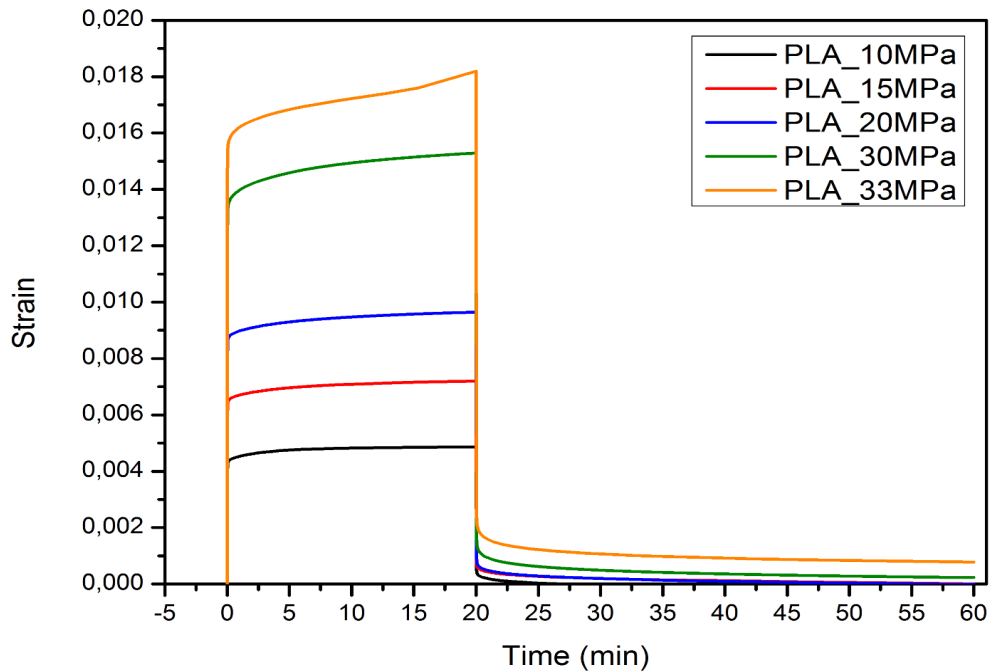


Στη συνέχεια, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε και τις σχέσεις (69) και (70) υπολογίστηκε η συνάρτηση κατανομής  $p(u)$ , η οποία απεικονίζεται στο επόμενο σχήμα.



Τα όρια  $u_{\min}$  και  $u_{\max}$  υπολογίστηκαν ως -5 και 9 αντίστοιχα.

Τα πειράματα ερπυσμού-επανάταξης για τα νανοσύνθετα υλικά με βάση το PLA, έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου σε διάφορες τάσεις από τη γραμμική μέχρι τη μη-γραμμική περιοχή. Οι τάσεις ερπυσμού για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 6.3.



**Γράφημα 105** - Καμπύλες παραμόρφωσης ερπυσμού και επανάταξης σε διάφορες τάσεις για τα PLA υλικά που μελετήθηκαν.

Στο Γράφημα 105 παρουσιάζονται οι καμπύλες ερπυσμού-επανάταξης για το PLA σε διάφορες τάσεις. Πάνω από τα 20MPa παρατηρείται μη-γραμμική ιξωδοελαστική συμπεριφορά, ενώ για 33 MPa αρχίζει απότομη αύξηση της παραμόρφωσης, που δηλώνει την έναρξη του τριτογενούς ερπυσμού και εμφάνιση πλαστικών τροπών. Με βάση τις τιμές των τάσεων που εφαρμόστηκαν στη μήτρα PLA, δηλαδή για 10,15,20 MPa, οι οποίες αντιστοιχούν στο 30,45 και 60% της τάσης διαρροής του PLA, στα νανοσύνθετα υλικά εφαρμόστηκαν αντίστοιχες τιμές τάσης ως ποσοστά της τάσης διαρροής του κάθε υλικού. Οι τιμές των τάσεων ερπυσμού φαίνονται στον Πίνακα 6.3.

Υλικό	Τάση διαρροής (MPa)	Τάση ερπυσμού (MPa)
PLA	33.4	10, 15, 20, 33
PLA/CNF/1.31%	34.6	10, 15, 20
PLA/GO/CNF/1.31%	39	11.7, 17.55, 23.4
PLA/GO/CNF/3.84%	47.4	14.22, 21.3, 28
PLA/GO/CNF/6.25%	51.4	15.42, 23.1, 30.7
PLA/GO/CNT/3.84%	46.7	14, 21, 27.55
PLA/GO/CNT/6.25%	49.5	14.85, 22.27, 29.6

**Πίνακας 6.3** - Τάσεις ερπυσμού που μελετήθηκαν.

Στα Γραφήματα 105, παρουσιάζονται οι πειραματικές καμπύλες ερπυσμού-επανάταξης για όλα τα νανοσύνθετα υλικά με βάση το PLA. Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι η μη-γραμ-

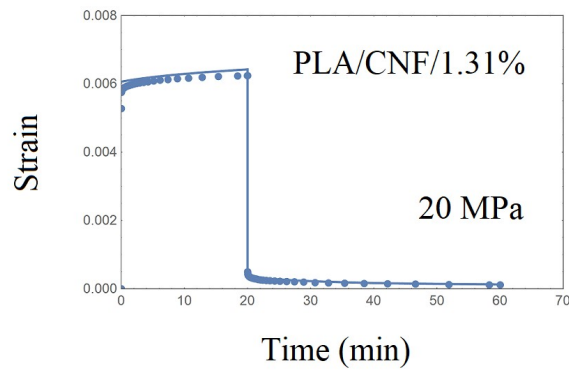
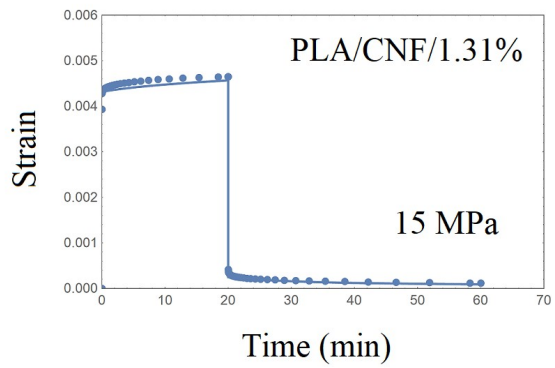
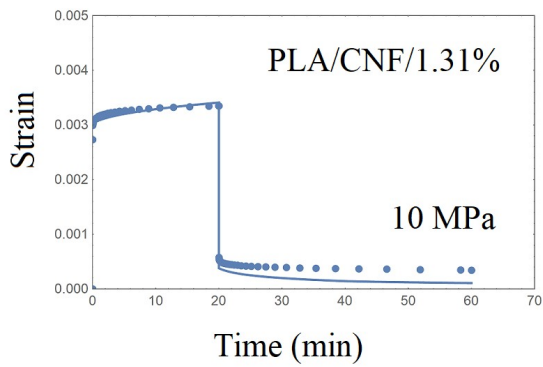
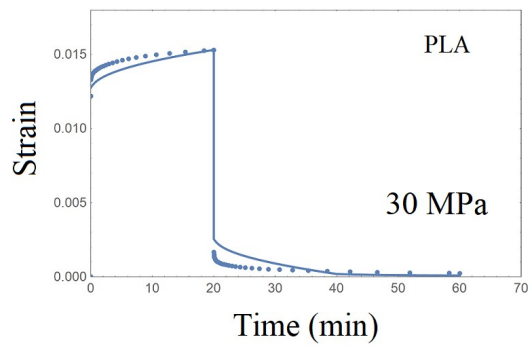
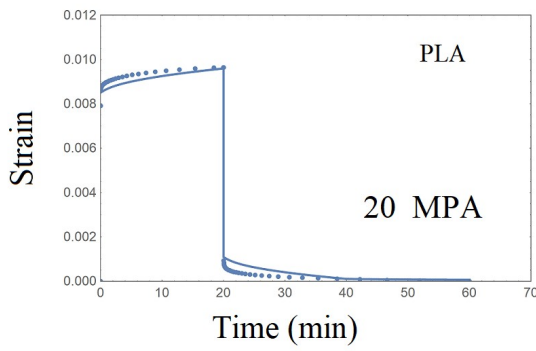
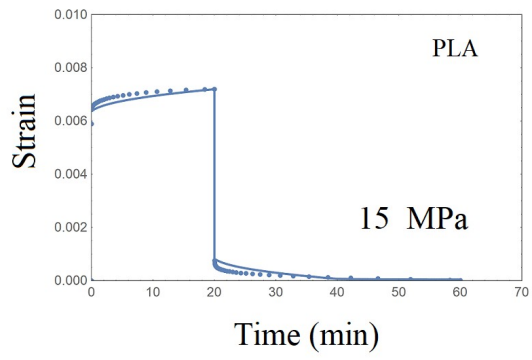
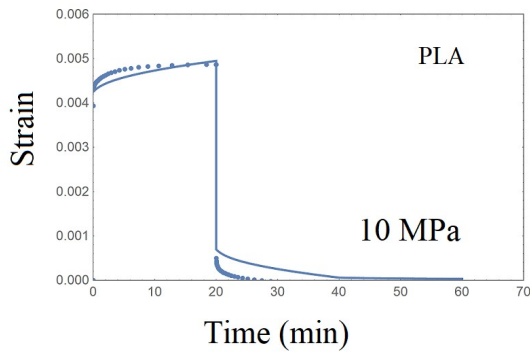


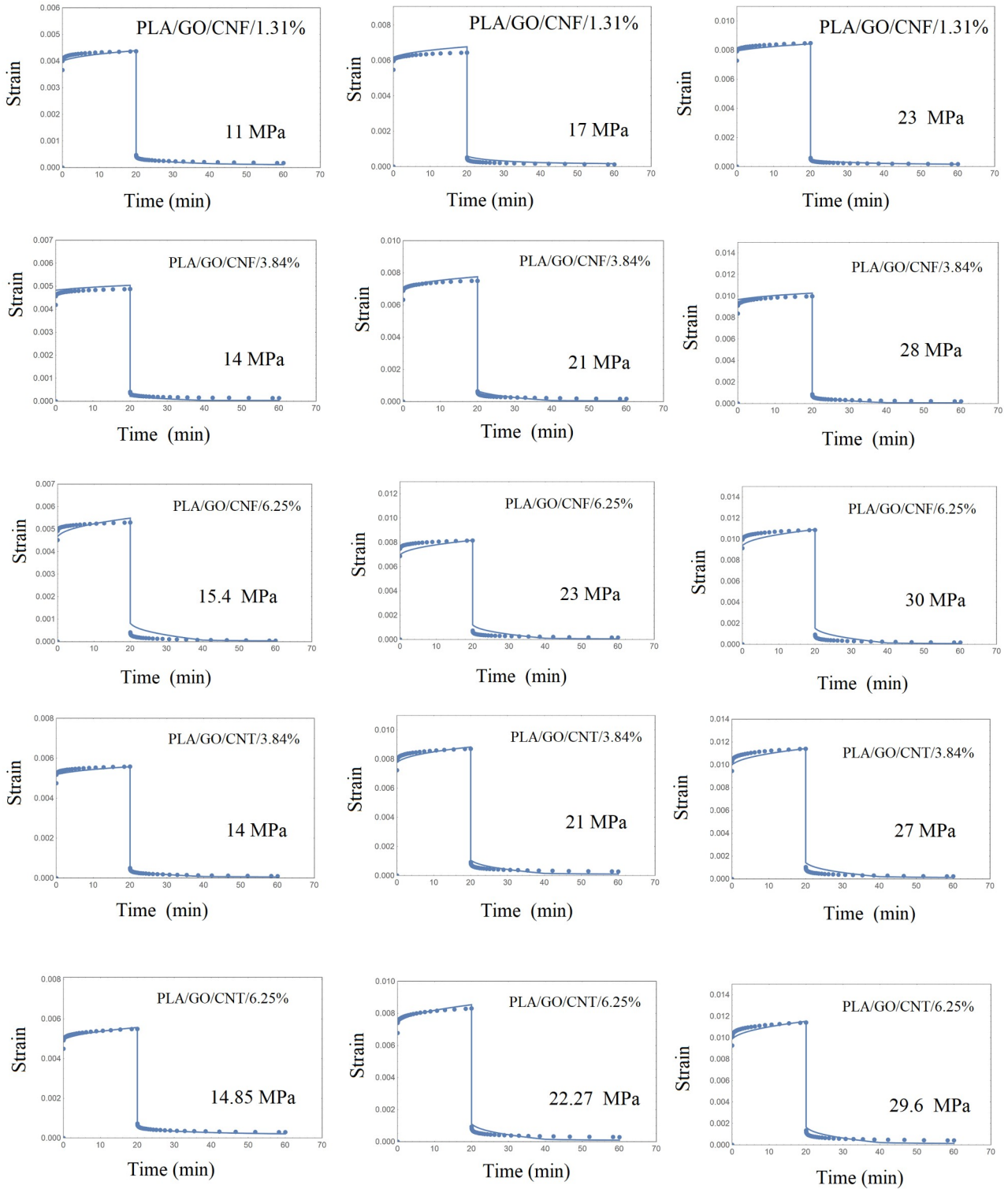
μική ιξωδοελαστική περιοχή αρχίζει περίπου στα 20MPa, μετά τη χάραξη των αντίστοιχων ισόχρονων καμπυλών (δεν παρουσιάζονται εδώ). Προκύπτει επίσης ότι η αντίσταση σε ερπυσμό αυξάνεται στα νανοσύνθετα υλικά σε σχέση με την πολυμερική μήτρα, λόγω της παρουσίας των νανοεγκλεισμάτων που ενισχύουν τον ελαστικό χαρακτήρα του υλικού. Συγκρίνοντας επίσης τα αποτελέσματα μεταξύ PLA/CNF/1.31% και PLA/GO/CNF/1.31% προκύπτει ότι το υβριδικό σύστημα εμφανίζει μεγαλύτερη παραμόρφωση ερπυσμού. Συνδυάζοντας τα παραπάνω και εκτελώντας αριθμητικές λύσεις με το σύνολο των εμπλεκόμενων εξισώσεων, προέκυψαν οι θεωρητικές καμπύλες ερπυσμού που παρουσιάζονται στα διαγράμματα συγκριτικά με τα πειραματικά αποτελέσματα. Πρέπει να σημειωθεί ότι η επανάταξη ερπυσμού προκύπτει με τις ίδιες τιμές παραμέτρων. Όπως φαίνεται και από τις σχετικές καμπύλες, προκύπτει μια αρκετά ικανοποιητική προσέγγιση θεωρίας-πειράματος. Ο αριθμός των παραμέτρων είναι δύο,  $\gamma_T$  και A. Το μέτρο της ακαμψίας  $\mu$  μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά από τα πειραματικά αποτελέσματα της ακαριαίας παραμόρφωσης. Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.4.

Υλικό	$\mu$ (MPa)	$\gamma_T$ (sec <sup>-1</sup> )	A (V/RT) (Pa <sup>-1</sup> )
PLA	2400	$8.2 \cdot 10^{-4}$	0.029
PLA/CNF/1.31%	3300	$2.75 \cdot 10^{-5}$	0.01
PLA/GO/CNF/1.31%	2750	$4.53 \cdot 10^{-5}$	0.03
PLA/GO/CNF/3.84%	3000	$2.26 \cdot 10^{-6}$	0.04
PLA/GO/CNF/6.25%	3300	$2.26 \cdot 10^{-6}$	0.0085
PLA/GO/CNT/3.84%	2700	$6.14 \cdot 10^{-6}$	0.089
PLA/GO/CNT/6.25%	3000	$6.14 \cdot 10^{-6}$	0.059

**Πίνακα 6.4** - Πειραματικά αποτελέσματα ερπυσμού-επανάταξης και ιξωδοελαστικού μοντέλου.

Σε ό,τι υπάρχει μέχρι σήμερα στη διεθνή βιβλιογραφία, ο αριθμός των απαιτούμενων παραμέτρων για την περιγραφή του ερπυσμού είναι πολύ μεγαλύτερος, ενώ για την επανάταξη απαιτούνται διαφορετικές τιμές των εμπλεκόμενων παραμέτρων. Συνεπώς, το συγκεκριμένο ιξωδοελαστικό μοντέλο εμφανίζεται κατάλληλο για την προσομοίωση της συμπεριφοράς σε ερπυσμό-επανάταξη. Πρέπει επίσης να σημειωθεί, δεδομένου ότι οι μητρικές καμπύλες του μέτρου απωλειών  $E''$  δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές σε ότι αφορά τη θέση και το ύψος του μεγίστου, χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα ανάλυση η κατανομή που υπολογίζεται από την πολυμερική μήτρα PLA. Αυτό αποκτά πρόσθετη φυσική σημασία, δεδομένου ότι ο ιξωδοελαστικός χαρακτήρας προέρχεται από την πολυμερική μήτρα και επιπλέον έχει και τον χαρακτήρα της δυνατότητας περιγραφής ιξωδοελαστικής απόκρισης νανοσύνθετων υλικών με δεδομένα από την πολυμερική μήτρα.





**Γράφημα 106** - Ιξωδοελαστικό μοντέλο ερπυσμού-επανάταξης για τα PLA νανοσύνθετα υλικά.

Σημεία → πειραματικά αποτελέσματα , Συμπαγής γραμμή → προσαρμογή μοντέλου

## Κεφάλαιο 7

### Συμπεράσματα

#### Ανακεφαλαιώνοντας,

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η ανάπτυξη πολυμερικών νανοσύνθετων και υβριδικών υλικών με βάση το γραφένιο, η μελέτη της θερμομηχανικής συμπεριφοράς τους και η μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων τους. Αναπτύχθηκαν οι σειρές υλικών : zLLDPE/CNT (πολυμερική μήτρα LLDPE με καταλύτη Ziegler Natta και νανοεγκλείσματα CNT<sub>s</sub> σε περιεκτικότητες 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20wt%), mLLDPE/CNT (πολυμερική μήτρα LLDPE με καταλύτη μεταλλοκένιο και νανοεγκλείσματα CNT<sub>s</sub> σε περιεκτικότητες 2, 4, 6, 8, 10 wt%), mLLDPE/GO και PLA/GO (πολυμερική μήτρα mLLDPE και PLA με νανοεγκλείσματα GO<sub>s</sub> σε περιεκτικότητα 1wt% ), υβριδικά mLLDPE (πολυμερική μήτρα mLLDPE και μείγμα νανοεγκλεισμάτων GO/CNT και GO/CNF σε αναλογία 1:1 για περιεκτικότητες 1.31, 3.84, 6.25 wt%), μη-υβριδικά mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος σε περιεκτικότητα 1.31wt % και υβριδικά PLA (πολυμερική μήτρα PLA και μείγμα νανοεγκλεισμάτων GO/CNT και GO/CNF σε αναλογία 1:1 για περιεκτικότητες 3.84, 6.25, 8 wt%).

Από τα πειράματα SEM παρατηρήθηκε ότι τα νανοεγκλείσματα έχουν γενικώς καλή διασπορά και πρόσφυση στις πολυμερικές μήτρες, έχοντας ομοιόμορφη κατανομή. Εξαιρέση αποτελεί η σειρά zLLDPE/CNT σε περιεκτικότητες έως και 8 wt%, όπου η διασπορά των CNT<sub>s</sub> δεν κρίνεται ικανοποιητική. Σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες, σε όλες τις σειρές των υλικών, παρατηρήθηκαν συσσωματώματα. Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων στην μικροδομή είναι αναπόφευκτος και μπορεί να περιοριστεί εν μέρει μόνο σε μικρές περιεκτικότητες. Τα φυλλίδια GO παρατηρούνται αποφλοιωμένα, με μέσα πάχη που διαφέρουν, ενώ γύρω τους παρατηρείται σπηλαιώση. Επιπλέον, υπάρχουν ενδείξεις σχηματισμού δικτύου για τις σειρές υλικών με νανοεγκλείσματα CNT<sub>s</sub>, λόγω των μικρών διαστάσεών τους σε σχέση με άλλα νανοεγκλείσματα όπως οι CNF<sub>s</sub>.

Από τα πειράματα Φασματοσκοπίας Raman, παρατηρήθηκαν μετατοπίσεις των κέντρων των κορυφών που είναι ισχυρή ένδειξη ύπαρξης αλληλεπιδράσεων μήτρας-εγκλεισμάτων και νανοεγκλεισμάτων μεταξύ τους. Η μεγαλύτερη μετατόπιση της γραφιτικής ζώνης σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές των εγκλεισμάτων που αποτελείται, εκδηλώνεται στο υβριδικό σύστημα GO/CNT και για τις δύο πολυμερικές μήτρες των υβριδικών συστημάτων και αποδίδεται σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ GO-CNT και της πολυμερικής μήτρας με τα νανοεγκλείσματα. Αυτό αποτελεί ένδειξη συνέργειας των νανοεγκλεισμάτων αυτών σε σχέση με το υβριδικό σύστημα των GO/CNF. Επίσης, οι MWCNT<sub>s</sub> φέρουν σε όλες τις περιπτώσεις υψηλές τιμές στον λόγο εντάσεων των κορυφών D<sub>1</sub>/G υποδεικνύοντας πως έχουν τον μεγαλύτερο βαθμό ατελειών συγκριτικά με τα υπόλοιπα νανοεγκλείσματα. Με την παρουσία πολυμερικής μήτρας ο λόγος αυτός μειώνεται, υποδηλώνοντας ότι ο ενοφθαλμισμός της πολυμερικής μήτρας με τα νανοεγκλείσματα προκαλεί τη μερική επούλωση της κρυσταλλικής δομής των νανοεγκλεισμάτων. Συγκρίνοντας τις πολυμερικές μήτρες των δύο υβριδικών συστημάτων στις ίδιες περιεκτικότητες, παρατηρείται ότι τα συστήματα PLA/GO/CNT και PLA/GO/CNF έχουν μικρότερο βαθμό ατελειών στην μεγαλύτερη κοινή περιεκτικότητα των 6.25 wt%. Τέλος, τα αποτελέσματα Raman για τα υβριδικά συστήματα κατέδειξαν ότι οι

ιδιότητες των υβριδικών συστημάτων εξαρτώνται κυρίως από τον τύπο και την πολυπλοκότητα των νανοεγκλεισμάτων και λιγότερο από την αύξηση της περιεκτικότητάς τους.

Από τα πειράματα DRS/BDS, τα νανοσύνθετα υλικά με CNT<sub>s</sub> στην μικροδομή τους εμφανίζουν αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας νανοεγκλεισμάτων και για μια περιεκτικότητα και άνω (όριο διαφυγής) εμφανίζουν DC πλατό που συνδέεται άμεσα με τον σχηματισμό αγώγιμου δικτύου μήτρας - CNT<sub>s</sub>. Συγκρίνοντας τα συστήματα zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT στις ίδιες περιεκτικότητες παρατηρείται ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι υψηλότερη για την πολυμερική μήτρα mLLDPE, η οποία διευκολύνει τον σχηματισμό αγώγιμου δικτύου από CNT<sub>s</sub>. Ο τελευταίος ισχυρισμός επιβεβαιώνεται και από τον υπολογισμό του ορίου διαφυγής για τα zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT που υπολογίστηκε 9 και 2.3wt% αντίστοιχα. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στην καλύτερη διασπορά των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα mLLDPE, καθώς και στον διαφορετικό τύπο της πολυμερικής μήτρας mLLDPE σε σχέση με την zLLDPE. Σχετικά με τα υβριδικά υλικά, ο τύπος GO/CNF δεν εμφανίζει ιδιαίτερη αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και δεν σχηματίζονται αγώγιμα δίκτυα μήτρας-CNF<sub>s</sub>, ικανά να οδηγήσουν σε σημαντική αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και εμφάνιση DC πλατό. Αντιθέτως, για τον τύπο GO/CNT η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται αισθητά και αυτό αποδίδεται στον σχηματισμό αγώγιμων δικτύων μήτρας-GO-CNT<sub>s</sub>. Αυτή η διαφορετική απόκριση αποδίδεται στην γεωμετρία των CNT<sub>s</sub> σε σχέση με τα CNF<sub>s</sub>, καθώς οι μικρότερες διαστάσεις των CNT<sub>s</sub> διευκολύνουν τον σχηματισμό αγώγιμου δικτύου και τα κενά μεταξύ των GO γεφυρώνονται. Σχετικά με την πολυμερική μήτρα, η σειρά των υβριδικών υλικών με βάση το mLLDPE παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα ασθενέστερη σε σχέση με τα υβριδικά PLA για τις ίδιες περιεκτικότητες. Επομένως, η πολυμερική μήτρα PLA οδηγεί σε υψηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σχέση με αυτή του mLLDPE. Το όριο διαφυγής για το υβριδικό mLLDPE/GO/CNT είναι μικρότερο από το σύστημα mLLDPE/CNT και αυτό αποδίδεται στην συμβολή των GO στην διασπορά των CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα.

Από τα πειράματα DSC, παρατηρήθηκε ότι η παρουσία νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα οδηγεί εν γένει σε αύξηση της κρυσταλλικότητας των υλικών, αποκαλύπτοντας την δράση τους ως πυρήνες-φορείς κρυστάλλωσης. Συγκρίνοντας τα νανοεγκλείσματα στην πολυμερική μήτρα mLLDPE παρατηρείται ότι η παρουσία GO οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές κρυσταλλικότητας σε σχέση με τα CNF<sub>s</sub> και CNT<sub>s</sub>. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τις αυξημένες τιμές κρυσταλλικότητας που υπολογίστηκαν για τον υβριδικό τύπο μείγματος GO/CNF και GO/CNT στις πολυμερικές μήτρες mLLDPE και PLA αντίστοιχα. Συγκρίνοντας τις δύο σειρές υβριδικών υλικών, παρατηρείται ότι μεγαλύτερες τιμές κρυσταλλικότητας φέρουν τα υβριδικά mLLDPE, αλλά μεγαλύτερη αύξηση κρυσταλλικότητας παρατηρείται στα υβριδικά PLA. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) στα περισσότερα υλικά δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες μεταβολές με την παρουσία νανοεγκλεισμάτων. Εξάιρεση αποτελεί το σύστημα zLLDPE/CNT, όπου παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της. Μια αύξηση στην  $T_g$  αποτελεί ένδειξη για ύπαρξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μήτρας-νανοεγκλεισμάτων. Επιπλέον, η θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) παραμένει αμετάβλητη στα περισσότερα υλικά με την αύξηση της περιεκτικότητας. Σε ορισμένες σειρές, για μεγάλες περιεκτικότητες παρατηρείται μια μικρή μείωση της, που αποτελεί ένδειξη ύπαρξης πιο ατελών κρυσταλλικών περιοχών σε σχέση με την πολυμερική μήτρα. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) εν γένει αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι τα νανοεγκλείσματα δρουν ως ετερογενείς πυρήνες κρυστάλλωσης του πολυμερούς και η διαδικασία κρυστάλλωσης συντελείται πιο γρήγορα, καθώς ψύχεται το υλικό. Στο υβριδικό σύστημα PLA, παρατηρήθηκε το φαινόμενο της ψυχρής κρυστάλλωσης και η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης ( $T_{cc}$ ) αυξάνεται με την παρουσία νανοεγκλεισμάτων. Αυτή η αύξηση συνδέεται με τη μικροδομή των υλικών και κυρίως την διασπορά των νανοεγκλεισμάτων. Η παρουσία διεσπαρμένων μικρών κομματιών - σωματιδίων

από νανοεγκλείσματα μέσω και του φαινομένου αποφλοίωσης των GO<sub>s</sub>, οδηγεί σε σημαντικά μεγάλο αριθμό σωματιδίων που εμποδίζουν την κρυστάλλωση και μειώνουν την ανάπτυξη κρυστάλλων. Επομένως, η διεύρυνση της περιοχής διεπιφάνειας, λόγω της παρουσίας πολλών σωματιδίων, περιορίζει την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και απαιτείται μεγαλύτερη θερμοκρασία για να ολοκληρωθεί η διαδικασία ψυχρής κρυστάλλωσης.

Από τα πειράματα DMA, παρατηρήθηκε αύξηση του μέτρου αποθήκευσης με την παρουσία νανοεγκλεισμάτων σε όλες τις σειρές που μελετήθηκαν, ιδιαίτερα στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η αύξηση αυτή συνδέεται με τη μηχανική ενίσχυση των νανοσύνθετων υλικών και αποδίδεται στη δομική ακαμψία που προσδίδουν στο σύστημα τα νανοεγκλείσματα. Αν γίνει σύγκριση μεταξύ των δύο σειρών zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT παρατηρείται ότι το μέτρο αποθήκευσης είναι μεγαλύτερο για την πολυμερική μήτρα mLLDPE, εκτός από την περιεκτικότητα 10wt% όπου υπερσχύει το zLLDPE/10CNT. Σχετικά με τα υβριδικά υλικά, τα GO/CNF παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές στο μέτρο αποθήκευσης σε σχέση με τα GO/CNT και αυτό συνδέεται και με τις υψηλές τιμές κρυσταλλικότητας που φέρουν τα υβριδικά GO/CNF<sub>s</sub>. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν οι κύριες μεταβάσεις από τα γραφήματα του μέτρου απωλειών, καθώς και από την εφαπτομένη απωλειών, που σχετίζεται με τη μοριακή κίνηση και αποτελεί την αρχή της διαδικασίας μετάπτωσης, ενώ η μετάβαση από την εφαπτομένη απωλειών σηματοδοτεί την ολοκλήρωση της διαδικασίας αυτής. Επιπλέον, για όλες τις σειρές υλικών, οι συντελεστές μετατόπισης που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των μητρικών καμπυλών λαμβάνουν παρόμοιες τιμές και σχεδόν ταυτίζονται. Από τις μητρικές καμπύλες που κατασκευάστηκαν, παρατηρείται ότι το μέτρο αποθήκευσης αυξάνεται εντόνως στις χαμηλές συχνότητες για τα περισσότερα υλικά, ενώ σε μεγάλες συχνότητες οι διαφορές είναι μικρότερες. Η αύξηση του μέτρου αποθήκευσης συνδέεται με την μηχανική ενίσχυση των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών. Στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται μείωση της κλίσης σε υψηλές περιεκτικότητες. Σχετικά με τα υβριδικά υλικά, παρατηρείται μείωση κλίσης κυρίως για τα GO/CNT υλικά. Αυτό το φαινόμενο συνδέεται με τον σχηματισμό δικτύου μήτρας-νανοεγκλεισμάτων και ενισχύεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των CNT<sub>s</sub> σε σχέση με τα CNF<sub>s</sub>. Επομένως, τα νανοεγκλείσματα σε υψηλές περιεκτικότητες προσδίδουν στο υλικό συμπεριφορά ελαστικού στερεού. Επιπλέον, παρατηρώντας τις σχετικές θέσεις των δυναμικών μέτρων αποθήκευσης και απωλειών, το μέτρο αποθήκευσης είναι υψηλότερο από το μέτρο απωλειών κατά μήκος όλων των συχνοτήτων, γεγονός που υποδεικνύει τη ρεολογική συμπεριφορά των νανοσύνθετων υλικών ως ελαστικά στερέα. Εξαίρεση αποτελεί το υβριδικό σύστημα PLA, όπου παρατηρούνται περιοχές όπου το μέτρο απωλειών είναι υψηλότερο του μέτρου αποθήκευσης, δηλαδή η ιξώδης φάση του υλικού υπερσχύει, όμως με αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων, το μέτρο αποθήκευσης γίνεται μεγαλύτερο του μέτρου απωλειών, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό δομής δικτύου μήτρας νανοεγκλεισμάτων και την απόκριση του υλικού ως ελαστικό στερεό. Από το μέτρο απωλειών μελετήθηκε ο κύριος μηχανισμός που σχετίζεται με τη μοριακή κινητική, καθώς και ένας δευτερεύων μηχανισμός για τα zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT που σχετίζεται με τις δονήσεις των πολυμερικών αλυσίδων στους κρυστάλλους. Τέλος, προσδιορίστηκε η δυναμική ευθραυστότητα των νανοσύνθετων υλικών με τρεις τρόπους και δεν παρατηρήθηκαν σαφείς τάσεις αύξησης ή μείωσης με τη μεταβολή της περιεκτικότητας, για όλες τις σειρές των υλικών.

Από τα πειράματα εφελκυσμού, παρατηρήθηκε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και της τάσης διαρροής με αύξηση της περιεκτικότητας νανοεγκλεισμάτων στα νανοσύνθετα υλικά, γεγονός που συνδέεται με τη μηχανική ενίσχυσή τους. Συγκρίνοντας τις ίδιες περιεκτικότητες για τα παρόμοια συστήματα zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT, παρατηρείται ότι το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται περισσότερο για το σύστημα mLLDPE/CNT. Σχετικά με τα υβριδικά υλικά μήτρας PLA, τα

GO/CNT εμφανίζουν μεγαλύτερη ενίσχυση από τα GO/CNF, ενώ για τα υβριδικά υλικά μήτρας mLLDPE συμβαίνει το αντίθετο. Από αυτό το γεγονός προκύπτει ο σημαντικός ρόλος του τύπου της πολυμερικής μήτρας. Στα νανοσύνθετα mLLDPE με ίδιο τύπο εγκλείσματος, παρατηρείται ότι οι CNT<sub>s</sub> οδηγούν σε μεγαλύτερες τιμές του μέτρου ελαστικότητας σε σχέση με τα αντίστοιχα υλικά με CNF<sub>s</sub> και GO<sub>s</sub>. Αν γίνει σύγκριση όλων των mLLDPE νανοσύνθετων υλικών στην ίδια περιεκτικότητα (1.31wt%), παρατηρείται ότι τα νανοσύνθετα υλικά με ίδιο τύπο εγκλείσματος CNT<sub>s</sub> και CNF<sub>s</sub> έχουν υψηλότερες τιμές στο μέτρο ελαστικότητας από τα αντίστοιχα υβριδικά GO/CNF και GO/CNT. Παρατηρείται ότι το υβριδικό mLLDPE/GO/CNF/1.31% έχει μέτρο ελαστικότητας πολύ κοντά στο νανοσύνθετο mLLDPE/CNF/1.31% και μεγαλύτερη από το υβριδικό mLLDPE/GO/CNT/1.31%, που έχει μέτρο ελαστικότητας κοντά στην τιμή που παρουσιάζει το mLLDPE/GO/1.31%. Επομένως, στην πολυμερική μήτρα mLLDPE, οι CNF<sub>s</sub> επιδρούν σημαντικά στην αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Σχετικά με την τάση διαρροής παρατηρείται αύξησή της με την παρουσία νανοεγκλεισμάτων, για όλες τις σειρές των υλικών. Η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται για τα υλικά που περιέχουν CNT<sub>s</sub> στην πολυμερική μήτρα. Σχετικά με τα υβριδικά υλικά, υπάρχει συμφωνία και για τις δύο πολυμερικές μήτρες, ότι ο τύπος GO/CNT οδηγεί στις υψηλότερες τιμές τάσης διαρροής. Η πολυμερική μήτρα mLLDPE εμφανίζει το φαινόμενο της διπλής διαρροής που σχετίζεται με την ολίσθηση των κρυσταλλικών περιοχών κατά τον εφελκυσμό και τη διάτμηση μέσα στις κρυσταλλικές περιοχές. Επίσης, η εφελκυστική αντοχή των νανοσύνθετων υλικών αυξάνεται, με μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται για τα υλικά με CNT<sub>s</sub> στην μικροδομή τους. Η παραμόρφωση θραύσης λαμβάνει υψηλές τιμές για τις πολυμερικές μήτρες LLDPE, αλλά μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα. Έντονη ψαθυροποίηση παρατηρείται στα υβριδικά υλικά PLA/GO/CNF. Η μείωση της παραμόρφωσης θραύσης αποδίδεται στον περιορισμό της κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων, της συσσωμάτωσης των νανοεγκλεισμάτων και της δημιουργίας ρωγμών στην μικροδομή.

Η προσέγγιση του πειραματικού μέτρου ελαστικότητας με χρήση του αναλυτικού μοντέλου εγκλεισμάτων που βασίζεται στο αναλυτικό μοντέλο Mori-Tanaka, Benveniste, αλλά και στο μικρομηχανικά μοντέλα Tsai-Pagano και Cox-Krenchel, ήταν ικανοποιητική για τα συστήματα zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT. Η προσαρμογή του μοντέλου σε όλες τις σειρές των υλικών που μελετήθηκαν, με την υπόθεση σφαιρικών εγκλεισμάτων, δίνει σημαντική πληροφορία για τις παραμέτρους  $\xi$  και  $\lambda$  που σχετίζονται με την περιεκτικότητα των σφαιρικών εγκλεισμάτων και της πυκνότητάς τους σε νανοεγκλείσματα. Στα συστήματα zLLDPE/CNT και mLLDPE/CNT η παράμετρος  $\xi$  αυξάνεται, ενώ η παράμετρος  $\lambda$  έχει μια σταθερή τιμή και μειώνεται αντίστοιχα, αποκαλύπτοντας την παρουσία συσσωματωμάτων σε μεγάλες περιεκτικότητες, με μεγαλύτερη πυκνότητα από CNT<sub>s</sub> για το σύστημα zLLDPE/CNT. Σχετικά με τα υβριδικά GO/CNF, παρατηρείται αύξηση και των δύο παραμέτρων με την αύξηση της περιεκτικότητας, γεγονός που σχετίζεται με την παρουσία πυκνών συσσωματωμάτων στην πολυμερική μήτρα. Αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο στα GO/CNF<sub>s</sub> συγκριτικά με τα GO/CNT<sub>s</sub>. Επιπροσθέτως, η προσέγγιση του μέτρου ελαστικότητας με χρήση πεπερασμένων στοιχείων και της μεθόδου ομογενοποίησης κρίνεται ικανοποιητική, λαμβάνοντας υπόψιν παραμέτρους κυρτότητας και συσσωμάτωσης των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub>. Επιπλέον, υλοποιήθηκε η αναπαράσταση της τάσης von Mises στην μικροδομή τοπικών αντιπροσωπευτικών όγκων και παρατηρείται ότι τα σημεία καμψής των CNT<sub>s</sub>/CNF<sub>s</sub> είναι τα σημεία με τις υψηλότερες τιμές τάσης.

Από τα πειράματα ερπυσμού-επανάταξης, τα αποτελέσματα των οποίων μοντελοποιήθηκαν ικανοποιητικά με χρήση τροποποιημένου ιξωδοελαστικού μοντέλου, παρατηρήθηκε ότι η αντίσταση στον ερπυσμό αυξάνεται στα νανοσύνθετα υλικά και ιδιαίτερα στα υβριδικά mLLDPE/GO/CNF, αποκαλύπτοντας έτσι τον σχηματισμό πυκνού δικτύου μήτρας-νανοεγκλεισμάτων. Το συγκεκρι-

μένο μοντέλο αποδείχθηκε ικανό να περιγράψει τον ερπυσμό/επανάταξη, με σημαντικά μικρότερο αριθμό παραμέτρων σε σχέση με εγκαθιδρυμένα μοντέλα στη διεθνή βιβλιογραφία, καθιστώντας το ικανό εργαλείο πρόβλεψης της απόκρισης διάφορων νανοσύνθετων υλικών σε ερπυσμό και επανάταξη, κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Επίσης, ο υπολογισμός της συνάρτησης κατανομής από τα πειραματικά αποτελέσματα, που οδηγεί στην ικανοποιητική προσέγγιση της απόκρισης των νανοσύνθετων υλικών, είναι καθοριστικός, γιατί αναδεικνύει τη δυνατότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς διάφορων νανοσύνθετων υλικών σε ερπυσμό.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών με πολυμερική μήτρα LLDPE ή PLA και νανοεγκλείσματα GO<sub>s</sub>, CNT<sub>s</sub> και CNF<sub>s</sub>, με στόχο την εφαρμογή τους σε στοχευμένες εφαρμογές. Όλα τα συστήματα των νανοσύνθετων και υβριδικών υλικών που μελετήθηκαν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανικές εφαρμογές και μηχανικές κατασκευές, λόγω των βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων τους. Επίσης, τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως η διοχέτευση φαρμάκου (drug delivery), λόγω της παρουσίας νανοεγκλεισμάτων όπως CNT<sub>s</sub>, CNF<sub>s</sub> και GO<sub>s</sub>. Τα LLDPE υλικά είναι από τα πιο εύχρηστα πολυμερή και υπεύθυνα για μεγάλες ποσότητες αποβλήτων, οι οποίες θα μπορούσαν να ανακυκλωθούν μέσω της διαδικασίας τρισδιάστατης εκτύπωσης (3D printing). Έτσι τα νανοσύνθετα υλικά αυτά μπορούν να συμβάλλουν στην επιτάχυνση του ρυθμού τρισδιάστατης εκτύπωσης, μέσω του κατάλληλου σχεδιασμού των εκτυπωτών. Τα συστήματα zLLDPE/CNT, mLLDPE/CNT, mLLDPE/GO/CNT, PLA/GO/CNT, λόγω των βελτιωμένων ηλεκτρικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, κρίνονται κατάλληλα για εφαρμογές ως αισθητήρες. Συγκεκριμένα, τα νανοσύνθετα zLLDPE/CNT, mLLDPE/CNT, αλλά και τα υβριδικά mLLDPE/GO/CNT κρίνονται ικανά για χρήσεις ως αισθητήρες παραμόρφωσης, ακριβώς λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και ταυτόχρονα της υψηλής ολκιμότητάς τους. Συγκρίνοντας τους δύο τύπους LLDPE, κρίνεται ότι το mLLDPE είναι πιο αποδοτικό σε σχέση με το zLLDPE, ακριβώς λόγω της μοριακής δομής των πολυμερικών αλυσίδων (ίσες αποστάσεις κλάδων κατά μήκος της αλυσίδας). Επίσης, τα συστήματα PLA/GO/CNT, PLA/GO/CNF και PLA/GO κρίνονται ικανά για εφαρμογές τρισδιάστατης εκτύπωσης (3D-printing), δημιουργώντας δομές με υψηλή μηχανική απόδοση και αντοχή. Τα υβριδικά υλικά με τύπο GO/CNF, λόγω της υψηλής αντίστασης σε ερπυσμό που παρουσιάζουν, κρίνονται κατάλληλα για χρήσεις ως δομικά υλικά, όπου απαιτείται μακροπρόθεσμη αντοχή. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί, ότι προϋπόθεση για την βέλτιστη απόδοση των νανοσύνθετων συστημάτων είναι η καλή διασπορά των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα και ο κατάλληλος σχεδιασμός νανοσύνθετων υλικών σε συγκεκριμένες περιεκτικότητες και αναλογίες.



## **Στοιχεία Καινοτομίας**

- Η μελέτη νανοσύνθετων υλικών με πολυμερική μήτρα LLDPE και PLA έχει ελάχιστα ερευνηθεί σε επιστημονικές μελέτες με συνδυαστικό τρόπο, χρησιμοποιώντας τόσες πολλές πειραματικές μεθόδους.
- Ο συνδυασμός των νανοεγκλεισμάτων αυτών, καθώς και η ανάπτυξη υβριδικών υλικών με στόχο την ανάδειξη φαινομένων συνέργειας, βελτιστοποίησης ή και υποβάθμισης των ιδιοτήτων.
- Η μοντελοποίηση του μέτρου ελαστικότητας με χρήση τροποποιημένου αναλυτικού μοντέλου, καθιστά την ανάλυση των παραμέτρων σημαντική για τη μορφολογία των νανοσύνθετων υλικών.
- Η προσομοίωση ελαστικών σταθερών, με χρήση πεπερασμένων στοιχείων και της μεθόδου ομογενοποίησης, δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα, δεδομένου του κατάλληλου σχεδιασμού των αντιπροσωπευτικών όγκων (παραμέτροι κυρτότητας και συσσωμάτωσης νανοεγκλεισμάτων) και κρίνεται σημαντικό εργαλείο πρόβλεψης των ελαστικών σταθερών των υλικών σε πολλές περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων, που δεν μπορούν να ελεγχθούν στο εργαστήριο.
- Το ιξωδοελαστικό μοντέλο είναι ικανό να περιγράψει ικανοποιητικά τον ερπυσμό-επανάταξη των νανοσύνθετων υλικών, περιέχοντας λίγες παραμέτρους σε σχέση με άλλα μοντέλα στην διεθνή βιβλιογραφία.
- Ο υπολογισμός της συνάρτησης κατανομής από τα πειραματικά αποτελέσματα και η ικανοποιητική προσέγγιση της απόκρισης σε ερπυσμό, είναι καθοριστικής σημασίας και αναδεικνύει τη δυνατότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς διάφορων νανοσύνθετων υλικών σε ερπυσμό.

## **Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα**

- Δημιουργία-ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών με τα ίδια γραφίτικα νανοεγκλείσματα σε περισσότερες περιεκτικότητες από αυτές που μελετήθηκαν εργαστηριακά στην παρούσα διατριβή, με στόχο τη διερεύνηση συνέργειας των εγκλεισμάτων σε διαφορετικούς τύπους πολυμερικής μήτρας και τον ακριβή προσδιορισμό ορίου διαφυγής για εφαρμογές των υλικών ως αισθητήρες.
- Η δημιουργία υβριδικών υλικών με διαφορετικές αναλογίες νανοεγκλεισμάτων και η σύγκριση των αποτελεσμάτων, με στόχο την εύρεση της κατάλληλης αναλογίας που θα συνεισφέρει περισσότερο στις επιθυμητές ιδιότητες.
- Περαιτέρω μελέτη της διασποράς των νανοεγκλεισμάτων στην μικροδομή και σύνδεση με χαρακτηριστικές ιδιότητες του πολυμερούς.
- Επέκταση της ερευνητικής εργασίας και για άλλα νανοεγκλείσματα, σε άλλες πολυμερικές μήτρες, με στόχο την ανάπτυξη βέλτιστων υλικών υψηλής απόδοσης σε στοχευμένες εφαρμογές βιομηχανικής χρήσης και όχι μόνο.
- Η προσομοίωση του μέτρου ελαστικότητας με χρήση πεπερασμένων στοιχείων να περιλαμβάνει στοιχεία για την ενδιάμεση φάση (interphase) των νανοεγκλεισμάτων (όπως το πάχος της και οι ελαστικές σταθερές της), καθώς και να εμπεριέχει στοιχεία του φαινομένου αποφλοιώσης των GO<sub>s</sub> (με παρουσία μικρών φυλλιδίων μεγάλου λόγου διαστάσεων στην πολυμερική μήτρα).

**Βιβλιογραφία**

- (1) I.M. Ward, J. Sweeney, *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*, 1993
- (2) Πίσσης Π., Ράπτης Κ., *Κεραμικά –Διηλεκτρικά*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2003
- (3) Gay D., Hoa S., Tsai., *Composite Materials Design and Applications*, CRC Press, New York, 2003
- (4) Inamuddin, Abdullah M. Asiri, Ali Mohammad, *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*, Woodhead Publishing, 2018
- (5) Koo H.J., *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*, McGraw-Hill, New York, 2006
- (6) Andradý A.L., *Science and technology of polymer nanofibres*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2008
- (7) Challa Kumar, *Polymeric Nanomaterials*, Wiley-VCH, 2011
- (8) Dieter Vollath , *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, 2013
- (9) Dieter Vollath , *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, 2013
- (10) Guozhong Cao, *Nanostructures & nanomaterials*, Imperial College Press, 2004
- (11) Ashraf, M.A., Peng, W., Zare, Y., *Effects of Size and Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites*, *Nanoscale Res Lett* 13, 214 (2018). <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2624-0>
- (12) Michel Biron, *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*, Elsevier, 2018
- (13) Olagoke Olabisi, Kolapo Adewale, *Handbook of Thermoplastics*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015
- (14) P.S.Chum, W.J.Kruper, M.J. Guest, *Materials Properties derived from insite metallocene catalysts*, *Adv. Mater.* 12, 23, (2018) [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23<1759::AID-ADMA1759>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:23<1759::AID-ADMA1759>3.0.CO;2-7)
- (15) Fei Chen, Robert A. Shanks, Gandara Amarasinghe, *Structural and mechanical Properties changes of Ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer blends induced by thermal treatments and composition*, *Macrom.Mater.Eng.*,289,552-561 (2004) <https://doi.org/10.1002/mame.200300387>
- (16) S. Vanden Eynde, V.B.F. Mathot, G.W.H. Hohne, J.W.K. Schawe, H. Reynaers, *Thermal behavior of homogeneous ethylene-1-octene copolymers and linear polyethylene at high pressures*, *Polymer*,41,3411-3423, (2000) [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00505-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00505-4)
- (17) M.A. Osman, J.E.P. Rupp, and U.W. Suter, *Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*, *Polymer*, Vol. 46, Issue 5, 1653-1660, (2005) <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.112>
- (18) R.W. Truss, *Structure Property Relationships in Polymer Nanocomposites*, *J. Mater. Sci Technol.*,21:101-103, (2005)
- (19) E. Kontou, and M. Niaounakis, *Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO<sub>2</sub> nanocomposites*, *Polymer*, 47, 1267 (2006) <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.12.039>
- (20) J-h. Tai, G-q. Liu, H. Caiyi, and S. Lin-jian, *Mechanical properties and thermal behavior of LLDPE/MWNT, nanocomposites*, *Mater. Res.*,1050, (2012). DOI: 10.1590/S1516-14392012005000122
- (21) E. Roumeli, E. Pavlidou, E. D. Bikiaris, K. Chrissafis, *Microscopic observation and micromechanical modeling to predict the enhanced mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced crosslinked high density polyethylene*, *Carbon*, 67, 475-487, (2014) DOI:10.1016/j.carbon.2013.10.020

- (22) T. Kuila, S. Bose, C.E. Hong, M.E. Uddin, P. Khanra, N.H.Kim, *Preparation of functionalized graphene/linear low density polyethylene composites by a solution mixing method*, Carbon, 49, 1033-1037, (2011) <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.031>
- (23) J. Aalaie, A. Rahmatpour, and S. Maghami, *Preparation and Characterization of Linear Low Density Polyethylene/Carbon Nanotube Nanocomposites*, J. Macromol.Sci. Phys. B, 46, 877-889, 2007  
DOI:10.1080/00222340701389100
- (24) M. Sabet, and H. Soleimani, *Mechanical and electrical properties of low density polyethylene filled with carbon nanotubes*, Mat. Sci. Eng., 64, 012001, (2014) doi:10.1088/1757-899X/64/1/012001
- (25) S. Kanagaraj, F.R. Varanda, T.V. Zhiltsova, M.S.A. Oliveira and J.A.O. Simoes, *Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites*, Compos. Sci. Technol., 67, 3071-7, (2007) <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.04.024>
- (26) R.M. Guedes, S. Kanagaraj, P.S.R. Sreekanth, M. Oliveira and M. Fonseca, *Polyethylene Based blends, Composites and Nanocomposites*, Scrivener Publishing LCC, Beverly, MA 01915 (2015).
- (27) AM Abd Elbary, MT Tammam, NI Aljuraide, *Swelling and electrical properties of LLDPE reinforced by SWCNTs nanocomposites for radiation and sensors applications*, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2019 <https://doi.org/10.1177/0892705719879209>
- (28) Isabela Trindade Coutinho, Ligia Passos Maia-Obi, Mathilde Champeau, *Aspirin-loaded polymeric films for drug delivery systems: comparison between soaking and supercritical CO<sub>2</sub> Impregnation*, Pharmaceutics, Jun2 ;13(6):824, (2021) doi: 10.3390/pharmaceutics13060824
- (29) I. Vroman, L. Tighzert, *Biodegradable Polymers*, Materials, 2, 307-344, (2009) <https://doi.org/10.3390/ma2020307>
- (30) Petersson, L. and Oksman, K. , *Biopolymer Based Nanocomposites: Comparing Layered Silicates and Microcrystalline Cellulose as Nanoreinforcement*, Composites Science and Technology, 66, 2187-2196. (2006) <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.12.010>
- (31) R. Liu, S. Luo, J. Cao, Y. Peng, *Characterization of organo-montmorillonite (OMMT) modified wood flour and properties of its composites with poly (lactic acid)*, Compos. Part A: Appl. Sci.Manuf, 51, 33-42, (2013) <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.03.019>
- (32) Environment and P. I. Council, *Technical Report Biodegradable Polymers: A review*, (2000)
- (33) E. Balla, V. Daniilidis, G. Karlioti, T. Kalamas, M. Stefanidou, N.D. Bikiaris, A. Vlachopoulos, I. Koumentakou, D. N.Bikiaris, *Poly(lactic Acid): A versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties-from monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications*, Polymer, 13(11), 1822, (2021) <https://doi.org/10.3390/polym13111822>
- (34) M. D. Sanchez-Garcia, J. M. Lagaron, *On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid*, Cellulose, 17, 987, (2010) DOI:10.1007/s10570-010-9430-x
- (35) G.Fredi, D.Rigotti, D.N.Bikiaris, A.Dorigato, *Tuning thermo-mechanical properties of poly(lactic acid) films through blending with bioderived poly(alkylene furanoate)s with different alkyl chain length for sustainable packaging*, Polymer, 218, 123527, (2021) <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123527>

- (36) D. Perin, D. Rigotti, G. Fredi, G. Z. Papageorgiou, *Innovative Bio-based Poly(Lactic Acid)/Poly(Alkylene Furanoate)s Fiber Blends for Sustainable Textile Applications*, J. Polym. Environ., 29, 3948, (2021) DOI:10.1007/s10924-021-02161-y
- (37) P. Georgiopoulos, E. Kontou, A. Meristoudi, S. Pispas, M. Chatzinikolaïdou, *The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties and degradation behavior of polylactic acid*, J. Biomater. Appl., 29(5), 662, (2014), DOI:10.1177/0885328214545351
- (38) P. Georgiopoulos, E. Kontou, *The effect of wood-fiber type on the thermomechanical performance of a biodegradable polymer matrix*, J. Appl. Polym. Sci., 132(27), 42185, (2015) <https://doi.org/10.1002/app.42185>
- (39) P. Georgiopoulos, E. Kontou, A. Christopoulos, *Short-term creep behavior of a biodegradable polymer reinforced with wood-fibers*, Compos B:Eng., 80, 134, (2015) <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.046>
- (40) N. Chatiras, P. Georgiopoulos, A. Christopoulos, E. Kontou, *Thermomechanical characterization of basalt fiber reinforced biodegradable polymers*, Polym. Compos., 40(11), 4340, (2019) <https://doi.org/10.1002/pc.25295>
- (41) T. Bai, B. Zhu, H. Liu, *Biodegradable poly(lactic acid) nanocomposites reinforced and toughened by carbon nanotubes/clay hybrids*, Int. J. Biol. Macromol., 151, 628, (2020) DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.02.209
- (42) W. Wen, Y. Li, B. Luo, C. Zhou, *Mechanical and non isothermal cold crystallization behaviors of injection molded surface-modified chitin whiskers/poly(L-lactide) composites*, Polym. Compos., 42, 6635, (2021) <https://doi.org/10.1002/pc.26328>
- (43) A. Tajdari, A. Babaei, A. Goudarzi, R. Partovi, A. Rostami, *Hybridization as an efficient strategy for enhancing the performance of polymer nanocomposites*, Polym. Compos., 42, 6801, (2021) <https://doi.org/10.1002/pc.26341>
- (44) J. Ahmed, M. Z. Mulla, A. Vahora, A. Bher, R. Auras, *Poly(lactide)/graphene nanoplatelets composite films: Impact of high-pressure on topography, barrier, thermal and mechanical properties*, Polym. Compos., 42, 2898, (2021) <https://doi.org/10.1002/pc.26023>
- (45) K. Sattler, *Scanning tunneling microscopy of carbon nanotubes and nanocones*, Carbon, 33, 915 (1995) [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00020-E](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00020-E)
- (46) T. Filleter, R. Bernal, S. Li, H. D. Espinosa, *Ultrahigh strength and stiffness in cross-linked hierarchical carbon nanotube bundles*, Adv. Mater., 23, 2855, (2011) DOI:10.1002/adma.201100547
- (47) D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommet, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Preparation and characterization of graphene oxide paper*, Nature, 448,457, (2007) DOI:10.1038/nature06016
- (48) R. S. Ruoff, D. C. Lorents, *Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes*, Carbon, 33, 925, (1995) [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00021-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00021-5)
- (49) Κορδάτος Κ., *Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα: Φουλερένια και νανοσωλήνες του άνθρακα*, Αθήνα, 2014
- (50) Ραβάνη Φ., *Μελέτη της επιφάνειας χημείας σύνθετων υλικών βασισμένων σε άνθρακα*, Διατριβή ειδίκευσης, Πάτρα 2009
- (51) Hennrich F., Chan C., Moore V., Rolandi M., O'Connell M., *Carbon nanotubes properties and applications*, Taylor & Francis Group, LLC, 2006
- (52) M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon nanotubes*, Elsevier, 1996
- (53) Peter J.F. Harris, *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley, 2009

- (54) J.A. Misewich, R. Martel, P.H. Avouris, J.C.Tsang, S. Heinze, J.Tersoff, *Electrically induced optical emission from a CNT FET*, Science, Vol 3000, Issue 5620, pp 783-786, (2003) DOI: 10.1126/science.1081294
- (55) Eric Pop, David Mann, Qian Wang, Kenneth Goodson, Hongjie Dai, *Thermal Conductance of an individual SWCNT above room temperature*, Nano Lett.,6,1,96-100, (2006) DOI:10.1021/nl052145f
- (56) Steven G. Noyce, James L.Doherty,Zhihui Cheng, Hui Han, Shane Bowen, Aaron D.Franklin, *Electronic stability of CNT transistors under long-term bias stress*, Nano Lett.,19,3,1460-1466 (2019)  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03986>
- (57) Lichao Feng, Ning Xie, Jing Zhong, *Carbon nanofibers and their composites: a review of synthesizing, properties and applications*, Materials 7, 3919–3945, (2014) <https://doi.org/10.3390/ma7053919>
- (58) Xiuyi Lin, Xu Liu, Jingjing Jia, Xi Shen, Jang-Kyo Kim, *Electrical and mechanical properties of carbon nanofiber/graphene oxide hybrid papers*, Compos. Sci. Technol. 100 166–173, (2014) <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.06.012>
- (59) N. Hiremath and G. Bhat, *High-performance carbon nanobers and nanotubes, in Structure and Properties of High-Performance Fibers*, Woodhead Publishing, pp. 79-109, 2017
- (60) J.Bhandari, H. Mishra, P.K. Mishra, R. Wimmer, F.J. Ahmad, S. Talegaonkar, *Cellulose nanofiber aerogel as a promising biomaterial for customized oral drug delivery*, Int.J.Nanomedicine,12:2021-2031, (2017) DOI:10.2147/IJN.S124318
- (61) Liwen Ji,Xiangwu Zhang, *Fabrication of porous CNFs and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries*, Nanotechnology, 20,155705, (2009) DOI:10.1088/0957-4484/20/15/155705
- (62) S.N. Tripathi, G.S. Srinivasa Rao, B. Ajit Mathur, and R. Jasra, *Polyolefin/graphene nanocomposites: a review*, RSC Adv., 7, 23615-23632 (2017) DOI: 10.1039/C6RA28392F
- (63) Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K. & Kim, S.-J, *The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation*. Carbon 53, 38–49 (2013) <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>
- (64) Medhekar, N. V., Ramasubramaniam, A., Ruoff, R. S. & Shenoy, V. B., *Hydrogen Bond Networks in Graphene Oxide Composite Paper: Structure and Mechanical Properties*, ACS Nano 4, 2300–2306 (2010) <https://doi.org/10.1021/nn901934u>
- (65) Suk, J. W., Piner, R. D., An, J. & Ruoff, R. S., *Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide*, ACS Nano 4, 6557–6564, (2010) <https://doi.org/10.1021/nn101781v>
- (66) Song, J., Wang, X. & Chang, C.-T, *Preparation and Characterization of Graphene Oxide*, Hindawi Publ. Corp. 2014, 6 pages (2014) <https://doi.org/10.1155/2014/276143>
- (67) Renteria, J. D. et al. *Anisotropy of Thermal Conductivity of Free-Standing Reduced Graphene Oxide Films Annealed at High Temperature*, 28 (2015) <https://doi.org/10.48550/arXiv.1503.07239>
- (68) Mu, X., Wu, X., Zhang, T., Go, D. B. & Luo, T., *Thermal Transport in Graphene Oxide – From Ballistic Extreme to Amorphous Limit*,. Sci. Rep. 4, 3909 (2015) DOI:10.1038/srep03909
- (69) Chung, C., *Biomedical Applications of Graphene and Graphene Oxide*, Acc. Chem. Res. 46, 2211–2224 (2013) DOI:10.1021/ar300159f

- (70) Navjot Pal Singha, V.K. Gupta, Amrinder Pal Singh, *Graphene and carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites: a review*, Polymer 180, 121724, (2019) <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121724>
- (71) A.A. Moosa, F. Kubba, M. Raad, A. Ars, *Mechanical and thermal properties of graphene nanoplates and functionalized carbon-nanotubes hybrid epoxy nanocomposites*, Am. J. Mater. Sci. 6 (5), 125–134, (2016) DOI:10.5923/j.materials.20160605.02
- (72) Mahbod Abrisham, Mahyar Panahi-Sarmad, Gity Mir Mohamad Sadeghi, Mohammad Arjmand, Parham Dehghan, Arian Amirikiai, *Microstructural design for enhanced mechanical property and shape memory behavior of polyurethane nanocomposites: role of carbon nanotube, montmorillonite, and their hybrid fillers*, Polym. Test. 89, 106642,(2020) <https://doi.org/10.1016/j.PolymerTesting.2020.106642>
- (73) Y. Perets, L. Aleksandrovysh, M. Melnychenko, O. Lazarenko, L. Vovchenko, L. Matzui, *The electrical properties of hybrid composites based on multiwall carbon nanotubes with graphite nanoplatelets*, Nanoscale Research Letters 12 406, (2017) <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2168-8>.
- (74) Mohammed H. Al-Saleh, *Electrical and mechanical properties of graphene/carbon nanotube hybrid nanocomposites*, Synth. Met. 209, 41–46, (2015) <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.06.02>
- (75) Jaesang Yu, Hoi Kil Choi, Hyun Su Kim, Seong Yun Kim, *Synergistic effect of hybrid graphene nanoplatelet and multi-walled carbon nanotube fillers on the thermal conductivity of polymer composites and theoretical modeling of the synergistic effect*, Composites Part A 88, 79–85, (2016) <https://doi.org/10.1016/j.Compositesa.2016.05.022>
- (76) A. Dorigato, M. Brugnara, A. Pegoretti, *Synergistic effects of carbon black and carbon nanotubes on the electrical resistivity of poly(butylene-terephthalate) nanocomposites*, Adv. Polym. Technol. 37, 1744–1754, (2018) <https://doi.org/10.1002/adv.21833>
- (77) S. Di, L.G. Ecco, A. Pegoretti, L. Fambri, *Graphene/carbon nanotube hybrid nanocomposites: effect of compression molding and fused filament fabrication on properties*, Polymers 12, 101, (2020) <https://doi.org/10.3390/polym12010101>
- (78) Zhuqing Wang, Shasha Wu, Along Yu JianWang, Gang Wei, *Carbon nanofiber-based functional nanomaterials for sensor applications*, Nanomaterials 9 (2019) 1045, <https://doi.org/10.3390/nano9071045>
- (79) Elcin Cakal Sarac, Leila Haghighi Poudeh, Jamal Seyyed Monfared Zanjani, Ilse Letofsky-Papst, Fevzi Çakmak Cebeci, Ismail Aydin, Yusuf Menciloglu, Burcu Saner Okan, *Performance comparison of CVD grown carbon nanofiber based on single- and multi-layer graphene oxides in melt-compounded PA6.6 nanocomposites*, Open J. Compos. Mater. 9 99–123, (2019) <http://www.scirp.org/journal/ojcm>
- (80) T.H. Hsieh, A.J. Kinloch, A.C. Taylor, S. Sprenger, *The effect of silica nanoparticles and carbon nanotubes on the toughness of a thermosetting epoxy polymer*, J. Appl. Polym. Sci. 119, 2135–2142 (2011) <https://doi.org/10.1002/app.32937>
- (81) Jae-Soon Jang, Joshua Varischetti, Gyo Woo Lee, Jonghwan Suhr, *Experimental and analytical investigation of mechanical damping and CTE of both SiO<sub>2</sub> particle and carbon nanofiber reinforced hybrid epoxy composites*, Composites Part A 42, 98–103, (2011) <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.10.008>

- (82) K. Maji Ankita Hazarika, Tarun, *Strain sensing behavior and dynamic mechanical properties of carbon nanotubes/nanoclay reinforced wood polymer nanocomposite*, Chem. Eng. J. 247, 33–41, (2014) <https://doi.org/10.1016/j.Cej.2014.02.069>
- (83) M.M. Shokrieh, M. Esmkhani, A.R. Haghightatkah, Z. Zhao, *Flexural fatigue behavior of synthesized graphene/carbon-nanofiber/epoxy hybrid nanocomposites*, Mater. Des. 62, 401–408, (2014) <https://doi.org/10.1016/j.Matdes.2014.05.040>
- (84) U. Szeluga, B. Kumaneck, B. Trzebicka, *Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review*, Compos. Part A: Appl.Sci. Manuf., 73, 204, (2015) <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.02.021>
- (85) Y.Sun, H.Xu, Z. Zhao, L. Zhang, L. Ma, G. Zhao, G. Song, X. Li, *Investigation of Carbon Nanotube grafted graphene oxide hybrid aerogel for polystyrene composites with reinforced mechanical performance*, Polymers, 13(5), 735, (2021) <https://doi.org/10.3390/polym13050735>
- (86) L. Boger, J. Sumfleth, H. Hedemann, K. Schulte, *Improvement of fatigue life by incorporation of nanoparticles in glass fibre reinforced epoxy*, Compos. Appl. Sci. Manuf. 41 (10), 1419–1424, (2010) <https://doi.org/10.1016/j.-compositesa.2010.06.002>
- (87) J. Fritzsche, H. Lorenz, M. Kloppel, *CNT based elastomer-hybrid- Nanocomposites with promising mechanical and electrical properties*, Macromol. Mater. Eng. 294 (9), 551–560, (2009) <https://doi.org/10.1002/mame.200900131>
- (88) H. Al-Saleh Mohammed, H. Saadeh Walaa, *Hybrids of conductive polymer nanocomposites*, Mater. Des. 52 , 1071–1076, (2013) <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.06.072>
- (89) Michler G., *Electron microscopy of polymers*, Springer, Heidelberg, 2008
- (90) Ludwig Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation & Microanalysis*, 1985
- (91) Ι. Ράπτης, *Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το εργαστήριο Φασματοσκοπία Ράμαν*, 2016
- (92) Παπαδημητρίου, Πίσσης, *Σημειώσεις για το μάθημα Μέθοδοι Χαρακτηρισμοί Υλικών Ε.Μ.Π*, 2002
- (93) P. A. Klonos, *Interfacial Interactions and molecular dynamics in organic-inorganic nanocomposite polymeric materials*, Phd Thesis, NTUA, (2015)
- (94) Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη & Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος, 2000
- (95) Πίσσης Π., Παπαδημητρίου Δ., *Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών*, Εκδόσεις ΕΜΠ, 2002
- (96) Cheremisinoff N.P., *Polymer Characterization, Laboratory Techniques and Analysis*, Noyes Publications, 1996
- (97) Mettler Toledo, *Thermal analysis, Interpreting DSC curves*, 2000
- (98) Menard K., *Dynamic Mechanical Analysis –an introduction*, CRC Press, Boca Raton 2008
- (99) Sepe M., *Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering*, Plastics Design Library, 2008
- (100) Leaderman H., *Impact Testing of Textiles*, Textile Research, 13, 8, 21-29, (1943)  
[doi:10.1177/004051754301300806](https://doi.org/10.1177/004051754301300806)
- (101) A.T. Tobolsky, *Properties and structure of polymers*, Wiley, New York, 1960
- (102) J.D.Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York (1980)
- (103) Kwang Soo Cho, *Time-Temperature Superposition*, Springer, 2016



- (104) Gregorova A, Hrabalova M, Kovalcik R, Wimmer R., *Surface Modification of Spruce Wood Flour and Effects on the Dynamic Fragility of PLA/Wood Composites*, *Polymer Engineering and Science*, 51(1), 143-150, (2011) DOI 10.1002/pen.21799
- (105) C. A. Angell, *Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit*, *J. Non-Cryst. Solids.*, 102(1-3), 205-221, (1988) [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90133-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90133-0)
- (106) H.L. Ornaghi, M. Poletto, F. G. Ornaghi, *Correlations between dynamic fragility, activation energy and glass transition temperature in polymeric composite materials: An overview from literature*, *Material Science Advanced Composite Materials*, 2(1), (2018) DOI: 10.18063/msacm.v2i1.606
- (107) Job Ubbink, Dupas-Langlet M., *Rheology of carbohydrate blends close to the glass transition: Temperature and water content dependence of the viscosity in relation to fragility and strength*, *Food Research International*, 138: 109801, (2020) <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109801>
- (108) McKenna GB, *A brief discussion: Thermodynamic and dynamic fragilities, non-divergent dynamics and the Prigogine-Defay ratio*, *Journal of Non-Crystalline Solids*; 355, 663-671, (2009) DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2008.11.023
- (109) Soon-Chul Kwon, Adachi, Tadaharu, *Strength and fracture toughness of nano and micron-silica particles bidispersed epoxy composites: evaluated by fragility parameter*, *Journal of Materials Science*, Vol.42, Iss.14, 5516-5523, (2007) DOI:10.1007/s10853-006-1025-4
- (110) A.M.Kunjappan, A. Reghunadhan, A.A.Ramachandran, L. Mathew, M. Padmanabhan, D. Laroze, S. Thomas, *Discussion on degree of entanglement, chain confinement and reinforcement efficiency factor of PTT/PE blend nanocomposites embedded with MWCNTs*, *Polymers Adv. Tech.*, 32(8), 2916-2928, (2021) DOI: 10.1002/pat.5303
- (111) Chihiro Mizuno, Baiju John, Masami Okamoto, *Percolated Network Structure formation and rheological properties in Nylon6/clay nanocomposites*, *Marcomol. Mater. Eng.*, 298(4), 400-411, (2012) DOI: 10.1002/mame.201200065
- (112) M.Abu-Abdeen, *Investigation of the rheological, dynamic mechanical, and tensile properties of single-walled carbon nanotubes reinforced poly(vinyl chloride)*, *Applied Polymer Science*, 124(4), 3192-3199, (2011) <https://doi.org/10.1002/app.35061>
- (113) J. Zhao, A.B. Morgan, and J.D. Harris, *Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion*, *Polymer*, 46, 8641 (2005) DOI:10.1016/j.polymer.2005.04.038
- (114) A.T. Seyhan, F.H. Gojny, M. Tanoglu, K. Schulte, *Rheological and dynamic-mechanical behavior of carbon nanotube/vinyl ester-polyester suspensions and their nanocomposites*, *European Polymer Journal*, 43, 2836-2847, (2007) doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.04.022
- (115) Nam Hoon Kim, Tapas Kuila, Joong Hee Lee, *Enhanced mechanical properties of a multiwall carbon nanotube Attached pre-stitched graphene oxide filled linear low density polyethylene composite*, *J. Mater. Chem.*, (2013) <https://doi.org/10.1039/c3ta14393g>
- (116) Wagner, *Raman Spectroscopy of Polymer-Carbon Nanotube Composites*, Woodhead Publishing Limited, 2011
- (117) Yun Gao, LingYun Li, PingHeng Tan, LuQi Liu, Zhong Zhang, *Application of Raman spectroscopy in carbon nanotube-based polymer composites*, *Chin. Sci. Bull.* 55, 3978-3988, (2010) DOI:10.1007/s11434-010-4100-9

- (118) Konstantin N. Kudin, Bulent Ozbas, Hannes C. Schniepp, Robert K. Prud'homme, Ilhan A. Aksay, Roberto Car, *Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets*, Nano Lett. 8 (1), 36–41, (2008) <https://doi.org/10.1021/nl071822y>
- (119) M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito, *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*, Phys. Chem. Chem. Phys., 9, 1276–1290, (2006) <https://doi.org/10.1039/b613962k>
- (120) G. Bounos, K.S. Andrikopoulos, T.K. Karachalios, and G.A. Voyiatzis, *Evaluation of multi-walled carbon nanotube concentrations in polymer nanocomposites by Raman spectroscopy*, Carbon, 76, 301 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.081>
- (121) N. Lachman, C. Bartholome, P. Miaudet, M. Maugey, P. Poulin, H.D. Wagner, *Raman response of carbon nanotube/PVA fibers under strain*, J. Phys. Chem. C 113 (12), 4751–4754, (2009) <https://doi.org/10.1021/jp900355k>
- (122) N. Kostoglou, V. Tzitzios, A.G. Kontos, K. Giannakopoulos, C. Tampaxis, A. Papavasiliou, G. Charalambopoulou, T. Steriotis, Yuanqing Li, Kin Liao, K. Polychronopoulou, Christian Mitterer, Claus Rebholz, *Synthesis of nanoporous graphene oxide adsorbents by freeze-drying or microwave radiation: characterization and hydrogen storage properties*, Int. J. Hydrogen Energy 40, 6844–6852, (2015) <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.053>
- (123) Harumi Sato, Masahiko Shimoyama, Taeko Kamiya, Toru Amari, Slobodan Sasic, Toshio Ninomiya, Heinz W. Siesler, Yukihiro Ozaki, *Raman spectra of high-density, low-density, and linear low-density polyethylene pellets and prediction of their physical properties by multivariate data analysis*, J. Appl. Polym. Sci. 86, 443–448, (2002) DOI:10.1002/app.10999
- (124) A. C. Ferrari, J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B 61, 14095, (1999) DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
- (125) M.X. Pulikathara, O.V. Kuznetsov, I.R.G. Peralta, X. Wei, V.N. Khabashesku, *Medium density polyethylene composites with functionalized carbon nanotubes*, Nanotechnology 20, 195602, (2009) DOI:10.1088/0957-4484/20/19/195602
- (126) H. Murphy, P. Papakonstantinou, T.I.T. Okpalugo, *Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups*, J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron Nanometer Struc. Process. Meas. Phenom 24, 715 (2006) DOI:10.1116/1.2180257
- (127) E. Ivanov, R. Kotsilkova, H. Xia, Y. Chen, R. K. Donato, K. Donato, A. P. Godoy, R. Di Maio, C. Silvestre, S. Cimmino, V. Angelov, Appl. Sci., 9, 1209, (2019) <https://doi.org/10.3390/app9061209>
- (128) A. Zandiatashbar, G.-H. Lee, S. Joo, S. Lee, N. Mathew, M. Terrones, T. Hayashi, C. R. Picu, J. Hone, N. Koratkar, *Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene*, Nat. Commun., 5, 3186, (2014) DOI:10.1038/ncomms4186
- (129) D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, (2003)
- (130) T. Jin-hua, L. Guo-qin, C. Huang, and S. Lin-Jian, *Mechanical properties and thermal behaviour of LLDPE/MWNTs nanocomposites*, Mater. Res., 15, 1050, (2012) DOI:10.1590/S1516-14392012005000122
- (131) Y. Q. Huang, S. Jiang, W. Libo, Y. Q. Hua, *Characterization of LLDPE/nano-SiO<sub>2</sub> composites by solid-state dynamic mechanical spectroscopy*, Polym. Test., 23(1), 9 (2004) [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00048-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00048-5)

- (132) T. Takeda, Y. Shindo, Y. Kuronuma, and F. Narita, *Modeling and characterization of the electrical conductivity of carbon nanotube-based polymer composites*, *Polymer*, 52, 3852 (2011) DOI:10.1016/j.polymer.2011.06.046
- (133) F. Kremer, F. Schonhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 2002
- (134) Hang Zhao, Minhao Yang, Delong He, Yu Liu, Jintao Bai, Hui Wang, Haowei Chen, Jinbo Bai, *High Voltage, Special Issue: Dielectric Polymer Materials for High- Energy-Density Storage*, *IET Journals*, (2016) <https://doi.org/10.1049/hve.2016.0058>
- (135) M. Safdari, M. S. Al-Haik, *Synergistic electrical and thermal transport properties of hybrid polymeric nanocomposites based on carbon nanotubes and graphite nanoplatelets*, *Carbon*, 64, 111, (2013) [https://doi.org/10.1016/j-carbon.2013.07.042](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.042)
- (136) Ioana C. Finegan, Gary G. Tibbetts, *Electrical conductivity of vapor-grown carbon fiber/thermoplastic composites*, *Journal of Materials Research*, 16,1668-1674, (2001) DOI:10.1557/JMR.2001.0231
- (137) S. A. Gordeyev, F. J. Macedo, J. A. Ferreira, F. W. J. Van Hattum and C. A. Bernardo, *Transport properties of polymer-vapour grown carbon fibre composites*, *Phys. B*, 279, 33, (2000) DOI: 10.1016/S0921-4526(99)00660-2
- (138) N. Li, Y. Huang, F. Du, X. B. He, X. Lin and H. J. Gao, *Electromagnetic Interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites*, *Nano Lett.*, 6, 1141, (2006) <https://doi.org/10.1021/nl0602589>
- (139) M. B. Bryning, M. F. Islam, J. M. Kikkawa and A. G. Yodh, *Very Low Conductivity Threshold in Bulk Isotropic Single-Walled Carbon Nanotube–Epoxy Composites*, *Adv. Mater.*, 17, 1186, (2005) <https://doi.org/10.1002/adma.200401649>
- (140) K.S. Khare and R. Khare, *Effect of carbon nanotube dispersion on glass transition in cross-linked epoxy-carbon nanotube nanocomposites: role of interfacial interactions*, *J. Phys. Chem. B.*, 117, 7444 (2013) <https://doi.org/10.1021/jp401614p>
- (141) M. Malagu, A. Lyulin, E. Benvenuti, and A. Simone, *Macromolecular Theory and Simulations*, 25, 571, (2016) DOI: 10.1002/mats.201600041
- (142) Y.K. Godovsky, *Thermophysical Properties of Polymers*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1992
- (143) E. Kontou and G. Anthoulis, *The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of polystyrene*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 105, 1723 (2007) <https://doi.org/10.1002/app.26409>
- (144) F.W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed. Wiley Interscience Publication, 1989
- (145) K.Q. Xiao, L.C. Zhang, and I. Zarudi, *Mechanical and rheological properties of carbon nanotube-reinforced polyethylene composites*, *Compos. Sci. Technol.*, 67, 177006, (2007) <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.07.027>
- (146) J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, and Y.K. Gun'ko, *Small but strong : A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*, *Carbon*, 44, 44(9), 1624, (2006) doi:10.1016/j.carbon.2006.02.038
- (147) P. Rittigstein and J. M. Torkelson, *Polymer-nanoparticle interfacial interactions in polymer nanocomposites: Confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging*, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 44, 2935–2943, (2006) <https://doi.org/10.1002/polb.20925>
- (148) J. Moll and S. K. Kumar, *Glass Transition in Highly filled polymer nanocomposites*, *Macromolecules*, 45, 1131–1135, (2012) <https://doi.org/10.1021/ma202218x>

- (149) F. W. Starr, J. F. Douglas, D. Meng and S. K. Kumar, *Bound Layers "Cloak" nanoparticles in strongly interacting polymer nanocomposites*, ACS Nano, 10, 10960–10965, (2016) <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05683>
- (150) S. Cheng, S.-J. Xie, J.-M. Y. Carrillo, B. Carroll, H. Martin, P.-F. Cao, M. D. Dadmun, B. G. Sumpter, V. N. Novikov and K. S. Schweizer, *Big Effect of Small Nanoparticles: a shift in paradigm for polymer nanocomposites*, ACS Nano, 11, 752–759, (2017) DOI:10.1021/acsnano.6b07172
- (151) Ashraaf Khan, Raja Azhar & Qi, Hang-Kai & Huang, Jian-Hua & Luo, Mengbo, *Simulation study on the effect of nanoparticle size on the glass transition temperature of polymer nanocomposites*, Soft Matter. 17., (2021) DOI: 10.1039/D1SM00843A
- (152) B. A. Pazmino Betancourt, J. F. Douglas and F. W. Starr, *Fragility and cooperative motion in a glass-forming polymer-nanoparticle composite*, Soft Matter, 9, 241–254, (2013) <https://doi.org/10.1039/C2SM26800K>
- (153) Kim, Jun Young & Kim, Seong & Kang, Seong & Chang, Jin-Hae & Ahn, Seon., *Crystallization and melting behavior of silica nanoparticles and poly(ethylene 2,6-naphthalate) hybrid nanocomposites*, Macromolecular Research, 14, 146-154, (2006) DOI: 10.1007/BF03218502
- (154) E.W. Fischer, H.J. Sterzel, and G. Wegner, *Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions*, Colloid Polym. Sci., 251, 980 (1973) <https://doi.org/10.1007/BF01498927>
- (155) P. Noorunnisa Khanam, M.A. AlMaadeed, M. Ouederni, B. Mayoral, A. Hamilton, and D. Sun, *Effect of two types of graphene nanoplatelets on the physico-mechanical properties of linear low-density polyethylene composites*, Adv. Manuf.: Polym. Compos. Sci., 2(2), 67 (2016). <https://doi.org/10.1080/20550340.2016.1235768>.
- (156) K. Piekarska, P. Sowinski, E. Piorkowska, U. L. Haque, M. Pracella, *Structure and properties of hybrid PLA nanocomposites with inorganic nanofillers and cellulose fibers*, Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf, 82, 34, (2016) <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.11.019>
- (157) M. Pluta, *Melt compounding of polylactide/organoclay: Structure and properties of nanocomposites*, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 44, 3392, (2006) <https://doi.org/10.1002/polb.20957>
- (158) Yue, H., Monreal-Bernal, A., Fernández-Blázquez, J., *Macroscopic CNT fibres inducing non-epitaxial nucleation and orientation of semicrystalline polymers*, Sci Rep 5, 16729, (2015) <https://doi.org/10.1038/srep16729>
- (159) C. Triebel and H. Munstedt, *Temperature dependence of rheological properties of poly(methyl methacrylate) filled with silica nanoparticles*, Polymer, 52, 1596 (2011) <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.014>
- (160) M. Niaounakis and E. Kontou, *Effect of LDPE on the thermomechanical properties of LLDPE-based films*, J. Polym. Sci. Polym. Phys. B, 43, (2005) <https://doi.org/10.1002/polb.20473>
- (161) E. Kontou, and P. Farasoglou, *Determination of the true stress-strain behavior of polypropylene*, J. Mat. Sci., 33, 147 (1998) DOI:10.1023/A:1004358015983
- (162) E. Roumeli, K.M. Paraskevopoulos, D. Bikiaris, and K. Chrissafis, *Effect of high energy ball milling on the structure and mechanical properties of cross-linked high density polyethylene*, J. Mater. Sci., 48, 6753 (2013) DOI 10.1007/s10853-013-7480-9

- (163) E. Roumeli, A. Markoulis, K. Chrissafis, A. Avgeropoulos, and D. Bikiaris, *Substantial enhancement of PP random copolymer's thermal stability due to the addition of MWCNTs and nanodiamonds: Decomposition kinetics and mechanism study*, *J. Anal. Appl. Pyrolys.*, 106, 71 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.12.012>
- (164) N.W.J. Brooks, R.A. Duckett, and I.M. Ward, *Temperature and strain-rate dependence of yield stress of polyethylene*, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 36, 2177 (1998) [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19980915\)36:12<2177::AID-POLB15>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19980915)36:12<2177::AID-POLB15>3.0.CO;2-X)
- (165) R. Seguela, O. Darras, *Phenomenological aspects of the double yield of polyethylene and related copolymers under tensile loading*, *J. Mater. Sci.* 29, 5342–5352, (1994) DOI: 10.1007/BF01171546
- (166) A.A. Vasileiou, A. Docoslis, M. Kontopoulou, P. Xiang, Z. Ye, *The role of non-covalent interactions and matrix viscosity on the dispersion and properties of LLDPE/MWCNT nanocomposites*, *Polymer* 54, 5230–5240, (2013) <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.07.034>
- (167) G.M. Odegard, T.S. Gates, K.E. Wise, C. Park, E.J. Siochi, *Constitutive modeling of nanotube-reinforced polymer composites*, *Compos. Sci. Technol.* 63, 1671–1681, (2003) [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00063-0](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00063-0)
- (168) Y. Benveniste, *A new approach to the application of Mori-Tanaka's theory in composite materials*, *Mech. Mater.*, 6, 147-157, (1987) [https://doi.org/10.1016/0167-6636\(87\)90005-6](https://doi.org/10.1016/0167-6636(87)90005-6)
- (169) A.F. Fedotov, *Mori-Tanaka experimental-analytical model for predicting engineering elastic moduli of composite materials*, *Compos. Part B*, 232, 109635, (2022) <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109635>
- (170) T. Mori, and K. Tanaka, *Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions*, *Acta Metallurgica*, 21, 571-574, (1973) [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90064-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90064-3)
- (171) Roozpeikar, S., Fattahi, A.M., *Evaluation of elastic modulus in PE/CNT composites subjected to axial loads*, *SN Appl. Sci.* 1, 17 (2019). <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0022-y>
- (172) G. Georgousis, K. Roumpos, E. Kontou, A. Kyritsis, P. Pissis, S. Koutsoumpis, M. Mičušík, M. Omastová, *Strain and damage monitoring in SBR nanocomposites under cyclic loading*, *Compos. Part B* 131, 50–61, (2017) <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.08.006>
- (173) Jing Pan, Lichun Bian, *Influence of agglomeration parameters on carbon nanotube composites*, *Acta Mech.* 228, 2207–2217, (2017) <https://doi.org/10.1007/s00707-017-1820-9>
- (174) J.D. Eshelby, *The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems*, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, A241 376, (1957) <https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0133>
- (175) T. Mura, *Micromechanics of Defects in Solids*, Martinus Nijhoff, The Hague, 1982
- (176) S. Tsai, N. Pagano, *Composite Materials Workshop*, Lancaster, PA (1968), p. 233
- (177) J.C. Halpin, N.J. Pagano, *The laminate approximation for randomly oriented fibre composites*, *J. Compos. Mater.* 3, 720–724, (1969) <https://doi.org/10.1177/002199836900300416>
- (178) H.L. Cox, *The elasticity and strength of paper and other fibrous materials*, *Br. J. Appl. Phys.* 3 (3), 72–79, (1952) <https://doi.org/10.1088/0508-3443/3/3/302>
- (179) A. Nickkholgh and P. Keyvani, *Finite element modeling of two different CNT/polymer composites: CNT/PMMA and CNT/PmPV*, *2011 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference*, pp.558-562, (2011) doi: 10.1109/NMDC.2011.6155293.

- (180) Kaveh PourAkbar Saffar, Nima JamilPour, Ahmad Raeisi Najafi, Gholamreza Rouhi, Ahmad Reza Arshi, and Abdolhossein Fereidoon , *A Finite Element Model for estimating Young's Modulus of Carbon Nanotube Reinforced Composites Incorporating Elastic Cross-Links*, 2008 doi.org/10.5281/zenodo.1083689
- (181) Unnati A. Joshi, Preeti Joshi, S.P. Harsha, Satish C. Sharma, *Evaluation of the mechanical properties of carbon nanotube based composites by finite element analysis*, Int. J. Eng. Sci. Technol. 2 (5), 1098–1107, (2010)
- (182) A.K. Manta, K.I. Tserpes, *Parametric numerical simulation of impact response of carbon nanotube/polymer nanocomposites*, Plast. Rubber Compos. 45 (4), 157–165, (2016)  
https://doi.org/10.1080/14658011.2016.1152652
- (183) Anuj Kumar Singh, S.P. Harsha, A. Parashar, *Finite element analysis of CNT reinforced epoxy composite due to Thermo-mechanical loading*, Procedia Technol. 23, 138–143, (2016) https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.03.009
- (184) Tian Tang, *Finite element unit cell model based on ABAQUS for fiber reinforced composites*, Comp. Manufacturing & Simulation Center, Purdue University West Lafayette, IN 47906
- (185) M.M. Zaeri, S. Ziaei-Rada, A.R. Shahidi, *On the Elastic Constants of Single Walled Carbon Nanotubes*, Procedia Materials Science, Vol 11, 666–671, (2020) 10.1016/j.mspro.2015.11.021
- (186) Yan, M., Jiao, W., Ding, G., Chu, Z., Huang, Y., & Wang, R., *High strength and toughness epoxy nanocomposites reinforced with graphene oxide-nanocellulose micro/nanoscale structures*, Applied Surface Science, 497, 143802, (2019) doi:10.1016/j.apsusc.2019.143802
- (187) M.A. Maghsoudlou, R.B. Isfahani, S.S. Samandari, M. Sadighi, *Effect of interphase, curvature and agglomeration of SWCNTs on mechanical properties of polymer-based nanocomposites: Experimental and numerical investigations*, Composites Part B 175, 107119, (2019) https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107119
- (188) Arora, G., & Pathak, H. , *Modeling of transversely isotropic properties of CNT-polymer composites using meso-scale FEM approach. Composites Part B: Engineering, 166, 588-597, (2019)*  
doi:10.1016/j.compositesb.2019.02.061 10.1016/j.compositesb.2019.02.061
- (189) J. Raghavan, M. Meshii, *Creep of polymer composites*, Comp. Sci. Tech., 57(12), 1673, (1998) https://doi.org/10.1016/S0266-3538(97)00104-8
- (190) V. Devasenapathi, P. Monish, S. Balasivanandha Prabu, *Experimental investigation of tensile creep behavior of polymer nanocomposites*, Int. J. Adv. Manuf. Technol., 44, 412, (2009) DOI 10.1007/s00170-008-1877-7
- (191) B. Nedjar, *Modeling long-term creep rupture by debonding in unidirectional fibre-reinforced composites*, Int. J. Solids Struct., 51(10), 1962–1969, (2014) https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2014.02.005
- (192) V.P. Berardi, G. Mancusi, *A mechanical model for predicting the long term behavior of reinforced polymer concretes*, Mech. Res. Commun., 50, 1, (2013) DOI: 10.1016/j.mechrescom.2013.02.001
- (193) L. Ascione, V.P. Berardi, A. D'Aponte, *Creep phenomena in FRP materials*, Mech. Res. Commun., 43, 15, (2012) DOI: 10.1016/j.mechrescom.2012.03.010
- (194) W. Zhang, A. Joshi, Z. Wang, R.S. Kane, N. Koratkar, *Creep mitigation in composites using carbon nanotube additives*, Nanotechnology, 18, 185703, (2007) DOI: 10.1088/0957-4484/18/18/185703
- (195) O. Starkova, S.T. Buschhorn, E. Mannov, K. Schulte, A. Aniskevich, *Creep and recovery of epoxy/MWCNT nanocomposites*, Composites: Part A, 43, 1212, (2012) http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.03.015

- (196) Ahmad Almagableh, P. RajuMantena, Ahmed S. Awwad, Mahmoud Rababah, *Modeling of creep behavior for graphene filled vinyl ester nano-composites*, Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering, 8(6), 343, (2014)
- (197) S. Siengchin, R. Haag, P.A. Sinpayakun, Review of creep resistance of nano-scale reinforcing thermoplastics, *AI-JSTPME*, 2(4), 15, (2009)
- (198) Y. Jia, K. Peng, X.L. Gong, Z. Zhang, *Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites*, *Int. J. Plasticity*, 27, 1239, (2011) DOI:10.1016/j.ijplas.2011.02.004
- (199) O. Starkova, J. Sevcenko, S Stankevich, O. Bulderberga, A. Aniskevich, *Creep of high density polyethylene filled with multiwall carbon nanotubes*, Journal of Physics: Conference Series, 1431, 01200, (2020) doi:10.1088/1742-6596/1431/1/012005
- (200) H. Varela-Rizo, M. Weisenberger, D.R. Bortz, I. Martin-Gullon, *Fracture toughness and creep performance of PMMA composites containing micro and nanosized carbon filaments*, *Compos. Sci. Technol.*, 70, 1189, (2010) <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.03.005>
- (201) Xiaodong Xia, ZijianDua, G.J. Weng, *Predicting temperature-dependent creep and recovery behaviors of agglomerated graphene-polymer nanocomposites with a thermodynamically driven temperature-degraded process*, *Mechanics of Materials*, 150, 103576, (2020) <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2020.103576>
- (202) D.L. May, A.P. Gordon, D.S. Segletes, The application of the Norton-Bailey Law for creep prediction through power law regression, *ASME*, 7(A) (2013) DOI: 10.1115/GT2013-96008
- (203) L. Bratke, L. Josefson, *Estimation of Norton-Bailey parameters from creep rupture data*, *Metal. Science*, 13(12), 660, (1979) <https://doi.org/10.1179/030634579790434312>
- (204) Su Caijun, G. Herbert Erik, Sohn Sandjoon, LaManna James A., Oliver Warren C, Pharr George M., *Measurement of power-law creep parameters by instrumented indentation methods*, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 61(2), 517, (2013) <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2012.09.009>.
- (205) Abdel-Rahman Ragab, Salah Eldin Bayoumi, *Engineering Solid Mechanics Fundamentals and Applications*, 1<sup>st</sup> Edition, CRC Press, 1998
- (206) R.A. Schapery, *Nonlinear Viscoelastic and Viscoplastic Constitutive Equations Based on Thermodynamics*, *Mech. Time-Depend. Mat.*, 1, 209, (1997) <https://doi.org/10.1023/A:1009767812821>
- (207) Jing-Lei Yang, Zhong Zhang, Alois K. Schlarb, Klaus Friedrich, *On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part II: Modeling and prediction of long-term performance*, *Polymer*, 47, 6745, (2006) doi:10.1016/j.polymer.2006.07.060
- (208) Ata Khabaz-Aghdam, BashirBehjat, L.F.M. da Silva, E.A.S. Marques, *The effect of graphene and graphene oxide on defective single lap adhesively bonded joints*, *Journal of Composite Materials*, 54(18), 2461, (2020) <https://doi.org/10.1177/00219983221101428>
- (209) M.K. Hassanzadeh-Aghdam, M.J. Mahmoodi, R. Ansari, *Creep performance of CNT polymer nanocomposites -An emphasis on viscoelastic interphase and CNT agglomeration*, *Composites Part B: Engineering*, 168, 274, (2019) <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.093>

- (210) E. Kontou, G. Spathis, P. Georgiopoulos, *Modeling of nonlinear viscoelasticity-viscoplasticity of bio-based polymer composites*, *Polymer Degradation and Stability*, 110, 203, (2014)  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.001>
- (211) E. Kontou, G. Spathis, *Viscoplastic response and creep failure time prediction of polymers based on the transient network model*, *Mech. Time-Depend. Mater.*, 18, 373, (2014) DOI: 10.1007/s11043-014-9232-x
- (212) A.D. Drozdov, A.L.H. Lejre, J.D. Christiansen, *Viscoelasticity, viscoplasticity, and creep failure of polypropylene/clay nanocomposites*, *Compos. Sci.Technol.*, 69, 2596, (2009) DOI:10.1016/j.compscitech.2009.07.018
- (213) F. Tanaka, S. F. Edwards, *Viscoelastic properties of physically crosslinked networks: Part 1. Non-linear stationary viscoelasticity*, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 43, 247, (1992) [https://doi.org/10.1016/0377-0257\(92\)80027-U](https://doi.org/10.1016/0377-0257(92)80027-U)
- (214) O.A. Hasan, M.C. Boyce, *A constitutive model for the nonlinear viscoelastic viscoplastic behavior of glassy polymers*, *Polymer Engineering and Science*, 35(4),331, (1995) <https://doi.org/10.1002/pen.760350407>
- (215) G.Spathis, E. Kontou, *Rheological constitutive equations for glassy polymers, based on trap phenomenology*, *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 24, 73-83 (2020) DOI: 10.1007/s11043-018-09407-8

## Διαδικτυακές Πηγές

- (a) <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>
- (b) [https://en.wikipedia.org/wiki/Linear\\_low-density\\_polyethylene](https://en.wikipedia.org/wiki/Linear_low-density_polyethylene)
- (c) <http://www.kaiglobalhk.com/lldpe.html>
- (d) <https://www.ptonline.com/articles/density-molecular-weight-in-polyethylene>
- (e) <https://www.chemieuro.com/polymer-catalogue/polyolefines/metallocene-polyethylene-mpe/#section2>
- (f) <https://ad-nanotech.com/lldpe-graphene-nanocomposite/>
- (g) <https://www.semtechsolutions.com/product/jeol-jsm-6300-sem/>
- (h) <https://caeonline.com/buy/scanning-electron-microscopes/jeol-jsm-7610f/9222049>
- (i) <https://polymerinnovationblog.com/practical-tips-curing-thermosets-part-eight-glass-transition-temperature-measured-using-dma/>
- (j) <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/tma.html>
- (k) <https://www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/science/chemistry/introduction-polymers/content-section-5.3.1>
- (l) <https://geology-themes.blogspot.com/2019/12/byerlee-peierls.html>
- (m) <https://dragonplate.com/what-is-carbon-fiber>
- (n) <https://www.simscale.com/docs/simwiki/fea-finite-element-analysis/what-is-von-mises-stress/>
- (o) <https://pdfs.semanticscholar.org/2326/bae9fd994dd5851dbf7bace9bbae37833046.pdf>



**Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά:**

1. George Georgousis, Ilias Charitos, Evagelia Kontou, Stefanos Koutsoumpis, Zoe Terzopoulou, Dimitris Bikiaris, *Thermomechanical-electrical properties and micromechanics modeling of linear low density polyethylene reinforced with multi-walled carbon nanotubes*, Polymer Composites, 39, E1118-E1128, (2018) DOI: 10.1002/pc.24584
2. Ilias Charitos, George Georgousis, Evagelia Kontou, *Preparation and thermomechanical characterization of metallocene linear low density polyethylene/carbon nanotubes*, Polymer Composites, 40(S2), (2018) DOI : 10.1002/pc.24961
3. Ilias Charitos, Dionysios Mouzakis, Evagelia Kontou, *Comparing the Rheological and Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Glassy and Semicrystalline Polymers*, Polymer Engineering, 59(9), 1933-1947, (2019) DOI: 10.1002/pen25195
4. Ilias Charitos, Anastasios Drougkas, Evagelia Kontou, *Prediction of elastic modulus of LLDPE/CNT nanocomposites by analytical modeling and finite element analysis*, Materials Today Communications, Vol 24, 101070, (2020) DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101070.
5. Ilias Charitos, Giorgos Georgousis, Panagiotis A. Klonos, Apostolos Kyritsis, Dionysios Mouzakis, Yiannis Raptis, Athanassios Kontos, Evagelia Kontou, *The synergistic effect on the thermomechanical and electrical properties on carbonaceous hybrid polymer nanocomposites*, Polymer Testing, Vol. 95, 107102, (2021) DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107102
6. Charitos I., Kontou E., *Creep resistance of linear low density polyethylene/carbonaceous hybrid nanocomposites: Experiments and modeling*, J. Appl. Polym. Sci, Vol 138(41), 51198 (2021) DOI: 10.1002/app.51196
7. Ilias Charitos, Panagiotis A. Klonos, Apostolos Kyritsis, Panagiota Koralli, Athanassios G. Kontos, Evagelia Kontou, *Thermomechanical performance of biodegradable poly (lactic acid)/carbonaceous hybrid nanocomposites: Comparative study*, Polymer Composites, Vol 43(4), 1900-1915, (2022) DOI: 10.1002/pc.26506

**Ανακοινώσεις σε Συνέδρια:**

1. Georgios Georgousis, Ilias Charitos, Evagelia Kontou, Stefanos\_Koutsoumpis, Dionysia Aravopoulou, Apostolos Kyritsis and Dimitris Bikiaris, *Relative Resistance Variation With Strain In LLDPE/MWCNTs Nanocomposites Under Tensile Loading*, Danube Vltava Sava Polymer Meeting (DVSPM), September 5-8, 2017 Vienna, Austria.
2. I. Charitos, G. Georgousis, E.Kontou, *Thermal and rheological behavior of linear low density polyethylene nanocomposites*, Therma2018, Athens,12-13 October 2018.
3. E.Kontou, I.Charitos, G.Georgousis, *Thermomechanical and electrical properties of metallocene LLDPE/CNT nanocomposites*, ECCM18, 24-28 June 2018, Athens, Greece.
4. E.Kontou, I.Charitos, D.Mouzakis, *The effect of graphene oxide on the thermomechanical properties of various polymers*, Frontiers in polymer science,5-8 May, 2019, Budapest, Hungary.
5. E.Kontou, I.Charitos and G. Georgousis, *The effect of LLDPE type on the thermomechanical properties of LLDPE/CNT nanocomposites*, Frontiers in polymer science, 5-8 May, 2019, Budapest, Hungary.
6. I.Charitos, E.Kontou, *Comparative study of the effect of polymeric matrix and inclusions based on graphene on the thermomechanical behavior of nanocomposites*, Therma2021, Athens,23-24 October 2021.
7. E.Kontou, I.Charitos, *The Effect of Polymeric Matrix on the Thermomechanical Performance and Synergy of Carbonaceous Hybrid Nanocomposites*, Proceedings of the 20<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials, ECCM20, 26-30 June, 2022, Lausanne, Switzerland