



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**Παραγωγή και χαρακτηρισμός συνθέτων εποξειδικής  
ρητίνης με γραφικά νανοεγκλείσματα**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ναταλία Δρακοπούλου**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

**Πετρούλα Α. Ταραντίλη**  
Καθηγήτρια ΕΜΠ

**Αθήνα 2024**



## Πρόλογος- Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο «Εργαστήριο Νανολειτουργικών και Νανოსύνθετων Υλικών», ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και στο Εργαστήριο «Τεχνολογίας Πολυμερών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών.

Η εν λόγω εργασία εντάσσεται στη γενικότερη έρευνα των νανოსύνθετων υλικών, τα οποία έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της ευρύτερης επιστημονικής κοινότητας σε επίπεδο βασικής έρευνας και τεχνολογικής αξιοποίησης αυτών. Ειδικότερα, μελετήθηκαν νανοςύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης με γραφίτικά νανοεγκλείσματα (νανοσωλήνες άνθρακα, φυλλίδια γραφενίου, νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου) σε διάφορες περιεκτικότητες, ως προς τις θερμικές, ηλεκτρικές ιδιότητες και την ικανότητά τους να παρέχουν ηλεκτρομαγνητική θωράκιση σε συγκεκριμένο εύρος συχνοτήτων.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας, Καθηγήτρια Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., κ. Πετρούλα Α. Ταραντίλη. Η εμπιστοσύνη που μου επέδειξε, η καθοδήγηση, η άμεση και συνεχής υποστήριξή της και ο κόπος που κατέβαλε για την ανάδειξη της προσπάθειάς μου ήταν καθοριστικά.

Θα ήθελα στη συνέχεια να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στο Διευθυντή ερευνών του τμήματος INN ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Δρ. Τράπαλη Χρήστο για τις πολύτιμες συμβουλές, την καθοδήγηση στο σχεδιασμό, την παροχή υλικών και υποδομών για την εκτέλεση των περισσότερων πειραμάτων, καθώς και για τις προτάσεις για εξέλιξη. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα την επιστημονική συνεργάτιδα του εργαστηρίου Δρ. Γιαννακοπούλου Τατιάνα για το χρόνο, τις επιστημονικές γνώσεις και την έμπρακτη βοήθειά της στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), τη φασματοσκοπία RAMAN και υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) με τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR), τις μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας και ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης.

Επιπροσθέτως, ευχαριστώ ειλικρινά τον PhD(c) Βαγενά Μιχάλη, για το χρόνο που αφιέρωσε και την αμέριστη βοήθειά του στην παραγωγή νανοανθράκων με τη μεταλλοθερμική μέθοδο και στη συνέχεια το χαρακτηρισμό τους με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων Χ (XRD). Επίσης, ευχαριστώ την επιστημονική συνεργάτιδα του



εργαστηρίου Δρ. Τοντόροβα Νάντια για τις συμβουλές της στην διαδικασία παραγωγής των νανοσυνθέτων εποξειδικής ρητίνης με γραφίτικα νανοεγκλείσματα.

Τις ευχαριστίες μου θέλω να εκφράσω και στα μέλη του εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, Δρ. Πορφύρη Αθανάσιο για τη βοήθειά του χαρακτηρισμό των δειγμάτων με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) καθώς και τον PhD(c) Κετίκη Παναγιώτη για τη συμβολή του στην επεξεργασία μετρήσεων φασματοσκοπίας Raman.

Πάνω από όλα, ως ένδειξη ευγνωμοσύνης, θα ήθελα να αναγνωρίσω την αγάπη και την υποστήριξη των γονιών μου, Απόστολου και Ειρήνης, που είναι αδιάλειπτα δίπλα μου, από το πρώτο μέχρι και αυτό το βήμα της ζωής μου καθώς και τα αδέρφια μου, Αλέξανδρο και Νεφέλη.

*‘Στον παππού μου Αχιλλέα και τη γιαγιά μου Νίκη’*



## Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παρασκευή συνθέτων εποξειδικής ρητίνης με διαφορετικά γραφίτικα νανοεγκλείσματα, η εκτίμηση της επίδρασής τους στη δομή και σε κρίσιμες ιδιότητες των συνθέτων τους με έμφαση στη μελέτη της αποτελεσματικότητας της θωράκισης σε ηλεκτρομαγνητική (ΗΜ) ακτινοβολία.

Τα γραφίτικα νανοεγκλείσματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι εμπορικοί πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs), εμπορικά νανοφυλλίδια γραφενίου (GP) και νανοάνθρακες που παρήχθησαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο (ΜΤΗ). Η μεταλλοθερμική αναγωγή σε νανοάνθρακες επιτεύχθηκε σε φούρνο στους 675 °C, σε ατμοσφαιρική πίεση, υπό σταθερή παροχή αερίου διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), έχοντας ως δραστικό αναγωγικό μαγνήσιο. Η δομή των νανοανθράκων μελετήθηκε με χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης (TEM) και με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και διαπιστώθηκε ο σχηματισμός σωληνοειδών μορφολογιών, ίνες, γραφενικά φύλλα και σφαιρίδια σε συστάδες.

Για την παρασκευή των νανোসυνθέτων εποξειδικής ρητίνης πάχους ~1 mm χρησιμοποιήθηκε η τεχνική διαλύματος με εφαρμογή υπερήχων ενώ σημαντική διαφορά παρατηρήθηκε στην απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη ισοπροπανόλης, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο μέσο ενίσχυσης ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη αραίωση του μίγματος. Με μικρογραφίες SEM στις εγκάρσιες διατομές των συνθέτων συγκέντρωσης 8 phr διαπιστώθηκε η ομοιογενής διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στην εποξειδική μήτρα ενώ για τα υπόλοιπα μέσα αυτό δεν κατέστη εφικτό.

Από τη μελέτη της δομής των συνθέτων με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), εντοπίστηκε ευρεία κορυφή για 2θ~20° προερχόμενη από την εποξειδική ρητίνη, της οποίας η θέση παραμένει σταθερή ενώ η έντασή της μειώνεται με την προσθήκη μέσων ενίσχυσης. Στα φάσματα XRD του υβριδικού νανোসυνθέτου με 4 phr GP- 4 phr MWCNTs, των νανোসυνθέτων με 8 phr GP και 8 phr MWCNTs διαφαίνεται στις ~26° η μικρή κορυφή προέρχεται από τη γραφίτική δομή των νανοεγκλεισμάτων.

Ο χημικός χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), με την τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR), έδειξε τη μετατόπιση της κορυφής στα 1023 cm<sup>-1</sup>, που αποδίδεται σε δόνηση τάσης της αιθερικής ομάδας της εποξειδικής ρητίνης σε χαμηλότερες συχνότητες με την



προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα. Η συμπεριφορά αυτή συνδέθηκε με τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ της εποξειδικής μήτρας και των MWCNTs ενώ στα σύνθετα με πληρωτικό υλικό το γραφένιο και τους νανοάνθρακες δεν υπήρξε ανάλογη διαφοροποίηση στην κορυφή αυτή.

Από τη φασματοσκοπία Raman διαπιστώθηκε ότι ο τρόπος παρασκευής των συνθέτων δε δημιούργησε περαιτέρω ατέλειες στη γραφιτική δομή των εγκλεισμάτων καθώς δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές στο λόγο των εντάσεων  $I_D/I_G$  των χαρακτηριστικών ζωνών D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) και G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα νανοςύνθετα συγκέντρωσης 8 phr.

Ο χαρακτηρισμός των συνθέτων μέσω θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) σε αδρανές περιβάλλον αζώτου, έδειξε πως στο θερμοκρασιακό εύρος από 30 έως 800 °C η θερμική αποδόμηση λαμβάνει χώρα σε τέσσερα διακριτά στάδια, με το σημαντικότερο να είναι το δεύτερο (300-400 °C). Τη μεγαλύτερη βελτίωση της θερμικής σταθερότητας στην εποξειδική ρητίνη την προσδίδουν οι νανοσωλήνες άνθρακα και ακολουθούν οι νανοάνθρακες ενώ το γραφένιο δεν προσδίδει κάποια αξιοσημείωτη ενίσχυση στα σύνθετα που ενσωματώνεται.

Από τη μελέτη των θερμικών μεταπτώσεων με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) παρατηρήθηκε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα αυξάνουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) της εποξειδικής μήτρας που ενσωματώνονται λόγω του περιορισμού της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων, αποτέλεσμα της καλής διασποράς και των αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσουν με τις πολυμερικές αλυσίδες. Αντίθετα, τα σύνθετα του γραφενίου παρουσιάζουν μειωμένη  $T_g$ , ενώ το υβριδικό σύνθετο 4 phr MWCNTs – 4 phr GP εμφανίζει τη μεγαλύτερη αύξηση της  $T_g$  (14%), ενισχύοντας τη θεωρία για συνεργιστική δράση του γραφενίου στη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στην πολυμερική μήτρα.

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοςύνθετων υλικών μελετήθηκαν με τη μέτρηση της αγωγιμότητάς τους. Τα σύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα παρουσίασαν μεγαλύτερη αγωγιμότητα από τα αντίστοιχα του γραφενίου και των νανοανθράκων.

Αντίστοιχα, κατά τη μελέτη της αποτελεσματικότητας της θωράκισης σε ΗΜ ακτινοβολία, την υψηλότερη θωράκιση παρέχουν τα δείγματα με νανοσωλήνες άνθρακα που για τις συγκεντρώσεις 5 και 8 phr φτάνουν στη θωράκιση τα ~ 21 και 27 dB. Για τα σύνθετα αυτά, ο κύριος μηχανισμός θωράκισης, όπως προέκυψε από τους



συντελεστές ισχύος, είναι η ανάκλαση. Ακολουθούν, σε αποτελεσματικότητα θωράκισης, τα υβριδικά σύνθετα γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ τη χειρότερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα σύνθετα γραφενίου και νανοανθράκων. Στα σύνθετα αυτά η συμβολή των μηχανισμών της ανάκλασης και της απορρόφησης (R, A) είναι πρακτικά ισοδύναμη, όμως παρουσιάζουν αυξημένη διαπερατότητα, γεγονός που οδηγεί σε σχετικά χαμηλή θωράκιση.

Με βάση τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας, διαπιστώνεται ότι τα σύνθετα που περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν βελτιωμένη θερμική σταθερότητα, αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα και βελτιωμένη αποτελεσματικότητα θωράκισης κατά την έκθεση σε ΗΜ ακτινοβολία εύρους συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz (X-band). Επίσης, τα σύνθετα των νανοανθράκων μεταλλοθερμικής μεθόδου έχουν βελτιωμένη θερμική σταθερότητα αλλά υστερούν σε ενίσχυση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της θωράκισης σε ΗΜ ακτινοβολία. Τέλος, τα σύνθετα του γραφενίου δεν επέδειξαν κάποια αξιολογη βελτίωση στις εξεταζόμενες σε αυτή την εργασία ιδιότητες.

### **Λέξεις- Κλειδιά**

Νανοσύνθετα υλικά, εποξειδική ρητίνη, νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο, νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ηλεκτρομαγνητική θωράκιση



## Abstract

The present Diploma thesis reports on the preparation of epoxy based composites with different carbon nano-inclusions, on the assessment of their effect as fillers, as well as on the structure and critical properties of their composites. Emphasis was placed upon the electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness.

As carbon reinforcing materials, were used commercial multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), commercial graphene nanoplatelets (GP) and nanocarbons produced by metallothermic method (MTH). The metallothermic reduction to nanocarbons was carried out in a tube furnace at 675 °C, at the atmospheric pressure, under a constant carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) flow over magnesium reductant. The morphology of nanocarbons was investigated by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM), where tubular structures, fibers, graphene sheets and clusters of spheres were observed.

For the preparation of epoxy based nanocomposites with ~1 mm thickness, was selected the solution blending technique, using ultrasound. A significant difference was observed in the required amount of isopropanol solvent, depending on the reinforcement, in order to achieve the appropriate dilution of the mixture. SEM micrographs at the cross-section of composites with a content of 8 phr, indicate the homogeneous dispersion of carbon nanotubes in the epoxy, while for the rest of the fillers this was not possible.

The study of structure of composites using X-Ray Diffraction (XRD) analysis, revealed a broad peak for  $2\theta \sim 20^\circ$ , which was attributed to epoxy resin, the position of which remains unaffected while its intensity is reduced by the addition of reinforcements. At the XRD patterns of the hybrid nanocomposites containing 4 phr GP-4 phr MWCNTs, 8 phr GP and 8 phr MWCNTs, a small peak is observed at  $\sim 26^\circ$ , which is characteristic for the graphitic structure of nano-inclusions.

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, with Attenuated Total Reflectance (ATR) technique was utilized for chemical analysis. The peak at  $1023 \text{ cm}^{-1}$  is attributed to the stretching vibration of ether group of the epoxy resin. By the addition of carbon nanotubes a shift of the peak to lower wavenumber direction was observed, related to the developing interactions between epoxy and MWCNTs. FTIR-ATR spectra of





composites with graphene and nanocarbon fillers exhibit no shifting in the position of this peak.

Structural defects were examined with RAMAN spectroscopy. It was observed that no significant difference exists at the intensity ratio ( $I_D/I_G$ ) of characteristic bands D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) and G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) between graphitic inclusions and nanocomposites with 8 phr content. This confirms that preparation of composites did not create further defects in the graphitic structure of the graphitic inclusions.

Thermogravimetric Analysis (TGA) of composites was examined under inert nitrogen environment, at the temperature range of 30 to 800 °C. Thermal degradation of composites occurred to four distinct stages, the most important of which was the second stage (300-400 °C). Carbon nanotubes indicated the most significant improvement in thermal stability of epoxy composites, followed by nanocarbons, while graphene as reinforcement did not enhance significantly this property.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) has been used to study the thermal transitions of composites with content 8 phr. It was observed that the carbon nanotubes increase the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the epoxy matrix by limiting the mobility of polymer chains. This is a result of good filler dispersion and interaction between the epoxy and the MWCNTs. On the contrary, graphene composites show a reduced  $T_g$ , while the 4 phr MWCNTs – 4 phr GP hybrid composite note the largest increase in  $T_g$  (14%), due to the synergistic effect of graphene and carbon nanotubes on the polymer matrix.

The electrical properties of nanocomposites were studied by measuring their conductivity. The carbon nanotube composites showed higher conductivity than their graphene and nanocarbon counterparts.

Correspondingly, measurements of electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI-SE) revealed that the samples with concentrations of 5 and 8 phr MWCNTs obtained the highest EMI-SE of ~ 21 and 27 dB. For these composites, the main shielding mechanism, as deduced from the power factors, is reflection. Next, in shielding efficiency/effectiveness, are the hybrid composites of graphene and carbon nanotubes, while the worst behavior is presented by the composites of graphene and nanocarbons. In these composites, the contribution of the mechanisms of reflection and



absorption (R, A) is practically equivalent, but they show increased permeability, which leads to a relatively low shielding.

Based on the above, it can be concluded that composites containing MWCNTs have improved thermal stability, increased electrical conductivity and improved shielding efficiency when exposed to 8.2-12.4 GHz (X-band) EM radiation. Also, composites filled with nanocarbons by metallothermic method, have improved thermal stability but in electrical conductivity and EMI-SE they are lagging behind. Finally, the graphene composites did not show any appreciable improvement in the properties considered in this work.

### **Keywords**

Nanocomposites, epoxy resin, carbon nanotubes, graphene, nanocarbons of metallothermic method, electrical conductivity, electromagnetic shielding



## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	v
Abstract .....	viii
Περιεχόμενα .....	xi
Κατάλογος Σχημάτων .....	xiv
Κατάλογος Πινάκων.....	xviii
Κατάλογος Εικόνων .....	xix
Συνοτομογραφίες και Ακρωνύμια.....	xxiii
<b>1. Στοιχεία Θεωρίας.....</b>	<b>1</b>
1.1. Πολυμερή.....	1
1.2. Εποξειδικές ρητίνες .....	1
1.2.1. Ορισμός .....	1
1.2.2. Βασικά Χαρακτηριστικά.....	3
1.2.3. Σκλήρυνση .....	4
1.2.4. Εφαρμογές.....	6
1.3. Γραφίτικα εγκλείσματα για νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.....	7
1.3.1. Γραφένιο.....	8
1.3.2. Νανοσωλήνες άνθρακα .....	9
1.3.3. Νανοϊνες άνθρακα .....	11
1.4. Παραγωγή νανοανθράκων με τη μεταλλοθερμική μέθοδο.....	13
1.5. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.....	14
1.6. Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.....	15
1.7. Αποτελεσματικότητα Θωράκισης σε Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία.....	16
1.7.1. Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία (ΗΜΑ).....	16



1.7.2.	Αποτελεσματικότητα Θωράκισης (Shielding Effectiveness/ Efficiency).....	18
1.8.	Σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης με γραφίτικά νανοεγκλείσματα .....	23
1.8.1.	Βιβλιογραφική Επισκόπηση .....	23
1.8.2.	Εφαρμογές .....	25
<b>2.</b>	<b>Πειραματική Διαδικασία .....</b>	<b>29</b>
2.1.	Πρώτες Ύλες.....	29
2.2.	Παραγωγή νανοανθράκων με μεταλλοθερμική μέθοδο.....	30
2.3.	Παρασκευή Συνθέτων .....	32
2.4.	Εξοπλισμός και μέθοδοι χαρακτηρισμού .....	33
2.4.1.	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (TEM) .....	34
2.4.2.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	37
2.4.3.	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD).....	38
2.4.4.	Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT- IR) με τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR).....	41
2.4.5.	Φασματοσκοπία Raman .....	43
2.4.6.	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA) .....	45
2.4.7.	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	46
2.4.7.1.	Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας .....	48
2.4.8.	Ηλεκτρομαγνητική θωράκιση .....	50
<b>3.</b>	<b>Πειραματικά Αποτελέσματα .....</b>	<b>52</b>
3.1.	Παραγωγή νανοανθράκων με τη μεταλλοθερμική μέθοδο.....	52
3.2.	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (TEM).....	53
3.3.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	55
3.3.1.	Νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου .....	55



3.3.2.	Σύνθετα εποξειδικής ρητίνης με γραφίτικα νανοεγκλείσματα .....	59
3.4.	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD) .....	62
3.5.	Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) με τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) .....	65
3.6.	Φασματοσκοπία Raman .....	67
3.7.	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA).....	69
3.7.1.	Γραφίτικα νανοεγκλείσματα .....	69
3.7.2.	Σύνθετα εποξειδικής ρητίνης με γραφίτικα νανοεγκλείσματα .....	73
3.8.	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	82
3.9.	Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....	84
3.10.	Ηλεκτρομαγνητική θωράκιση.....	87
<b>4.</b>	<b>Συμπεράσματα.....</b>	<b>94</b>
<b>5.</b>	<b>Προτάσεις για μελλοντική εργασία .....</b>	<b>99</b>
<b>6.</b>	<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>100</b>



## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 3.1. Φάσματα XRD για νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου (Δείγμα F01) (A) και γραφένιο (B). .....	63
Σχήμα 3.2. Φάσμα XRD για εποξειδική ρητίνη, νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με συγκέντρωση 8 phr σε MT/GP/MWCNTs και υβριδικό νανοσύνθετο 4 phr GP-4 phr MWCNTs.....	64
Σχήμα 3.3. Φάσμα FTIR-ATR για εποξειδική ρητίνη, νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με συγκέντρωση 1, 5 και 8phr σε MWCNTs και υβριδικό νανοσύνθετο 4 phr GP-4 phr MWCNTs.....	65
Σχήμα 3.4. Φάσμα FTIR-ATR για εποξειδική ρητίνη, νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με συγκέντρωση 1, 5 και 8phr σε GP και υβριδικό νανοσύνθετο 4 phr GP-4 phr MWCNTs.....	66
Σχήμα 3.5. Φάσμα FTIR-ATR για εποξειδική ρητίνη, νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με συγκέντρωση 5 και 8 phr σε MTH.....	67
Σχήμα 3.6. Φάσμα Raman φυλλιδίων γραφενίου GP500, πολυφλοϊϊκών νανοσωλήνων MWCNTs και νανοανθράκων μεταλλοθερμικής μεθόδου MTH.....	68
Σχήμα 3.7.Φάσμα Raman εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων με συγκέντρωση 8 phr σε φυλλίδια γραφενίου GP500, πολυφλοϊϊκούς νανοσωλήνων MWCNTs και νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου MTH.....	69
Σχήμα 3.8. Μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε πολυφλοϊϊκούς νανοσωλήνες MWCNTs. ....	70
Σχήμα 3.9 Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για πολυφλοϊϊκούς νανοσωλήνες MWCNTs. ....	70
Σχήμα 3.10. Μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε φυλλίδια γραφενίου GP.....	71
Σχήμα 3.11. Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για φυλλίδια γραφενίου GP.....	71
Σχήμα 3.12. Μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε νανοάνθρακες MTH.....	72



Σχήμα 3.13. Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για νανοάνθρακες MTH. ....	72
Σχήμα 3.14. Μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε δοκίμια εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα πολυφλοϊϊκούς νανοσωλήνες. MWCNTs συγκέντρωσης 1, 5 και 8 phr. ....	73
Σχήμα 3.15. Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για τα δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα MWCNTs συγκέντρωσης 1, 5 και 8 phr. ....	74
Σχήμα 3.16. Μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε δοκίμια εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα φυλλίδια γραφενίου GP συγκέντρωσης 1, 5 και 8 phr. ....	74
Σχήμα 3.17. Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για τα δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα GP συγκέντρωσης 1, 5 και 8 phr. ....	75
Σχήμα 3.18. Μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε δοκίμια εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα νανοανθράκων MTH συγκέντρωσης 5 και 8 phr. ....	75
Σχήμα 3.19. Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για τα δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα MTH συγκέντρωσης 5 και 8 phr. ....	76
Σχήμα 3.20. Μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH συγκέντρωσης 8 phr και σε υβριδικό δείγμα 4 phr MWCNTs- 4 phr GP. ....	76
Σχήμα 3.21. Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για τα δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH σε συγκέντρωση 8 phr και υβριδικό νανοσύνθετο 4 phr GP-4 phr MWCNTs. ....	77
Σχήμα 3.22. Συγκριτικό ιστόγραμμα της $Td_1$ (°C), για διαφορετικές συγκεντρώσεις και	78
Σχήμα 3.23. Συγκριτικό ιστόγραμμα της $Td_2$ (°C), για διαφορετικές συγκεντρώσεις και	79
Σχήμα 3.24. Συγκριτικό ιστόγραμμα της $Td_3$ (°C), για διαφορετικές συγκεντρώσεις και	80



Σχήμα 3.25. Συγκριτικό ιστόγραμμα της $Td_{5\%}(^{\circ}C)$ , για διαφορετικές συγκεντρώσεις και .....	81
Σχήμα 3.26. Καμπύλες DSC ροής θερμότητας (W/g) ως προς τη θερμοκρασία ( $^{\circ}C$ ) για δείγματα εποξειδικής ρητίνης, νανοσυνθέτων εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH συγκέντρωσης 8 phr και υβριδικού συνθέτου 4 phr MWCNTs- 4 phr GP.....	82
Σχήμα 3.27. Γραφική παράσταση ηλεκτρικής αγωγιμότητας $\sigma$ (S/cm) συναρτήσει της συγκέντρωσης νανοσωλήνων (phr) σε νανοσύνθετο εποξειδικής ρητίνης .....	86
Σχήμα 3.28. Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες MWCNTs συγκέντρωσης 1, 5 και 8 phr.....	87
Σχήμα 3.29. Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz (dB) και αντίσταση όγκου ( $R_v$ , $\Omega$ -cm) συναρτήση της συγκέντρωσης MWCNTs (phr) για δείγματα νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες.....	88
Σχήμα 3.30. Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα φυλλίδια γραφενίου GP συγκέντρωσης 1, 5 και 8 phr.....	88
Σχήμα 3.31. Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα νανοάνθρακες MTH συγκέντρωσης 5 και 8 phr. ....	89
Σχήμα 3.32. Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH συγκέντρωσης 5 phr.....	90
Σχήμα 3.33. Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH συγκέντρωσης 8phr και υβριδικού νανοσυνθέτου 8 phr MWCNTs:GP.....	91
Σχήμα 3.34. Συντελεστές ισχύος R, T και A στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα συγκέντρωσης 5phr νανοσυνθέτου εποξειδικής με εγκλείσματα (A) MWCNTs (B) GP και (Γ) MTH.....	92





Σχήμα 3.35. Συντελεστές ισχύος R, T και A στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα συγκέντρωσης 8 phr νανοσυνθέτου εποξειδικής με εγκλείσματα (A) MWCNTs (B) GP (Γ) MTH και..... 93



## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1. Τεχνικές Προδιαγραφές του GP500 της GrapheneTech [38].....	29
Πίνακας 2.2. Συνθήκες παραγωγής νανοανθράκων με τη μεταλλοθερμική μέθοδο. ....	31
Πίνακας 3.1. Ποσότητες νανοανθράκων που προέκυψαν μετά την επεξεργασία προϊόντος μεταλλοθερμικής μεθόδου .....	52
Πίνακας 3.2. Ανάλυση φασμάτων Raman ως προς το λόγο $I_D/I_G$ για φυλλίδια γραφενίου GP500, πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες MWCNTs και νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής MTH.....	68
Πίνακας 3.3. Ανάλυση φασμάτων Raman ως προς το λόγο $I_D/I_G$ για τα νανοσύνθετα με συγέντρωση 8 phr σε φυλλίδια γραφενίου GP500, πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες MWCNTs και νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου (MTH).....	69
Πίνακας 3.4. Αποτελέσματα TGA για δείγματα MWCNTs/GP/MTH.....	73
Πίνακας 3.5. Αποτελέσματα TGA για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH συγκεντρώσεων 1, 5, 8 phr και υβριδικά σύνθετα 4 phr GP-4 phr MWCNTs.....	78
Πίνακας 3.6. Αποτελέσματα DSC για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH συγκεντρώσεων 8 phr και υβριδικά σύνθετα 4 phr GP-4 phr MWCNTs.....	83
Πίνακας 3.7. Αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας και αντίστασης για τους νανοάνθρακες MTH και τους νανοσωλήνες άνθρακα MWCNTs (Loresta GP MCP-T610). .....	84
Πίνακας 3.8. Αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας και αντίστασης για τα νανοσύνθετα των νανοσωλήνων άνθρακα (Loresta GP MCP-T610) .....	85
Πίνακας 3.9. Αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας και αντίστασης για τα νανοσύνθετα γραφενίου και νανοανθράκων MTH (Hiresta UP MCP-HT800).....	86

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1. Δομή οξιρανίου ή εποξειδικού δακτυλίου [3].	1
Εικόνα 1.2. Χημική αντίδραση διφαινόλης-A και επιχλωριδίνης [4].	2
Εικόνα 1.3. Τυπικές ιδιότητες εμπορικών εποξειδικών ρητινών.	3
Εικόνα 1.4. Αντίδραση σκλήρυνσης εποξειδικής ρητίνης με χρήση πρωτοταγούς αμίνης [5].	5
Εικόνα 1.5. Νανοκέρατα (αριστερά) και νανοεμβολιασμένο φουλλερένιο σε νανοσωλήνα άνθρακα (δεξιά).	7
Εικόνα 1.6. Δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα στο γραφένιο [8].	8
Εικόνα 1.7. Σχηματική απεικόνιση μονοστρωματικού (monolayer), ολιγοστρωματικού (few layer), πολυστρωματικού (multilayer) γραφενίου και γραφίτη [10].	9
Εικόνα 1.8. Γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα ως Α) μονοφλοιϊκοί και Β) πολυφλοιϊκοί [13].	10
Εικόνα 1.9. Οι τρεις μορφολογίες των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος α) ανακλίντρου (armchair), b) zig-zag, c) χειρόμορφη (chiral) [7].	10
Εικόνα 1.10. Διάγραμμα διαφόρων δομών νανοϊνών άνθρακα [14].	12
Εικόνα 1.11. Διάγραμμα διαφόρων δομών νανοϊνών άνθρακα [15].	12
Εικόνα 1.12. Υπολογισμένη ελεύθερη ενέργεια Gibbs για την αναγωγή 1 mol	13
Εικόνα 1.13. Σχηματικό διάγραμμα που απεικονίζει την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια της τετηγμένης σταγόνας Mg, εις βάρος της φάσης Mg, με την πορεία της αντίδρασης [19].	14
Εικόνα 1.14. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα (Electromagnetic Spectrum).	17
Εικόνα 1.15. Συσκευές επικοινωνίας και σχετικό εύρος συχνοτήτων [26].	18
Εικόνα 1.16. Τρόποι θωράκισης από εσωτερικές και εξωτερικές ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές.	19
Εικόνα 1.17. Γραφική αναπαράσταση διαδικασίας θωράκισης μέσω ηλεκτρομαγνητικής παρεμβολής [28].	21
Εικόνα 1.18. Αποτελεσματικότητα θωράκισης για υλικά επαγγελματικής χρήσης [26].	26

Εικόνα 1.19. Αποτελεσματικότητα θωράκισης για υλικά καθημερινής χρήσης [26].....	26
Εικόνα 2.1. Δομικός τύπος (3-αμινοπροπυλ)τριαιθοξυσιλανίου (AMEO) .....	29
Εικόνα 2.2. Οριζόντιος φούρνος RCT-AM2H-T-D6L20-1700/1800 (Thermansys). .....	30
Εικόνα 2.3. Κεραμικό σκαφίδιο με σκόνη μαγνησίου (A), και με παραγόμενο προϊόν αντίδρασης (B) .....	30
Εικόνα 2.4. Προϊόν μεταλλοθερμικής μετατροπής μετά την επεξεργασία και ξήρανση σε φούρνο.....	32
Εικόνα 2.5. Μίγμα ρητίνης/διαλύτη/νανοεγκλεισμάτων/σκληρυντή σε καλούπια Teflon και σε σκεύος αλουμινίου πριν την τοποθέτησή τους σε φούρνο στους 60 °C.....	33
Εικόνα 2.6. Γραφική απεικόνιση των κυριότερων φαινομένων και σημάτων που παράγοντα κατά την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με κρυσταλλικό υλικό μικρού πάχους [12].....	35
Εικόνα 2.7. Βασικά στοιχεία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης [12].....	36
Εικόνα 2.8. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TEM Talos F200i Thermo Scientific™ .....	36
Εικόνα 2.9. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο FEI Inspect.....	38
Εικόνα 2.10. Ανάκλαση ακτινών Χ. ....	39
Εικόνα 2.11. Περιθλασίμετρο Siemens D500.....	40
Εικόνα 2.12. Φασματόμετρο FT-IR Nicolet™ iS50 της ThermoFisher Scientific. ....	42
Εικόνα 2.13. Αρχή της μεθόδου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR).....	42
Εικόνα 2.14. Μοριακές δονήσεις και σκέδαση Raman [41]. ....	44
Εικόνα 2.15. Φασματόμετρο Raman τύπου inVia Renishaw Raman microscope. ....	45
Εικόνα 2.16. Θερμοζυγός TGA/DTA της εταιρείας Mettler-Toledo. ....	46
Εικόνα 2.17. Θέρμανση δείγματος αναφοράς και υπό εξέταση δοκιμίου σε διαφορετικά θερμομαντικά στοιχεία.....	47
Εικόνα 2.18. Πειραματική διάταξη DSC της εταιρείας Mettler-Toledo. ....	48
Εικόνα 2.19. Συσκευές Loresta GP MCP-T1610 (αριστερά) και Hiresta UP MCP-HT450 (δεξιά). ....	49
Εικόνα 2.20. Ανιχνευτής ESP RMH114 (αριστερά) και ανιχνευτής δακτυλίου URS RMH214 (δεξιά).....	49

Εικόνα 2.21. Συσκευή ANRITSU MS46122B Compact Shockline VNA. ....	51
Εικόνα 3.1. Μικρογραφίες TEM ναοανθράκων με διαφορετικές μορφολογίες που δημιουργήθηκαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο στους 675 °C με (Α) μεγέθυνση 2050x και κλίμακα 5 μm (Β) μεγέθυνση 3300x και κλίμακα 5 μm (Γ) μεγέθυνση 17500x και κλίμακα 500nm και (Δ) μεγέθυνση 28500x και κλίμακα 500 nm. ....	54
Εικόνα 3.2. Μικρογραφίες TEM ναοανθράκων με διαφορετικές μορφολογίες που δημιουργήθηκαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο στους 675 °C με (Α) μεγέθυνση 14000x και κλίμακα 1 μm (Β) μεγέθυνση 1100x και κλίμακα 1 μm.....	55
Εικόνα 3.3. Μικρογραφίες SEM μαγνησίου με (Α) μεγέθυνση 1000x και κλίμακα 100 μm (Β) μεγέθυνση 5000x και κλίμακα 20 μm.....	56
Εικόνα 3.4. Μικρογραφίες SEM ναοανθράκων δείγματος F05 που δημιουργήθηκαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο στους 675 °C με (Α) μεγέθυνση 2000x και κλίμακα 50 μm (Β) μεγέθυνση 10000x και κλίμακα 20 μm (Γ) μεγέθυνση 20000x και κλίμακα 5 μm (Δ) μεγέθυνση 40000x και κλίμακα 3 μm.....	57
Εικόνα 3.5. Μικρογραφίες SEM ναοανθράκων δείγματος F01 που δημιουργήθηκαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο στους 675 °C με (Α) μεγέθυνση 10000x και κλίμακα 10 μm (Β) μεγέθυνση 20000x και κλίμακα 5 μm.....	58
Εικόνα 3.6. Μικρογραφίες SEM ναοανθράκων δείγματος F05 που δημιουργήθηκαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο στους 675 °C με (Α) μεγέθυνση 1000x και κλίμακα 100 μm (Β) μεγέθυνση 5000x και κλίμακα 20 μm.....	58
Εικόνα 3.7. Μικρογραφίες SEM των εγκάρσιων διατομών των παρασκευασμένων δειγμάτων σε μορφή πλακιδίων: δείγμα Epoxy-MWCNTs 8 phr (μεγέθυνση 500 x, scale bar 200 μm) (Α), δείγμα epoxy-GP 8 phr (μεγέθυνση 250 x, scale bar 500 μm) (Β) και δείγμα epoxy-MTH 8 phr (μεγέθυνση 250 x, scale bar 500 μm) (Γ).....	59
Εικόνα 3.8. Μικρογραφίες SEM της εγκάρσιας διατομής του πλακιδίου Epoxy-8 phr MWCNTs με μεγεθύνσεις 5000x (Α), 20000x (Β) και 40000x (Γ) (scale bar 20 μm, 5 μm και 2 μm, αντίστοιχα). ....	60
Εικόνα 3.9. Μικρογραφίες SEM της εγκάρσιας διατομής του πλακιδίου Epoxy-8 phr GP με μεγεθύνσεις 5000x (Α), 20000x (Β) και 40000x (Γ) (scale bar 20 μm, 5 μm και 2 μm, αντίστοιχα).....	61



Εικόνα 3.10. Μικρογραφίες SEM της εγκάρσιας διατομής του πλακιδίου Eroxy-8 ρΗr ΜΤΗ με μεγεθύνσεις 5000x (Α), 10000x (Β) και 20000x (Γ) (scale bar 20 μm, 10 μm και 5 μm, αντίστοιχα)..... 62



## Συνομογραφίες και Ακρωνύμια

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
GP	Graphene
GNPs	Graphene nanoplatelets
CNTs	Carbon Nanotubes
SWNTs	Single-Wall Nanotubes
MWNTs	Multi-Wall Nanotubes
CNFs	Carbon Nanofibers
EMI	Electromagnetic Interference
SE	Shielding Effectiveness/Efficiency
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
XRD	X-ray Diffraction
TGA	Thermogravimetric Analysis
FT-IR	Fourier Transform- Infrared Spectrometers
ATR	Attenuated Total Reflection

## 1. Στοιχεία Θεωρίας

### 1.1. Πολυμερή

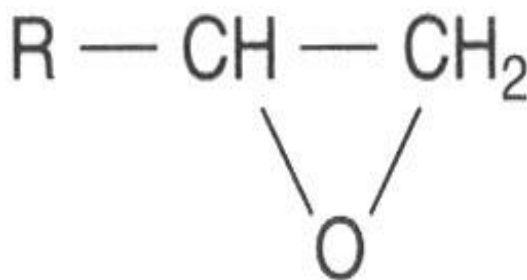
Σήμερα ο όρος πολυμερές, κατά τον ορισμό της IUPAC, αναφέρεται σε κάθε ουσία, που τα μόριά της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσοτέρων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων που αποκαλούνται δομικές μονάδες. Οι μονάδες αυτές είναι ενωμένες με ομοιοπολικό δεσμό, σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή περισσότερων τέτοιων δομικών μονάδων [1].

Τα πλαστικά είναι ουσιαστικά τα προϊόντα τροποποίησης και μορφοποίησης των πολυμερών και αποτελούν απαραίτητα υλικά του σύγχρονου πολιτισμού με εφαρμογές σχεδόν σε κάθε πτυχή της καθημερινότητάς μας. Κάποιες από τις ιδιότητες των πολυμερικών/πλαστικών υλικών, όπως η χαμηλή πυκνότητα, η δυνατότητα μορφοποίησής τους, η αντοχή στη διάβρωση, και το χαμηλό κόστος τα καθιστούν ιδανικά για εφαρμογές στον κατασκευαστικό τομέα, στον ηλεκτρολογικό εξοπλισμό και στην αεροδιαστημική.

### 1.2. Εποξειδικές ρητίνες

#### 1.2.1. Ορισμός

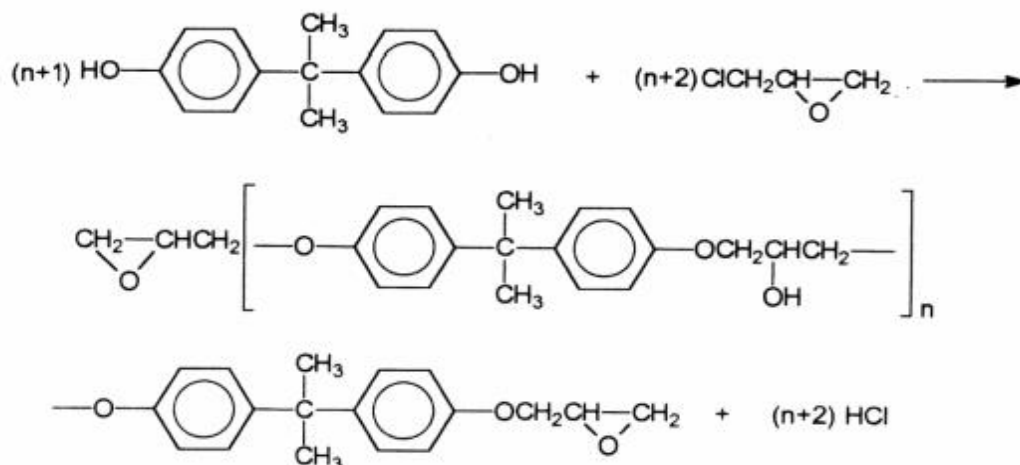
Ως ρητίνη (resin), χαρακτηρίζεται μια μαλακή στερεή ή αρκετά παχύρρευστη ουσία, η οποία περιέχει συνήθως προπολυμερή με δραστικές ομάδες [2]. Οι εποξειδικές ρητίνες (epoxy resins) αποτελούν μια οικογένεια συνθετικών ρητινών. Χαρακτηριστικό στοιχείο του μορίου τους είναι η ύπαρξη δύο ή περισσότερων δραστικών ομάδων 1,2-οξιρανίου (εποξειδικών ομάδων), η δομή των οποίων φαίνεται στην Εικόνα 1.1.



**Εικόνα 1.1.** Δομή οξιρανίου ή εποξειδικού δακτυλίου [3].



Οι πρώτες εμπορικές εποξειδικές ρητίνες ήταν προϊόν συμπύκνωσης της επιχλωρυδίνης (ECH) και της διφαινόλης-A (DPP) σε μοριακή αναλογία 10:1. Η αντίδραση αποτελείται από δύο στάδια όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2.



**Εικόνα 1.2.** Χημική αντίδραση διφαινόλης-A και επιχλωριδίνης [4].

Αρχικά, σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο προϊόν και στη συνέχεια με αφυδραλογόνωση του παράγεται ο διγλυκιδυλικός αιθέρας της διφαινόλης A (DGEBA). Οι ρητίνες του διγλυκιδικού αιθέρα ποικίλουν σε φυσική κατάσταση από υγρά χαμηλού ιξώδους (50 poises) έως στερεά χαμηλού σημείου τήξης (70 °C) [4].

Η αντίδραση παρασκευής τους πραγματοποιείται παρουσία υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου και με περίσσεια επιχλωρυδίνης, ώστε η παραγόμενη ρητίνη να έχει εποξειδικές ομάδες και στα δυο άκρα της. Κατά συνέπεια, μεταβάλλοντας τις συνθήκες παρασκευής και την ποσότητα επιχλωρυδίνης, μπορούν να παραχθούν ρητίνες χαμηλού, μέσου και υψηλού μοριακού βάρους. Αν για παράδειγμα χρησιμοποιηθεί μεγάλη περίσσεια επιχλωρυδίνης (10-20 moles/mole διφαινόλης A), η πιθανότητα παραγωγής μιας ρητίνης χαμηλού μοριακού βάρους αυξάνεται σημαντικά. Αξίζει να σημειωθεί ότι με την αύξηση του μοριακού βάρους μειώνεται το περιεχόμενο σε εποξειδικές ομάδες και αυξάνεται το περιεχόμενο σε δευτεροταγείς υδροξυλικές ομάδες κατά μήκος της αλυσίδας.

Εκτός από τις παραπάνω ρητίνες υπάρχουν και άλλες εποξειδικές ρητίνες που βασίζονται σε πρώτη ύλη διαφορετική από τη διφαινόλη A, δηλαδή σε διφαινυλομεθάνιο (DPM), φαινολικές νεολάκες, διαμίνες, διοξέα και πολυόλες όπως η προπυλενογλυκόλη. Οι εποξειδικές αυτές ρητίνες χρησιμοποιούνται σε διαφορετικές



εφαρμογές, ανάλογα με τη χημική σύσταση που τους προσδίδει και διαφορετικές τελικές ιδιότητες. Τυπικές ιδιότητες εμπορικών εποξειδικών ρητινών φαίνονται στην Εικόνα 1.3.

Ειδικό βάρος ( $\text{gr/cm}^3$ )	1.11-1.40
Αντοχή σε εφελκυσμό (psi)	4000-13000
Μέτρο ελαστικότητας ( $10^5$ psi)	3.5
Επιμήκυνση (%)	3.0-6.0
Διηλεκτρική σταθερά (1000 κύκλοι)	3.5-4.5
Διηλεκτρική απώλεια (1000 κύκλοι)	0.002-0.02
Ρυθμός καύσης	Αργός
Επίδραση ηλιακού φωτός	Καμία
Επίδραση ισχυρών οξέων ή βάσεων	Προσβάλλονται
Επίδραση οργανικών διαλυτών	Ανθεκτικές
Διαύγεια	Διαφανείς

**Εικόνα 1.3.** Τυπικές ιδιότητες εμπορικών εποξειδικών ρητινών.

### 1.2.2. Βασικά Χαρακτηριστικά

Η ανάπτυξη των εποξειδικών ρητινών και η χρησιμοποίησή τους σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών οφείλεται σε μια σειρά ιδιοτήτων που τις χαρακτηρίζουν, όπως:

- Χαμηλό ιξώδες: οι υγρές ρητίνες και οι σκληρυντές τους σχηματίζουν συστήματα χαμηλού ιξώδους, εύκολα στην επεξεργασία και την τροποποίηση.
- Καλή χημική αντοχή: η χημική αντοχή της σκληρυμένης εποξειδικής ρητίνης εξαρτάται σημαντικά από το μέσο σκλήρυνσης που χρησιμοποιήθηκε. Γενικότερα, οι περισσότερες εποξειδικές ρητίνες διαθέτουν υπερβολικά υψηλή αντοχή στα αλκάλια και καλή έως άριστη αντοχή στα οξέα.
- Υψηλή διεπιφανειακή συνάφεια, λόγω της χημικής δομής και κυρίως λόγω της παρουσίας των πολικών ομάδων υδροξυλίου και αιθέρα, οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούν εξαιρετικά συγκολλητικά.
- Χαμηλή συρρίκνωση: μια από τις πλεονεκτικότερες ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών είναι η χαμηλή συρρίκνωσή τους κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης. Οι φαινολικές ρητίνες που παράγουν νερό παρουσιάζουν υψηλή συρρίκνωση όπως



επίσης και οι ακρυλικές και πολυεστερικές ρητίνες οι οποίες επανατοποθετούνται σημαντικά στην υγρή και την ημιπηγματώδη φάση.

- Υψηλές μηχανικές αντοχές: η αντοχή των σωστά παρασκευασμένων ρητινών συνήθως υπερβαίνει αυτή των άλλων τύπων ρητινών. Αυτό πιθανά οφείλεται κατά ένα μέρος στη χαμηλή τους συρρίκνωση, η οποία εξασθενεί τις τάσεις που διαφορετικά θα εξασθενούσαν τη μηχανική δομή.
- Υψηλή ηλεκτρική μόνωση: η ηλεκτρική μόνωση αποδίδεται στη χαμηλή συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων.
- Ευχρηστότητα: οι εποξειδικές ρητίνες είναι πιθανά τα πιο εύχρηστα από τα σύγχρονα πλαστικά. Οι βασικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν με πολλούς τρόπους όπως με ανάμιξη διαφόρων τύπων ρητινών, με επιλογή διαφορετικού μέσου σκλήρυνσης, με χρήση πληρωτικών και διαλυτών [4].

Το παραπάνω φάσμα των ελκυστικών τους ιδιοτήτων διασφαλίζει τη χρήση τους πρακτικά σε κάθε βιομηχανία παρά το γεγονός ότι σε όρους κατανάλωσης σε τόνους αντιπροσωπεύουν μόνο ένα μικρό ποσοστό των πολυμερών που χρησιμοποιούνται σήμερα.

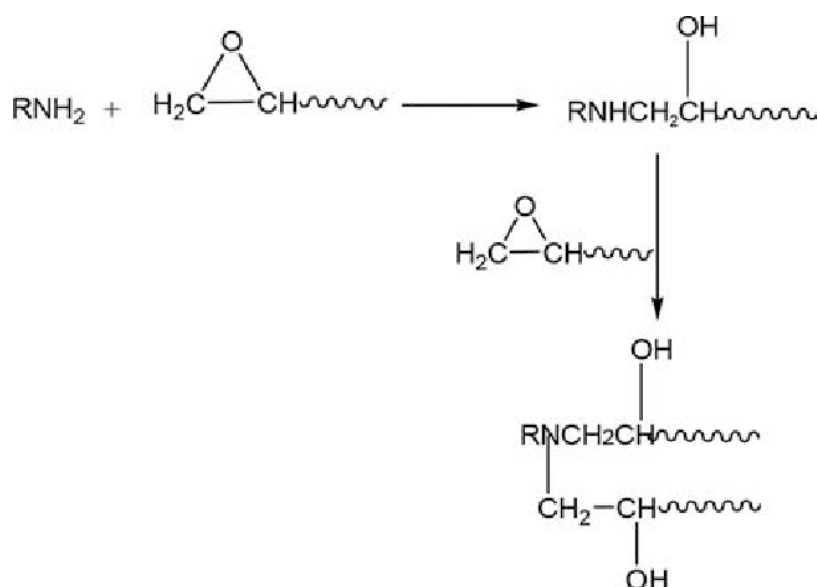
### 1.2.3. Σκλήρυνση

Οι ιδιότητες μιας εποξειδικής ρητίνης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το σύστημα σκλήρυνσης που χρησιμοποιείται για να τη μετατρέψει σε θερμοσκληρυνόμενο προϊόν. Η αντίδραση σκλήρυνσης (curing reaction) είναι μη-αντιστρεπτή καθώς κατά τη διαδικασία αυτή αναπτύσσονται δεσμοί ως προς τη δημιουργία τρισδιάστατου πλέγματος. Στην περίπτωση παραγωγής συνθέτου υλικού η αντίδραση σκλήρυνσης και η μορφοποίηση πραγματοποιούνται ταυτόχρονα.

Συνήθως η αντίδραση σκλήρυνσης γίνεται με την προσθήκη σκληρυντή (hardener), ο οποίος δρα απευθείας στον εποξειδικό δακτύλιο ανοίγοντάς τον και σχηματίζοντας χημικούς δεσμούς μέσα στις αλυσίδες της ρητίνης (αντίδραση σχηματισμού πλέγματος) με αντίδραση σκλήρυνσης σταδιακού πολυμερισμού. Υπάρχουν όμως ουσίες, οι καταλύτες, που προκαλούν αυτοπολυμερισμό της ρητίνης μέσω των εποξειδικών ομάδων, με αντίδραση αλυσωτού πολυμερισμού. Τα κυριότερα από τα μέσα σκλήρυνσης στην πρώτη περίπτωση μπορούν να διαχωριστούν σε πρωτοταγείς

και δευτεροταγείς αμίνες, πολυδραστικές φαινόλες, πολυδραστικά οξέα και ανυδρίτες πολυδραστικών οξέων.

Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρύτερα ως μέσα σκλήρυνσης των εποξειδικών ρητινών που προέρχονται από τη διφαινόλη-A, είναι οι αμίνες. Αυτές μπορεί να είναι τόσο αλειφατικές όσο και αρωματικές. Η φύση τους επηρεάζει τις συνθήκες σκλήρυνσης, όσο τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Έτσι, τα προϊόντα που λαμβάνονται από σκλήρυνση με αλειφατικές αμίνες παρουσιάζουν γενικά μικρότερη θερμική αντοχή, συγκρινόμενα με εκείνα που λαμβάνονται από σκλήρυνση με αρωματικές αμίνες.



**Εικόνα 1.4.** Αντίδραση σκλήρυνσης εποξειδικής ρητίνης με χρήση πρωτοταγούς αμίνης [5].

Στην παραπάνω Εικόνα παρατίθεται ενδεικτικά η αντίδραση σκλήρυνσης εποξειδικής ρητίνης με χρήση πρωτοταγούς αμίνης, ως σκληρυντή. Κατά τη διάνοιξη του εποξειδικού δακτυλίου απελευθερώνεται ενέργεια λόγω του εξώθερμου της αντίδρασης. Κάποια στιγμή το ιξώδες του συστήματος αυξάνει απότομα και το εξώθερμο γίνεται εντονότερο. Το σημείο αυτό, γνωστό και ως σημείο ζελαρίσματος (gel point), αντιστοιχεί στη δημιουργία του τρισδιάστατου μοριακού πλέγματος. Η ανάπτυξη του πλήρως πλεγματοποιημένου πολυμερούς εξελίσσεται από αυτό το σημείο και μετά.

Για να μεγιστοποιηθούν οι ιδιότητες της σκληρυμένης εποξειδικής ρητίνης δύναται να πραγματοποιηθεί η διαδικασία του δευτερεύοντος/συμπληρωματικού



πολυμερισμού (post curing). Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται συνήθως 12 ώρες μετά την αρχική σκλήρυνση και το υλικό εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα αναμενόμενα αποτελέσματα συνήθως είναι η αύξηση της αντοχής, της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ), η μειωμένη υπολειμματική τάση και η μείωση της εξόδου αερίων [6].

#### 1.2.4. Εφαρμογές

Εξαιτίας της ευχρηστότητας και της ευελιξίας τους, οι εποξειδικές ρητίνες, βρίσκουν πολλές χρήσεις από απλές οικιακές εφαρμογές μέχρι διαστημικές. Χρησιμοποιούνται σε κάθε βιομηχανία και είναι ίσως η μοναδική κατηγορία πολυμερών σε ότι αφορά την πολυπλοκότητα και την ποικιλία των τεχνολογιών στις οποίες εφαρμόζονται. Οι εφαρμογές τους μπορούν να χωριστούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες, επικαλυπτικά επιφανειών και μηχανολογικές χρήσεις.

Τα επικαλυπτικά επιφανειών μπορούν να διακριθούν σε δυο κατηγορίες. Η μια κατηγορία αφορά στα επικαλυπτικά που σκληραίνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρησιμοποιούνται σε αντικείμενα που δεν μπορεί να γίνει επιβολή θέρμανσης. Οι εποξειδικές αυτές επικαλύψεις χρησιμοποιούνται ευρέως, σαν πρώτη στρώση στρώματος κατά της διάβρωσης, για την προστασία χαλύβδινων ή τσιμεντένιων επιφανειών στα πλοία, σε δομικές κατασκευές, σε δεξαμενές ή σωληνώσεις που περιέχουν χημικά, σε εσωτερικές επενδύσεις συσκευασιών για μπύρες κτλ. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει επικαλύψεις που σκληραίνονται με επιβολή θέρμανσης και συνήθως παρέχουν εξαιρετικές ιδιότητες σε μορφή φιλμ. Χρησιμοποιούνται για την επένδυση περιεκτών αναψυκτικών και τροφίμων με στόχο τη διατήρηση της ποιότητας και της γεύσης του περιεχομένου αλλά και τη προστασία του μετάλλου από πιθανή διάβρωση του περιεχομένου. Λόγω της ιδιότητας να υπάρχουν υπό τη μορφή φιλμ, οι εποξειδικές επικαλύψεις χρησιμοποιούνται για την προστασία των σκελετών των αυτοκινήτων.

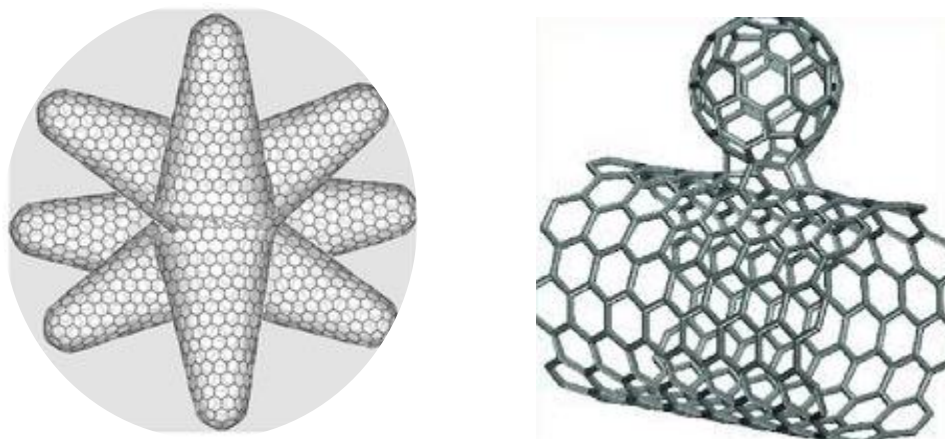
Οι μηχανολογικές χρήσεις των εποξειδικών ρητινών έχουν διάφορες εφαρμογές και στον τομέα της μηχανικής. Στην οικοδομική, οι κυριότερες χρήσεις είναι η κατασκευή δαπέδων, η κατασκευή, συντήρηση και διόρθωση δρόμων και γεφυρών. Στη βιομηχανία ηλεκτρικών ειδών, οι ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως ως δομικά υλικά ηλεκτρικής μόνωσης. Η βιομηχανία ηλεκτρικών, εξάλλου, είναι ένας από τους κυριότερους χρήστες των εποξειδικών ρητινών, ενώ η εφαρμογή τους στην κατασκευή τυπωμένων πινάκων συνδεσμολογίας (printing wiring boards) είναι η

ευρύτερη εφαρμογή μόνο για ρητίνες σε όλο τον κόσμο. Εκτεταμένη χρήση βρίσκουν, επίσης, στον εγκιβωτισμό ηλεκτρονικών συστημάτων. Στο πεδίο των δομικών κατασκευών, οι ρητίνες χρησιμοποιούνται ως κόλλες σε αεροπορικές, αεροδιαστημικές βιομηχανίες και βιομηχανίες αυτοκινήτων, τόσο για συγκόλληση μετάλλων όσο και στεγανοποίηση.

### 1.3. Γραφίτικά εγκλείσματα για νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

Ως πολλά υποσχόμενα πληρωτικά μέσα σε πολυμερικές μήτρες έχει βρεθεί ότι είναι τα υλικά με βάση τον άνθρακα (carbon based materials). Τα υλικά αυτά είναι ικανά να μεταφέρουν την εξαιρετική θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητά τους σε ένα πολυμερές, ενισχύουν ή διατηρούν τις μηχανικές του ιδιότητες και παράλληλα έχουν χαμηλό βάρος. Αιθάλη (carbon black), ανθρακονήματα (carbon fibers), νανοσωλήνες, γραφένιο, νανοφυλλίδια γραφενίου και οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide) είναι τα πιο γνωστά υλικά πλήρωσης με βάση τον άνθρακα.

Πρόσφατα έχουν ανακαλυφθεί τα νανοεμβολισμένα (nanobubs) υπερμόρια άνθρακα που χαρακτηρίζονται ως υβριδικά υλικά άνθρακα, καθώς αποτελούνται από ένα νανοσωλήνα άνθρακα και ένα φουλερένιο συνδεδεμένα με ομοιοπολικό δεσμό. Τα nanobubs άνθρακα εμφανίζουν ταυτόχρονα τις ιδιότητες νανοσωλήνων και φουλερενίων. Μια άλλη μορφολογία που επίσης ελκύει ερευνητικό ενδιαφέρον είναι τα νανοκέρατα (nanohorns) άνθρακα που επίσης παρατηρήθηκαν από τον Iijima το 1999 και παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.5 [7].



**Εικόνα 1.5.** Νανοκέρατα (αριστερά) και νανοεμβολιασμένο φουλερένιο σε νανοσωλήνα άνθρακα (δεξιά).



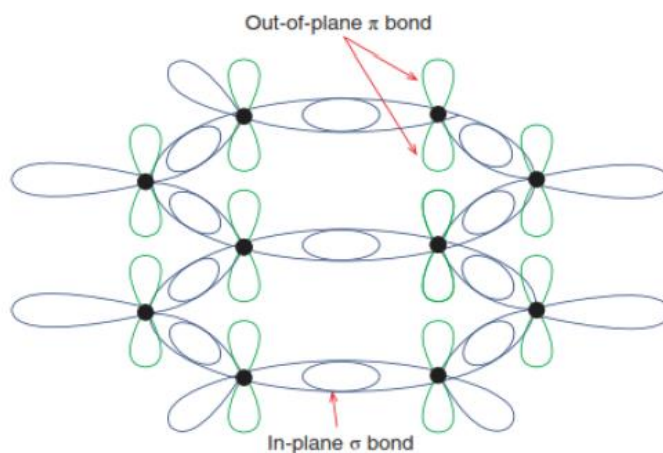
Κύριοι παράγοντες που αποτελούν πρόκληση εφαρμογής των γραφιτικών εγκλεισμάτων σε πολυμερική μήτρα είναι η διασπορά τους, που σχετίζεται τόσο με την τάση συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων όσο και με την έλλειψη συμβατότητας μεταξύ πολυμερούς και πληρωτικού, αλλά και το υψηλό κόστος τους.

Παρακάτω αναλύονται υλικά με βάση τον άνθρακα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικά μέσα στα νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης της παρούσας εργασίας.

### 1.3.1. Γραφένιο

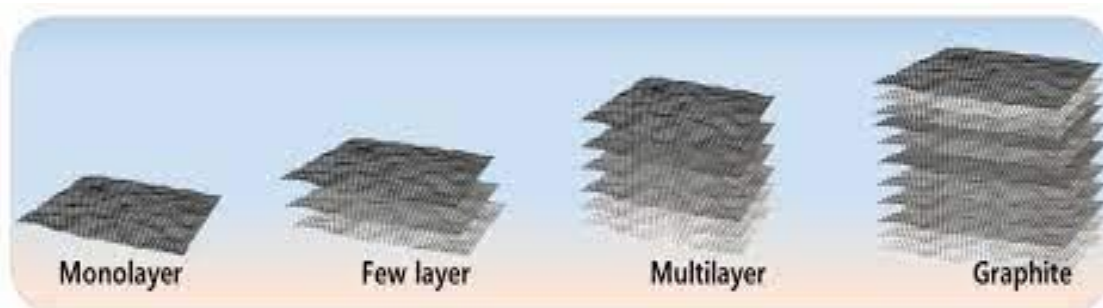
Το γραφένιο (Graphene, GP) αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ανακαλύψεις του 21<sup>ου</sup> αιώνα και είναι γνωστό για τις ηλεκτρικές, οπτικές και μηχανικές του ιδιότητες. Το γραφένιο μπορεί επίσης να θεωρηθεί βασική δομική μονάδα αλλότροπων μορφών άνθρακα όπως τα φουλερένια (0D), οι μονοφλοϊϊκοί νανοσωλήνες (1D) και ο γραφίτης (3D). Πρόκειται για δισδιάστατο κρυσταλλικό υλικό, το οποίο αποτελείται από ένα ατομικό στρώμα άνθρακα. Τα άτομα άνθρακα έχουν  $sp^2$  υβριδισμό και στοιβάζονται σε μια κρυσταλλική μήτρα τύπου κυψέλης (honeycomb-like), σχηματίζοντας εξάγωνα.

Κάθε άτομο άνθρακα έχει έξι ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα  $1s^2$ ,  $2s^2$ , και  $2p^2$  ατομικά τροχιακά. Στην κρυσταλλική φάση το τροχιακό  $2s$  και τα δυο τροχιακά  $2p$  σχηματίζουν τρία  $sp^2$  υβριδικά τροχιακά δημιουργώντας ένα επίπεδο τριγωνικό σχηματισμό με γωνία  $120^\circ$ . Τα τρία αυτά τροχιακά αλληλεπιδρούν με τα πλησιέστερα γειτονικά άτομα C σχηματίζοντας ισχυρούς  $\sigma$ -δεσμούς, όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 1.6. Το εναπομείναν  $2p_z$  τροχιακό σχηματίζει έναν  $\pi$ -δεσμό, ο οποίος είναι κάθετος στο ατομικό επίπεδο, είναι ασθενέστερος του  $\sigma$ -δεσμού και έχει σημαντικό ρόλο στις αλληλεπιδράσεις εκτός επιπέδου [8].



Εικόνα 1.6. Δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα στο γραφένιο [8].

Μια περαιτέρω κατηγοριοποίηση του γραφενίου εμφανίζεται στην Εικόνα 1.7 και είναι το γραφένιο λίγων στρωμάτων (FLG, Few Layer Graphene) με αριθμό 2 έως 5 στρώσεων και το πολυστρωματικό γραφένιο (MLG, Multilayer Graphene) με έως 10 στρώματα και πάχος 3nm. Η περαιτέρω αύξηση των στρωμάτων δημιουργεί τη τρισδιάστατη δομή του γραφίτη [9].



**Εικόνα 1.7.** Σχηματική απεικόνιση μονοστρωματικού (monolayer), ολιγοστρωματικού (few layer), πολυστρωματικού (multilayer) γραφενίου και γραφίτη [10].

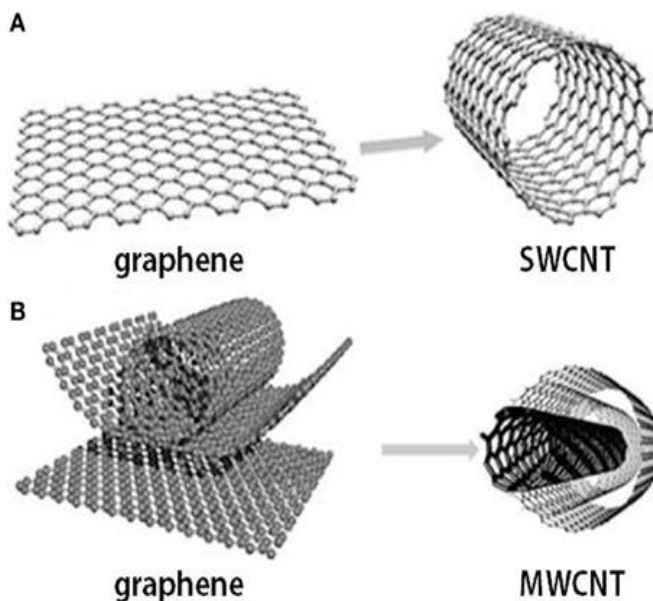
Ειδικότερα, τα νανοφυλλίδια γραφενίου (Graphene nanoplatelets, GNPs), που χρησιμοποιούνται και ως πληρωτικό υλικό των νανοσυνθέτων υλικών της παρούσας εργασίας, είναι γραφιτικές δομές σε σχήμα δίσκου που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα στρώματα επιπέδων γραφενίου και το πάχος κάθε φυλλιδίου κυμαίνεται από 0.34 έως 100 nm. Τα GNPs αποτελούν αγωγίμα πληρωτικά νανοκλίμακας, έχουν εξαιρετικά υψηλή αναλογία διαστάσεων, καλή αγωγιμότητα και συνδυάζουν τη δισδιάστατη δομή με τις ανώτερες θερμικές ιδιότητες των CNTs [11].

### 1.3.2. Νανოსωλήνες άνθρακα

Οι νανოსωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes ή CNTs) είναι ομόκεντροι κύλινδροι γραφίτη, κλειστοί σε κάθε άκρο με πενταμελείς δακτυλίους, οι οποίοι ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Sumio Iijima. Οι νανοςωλήνες μπορεί να είναι είτε μονοφλοιϊκοί (Single-Wall Nanotubes ή SWNTs) ή πολυφλοιϊκοί (Multi-Wall Nanotubes ή MWNTs). Ένας μονοφλοιϊκός νανοςωλήνας άνθρακα μπορεί να περιγραφεί ως ένα στρώμα γραφενίου το οποίο τυλίγεται σε έναν τέλειο κύλινδρο, πάχους ενός ατόμου, συνήθως με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα στην περιφέρεια του και με μεγάλο μήκος ως προς τον άξονά του. Οι πολυφλοιϊκοί νανοςωλήνες άνθρακα είναι ουσιαστικά μονοφλοιϊκοί νανοςωλήνες άνθρακα που βρίσκονται ο ένας μέσα στον άλλο, δηλαδή ο κεντρικός σωλήνας περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη. Η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων είναι περίπου 0.34 nm.

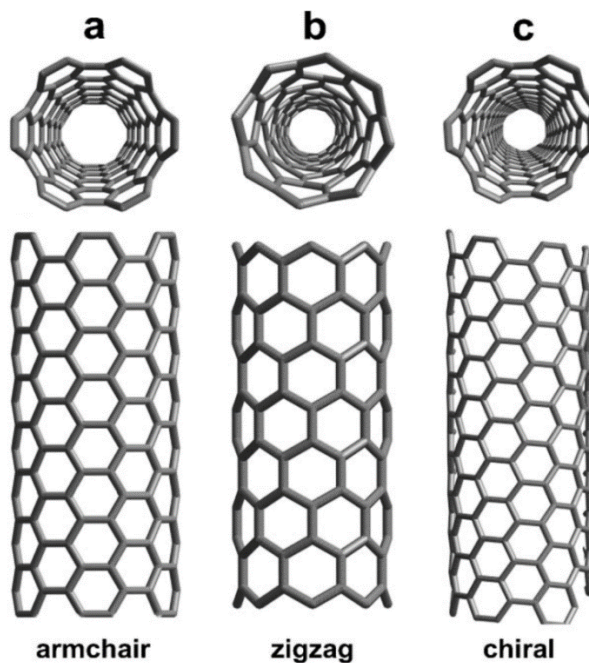


Όταν νανοσωλήνες ομαδοποιούνται, σχηματίζουν τις λεγόμενες συστοιχίες νανοσωλήνων (nanotubes bundles) [12].



**Εικόνα 1.8.** Γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα ως Α) μονοφλοιϊκοί και Β) πολυφλοιϊκοί [13].

Με προσεκτική παρατήρηση των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος διαπιστώθηκε ότι εμφανίζουν τρεις διακριτές μορφολογίες ανακλίντρου (arm-chair), zig-zag και χειρόμορφη (chiral), όπως στην Εικόνα 1.9.



**Εικόνα 1.9.** Οι τρεις μορφολογίες των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος a) ανακλίντρου (armchair), b) zig-zag, c) χειρόμορφη (chiral) [7].



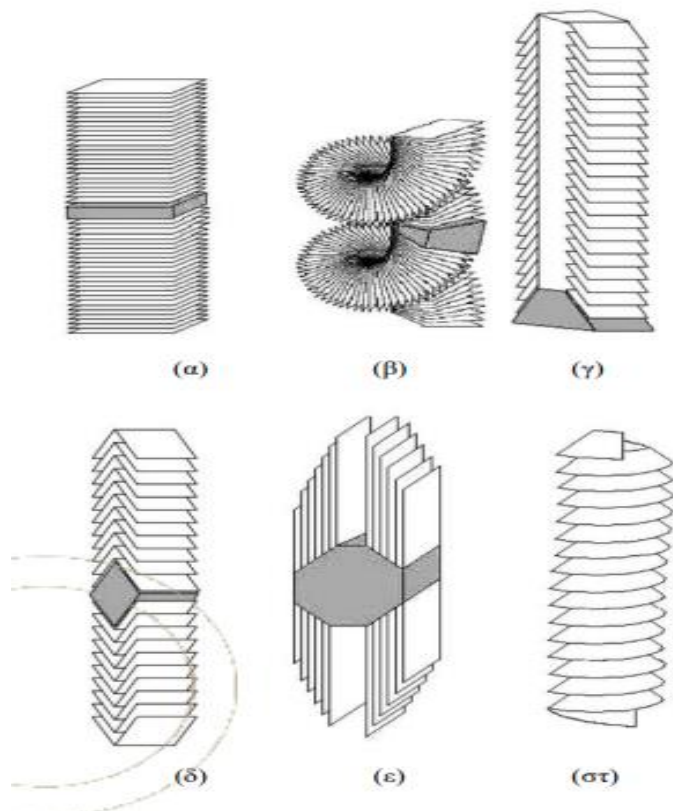
Ένας απλός τρόπος κατανόησης της προέλευσης των παραπάνω μορφολογιών είναι ο διαφορετικός τρόπος αναδίπλωσης του φύλλου γραφενίου. Από τον τρόπο αυτό σε συνδυασμό με τις τιμές των χειρόμορφων δεικτών οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να εμφανίζουν μεταλλικό ή ημιαγώγιμο χαρακτήρα.

Ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας κατά τη χρήση των νανοσωλήνων σε σύνθετα υλικά είναι οι επιφανειακές τους ιδιότητες. Οι νανοσωλήνες άνθρακα εκθέτουν στην επιφάνειά τους άπολα άτομα άνθρακα και αυτό τους προσδίδει χαρακτήρα υδρόφοβου υλικού. Επομένως, οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χημική συγγένεια και διαβρέχονται από άπολα μόρια όπως οι υδρογονάνθρακες, λίπη, έλαια και μεγάλο ποσοστό οργανικών διαλυτών. Ταυτόχρονα όμως ο υδροφοβικός τους χαρακτήρας αποτελεί ισχυρό εμπόδιο στη διασπορά και ενυδάτωσή τους με αποτέλεσμα σε υδατικά περιβάλλοντα να είναι σε μορφή πυκνά συντεταγμένων δεματίων ή δεσμίδων νανοσωλήνων. Για το λόγο αυτό, οι νανοσωλήνες υφίστανται συχνά χημική τροποποίηση στην επιφάνειά τους με την προσθήκη κατάλληλων ομάδων ποικιλής πολικότητας ώστε να αυξηθεί ο υδροφιλικός τους χαρακτήρας και η λειτουργικότητά τους [7].

### 1.3.3. Νανοϊνες άνθρακα

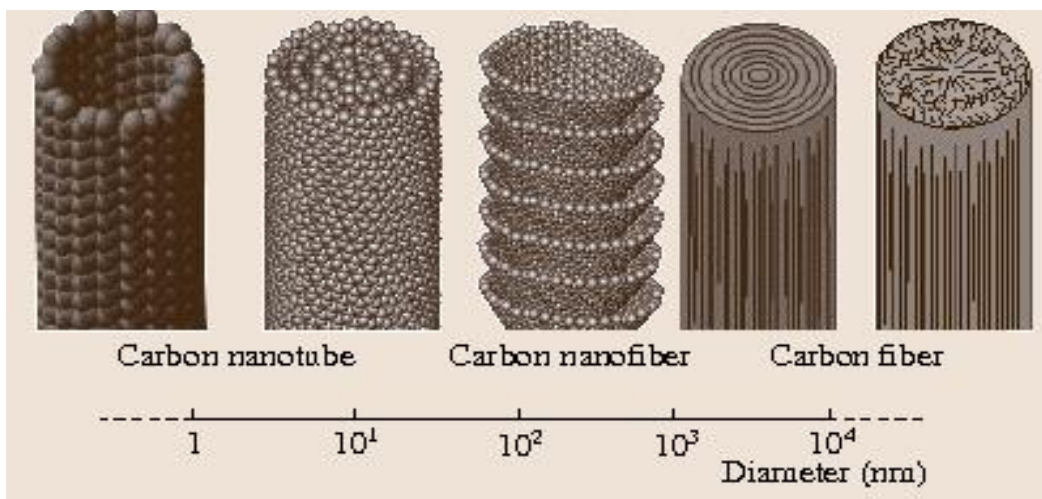
Οι νανοϊνες άνθρακα (Carbon Nanofibers, CNFs) αποτελούνται από στρώματα γραφίτη τοποθετημένα με συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς τον άξονα της ίνας και έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από 70 έως 500 nm, ανάλογα με τον τύπο και τον τρόπο σύνθεσής της. Υπάρχουν πολλές μορφές νανοϊνών άνθρακα όπως:

- Νανοϊνες άνθρακα τύπου «αιμοπετάλιο» (α,β)
- Νανοϊνες άνθρακα τύπου «ψαροκόκκαλο» (γ,δ)
- Νανοϊνες άνθρακα τύπου «κορδέλλα» (ε)
- Νανοϊνες άνθρακα τύπου «στοιβαγμένοι κώνοι» (στ)



**Εικόνα 1.10.** Διάγραμμα διαφόρων δομών νανοϊνών άνθρακα [14].

Οι CNFs διαφέρουν από τους νανοσωλήνες άνθρακα εκτός από τη δομή και στη διάμετρο, όπως παρατηρείται και στην παρακάτω Εικόνα.



**Εικόνα 1.11.** Διάγραμμα διαφόρων δομών νανοϊνών άνθρακα [15].

## 1.4. Παραγωγή νανοανθράκων με τη μεταλλοθερμική μέθοδο

Οι τεχνικές σύνθεσης νανοϋλικών άνθρακα διακρίνονται σε δυο γενικές κατηγορίες, τις «Top down» (Απαγωγικές μέθοδοι) και τις «Bottom up» (Επαγωγικές μέθοδοι), όπου ξεκινώντας από άτομα ή μόρια σχηματίζονται νανοδομές. Βασικό πλεονεκτήματα των «Bottom up» μεθόδων είναι το χαμηλότερο κόστος παραγωγής.

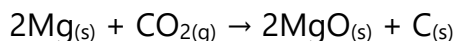
Στις επαγωγικές μεθόδους μπορούν να συμπεριληφθούν και οι αντιδράσεις μεταλλοθερμικής αναγωγής (Metallothermic Reduction Reactions, MRRs), οι οποίες συνήθως χρησιμοποιούνται για απόσπαση μετάλλων από τα οξείδια τους με πιο δραστικά μέταλλα. Τα τελευταία χρόνια προσελκύει μεγάλη προσοχή, η μεταλλοθερμική αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) σε νανοάνθρακες έχοντας ως δραστικό αναγωγικό το μαγνήσιο [16]. Το μαγνήσιο ενδείκνυται για την εφαρμογή αυτή καθώς, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.12, εμφανίζει πολύ χαμηλή ελεύθερη ενέργεια Gibbs τόσο με το  $\text{CO}_2$  όσο και με το  $\text{CO}$  [17].

metal	melting point (K)	free energy of reaction at 1300 K ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	
		with $\text{CO}_2$	with $\text{CO}$
Al	933	-445.29	-194.2
Fe	1811	+71.85	+64.67
B	2348	-239.99	-91.54
Si	1687	-282.45	-112.74
Sn	505	+85.22	+142.11
Zr	2127	-456.87	-199.99
Ti	1943	-314.36	-128.21
Ca	1115	-601.80	-272.28
Mg	923	-520.13	-231.62
Zn <sup>a</sup>	693	-35.21	+10.84
Li	454	-455.06	-199.08

<sup>a</sup>Data at 1100 K.

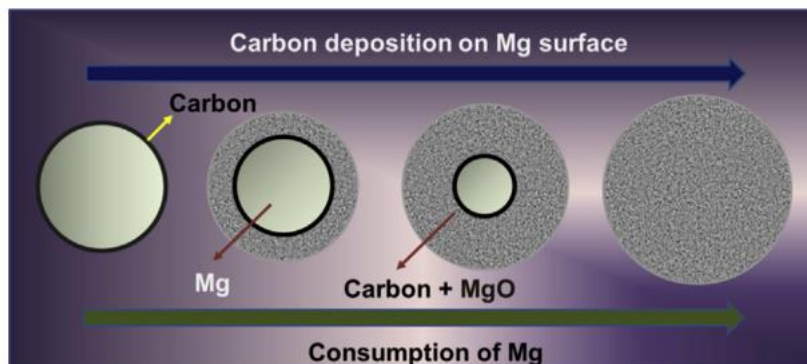
**Εικόνα 1.12.** Υπολογισμένη ελεύθερη ενέργεια Gibbs για την αναγωγή 1 mol οξειδίου του άνθρακα στους 1300 K [17].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η μαγνησιοθερμική αναγωγή δύναται να επιτευχθεί σε φούρνο υπό σταθερή, συνεχή παροχή αερίου  $\text{CO}_2$  [18]. Ανάλογα με τη θερμοκρασία της αντίδρασης προκύπτουν νανοάνθρακες με διαφορετικές μορφολογίες όπως το γραφένιο στους 600 °C, οι νανοσωλήνες άνθρακα στους 800 °C και οι νανοκύβοι άνθρακα στους 1000 °C. Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



Εξίσωση 1.1

Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης τα τηγμένα σταγονίδια Mg σταδιακά οξειδώνονται, μετατρέπονται σε MgO και παράγεται C (Εικόνα 1.13) [19].



**Εικόνα 1.13.** Σχηματικό διάγραμμα που απεικονίζει την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια της τετηγμένης σταγόνας Mg, εις βάρος της φάσης Mg, με την πορεία της αντίδρασης [19].

Στην παρούσα εργασία, οι μαγνησιοθερμικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασία 675 °C η οποία είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία τήξης ( $T_{\text{melting}}$ ) του μαγνησίου (650 °C). Η θερμοκρασία αυτή επιλέχθηκε καθώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχει παρατηρηθεί μείωση της ποσότητας των παραγομένων νανοανθράκων.

Αξίζει να αναφερθεί, ότι για να ληφθεί καθαρό προϊόν νανοανθράκων κατά το πέρας της αντίδρασης απαιτείται η περαιτέρω επεξεργασία του συλλεγμένου προϊόντος με διάλυμα HCl προκειμένου να απομακρυνθούν τα υπολείμματα από οξείδιο του μαγνησίου και το τυχόν μη αντιδρών μαγνήσιο [20].

## 1.5. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

Οι ανάγκες της σύγχρονης εποχής και τεχνολογίας, έχουν οδηγήσει στη συνεχή αναζήτηση για βελτιωμένη απόδοση των υλικών (πιο ελαφριά, πιο ανθεκτικά, χαμηλότερου κόστους κτλ.). Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, παράγονται, είτε παραδοσιακά υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες, είτε δημιουργούνται εντελώς νέα, όπως είναι τα σύνθετα υλικά (composites ή composite materials).

Ως σύνθετα υλικά, μπορούν να οριστούν τα υλικά που αποτελούνται από δύο, ή περισσότερες διακριτές φάσεις, φυσικά και/ή χημικά, κατάλληλα διατεταγμένες ή



κατανεμημένες φάσεις με μια διεπιφάνεια να τις διαχωρίζει. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να διαθέτει χαρακτηριστικά που δεν επιδεικνύει κανένα από τα συστατικά του όταν εξετάζεται μεμονωμένα.

Σε ένα σύνθετο υλικό υπάρχει μία συνεχής φάση που καλείται μήτρα (matrix) και συγκρατεί τα στοιχεία ενίσχυσης/εγκλείσματα (reinforcement). Ο κύριος ρόλος της μήτρας στα σύνθετα είναι να κατανέμει ομοιόμορφα τα εφαρμοζόμενα φορτία μεταξύ των στοιχείων ενίσχυσης, έτσι ώστε να υφίσταται ίδια παραμόρφωση σε όλα τα σημεία. Με βάση το είδος της μήτρας, τα σύνθετα υλικά διακρίνονται σε:

- Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (PMC)
- Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας (CMC)
- Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (MMC)

Το ενισχυτικό μέσο είναι η διεσπαρμένη φάση που ενσωματώνεται στη μήτρα προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες για το σύνθετο. Μια περαιτέρω διάκριση με βάση το είδος του πληρωτικού μέσου είναι η εξής:

- Ινώδη σύνθετα (fibrous composites), με ενίσχυση ινών.
- Στρωματικά σύνθετα (laminated composites), με επάλληλες στρώσεις.
- Κοκκώδη σύνθετα (particulate composites), με ενίσχυση σωματιδίων.

Τελευταία, η όλη έρευνα έχει στραφεί στη δημιουργία νέων σύνθετων πολυμερικών υλικών, των αποκαλούμενων νανοσύνθετων υλικών [21].

### **1.6. Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας**

Τα νανοσύνθετα (nanocomposites) είναι μία από τις κατηγορίες των συνθέτων υλικών. Στα υλικά αυτά το ενισχυτικό μέσο που διασπείρεται στην πολυμερική μήτρα έχει διαστάσεις 1-100 nm. Έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας, λόγω της σημαντικής βελτίωσης που μπορούν να επιφέρουν σε ποικίλες ιδιότητες συγκρινόμενα με το καθαρό πολυμερές, καθώς και σε σχέση με τα μακροσύνθετα υλικά παρόμοιας σύστασης [22].

Ορισμένες από τις πιο ελκυστικές ιδιότητες που αποκτώνται κατά τη δημιουργία ενός νανοσύνθετου υλικού είναι:

- Βελτιωμένες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.
- Βελτιωμένες ιδιότητες φραγής στα διάφορα αέρια, υδρατμούς κ.ά.



- Αυξημένη αντοχή στη θερμότητα, φλόγα, φθορά, θερμική παραμόρφωση κάτω από φορτίο.
- Αυξημένη διαφάνεια και ιοντική αγωγιμότητα [21].

Η ιδιαιτερότητά τους, έγκειται στο γεγονός ότι πλέον οι ιδιότητες του τελικού, νανοσύνθετου υλικού προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μήτρας-εγκλείσματος, κάτι που τροποποιεί τη συμπεριφορά και των δύο. Η αλληλεπίδραση αυτή ευνοείται ιδιαίτερα από τον μεγάλο λόγο επιφάνειας  $A$  προς όγκο  $V$  που καταλαμβάνουν τα εγκλείσματα. Ο λόγος  $A/V$  αποτελεί το μέτρο της διεπιφάνειας, δηλαδή της κοινής επιφάνειας μήτρας-εγκλείσματος [23].

Εντούτοις, στα πολυμερικά νανোসυνθέτα, αξίζει να αναφερθεί ότι όσο οι διαστάσεις των ανόργανων σωματιδίων προσεγγίζουν τη νανοκλίμακα, η προσπάθεια για ομοιογενή διασπορά τους στη μήτρα δυσκολεύεται σημαντικά λόγω της έλλειψης χημικής συγγένειας μεταξύ της ανόργανης φάσης και της οργανικής πολυμερικής μήτρας [24].

## **1.7. Αποτελεσματικότητα Θωράκισης σε Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία**

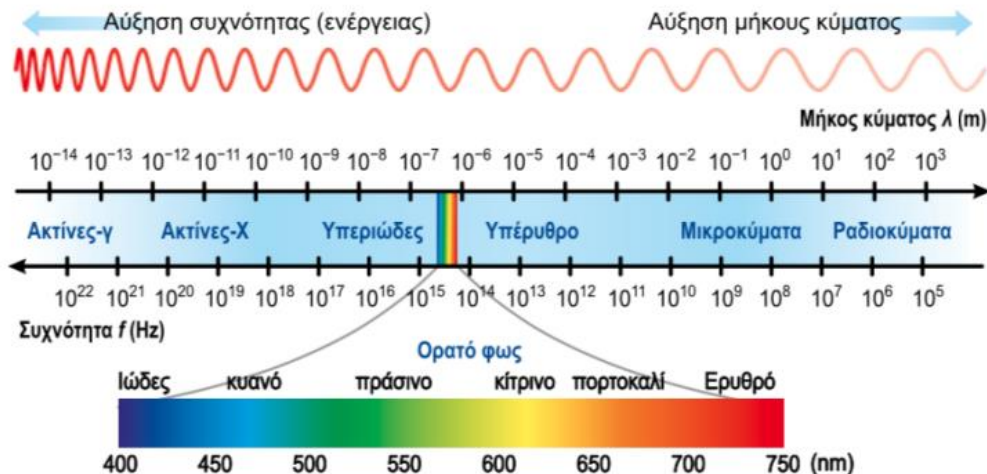
### **1.7.1. Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία (ΗΜΑ)**

Η ενέργεια που μεταδίδεται με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, δηλαδή τοπικών και χρονικών μεταβολών της έντασης του ηλεκτρικού ( $E$ ) και μαγνητικού πεδίου ( $H$ ), καλείται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (Electromagnetic Radiation, EMR). Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα είναι πάντα κύματα από πεδία και όχι από ύλη επομένως διαδίδονται στο κενό και μάλιστα με την ταχύτητα του φωτός ( $c \approx 3 \cdot 10^8$  m/s). Προκαλούνται από την επιταχυνόμενη κίνηση ηλεκτρικών φορτίων αλλά και από διαφορετικούς τρόπους σε ατομικό και πυρηνικό επίπεδο. Το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) και η συχνότητα ( $f$ ) των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων σχετίζονται με την ταχύτητά τους σύμφωνα την εξίσωση:

$$c = \lambda \cdot f$$

Εξίσωση 1.2

Η κατηγοριοποίηση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων ανάλογα με τη συχνότητα περιγράφεται με το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα (Εικόνα 1.14).



**Εικόνα 1.14.** Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα (Electromagnetic Spectrum).

Κατά σειρά ελαττούμενου μήκους κύματος, οι περιοχές διακρίνονται σε ραδιοκύματα, μικροκύματα, υπέρυθρα κύματα (IR), ορατό φως, υπεριώδη ακτινοβολία (UV), ακτίνες Χ και ακτίνες γ. Σαφής διαχωρισμός του κάθε τμήματος του φάσματος από τα υπόλοιπα δεν είναι εφικτός.

Ο ήλιος εκπέμπει όχι μόνο ορατό φως αλλά και σημαντικές ποσότητες IR και UV ακτινοβολίας. Ο άνθρωπος αντιλαμβάνεται την επίδραση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με διαφορετικό τρόπο ανάλογα με το μήκος κύματος. Τα μόρια του ανθρώπινου δέρματος έχουν την τάση να «συντονίζονται» με υπέρυθρες συχνότητες (IR) και απορροφώνται ενώ τα μάτια εντοπίζουν μήκη κύματος μεταξύ  $4-7 \cdot 10^{-7}$  m (ορατό φως) [25].

Τα ραδιοκύματα, είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα σχετικά χαμηλών συχνοτήτων και καλύπτουν περιοχή συχνοτήτων 0-300 MHz. Τα μικροκύματα θεωρούνται και αυτά τμήμα των ραδιοκυμάτων λόγω του ότι παράγονται από κεραιές και έχουν πλήθος εφαρμογών στις τηλεπικοινωνίες, καλύπτοντας περιοχή συχνοτήτων από 300 MHz μέχρι 300 GHz. Στην Εικόνα 1.15, παρατίθενται παραδείγματα ηλεκτρονικών συσκευών με το εύρος συχνοτήτων που εκπέμπουν και την κατηγοριοποίησή τους σε μικροκύματα ή ραδιοκύματα. Η ολοένα και αυξανόμενη χρήση των συσκευών αυτών σε δημόσιους χώρους καθιστά την προστασία συσκευών αλλά και ανθρώπων γεγονός κρίσιμης σημασίας [26].



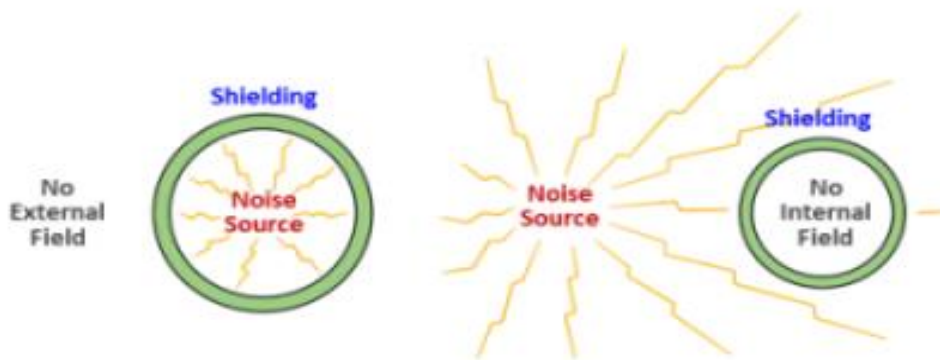
Category	Frequency	Name	Application
Radio frequency	30–300 kHz	VLF-LF	Marine communication
Microwaves	300 MHz to 1 GHz	UHF	Television, microwave oven, mobile phones
Microwave frequency bands	1–2 GHz	L Band	Mobile phones, wireless LAN, radars, GPS
Microwave frequency bands short wave	2–4 GHz	S Band	Bluetooth
Microwave frequency bands	4–8 GHz	C Band	Satellite communication, cordless telephone, Wi-Fi
Microwave frequency bands	8–12 GHz	X Band	Satellite communication
Microwave frequency bands	12–18 GHz	Ku Band	Satellite communication
Microwave frequency bands	18–27 GHz	K Band	Satellite communication
Microwave frequency bands	27–40 GHz	Ka Band	Satellite communication
Microwave frequency bands	40–75 GHz	V Band	Military and research
Microwave frequency bands	75–110 GHz	W Band	Military and research

**Εικόνα 1.15.** Συσκευές επικοινωνίας και σχετικό εύρος συχνοτήτων [26].

### 1.7.2. Αποτελεσματικότητα Θωράκισης (Shielding Effectiveness/ Efficiency)

Η θωράκιση ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών (EMI shielding) αναφέρεται συνήθως στη θωράκιση ακτινοβολίας ραδιοκυμάτων ή μικροκυμάτων, έτσι ώστε η ακτινοβολία να μη μπορεί να διεισδύσει στην ασπίδα, η οποία χρησιμεύει ως φράγμα ακτινοβολίας.

Ως υλικά θωράκισης, χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά που είτε λειτουργούν ως προστασία ενός συστήματος από παρεμβολές ηλεκτρομαγνητικών σημάτων (εξωτερικό EMI), είτε παρεμποδίζουν τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα που παράγονται από το ίδιο το σύστημα να αλληλοεπιδράσουν με το περιβάλλον (εσωτερικό EMI). Οι δυο αυτοί τρόποι προστασίας από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές αναπαρίστανται στην Εικόνα 1.16.



**Εικόνα 1.16.** Τρόποι θωράκισης από εσωτερικές και εξωτερικές ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές.

Ανάλογα με το είδος των παρεμβολών που συναντώνται σε ένα ηλεκτρομαγνητικά ακτινοβολούμενο πεδίο αυτό μπορεί να χαρακτηριστεί έως:

- Χαμηλής έντασης (Low Intensity Radiated Field) ή
- Υψηλής έντασης (High Intensity Radiated Field)

Τα πεδία ακτινοβολίας χαμηλής έντασης δημιουργούνται από συσκευές Bluetooth, κινητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές, tablet και ασύρματα αξεσουάρ. Αυτές οι ηλεκτρονικές συσκευές λειτουργούν στην περιοχή συχνοτήτων 30 MHz έως 5 GHz. Όταν μια συχνότητα παράγεται από αυτές τις ηλεκτρονικές συσκευές μπορεί να προκαλέσει διαταραχές σε συστήματα επικοινωνίας και πλοήγησης που λειτουργούν στο ίδιο ή κοντινό φάσμα συχνοτήτων. Τα ακτινοβολούμενα πεδία υψηλής έντασης μπορεί να δημιουργηθούν είτε από ανθρωπογενείς παράγοντες είτε φυσικά, όπως για παράδειγμα από κεραυνούς. Οι κεραυνοί φέρουν ρεύμα περίπου εκατό χιλιάδων Amperes, μεγάλο εύρος ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και δύναται να προκαλέσουν καταστροφές σε υλικά (λιγότερο αγωγιμα από το αλουμίνιο) εξαρτήματα στρατιωτικών και εμπορικών αεροπλάνων. Επιπρόσθετα, οι κεραυνοί μπορούν να βλάψουν εσωτερικά μέρη ενός αεροσκάφους και λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας που προκαλείται από τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος (resistive heating). Ως εκ τούτου, είναι αναγκαία η ανάπτυξη υλικών που παρέχουν θωράκιση EMI και προστασία από τους κεραυνούς [26].

Η αποτελεσματικότητα θωράκισης (Shielding Effectiveness, SE) μπορεί να αποδοθεί με όρους μείωσης του μαγνητικού και ηλεκτρικού πεδίου ή με όρους ισχύος επιπέδου κύματος. Η SE συνήθως εκφράζεται σε ντεσιμπέλ (decibel, dB), ως συνάρτηση του



δεκαδικού λογάριθμου του λόγου της έντασης του κύματος που προσπίπτει στο υλικό θωράκισης προς την ένταση του πεδίου που εξέρχεται από αυτό, σε όρους είτε μαγνητικού (H) είτε ηλεκτρικού (E) πεδίου, αντίστοιχα για το προσπίπτον (incident) και το μεταδιδόμενο (transmitted) κύμα:

$$SE \text{ (dB)} = 20 \log \left| \frac{H_i}{H_t} \right| \text{ ή } SE \text{ (dB)} = 20 \log \left| \frac{E_i}{E_t} \right| \quad \text{Εξίσωση 1.3}$$

Διαφορετικά, η SE μπορεί να αποδοθεί ως το αντίστροφο της διαπερατότητας ή του συντελεστή ισχύος (power coefficient) διαπερατότητας, που εκφράζεται σε ντεσιμπέλ:

$$SE \text{ (dB)} = 10 \log \left( \frac{1}{T} \right) \text{ όπου } T = \left| \frac{E_t}{E_i} \right|^2 \quad \text{Εξίσωση 1.4}$$

Η αποτελεσματικότητα θωράκισης εξαρτάται από:

- τη συχνότητα
- την απόσταση του υλικού θωράκισης από την πηγή
- το πάχος του υλικού θωράκισης
- το υλικό που χρησιμοποιείται [27].

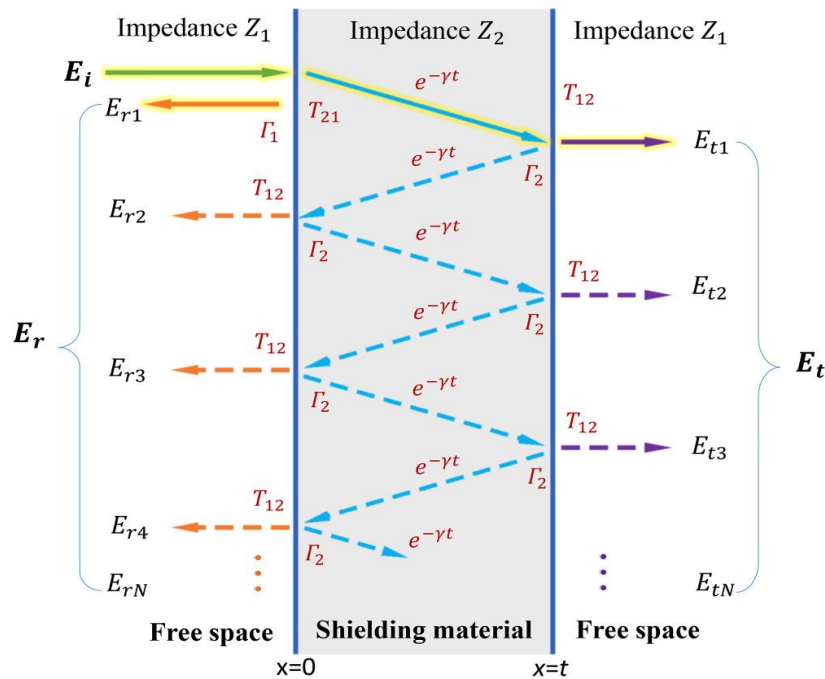
Εάν το υλικό θωράκισης είναι λεπτό, το ανακλώμενο κύμα από τη δεύτερη διεπιφάνεια ανακλάται ξανά από την πρώτη διεπιφάνεια και στη συνέχεια επιστρέφει στο δεύτερο άκρο για να ανακλαστεί ξανά. Εμφανίζεται άπειρος αριθμός ανακλώμενων κυμάτων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.17. Επομένως, όχι μόνο η ανάκλαση και η απορρόφηση αλλά και οι πολλαπλές ανακλάσεις συμβάλλουν στη συνολική θωράκιση. Το συνολικό μεταδιδόμενο κύμα είναι άθροισμα όλων των μερικών κυμάτων που μεταδίδονται πέρα από τη δεύτερη διεπιφάνεια. Αθροίζοντας όλα τα μεταδιδόμενα κύματα, λαμβάνουμε την εξής εξίσωση:

$$E_t = E_{t1} + E_{t2} + \dots + E_{tN} = \left( \frac{T_{21} T_{21} e^{-\gamma t}}{1 - \Gamma_1^2 e^{-2\gamma t}} \right) E_i \quad \text{Εξίσωση 1.5}$$

Συνεπώς, χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 1.3, η SE μπορεί να αναπαρασταθεί όπως δίνεται παρακάτω:

$$\begin{aligned}
 SE \text{ (dB)} &= 20 \log \left| \frac{E_i}{E_t} \right| = 20 \log \left| \frac{1 - \Gamma_1^2 e^{-2\gamma t}}{T_{21} T_{21} e^{-\gamma t}} \right| = \\
 &= 20 \log \left| \frac{1}{T_{21} T_{21}} \right| + 20 \log |e^{-\gamma t}| + 20 \log |1 - \Gamma_1^2 e^{-2\gamma t}| = \\
 &= SE_R + SE_A + SE_M
 \end{aligned}$$

Εξίσωση 1.6



**Εικόνα 1.17.** Γραφική αναπαράσταση διαδικασίας θωράκισης μέσω ηλεκτρομαγνητικής παρεμβολής [28].

Άρα, σύμφωνα με την Εξίσωση 1.6, η συνολική αποτελεσματικότητα θωράκισης SE ενός υλικού ισοδυναμεί με το άθροισμα του παράγοντα ανάκλασης  $SE_R$  (reflection loss), του παράγοντα απορρόφησης  $SE_A$  (absorption loss) και ενός διορθωτικού παράγοντα  $SE_M$  (multiple reflection loss) που αναφέρεται στις πολλαπλές ανακλάσεις στο εσωτερικό του υλικού. Ο τρόπος παρουσίασης της συνολικής αποτελεσματικότητας SE ως άθροισμα των όρων  $SE_R$ ,  $SE_A$  και  $SE_M$  είναι γνωστός ως αποσύνθεση (decomposition) Schelkunoff [28].

Όλοι οι όροι στην Εξίσωση 1.6 εκφράζονται σε dB. Ακόμη, ο παράγοντας  $SE_M$  μπορεί να παραληφθεί αν ο παράγοντας απορρόφησης  $SE_A$  είναι μεγαλύτερος από 10 dB ή αν το πάχος του υλικού είναι μεγαλύτερο από το βάθος διείσδυσης (skin depth), εφόσον η ένταση του ηλεκτρομαγνητικού κύματος που φτάνει αρχικά στη δεύτερη διεπιφάνεια μειώνεται σημαντικά. Το βάθος διείσδυσης  $\delta$ , προκύπτει ως εξής:



$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot \mu \cdot f \cdot \sigma}} \quad \text{Εξίσωση 1.7}$$

Όπου  $\mu$  είναι η σχετική μαγνητική διαπερατότητα,  $f$  η συχνότητα και  $\sigma$  η ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Παρ' ότι στη θεωρία Schelkunoff ο παράγοντας  $SE_R$  και ο παράγοντας  $SE_A$  αναφέρονται στην ανάκλαση και στην απορρόφηση αντίστοιχα, δεν αντιπροσωπεύουν τα πραγματικά επίπεδα ανακλώμενης και απορροφούμενης ισχύος. Είναι λογικό, αντί του  $SE_R$  και του  $SE_A$  να υιοθετούνται συντελεστές ισχύος ανακλαστικότητας  $R$  και απορροφητικότητας  $A$  για τον προσδιορισμό του τύπου των υλικών θωράκισης και των μηχανισμών θωράκισης. Η σχέση μεταξύ των συντελεστών  $R$  και  $A$  καθώς και του  $T$  προκύπτει από το νόμο του ισοζυγίου ισχύος:

$$1 = R + T + A \quad \text{Εξίσωση 1.8}$$

Πειραματικά, η διάδοση του ηλεκτρομαγνητικού κύματος μέσα σε ένα δείγμα μπορεί να μετρηθεί με ορισμένα όργανα, π.χ. αναλυτή διανυσματικού δικτύου (Vector Analyzer). Τα ανακλώμενα και μεταδιδόμενα κύματα σε τέτοιο αναλυτή δύο θυρών μπορούν να αναπαρασταθούν από τις σύνθετες παραμέτρους σκέδασης (παραμέτρους  $S$ ), π.χ.  $S_{11}$  ( $S_{22}$ ) και  $S_{21}$  ( $S_{12}$ ) αντίστοιχα, τα οποία με τη σειρά τους συσχετίζονται με τους συντελεστές  $R$  και  $T$ :

$$R = \left| \frac{E_r}{E_i} \right|^2 = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad \text{Εξίσωση 1.9}$$

$$T = \left| \frac{E_t}{E_i} \right|^2 = |S_{21}|^2 = |S_{12}|^2 \quad \text{Εξίσωση 1.10}$$

Από την Εξίσωση 1.8 έως και την Εξίσωση 1.10 προκύπτει ο συντελεστής απορρόφησης  $A$ :

$$A = 1 - R - T = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2 \quad \text{Εξίσωση 1.11}$$

## 1.8. Σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης με γραφίτικα νανοεγκλείσματα

### 1.8.1. Βιβλιογραφική Επισκόπηση

Οι ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές (EMI) αποτελούν πλέον σοβαρό πρόβλημα λόγω της ταχείας ανάπτυξης και χρήσης των ηλεκτρονικών, του τηλεπικοινωνιακού εξοπλισμού και των υπολογιστών. Μπορούν να διαταράξουν την κανονική λειτουργία ευαίσθητων κυκλωμάτων ή μπορεί να οδηγήσουν σε πλήρη κατάρρευσή τους. Επομένως, δημιουργήθηκε η ανάγκη ανάπτυξης κάποιου μηχανισμού θωράκισης για να αποτραπεί η επιβλαβής επίδραση αυτών των ηλεκτρομαγνητικών (EM) θορύβων στις συσκευές.

Τα σύνθετα πολυμερικά υλικά που έχουν ως ενισχυτικό μέσο νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), έχουν αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην κατεύθυνση αυτή, σε σχέση με τα μέταλλα, λόγω του χαμηλού τους βάρους, της αντοχής στη διάβρωση και των πλεονεκτημάτων που αφορούν στην μορφοποίησή τους. Για υψηλές τιμές θωράκισης EMI, χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν υψηλό φορτίο CNTs, ωστόσο από παλαιότερες αναφορές διαπιστώνεται ότι αποτελεσματική ενίσχυση με CNTs μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο για χαμηλό επίπεδο φόρτισης (<1%), καθώς σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η ενισχυτική τους δράση αρχίζει να μειώνεται δραματικά λόγω προβλημάτων όπως η διασπορά, η ευθυγράμμιση (alignment) και η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση με την πολυμερική μήτρα. Ένας άλλος τρόπος για υψηλές τιμές EMI SE είναι η παρασκευή δείγματος αυξημένου πάχους, ακόμη και με χαμηλό ποσοστό μέσου ενίσχυσης, ωστόσο αυτό είναι πρακτικά αδύνατο σε εμπορικές εφαρμογές.

Οι Singh et al., διαπιστώνοντας ότι η χρήση μόνο CNTs ως μέσο ενίσχυσης, συχνά απέτυχε να επιφέρει αναβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες στα σύνθετα, υιοθέτησαν διαφορετική προσέγγιση, όπως ο εμποτισμός σε εποξειδική μήτρα ενός προμορφώματος (preform) αποτελούμενου από ισχυρά εμβολιασμένους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες σε ίνες άνθρακα (Carbon Fibers, CFs). Η ενσωμάτωση MWCNTs στα ανθρακονήματα, προκάλεσε σημαντική βελτίωση στην αποτελεσματικότητα θωράκισης ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών από 29.4 dB για CF/εποξειδικό σύνθετο σε 51.1 dB για CF-MWCNT/εποξειδικό σύνθετο πολλαπλής κλίμακας πάχους 2 mm [29].



Οι Yim Yoon-Ji et al., διερεύνησαν τα αποτελέσματα της ενσωμάτωσης από 2 έως 13 phr MWCNTs σε δείγματα βιοδιασπώμενων εποξειδικών συνθέτων υλικών με ενίσχυση νανοσωλήνων για EMI-SE και μηχανικές ιδιότητες (αντοχή στη θραύση). Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι οι μηχανικές ιδιότητες βελτιώθηκαν σταδιακά με την αύξηση του περιεχομένου σε MWCNTs. Ωστόσο, οι μηχανικές ιδιότητες υποβαθμίστηκαν όταν η περιεκτικότητα σε MWCNTs αυξήθηκε πάνω από 5 phr καθώς δημιουργήθηκαν εμπλεκόμενες δομές λόγω της πλεονάζουσας ποσότητας σε μέσο ενίσχυσης. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η EMI-SE των MWCNTs/B-εποξειδικών σύνθετων υλικών βελτιώθηκε με την αύξηση του περιεχομένου τους σε MWCNTs, λόγω σχηματισμού ενισχυμένων ηλεκτρικών δικτύων. Η EMI-SE του συνθέτου με συγκέντρωση μέσου ενίσχυσης 13 phr και πάχος 2 mm βρέθηκε ~16 dB στη συχνότητα των 1.4 GHz, παρόμοια με αυτή του συνθέτου συγκέντρωσης 8 phr, υποδεικνύοντας ότι δεν είναι απαραίτητη περαιτέρω αύξηση στη συγκέντρωση των MWCNTs [30].

Η απόδοση σε EMI θωράκιση μελετήθηκε από τους Huang et al. για σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα μονοφλοϊϊκών νανοσωλήνων. Τα υλικά αυτά βρέθηκε να έχουν εξαιρετική EMI-SE στο εύρος συχνοτήτων από 10 MHz έως 1.5 GHz. Στις συχνότητες αυτές, η αποτελεσματικότητα θωράκισης σε ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές για 15 % κ.β. SWNTs, μετρήθηκε στα 49 dB στα 10 MHz και 15–20 dB στα 500 MHz έως 1.5 GHz. Επίσης, πραγματοποιήθηκε συσχετισμός EMI SE με την αγωγιμότητα συνεχούς ρεύματος και ο κυρίαρχος μηχανισμός θωράκισης βρέθηκε να είναι η ανάκλαση. Ωστόσο, για δείγματα πάχους 2 mm, ίδιας συγκέντρωσης, 15 % κ.β. SWCNTs για τη ζώνη συχνοτήτων X (X-band) βρέθηκε ότι η EMI SE είναι 20–30 dB, υποδεικνύοντας ότι τα σύνθετα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αποτελεσματικά ελαφριά υλικά θωράκισης EMI [31].

Κατά τους Ahmad et al. ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι διηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες συνθέτων εποξειδικής ρητίνης με χημικά ανηγμένο οξειδίου του γραφενίου (chemically reduced GO, rGO). Οι διηλεκτρικές ιδιότητες μετρήθηκαν στο εύρος συχνοτήτων από 8 έως 12 GHz για δείγματα με σταθερά πάχη 6 mm και ενίσχυση 0-5% κ.β. rGO. Η μέγιστη τιμή αποτελεσματικότητας θωράκισης που μετρήθηκε ήταν 25.75 dB στα 12 GHz για το σύνθετο υλικό με 5% κ.β. rGO [32].

Αντικείμενο έρευνας από τους Dyachkova et al. έχουν αποτελέσει τα υβριδικά νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με πληρωτικά μέσα μείγματα νανοσωλήνων





άνθρακα και γραφενίου (οξείδιο γραφενίου GO και νανοφυλλίδια γραφενίου GNP) σε διαφορετικές αναλογίες. Τα σύνθετα υλικά που περιέχουν 0.15–1.00 % κ.β. σε CNTs/GO ή CNTs/GNP υποβλήθηκαν σε θερμοβαρυσμετρική ανάλυση και χαρακτηρισμό των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Κατά την τεχνική TGA, όλα τα εποξειδικά σύνθετα υλικά παρουσίασαν θερμική σταθερότητα κατά τη θέρμανση έως και 300 °C. Παρατηρήθηκε τάση μείωσης της αντίστασης στη θερμική αποικοδόμηση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε υβριδικό πληρωτικό μέσο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι αλληλεπιδρώντας με την εποξειδική ρητίνη, οι νανοδομές άνθρακα μειώνουν το βαθμό πολυμερισμού κατά τη σκλήρυνση, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της θερμικής σταθερότητας. Όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες (αντοχή και μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό), βρέθηκε ότι η ομοιόμορφη κατανομή του υβριδικού πληρωτικού στην εποξειδική μήτρα δεν παρέχει πάντα τη μέγιστη αντοχή του σύνθετου υλικού. Από τις μικρογραφίες SEM, στα δείγματα συνθέτων CNTs/GO εντοπίστηκαν οι νανοσωλήνες μεταξύ των φύλλων GO ενώ στα δείγματα συνθέτων CNTs/GNPs οι νανοσωλήνες βρέθηκαν στην επιφάνεια του GNP. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι το γραφένιο βοηθά στη διασπορά των νανοσωλήνων και σύμφωνα με τους Dyachkova et al. η αύξηση της συγκέντρωσης του γραφενίου συμβάλλει στη σταθεροποίηση των διασπορών CNTs στο νερό και την εποξειδική ρητίνη [33].

### 1.8.2. Εφαρμογές

Ως σημαντικός φορέας μετάδοσης πληροφοριών, το ηλεκτρομαγνητικό κύμα έχει διεισδύσει σε όλες τις πτυχές της ζωής. Σκοπός της προστασίας EMI είναι η πρόληψη ή η μείωση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προερχόμενης από θωρακισμένο αντικείμενο στο εξωτερικό περιβάλλον ή η προστασία του θωρακισμένου αντικειμένου από εξωτερικές ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές.

Οι απαιτήσεις και ο χαρακτηρισμός της θωράκισης σε EMI ποικίλλει ανάλογα το σκοπό εφαρμογής. Στην Εικόνα 1.18, φαίνεται η ποιότητα της θωράκισης (ικανοποιητική, μέτρια, καλή, πολύ καλή, άριστη) σύμφωνα με την αποτελεσματικότητα μετρούμενη σε dB για υλικά επαγγελματικής χρήσης, όπως ιατρικός εξοπλισμός, ηλεκτρονικά κит κ.α. Η ελάχιστη απαίτηση για τα υλικά αυτά είναι τα 20 dB.



Professional materials' SE (shielding effectiveness) (dB)	Performance	Electromagnetic shielding (%)
>60	Excellent	>99 9999
$60 \geq$ Electromagnetic shielding effectiveness >50	Very Good	$99 9999 \geq$ Electromagnetic shielding >99 999
$50 \geq$ Electromagnetic shielding effectiveness >40	Good	$99.0 \geq$ Electromagnetic shielding >90
$40 \geq$ Electromagnetic shielding effectiveness >30	Moderate	$90 \geq$ Electromagnetic shielding >80
$30 \geq$ Electromagnetic shielding effectiveness >20	Fair	$80 \geq$ Electromagnetic shielding >70

**Εικόνα 1.18.** Αποτελεσματικότητα θωράκισης για υλικά επαγγελματικής χρήσης [26].

Σε υλικά γενικότερης χρήσης, όπως καθημερινός ρουχισμός, ποδιές, ρουχισμός εγκυμοσύνης, προϊόντα συσχετιζόμενα με επικοινωνίες κ.α., οι απαιτήσεις σε προστασία από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι χαμηλότερες. Η ελάχιστη απαίτηση για τα υλικά αυτά είναι τα 7 dB, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.19.

General materials shielding effectiveness (dB)	Performance	Electromagnetic shielding (%)
>30 dB	Excellent	Electromagnetic shielding >99.9
$30 \geq$ Electromagnetic shielding effectiveness >20	Very Good	$99.9 \geq$ Electromagnetic shielding >99.0
$20 \geq$ Electromagnetic shielding effectiveness >10	Good	$99.0 \geq$ Electromagnetic shielding >90
$10 \geq$ Electromagnetic shielding effectiveness >7	Moderate	$90 \geq$ Electromagnetic shielding >80
$10 \geq$ Electromagnetic shielding effectiveness >7	Fair	$80 \geq$ Electromagnetic shielding >70

**Εικόνα 1.19.** Αποτελεσματικότητα θωράκισης για υλικά καθημερινής χρήσης [26].

Παρακάτω παρατίθενται εφαρμογές υλικών θωράκισης EMI πολυμερικής βάσης με αστικές και στρατιωτικές προοπτικές [34].

### Αστικές Εφαρμογές

Τα υλικά θωράκισης EMI που βασίζονται σε πολυμερή έχουν ευρύ φάσμα αστικών εφαρμογών, όπως π.χ. προστασία ανθρώπινου σώματος, κτιρίων, οργάνων ακριβείας και προστασία από ηλεκτρομαγνητικές διαρροές πληροφορίας (electromagnetic information leakage).



Στα όργανα ακριβείας, ο συνδυασμός ανακλαστικών και απορροφητικών επικαλύψεων θωράκισης είναι ιδανικός. Αυτό καθώς η ανακλαστική επίστρωση μπορεί να μπλοκάρει τις παρεμβολές από εξωτερικά ηλεκτρομαγνητικά κύματα, ενώ η επίστρωση απορρόφησης μπορεί να απορροφήσει περιττά ηλεκτρομαγνητικά κύματα για να μειωθεί η επίδραση των παρεμβολών στην ακρίβεια του εξοπλισμού [34].

Κατά τη χρήση του υπολογιστή, η ηλεκτρομαγνητική ενέργεια διαχέεται προς τα έξω μέσω των καλωδίων ή του περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα η διαρροή των ηλεκτρομαγνητικών πληροφοριών του υπολογιστή να θέτει σοβαρή απειλή για την ασφάλεια των πληροφοριών. Επομένως, η θωράκιση των ηλεκτρονικών και του ηλεκτρολογικού εξοπλισμού είναι ιδιαίτερα σημαντική. Ανάμεσα στα διάφορα υλικά προστασίας από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, οι επικαλύψεις θωράκισης με πολυμερική βάση εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως η ευκολία εφαρμογής, το χαμηλό βάρος και η ενσωμάτωση υποστρωμάτων, με αποτέλεσμα να αποτελούν υλικά με προοπτική στον τομέα της ηλεκτρονικής συσκευασίας (electronic packaging) [35].

### Στρατιωτικές Εφαρμογές

Όπως τα υλικά τεχνολογίας «stealth» (ή χαμηλά παρατηρήσιμη τεχνολογία,- Low Observable, LO), τα υλικά EMI θωράκισης κατά τη χρήση τους σε εξοπλισμό μάχης μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά τη μαχητική αποτελεσματικότητα. Τα υλικά αυτά αφορούν κυρίως στη τεχνολογία stealth αεροσκαφών, αρμάτων, πλοίων και πλοήγησης πυραύλων [34]. Η μείωση του εύρους ανίχνευσης σχετίζεται ως προς το αντικείμενο-στόχο, με την ικανότητά του να ανακλά τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Σε αυτό συμβάλλει η χρήση υλικών με υψηλή απώλεια (δηλαδή με χαμηλή ανακλαστικότητα) για τα περιβλήματα ή η χρήση πρόσθετων στρώσεων (multilayer) κατασκευασμένων από υλικά χαμηλής ανακλαστικότητας [36].

Το ραντάρ είναι μια συσκευή που χρησιμοποιεί ραδιοκύματα για να βρει ένα στόχο και να καθορίσει τη θέση του. Λόγω της σταθερής ταχύτητας και της κατεύθυνσης διάδοσης των ραδιοκυμάτων, μέρος του κύματος του ραντάρ ανακλάται όταν χτυπά έναν ιπτάμενο στόχο, έτσι ώστε η θέση του στόχου να υπολογιστεί σύμφωνα με το χρόνο διάδοσης και τον προσανατολισμό του κύματος ραντάρ. Επομένως, προκειμένου το αεροσκάφος να μην εντοπιστεί από το ραντάρ, εκτός από την πτήση σε εξαιρετικά χαμηλό ύψος, πρέπει η ανάκλαση των κυμάτων ραντάρ να μειωθεί έως ότου ο εχθρός να μην μπορεί να το αναγνωρίσει. Αυτή η μέθοδος απόκρυψης του



αεροσκάφους ονομάζεται «stealth». Οι κύριες μέθοδοι «stealth» ραντάρ αφορούν στην αλλαγή σχήματος και δομής του αεροσκάφους αλλά και στη χρήση υλικών με χαρακτηριστικά απορρόφησης κύματος. Τα υλικά θωράκισης EMI με βάση πολυμερή παίζουν όλο και πιο σημαντικό ρόλο στην τεχνολογία «stealth» των αεροσκαφών λόγω του ελαφρού βάρους και της αντοχής τους στη διάβρωση [34]. Παράδειγμα αποτελεί η έρευνα των Radek et al. για ιδιότητες πολυστρωματικών επιστρώσεων για στρατιωτική χρήση, όπου οι ενδιάμεσες επιστρώσεις έφεραν εγκλείσματα νανοσωλήνων άνθρακα σε συγκεντρώσεις 0.5-2 % κ.β. [36].

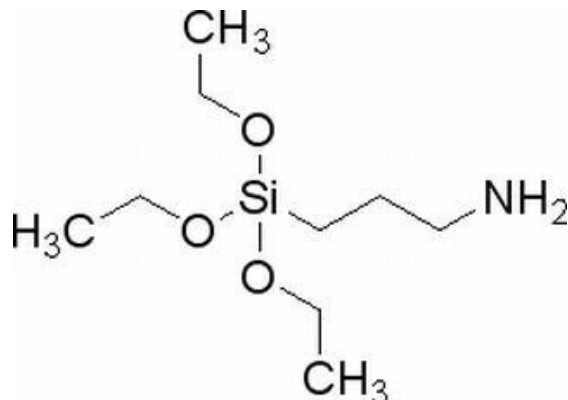
Εκτός από τη χρήση τους ως EMI υλικά θωράκισης, τα σύνθετα εποξειδικής ρητίνης με ενίσχυση νανοσωλήνων παρουσιάζουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλή αναλογία αντοχής προς βάρος. Οι ιδιότητές τους αυτές συμβάλλουν, κατά τους Kausar et al., στη χρήση τους ως επικαλυπτικά στα αεροδυναμικά καλύμματα του τέλους των πτερυγίων (wingtip fairings) στα αεροσκάφη F-35 της Lockheed [37].

## 2. Πειραματική Διαδικασία

### 2.1. Πρώτες Ύλες

Για την παρασκευή των νανοανθράκων χρησιμοποιήθηκε σκόνη μαγνησίου (Alfa Aesar, 99.8%, 325 mesh).

Για την παρασκευή των νανοσυνθέτων χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα, εποξειδική ρητίνη. Σκληρυντής (hardener) του συστήματος είναι η αμίνη (3-Αμινοπροπυλ)τριαθοξυσιλάνιο (3-Aminopropyltriethoxysilane, AMEO), ο δομικός τύπος της οποίας φαίνεται στην Εικόνα 2.1. Η αναλογία ανάμιξης ρητίνης με σκληρυντή είναι 4:1. Διαλύτης του συστήματος επιλέχθηκε η ισοπροπανόλη, με σημείο βρασμού 82.6 °C.



**Εικόνα 2.1.** Δομικός τύπος (3-αμινοπροπυλ)τριαθοξυσιλάνιου (AMEO)

Ως μέσα ενίσχυσης χρησιμοποιήθηκαν οι νανοάνθρακες που παρήχθησαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο (MTH), τα φυλλίδια γραφενίου και οι νανοσωλήνες άνθρακα.

Η υψηλής ποιότητας σκόνη με βάση τα φυλλίδια γραφενίου είναι όπως της εταιρείας GrapheneTech, έχει εμπορική ονομασία GP500 και οι τεχνικές προδιαγραφές παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα.

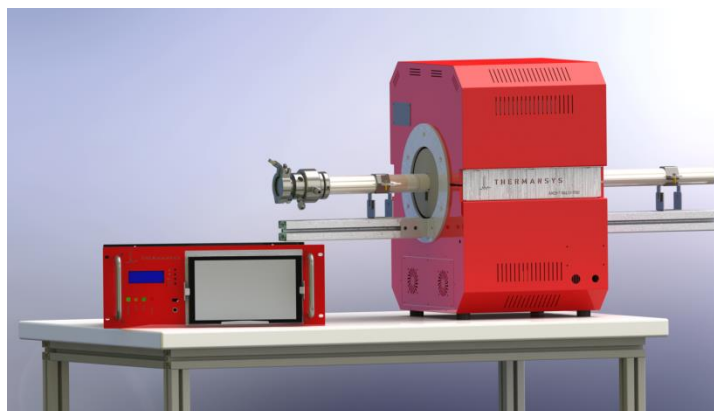
**Πίνακας 2.1.** Τεχνικές Προδιαγραφές του GP500 της GrapheneTech [38].

Παράμετρος	Προδιαγραφή
Εμφάνιση	Μαύρη σκόνη
Σχετική πυκνότητα	0.2 g/cm <sup>3</sup>
Περιεκτικότητα σε άνθρακα	>97%
Ειδική επιφάνεια	450±30 m <sup>2</sup> /g
Πλευρικό μέγεθος	40-200 nm
Αριθμός στρωμάτων	4-7

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν είναι πολυφλοιϊκοί, όπως της εταιρείας Elicarb, καθαρότητας 70-90% και με μέση διάμετρο 10-12 nm.

## 2.2. Παραγωγή νανοανθράκων με μεταλλοθερμική μέθοδο

Για τη μεταλλοθερμική μετατροπή χρησιμοποιήθηκε οριζόντιος φούρνος μοντέλου RCT-AM2H-T-D6L20-1700/1800 της Thermansys.



**Εικόνα 2.2.** Οριζόντιος φούρνος RCT-AM2H-T-D6L20-1700/1800 (Thermansys).

Με την ολοκλήρωση της συνδεσμολογίας της διάταξης ακολούθησε η ζύγιση της σκόνης μαγνησίου (1 g). Η σκόνη Mg απλώθηκε ομοιόμορφα σε κεραμικό σκαφίδιο όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3 (A) και τοποθετήθηκε στο κέντρο του φούρνου.



(A)



(B)

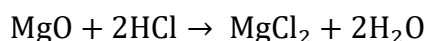
**Εικόνα 2.3.** Κεραμικό σκαφίδιο με σκόνη μαγνησίου (A), και με παραγόμενο προϊόν αντίδρασης (B)

Αρχικά, στο φούρνο διοχετεύτηκε αδρανές αέριο Ar για 20 περίπου λεπτά, μέχρι να απομακρυνθεί το οξυγόνο. Στη συνέχεια, ακολούθησε η θέρμανση με ρυθμό 15 °C/min μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία των 675 °C, όπου η ροή του Ar τερματίστηκε και διοχετεύτηκε αέριο CO<sub>2</sub> με παροχή 20/50 ml/min κατά περίπτωση (Πίνακας 2.2). Η διάρκεια της αντίδρασης ήταν 30/60 min. Έπειτα ακολούθησε η ψύξη μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου με ρυθμό 20 °C/min υπό ροή μονό του Ar. Η μάζα του προϊόντος (MgO/C) που συλλέχθηκε κατά περίπτωση (Εικόνα 2.3 Β), διαφαινεται στον παρακάτω Πίνακα.

**Πίνακας 2.2.** Συνθήκες παραγωγής νανοανθράκων με τη μεταλλοθερμική μέθοδο.

Δείγμα	Μάζα Mg (g)	Μάζα συλλεγμένου προϊόντος (C+MgO) (g)	Παροχή CO <sub>2</sub> (ml/min)	Χρόνος αντίδρασης (min)
F01	1.0021	1.2386	20	30
F02	1.0095	1.1150	20	30
F03	1.0061	1.2160	50	30
F04	1.0031	1.1740	20	60
F05	1.0030	1.2429	50	30
F06	1.0052	1.2326	20	60
F07	1.0068	1.0982	20	30
F08	1.0014	1.2408	50	30
F09	1.0023	1.1870	50	30
F10	1.0010	1.2160	50	30
F11	1.0024	1.2568	50	30

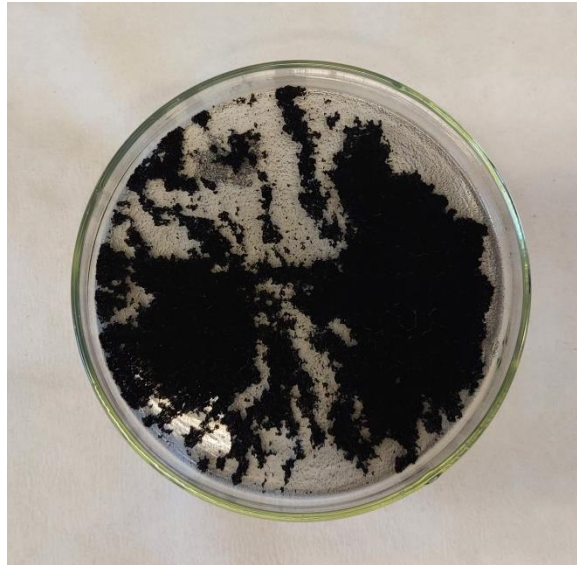
Στη συνέχεια, μέρος του συλλεγμένου προϊόντος αναμιγνύεται με διάλυμα 3 M HCl και αφήνεται υπό μηχανική ανάδευση για περίπου 3 ώρες.



Εξίσωση 2.1

Ακολουθεί έκπλυση με απιονισμένο νερό και φυγοκέντρηση (4000 στροφές/min, 4min) έως ότου το υπερκείμενο διάλυμα να έχει pH≈7. Ακολουθεί ξήρανση στους 60 °C σε φούρνο για περίπου 24 ώρες από όπου και προκύπτει το τελικό προϊόν που παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.4.





**Εικόνα 2.4.** Προϊόν μεταλλοθερμικής μετατροπής μετά την επεξεργασία και ξήρανση σε φούρνο.

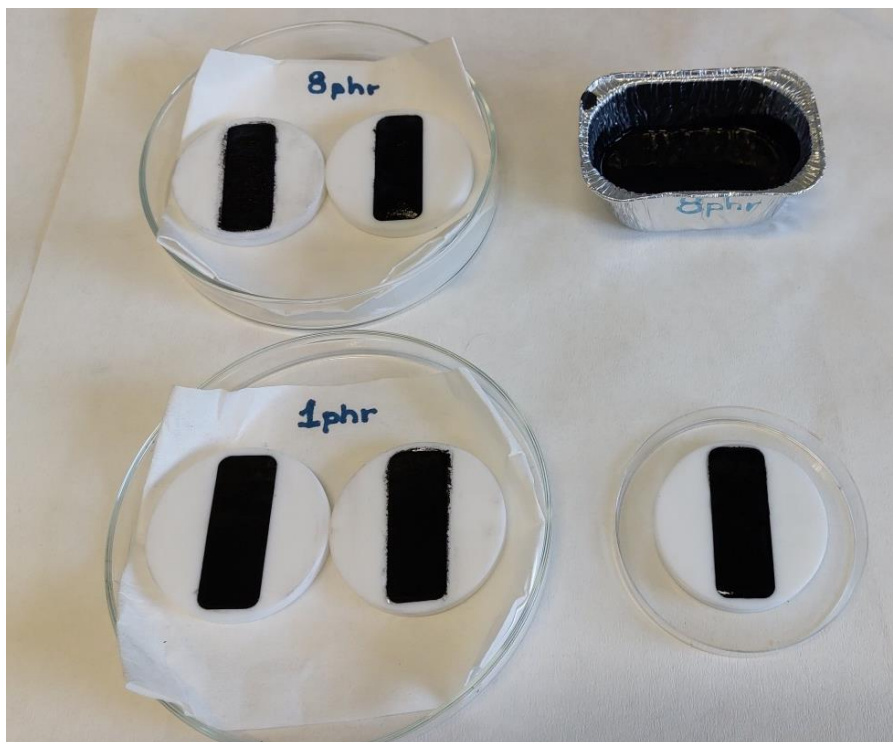
### 2.3. Παρασκευή Συνθέτων

Για την παρασκευή νανοσυνθέτων εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα GP/MWCNTs/MTH επιλέχθηκε η τεχνική διαλύματος, για να αντιμετωπιστεί η τάση των γραφιτικών νανοεγκλεισμάτων να σχηματίζουν συσσωματώματα. Σε ζυγό ακριβείας ζυγίστηκε κατάλληλη ποσότητα GP/MWCNTs/MTH (0.04, 0.20 και 0.32 g) σύμφωνα με την επιθυμητή συγκέντρωση (1, 5 και 8 phr) που απαιτείται από το τελικό σύνθετο και προστέθηκε διαλύτης ισοπροπανόλη. Ο διαλύτης με το εκάστοτε νανοέγκλεισμα τοποθετήθηκαν σε πλαστικό κυλινδρικό δοχείο και αρχικά η διασπορά επιδιώχθηκε με τη χρήση λουτρού υπερήχων για 1 h. Η άνοδος της θερμοκρασίας του λουτρού αποφεύχθηκε με τη χρήση πάγου ενώ το δοχείο παρέμεινε κλειστό προκειμένου να μην εξατμιστεί ο διαλύτης.

Στη συνέχεια, στο μίγμα νανοεγκλεισμάτων/διαλύτη προστέθηκε 4 g ρητίνη και ποσότητα διαλύτη. Το νέο μίγμα υποβλήθηκε σε μηχανική ανάδευση για 1 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προκειμένου να γίνει ομογενοποίηση και 30 min σε λουτρό υπερήχων για καλύτερη διασπορά. Κατόπιν προστέθηκε 1 g σκληρυντή σύμφωνα με την αναλογία ανάμιξης ρητίνης με σκληρυντή 4:1. Στο τελικό μίγμα πραγματοποιήθηκε για 1 h μηχανική ανάδευση προκειμένου να διασπαρεί ο σκληρυντής και να εξατμιστεί μέρος του διαλύτη.

Στη 1 h μηχανικής ανάδευσης δεν ολοκληρώνεται η σκλήρυνση επομένως είναι δυνατή η χύτευση σε καλούπια Teflon πάχους 2 cm και σκεύος αλουμινίου, όπως

παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.5. Τα δείγματα παρέμειναν στα καλούπια σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 20 min και τέλος τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 60 °C για 24 h προκειμένου να ολοκληρωθεί η σκλήρυνση και να απομακρυνθεί η εναπομείνασα ποσότητα διαλύτη.



**Εικόνα 2.5.** Μίγμα ρητίνης/διαλύτη/νανοεγκλεισμάτων/σκληρυντή σε καλούπια Teflon και σε σκεύος αλουμινίου πριν την τοποθέτησή τους σε φούρνο στους 60 °C

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την παρασκευή των νανοσυνθέτων κρίσιμη είναι η ποσότητα διαλύτη ισοπροπανόλης που προστίθεται ανά περίπτωση. Στα νανοσύνθετα με εγκλείσματα GP απαιτείται μικρή ποσότητα διαλύτη (3 έως 5 g), στα νανοσύνθετα με εγκλείσματα MTH η ποσότητα αυτή αυξάνεται ελαφρώς (8 έως 9 g) ενώ για τα νανοσύνθετα με MWCNTs σημειώνεται η μεγαλύτερη απαίτηση σε διαλύτη (9 έως 25 g). Για το υβριδικό νανοσύνθετο συγκέντρωσης 8 phr 50 GP: 50 MWCNTs χρειάστηκε λιγότερη ισοπροπανόλη εν συγκρίσει με το νανοσύνθετο συγκέντρωσης 8 phr MWCNTs.

## 2.4. Εξοπλισμός και μέθοδοι χαρακτηρισμού

Για τους νανοάνθρακες που παρήχθησαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές χαρακτηρισμού:



- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM)
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD)
- Φασματοσκοπία Raman
- Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)
- Ηλεκτρική αντίσταση/αγωγιμότητα τεσσάρων ηλεκτροδίων

Ενώ, για τα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας ο χαρακτηρισμός έγινε με τις κάτωθι μεθόδους:

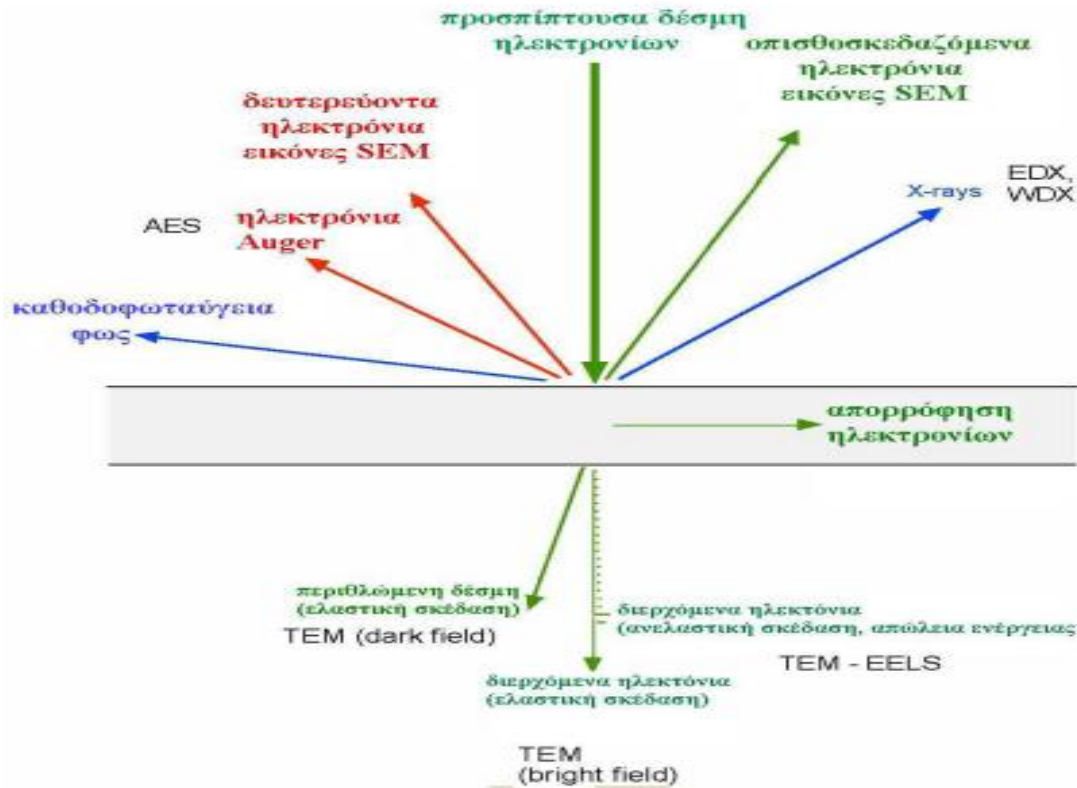
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD)
- Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) με τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR)
- Φασματοσκοπία Raman
- Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)
- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)
- Ηλεκτρική αντίσταση/αγωγιμότητα τεσσάρων ηλεκτροδίων ή/και με ηλεκτρόδια ομόκεντρων δακτυλίων
- Ηλεκτρομαγνητική θωράκιση S-παραμέτρων

#### **2.4.1. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (TEM)**

Η μελέτη της δομής και των ατελειών της σε μικροσκοπική κλίμακα μπορεί να μελετηθεί με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscope, TEM). Τα βασικά στοιχεία ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι τρία, το σύστημα φωτισμού, ο αντικειμενικός φακός και το σύστημα μεγέθυνσης.

Το σύστημα φωτισμού αποτελείται από την πηγή των ηλεκτρονίων και τους συμπυκνωτές φακούς που χρησιμοποιούνται για την εστίαση της δέσμης επάνω στο δείγμα. Ένα μέρος των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης διέρχεται από το δείγμα και εξέρχεται από την κάτω επιφάνεια του, χωρίς να υποστεί καμία αλληλεπίδραση. Τα ηλεκτρόνια αυτά αποτελούν τη διερχόμενη δέσμη. Ένα άλλο μέρος των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης υφίσταται ελαστική σκέδαση από τους θετικούς πυρήνες των ατόμων του υλικού και εξέρχεται από την κάτω επιφάνεια του δείγματος ως περιθλώμενη δέσμη ηλεκτρονίων, ικανοποιώντας το νόμο περίθλασης

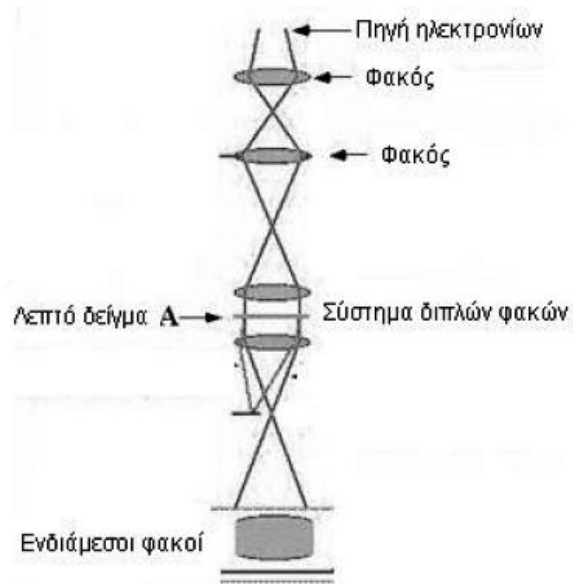
του Bragg. Η διερχόμενη δέσμη μαζί με τις περιθλώμενες δέσμες χρησιμοποιούνται στη Συμβατική Ηλεκτρονική Μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (CTEM-Conventional Transmission Electron Microscopy) και δίνουν πληροφορίες που αφορούν στις δομικές ιδιότητες του δείγματος (δομή, ατέλειες). Επομένως, στο TEM το δείγμα που παρατηρείται πρέπει να είναι πολύ λεπτό, ενώ στο SEM αυτό δεν αποτελεί κρίσιμη παράμετρο καθώς μελετάται η επιφάνεια.



**Εικόνα 2.6.** Γραφική απεικόνιση των κυριότερων φαινομένων και σημάτων που παράγοντα κατά την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με κρυσταλλικό υλικό μικρού πάχους [12].

Ο αντικειμενικός φακός είναι το βασικό τμήμα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Σχηματίζει την εικόνα ενός δείγματος με μεγέθυνση από 50x μέχρι 100x.

Το σύστημα μεγέθυνσης αποτελείται συνήθως από τρεις φακούς: τον 1<sup>ο</sup> ενδιάμεσο, το 2<sup>ο</sup> ενδιάμεσο και τον προβάλλον φακό, αντίστοιχα. Στην πορεία της δέσμης παρεμβάλλονται και διάφορα διαφράγματα. Μέσω του συστήματος μεγέθυνσης επιτυγχάνεται η τελική μεγέθυνση, που στο TEM μπορεί να φθάσει το 1.5 εκατομμύριο φορές. Στην παρακάτω Εικόνα δίνεται το τυπικό διάγραμμα κατά μήκος της στήλης μικροσκοπίου TEM, όπου παρουσιάζονται τα βασικά οπτικά του στοιχεία [12].



**Εικόνα 2.7.** Βασικά στοιχεία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης [12].

Για το χαρακτηρισμό των νανοανθράκων μεταλλοθερμικής μεθόδου χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης (TEM) και ειδικότερα το Thermo Scientific™ Talos F200i (S)TEM (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA) που φαίνεται στην Εικόνα 2.8.



**Εικόνα 2.8.** Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TEM Talos F200i Thermo Scientific™.

## 2.4.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) είναι μια από τις σημαντικότερες διατάξεις πολλαπλών χρήσεων της σύγχρονης επιστήμης αφού προσφέρει τη δυνατότητα τοπογραφικής και μορφολογικής μελέτης, καθώς και τον προσδιορισμό της σύστασης της έμβιας και άβιας ύλης [12].

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει τη δυνατότητα απεικόνισης δειγμάτων σε μεγεθύνσεις οι οποίες είναι αδύνατο να επιτευχθούν με τη χρήση του παραδοσιακού οπτικού μικροσκοπίου. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να υπερβεί μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του επιπέδου των 30.000x. Ωστόσο λόγω του γεγονότος ότι το SEM δεν χρησιμοποιεί φως για τη δημιουργία εικόνων, έχει σαν αποτέλεσμα οι εικόνες που σχηματίζονται να είναι ασπρόμαυρες.

Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι συνοπτικά η ακόλουθη: από τη θέρμανση ενός μεταλλικού νήματος (συνήθως από βολφράμιο, W) παράγονται ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται υπό την επίδραση μιας διαφοράς δυναμικού. Για το SEM η διαφορά αυτή κυμαίνεται από 2 έως 50 kV. Η επιταχυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται με αυτόν τον τρόπο, περνάει αρχικά μέσα από διαφράγματα που της προσδίδουν ομοιομορφία και στη συνέχεια από διάφορους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς οι οποίοι εστιάζουν την δέσμη στο δείγμα. Μέσω των ηλεκτρομαγνητικών φακών, γίνεται η ρύθμιση της διαμέτρου της δέσμης, σε μέγεθος μερικών νανομέτρων (5-20 nm). Για την αποφυγή των αλληλεπιδράσεων της δέσμης με μόρια αέρα, το όλο σύστημα βρίσκεται σε θάλαμο υπερυψηλού κενού. Ένα μέρος των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού και υφίσταται ανελαστική σκέδαση. Αυτό σημαίνει ότι χάνουν ένα μέρος της αρχικής τους ενέργειας και ταυτόχρονα διεγείρουν τα άτομα του υλικού απελευθερώνοντας κάποια ηλεκτρόνια. Έτσι παράγονται τα λεγόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Από την ανελαστική σκέδαση κάποια ηλεκτρόνια αποκτούν μεγάλη ενέργεια και είναι δυνατόν να διαφύγουν από το δείγμα (οπισθοσκεδαζόμενα). Με τη χρήση ανιχνευτών συλλέγονται τα δευτερεύοντα και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και συντίθεται η εικόνα της επιφάνειας του δείγματος [39].

Η δομή και μορφολογία των δειγμάτων νανοανθράκων που παρασκευάστηκαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο καταγράφηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Οι εικόνες των υλικών ελήφθησαν χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο FEI,

εξοπλισμένο με δευτερεύοντα ανιχνευτή και νήμα βολφραμίου που λειτουργεί από 5 έως 25 kV.



**Εικόνα 2.9.** Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο FEI Inspect.

### 2.4.3. Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD)

Στην οπτική περιοχή, για την μελέτη του φάσματος αλλά και της κατανομής της ενέργειας στα διάφορα μήκη κύματος χρησιμοποιούνται κυρίως οι εξής δύο μέθοδοι:

- Διάθλαση από πρίσματα και
- Περίθλαση από κατάλληλο φράγμα.

Πρακτικά όμως και οι δύο μέθοδοι που αναφέρθηκαν παρουσιάζουν δυσκολίες και για αυτό το λόγο η κυριότερη μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για την έρευνα του φάσματος βασίζεται στην περίθλαση των ακτίνων Χ από τους κρυστάλλους του υλικού, οι οποίοι ενεργούν ως φυσικά τρισδιάστατα φράγματα. Η χρησιμοποίηση αυτή των κρυστάλλων έρχεται ως άμεση συνέπεια της θεώρησης του φαινομένου της περίθλασης από τον Bragg σαν ισοδύναμο με ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου. Η περίθλαση μελετάται περισσότερο στην κρυσταλλογραφία, κι αυτό γιατί τα μήκη κύματος των ακτίνων Χ είναι περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο. Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες Χ συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια

δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι, αν ακτίνες X πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους.

Από το παραπάνω σχήμα διακρίνεται ότι η  $a$  ακτίνα ανακλάται από το πρώτο επίπεδο, η  $b$  από το δεύτερο και η  $c$  από το τρίτο κ.τ.λ. Αυτές οι ακτίνες όμως βρίσκονται σε φάση. Οι περιθλωμένες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg:

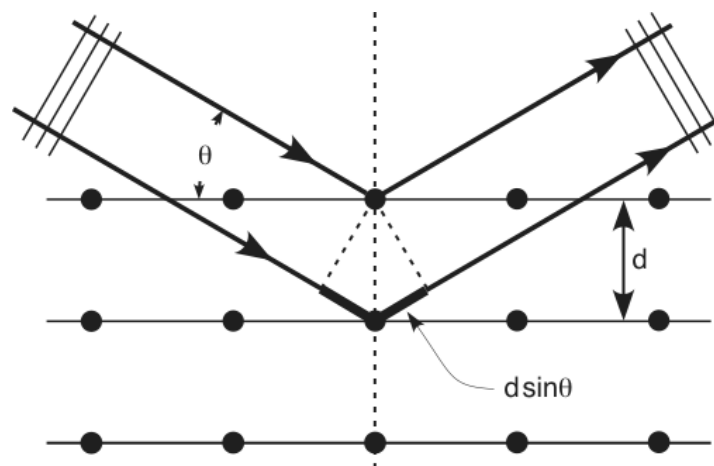
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad \text{Εξίσωση 2.2}$$

Όπου  $n$ : ακέραιος αριθμός,

$\lambda$ : το μήκος κύματος των ακτίνων X,

$d$ : η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και

$\theta$ : η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.



**Εικόνα 2.10.** Ανάκλαση ακτίνων X.

Οι παράμετροι λοιπόν που είναι γνωστές είναι το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας και η γωνία  $\theta$ . Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά  $d$ . Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση. Έτσι είτε:

- παραμένει σταθερό το  $\theta$  και μεταβάλλεται το  $\lambda$  (Μέθοδος Laue)

- παραμένει σταθερό το  $\lambda$  και μεταβάλλεται η γωνία  $\theta$  (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

Από τα σημαντικότερα προβλήματα, τα οποία εμφανίζονται κατά την εξέταση των υλικών με ακτίνες Χ είναι η απορρόφηση των ακτίνων Χ από τα υλικά, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό της διεισδυτικότητας των ακτίνων Χ σε ικανό βάθος και κατά συνέπεια τη μη άντληση ικανών στοιχείων, τα οποία είναι χρήσιμα για την ποιοτική και κυρίως την ποσοτική ανάλυση του εξεταζόμενου υλικού.

Κατά την πειραματική διαδικασία, η περίθλαση ακτίνων Χ εφαρμόστηκε για το χαρακτηρισμό των νανοανθράκων που παρήχθησαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο και στη συνέχεια στα νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με συγκέντρωση 8 phr σε MWCNTs/GP/MTH. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στη διάταξη XRD, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα πειράματα διεξήχθησαν με περιθλασίμετρο (40 kV, 30 mA), με πηγή ακτινοβολίας CuK $\alpha$  (μήκους κύματος  $\lambda=0.154$  nm), ρυθμού 0.03°/3s σε εύρος 2-80°.



**Εικόνα 2.11.** Περιθλασίμετρο Siemens D500.



#### **2.4.4. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) με τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR)**

Μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές λόγω των σημαντικών πληροφοριών που αποκομίζουμε για τη δομή των χημικών μορίων είναι η φασματοσκοπία υπέρυθρου (Infrared, IR). Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου που χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση, για τη διαλεύκανση της δομής μιας ένωσης δίνοντας το δακτυλικό αποτύπωμα μιας ουσίας. Ωστόσο, το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων, επομένως το IR φάσμα μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη συγκέντρωση ενός συστατικού στο δείγμα συγκρίνοντας το βάθος μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης με το βάθος της ίδιας ταινίας ενός φάσματος με γνωστή συγκέντρωση συστατικού.

Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος βρίσκεται μεταξύ της ορατής περιοχής και της περιοχής των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0.8 έως 300  $\mu\text{m}$  και διακρίνεται στις περιοχές εγγύς (0.8 έως 2.5  $\mu\text{m}$ ), κύριο (2.5 έως 50  $\mu\text{m}$ ) και άπω (50 έως 1000  $\mu\text{m}$ ) IR. Στην περιοχή του εγγύς και κυρίως IR παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας ενώ στο άπω IR παρατηρούνται μεταβολές στην περιστροφή τους.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις (IR-active) είναι αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή, όπως για παράδειγμα στα μόρια που αποτελούνται από ετεροάτομα ή στα μόρια που αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας. Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο με ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου. Αν ένα διατομικό μόριο όπως το  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$  δεν έχει διπολική ροπή, δεν διεγείρεται η περιστροφή και η δόνησή του με απορρόφηση ακτινοβολίας οπότε είναι αδρανές (IR-inactive) στην υπέρυθρη φασματομετρία.

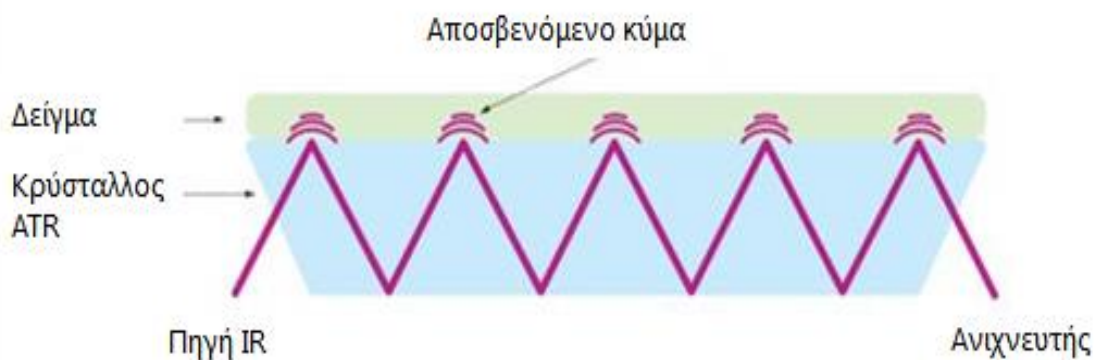
Ειδικότερα, για τη μελέτη των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε φασματομετρία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης. Για

το χαρακτηρισμό των δειγμάτων με τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο FT-IR Nicolet™ iS50 (Εικόνα 2.12).



**Εικόνα 2.12.** Φασματόμετρο FT-IR Nicolet™ iS50 της ThermoFisher Scientific.

Το χαρακτηριστικό του φασματομέτρου FT-IR είναι το συμβολόμετρο Μίκελσον (Michelson Interferometer), το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ πηγής και δείγματος. Επιπρόσθετα, για να επιτευχθεί η μέθοδος εξασθενημένης ολικής ανάκλασης τοποθετείται στο διαμέρισμα της κυψελίδας του φασματομέτρου το εξάρτημα ανάκλασης ATR, όπως διαφαίνεται στην Εικόνα 2.13.



**Εικόνα 2.13.** Αρχή της μεθόδου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR).

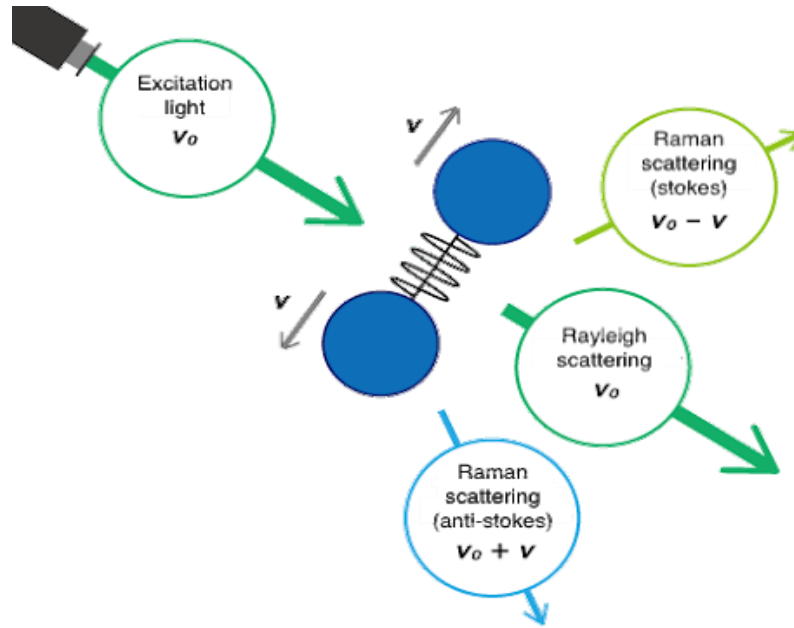
Στην τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης, η οπτική ίνα υφίσταται πολλαπλές ανακλάσεις στην διεπιφάνεια μεταξύ ενός κρυστάλλου (π.χ. ZnSe) με υψηλό δείκτη διάθλασης και του δείγματος. Λόγω της γωνίας πρόσπτωσης και της διαφοράς στους δείκτες διάθλασης των δυο υλικών, η ακτινοβολία διεισδύει στο δείγμα κατά το ήμισυ του μήκους κύματος σε κάθε ανάκλαση. Η διαδοχή πολλών ολικών ανακλάσεων που εξασθενούν διαδοχικά οδηγεί σε συσσώρευση της απορρόφησης.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό στερεών δειγμάτων διαφόρων επιφανειών, μεγεθών και σύστασης, όπως λεπτά φύλλα και ίνες πολυμερών, τρόφιμα, ελαστικά, επιστρώσεις, υμένια, πάστες κ.ά. τα οποία είναι δύσκολα στο χειρισμό τους και δεν μπορούν να εξετασθούν με τις συμβατικές τεχνικές προετοιμασίας στερεών δειγμάτων στο IR [40].

#### 2.4.5. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία μέθοδος μη-ελαστικής σκέδασης φωτός, η οποία παίρνει το όνομά της από το αντίστοιχο φαινόμενο. Το φαινόμενο Raman παρατηρήθηκε, για πρώτη φορά το 1928, από τους C. V. Raman και K. S. Krishnan. Όταν κάποιο υλικό σύστημα (αέριο, υγρό, στερεό, άμορφο ή κρυσταλλικό) ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία τότε η διάχυτη ακτινοβολία, που σκεδάζεται, (σε διευθύνσεις, γενικά, διαφορετικές από τη διεύθυνση πρόσπτωσης, διέλευσης ή ανάκλασης, αλλά όχι απαραίτητα), περιέχει νέες φασματικές περιοχές δηλαδή συχνότητες διαφορετικές από εκείνη της προσπίπτουσας-διεγείρουσας ακτινοβολίας ( $\omega_{\text{laser}} \neq \omega_{\text{scattered}}$ ).

Οι φασματικές γραμμές με συχνότητα μικρότερη της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λέιζερ καλούνται γραμμές Stokes ( $\omega_{\text{scattered}} - \omega_{\text{laser}} < 0$ ) και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση ενώ οι φασματικές γραμμές με συχνότητα μεγαλύτερη καλούνται γραμμές anti-Stokes ( $\omega_{\text{scattered}} - \omega_{\text{laser}} > 0$ ) και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις. Στην περίπτωση αυτή η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.



**Εικόνα 2.14.** Μοριακές δονήσεις και σκέδαση Raman [41].

Η περιγραφή του φαινομένου Raman, παρ' ότι δεν είναι η πληρέστερη δυνατή, έχει ενδιαφέρον επειδή στηρίζεται στη θεμελιώδη έννοια της πολωσιμότητας (polarizability) των υλικών. Σε ένα υλικό, που βρίσκεται υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου  $\vec{E}$ , αναπτύσσεται μία επαγόμενη πόλωση, ( $\vec{P}$  = polarization, διπολική ροπή ανά μόριο, ανά μονάδα όγκου, ή ανά μοναδιαία κυψελίδα, ανάλογα με το είδος του υλικού συστήματος που μελετάμε), η οποία είναι ανάλογη του ηλεκτρικού πεδίου:

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad \text{Εξίσωση 2.3}$$

Όπου  $\vec{\alpha}$  ο συντελεστής πολωσιμότητας και εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρονικό νέφος του μορίου μπορεί να «παραμορφωθεί». Όταν το ηλεκτρικό πεδίο προέρχεται από ένα εναλλασσόμενο μονοχρωματικό ηλεκτρομαγνητικό κύμα η ταλαντούμενη πόλωση έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ή σκέδαση ακτινοβολίας. Στην περίπτωση που το υλικό σύστημα εκτελεί και μία εσωτερική κίνηση, η κίνηση αυτή θα έχει επίπτωση και στην πολωσιμότητα. Η εσωτερική αυτή κίνηση παράγεται κατά τη μοριακή δόνηση ή περιστροφή ενός μορίου [42].

Επομένως, τα φάσματα Raman μπορούν να χαρακτηριστούν ως «δακτυλικό αποτύπωμα» ενός μορίου καθώς παρέχουν πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά του. Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αφορούν στο γεγονός ότι είναι μη

καταστρεπτική και στο ότι απαιτεί μικρή ποσότητα δείγματος χωρίς προεπεξεργασία.

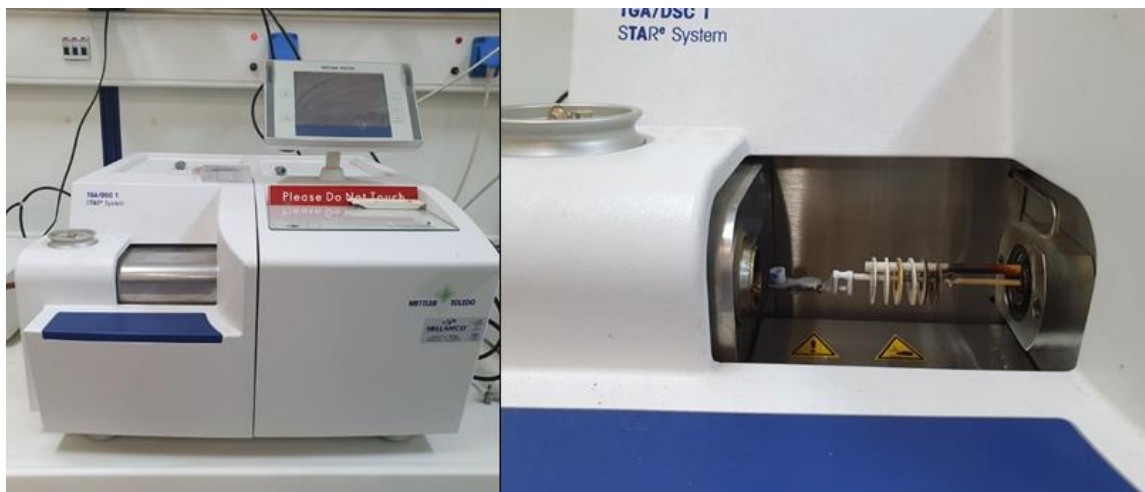


Εικόνα 2.15. Φασματοόμετρο Raman τύπου inVia Renishaw Raman microscope.

#### 2.4.6. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) χρησιμοποιείται στην επιστήμη των πολυμερών κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας των υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Η τεχνική αυτή βασίζεται στη καταγραφή της μεταβολής της μάζας του δείγματος κατά την αλλαγή της θερμοκρασίας.

Το βασικό μέρος του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός σε φούρνο που καλείται θερμοζυγός (Thermobalance). Κατά την ανάλυση TGA το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Σε ένα τυπικό διάγραμμα παρουσιάζεται η αλλαγή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας και ο ρυθμός μεταβολής του βάρους.



**Εικόνα 2.16.** Θερμοζυγός TGA/DTA της εταιρείας Mettler-Toledo.

Από τα διαγράμματα που προκύπτουν από τη μέθοδο αυτή, δύναται να διερευνηθούν διεργασίες που έχουν σαν αποτέλεσμα μεταβολή βάρους όπως η θερμική διάσπαση, η οξείδωση, αντιδράσεις με αέρια, προσδιορισμός περιεκτικότητας σε διαλύτη, υγρασία ή άλλες πτητικές ουσίες [43].

Για την ανάλυση με τη μέθοδο TGA ζυγίσθηκαν 10-20 mg του εκάστοτε νανοσυνθέτου και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ειδικά κεραμικά καψίδια. Όλες οι πειραματικές μετρήσεις έλαβαν χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-800 °C, με σταθερό ρυθμό αύξησης 10 °C/min με παράλληλη διαβίβαση αζώτου στα δείγματα. Στην Εικόνα 2.16 φαίνεται το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε και είναι της εταιρίας Mettler – Toledo (μοντέλο TGA – DTA). Σε κάθε νανοσύνθετο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε τουλάχιστον δύο δείγματα.

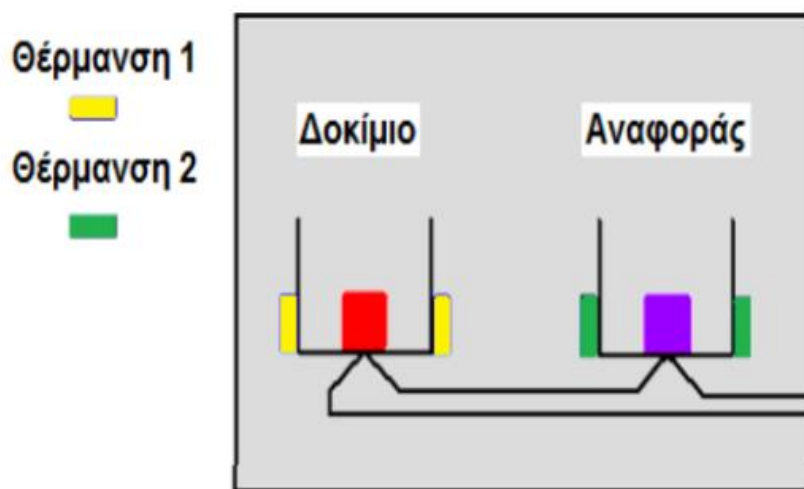
#### **2.4.7. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)**

Η μέθοδος της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των συνθέτων που παρασκευάστηκαν, με στόχο την παρατήρηση της θερμικής τους σταθερότητας και τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων τους.

Κατά την ανάλυση με την μέθοδο DSC χρησιμοποιούνται δύο δείγματα, το πρώτο είναι το υπό εξέταση δείγμα και το δεύτερο είναι το δείγμα αναφοράς. Τα δύο αυτά δείγματα τοποθετούνται σε ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφονται συνεχώς η θερμοκρασία, ο χρόνος της ανάλυσης και η θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται από αυτά. Κάθε μείωση ή αύξηση της ενέργειας που παρατηρείται στο δείγμα



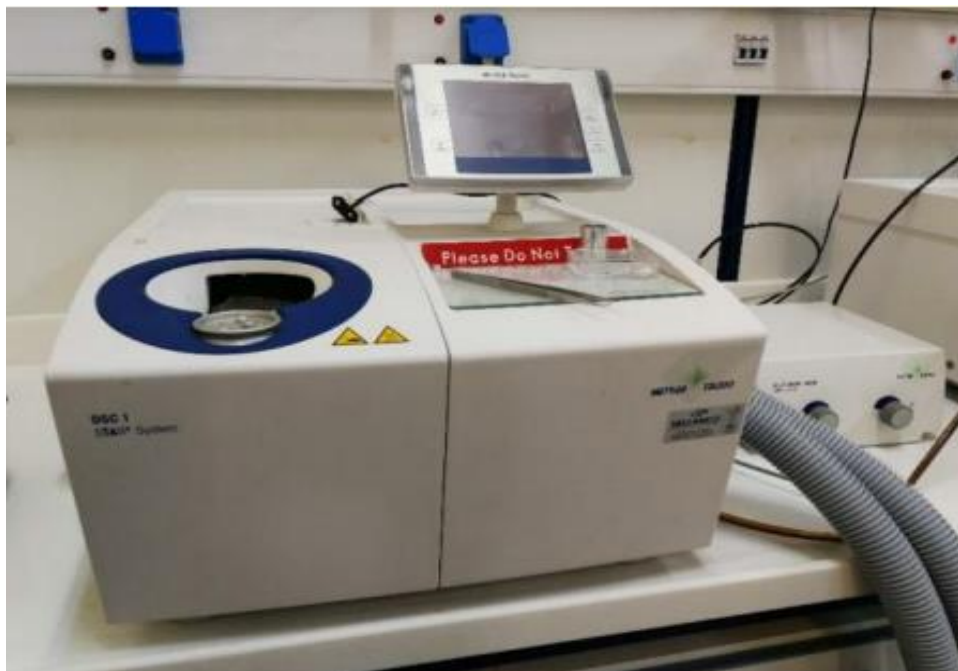
αντιστοιχεί στην εμφάνιση φυσικών ή χημικών φαινομένων. Η διάταξη DSC ουσιαστικά σαρώνει μία θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά πως συμπεριφέρεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς αυτό θερμαίνεται. Σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, από τα οποία το ένα περιέχει το δείγμα μας και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό (Εικόνα 2.17). Η ροή αζώτου εξασφαλίζει μία αδρανή ατμόσφαιρα στο περιβάλλον όπου βρίσκονται οι υποδοχείς ενώ παράλληλα ένας ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης ίσο με 10 βαθμούς ανά λεπτό. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς μετριέται με μεγάλη ακρίβεια με την βοήθεια υπερευαίσθητων θερμοζυγών. Στην πραγματικότητα η λειτουργία του ελεγκτή είναι πολύ σημαντική, καθώς είναι υπεύθυνος για την εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο χωριστών καψιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς. Λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά και επομένως το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Σε ένα πείραμα DSC ουσιαστικά μετράται με ακρίβεια το ποσό της επιπλέον θερμότητας  $q/t$  το οποίο απαιτεί υποδοχέας που περιέχει το πολυμερές σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Το αποτέλεσμα που προκύπτει από μία διάταξη DSC είναι ένα διάγραμμα ροής της θερμότητας  $q/t$  ως προς την θερμοκρασία.



**Εικόνα 2.17.** Θέρμανση δείγματος αναφοράς και υπό εξέταση δοκιμίου σε διαφορετικά θερμικά στοιχεία.



Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν τα δείγματα σε ειδικά καψίδια αλουμινίου. Έπειτα τα καψίδια τοποθετήθηκαν στο φούρνο του οργάνου, το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 2.18, ενώ το κενό καψίδιο τοποθετήθηκε στη θέση αναφοράς. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε περιελάμβανε θέρμανση με ρυθμό 10 °C/min από 0 έως 250 °C.



Εικόνα 2.18. Πειραματική διάταξη DSC της εταιρείας Mettler-Toledo.

#### 2.4.7.1. Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Αντίθετα με τις παραδοσιακές συσκευές που καταγράφουν απλά την αντίσταση και την αγωγιμότητα των μετρούμενων δειγμάτων, οι συσκευές Loresta-GP (MCP-T1610) και Hiresta-UP (MCP-HT450) λαμβάνουν υπόψη και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δοκιμίων καταγράφοντας έτσι πιο ρεαλιστικά και απόλυτα μεγέθη, όπως η επιφανειακή αντίσταση (Surface Resistivity,  $R_s$ ) και η αγωγιμότητα (Electrical Conductivity,  $\sigma$ ). Οι συσκευές αυτές χρησιμοποιούνται για χαρακτηρισμό πληθώρας αγώγιμων υλικών όπως χρώματα, πλαστικά, ελαστομερή, υμένια, σιλικόνες κ.ά.



**Εικόνα 2.19.** Συσκευές Loresta GP MCP-T1610 (αριστερά) και Hiresta UP MCP-HT450 (δεξιά).

Η χρήση και των δυο συσκευών κρίθηκε αναγκαία καθώς καλύπτουν διαφορετικό εύρος μετρούμενης αντίστασης. Η Loresta-GP καλύπτει αντιστάσεις με εύρος  $10^{-3}$ - $10^7$   $\Omega$  ενώ η Hiresta-UP χρησιμοποιείται για υψηλότερες αντιστάσεις με εύρος περίπου  $10^4$ - $10^{13}$   $\Omega$ .

Οι μετρήσεις με τη Loresta-GP πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο μέτρησης 4 σημείων, η οποία αντίθετα με την συμβατική μέθοδο μέτρησης 2 σημείων αποδίδει πιο ακριβείς μετρήσεις της αντίστασης και αγωγιμότητας καθώς εξαλείφει τις απώλειες λόγω αντίστασης των επαφών και των καλωδίων. Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ο ανιχνευτής (probe) RMH114 για ανομοιόμορφα δείγματα. Για τα υλικά με υψηλότερες ηλεκτρικές αντιστάσεις χρησιμοποιήθηκε η Hiresta-UP με τον ανιχνευτή ομοκεντρικού δακτυλίου (concentric ring probe) RMH214 (Εικόνα 2.20).



**Εικόνα 2.20.** Ανιχνευτής ESP RMH114 (αριστερά) και ανιχνευτής δακτυλίου URS RMH214 (δεξιά).

Με τη χρήση της Loresta-GP, η επιφανειακή αντίσταση ( $R_s$ ,  $\Omega/\text{cm}^2$ ) των δειγμάτων, συνήθως λεπτών φιλμ ή υμενίων, υπολογίζεται ως εξής:

$$R_s = R \cdot RCF$$

Εξίσωση 2.4



Όπου,  $R$  ( $\Omega$ ) η αντίσταση σύμφωνα με το νόμο του Ohm ( $R = V/I$ ), και RCF (Resistivity Correction Factor) ο παράγοντας διόρθωσης της αντίστασης που υπολογίζεται βάσει τύπου, γεωμετρίας, μεγέθους και πάχους ( $t$ , cm) του δείγματος. Η αντίσταση επιφάνειας χρησιμοποιείται για μέτρηση αντίστασης σε επικαλύψεις πάνω σε υποστρώματα, συνήθως για μέτρηση βαφών. Όταν γίνονται μετρήσεις επιφανειακής αντίστασης θεωρείται ότι το ρεύμα ρέει μόνο στην επιφάνεια του δοκιμίου. Αυτό δεν είναι απόλυτα σωστό. Στην πραγματικότητα υπάρχει μια μικρή ποσότητα ρεύματος που ρέει μέσα από τον όγκο του υλικού όμως για λόγους ευκολίας θεωρείται ότι το ρεύμα καλύπτει μια πολύ λεπτή στρώση στην επιφάνεια, που θεωρείται μηδενικού πάχους.

Αντίστοιχα, η αντίσταση που αφορά στον όγκο του υλικού και χρησιμοποιείται περισσότερο για αξιολόγηση της αντίστασης των υλικών με μεγάλο πάχος καλείται αντίσταση όγκου ( $R_v$ ,  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) και προκύπτει ως εξής:

$$R_v = R \cdot \text{RCF} \cdot t \quad \text{Εξίσωση 2.5}$$

Με τη χρήση της Hiresta-UP οι αντιστάσεις  $R_s$  και  $R_v$  υπολογίζονται σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$R_s = R \cdot \text{RCFs} \quad \text{Εξίσωση 2.6}$$

και

$$R_v = R \cdot \text{RCFv} \cdot \left(\frac{1}{t}\right) \quad \text{Εξίσωση 2.7}$$

που χρησιμοποιούν διαφορετικούς παράγοντες διόρθωσης.

Για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ( $\sigma$ , S/cm ή  $1/\Omega \cdot \text{cm}$ ) κατά τη μέτρηση και με τα δυο όργανα χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

$$\sigma = \frac{1}{R_v} \quad \text{Εξίσωση 2.8}$$

#### 2.4.8. Ηλεκτρομαγνητική Θωράκιση

Η μέτρηση της ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης των ναοσυνθέτων πραγματοποιήθηκε με χρήση της συσκευής ANRITSU MS46122B Compact Shockline

VNA με συχνότητες στη ζώνη-Χ (X-band) 8.2-12.4 GHz. Οι συχνότητες αυτές αποτελούν μια ζώνη συχνοτήτων στην περιοχή ραδιοκυμάτων και μικροκυμάτων του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Το μικρό μήκος κύματος επιτρέπει υψηλότερη ανάλυση και ακρίβεια για αναγνώριση του εκάστοτε στόχου και για το λόγο αυτό στις συχνότητες 8.2-12.4 GHz λειτουργούν πολλά ραντάρ με εφαρμογές στη ναυτιλία, την παρακολούθηση καιρού, τον έλεγχο εναέριας κυκλοφορίας κ.α.

Πριν τις μετρήσεις πραγματοποιήθηκε μία πλήρης βαθμονόμηση SSLT (short-short-load-through) δύο θηρών. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν ανάμεσα σε δύο προσαρμογείς κυματοδηγών και οι παράμετροι  $S_{21}$  ( $S_{12}$ ) και  $S_{11}$  ( $S_{22}$ ) καταγράφηκαν για κάθε σύνθετο φιλμ.



**Εικόνα 2.21.** Συσσκευή ANRITSU MS46122B Compact Shockline VNA.



### 3. Πειραματικά Αποτελέσματα

#### 3.1. Παραγωγή νανοανθράκων με τη μεταλλοθερμική μέθοδο

Κατά τη μεταλλοθερμική μέθοδο, πραγματοποιήθηκε αρχικά μαγνησιοθερμική αναγωγή, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση που περιγράφει η Εξίσωση 1.1, ως προς παραγωγή MgO και C. Το συλλεγμένο αυτό προϊόν επεξεργάστηκε με διάλυμα HCl 3M και από τη διαδικασία αυτή προέκυψαν οι ποσότητες νανοάνθρακων, όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα.

**Πίνακας 3.1.** Ποσότητες νανοανθράκων που προέκυψαν μετά την επεξεργασία προϊόντος μεταλλοθερμικής μεθόδου

Δείγμα	Ογκομετρική παροχή CO <sub>2</sub> (ml/min)	Χρόνος αντίδρασης (min)	Μάζα συλλεγμένου προϊόντος (C+MgO) (g)	Μάζα νανοανθράκων (g)
F01	20	30	1.0027	0.095
F02	20	30	1.0052	0.080
F03	50	30	1.0018	0.108
F04	20	60	1.0003	0.113
F05	50	30	1.0020	0.108
F06	20	60	1.0017	0.099
F07	20	30	1.0058	0.090
F08	50	30	1.0008	0.108
F09	50	30	1.0041	0.106
F10	50	30	1.0038	0.104
F11	50	30	1.0022	0.112

Αρχικά, γίνεται εκτίμηση της ποσότητας των νανοανθράκων που θα έπρεπε να παραχθούν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο. Έτσι, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (Εξίσωση 1.1) 48.6 g του Mg δαπανώνται για την παραγωγή 12.01 g σε C και 80.61 g σε MgO. Η συνολική μάζα του C και του MgO που προκύπτουν από την αντίδραση είναι 92.62 g. Έχοντας υπόψη, ότι χρησιμοποιούμε 1 g του Mg πρέπει να λαμβάνουμε 1.905 g του συνολικού προϊόντος C και MgO εκ των οποίων ~ 247 mg νανοανθράκων. Άρα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι στοιχειομετρικά η απόδοση στην παραγωγή των νανοανθράκων, που είναι η μάζα του C προς τη μάζα των C και MgO, ανέρχεται σε ~ 13 %.

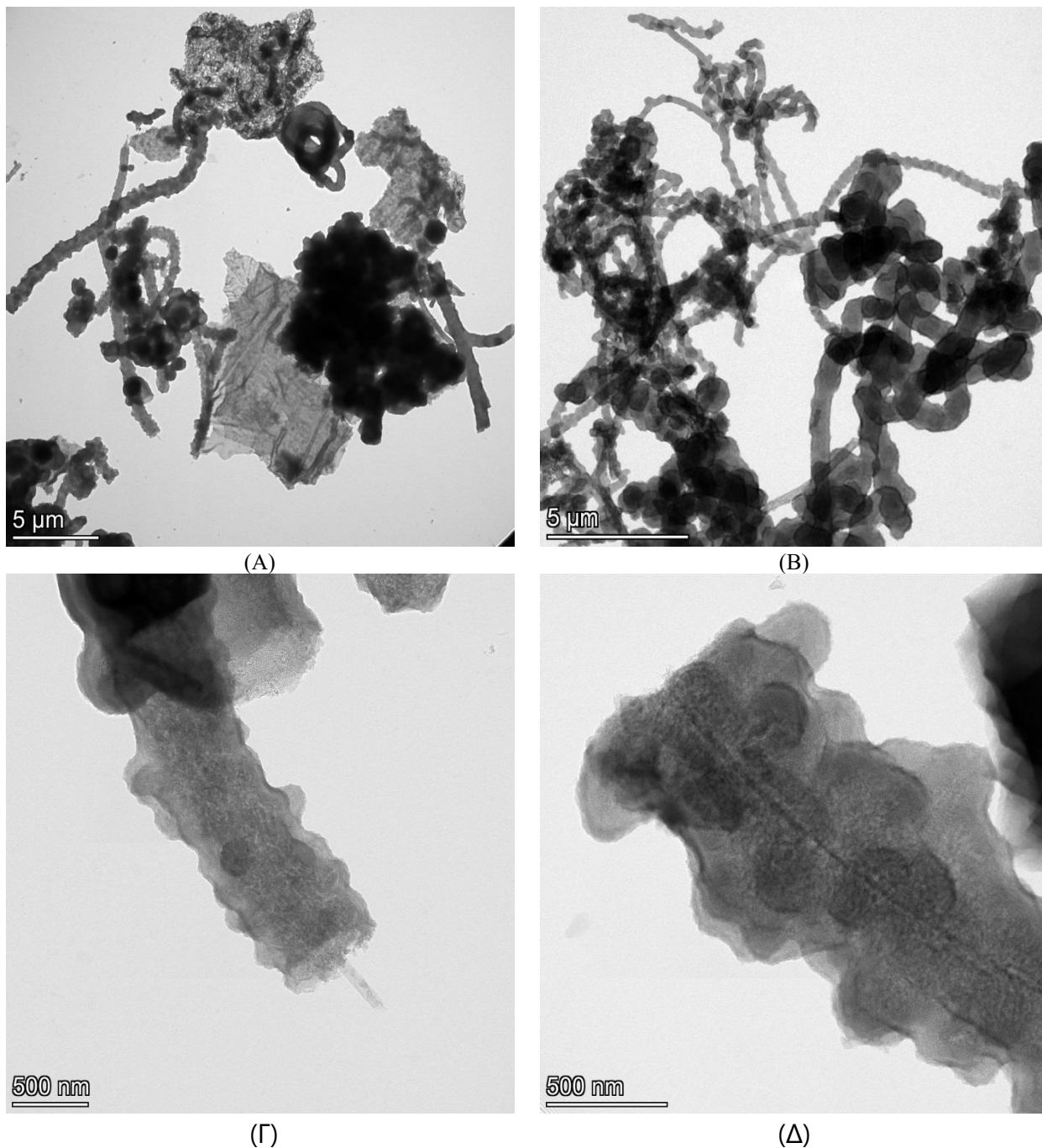
Ο Πίνακας 3.1 δείχνει ότι η ποσότητα των νανοανθράκων καθώς και του συνολικού προϊόντος νανοανθράκων και MgO που συλλέγονται είναι μικρότερες συγκριτικά με τις προβλεπόμενες τιμές. Διαφαίνεται επίσης μικρή αύξηση στη μάζα παραγόμενων νανοανθράκων με την αύξηση ροής του αερίου CO<sub>2</sub> από 20 ml/min στα 50 ml/min. Η χαμηλότερη πειραματική παραγωγή νανοανθράκων μπορεί να εξηγηθεί από τη μερική απώλεια του υλικού κατά τη διαδικασία συλλογής αμέσως μετά την αντίδραση και μετά την επεξεργασία με HCl καθώς και από την επίδραση του CO<sub>2</sub> σύμφωνα με την αντίδραση Boudouard (CO<sub>2</sub> + C → 2CO).

### **3.2. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (TEM)**

Οι λεπτομέρειες της μορφολογίας των νανοανθράκων μεταλλοθερμικής μεθόδου μελετήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε η παρουσία σωληνοειδών μορφολογιών (Εικόνα 3.1), απομονωμένων ή σε συμπλέγματα. Στο κέντρο μερικών σωλήνων υπάρχει πολύ λεπτό κανάλι που δημιουργεί ένα δίκτυο διακλαδώσεων. Υπάρχουν επίσης και πολλές συμπαγείς ίνες. Οι σωλήνες και οι ίνες έχουν τοιχώματα που διαφέρουν από τα συμβατικά τοιχώματα των CNTs καθώς φέρουν στρογγυλές εξοχές και έχουν ανομοιογενή κατανομή άνθρακα.

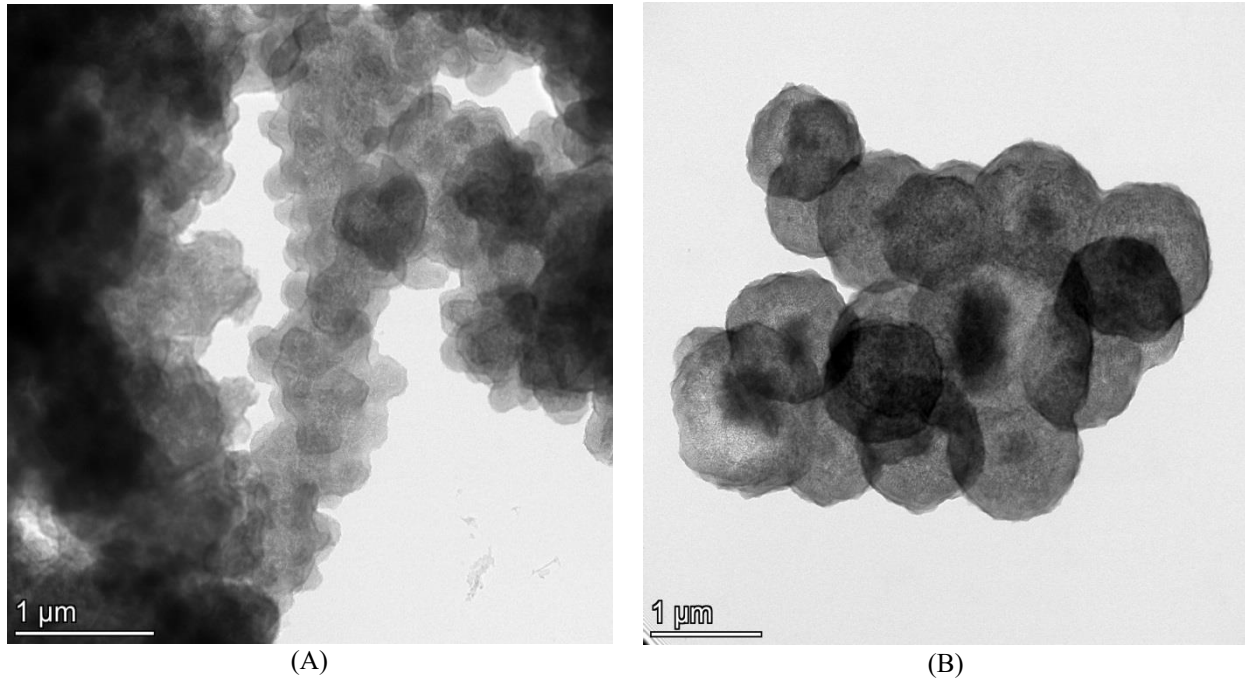
Επίσης, άλλες δομές που παρατηρήθηκαν και επιβεβαιώθηκαν και στο SEM, είναι γραφενικά φύλλα (Εικόνα 3.1) και σφαιρίδια που σχηματίζουν συστάδες σαν σύννεφα (Εικόνα 3.2) που υπάρχουν χωριστά ή περιβάλλονται από σωληνοειδείς νανοδομές.





**Εικόνα 3.1.** Μικρογραφίες TEM νανοανθράκων με διαφορετικές μορφολογίες που δημιουργήθηκαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο στους 675 °C με (Α) μεγέθυνση 2050x και κλίμακα 5 μm (Β) μεγέθυνση 3300x και κλίμακα 5 μm (Γ) μεγέθυνση 17500x και κλίμακα 500nm και (Δ) μεγέθυνση 28500x και κλίμακα 500 nm.





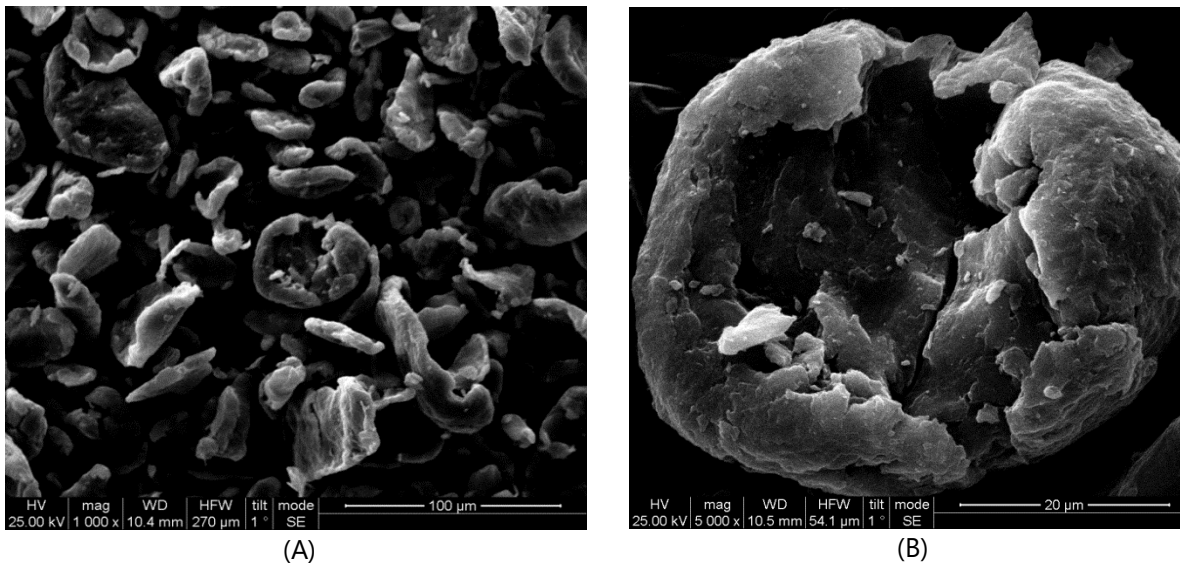
**Εικόνα 3.2.** Μικρογραφίες TEM νανοανθράκων με διαφορετικές μορφολογίες που δημιουργήθηκαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο στους 675 °C με (A) μεγέθυνση 14000x και κλίμακα 1  $\mu\text{m}$  (B) μεγέθυνση 1100x και κλίμακα 1  $\mu\text{m}$ .

Η εξωτερική επιφάνεια των νανοδομών άνθρακα που λαμβάνονται με τη μεταλλοθερμική μέθοδο χαρακτηρίζεται από τραχύτητα, γεγονός που ευνοεί τη μηχανική αλληλεπίδραση με την εποξειδική μήτρα κατά τη χρήση τους ως μέσα ενίσχυσης. Επίσης, ο σχηματισμός διαφορετικών γεωμετριών και μορφολογιών είναι πιθανό να ευνοήσει τη συνεργιστική τους δράση σε διάφορες ιδιότητες των νανοσυνθέτων τους.

### 3.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

#### 3.3.1. Νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου

Με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μελετήθηκε αρχικά η σκόνη Mg, η οποία χρησιμοποιήθηκε στη μεταλλοθερμική μέθοδο για παραγωγή νανοανθράκων. Στην Εικόνα 3.3. παρουσιάζονται μικρογραφίες SEM της σκόνης Mg, στις οποίες διακρίνονται κόκκοι μεγάλων διαστάσεων (μέχρι  $\sim 50 \mu\text{m}$ ) σε σχήμα παραμορφωμένων και σπασμένων σφαιριδίων.



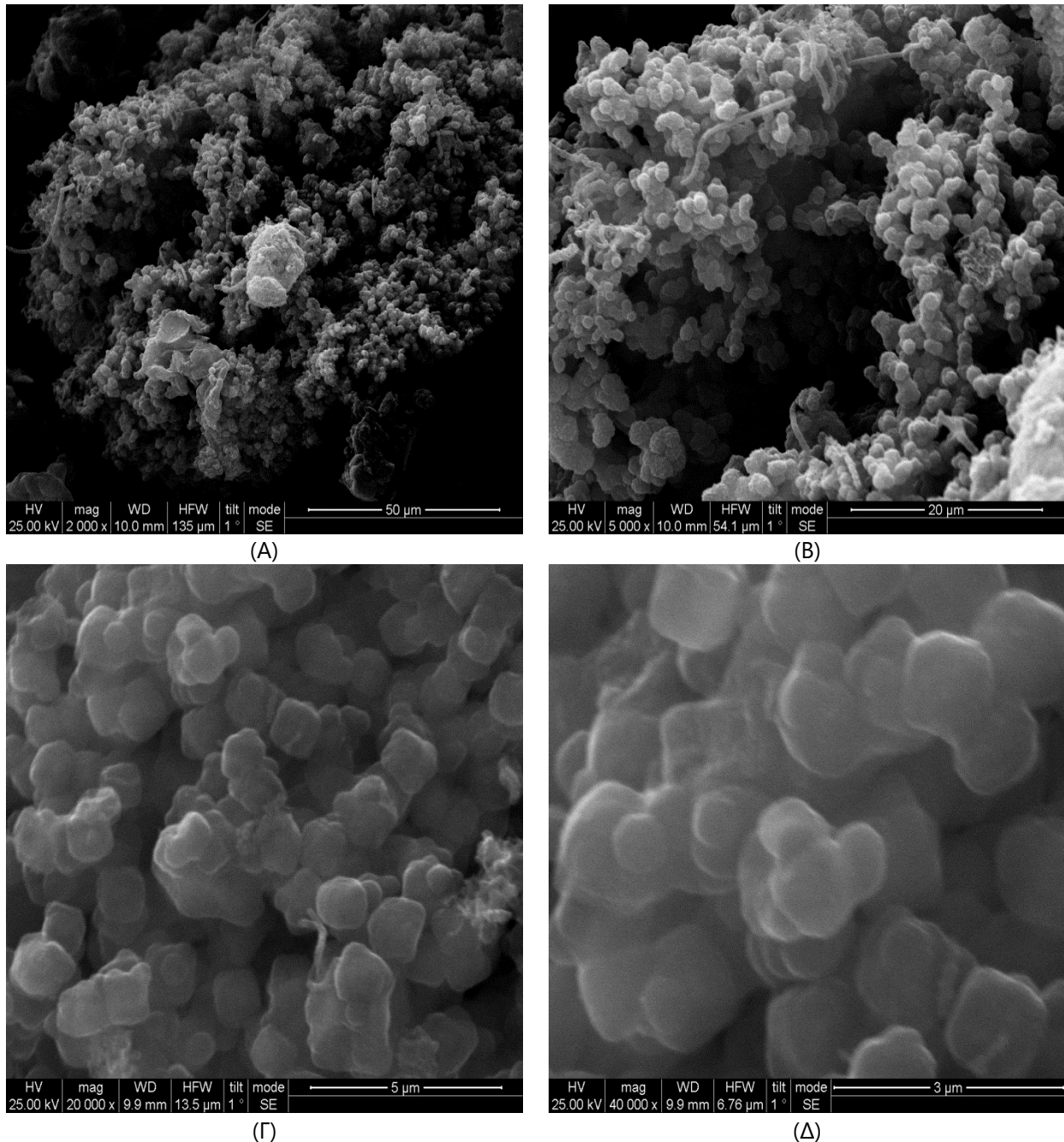
**Εικόνα 3.3.** Μικρογραφίες SEM μαγνησίου με (Α) μεγέθυνση 1000x και κλίμακα 100  $\mu\text{m}$  (Β) μεγέθυνση 5000x και κλίμακα 20  $\mu\text{m}$ .

Στη συνέχεια, μελετήθηκαν οι παραγόμενοι νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου, για τη λήψη εικόνων των οποίων επιλέχθηκαν ενδεικτικά τα δείγματα F01 και F05 που παρασκευάστηκαν στους 675 °C με παροχή αερίου CO<sub>2</sub> 20 ml/min και 50 ml/min αντίστοιχα, για 30 min. Η ροή του αερίου που διαφέρει στα δυο δείγματα δεν παρατηρείται να επιφέρει διαφοροποιήσεις στη μορφολογία των νανοανθράκων που λαμβάνονται.

Η Εικόνα 3.4 και η Εικόνα 3.5, με μικρογραφίες SEM δείχνουν το σχηματισμό νανοσωματιδίων με σφαιρικές, φυλλοειδείς και σωληνοειδείς γεωμετρίες. Οι σφαίρες έχουν μια αρκετά λεία επιφάνεια και διάμετρο έως ~1  $\mu\text{m}$ . Η διάμετρος των σωληνοειδών νανοδομών κυμαίνεται από 100 έως 200 nm και επομένως μπορεί να υποθεθεί ότι είναι νανοϊνες άνθρακα χωρίς κενό στο εσωτερικό τους. Οι ίνες και οι σφαίρες ομαδοποιούνται κατά σχήμα και δημιουργούν συστοιχίες.

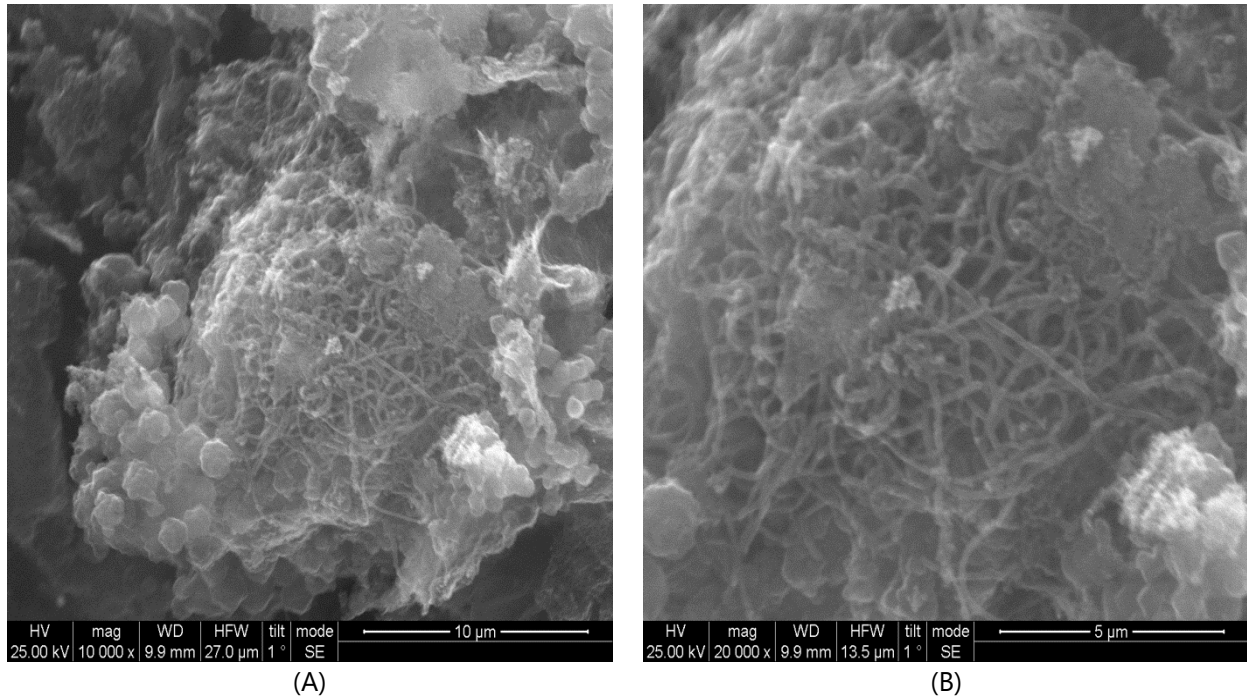
Η μεγάλη ποικιλία μορφολογιών που παρατηρούμε μπορεί να εξηγηθεί με την παρουσία του Mg σε διαφορετικές φυσικές καταστάσεις που υποστηρίζουν διαφορετικούς μηχανισμούς σχηματισμού των νανοανθράκων [18]. Αυτό συμβαίνει επειδή η πραγματική θερμοκρασία της αντίδρασης στην επιφάνεια των σωματιδίων Mg μπορεί τοπικά να κυμαίνεται και να φτάσει σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες από την καθορισμένη θερμοκρασία (675 °C) λόγω της εξώθερμης αντίδρασης που απελευθερώνει τεράστιες ποσότητες θερμότητας κατά την αναγωγή του CO<sub>2</sub>.

Στην Εικόνα 3.6, παρατηρούνται επίσης κελύφη σφαιρικών δομών, τα οποία «επαναλαμβάνουν» σχήματα που κατέχουν οι κόκκοι του Mg. Αυτό προφανώς οφείλεται στο γεγονός ότι η αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε άνθρακα λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια τηγμένων κόκκων και προχωράει πολύ γρήγορα στο βάθος των κόκκων χωρίς να χαλάει το σχήμα τους [19].

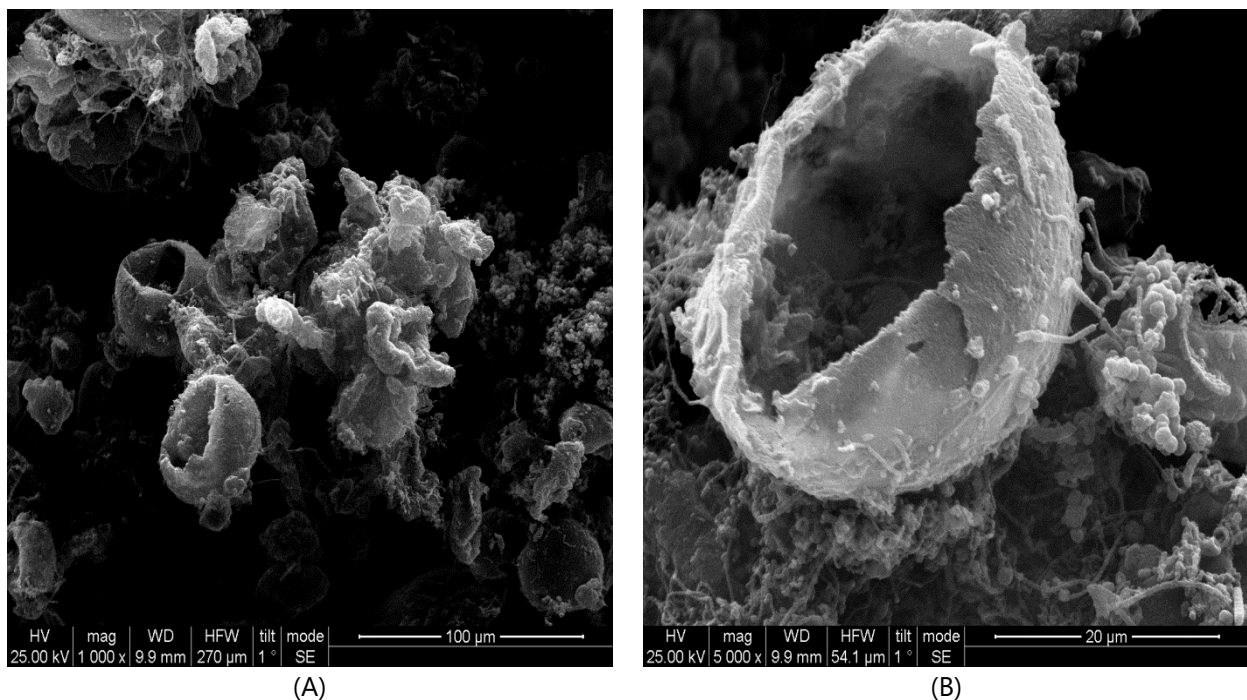


**Εικόνα 3.4.** Μικρογραφίες SEM νανοανθράκων δείγματος F05 που δημιουργήθηκαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο στους 675 °C με (Α) μεγέθυνση 2000x και κλίμακα 50 μm (Β) μεγέθυνση 10000x και κλίμακα 20 μm (Γ) μεγέθυνση 20000x και κλίμακα 5 μm (Δ) μεγέθυνση 40000x και κλίμακα 3 μm.





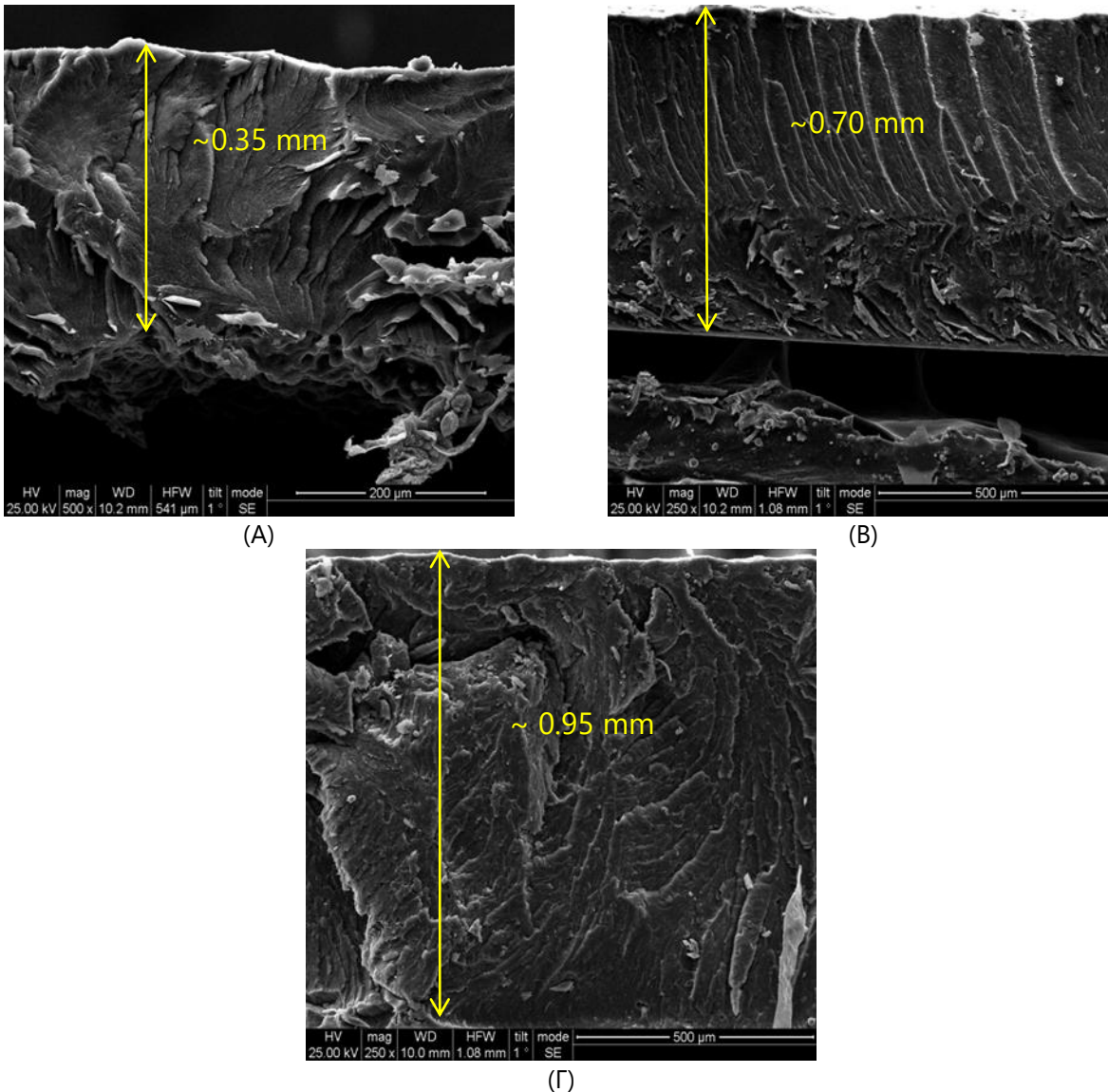
**Εικόνα 3.5.** Μικρογραφίες SEM νανοαυθράκων δείγματος F01 που δημιουργήθηκαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο στους 675 °C με (A) μεγέθυνση 10000x και κλίμακα 10 μm (B) μεγέθυνση 20000x και κλίμακα 5 μm.



**Εικόνα 3.6.** Μικρογραφίες SEM νανοαυθράκων δείγματος F05 που δημιουργήθηκαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο στους 675 °C με (A) μεγέθυνση 1000x και κλίμακα 100 μm (B) μεγέθυνση 5000x και κλίμακα 20 μm.

### 3.3.2. Σύνθετα εποξειδικής ρητίνης με γραφίτικά νανοεγκλείσματα

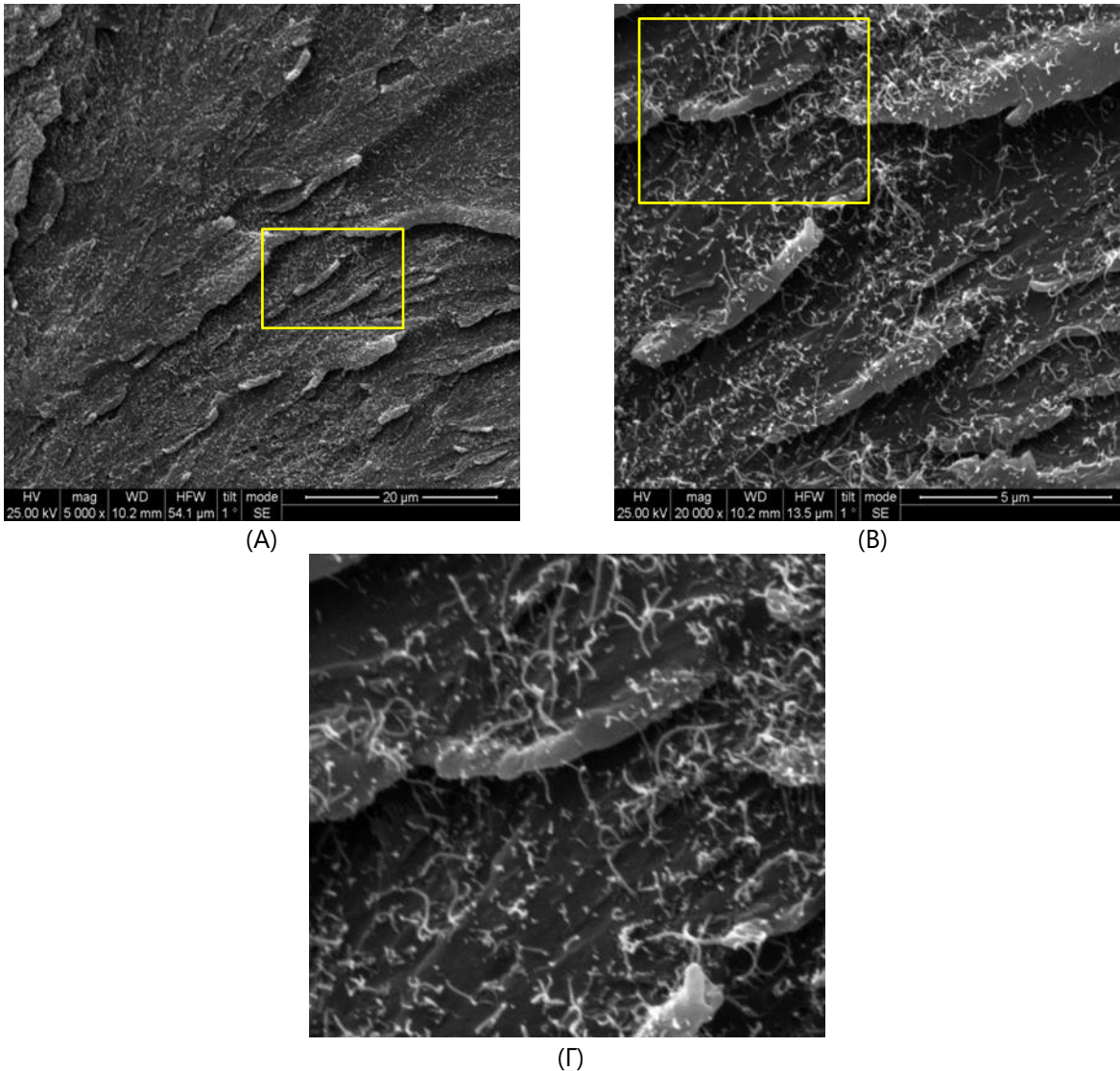
Με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μελετήθηκαν και τα νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης συγκέντρωσης 8 phr MWCNTs/GP/MTH. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν εγκάρσιες διατομές, όπως εμφανίζονται στην Εικόνα 3.7, από τις οποίες εκτιμούνται και τα πάχη των πλακιδίων στα ~0.35 mm, 0.70 mm και 0.95 mm για τα αντίστοιχα δείγματα.



**Εικόνα 3.7.** Μικρογραφίες SEM των εγκάρσιων διατομών των παρασκευασμένων δειγμάτων σε μορφή πλακιδίων: δείγμα Epoxy-MWCNTs 8 phr (μεγέθυνση 500 x, scale bar 200  $\mu\text{m}$ ) (A), δείγμα epoxy-GP 8 phr (μεγέθυνση 250 x, scale bar 500  $\mu\text{m}$ ) (B) και δείγμα epoxy-MTH 8 phr (μεγέθυνση 250 x, scale bar 500  $\mu\text{m}$ ) (Γ).

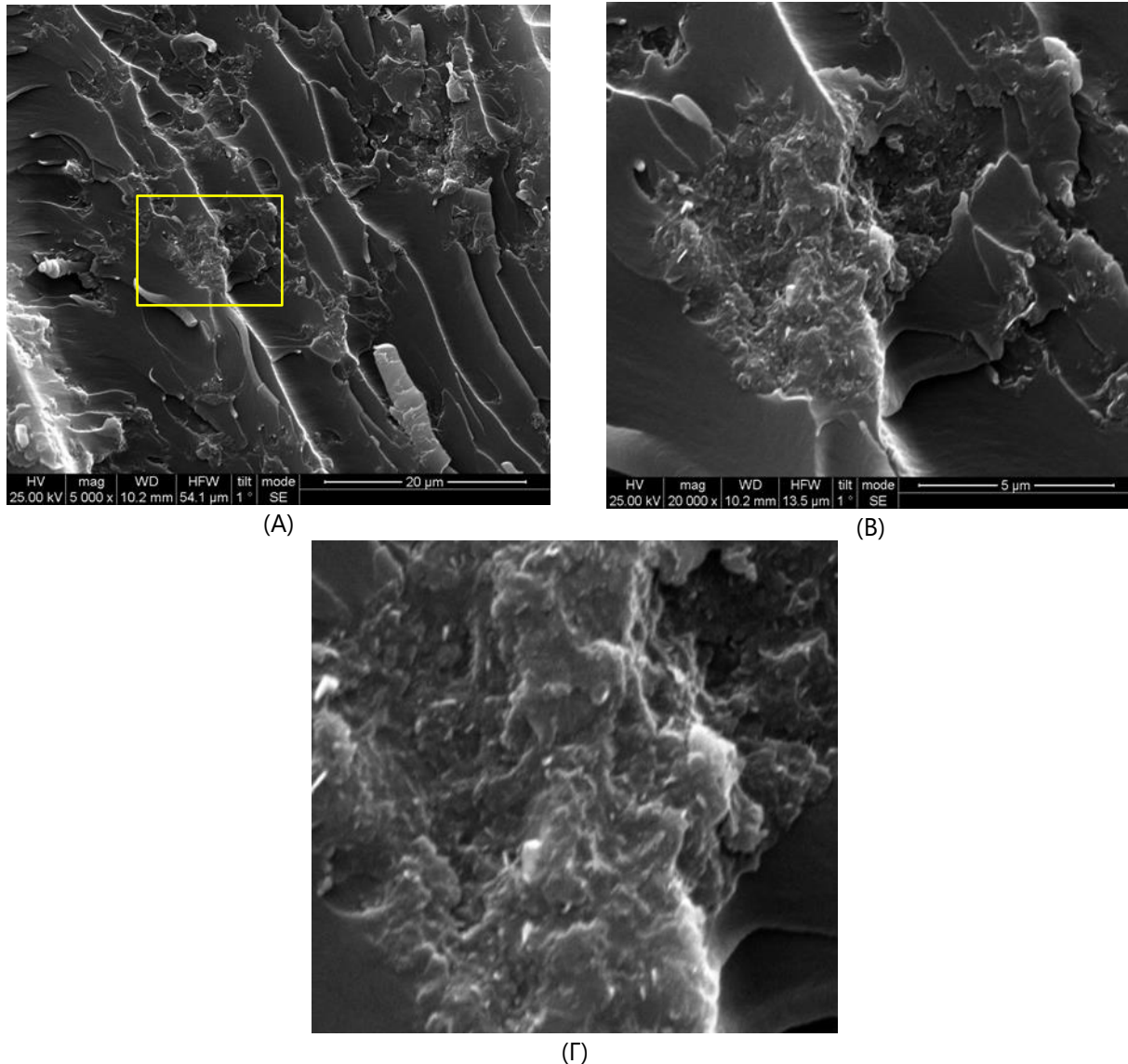


Ειδικότερα από την εγκάρσια διατομή του πλακιδίου Epoxy-8 ρhr MWCNTs λήφθηκαν μικρογραφίες SEM σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, όπως παρατηρείται στην Εικόνα 3.8. Από τις μικρογραφίες προκύπτει ότι το πληρωτικό υλικό, δηλαδή οι νανοσωλήνες άνθρακα, είναι ομοιογενώς διεσπαρμένοι στην εποξειδική ρητίνη.



**Εικόνα 3.8.** Μικρογραφίες SEM της εγκάρσιας διατομής του πλακιδίου Epoxy-8 ρhr MWCNTs με μεγεθύνσεις 5000x (A), 20000x (B) και 40000x (Γ) (scale bar 20 μm, 5 μm και 2 μm, αντίστοιχα).

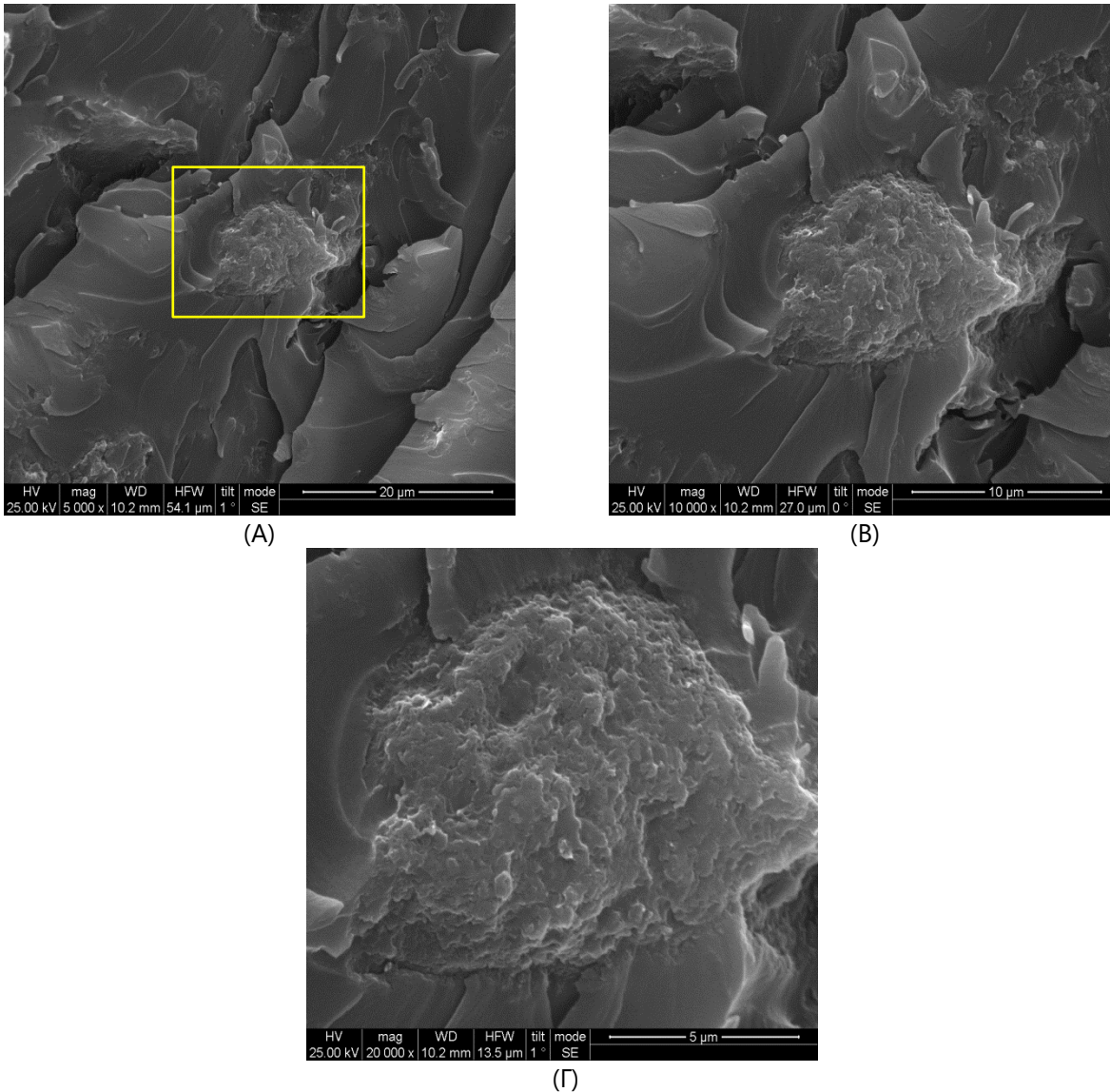
Για την εγκάρσια διατομή του πλακιδίου Epoxy-8 ρhr GP οι μικρογραφίες της Εικόνα 3.9 αποκαλύπτουν ορισμένες περιοχές οι οποίες αποδίδονται στο πληρωτικό υλικό, που είναι τα φύλλα γραφενίου, που προεξέχουν από την εποξειδική ρητίνη.



**Εικόνα 3.9.** Μικρογραφίες SEM της εγκάρσιας διατομής του πλακιδίου Epoxy-8 ρητ GP με μεγεθύνσεις 5000x (A), 20000x (B) και 40000x (Γ) (scale bar 20  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  και 2  $\mu\text{m}$ , αντίστοιχα).

Από την εγκάρσια διατομή του νανοσυνθέτου Epoxy-8 ρητ MTH στην Εικόνα 3.10, δεν παρατηρούνται κάποιες χαρακτηριστικές δομές στην επιφάνεια της ρητίνης. Οι τραχείες επιφάνειες πιθανό να συσχετίζονται με τις συστοιχίες ινών και σφαιρών που δημιουργεί το πληρωτικό υλικό, δηλαδή οι νανοάνθρακες από τη μεταλλοθερμική μέθοδο (MTH), όπως παρατηρήθηκαν στην Εικόνα 3.4 έως και την Εικόνα 3.6.



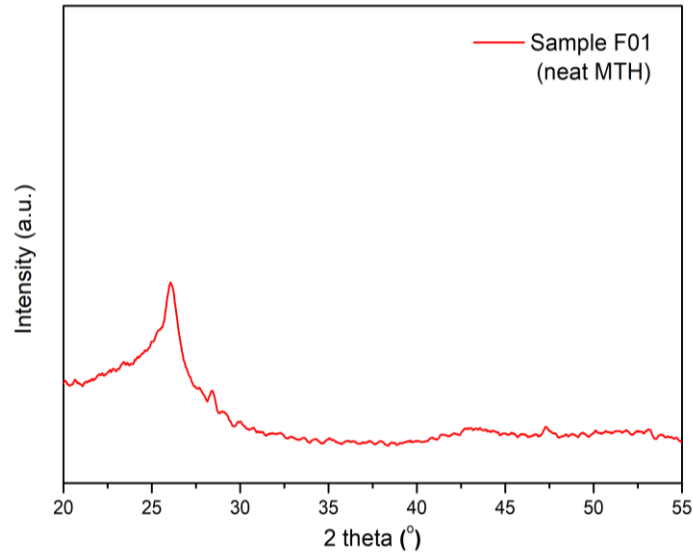


**Εικόνα 3.10.** Μικρογραφίες SEM της εγκάρσιας διατομής του πλακιδίου Epoxy-8 phr MTH με μεγεθύνσεις 5000x (A), 10000x (B) και 20000x (Γ) (scale bar 20 μm, 10 μm και 5 μm, αντίστοιχα).

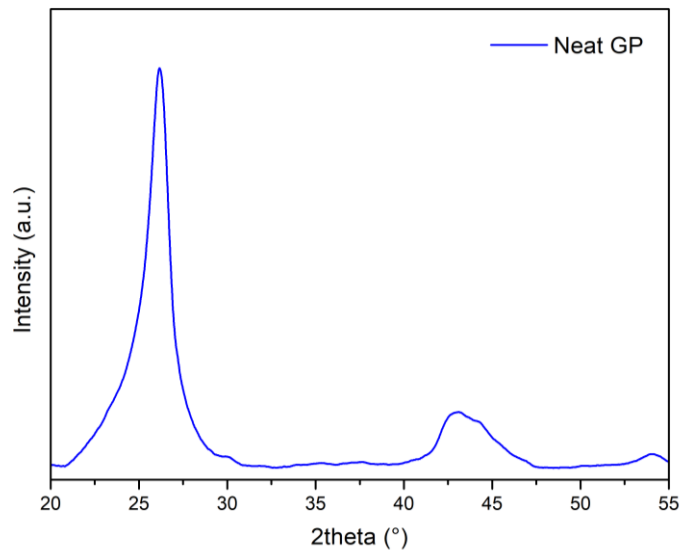
### 3.4. Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD)

Ο χαρακτηρισμός της δομής των νανοανθράκων έγινε και με χρήση της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ. Στο Σχήμα 3.1 (A), η σχετικά ισχυρή κορυφή περίθλασης που παρατηρήθηκε στις  $\sim 26^\circ$  αντιστοιχεί στο γραφιτικό επίπεδο (002) και υποδηλώνει τον κρυσταλλικό χαρακτήρα του παρασκευασμένου υλικού. Από τη βιβλιογραφία, οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν κορυφές στις  $24.4-26^\circ$  (002 γραφιτικό επίπεδο) και στις  $42-44^\circ$  (100 γραφιτικό επίπεδο).

Στο Σχήμα 3.1 (B), παρουσιάζεται το φάσμα για το καθαρό γραφένιο με τις τρεις χαρακτηριστικές κορυφές στις  $26.21^\circ$  (002 γραφιτικό επίπεδο),  $42.99^\circ$  (100 γραφιτικό επίπεδο) και  $54.06^\circ$  (004 γραφιτικό επίπεδο).



(A)

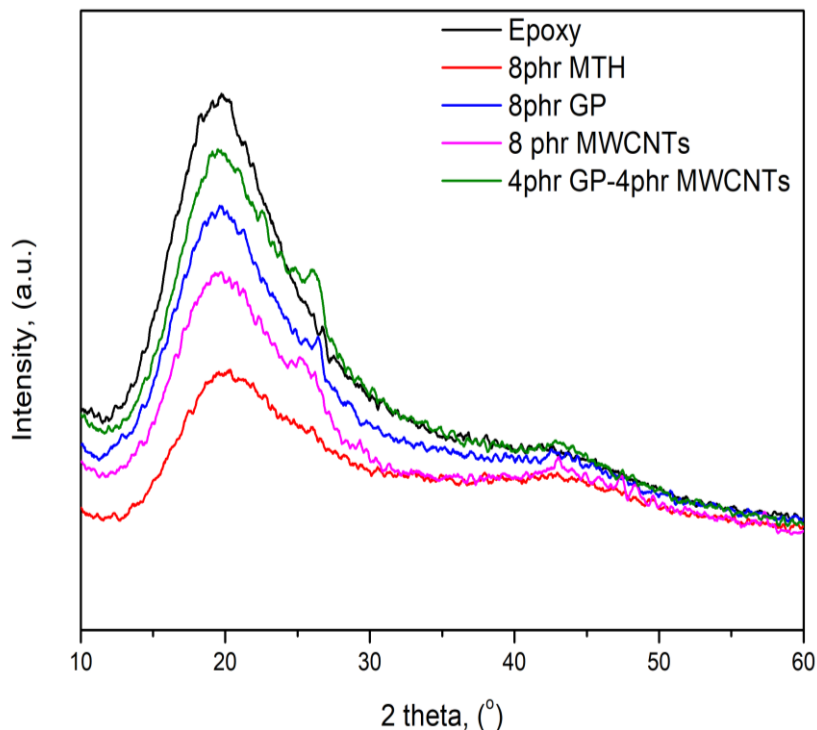


(B)

**Σχήμα 3.1.** Φάσματα XRD για νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου (Δείγμα F01) (A) και γραφένιο (B).

Στη συνέχεια, ακολούθησε χαρακτηρισμός του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης, των νανοσυνθέτων εποξειδικής ρητίνης με συγκέντρωση 8 phr σε MWCNTs/GP/MTH

καθώς και του υβριδικού νανοσυνθέτου συγκέντρωσης 4 phr MWCNTs- 4 phr GP. Τα φάσματα όλων των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.



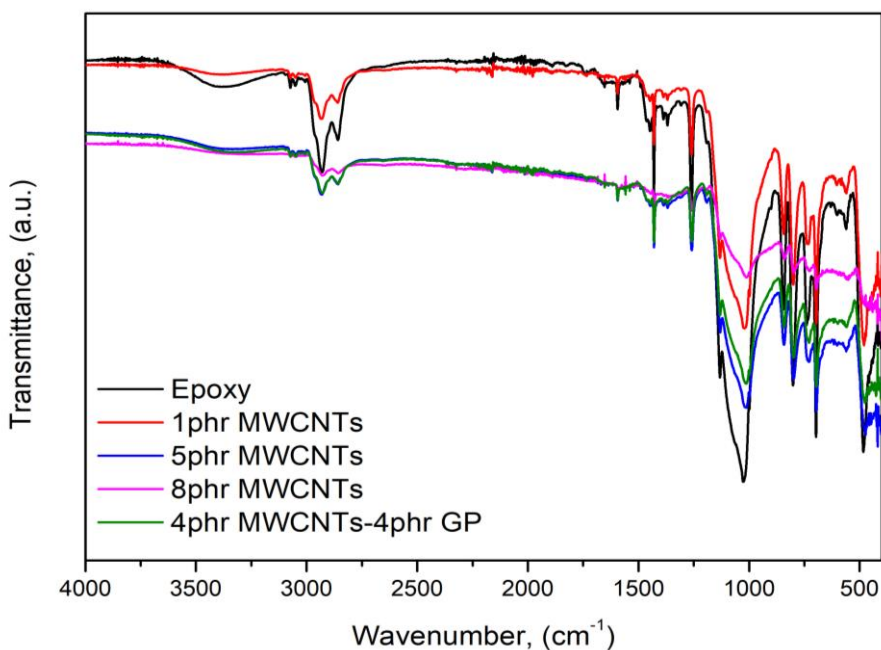
**Σχήμα 3.2.** Φάσμα XRD για εποξειδική ρητίνη, νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με συγκέντρωση 8 phr σε MT/GP/MWCNTs και υβριδικό νανοσύνθετο 4 phr GP-4 phr MWCNTs.

Στο φάσμα XRD της εποξειδικής ρητίνης εμφανίζεται μια σχετικά ισχυρή και ευρεία κορυφή περίθλασης στις  $\sim 20^\circ$ . Η κορυφή αυτή διατηρείται στην ίδια θέση αλλά με μικρότερη ένταση και για τα φάσματα των νανοσυνθέτων της εποξειδικής ρητίνης με τα γραφίτικά νανοεγκλείσματα. Τα νανοσύνθετα που μελετήθηκαν έχουν την ίδια συγκέντρωση σε πληρωτικό υλικό ωστόσο η παρουσία των νανοανθράκων μειώνει σε μεγάλο βαθμό την ένταση της κορυφής αυτής σε σύγκριση με τα υπόλοιπα εγκλείσματα.

Τη συμμετρία της κορυφής του εποξειδικού στις  $\sim 20^\circ$ , χαλάει στη δεξιά πλευρά η χαρακτηριστική κορυφή των νανοεγκλεισμάτων. Ειδικότερα, στα φάσματα XRD του υβριδικού νανοσυνθέτου με 4 phr GP- 4 phr MWCNTs και των νανοσυνθέτων με 8 phr GP και 8 phr MWCNTs διαφαίνεται η μικρή κορυφή που δείχνει την ύπαρξη του εγκλείσματος γραφίτικής βάσης στις  $\sim 26^\circ$ . Η κορυφή αυτή δεν είναι εμφανής για το νανοσύνθετο συγκέντρωσης 8 phr σε νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου.

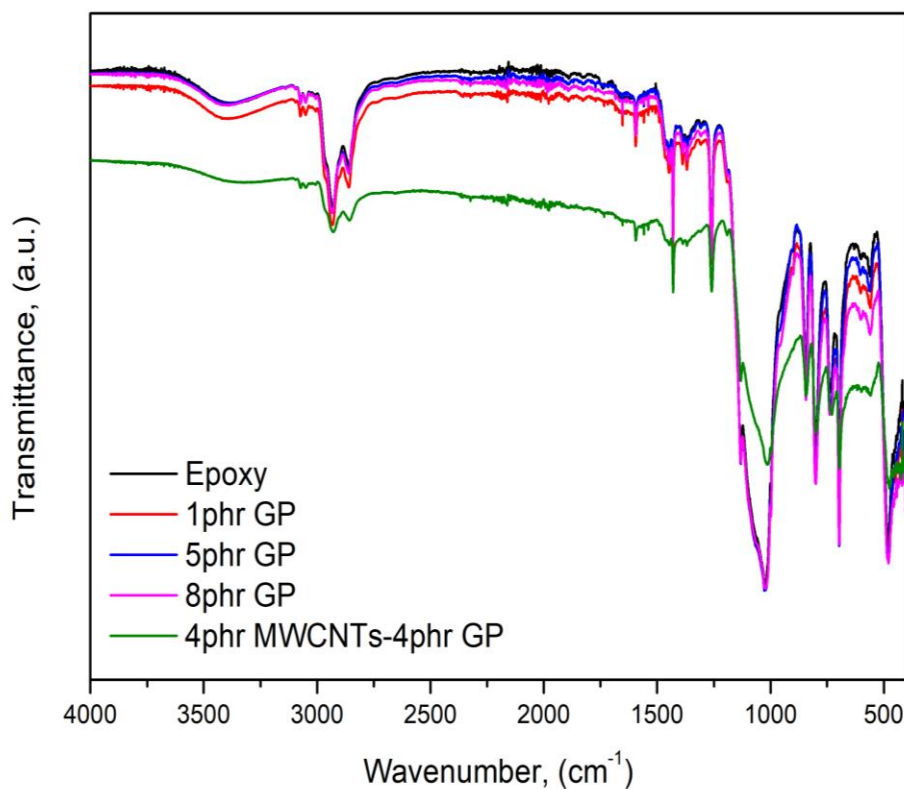
### 3.5. Φασματοσκοπία υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) με τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR)

Με φασματοσκοπία FTIR-ATR μελετήθηκαν αρχικά τα δείγματα εποξειδικής ρητίνης με μέσο ενίσχυσης MWCNTs σε συγκέντρωση 1, 5 και 8 phr καθώς και το υβριδικό νανοσύνθετο με 4 phr GP- 4 phr MWCNTs. Τα φάσματα των δειγμάτων αυτών παρατίθενται στο Σχήμα 3.3. Οι κορυφές της εποξειδικής ρητίνης στα  $2929\text{ cm}^{-1}$  και  $2852\text{ cm}^{-1}$  (που αποδίδονται στη συμμετρική και ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού C-H των ομάδων του μεθυλίου  $-\text{CH}_3$ ) επαναλαμβάνονται και στα νανοσύνθετα χωρίς κάποια μετατόπιση. Διαφοροποίηση παρατηρείται στην κορυφή στα  $1023\text{ cm}^{-1}$  (που αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O-C της αιθερικής ομάδας) της εποξειδικής ρητίνης, όπου η παρουσία των MWCNTs στα νανοσύνθετα την μετατοπίζει στα  $1009\text{ cm}^{-1}$  για το νανοσύνθετο με 8 phr MWCNTs, στα  $1011\text{ cm}^{-1}$  για το υβριδικό νανοσύνθετο και στα  $1014\text{ cm}^{-1}$  για το νανοσύνθετο με 5 phr MWCNTs. Η μετατόπιση αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί σε αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ της εποξειδικής μήτρας και των MWCNTs, όπως για παράδειγμα δεσμοί υδρογόνου ή Van der Waals. Τα δείγματα αυτά, εκτός από τη μετατόπιση θέσης της κορυφής οδηγούν και στη μείωση της έντασής της.



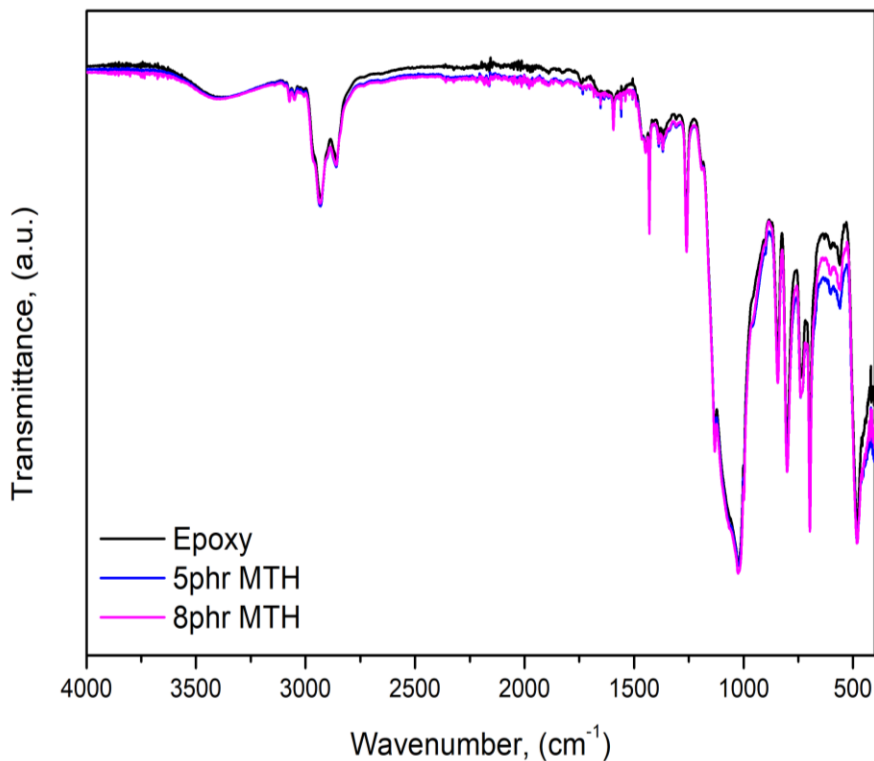
**Σχήμα 3.3.** Φάσμα FTIR-ATR για εποξειδική ρητίνη, νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με συγκέντρωση 1, 5 και 8phr σε MWCNTs και υβριδικό νανοσύνθετο 4 phr GP-4 phr MWCNTs.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 3.4 παρατίθενται τα φάσματα FTIR-ATR των δειγμάτων εποξειδικής ρητίνης με πληρωτικό υλικό GP σε συγκέντρωση 1, 5 και 8 phr και του υβριδικού νανοσυνθέτου με 4 phr GP- 4 phr MWCNTs. Το GP ως πληρωτικό υλικό των νανοσυνθέτων εποξειδικής ρητίνης δεν επιφέρει διαφοροποίηση στα φάσματα FTIR-ATR σε σύγκριση με αυτά της καθαρής εποξειδικής ρητίνης. Αντίθετα, η παρουσία MWCNTs στο υβριδικό νανοσύνθετο, όπως προαναφέρθηκε, προκαλεί μείωση της έντασης των κορυφών και μικρή μετατόπιση σε χαμηλότερες συχνότητες της κορυφής  $1023\text{ cm}^{-1}$  της καθαρής εποξειδικής.



**Σχήμα 3.4.** Φάσμα FTIR-ATR για εποξειδική ρητίνη, νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με συγκέντρωση 1, 5 και 8phr σε GP και υβριδικό νανοσύνθετο 4 phr GP-4 phr MWCNTs.

Στο Σχήμα 3.5, παρατίθενται τα φάσματα FTIR-ATR των δειγμάτων εποξειδικής ρητίνης με πληρωτικό υλικό MTH σε συγκέντρωση 5 και 8 phr. Οι νανοάνθρακες, όπως και το γραφένιο, ως πληρωτικό υλικό των νανοσυνθέτων εποξειδικής ρητίνης, δεν προκαλεί παρέκκλιση των κορυφών σε θέση και ένταση σε σύγκριση με τις κορυφές της καθαρής εποξειδικής ρητίνης.



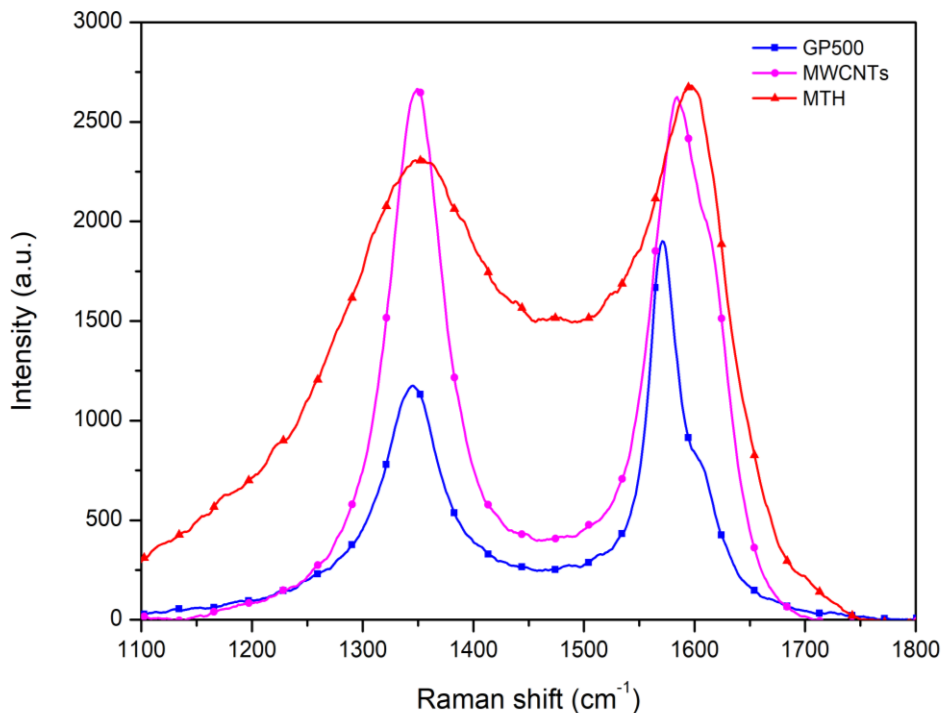
**Σχήμα 3.5.** Φάσμα FTIR-ATR για εποξειδική ρητίνη, νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με συγκέντρωση 5 και 8 phr σε MTH.

### 3.6. Φασματοσκοπία Raman

Τα φάσματα καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας φασματόμετρο Raman τύπου inVia Renishaw Raman microscope και ελήφθησαν σε θερμοκρασία 25 °C με χρόνο έκθεσης 10 sec. Χρησιμοποιήθηκε πηγή διέγερσης λέιζερ Ar<sup>+</sup> (514.5 nm).

Στα φάσματα Raman μελετήθηκαν δύο χαρακτηριστικές κορυφές, η D (Defect) ζώνη και η G (Graphite) ζώνη. Η ζώνη D υποδηλώνει ελαττώματα στη γραφιτική δομή που προέρχεται από δόνηση εκτός επιπέδου και είναι στην περιοχή των 1350 cm<sup>-1</sup>. Η ζώνη G βρίσκεται στα 1580 cm<sup>-1</sup> και προέρχεται από την επίπεδη δόνηση του δεσμού C-C με υβριδισμό sp<sup>2</sup> και υποδηλώνει γραφιτική δομή. Ο λόγος της έντασης αυτών των δύο κορυφών (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) αποτελεί παράγοντα για την εκτίμηση της ποιότητας των νανοσωλήνων άνθρακα και της δομής του γραφενίου [44].





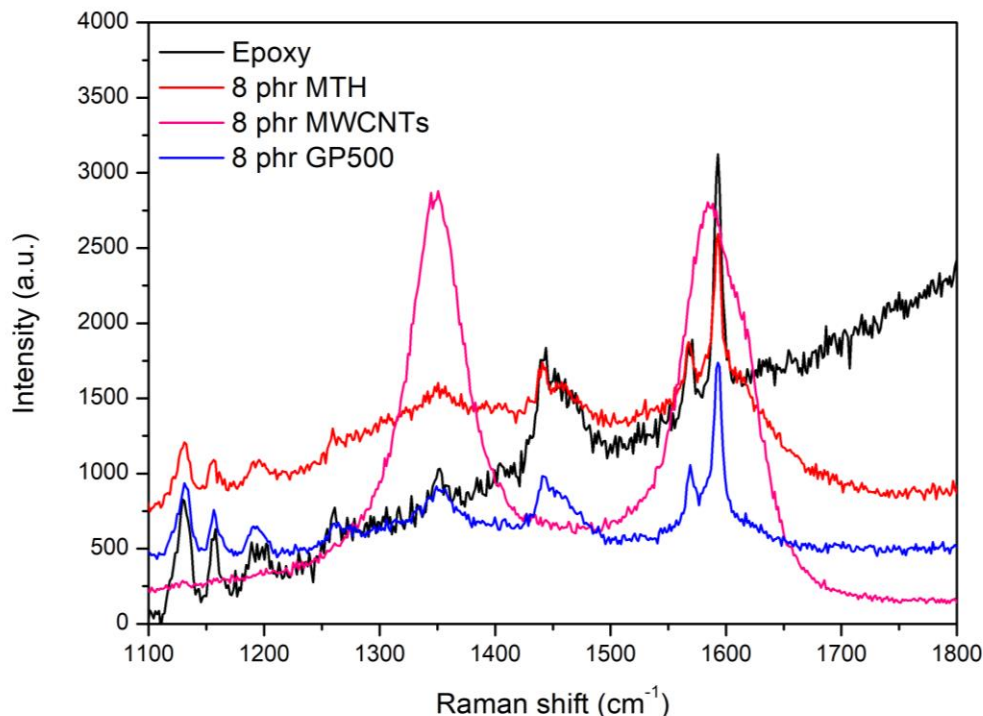
**Σχήμα 3.6.** Φάσμα Raman φυλλιδίων γραφενίου GP500, πολυφλοϊικών νανοσωλήνων MWCNTs και νανοανθράκων μεταλλοθερμικής μεθόδου MTH.

**Πίνακας 3.2.** Ανάλυση φασμάτων Raman ως προς το λόγο  $I_D/I_G$  για φυλλίδια γραφενίου GP500, πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες MWCNTs και νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής MTH

A/A	Δείγμα	$I_D/I_G$	Κορυφή G ( $cm^{-1}$ )
0	GP500	$0.58 \pm 0.05$	$1571 \pm 1.06$
1	MWCNTs	$1.04 \pm 0.04$	$1587 \pm 2.99$
2	MTH	$0.82 \pm 0.05$	$1577 \pm 23.3$

Υψηλές τιμές του λόγου  $I_D/I_G$  υποδηλώνουν την παρουσία ατελειών στη γραφιτική δομή, επομένως με βάση τα αποτελέσματα (Πίνακας 3.2), οι εμπορικοί νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν τις περισσότερες ατέλειες, ακολουθούν οι νανοάνθρακες που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά και στη συνέχεια τα εμπορικά φυλλίδια του γραφενίου. Η κατάταξη αυτή διατηρείται και στα αντίστοιχα νανοσύνθετά τους με εποξειδική μήτρα (Πίνακας 3.3).





**Σχήμα 3.7.** Φάσμα Raman εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων με συγκέντρωση 8 phr σε φυλλίδια γραφενίου GP500, πολυφλοϊικούς νανοσωλήνων MWCNTs και νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου MTH.

**Πίνακας 3.3.** Ανάλυση φασμάτων Raman ως προς το λόγο  $I_D/I_G$  για τα νανοσύνθετα με συγκέντρωση 8 phr σε φυλλίδια γραφενίου GP500, πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες MWCNTs και νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου (MTH).

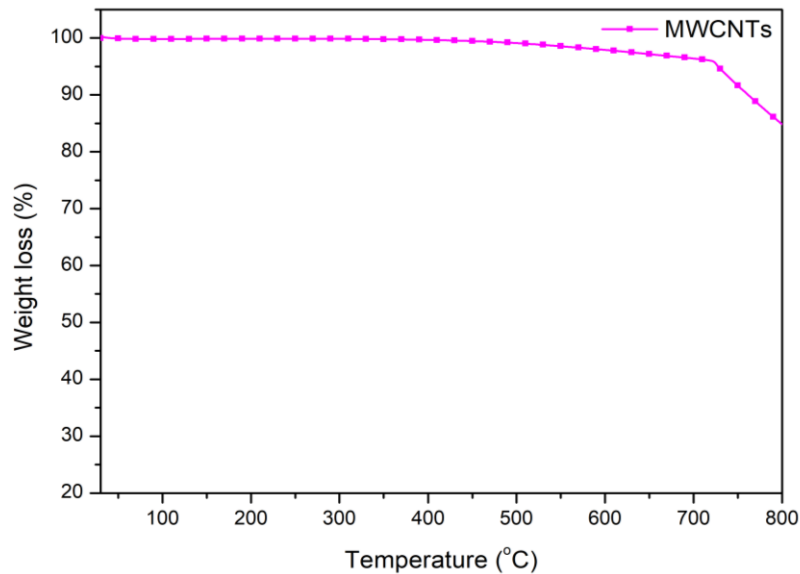
A/A	Δείγμα	$I_D/I_G$	Κορυφή G (cm <sup>-1</sup> )
0	8 phr GP500	0.28±0.08	1593±0.00
1	8 phr MWCNTs	1.03±0.01	1585±1.05
2	8 phr MTH	0.47±0.08	1579±25.12

### 3.7. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

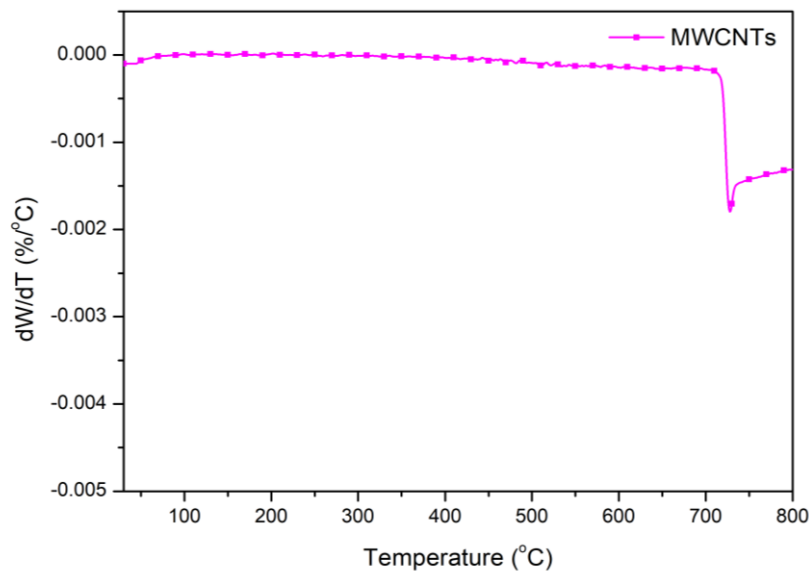
#### 3.7.1. Γραφιτικά νανοεγκλείσματα

Αρχικά, μελετήθηκε με θερμοβαρυμετρική ανάλυση το καθαρό πληρωτικό υλικό MWCNTs/GP/MTH και στη συνέχεια τα αντίστοιχα νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με νανοεγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν αφορούν στο θερμοκρασιακό εύρος 30 έως 800 °C με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min και αδρανές περιβάλλον αζώτου.

Για τους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες MWCNTs παρατίθενται τα διαγράμματα στο Σχήμα 3.8 και στο Σχήμα 3.9. Στο γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία παρατηρείται μια κορυφή, σχετικά οξεία, η οποία δηλώνει απότομη αποδόμηση στους  $\sim 743$  °C ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η μεταβολή του βάρους είναι μηδαμινή.

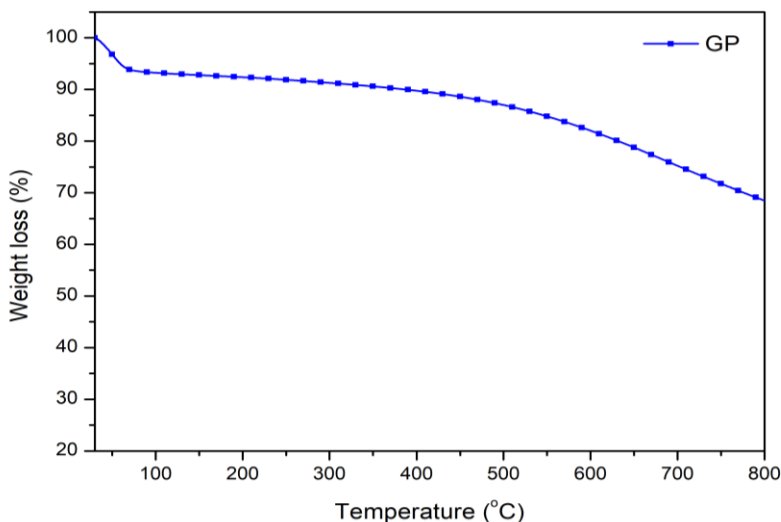


**Σχήμα 3.8.** Μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες MWCNTs.

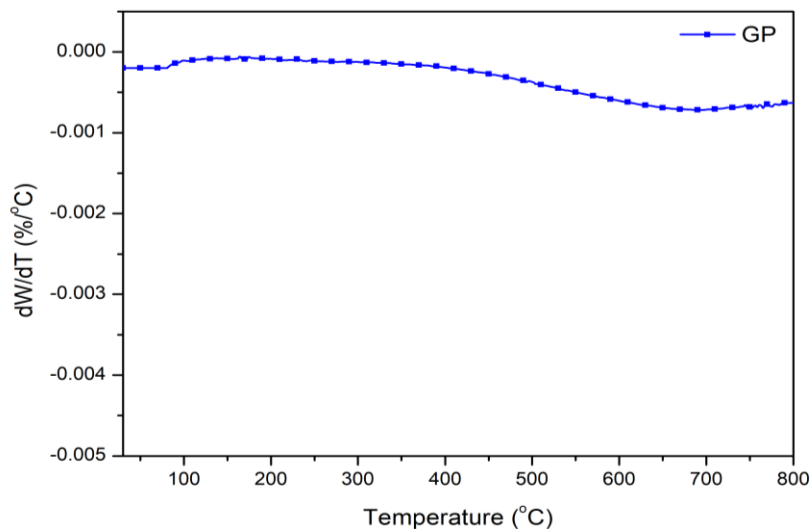


**Σχήμα 3.9** Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες MWCNTs.

Αντίστοιχα, παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση των φυλλιδίων γραφενίου GP στο Σχήμα 3.10 και στο Σχήμα 3.11. Στο γραφένιο η μεταβολή του βάρους συναρτῆσει της θερμοκρασίας είναι ορατή από τους  $\sim 500$  °C, δηλαδή σε πιο χαμηλή θερμοκρασία από αυτή των νανοσωληνών. Ωστόσο, στο γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία δεν υπάρχει σαφής κορυφή αλλά μια περιοχή αποικοδόμησης των υλικών αυτών.

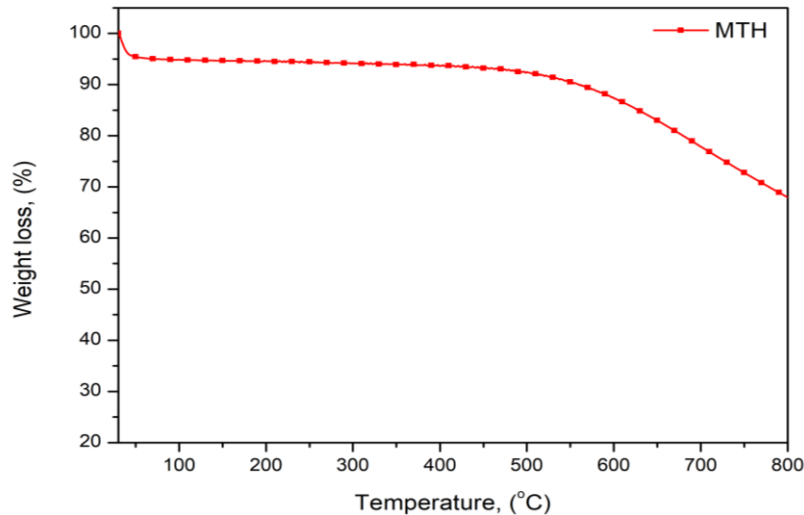


**Σχήμα 3.10.** Μεταβολή του βάρους συναρτῆσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε φυλλίδια γραφενίου GP.

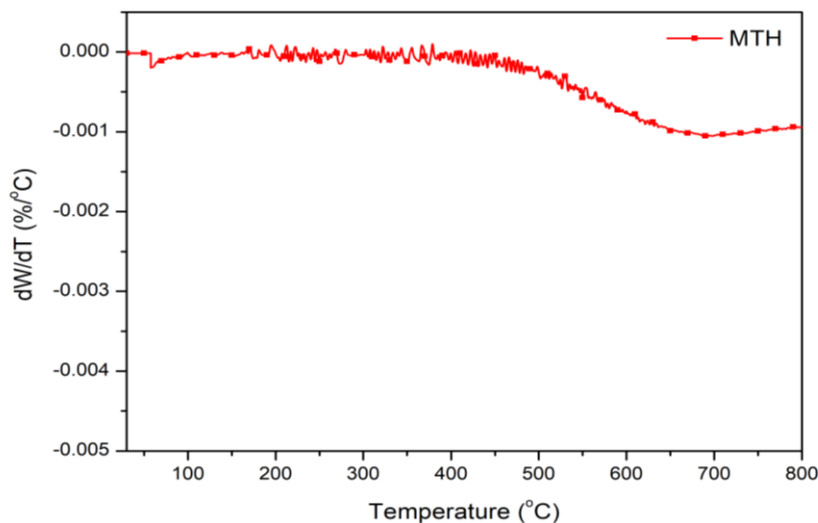


**Σχήμα 3.11.** Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για φυλλίδια γραφενίου GP.

Για τους νανοάνθρακες η μεταβολή βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας στο Σχήμα 3.12 έχει παρόμοια μορφή με των φυλλιδίων γραφενίου. Στο γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας στο Σχήμα 3.13, επίσης υπάρχει περιοχή αποδόμησης από ~550 έως 800 °C και όχι σαφής κορυφή αποδόμησης. Οι διακυμάνσεις που σημειώνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πιθανόν να οφείλονται σε αποδόμηση ατελών μορφών γραφίτη.



**Σχήμα 3.12.** Μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε νανοάνθρακες MTH.



**Σχήμα 3.13.** Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για νανοάνθρακες MTH.

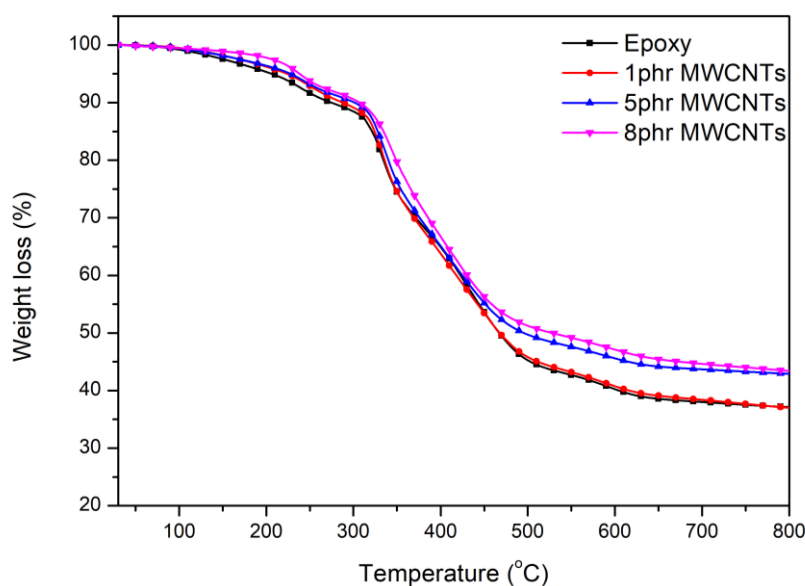
Ο Πίνακας 3.4 συνοψίζει τα αποτελέσματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα νανοεγκλείσματα MWCNTs, GP και MTH. Την υψηλότερη θερμοκρασία αποικοδόμησης για το θερμοκρασιακό εύρος 30-800 °C, την έχουν οι πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες ενώ τα φυλλίδια γραφενίου και οι νανοάνθρακες έχουν παρόμοια θερμοκρασιακή συμπεριφορά.

**Πίνακας 3.4.** Αποτελέσματα TGA για δείγματα MWCNTs/GP/MTH.

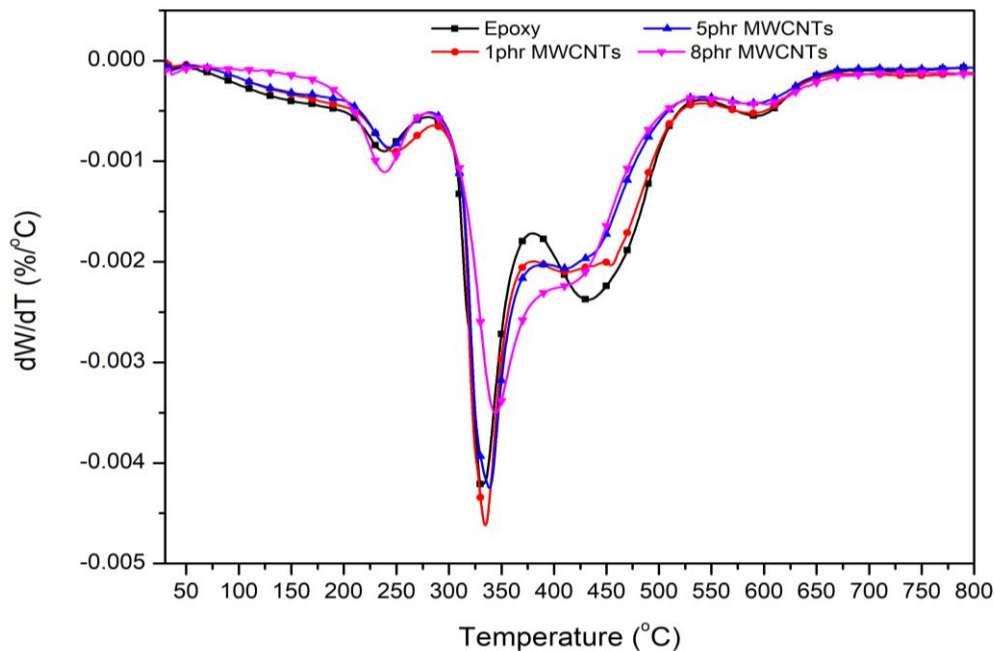
Δείγμα	T <sub>d</sub> (°C)	Υπόλειμμα (%)
MWCNTs	743±16	79±7
GP	680±11	77±7
MTH	682±10	77±8

### 3.7.2. Σύνθετα εποξειδικής ρητίνης με γραφίτικά νανοεγκλείσματα

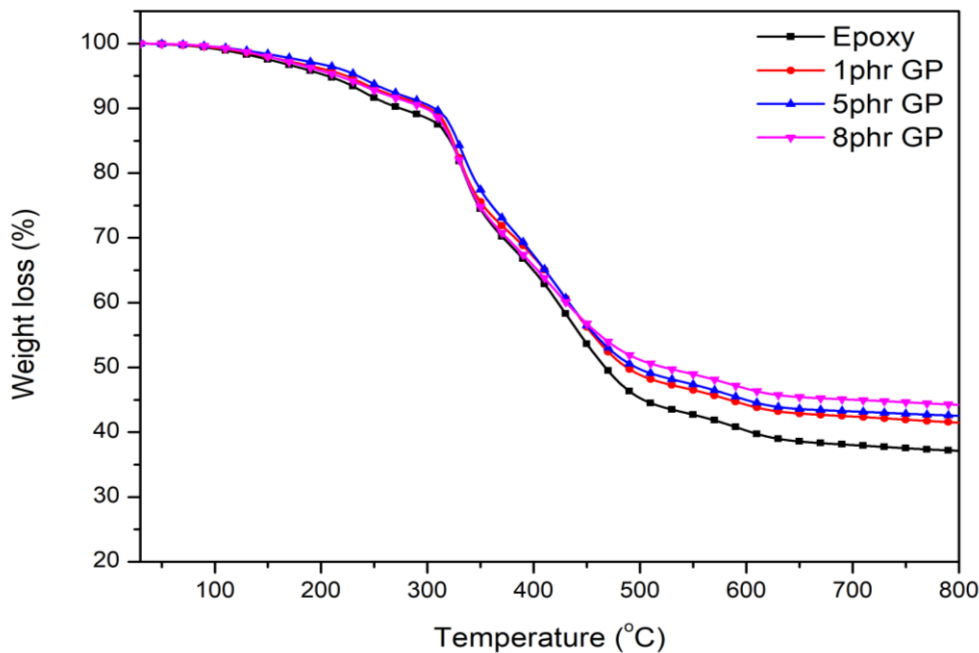
Θερμοβαρυμετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε δοκίμιο μη ενισχυμένης εποξειδικής ρητίνης και σε όλα τα νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH για συγκεντρώσεις 1, 5 και 8 phr, καθώς και στο υβριδικό νανοσύνθετο 4 phr MWCNTs- 4 phr GP.



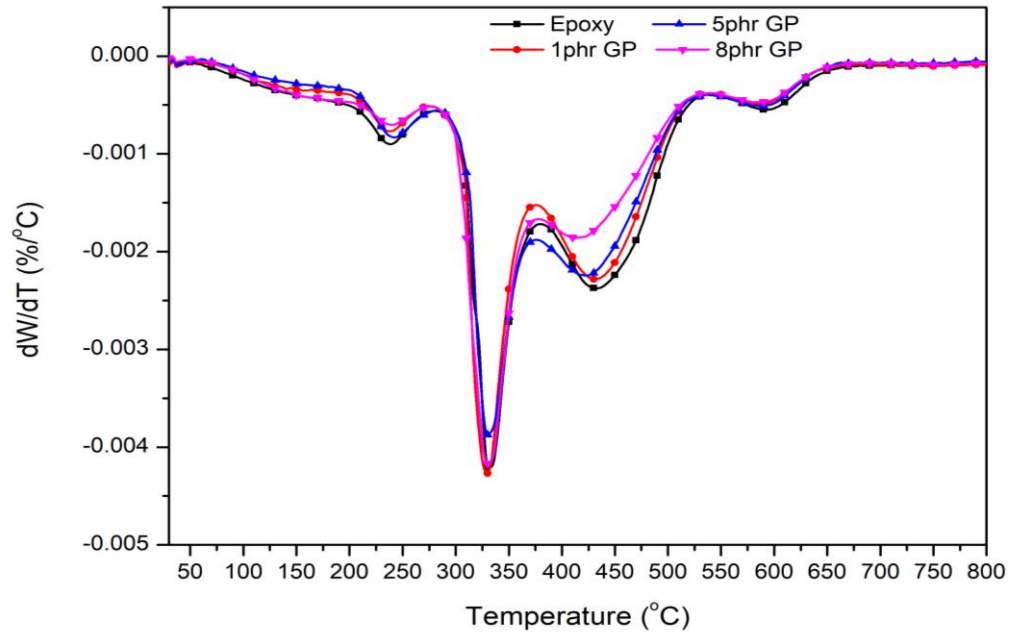
**Σχήμα 3.14.** Μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε δοκίμια εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες. MWCNTs συγκέντρωσης 1, 5 και 8 phr.



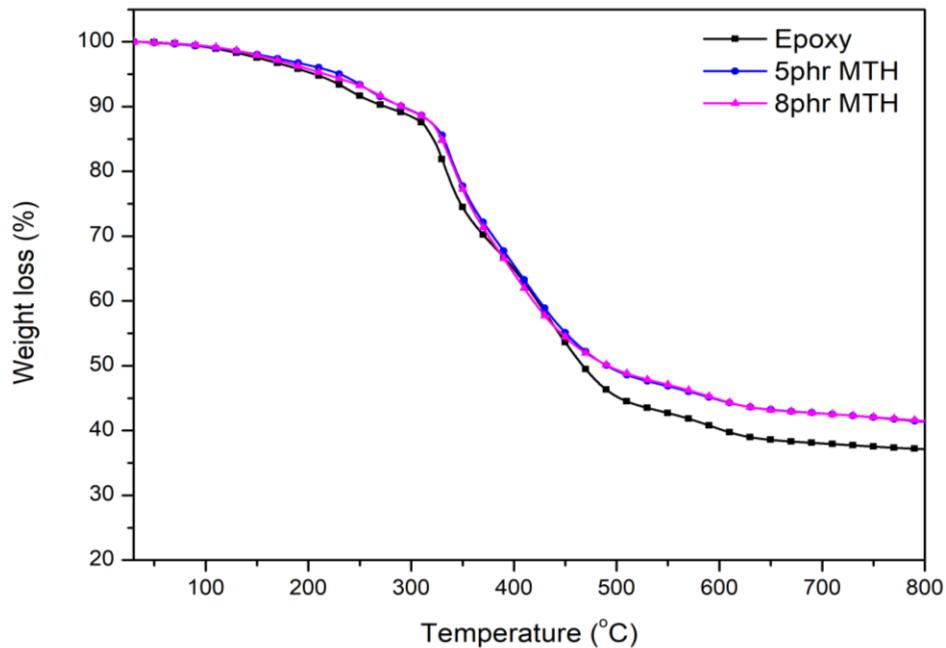
**Σχήμα 3.15.** Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για τα δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα MWCNTs συγκέντρωσης 1, 5 και 8 phr.



**Σχήμα 3.16.** Μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε δοκίμια εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα φυλλίδια γραφενίου GP συγκέντρωσης 1, 5 και 8 phr.

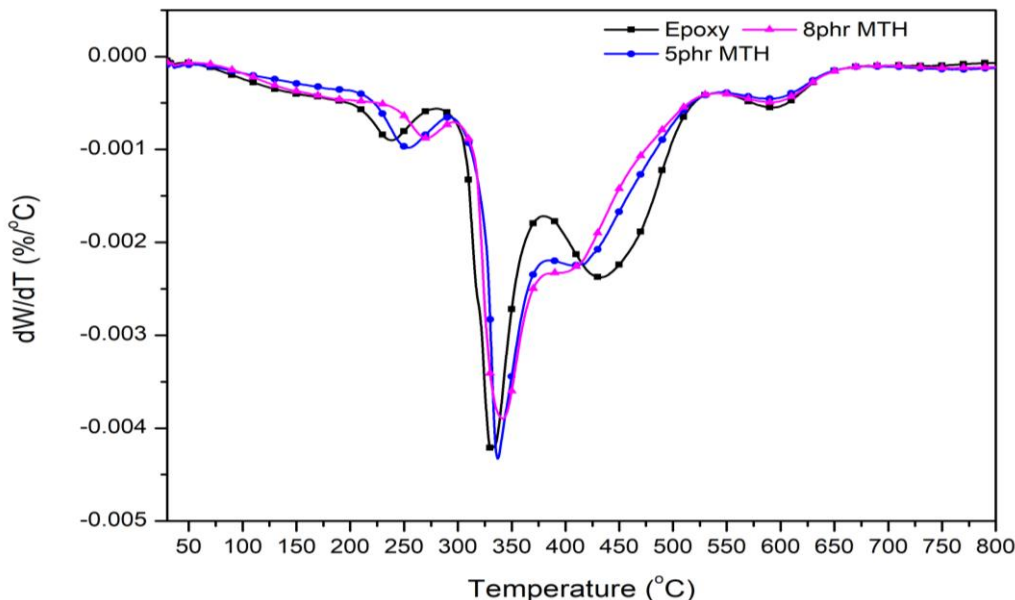


**Σχήμα 3.17.** Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για τα δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα GP συγκέντρωσης 1, 5 και 8 phr.



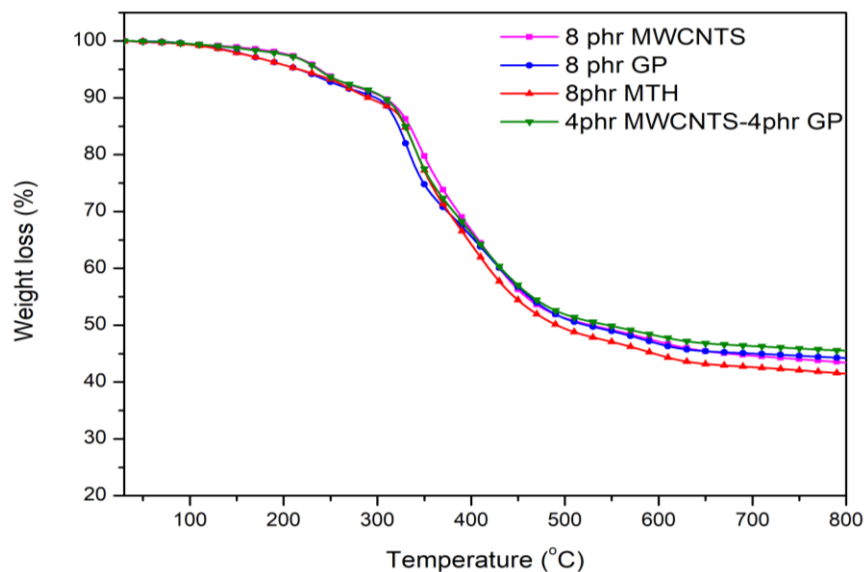
**Σχήμα 3.18.** Μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε δοκίμια εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα νανοανθράκων MTH συγκέντρωσης 5 και 8 phr.





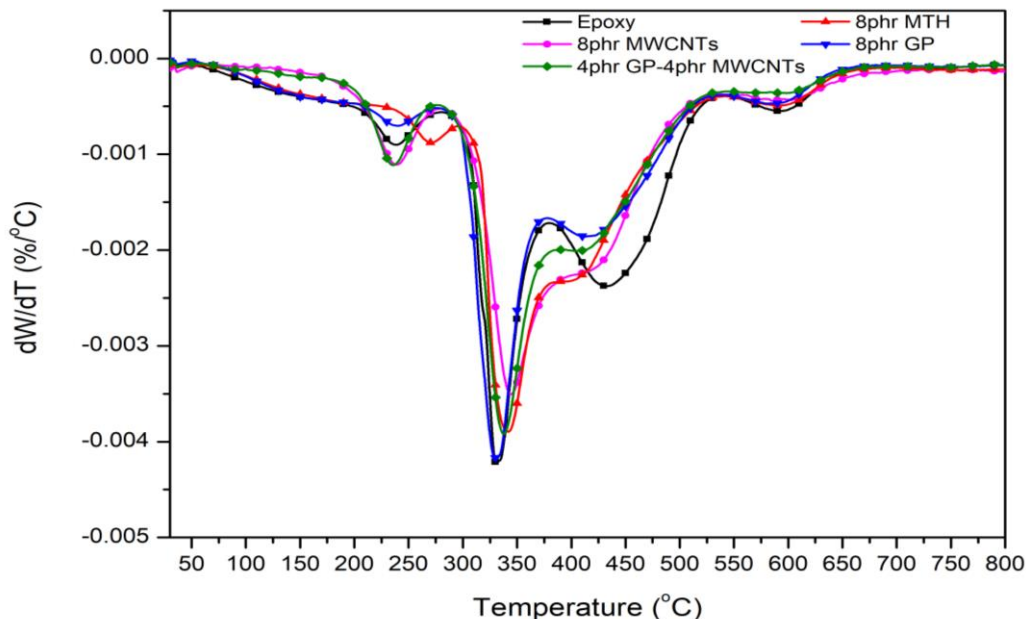
**Σχήμα 3.19.** Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για τα δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα MTH συγκέντρωσης 5 και 8 phr.

Για όλα τα εξεταζόμενα σύνθετα της εποξειδικής ρητίνης με συγκέντρωση 8 phr έγινε συγκεντρωτικό διάγραμμα προκειμένου, λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης των μέσων ενίσχυσης, να γίνει σύγκριση και να καταστούν εμφανείς οι τυχόν διαφορές στο μηχανισμό αποδόμησης που προέρχονται από τα διαφορετικά νανοεγκλείσματα.



**Σχήμα 3.20.** Μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA σε νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH συγκέντρωσης 8 phr και σε υβριδικό δείγμα 4 phr MWCNTs- 4 phr GP.

Από το γράφημα της πρώτης παραγώγου της μεταβολής βάρους ως προς τη θερμοκρασία προσδιορίζεται, για κάθε εξεταζόμενη κορυφή, η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός αποικοδόμησης ( $T_d$ ).



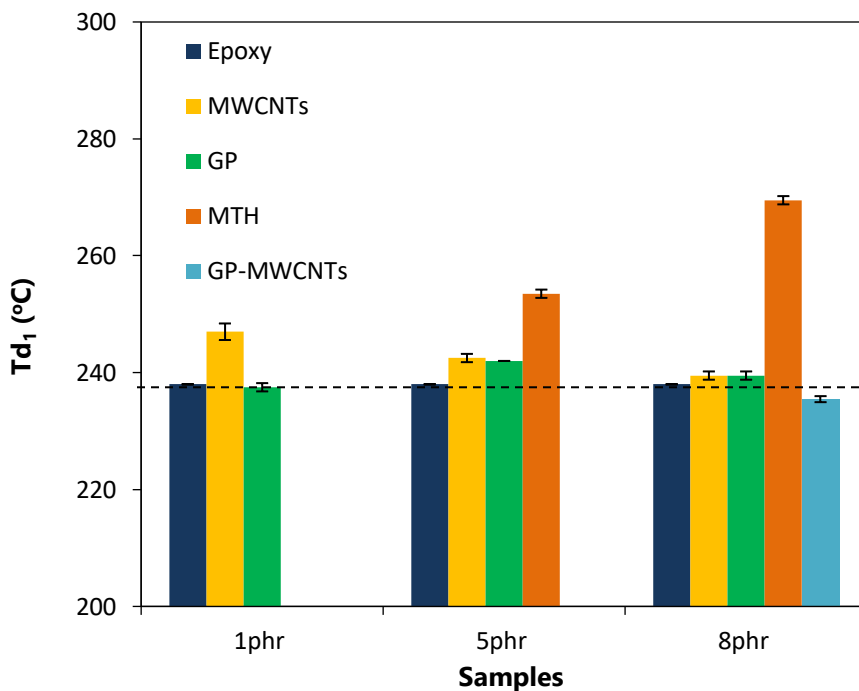
**Σχήμα 3.21.** Γράφημα πρώτης παραγώγου μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία για τα δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH σε συγκέντρωση 8 phr και υβριδικό νανοσύνθετο 4 phr GP-4 phr MWCNTs.

Στο θερμοκρασιακό εύρος από 30 έως 800 °C παρατηρήθηκαν 4 στάδια αποικοδόμησης ( $T_{d1,2,3,4}$ ) τα οποία διαφαίνονται στο Σχήμα 3.21. Από το Σχήμα 3.21 παρατηρείται ότι η βασική θερμική αποδόμηση των συνθέτων λαμβάνει χώρα κυρίως κατά το δεύτερο στάδιο. Η ενσωμάτωση των νανοσωλήνων άνθρακα και των νανοανθράκων περιορίζει αισθητά το τρίτο στάδιο της θερμικής αποδόμησης και από μια διακριτή κορυφή, όπως παρουσιάζεται για την μη ενισχυμένη εποξειδική ρητίνη μετασχηματίζεται σε «ώμο» στην περίπτωση των νανοσυνθέτων της. Παρατηρείται επιπλέον ότι όλα τα εξεταζόμενα ανθρακικά νανοεγκλείσματα περιορίζουν την αποδόμηση κατά το τέταρτο στάδιο (530- 650 °C). Επίσης, καταγράφηκε η θερμοκρασία στην οποία υπάρχει απώλεια βάρους ίση με 5% του συνολικού βάρους του δείγματος ( $T_{d5\%}$ ) και το υπόλειμμα της θερμικής αποικοδόμησης (Residue) και τα αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα.

**Πίνακας 3.5.** Αποτελέσματα TGA για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH συγκεντρώσεων 1, 5, 8 phr και υβριδικά σύνθετα 4 phr GP-4 phr MWCNTs.

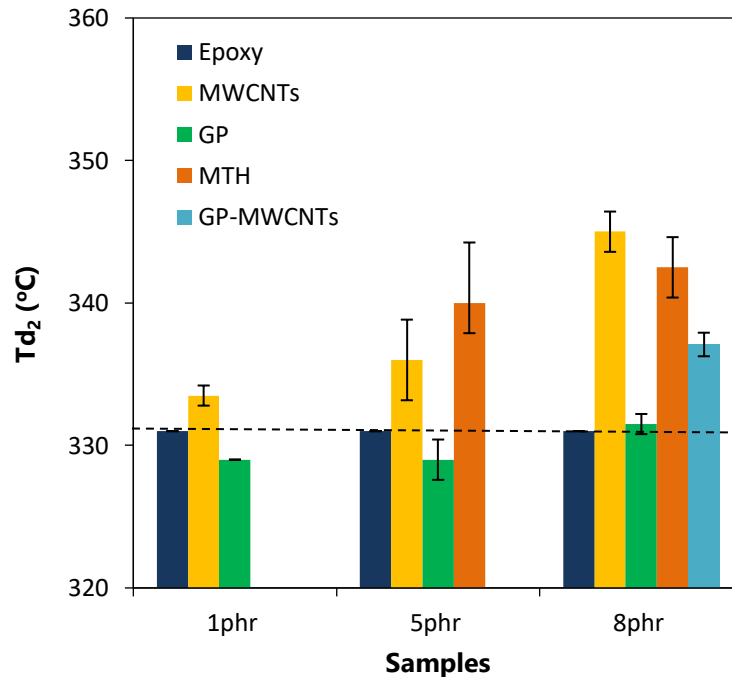
Δείγμα	T <sub>d,1</sub> (°C)	T <sub>d,2</sub> (°C)	T <sub>d,3</sub> (°C)	T <sub>d,4</sub> (°C)	T <sub>d,5%</sub> (°C)	Υπόλειμμα	
						(mg)	(%)
Epoxy	238±0.00	331±0.00	433±1.41	593±3.18	216±4.95	6.29	37.6
1phr MWCNTs	247±1.41	334±0.71	452±3.54	595±3.66	273±4.95	5.46	39.0
5phr MWCNTs	243±0.71	336±2.83	413±2.83	590±3.54	237±4.76	4.72	43.0
8phr MWCNTs	240±0.71	345±1.41	405±4.24	599±3.54	241±3.54	4.87	44.3
1phr GP	238±0.71	329±0.00	431±0.71	588±0.00	223±0.00	4.49	41.5
5phr GP	242±0.00	329±1.41	420±2.83	590±2.12	233±2.12	4.28	42.4
8phr GP	240±0.71	332±0.71	414±2.12	590±2.12	217±0.71	5.84	44.0
5phr MTH	254±0.71	340±4.24	408±2.12	591±2.12	225±4.24	5.40	41.7
8phr MTH	270±0.71	343±2.12	405±2.12	590±2.12	216±0.00	6.38	41.9
4phr GP-4phr MWCNTs	235±0.52	337±0.83	433±4.83	593±4.95	234±4.24	4.52	44.9

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό των συνθέτων με τη μέθοδο TGA, κατασκευάστηκαν τα ακόλουθα συγκριτικά ιστογράμματα:



**Σχήμα 3.22.** Συγκριτικό ιστογράμμα της Td<sub>1</sub> (°C), για διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαφορετικές αναλογίες του μέσου ενίσχυσης.

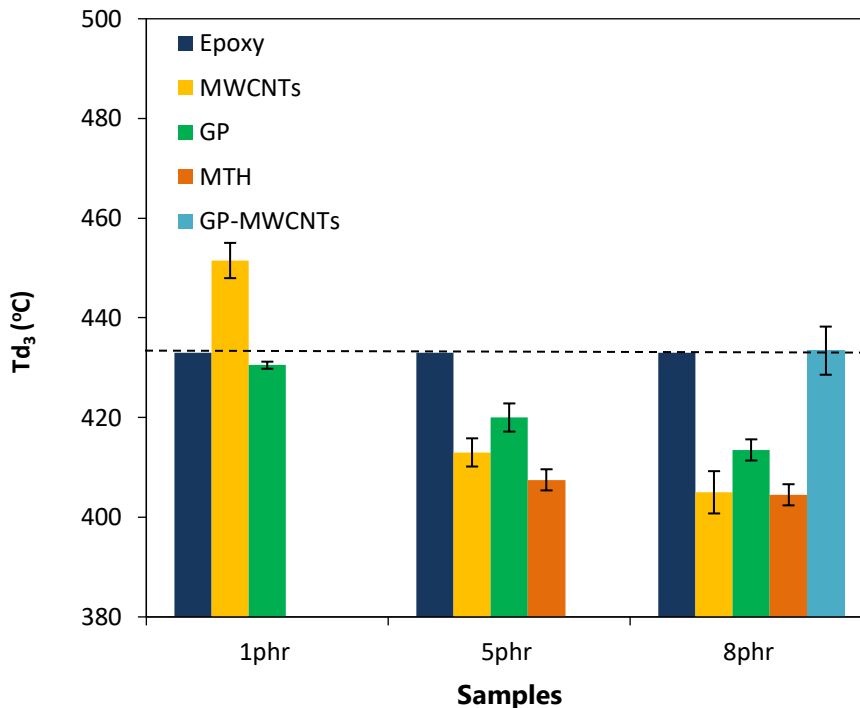
Από το ιστόγραμμα στο Σχήμα 3.22, παρατηρείται ότι οι νανοάνθρακες ενισχύουν τη θερμική σταθερότητα κατά το πρώτο στάδιο της θερμικής αποδόμησης της εποξειδικής ρητίνης (225-300 °C), ιδιαίτερα όταν βρίσκονται σε υψηλή περιεκτικότητα (8 phr) στο σύνθετο.



**Σχήμα 3.23.** Συγκριτικό ιστόγραμμα της  $T_{d2}$  (°C), για διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαφορετικές αναλογίες του μέσου ενίσχυσης.

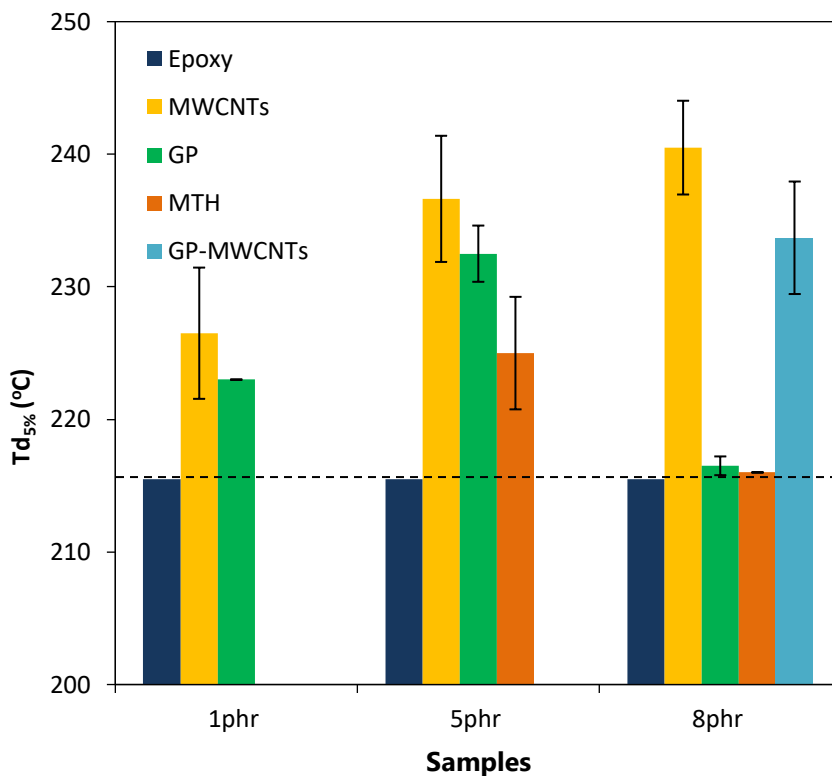
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το μεγαλύτερο μέρος της θερμικής αποδόμησης της εποξειδικής ρητίνης λαμβάνει χώρα κατά το δεύτερο στάδιο στη θερμοκρασιακή περιοχή από 300- 400 °C, επομένως έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η επίδραση των εξεταζόμενων γραφιτικών νανοδομών σε αυτή την περιοχή. Από το Σχήμα 3.23 παρατηρείται ότι το γραφένιο υποβαθμίζει τη θερμική σταθερότητα για συγκεντρώσεις 1 και 5 phr, ενώ επιφέρει μικρή βελτίωση στα 8 phr. Η ενσωμάτωση των νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνει τη θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης στο στάδιο αυτό, αναλογικά με τη συγκέντρωσή τους το σύνθετο. Σημαντική επίσης βελτίωση επιφέρει και η ενσωμάτωση των νανοανθράκων. Όσον αφορά το υβριδικό σύνθετο GP και MWCNTs, παρατηρείται μικρότερη βελτίωση από αυτή που επιφέρουν οι MWCNTs, γιατί όπως διαπιστώθηκε η παρουσία των πλακιδίων γραφενίου δεν έχει θετική επίδραση στη θερμική σταθερότητα του

εποξειδικού πολυμερούς στο στάδιο αυτό. Επομένως, η συμπεριφορά του υβριδικού συστήματος καθορίζεται από τον κανόνα των μιγμάτων.



**Σχήμα 3.24.** Συγκριτικό ιστόγραμμα της  $Td_3$ (°C), για διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαφορετικές αναλογίες του μέσου ενίσχυσης.

Στο τρίτο στάδιο αποδόμησης στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-550 °C, επειδή τα γραφιτικής δομής νανοεγκλείσματα μετασχηματίζουν την κορυφή σε ώμο της αποδόμησης του δεύτερου σταδίου, παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Εξάιρεση παρουσιάζουν τα σύνθετα των νανοσωλήνων άνθρακα για συγκέντρωση 1 phr. Το εξεταζόμενο υβριδικό σύστημα GP-MWCNTs στα 8 phr παρουσιάζει σταθερότητα στο μέγεθος αυτό.



**Σχήμα 3.25.** Συγκριτικό ιστόγραμμα της  $T_{d5\%}$  (°C), για διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαφορετικές αναλογίες του μέσου ενίσχυσης.

Όσον αφορά τη θερμοκρασία όπου λαμβάνει χώρα απώλεια μάζας 5% ( $T_{d5\%}$ ), είναι βελτιωμένη για όλα τα σύνθετα των MWCNTs αναλογικά με τη συγκέντρωση του μέσου ενίσχυσης. Βελτίωση παρουσιάζουν τα σύνθετα του γραφενίου για συγκέντρωση 1 και 5 phr ενώ στα 8 phr η ενισχυτική τους δράση αναιρείται. Αυξημένη θερμοκρασία  $T_{d5\%}$  παρουσιάζουν και τα σύνθετα των νανοανθράκων για συγκέντρωση 5 phr, η οποία επανέρχεται στα επίπεδα της μη ενισχυμένης εποξειδικής ρητίνης στα 8 phr. Το υβριδικό σύνθετο συγκέντρωσης 8 phr GP-MWCNTs παρουσιάζει αυξημένη θερμοκρασία  $T_{d5\%}$ , παραπλήσια με την τιμή του συνθέτου των νανοσωλήνων άνθρακα.

Συνοψίζοντας, από τα εξεταζόμενα μέσα ενίσχυσης οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη βελτίωση στην αντίσταση κατά τη θερμική αποδόμηση των συνθέτων τους με εποξειδική ρητίνη. Βελτίωση επιφέρουν επίσης οι εξεταζόμενοι νανοάνθρακες που παρασκευάστηκαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο, ενώ η ενσωμάτωση του γραφενίου φαίνεται να μην έχει θετική επίδραση στην ιδιότητα αυτή.

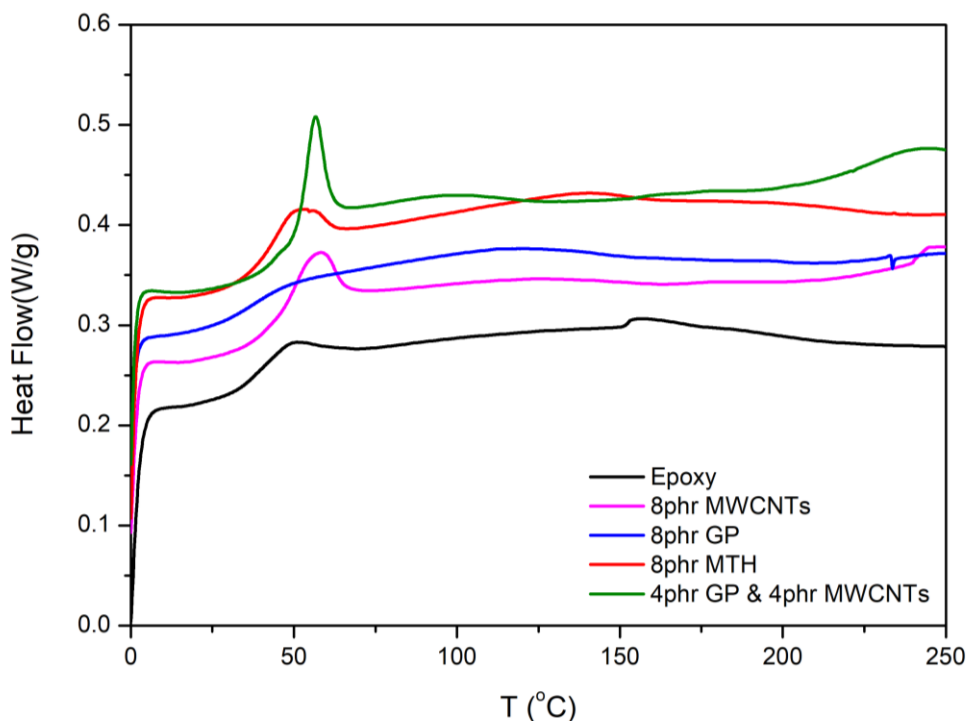


### 3.8. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης έχει ως στόχο τη μελέτη και τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Ειδικότερα, για τα εποξειδικά συστήματα επιδιώκεται μόνο ο εντοπισμός και η μελέτη της υαλώδους μετάπτωσης καθώς ως θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή δεν υφίστανται τήξη.

Από τα διαγράμματα που προέκυψαν κατά τις μετρήσεις DSC, συλλέχθηκαν πληροφορίες που αφορούν στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition point,  $T_g$ ). Η θερμοκρασία αυτή χαρακτηρίζει τις άμορφες περιοχές, στις οποίες οι μακροαλυσίδες για  $T < T_g$  είναι παγωμένες και εκτελούν μόνο παλμική κίνηση. Για  $T > T_g$  οι μακροαλυσίδες των άμορφων περιοχών αποκτούν μεγαλύτερη κινητικότητα καθιστώντας δυνατή τη περιστροφική και μεταφορική κίνηση.

Ακολουθεί το Σχήμα 3.26, στο οποίο παρουσιάζονται οι περιοχές υαλώδους μετάπτωσης για την καθαρή εποξειδική ρητίνη, για τα νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH συγκέντρωσης 8 phr και για το υβριδικό δείγμα 4 phr MWCNTs- 4 phr GP.



**Σχήμα 3.26.** Καμπύλες DSC ροής θερμότητας (W/g) ως προς τη θερμοκρασία (°C) για δείγματα εποξειδικής ρητίνης, νανοσυνθέτων εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH συγκέντρωσης 8 phr και υβριδικού συνθέτου 4 phr MWCNTs- 4 phr GP.

Από το Σχήμα 3.26 προκύπτει ότι η προσθήκη γραφιτικών εγκλεισμάτων σε εποξειδική ρητίνη οδηγεί σε αύξηση της απορροφούμενης θερμότητας (άξονας  $y$ ). Ειδικότερα, για τα νανοσύνθετα που περιέχουν MWCNTs παρατηρείται μια απότομη κορυφή χαλάρωσης αντί για τη χαρακτηριστική βηματική μεταβολή που εμφανίζεται στο καθαρό εποξειδικό και στο νανοσύνθετο με 8 phr γραφένιο. Κορυφή χαλάρωσης στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης έδωσαν και τα σύνθετα που ενισχύθηκαν με νανοάνθρακες.

Ο Πίνακας 3.6 περιέχει τις θερμοκρασίες  $T_g$  που προέκυψαν από την επεξεργασία των φασμάτων DSC.

**Πίνακας 3.6.** Αποτελέσματα DSC για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH συγκεντρώσεων 8 phr και υβριδικά σύνθετα 4 phr GP-4 phr MWCNTs.

Δείγμα	$T_g$ (°C)
Epoxy	41.1±3.99
8 phr MWCNTs	43.0±0.47
8 phr GP	34.1±1.45
8 phr MTH	41.6±0.25
4 phr GP-4 phr MWCNTs	46.8±0.61

Από τον παραπάνω Πίνακα, παρατηρείται ότι το δείγμα καθαρής εποξειδικής ρητίνης έχει  $T_g$  στους ~41.1 °C. Η προσθήκη γραφιτικών νανοεγκλεισμάτων σε συγκέντρωση 8 phr επιφέρει αύξηση στη θερμοκρασία αυτή, με εξαίρεση τα νανοφυλλίδια γραφενίου που μειώνουν την  $T_g$  στους ~34.1 °C. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μείωση διασύνδεσης (crosslink) των αλυσίδων και στη διαταραχή της αντίδρασης σκλήρυνσης της εποξειδικής μήτρας, λόγω της παρουσίας του γραφενίου. Οι νανοάνθρακες δε φαίνεται να επηρεάζουν αισθητά την υαλώδη μετάπτωση της εποξειδικής ρητίνης.

Τη μεγαλύτερη τιμή  $T_g$ , στους ~46.8 °C εμφανίζει το υβριδικό νανοσύνθετο με 4 phr GP- 4 phr MWCNTs. Ο συνδυασμός MWCNTs με GP ως πληρωτικά, φαίνεται να μη δυσχεραίνει την αντίδραση σκλήρυνσης της εποξειδικής ρητίνης με το σκληρυντή. Ενδεχομένως, η συνδυασμένη παρουσία γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα συμβάλει στην ομοιόμορφη διασπορά τους στην πολυμερική μήτρα, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω παρεμπόδιση της κινητικότητας των αλυσίδων. Το γεγονός αυτό συμβάλλει στην αύξηση της  $T_g$  κατά 14% στο υβριδικό νανοσύνθετο, σε

σχέση με το καθαρό εποξειδικό πολυμερές. Οι Roy et al, αναφέρουν ότι η παρουσία νανοσωλήνων επηρεάζει την ευθυγράμμιση των πολυμερικών αλυσίδων και έτσι αυξάνει την  $T_g$  των νανοσύνθετων υλικών [45].

### 3.9. Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μετρήθηκε αρχικά για τους παρασκευασμένους νανοάνθρακες με τη μεταλλοθερμική μέθοδο και για τους εμπορικούς νανοσωλήνες με το όργανο Loresta GP MCP-T610. Η μέτρηση αγωγιμότητας του γραφενίου με τη μέθοδο αυτή δεν ήταν δυνατή, λόγω θραύσης της παστίλιας κατά την επαφή με το ηλεκτρόδιο ESP. Βιβλιογραφικά, γνωρίζουμε για το γραφένιο ότι όσο αυξάνει ο αριθμός των φύλλων (nanoplatelets) και το πάχος του γραφενίου τόσο αυξάνει και η αντίσταση, άρα μειώνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Όταν ο αριθμός των φυλλιδίων γίνεται μεταξύ 14-16 (θεωρώντας ότι η απόσταση μεταξύ στρωμάτων είναι 0.34 nm και το πάχος του στρώματος είναι 0.42 nm) η αγωγιμότητα αγγίζει μια οριακή τιμή  $1.1 \cdot 10^3$  S/m που είναι η αγωγιμότητα του γραφίτη [7]. Στην παρούσα διπλωματική εργασία το εμπορικό γραφένιο που χρησιμοποιήθηκε έχει 4 με 7 στρώματα σύμφωνα με τις προδιαγραφές (Πίνακας 2.1).

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7, προκύπτει ότι οι παρασκευασμένοι νανοάνθρακες εμφανίζουν μεγαλύτερη επιφανειακή αντίσταση και αντίσταση όγκου από τους νανοσωλήνες άνθρακα. Η αγωγιμότητα προέρχεται από την αντίσταση όγκου και μάλιστα αντιστρόφως ανάλογα. Συνεπώς, οι νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου εμφανίζουν χαμηλότερη αγωγιμότητα από τους νανοσωλήνες άνθρακα.

**Πίνακας 3.7.** Αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας και αντίστασης για τους νανοάνθρακες MTH και τους νανοσωλήνες άνθρακα MWCNTs (Loresta GP MCP-T610).

Δείγμα	Επιφανειακή αντίσταση $R_s$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	Αντίσταση όγκου $R_v$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Αγωγιμότητα $\sigma$ (S/cm)
MTH	$3.52 \pm 0.14$	$0.09 \pm 0.00$	$11.38 \pm 0.45$
MWCNTs	$0.51 \pm 0.03$	$0.05 \pm 0.00$	$19.48 \pm 1.31$

Ο Πίνακας 3.8 περιλαμβάνει τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα νανοσύνθετα της εποξειδικής ρητίνης νανοσωλήνων άνθρακα, τα οποία μετρήθηκαν με χρήση του οργάνου Loresta GP MCP-T610.

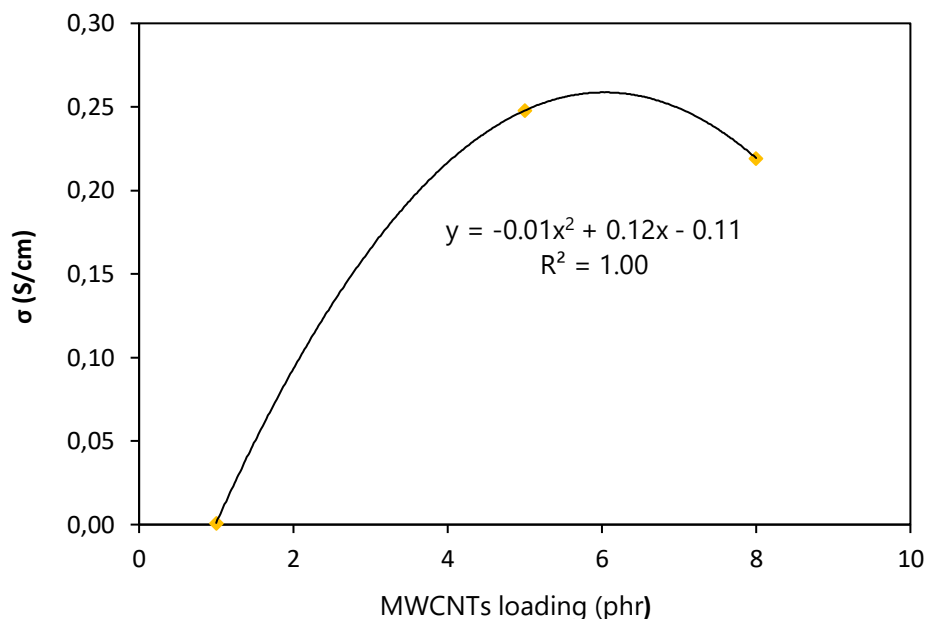


**Πίνακας 3.8.** Αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας και αντίστασης για τα νανοςύνθετα των νανοσωλήνων άνθρακα (Loresta GP MCP-T610)

Δείγμα	Επιφανειακή αντίσταση $R_s$ ( $\cdot 10^2 \Omega/\text{cm}^2$ )	Αντίσταση όγκου $R_v$ ( $\Omega\text{-cm}$ )	Αγωγιμότητα $\sigma$ ( $\cdot 10^{-1} \text{S/cm}$ )
1phr MWCNTs	$91.7 \pm 1.52$	$(10.1 \pm 0.18) \cdot 10^2$	$(9.92 \pm 0.16) \cdot 10^{-3}$
5phr MWCNTs	$1.01 \pm 0.08$	$4.06 \pm 0.32$	$2.48 \pm 0.21$
8phr MWCNTs	$0.42 \pm 0.00$	$4.56 \pm 0.07$	$2.19 \pm 0.03$
4phr MWCNTs – 4phr GP	$1.85 \pm 0.23$	$8.32 \pm 1.02$	$1.22 \pm 0.14$

Η μέγιστη τιμή αγωγιμότητας σημειώνεται για το νανοςύνθετο με συγκέντρωση 5 phr MWCNTs. Το υβριδικό νανοςύνθετο 4 phr MWCNTs- 4 phr GP, έχει χαμηλότερη αγωγιμότητα από το νανοςύνθετο με συγκέντρωση 8 phr MWCNTs, λόγω της μειωμένης αγωγιμότητας που προσδίδουν τα φυλλίδια του γραφενίου.

Στο Σχήμα 3.27 απεικονίζεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση νανοσωλήνων στο νανοςύνθετο, με τη χρήση της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων. Η σχέση που προέκυψε, με αποδεκτό συντελεστή προσαρμογής  $R^2=1$ , είναι πολυωνυμική, 2<sup>ου</sup> βαθμού και έχει τη μορφή  $y=-0.01x^2+0.12x-0.11$ , όπου  $y$  η αγωγιμότητα και  $x$  η συγκέντρωση νανοσωλήνων. Σύμφωνα με τη γραφική παράσταση συμπεραίνεται ότι για χαμηλή περιεκτικότητα νανοσωλήνων, η αγωγιμότητα είναι επίσης χαμηλή καθώς η μέση απόσταση μεταξύ των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος είναι μεγάλη και περιορίζεται από τη μήτρα. Για τη συγκέντρωση των 5 phr MWCNTs τα εγκλείσματα πλησιάζουν μεταξύ και σχηματίζουν ένα αγωγίμο δίκτυο με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας. Το σημείο αυτό θα μπορούσε να θεωρηθεί ως «κατώφλι διαφυγής» (percolation threshold), δηλαδή ως κρίσιμη τιμή συγκέντρωσης αγωγίμου εγκλείσματος για το οποίο σημειώνεται μεγάλη αύξηση της αγωγιμότητας. Ωστόσο, περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης νανοσωλήνων ενδεχομένως να οδηγεί σε δημιουργία συσσωματωμάτων και όχι καλή διασπορά με αποτέλεσμα τη μείωση της αγωγιμότητας.



**Σχήμα 3.27.** Γραφική παράσταση ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma$  (S/cm) συναρτήσει της συγκέντρωσης νανοσωλήνων (phr) σε νανোসύνθετο εποξειδικής ρητίνης

Για τα νανোসύνθετα με εγκλείσματα GP και MTH οι μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας έγιναν με τη διάταξη Hiesta UP MCP-HT800 (Πίνακας 3.9).

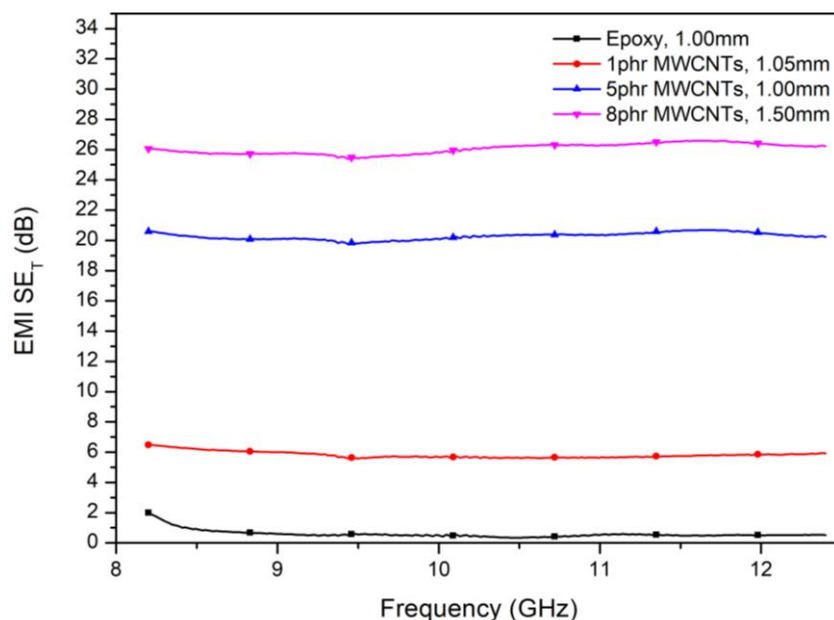
**Πίνακας 3.9.** Αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας και αντίστασης για τα νανোসύνθετα γραφενίου και νανοανθράκων MTH (Hiesta UP MCP-HT800)

Δείγμα	Επιφανειακή αντίσταση $R_s$ ( $\cdot 10^{10} \Omega/\text{cm}^2$ )	Αντίσταση όγκου $R_v$ ( $\cdot 10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ )	Αγωγιμότητα $\sigma$ ( $\cdot 10^{-12} \text{ S/cm}$ )
1phr GP	-	-	-
5phr GP	$189 \pm 25.7$	$52.9 \pm 1.73$	$1.89 \pm 0.61$
8phr GP	$6.33 \pm 0.29$	$0.54 \pm 0.05$	$189 \pm 18.9$
5phr MTH	$225 \pm 35.7$	$101 \pm 16.4$	$1.01 \pm 0.15$
8phr MTH	$125 \pm 5.51$	$35.0 \pm 4.06$	$2.88 \pm 0.36$

Η επιφανειακή αντίσταση και αντίσταση όγκου λαμβάνουν μεγαλύτερες τιμές στις χαμηλές συγκεντρώσεις ενώ το αντίστροφο ισχύει για την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Παρατηρείται επίσης ότι τα σύνθετα του γραφενίου παρουσιάζουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα από τα αντίστοιχα των νανοανθράκων και η διαφορά αυτή γίνεται πιο εμφανής όσο αυξάνει η συγκέντρωση του εγκλείσματος στο σύνθετο.

### 3.10. Ηλεκτρομαγνητική Θωράκιση

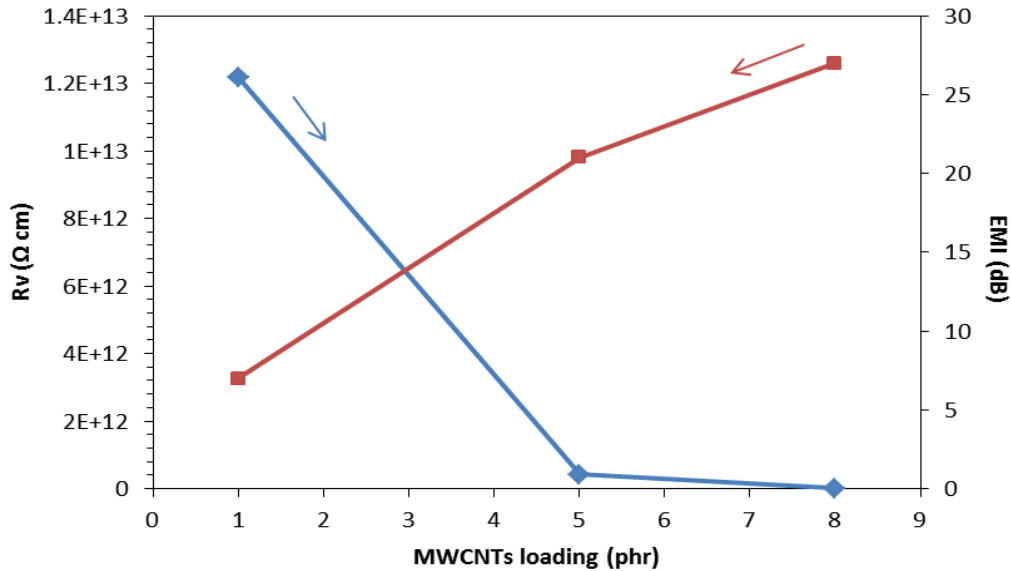
Ο χαρακτηρισμός των συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης ολοκληρώθηκε με τη μελέτη της αποτελεσματικότητας θωράκισης των ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών (SE). Τα αποτελέσματα μετρήσεων της αποτελεσματικότητας θωράκισης για τα παρασκευασμένα δείγματα εποξειδικής ρητίνης με διαφορετικά εγκλείσματα εμφανίζονται στο Σχήμα 3.28 έως και το Σχήμα 3.33. Παρατηρούμε ότι την μεγαλύτερη θωράκιση κατέχουν τα δείγματα με νανοσωλήνες άνθρακα που για τις συγκεντρώσεις 5 και 8 phr φτάνουν στη θωράκιση ~ 21 και 27 dB, αντίστοιχα (Σχήμα 3.28).



**Σχήμα 3.28.** Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα πολυφλοιοϊκούς νανοσωλήνες MWCNTs συγκέντρωσης 1, 5 και 8 phr.

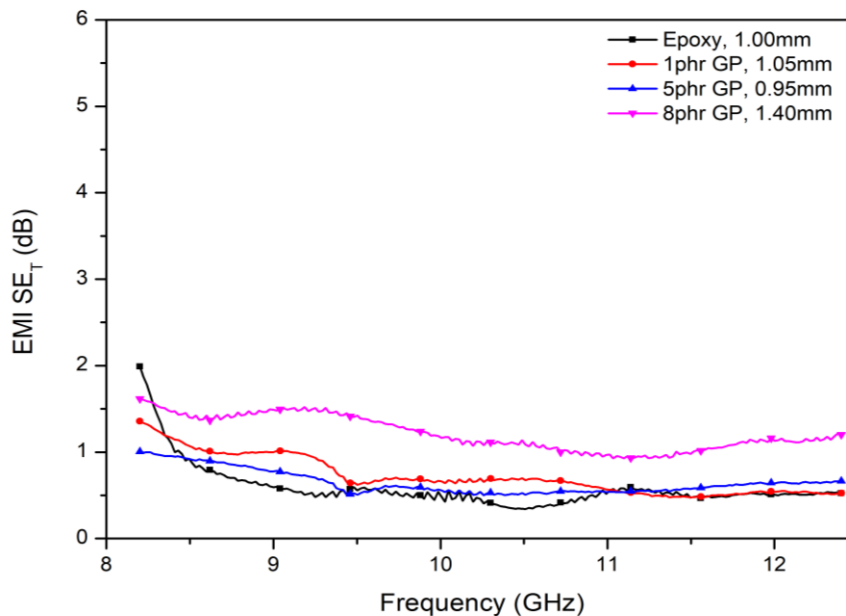
Τα περισσότερα υλικά θωράκισης EMI είναι ηλεκτρικά αγωγιμα. Στο Σχήμα 3.29 παρατηρείται η επίδραση της συγκέντρωσης MWCNTs των νανοσυνθέτων στην αγωγιμότητα και στη θωράκιση EMI, παράλληλα. Η αντίσταση όγκου μειώθηκε αρχικά απότομα με την αύξηση της περιεκτικότητας σε MWCNT έως τα 5 phr. Αυτή η αλλαγή της αντίστασης όγκου μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό δικτύου νανοσωλήνων άνθρακα. Στο σημείο αυτό η EMI-SE είναι σε ικανοποιητικό επίπεδο ~21 dB. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης νανοσωλήνων οδηγεί σε μικρή αύξηση τόσο της αγωγιμότητας όσο και της ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης.





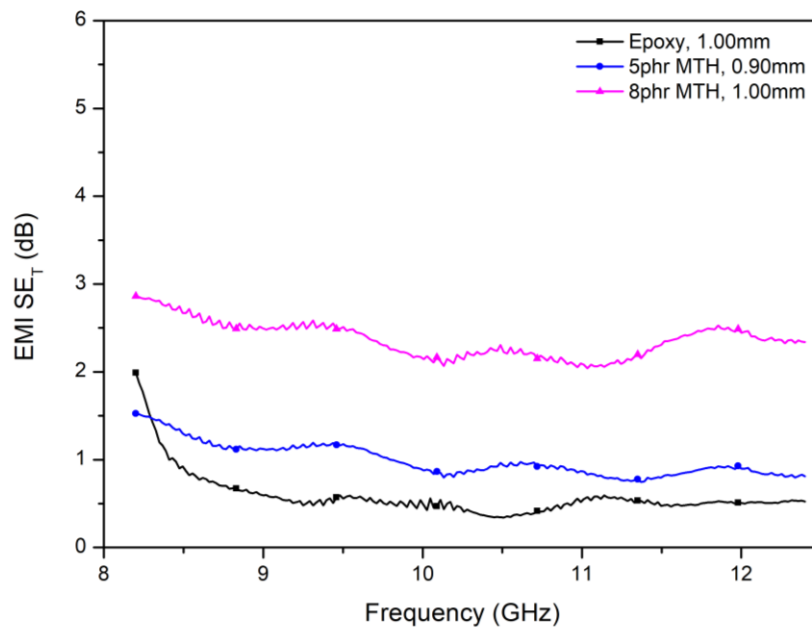
**Σχήμα 3.29.** Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz (dB) και αντίσταση όγκου ( $R_v$ ,  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) συναρτήση της συγκέντρωσης MWCNTs (phr) για δείγματα νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε, η αποτελεσματικότητα της θωράκισης EMI των νανοσυνθέτων εποξειδικής ρητίνης με ενίσχυση φυλλιδίων γραφενίου, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.30. Η EMI-SE είναι ελάχιστη και δεν παρουσιάζει βελτίωση με την αύξηση της συγκέντρωσης του εγκλείσματος.



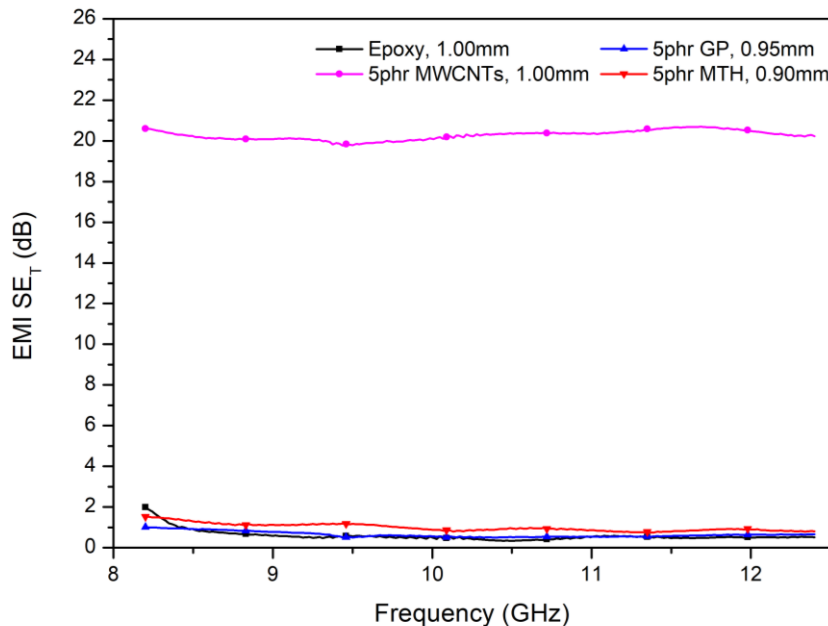
**Σχήμα 3.30.** Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα φυλλίδια γραφενίου GP συγκέντρωσης 1, 5 και 8 phr.

Από το Σχήμα 3.31, παρατηρείται ότι η αποτελεσματικότητα της θωράκισης EMI των νανοσυνθέτων εποξειδικής ρητίνης με ενίσχυση νανοανθράκων μεταλλοθερμικής μεθόδου είναι μικρή, ωστόσο ελαφρώς καλύτερη από αυτή των νανοσυνθέτων με γραφένιο. Επίσης, η αύξηση της παρουσίας των νανοανθράκων στο σύνθετο οδηγεί σε αύξηση της θωράκισης EMI.



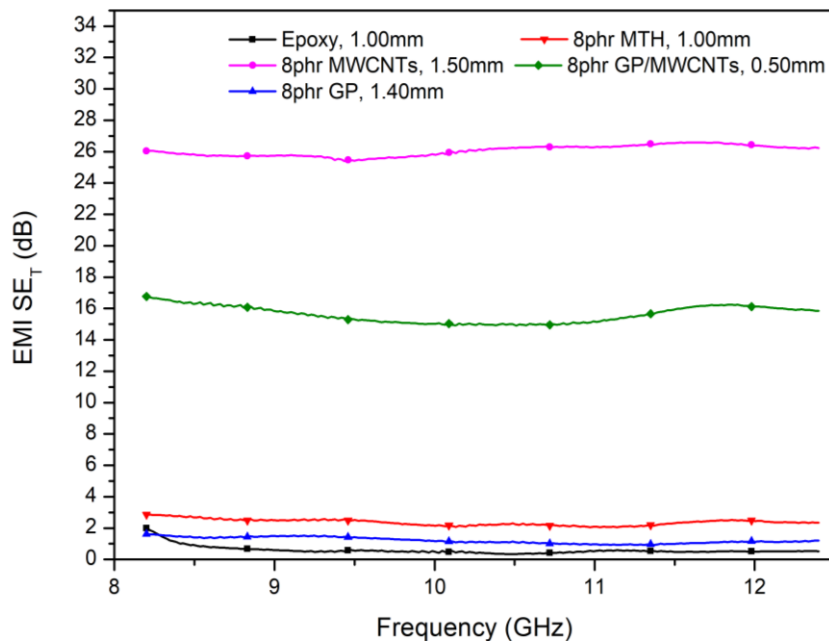
**Σχήμα 3.31.** Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα νανοάνθρακες MTH συγκέντρωσης 5 και 8 phr.

Στο Σχήμα 3.32, συνοψίζονται οι μετρήσεις της αποτελεσματικότητας θωράκισης EMI των νανοσυνθέτων εποξειδικής ρητίνης με συγκέντρωση 5 phr στα εξεταζόμενα γραφιτικά νανοεγκλείσματα. Για τη συγκέντρωση αυτή, έχει βρεθεί για τους νανοσωλήνες ότι δημιουργούνται αγώγιμες οδοί στο σύνθετο της εποξειδικής ρητίνης που αυξάνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα (Πίνακας 3.8). Επομένως, η EMI-SE είναι ικανοποιητική. Για τα υπόλοιπα γραφιτικά εγκλείσματα η αντίσταση όγκου είχε βρεθεί αρκετές τάξεις μεγέθους υψηλότερη από των νανοσωλήνων. Η μεγάλη αυτή αντίσταση δηλώνει την απουσία επαρκούς αγωγίμου δικτύου στο σύνθετο και εξηγεί τη χαμηλή ηλεκτρομαγνητική θωράκιση.



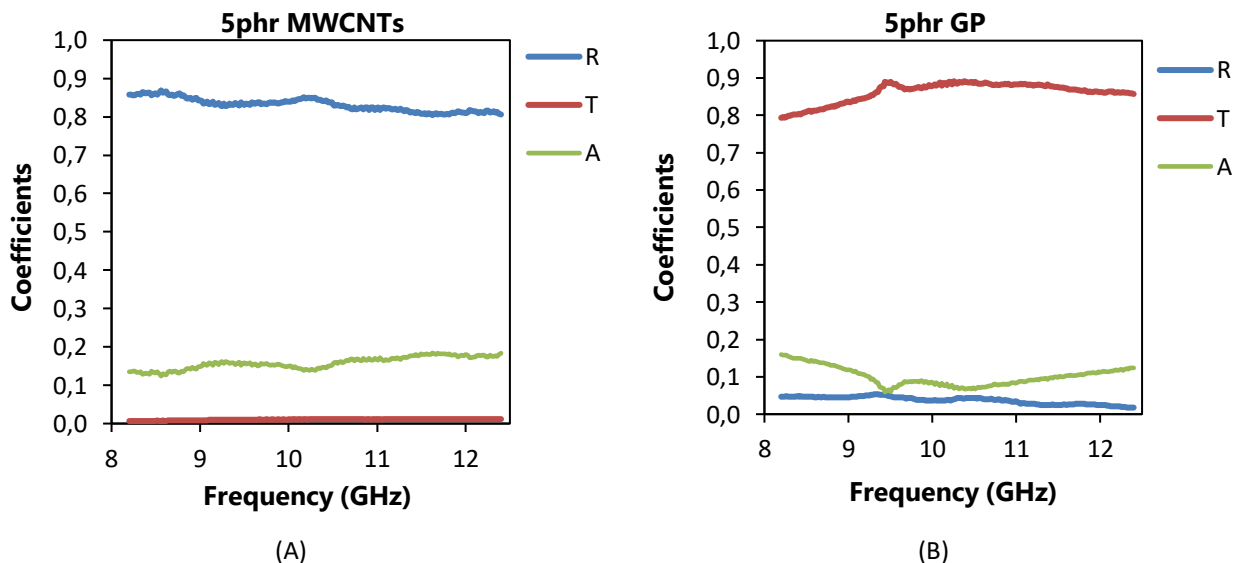
**Σχήμα 3.32.** Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH συγκέντρωσης 5 phr.

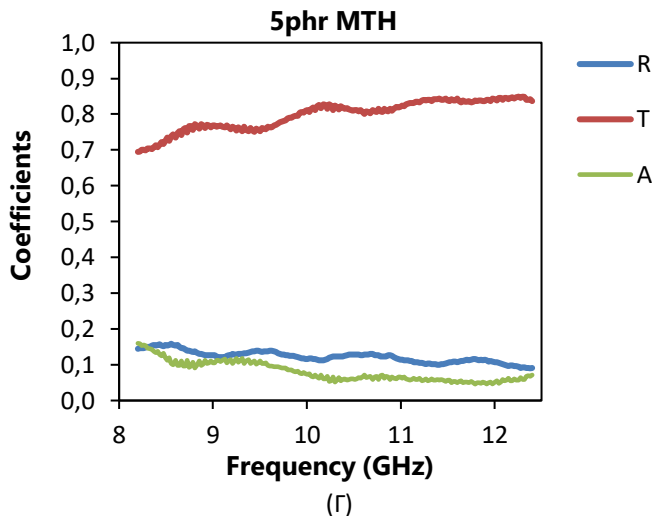
Αντίστοιχα, ισχύουν και για την αποτελεσματικότητα της θωράκισης EMI των νανοσυνθέτων εποξειδικής ρητίνης με συγκέντρωση 8 phr σε γραφικά νανοεγκλείσματα, στο Σχήμα 3.33. Η παρουσία νανοσωλήνων ακόμα και στο υβριδικό δείγμα συμβάλλει στην αποτελεσματικότητα θωράκισης (~17 dB), όπως και στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για τα υπόλοιπα γραφικά νανοεγκλείσματα η EMI-SE παραμένει χαμηλή, γεγονός που σημαίνει ότι πρέπει να εφαρμοστούν υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτών στα σύνθετα προκειμένου να ελεγχθεί εκ νέου ο τυχόν σχηματισμός αγώγιμων διαδρομών που θα επιφέρει βελτίωση στην αγωγιμότητα και κατά επέκταση στην ηλεκτρομαγνητική θωράκιση.



**Σχήμα 3.33.** Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα εποξειδικής ρητίνης και νανοσυνθέτων εποξειδικής με εγκλείσματα MWCNTs/GP/MTH συγκέντρωσης 8phr και υβριδικού νανοσυνθέτου 8 phr MWCNTs:GP.

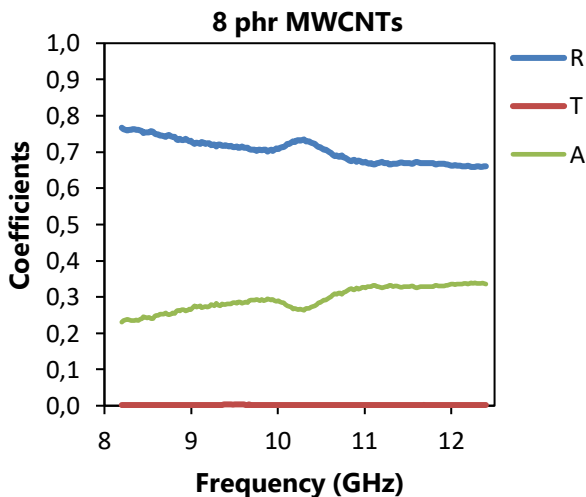
Για την κατανόηση των μηχανισμών ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης, και συγκεκριμένα της συμβολής της ανάκλασης και της απορρόφησης, υπολογίστηκαν οι συντελεστές ισχύος ανάκλασης (R), απορρόφησης (A) και διαπερατότητας (T), οι οποίοι προκύπτουν από τις μετρούμενες παραμέτρους S (Εξίσωση 1.8 – Εξίσωση 1.11). Οι συντελεστές ισχύος για τα δείγματα εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα MWCNTs, GP και MTH με συγκέντρωση 5 phr δίνονται στο Σχήμα 3.34.



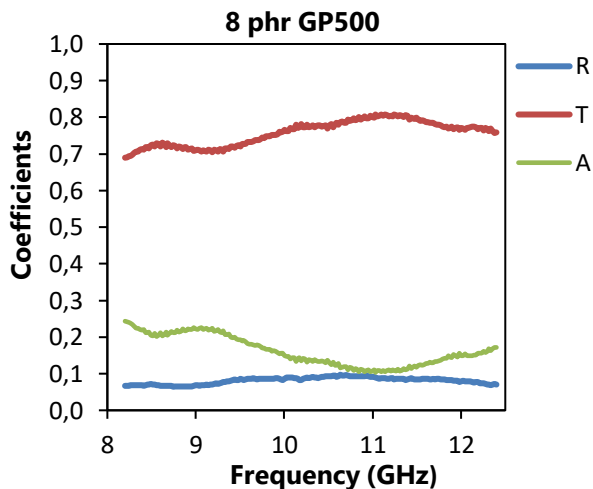


Σχήμα 3.34. Συντελεστές ισχύος R, T και A στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα συγκέντρωσης 5phr νανοσυνθέτου εποξειδικής με εγκλείσματα (Α) MWCNTs (Β) GP και (Γ) MTH.

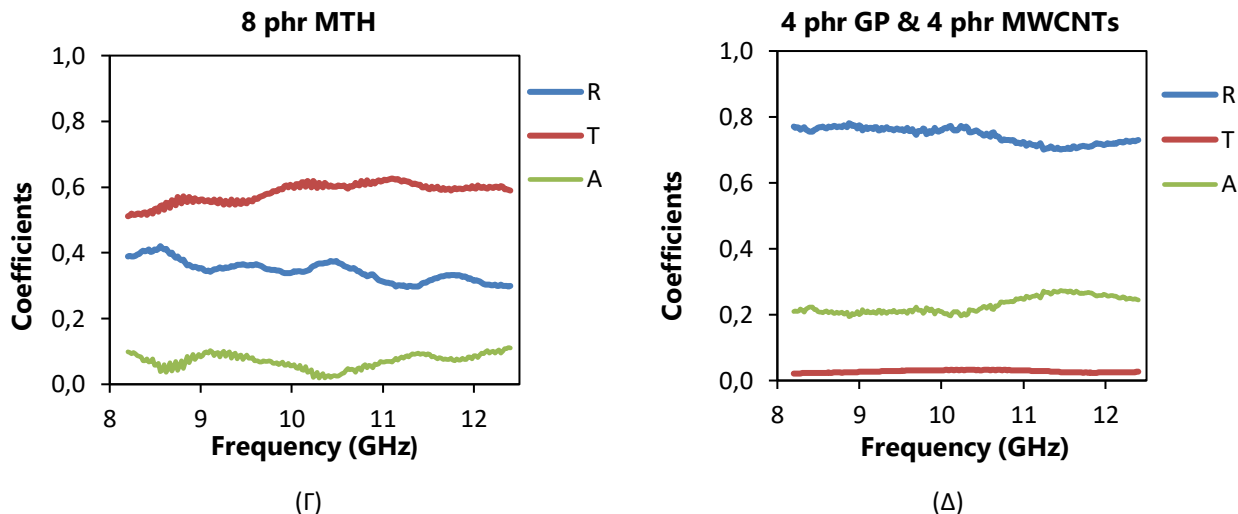
Αντίστοιχα, υπολογίστηκαν οι συντελεστές ισχύος για τα δείγματα εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα MWCNTs, GP και MTH με συγκέντρωση 8 phr (Σχήμα 3.35)



(Α)



(Β)



**Σχήμα 3.35.** Συντελεστές ισχύος R, T και A στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz για δείγματα συγκέντρωσης 8 phr νανοσυνθέτου εποξειδικής με εγκλείσματα (A) MWCNTs (B) GP (Γ) MTH και (Δ) 4 phr GP- 4 phr MWCNTs

Όπως και αναμενόταν από τις μετρήσεις για την αποτελεσματικότητα θωράκισης, παρατηρούμε ότι τα δείγματα εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα MWCNTs εμφανίζουν τη χαμηλότερη διαπερατότητα από όλα τα μετρούμενα δείγματα. Η διαπερατότητα μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης νανοσωλήνων. Επίσης, από το Σχήμα 3.34 και το Σχήμα 3.35, φαίνεται ότι η μεγαλύτερη συμβολή στη θωράκιση για τα δείγματα με MWCNTs προέρχεται από την ανάκλαση, όμως με την αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων ο ρόλος της απορρόφησης μεγαλώνει.

Τα υβριδικά σύνθετα 4 phr GP & 4 phr MWCNTs, ακολουθούν σε EMI θωράκιση, με ανάλογη συμβολή της ανάκλασης, όπως στην περίπτωση των συνθέτων που ενισχύθηκαν αποκλειστικά με MWCNTs, αλλά παρουσιάζουν μικρότερη απορρόφηση και μεγαλύτερη διαπερατότητα με αποτέλεσμα να μειώνεται η αποτελεσματικότητα της θωράκισης σε σύγκριση με τα σύνθετα των MWCNTs.

Τα δείγματα με γραφένιο (GP) και με τους παρασκευασμένους νανοάνθρακες (MTH) δείχνουν ότι η συμβολή και των δύο μηχανισμών, της ανάκλασης και της απορρόφησης (R, A), είναι πρακτικά ισοδύναμη, όμως κατέχουν αυξημένη διαπερατότητα και συνεπώς σχετικά χαμηλή θωράκιση. Ειδικότερα, για τα σύνθετα που φέρουν παρασκευασμένους νανοάνθρακες (MTH) παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσής των εγκλεισμάτων οδηγεί σε αύξηση της συμβολής της ανάκλασης ενώ για τα αντίστοιχα δείγματα με γραφένιο δεν σημειώνεται αντίστοιχη συμπεριφορά.





## 4. Συμπεράσματα

Κατά το σχεδιασμό συνθέτων υλικών πολυμερικής βάσης, το ενδιαφέρον κυρίως εστιάζεται στη βελτίωση της θερμομηχανικής τους συμπεριφοράς με τη χρήση μέσων ενίσχυσης σε διάφορες μορφές, όπως ίνες ή σωματίδια. Στην περίπτωση των γραφιτικών νανοεγκλεισμάτων (π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα και γραφένιο) το ενδιαφέρον των νανოსύνθετων πολυμερικών υλικών διευρύνεται καθώς επιδιώκεται η αξιοποίηση και άλλων ιδιοτήτων των νανοϋλικών αυτών και εκτός των εξαιρετικών μηχανικών τους ιδιοτήτων, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η θωράκιση που προσφέρουν κατά την έκθεση σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

Οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούν μια σημαντική κατηγορία θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών με χρήσεις, μεταξύ άλλων, και σε εφαρμογές προηγμένης τεχνολογίας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκαν σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με εμπορικούς πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs), με εμπορικά νανοφυλλίδια γραφενίου (GNPs), με νανοάνθρακες που παρήχθησαν με τη μεταλλοθερμική μέθοδο (MTH) καθώς και υβριδικά σύνθετα με εγκλείσματα πολυφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα και νανοφυλλιδίων γραφενίου. Στόχος ήταν να αναπτυχθεί η κατάλληλη μέθοδος παρασκευής που θα δώσει ικανοποιητική διασπορά των παραπάνω μέσων ενίσχυσης στην εποξειδική μήτρα και στη συνέχεια να εκτιμηθεί η επίδρασή τους στη δομή και σε κρίσιμες ιδιότητες των συνθέτων που προκύπτουν.

Η παραγωγή των νανοανθράκων πραγματοποιήθηκε με μεταλλοθερμική αναγωγή του CO<sub>2</sub>, έχοντας ως δραστικό αναγωγικό μαγνήσιο, μια τεχνική που τα τελευταία χρόνια προσελκύει μεγάλη προσοχή, λόγω της μετατροπής ενός αέριου ρύπου σε υλικά προστιθέμενης αξίας. Το συλλεγμένο προϊόν της μαγνησιοθερμικής αναγωγής αναμίχθηκε με διάλυμα 3 M HCl, ακολούθησε έκπλυση με απιονισμένο νερό, φυγοκέντρηση και ξήρανση στους 60 °C σε φούρνο από όπου και προέκυψε το τελικό προϊόν των νανοανθράκων. Η απόδοση της αντίδρασης βρέθηκε ~13%, ενώ παρατηρήθηκε ότι με μεταβολή της ροής αερίου CO<sub>2</sub> από 20 ml/min στα 50 ml/min υπήρξε μικρή αύξηση στη μάζα παραγόμενων νανοανθράκων. Από τις μικρογραφίες TEM και SEM των νανοανθράκων, διαπιστώθηκε ο σχηματισμός σωληνοειδών μορφολογιών, φυλλοειδών και σφαιρικών γεωμετριών σε συστάδες.



Για την παρασκευή των νανοσυνθέτων, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική διαλύματος με εφαρμογή υπερήχων ώστε να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα της δημιουργίας συσσωματωμάτων από τα γραφιτικής βάσης μέσα ενίσχυσης και να επιτευχθεί όσο το δυνατόν καλύτερη διασπορά στην εποξειδική μήτρα. Κατά την παρασκευή των νανοσυνθέτων πάχους  $\sim 1$  mm, σημαντική διαφορά παρατηρήθηκε στην απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη ισοπροπανόλης, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο μέσο ενίσχυσης. Για τα δείγματα που έφεραν νανοφυλλίδια γραφενίου και νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου χρειάστηκε παραπλήσια ποσότητα ενώ για τα σύνθετα με νανοσωλήνες άνθρακα απαιτήθηκε έως και 5 φορές μεγαλύτερη ποσότητα ισοπροπανόλης. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια των εγκλεισμάτων αλλά και με τις λειτουργικές ομάδες που φέρουν. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός της δομής και κρίσιμων ιδιοτήτων των συνθέτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις των εξεταζομένων μέσων ενίσχυσης.

Για τον έλεγχο της διασποράς του εκάστοτε ενισχυτικού μέσου, ελήφθησαν μικρογραφίες SEM στις εγκάρσιες τομές των συνθέτων συγκέντρωσης 8 phr. Από τις μικρογραφίες διαπιστώθηκε, η ομοιογενής διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στην εποξειδική μήτρα ενώ για τα υπόλοιπα μέσα αυτό δεν κατέστη εφικτό.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της τεχνικής XRD στα σύνθετα υλικά έδειξαν ότι δεν επηρεάζεται η θέση της κορυφής περίθλασης της εποξειδικής ρητίνης ( $\sim 20^\circ$ ), το εύρος της οποίας καλύπτει και την περιοχή της χαρακτηριστικής κορυφής των γραφιτικών νανοεγκλεισμάτων ( $\sim 26^\circ$ ). Η ένταση της κορυφής της εποξειδικής ρητίνης μειώνεται με την προσθήκη μέσων ενίσχυσης ενώ στο υβριδικό νανοςύνθετο με 4 phr GP- 4 phr MWCNTs και στα νανοςύνθετα με 8 phr GP και 8 phr MWCNTs διαφαίνεται στις  $\sim 26^\circ$  η μικρή κορυφή που προέρχεται από τα γραφιτικής βάσης εγκλείσματα.

Από τη μελέτη των φασμάτων FTIR-ATR, διαπιστώθηκε ότι η παρουσία νανοσωλήνων επέφερε μετατόπιση σε χαμηλότερες συχνότητες της κορυφής στα  $1023\text{ cm}^{-1}$  της εποξειδικής ρητίνης, που αποδίδεται στη δόνηση τάσης της αιθερικής ομάδας. Η μετατόπιση αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί σε αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ της εποξειδικής μήτρας και των MWCNTs, όπως για παράδειγμα δεσμοί υδρογόνου ή Van der Waals. Οι νανοάνθρακες, όπως και το γραφένιο, ως πληρωτικά υλικά των νανοσυνθέτων της εποξειδικής ρητίνης, δεν

προκαλούν απόκλιση της θέσης και της έντασης των κορυφών, σε σύγκριση με αυτές των φασμάτων της καθαρής εποξειδικής ρητίνης.

Η χρήση της φασματοσκοπίας Raman έδειξε ότι η κατασκευή των συνθέτων της εποξειδικής ρητίνης με την τεχνική διαλύματος και εφαρμογή υπερήχων δε δημιουργεί περαιτέρω ατέλειες στη γραφική δομή των εγκλεισμάτων. Ειδικότερα, ο λόγος  $I_D/I_G$  που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των ατελειών, είναι υψηλότερος για τους νανοσωλήνες, ακολουθούν οι νανοάνθρακες μεταλλοθερμικής μεθόδου και τέλος τα φυλλίδια γραφενίου. Η ίδια σειρά διατηρείται και στα αντίστοιχα νανοσύνθετα συγκέντρωσης 8 phr που εξετάστηκαν με τη μέθοδο αυτή.

Σχετικά με τη θερμική αποδόμηση των συνθέτων, οι μετρήσεις TGA σε περιβάλλον αδρανούς ατμόσφαιρας αζώτου παρατηρήθηκε πως στο θερμοκρασιακό εύρος από 30 έως 800 °C υπάρχουν τέσσερα διακριτά στάδια αποικοδόμησης. Στο πρώτο στάδιο (225-300 °C), οι νανοάνθρακες βρέθηκαν να ενισχύουν τη σταθερότητα του συνθέτου σε σχέση με το καθαρό δείγμα εποξειδικής ρητίνης, αλλά και σε σύγκριση με τα υπόλοιπα νανοσύνθετα. Το δεύτερο στάδιο (300-400 °C), είναι αυτό στο οποίο καταγράφεται το μεγαλύτερο μέρος της θερμικής αποικοδόμησης της εποξειδικής ρητίνης. Στο στάδιο αυτό η ενσωμάτωση των νανοσωλήνων άνθρακα επέφερε σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας αποικοδόμησης, αναλογικά με τη συγκέντρωσή τους στο σύνθετο. Σημαντική αντίστοιχα βελτίωση επέφερε και η ενσωμάτωση των νανοανθράκων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα και οι νανοάνθρακες μετασχηματίζουν τη διακριτή κορυφή της καθαρής εποξειδικής ρητίνης στο τρίτο στάδιο αποδόμησης (400-550 °C) σε «ώμο» της κορυφής του δευτέρου σταδίου και κατά συνέπεια δεν προσδίδουν κάποια βελτίωση στο στάδιο αυτό. Τέλος, αυξημένη αντίσταση προσφέρουν στο τέταρτο στάδιο αποικοδόμησης (530-650 °C) του πολυμερούς, όλα τα εξεταζόμενα γραφικά νανοεγκλείσματα. Με βάση τα παραπάνω, συμπεραίνεται πως οι νανοσωλήνες άνθρακα και οι νανοάνθρακες παρουσιάζουν την αποτελεσματικότερη βελτίωση στη θερμική σταθερότητα των συνθέτων τους με εποξειδική ρητίνη, ενώ το γραφένιο δεν προσδίδει κάποια αξιοσημείωτη ενισχυτική συμπεριφορά στα σύνθετα που ενσωματώνεται.

Ακολούθησε χαρακτηρισμός των θερμικών μεταπτώσεων των συνθέτων με την τεχνική DSC στη θερμοκρασιακή περιοχή από 0 έως 250 °C. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) της εποξειδικής ρητίνης στα νανοσύνθετά της εξαρτάται από τον ελεύθερο όγκο, ο οποίος επηρεάζεται από τη χημική συγγένεια μεταξύ του μέσου

ενίσχυσης και της πολυμερικής μήτρας. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν ομοιογενή διασπορά στην πολυμερική μήτρα, όπως διαπιστώθηκε με την εξέταση της μορφολογίας των συνθέτων τους με SEM, και σε συνδυασμό με τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται, όπως παρατηρήθηκε με τη φασματοσκοπία FTIR-ATR, περιορίζουν την κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς και αυξάνουν την  $T_g$ . Αντίθετα, η παρουσία του γραφενίου στο σύνθετο οδηγεί σε μείωση της  $T_g$  της εποξειδικής ρητίνης. Η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί σε τυχόν δέσμευση κάποιας ποσότητας του σκληρυντή από τα νανοφυλλίδια γραφενίου, με αποτέλεσμα να μειώνεται η πυκνότητα του πλέγματος του σκληρυμένου πολυμερούς. Το γεγονός αυτό περιορίζει σε μικρότερο βαθμό τη δυνατότητα κίνησης των μακρομορίων και μειώνει την τιμή της  $T_g$  της εποξειδικής ρητίνης. Την υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (αυξημένη κατά 14 %) εμφανίζει το υβριδικό νανοσύνθετο 4 phr MWCNTs- 4 phr GP, ενισχύοντας τη θεωρία για συνεργιστική δράση του γραφενίου στη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στην πολυμερική μήτρα. Η πιο ομοιόμορφη διασπορά του νανοεγκλείσματος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, παρεμποδίζει την κινητικότητα των αλυσίδων της εποξειδικής μήτρας και οδηγεί σε αύξηση της τιμής της  $T_g$ .

Ακολούθως, μελετήθηκαν οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών με τη μέτρηση της αγωγιμότητάς τους. Για τα δείγματα με ενισχυτικό μέσο τους νανοσωλήνες άνθρακα, η μέγιστη τιμή αγωγιμότητας σημειώθηκε για το νανοσύνθετο με 5 phr MWCNTs, ενώ στο υβριδικό δείγμα γραφενίου- νανοσωλήνων άνθρακα, η παρουσία του γραφενίου επέφερε μείωση της αγωγιμότητας του συνθέτου. Τα σύνθετα γραφενίου παρουσίασαν μεγαλύτερη αγωγιμότητα από τα αντίστοιχα των νανοανθράκων και η διαφορά αυτή έγινε πιο εμφανής με την αύξηση της συγκέντρωσης του εγκλείσματος στο σύνθετο.

Ο χαρακτηρισμός των συνθέτων ολοκληρώθηκε με την μελέτη της αποτελεσματικότητας της θωράκισης σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Την υψηλότερη θωράκιση παρέχουν τα δείγματα με νανοσωλήνες άνθρακα που για τις συγκεντρώσεις 5 και 8 phr φτάνουν στη θωράκιση τα ~ 21 και 27 dB, αντίστοιχα. Για τον προσδιορισμό του μηχανισμού θωράκισης βρέθηκε, από τις τιμές των συντελεστών ισχύος, ότι στα σύνθετα των νανοσωλήνων άνθρακα, μεγαλύτερη είναι η συμβολή της ανάκλασης ωστόσο παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων προκάλεσε και μικρή αύξηση του συντελεστή απορρόφησης. Ακολουθούν, σε αποτελεσματικότητα θωράκισης, τα υβριδικά σύνθετα γραφενίου και



νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ τη χειρότερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα σύνθετα γραφενίου και νανοανθράκων. Στα σύνθετα αυτά η συμβολή των μηχανισμών της ανάκλασης και της απορρόφησης (R, A) είναι πρακτικά ισοδύναμη, όμως παρουσιάζουν αυξημένη διαπερατότητα, γεγονός που οδηγεί σε σχετικά χαμηλή θωράκιση.

Με βάση τα αποτελέσματα της διπλωματικής αυτής εργασίας, διαπιστώνεται ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα όταν ενσωματώνονται με τη χρήση διαλύτη και εφαρμογή υπερήχων σε εποξειδική ρητίνη οδηγούν σε σύνθετα υλικά με βελτιωμένη θερμική σταθερότητα, αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα και βελτιωμένη αποτελεσματικότητα θωράκισης κατά την έκθεση σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία εύρους συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz (X-band). Επομένως, τα σύνθετα αυτά θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν στο σχεδιασμό προστατευτικών επιχρισμάτων σε εξοπλισμό που εκτίθεται σε αυξημένες θερμοκρασίες και σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.



## 5. Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Για το εξεταζόμενο σύστημα εποξειδικής ρητίνης με γραφίτικα νανοεγκλείσματα προτείνεται επιπλέον η εξέταση της ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης για διαφορετικές συχνότητες, όπως στην περιοχή 2 έως 4 GHz (S-band) που χρησιμοποιείται στα ναυτιλιακά ραντάρ. Συμπληρωματικά, καθώς τα υλικά αυτά θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν ως προστατευτικά επιχρίσματα, προτείνεται να μελετηθεί η συμπεριφορά τους σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης.

Για την εκτενέστερη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων, προτείνεται η Laser Flash Analysis (LFA), από την οποία προκύπτει άμεσα η θερμική διαχυτότητα και έμμεσα η θερμική αγωγιμότητα ενώ για τις διηλεκτρικές ιδιότητες χρήσιμη θα ήταν η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Differential Reflectance Spectroscopy, DRS). Με την DRS δύναται να διασταυρωθεί η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση νανοεγκλεισμάτων που έχει μελετηθεί με άλλες μεθόδους στην παρούσα εργασία αλλά και να διαπιστωθεί τυχόν εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τη συχνότητα ηλεκτρικού πεδίου.

Επίσης, ενδιαφέρον θα είχε να εξετασθεί η επίδραση που έχουν τα διαφορετικά γραφίτικα βάσης νανοεγκλείσματα στην πορεία της αντίδρασης σκλήρυνσης της εποξειδικής ρητίνης, με τη χρήση φασματοσκοπίας FTIR ή DSC.





## 6. Βιβλιογραφία

- [1] Γιώργος Π. Καραγιαννίδης, Ε. Δ. (2010). *Χημεία Πολυμερών*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις ΖΗΤΗ.
- [2] Resin. (2014). *In The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)
- [3] Petrie, E. M. (2005). *Epoxy Adhesive Formulations*. McGraw-Hill Professional.
- [4] Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. (2022). *Σημειώσεις Εργαστηριακών Ασκήσεων του Μαθήματος "Επεξεργασία Πολυμερών."* Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [5] Gul, S., Kausar, A., Mehmood, M., Muhammad, B., & Jabeen, S. (2016). Progress on epoxy/polyamide and inorganic nanofiller-based hybrids: Introduction, application, and future potential. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(17), 1842–1862. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1185628>
- [6] Moller, J. C., Berry, R. J., & Foster, H. A. (2020). On the nature of epoxy resin post-curing. *Polymers*, 12(2), 466. <https://doi.org/10.3390/polym12020466>
- [7] Παναγιώτου, Κ. Γ. (2023). Πολυμερή. Επιστήμη και Τεχνολογία. Εκδόσεις Σιμώνη
- [8] Zhang, Y., Wang, Y., Wang, C. M., & Gu, Y. (2016). Thermal conductivity of graphene and its polymer nanocomposites: A review. *In Advanced Computational Nanomechanics* (pp. 1–28). John Wiley & Sons, Ltd.
- [9] Bianco, A., Cheng, H.-M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., Kyotani, T., Monthieux, M., Park, C. R., Tascon, J. M. D., & Zhang, J. (2013). All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038>
- [10] Parvin, N., Kumar, V., Joo, S. W., Park, S.-S., & Mandal, T. K. (2022, October 24). *Share an online entry "production of mono-, few-, and multi-la. Encyclopedia.Pub; Tapas Kumar Mandal*. <https://encyclopedia.pub/entry/30895>
- [11] D. Kourtidou, E. Tarani, M. Vlachou, D.N. Bikiaris, G. Vourlias, K. Chrissafis. (2019). Effect of graphene nanoplatelets loading on the thermal properties of crosslinked polyethylene/graphene nanocomposites. *2nd Journal of Thermal*



*Analysis and Calorimetry Conference and 7th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference*

- [12] Χαριτίδης, Κ. Α. (2018). *Νανοδομές Νανοϋλικά*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π
- [13] Vidu, R., Rahman, M., Mahmoudi, M., Enachescu, M., Poteca, T. D., & Opris, I. (2014). Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. *Frontiers in Systems Neuroscience*, 8. <https://doi.org/10.3389/fnsys.2014.00091>
- [14] Martin-Gullon, I., Vera, J., Conesa, J. A., González, J. L., & Merino, C. (2006). Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. *Carbon*, 44(8), 1572–1580. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.027>
- [15] Kim, Y. A., Hayashi, T., Endo, M., & Dresselhaus, M. S. (2013). Carbon Nanofibers. *In Springer Handbook of Nanomaterials* (pp. 233–262). Springer Berlin Heidelberg
- [16] Z. Xing, J. Lu, X. Ji, A brief review of metallothermic reduction reactions for materials preparation, *Small Methods* 2 (2018) 1800062, <https://doi.org/10.1002/smtd.201800062>
- [17] Dąbrowska, A., Huczko, A., & Dyjak, S. (2012). Fast and efficient combustion synthesis route to produce novel nanocarbons. *Physica Status Solidi. B, Basic Research*, 249(12), 2373–2377. <https://doi.org/10.1002/pssb.201200114>
- [18] Zhang, H., Zhang, X., Sun, X., & Ma, Y. (2013). Shape-controlled synthesis of nanocarbons through direct conversion of carbon dioxide. *Scientific Reports*, 3(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep03534>
- [19] Xing, Z., Wang, B., Gao, W., Pan, C., Halsted, J. K., Chong, E. S., Lu, J., Wang, X., Luo, W., Chang, C.-H., Wen, Y., Ma, S., Amine, K., & Ji, X. (2015). Reducing CO<sub>2</sub> to dense nanoporous graphene by Mg/Zn for high power electrochemical capacitors. *Nano Energy*, 11, 600–610. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.011>
- [20] Giannakopoulou, T., Todorova, N., Plakantonaki, N., Vagenas, M., Papailias, I., Sakellis, E., & Trapalis, C. (2022). CO<sub>2</sub> metallothermic conversion to valuable nanocarbons by mixed Mg/Ca reductant. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 65(102200), 102200. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102200>.



- [21] Γεώργιος Καραγιαννίδης, Ειρήνη Σιδερίδου, Δημήτρης Αχιλιάς, Δημήτρης Μπικιάρης. (2009). *Τεχνολογία Πολυμερών*. Εκδόσεις ΖΗΤΗ.
- [22] Φραγκιαδάκης Δ. (2006). *Πειραματική μελέτη της δομής-ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.
- [23] Ραυτόπουλος, Κ. (2011). *Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.
- [24] Γεώργιος Καραγιαννίδης, Ειρήνη Σιδερίδου, Δημήτρης Αχιλιάς, Δημήτρης Μπικιάρης. (2009). *Τεχνολογία Πολυμερών*. Εκδόσεις ΖΗΤΗ.
- [25] Douglas, G. C. (2022). *Φυσική για Επιστήμονες και Μηχανικούς*. Εκδόσεις Τζιόλα.
- [26] Mishra, R. K., Thomas, M. G., Abraham, J., Joseph, K., & Thomas, S. (2018). Electromagnetic interference shielding materials for aerospace application: A state of the art. In *Advanced Materials for Electromagnetic Shielding* (pp. 327–365). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119128625.ch15>
- [27] Γεώργιος, Μ. (2014). *Ανάπτυξη οικοδομικών υλικών (κεραμικών, σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας καιτσιμεντοπροϊόντων) με στόχο την προστασία από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία*. Διδακτορική Διατριβή.
- [28] Peng, M., & Qin, F. (2021). Clarification of basic concepts for electromagnetic interference shielding effectiveness. *Journal of Applied Physics*, 130(22), 225108. <https://doi.org/10.1063/5.0075019>.
- [29] Singh, B. P., Choudhary, V., Saini, P., & Mathur, R. B. (2012). Designing of epoxy composites reinforced with carbon nanotubes grown carbon fiber fabric for improved electromagnetic interference shielding. *AIP Advances*, 2(2). <https://doi.org/10.1063/1.4730043>.
- [30] Yim Yoon-Ji, Chung Dong Chul, & Park Soo-Jin. (2017). EMI shielding effectiveness and mechanical properties of MWCNTs-reinforced biodegradable epoxy matrix composites. *Carbon Letters*, 22(1), 36–41. <https://doi.org/10.5714/cl.2017.22.036>.
- [31] Huang, Y., Li, N., Ma, Y., Du, F., Li, F., He, X., Lin, X., Gao, H., & Chen, Y. (2007). The influence of single-walled carbon nanotube structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites. *Carbon*, 45(8), 1614–1621. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.016>.



- [32] Ahmad, A., Ab Aziz, S., Abbas, Z., Obaiys, S., Khamis, A., Hussain, I., & Zaid, M. (2018). Preparation of a chemically reduced graphene oxide reinforced epoxy resin polymer as a composite for electromagnetic interference shielding and microwave-absorbing applications. *Polymers*, 10(11), 1180. <https://doi.org/10.3390/polym10111180>.
- [33] Dyachkova, T. P., Khan, Y. A., Burakova, E. A., Galunin, E. V., Shigabaeva, G. N., Stolbov, D. N., Titov, G. A., Chapaksov, N. A., & Tkachev, A. G. (2023). Characteristics of epoxy composites containing carbon nanotubes/graphene mixtures. *Polymers*, 15(6), 1476. <https://doi.org/10.3390/polym15061476>.
- [34] Yao, Y., Jin, S., Zou, H., Li, L., Ma, X., Lv, G., Gao, F., Lv, X., & Shu, Q. (2021). Polymer-based lightweight materials for electromagnetic interference shielding: a review. *Journal of Materials Science*, 56(11), 6549–6580. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05635-x>.
- [35] Suhling, J. C., & Lall, P. (2008). Electronic Packaging Applications. In *Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics* (pp. 1015–1044). Springer US.
- [36] Radek, N., Michalski, M., Mazurczuk, R., Szczodrowska, B., Plebankiewicz, I., & Szczepaniak, M. (2023). Operational tests of coating systems in military technology applications. *Eksploatacja i Niezawodność - Maintenance and Reliability*, 25(1). <https://doi.org/10.17531/ein.2023.1.12>
- [37] Kausar, A., Rafique, I., & Muhammad, B. (2016). Review of applications of polymer/carbon nanotubes and epoxy/CNT composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(11), 1167–1191.
- [38] *Products*. (n.d.). Graphene-tech.net. Retrieved January 1, 2024, from <https://www.graphene-tech.net/products/>
- [39] Τερζάκης Σ., Τρικαλίτης Π., (2020) *Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Στοιχειακή Ανάλυση με Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας*. Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- [40] Πετροπούλου, Μ. Ό. (2012). *Φασματομετρικές Μέθοδοι*. Εκδόσεις Συμμετρία.
- [41] Principles of Raman spectroscopy What is Raman spectroscopy? (2019, March 1). JASCO Inc; Jasco. <https://www.jasco-global.com/principle/1-what-is-raman-spectroscopy/>



- [42] Ράπτης, Ι. (2016). Συμπληρωματικές Σημειώσεις του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών». Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ΣΕΜΦΕ, Τομέας Φυσικής.
- [43] Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. (2021). Σημειώσεις Εργαστηριακών Ασκήσεων του Μαθήματος "Μηχανική Παραγωγής Πολυμερικών Υλικών." Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [44] Roslan, M. S., Chaudary, K. T., Haider, Z., Zin, A. F. M., & Ali, J. (2017). *Effect of magnetic field on carbon nanotubes and graphene structure synthesized at low pressure via arc discharge process*. 1824, 030025.
- [45] Neto, J. S. S., Banea, M. D., Cavalcanti, D. K. K., Queiroz, H. F. M., & Aguiar, R. A. A. (2020). Analysis of mechanical and thermal properties of epoxy multiwalled carbon nanocomposites. *Journal of Composite Materials*, 54(30), 4831–4840. <https://doi.org/10.1177/0021998320939232>.